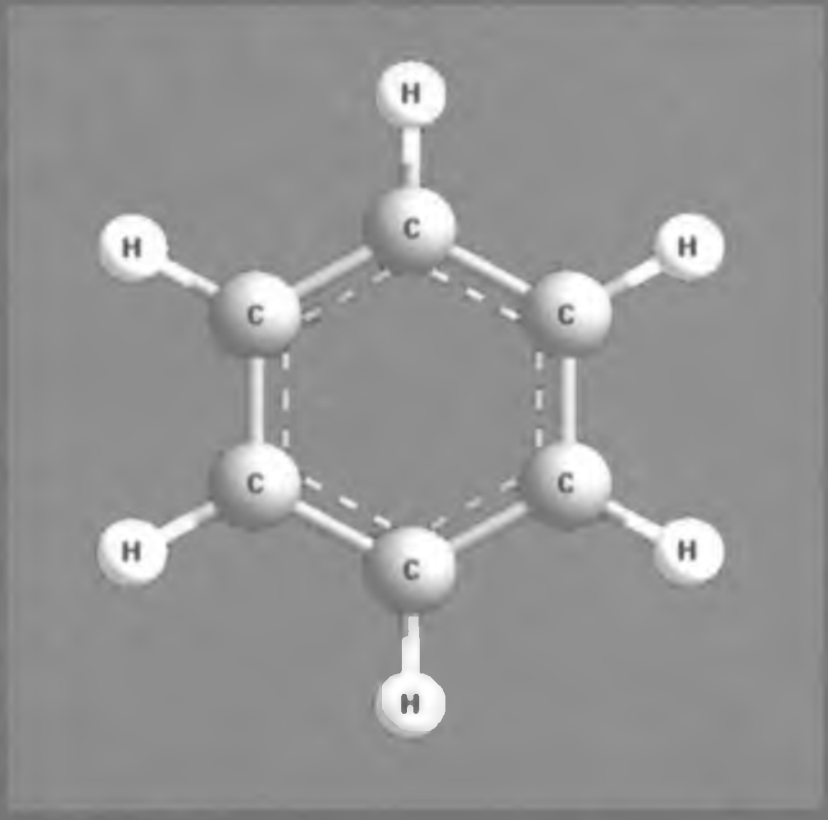
O-64

R.A. Shaymardonov, B.B. Umarov
M.Y. Ergashov, S.F. Abduraxmonov

ORGANIK KIMYO



R.A. Shaymardonov, B.B. Umarov
M.Y. Ergashov, S.F. Abduraxmonov

ORGANIK KIMYO

O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligining 2015 yil 21 avgustdagi 303-sonli buyrug'iga asosan 5140500 - Kimyo ta'lim yo'nalishi talabalari uchun darslik sifatida tavsiya etilgan

Akademik S.I. Iskandarov
umumiy tahriri ostida

"NAVRO'Z" NASHRIYOTI
TOSHKENT – 2015

UO'K: 48.7.3.10.9
KBK: 70.(5O'zb)6
M-80

Shoymardonov, Rahmat
Organik kimyo / R.A. Shoymardonov, B.B. Umarov, M.Y. Ergashov, S.F. Abduraxmonov; - Toshkent: "Navro'z" nashriyoti, 2015. 720 b.
I. Ergashov, Mansur
ISBN 978-9943-3818-2-7

UO'K: 48.7.3.10.9
KBK: 70.(5O'zb)6

Taqrizchilar: O'zMU organik kimyo kafedrasi professori, kimyo fanlari doktori **A.K. Abdushukurov**,
Navoiy davlat konchilik instituti kimyoviy texnologiya kafedrasi professori, kimyo fanlari doktori **B.F. Muhiddinov**,
SamDU noorganik va organik kimyo kafedrasi dotsenti, kimyo fanlari nomzodi **M. Alimova**,
Buxoro davlat universiteti kimyo kafedrasi dotsenti, kimyo fanlari nomzodi **H.T. Avezov**

Darslikda asosiy sinflarga mansub organik birikmalarning nomlanishi, izomeriyasi, olinish usullari, tuzilishi, xossalari, reaksiyalari, muhim vakillari va ularning ishlatilishi 5140500 - Kimyo ta'lim yo'nalishi namunaviy o'quv dasturi asosida bayon qilingan. Har bir bobda dastlab ma'ruza materiali, undan keyin asosiy atamalar izohi, oxirida esa talabalarning mustaqil yechishi uchun savol va mashqlar berilgan.

Darslikdan organik kimyo fani o'qitiladigan boshqa ta'lim yo'nalishlari talabalari, shuningdek, maktab kimyo o'qituvchilari, kimyo chuqur o'qitiladigan akademik litsey va kasb-hunar kollejlari o'quvchilari ham foydalanishlari mumkin.

78294

SO‘ZBOSHI

Organik kimyo 5140500 – Kimyo ta’lim yo‘nalishi talabalari o‘rganadigan asosiy fanlardan biridir. O‘quv dasturi talablariga to‘liq javob beradigan, o‘zbek tilida (lotin imlosida) nashr qilingan darslik va o‘quv qo‘llanmalarining yetarli emasligi bu fanni o‘qitish va reyting nazoratlarini o‘tkazishda qiyinchilik tug‘diradi. Bu darslik ana shu qiyinchiliklarni muayyan darajada bartaraf qilish maqsadida yozildi.

Darslikning kirish qismida “Organik kimyo” fani va uning qisqacha rivojlanish tarixi, O‘zbekistonda “Organik kimyo” fani va organik mahsulotlar ishlab chiqarish, organik moddalarning xomashyo manbalari, izomeriya va uning turlari, organik birikmalar va reaksiyalarning sinflanishi, organik kimyoning nazariy asoslari qisqacha bayon qilindi. Kitobning keyingi boblarida esa organik birikmalar asosiy sinflarining nomlanishi, izomeriyasi, olinish usullari, xossalari, reaksiyalari, organik birikmalarning muhim vakillari va ularning ishlatilishiga oid materiallar keltirildi.

Darslikni yozishda O‘zbekiston Respublikasi, Rossiya va chet ellarda nashr qilingan o‘quv adabiyotlari (kitob oxiridagi foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxatiga qarang) materiallaridan ijodiy foydalanildi.

Darslik qo‘lyozmasini diqqat bilan o‘qib chiqib, undagi xato va kamchiliklarni ko‘rsatib, qimmatli maslahatlar berganliklari uchun taqrizchilar: O‘zMU organik kimyo kafedrasi professori A.K. Abdushukurovga, SamDU noorganik va organik kimyo kafedrasi dotsenti M. Alimovaga, Navoiy davlat konchilik instituti kimyoviy texnologiya kafedrasi professori, kimyo fanlari doktori B.F. Muhiddinovga, BuxDU kimyo kafedrasi dotsenti H.T. Avezovga samimiy minnatdorchilik bildiramiz.

Organik kimyo jadal sur’atlar bilan rivojlanayotganligi uchun, yaratilayotgan eng yangi va zamonaviy darsliklar ham bu fanning hozirgi taraqqiyot darajasini qamrab ololmayapti. Tabiiyki, qo‘lingizdagi ushbu kitob ham bundan mustasno emas. Shuning uchun kitobni mukammallashtirish borasidagi fikr-mulohazalar mamnuniyat bilan qabul qilinadi.

Mualliflar

KIRISH

1-BOB. ORGANIK KIMYO TARIXI VA RIVOJLANISHI

1.1. Organik kimyo fani va uning qisqacha rivojlanish tarixi

Organik kimyo – organik moddalar va ular bo'ysunadigan qonuniyatlar haqidagi fandir. U organik moddalarning nomlanishi, izomeriyasi, olinish usullari, tuzilishi, fizikaviy va kimyoviy xossalari hamda ishlatilishi sohalarini o'rganadi.

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

XIX asrning o'rtalariga qadar o'simlik va hayvonlar organizmlarida hosil bo'ladigan moddalarni o'rganuvchi fan organik kimyo deb yuritilardi. Shuning uchun "organik kimyo" atamasi "organizm" so'zidan kelib chiqqan. Tarixan paydo bo'lgan bu nomning mazmuni tubdan o'zgargan bo'lsa-da, u hozirgacha qo'llanilmoqda. Qadim zamonlardan odamlar o'simlik va hayvonlardan organik moddalarni ajratib olish va ulardan foydalanishni o'rganganlar. Ular spirtli ichimliklar tayyorlash, vinoni achitib sirka olish, o'simliklardan bo'yoqlar, dori-darmonlar, xushbo'y moddalar olish va hokazolarni bilganlar. Lekin u davrdagi kishilar organik moddalarning aralashmalari bilan ish ko'rganlar. Sof organik moddalar esa birmuncha keyinroq olina boshlandi. 1776-yilda A. Volta botqoqlik gazini tadqiq qilib metanni, 1769-1785-yillarda K. Sheele vino, limon, olma, sut, gall, oksalat va siydik kislotalarni, 1795-yilda J. Deyman etilenni, 1825-yilda M. Faradey yoritgich gaz kondensatidan benzolni, 1836-yilda E. Devi atsetilenni sof holda ajratib oldi.

Kimyoning dastlabki taraqqiyoti davrida organik va noorganik moddalar orasidagi farqlarni bilmaganlar. Keyinchalik o'simlik va

hayvonlar organizmlarida uchraydigan birikmalarning xossalari jonsiz tabiatdan olingan moddalar (asos, kislota, tuz, metall va hokazo)ning xossalaridan ancha farq qilishi aniqlandi. Bundan tashqari, o'simlik va hayvonlardan ajratib olingan moddalarni kimyogarlar uzoq muddat davomida sintetik usul bilan ololmadilar.

1806-yilda shved olimi Y. Berselius organik kimyoni o'simlik va hayvonot moddalari kimyosi deb ta'rifladi va "***vitalizm***" (lotincha vita - hayot) nazariyasini ilgari surdi. Vitalistlarning fikricha, organik moddalar noorganik moddalardan faqat tirik organizmlarda "***jon***", "***ruh***", "***ilohiy kuch***" ta'sirida hosil bo'ladi. Ularni sintetik usullar bilan olib bo'lmaydi. Bu noto'g'ri nazariya organik kimyoning rivojlanishiga ma'lum muddat to'sqinlik qildi, lekin uning taraqqiyotini to'xtata olmadi.

Berseliusning shogirdi F. Vyoler 1824-yilda ditsianni gidrolizlab oksalat kislotani, 1828-yilda esa ammoniy sianatni qizdirib, mochevinani sintez qildi:

$$N{\equiv}C-C{\equiv}N + 4H_2O \xrightarrow{H^+} HOOC-COOH + 2NH_3$$

$$2NH_4OCN \xrightarrow{\Delta} 2CO(NH_2)_2$$

Vyolerning bu ishlari boshqa olimlarni ham sintez bilan shug'ullanishga undadi. 1842-yilda N.N. Zinin nitrobenzolni qaytarib anilinni, 1845-yilda Kolbe sirka kislotani, 50-yillarda Bertlo chumoli kislota, etil spirti, atsetilen, benzol, metan va yog'larni, 1861-yilda A.M. Butlerov qandsimon modda (metilitan)ni, 1869-yilda K. Grebe va K. Liberman alizarin tabiiy bo'yog'ini sintez qilib, vitalistik nazariyaga qaqshatqich zarba berdilar.

XIX asrning birinchi yarmidanoq organik sintez bilan bir qatorda organik moddalarning tahlili ham rivojlandi. Y. Libix organik birikmalardagi uglerod va vodorodni, J. Dyuma esa azotni aniqlash usullarini ishlab chiqdilar. Tahlil qilingan barcha moddalarning tarkibida uglerod borligi aniqlandi. Shunga asoslanib, 1806-yilda Berselius va 1848-yilda Gmelin organik kimyoni uglerod birikmalari kimyosi deb ta'riflashdi. Keyinchalik F. Kekule bu ta'rifni o'zining organik kimyo darsligiga kiritdi. Lekin bu ta'rif uglerodning organik moddalarga mansub bo'lmagan birikmalari (uglerod oksidlari, karbonatlar, karbidlar va hokazo) ham borligini inobatga olmaydi. Shuning uchun ham

K. Shorlemmerning "Organik kimyo – uglevodorodlar va ularning hosilalari kimyosidir" deb bergan ta'rifini aniq va to'g'ri desa bo'ladi.

Shunday qilib, organik kimyo XIX asrning 30-yillarida mustaqil fan sifatida shakllandi.

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

1.2. Organik birikmalarning tuzilish nazariyasi

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

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

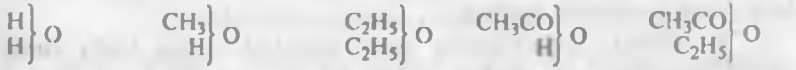
Vodorod tipi

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\CH_3COCH_2\end{matrix}\right\}$
	metan	etan	sirka aldegid	atseton

Vodorod xlorid tipi:

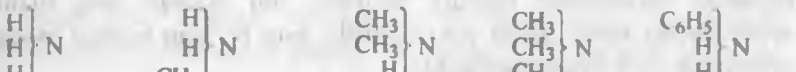
$\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Cl\\CH_3\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Cl\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Cl\\CN\end{matrix}\right\}$	$\left\{\begin{matrix}Cl\\CH_2\text{-}COOH\end{matrix}\right.$
	metil xloridi	atsetil xloridi	sian xloridi	xlorsirka kislota

Suv tipi:



metil spirti dietil efiri sirka kislota sirka-etil efir

Ammiak tipi:



metilamin dimetilamin trimetilamin anilin

1858-yilda A. Kekule metan tipini taklif qildi:



metil xloridi xloroform xlorpikrin fosgen

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

1857-yilda A. Kekule va A. Kolbe uglerodning 4 valentliligini, A. Kekule va A. Kuper uglerod atomlari o'zaro bog'lanib, zanjir hosil qilish qobiliyatiga egaligini aniqladilar. 1861-yilda A.M. Butlerov organik moddalarning tuzilish nazariyasini yaratib, organik kimyoning rivojiga katta hissa qo'shdi. A.M. Butlerov o'z nazariyasi yordamida hali topilmagan yangi moddalar borligi, ularning tuzilishini aniqlash mumkinligini isbotladi va bir qanchasini sintez qilishga erishdi. Kimyoviy tuzilish nazariyasining asosiy qoidalari va undan kelib chiqadigan muhim xulosalar quyidagilar:

1. Organik modda molekulasi atomlarning tartibsiz to'plami emas, undagi atomlar bir-biri bilan valentligiga muvofiq ravishda muayyan izchillikda va tartibda bog'lanadi. Molekulaning fizikaviy va kimyoviy xossalarini uning tarkibidagi atomlar soni va ularning bog'lanish tartibi belgilaydi. Bu bog'lanish tartibi molekulaning tuzilish (struktura) formulasi deyiladi.

2. Har bir modda faqat bittagina tuzilish formulasiga ega.

3. Ikki va undan ortiq modda molekulalarining tarkibi va molekulyar massalari bir xil bo'lib, ulardagi atomlarning bog'lanish

tartibi turlicha bo'lsa, izomeriya hodisasi kelib chiqadi. Bunday birikmalar izomerlar deyiladi.

4. Alohida reaksiyalarda butun molekula emas, balki uning bir qismi kimyoviy o'zgarishga uchraydi, shu sababli hosil bo'ladigan mahsulotlarni o'rganish bilan uning tuzilishi haqida aniq fikr yuritish mumkin. Moddaning haqiqiy tuzilishi, uni boshqa aniq tuzilishli moddalardan sintez qilish yoki tuzilishi aniq bo'lgan boshqa moddaga aylantirish yo'li bilan isbotlanadi.

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

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

1879-yilda A. Bayerning indigo bo'yog'ini, 1904-yilda A. Piktening nikotin alkaloidini sintez qilgani sintetik bo'yoq va dorivor moddalar kimyosining yuksalishiga olib keldi. 1907-yilda A.E. Favorskiy reaksiya muhitini o'zgartirish yo'li bilan izomerlarning o'zaro dinamik muvozanatda bo'lishini aniqladi va organik birikmalarning reaksion qobiliyatini o'rganish mumkinligini isbotladi.

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

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

1.3. O‘zbekistonda “Organik kimyo” fani va organik mahsulotlar ishlab chiqarish

“Organik kimyo” fanining vujudga kelishi va taraqqiy etishida jahon kimyogar olimlari – Y. Berselius, Y. Libix, M. Bertlo, Y. Vant-Goff, J. Le Bel, F. Vyoler, A. Vilyamson, A. Bayer, A. Gofman, V. Grinyar, A. Kekule, A. Kuper, S. Kannitssaro, K. Ingold, E. Mitcherlix, L. Paster. L. Poling, V. Prelog, A. Vyurs, R. Vudvord, V. Reppe, J. Natta, shuningdek, rus kimyogarlari – N.N. Zinin, A.M. Butlerov, V.V. Markovnikov, E.E. Vagner, N.D. Zelinskiy, A.E. Favorskiy, A.E. Chichibabin, A.N. Nesmeyanov kabilar (bu olimlarning ishlari bilan kitobning tegishli mavzularida tanishib borasiz) bilan bir qatorda o‘zbekistonlik olimlarning ham munosib hissalari bor. Jumladan, akademiklar S.Y. Yunusov, O.S. Sodiqov, I.P. Sukervanik, H.U. Usmonov, N.Q. Abubakirov, M.S. Yunusov, S.I. Iskandarov, S.Sh. Rashidova singari o‘zbek kimyogarlarining organik birikmalarni o‘rganish borasidagi ilmiy tadqiqotlari va ulardagi yangiliklar nafaqat respublikamizda, balki jahon soha mutaxassislariga ham ma’lum.

Organik kimyo fani rivoji. Bu sohadagi dastlabki ishlar Toshkent davlat universiteti (hozirgi O‘zMU) va kimyo fakulteti tashkilotchilaridan biri professor S.N. Naumov (1874-1933-yy.) rahbarligida boshlangan. Keyinchalik bu ilmiy-tadqiqot ishlarini quyidagi olimlarimiz rivojlantirdilar. Akademik I.P. Sukervanik (1901-1968-yy.) Respublikada organik kimyo fani va ta’limi asoschilaridan biri, 1933-1968-yillar davomida O‘zMU organik kimyo kafedrasi mudiri, ko‘plab taniqli kimyogarlar ustozi. Ilmiy yo‘nalishlari: aromatik uglevodorodlarni katalitik alkillash va atsillash reaksiyalari, organik birikmalarning karbonillanish reaksiyalari asosida turli gerbitsidlar, defoliantlar va o‘simliklarni himoyalash vositalari olish, paxta zararkunandalariga qarshi preparatlar sintez qilish.

O‘simlik moddalari kimyosi rivoji. Respublikamizda ushbu ilmiy yo‘nalishning shakllanishi va rivoji akademiklar S.Y. Yunusov va O.S. Sodiqov ilmiy faoliyati bilan bog‘liq. Soha bo‘yicha dastlabki tadqiqotlar Respublikamizda 1935-yildan boshlangan bo‘lib, uning shakllanishida va ilmiy kadrlar bilan ta’minlashda O‘zR FA akademigi, Mehnat qahramoni Yunusov Sobir Yunusovich (1909-1996-yy.), o‘simlik moddalar kimyosi bo‘yicha jahonga taniqli olim, “Alkaloidlar” monografiyasi ko‘plab chet tillariga tarjima qilingan, 1500 dan ortiq

alkaloidlarni ajratib olgan, ulardan 700dan ortig'ining kimyoviy tuzilishini, 100dan ortiq alkaloidlarning yangi manbalari aniqlagan, o'nlab preparatlari tibbiyot amaliyotiga kiritilgan. Uning shogirdi, akademik N.Q. Abubakirov rahbarligida glikozidlar kimyosi chuqur o'rganildi va ilmiy maktabi jahonda o'z o'rniga ega bo'ldi. 1956-yilda S.Y. Yunusov bevosita ishtiroki va rahbarligida tashkil etilgan O'zR FA O'simlik moddalar kimyosi instituti 1999-yilda uning nomi bilan ataldi.

O'zR FA akademigi, Mehnat qahramoni O.S. Sodiqov (1913-1987-yy.) Respublikada kimyo fani va ta'limini rivojlantirishga salmoqli hissa qo'shgan fan va davlat arbobi, o'z shogirdlari bilan 300dan ortiq dipiridil, xinozolin, izoxinolin alkaloidlarini ajratib olgan va kimyoviy tuzilishini aniqlagan, gossipol va anabazin gidroxloridlarni sanoatda olish texnologiyasini yaratgan. 1956-yilda mikrobiologik usulda itakon kislota ishlab chiqarishni joriy qildi, go'za bargidan limon va olma kislotalari ishlab chiqarishni sanoat usulida yo'lga qo'ygan. Ustoz bioorganik kimyo sohasiga zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullarini kiritdi, uning "Химия алкалоидов A. aphylla" monografiyasi soha mutaxassislarining kundalik ishchi qo'llanmasiga aylandi. O'zR FA Bioorganik kimyo institutiga 1988-yilda akademik O.S. Sodiqov nomi berildi.

Polimer moddalar kimyosi rivoji tarixi. Respublikada tabiiy polimerlar kimyosi yo'nalishining shakllanishi va rivojiga O'zR FA akademigi H.U. Usmonov (1916-1994-yy.)ning tabiiy sellyuloza va uning birikmalari xossalarini o'rganish bo'yicha ilmiy ishlari asos bo'ldi. Olim rahbarligida 1950-yilda tabiiy polimerlar laboratoriyasi tashkil etildi, 1959-yilda O'zR FA polimerlar kimyosi instituti ochildi va paxta lintidan turli sellyuloza birikmalari olish texnologiyalari yaratish ustida ilmiy izlanishlar olib borildi.

Neft mahsulotlarini qayta ishlash. Bugungi kunda Vatanimiz iqtisodiyotida muhim ahamiyatga ega bo'lgan neft-gaz xomashyosini qayta ishlash bo'yicha dastlabki tadqiqotlar O'zR FA akademigi A.S. Sultonov (1913-1983-yy.) rahbarligida O'zR FA kimyo instituti organik kataliz laboratoriyasida 1947-yildan olib borilgan. 1964-1978-yillarda O'rta Osiyo neftni qayta ishlash va neft kimyosi ilmiy-tadqiqot instituti direktori lavozimida ishlagan olim o'z shogirdlari bilan nikelli katalizatorlar faolligi mexanizmini o'rgandi. neft distillyatlarini krekinglash uchun zarur alyumosilikat katalizatorlari olish texnologiyasi ishlab chiqdi, Al-Ni-Mo va Al-Zn-Mo katalizatorlar ishlab chiqildi va

yirik neftni qayta ishlash korxonalarida samarali qo'llandi.

Xotima o'rnida. Akademik S.Y. Yunusov organik kimyo va alkaloidlar kimyosi, akademik O.S. Sodiqov bioorganik kimyo va tabiiy moddalar, akademik H.U. Usmonov polimerlar kimyosi, akademik M.A. Askarov sintetik polimerlar kimyosi fanlariga asos solgan va mamlakatimizda bu fanning rivojlanishiga ulkan hissa qo'shgan buyuk o'zbek kimyogarlari chet elda nashr etilgan "Dunyoning taniqli kimyogarlari" kitobidan munosib o'rin olganlar.

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

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

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

O'MKI olimlari Markaziy Osiyoda o'sadigan o'simliklarning kimyoviy tarkibini o'rganish, ajratib olingan moddalarning kimyoviy tuzilishini zamonaviy fizik-kimyoviy usullar bilan aniqlash, ularning biologik faol analoglarini sintez qilish, "tuzilish-faollik" o'rtasidagi bog'liqlikni o'rganish, ajratib olingan va kimyoviy tuzilishi to'la aniqlangan moddalarning biologik faolligi yuqori bo'lgan birikmalarni

olish texnologiyasini ishlab chiqish va xalq xo'jaligi amaliyotiga tatbiq etish bo'yicha ilmiy izlanishlar olib boradilar. Ilmiy tadqiqotlar natijasida 1200dan ortiq alkaloid, 350dan ortiq glikozid, 500 ga yaqin kumarin, flavonoid, murakkab efir, lakton, proantosianidin, 50dan ortiq lipid, 30dan ortiq polisaxarid ajratib olindi. 550 ta yangi alkaloid, 250 ta glikozid, 400dan ortiq yangi kumarin, flavonoid, terpenoid, murakkab efir, lakton va proantosianidinning kimyoviy tuzilishi aniqlandi, 2000dan ortiq tabiiy birikma farmakologik tekshiruvdan o'tkazildi.

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

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

O'MKI AQSH, Turkiya, Fransiya, Germaniya, Xitoy, Janubiy Koreya, Mo'g'uliston, Isroil, Pokiston, Rossiya, Ukraina, Qozog'iston hamda boshqa mamlakatlardagi ilmiy dargoh va firmalar bilan hamkorlikda ilmiy tadqiqotlar olib bormoqda. Shuningdek, O'MKI da chop etiladigan xalqaro "Tabiiy birikmalar kimyosi" ilmiy jurnali Springer nashriyoti tomonidan ingliz tiliga tarjima qilinib, dunyoning ko'p mamlakatlariga tarqatiladi. Hozirgi kunda dunyoning 47 ta davlatidan olimlar o'z ishlarini bu jurnalda chop etmoqdalar.

1992-yilda O'zbekiston Respublikasi Prezidenti I.A. Karimov O'MKI ga tashrif buyurib, institut olimlari olib borayotgan ilmiy ishlarga yuqori baho berdi va yangi ilmiy asbob-uskunalar olish uchun 1 250 000 AQSH dollari miqdorida mablag' ajratib berdi.

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

– hayvon va o'simlik organizmlaridagi bioorganik jarayonlarni o'rganish;

– kimyoviy birikmalar faolligi bilan ularning tuzilishi orasidagi bog'liqlikni tadqiq etish;

– o'simliklarni himoya qilishning ekologik toza vositalarini yaratish;

– hayvon va o'simliklardan ajratib olingan ikkilamchi xomashyoni qayta ishlashning yuqori ilmiy texnologiyalarini yaratishdan iborat.

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

O'zMU qoshidagi polimerlar fizikasi va kimyosi markazi (PFKM) sintetik va tabiiy polimerlar sohasi bo'yicha O'zbekistonda yetakchi ilmiy muassasa hisoblanadi. PFKM olimlari polimerlar fizikasi va kimyosining fundamental hamda amaliy muammolarni ishlab chiqishda munosib hissa qo'shmoqdalar. Ular qishloq xo'jaligi va tibbiyot uchun biologik faol polimerlarni sintez qilish, kimyoviy modifikatsiyalash usuli orqali tibbiyotda, ekologiyada, farmatsevtikada keng qo'llanilishi mumkin bo'lgan polisaxaridlar olish, paxta momig'idan turli maqsadlarda ishlatiladigan sellyuloza olish texnologiyasini ishlab chiqish singari ilmiy muammolarni yechish borasida katta yutuqlarga erishdilar.

Amaliy tadqiqotlar sohasida PFKM da qog'ozning barcha turlarini olish uchun ishlatiladigan "Paxta sellyulozasi" dorilar uchun to'ldiruvchi va vaznni kamaytirish uchun dori-darmon sifatida qo'llaniladigan mikrokristallik sellyuloza – "Mikrosel", qishloq xo'jalik mashinasozligi va elektrotexnikada ishlatiladigan "PA-6 asosidagi konstruksion polimer materiallar", chorva mollarini gastroenterokolit kasalligini davolashda qo'llaniladigan "Kovilon" profilaktik davolash vositasi va hokazolar ishlab chiqildi.

PFKM mustaqillik davrida chet el ilmiy markazlari bilan aloqani mustahkamlashda va o'zining ilmiy potensialini rivojlantirishda ham yaxshi natijalarga erishdi. Markazda bir qator chet el universitetlari va ilmiy markazlari bilan hamkorlikda tadqiqotlar olib borilmoqda, bir qancha grantlar bajarilmoqda.

Organik kimyo va organik sintezga oid ilmiy tadqiqotlar O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent kimyo-texnologiya instituti, Toshkent davlat texnika universiteti, Toshkent farmatsevtika instituti va

respublikamizning boshqa bir qator oliy o'quv yurtlarida ham olib borilmoqda.

Hozirgi kunda "O'zkimyosanoat" davlat-aksiyadorlik kompaniyasi tarkibiga kiradigan kimyo korxonalarida turli xil organik mahsulotlar ishlab chiqarilmoqda.

"Navoiyazot" ochiq aksiyadorlik jamiyati (OAJ) da poliakrilonitril kalava va shtapel, eritilgan texnik piroliz atsetilen, K-4 preparati (suvda eruvchan polimer), sirka aldegidi, texnik metanol va texnik formalin, Farg'ona furan birikmalari kimyo zavodida esa etil spirti, furfurol, kristall ksilit va paxta lintidan sellyuloza ishlab chiqariladi.

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

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

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

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

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

1997-yilning 22-avgustida ishga tushirilgan Buxoro neftni qayta ishlash zavodi nafaqat respublikamiz, balki jahonda neft va gaz sanoatining eng zamonaviy va noyob korxonalaridan biri hisoblanadi. Mamlakatimiz iqtisodiyotida alohida salohiyatga ega mazkur sanoat majmuasida neft va gaz kondensatini qayta ishlab, avtobenzin, aviakerosin, dizel yonilg'isi, erituvchi, mazut, suyultirilgan gaz, oltingugurt kabi mahsulotlar ishlab chiqariladi. Keyingi yillarda zavodda yuqori oktanli "Ai-91", "Ai-93", "Ai-95" markali avtobenzinlar, shuningdek, "Boing" va "Aerobus" havo laynerlariga mo'ljallangan "Djet A-1" aviatsiya yonilg'isi ishlab chiqarish yo'lga qo'yildi.

2012-yilda O'zbekistonda 97,6 mlrd. m^3 tabiiy gaz, 3337,1 ming tonna neft va gaz kondensati, 3353,0 ming tonna ko'mir, 30,5 ming tonna kimyoviy tola va iplar, 28,2 ming tonna plasmassadan qilingan buyumlar, 4035,0 tonna o'simliklarni himoya qilishning kimyoviy vositalari, 135,1 ming tonna sintetik smola va plastik massalar, 75,5 ming tonna lak-bo'yoq materiallari, 125,5 ming tonna polietilen, 2049,7 tonna karboksimetilsellyuloza, 33,6 ming tonna sintetik kir yuvish vositalari, 5,2 ming tonna atsetaldegid ishlab chiqarildi.

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

Bugungi kunda Respublikamiz sanoat mahsulotlari umumiy hajmida kimyo sanoati mahsulotlari 5 foizni tashkil qiladi, kimyo korxonalarida 45 ming xodimlar faoliyat ko'rsatmoqda. Respublika kimyo sanoatida tabiiy gaz, neft, ko'mir, oltingugurt, ozokerit, minerallar, rangli metallar, ohaktosh, grafit, osh tuzi, yangi neft-gaz konlari ishga tushirilmoqda.

O'zbekiston kimyo sanoati bir qator mahsulotlari, jumladan sun'iy va kimyoviy tolalar hamda iplar, ammiak, lak-bo'yoqlar va kimyoviy himoyalash vositalarini Xitoy, Rossiya Federatsiyasi, Ukraina,

Qozog'iston, Janubiy Koreya, Chexiya, Turkiya davlatlariga eksport qilmoqda.

Keyingi yillarda Respublika kimyo sanoati quyidagi sohalarda rivojlanib bormoqda:

- ***o'simliklarni himoya qiluvchi kimyoviy vositalar:*** "Farg'onaazot" OAJ da 1995-yildan buyon defoliantlar, desikantlar, gerbitsidlar, insektitsidlar va fungitsidlar ishlab chiqariladi; Navoiy "Elektrokimyozavod" AJ da 1960-yildan gerbitsidlar: nitran, kotoran, kotofor, agrodarm, bronotak; insektitsidlar: fozalon, treflan va boshqa mahsulotlar ishlab chiqariladi. O'simliklarni zararkunandalar va kasalliklardan himoya qiluvchi oltingugurt kukuni Muborak gazni qayta ishlash zavodida hamda Sho'rsuv kon-kimyo korxonasida (2005-yilda 150 ming tonna) ishlab chiqarilmoqda.

- ***kimyoviy tolalar va iplar ishlab chiqarish:*** 1959-yildan Farg'ona kimyoviy tolalar zavodida atsetat iplar; 1974-yildan "Navoiyazot" OAJda nitron va akril tolalari; Farg'ona furan birikmalari kimyo zavodida 1946-yildan buyon paxta lintidan sellyuloza ishlab chiqariladi. "Farg'onaazot" OAJda sellyuloza atsetati ishlab chiqariladi va kimyoviy tolalarning qariyb 2/3 qismi bir qator rivojlangan mamlakatlarga eksport qilinadi.

- ***kimyo sanoatining gidroliz korxonalari:*** Farg'ona furan birikmalari (1946-yil), Yangiyo'l biokimyo (1952-yil), Andijon gidroliz (1953-yil) zavodlarida asosiy xomashyo – chigit sheluxasi, sholi qobig'idan texnik etil spirti, furfurol, ozuqa achitqilari, furil spirti, ksilit, laprol va boshqa mahsulotlar ishlab chiqarila boshlandi. 1990-yillarda Respublikada g'alladan oziq-ovqat (etil) spirti ishlab chiqarish o'zlashtirildi: Andijon biokimyo zavodida (1994-yil, yillik quvvati 915 ming dkl), "Qo'qon" ICHB (1995-yil, yillik quvvati 1800 ming dkl) va Yangiyo'l biokimyo zavodida (1996-yil, yillik quvvati 915 ming dkl) etanol ishlab chiqarildi va Respublika oziq-ovqat, tibbiyot, atir-upa sanoati tarmoqlari mahalliy etil spirti bilan ta'minlash boshlandi. Andijon biokimyo zavodida 1992-yildan quruq xlorella biomassasi (yiliga 2 tonna) tayyorlanmoqda.

- ***rezina mahsulotlari*** Toshkent "Rezinotexnika" zavodida (1944-yil) va Angren "O'zbekrezinotexnika" korxonasida (1975-yil) ishlab chiqariladi. 1992- yilda birlashma yengil avtomobil shinalari tayyorlashni o'zlashtirdi. 1996-yilda yengil avtomobillar uchun 1,5 mln.

dona, yuk avtomobillari uchun 200 ming dona shina, aholi uchun 10 mln. juft rezina oyoq kiyimlari ishlab chiqarilgan.

- ***polimer, plastmassa va lak-bo'yoq mahsulotlari*** Ohangaron "Santexlit" korxonasi, "Jizzaxplastmassa" polimer quvurlar va akkumulyator zavodlari, Toshkent "Lak-bo'yoq" zavodi (1946-yil), Farg'ona furan birikmalari kimyo zavodi, "O'zro'zg'orkimyo" birlashmasi (1987-yil) va Olmaliq uy-ro'zg'or kimyosi (1971-yil) korxonalarida ishlab chiqariladi.

- ***kosmetik kimyo mahsulotlari*** "Lola" firmasi (Toshkent, 1942-yil), dori-darmonlar "O'zkimyofarm" va "O'zfarmsanoat" korxonalarida ishlab chiqariladi. Tarmoqdagi bir necha korxonalarida 1993-yildan g'o'zapoyadan mebel va qurilish sanoati uchun yog'och-tolali plitalar (YOTP, DVP), yog'och-qipiqli plitalar (YOQP, DSP), orgalit, faneralar ishlab chiqarilmoqda.

- ***farmatsevtik kimyo korxonalari:*** dorivor moddalar asosan Rossiya, Hindiston, Xitoy, Janubiy Koreya, Ukraina, Belarus, Chexiya, Polsha, Germaniyadan import qilinmoqda. Shu sababli, Respublika farmsanoati oldiga mahalliy xomashyo asosida faoliyat ko'rsatuvchi qo'shma korxonalar ("Gufik Avitsenna", "Adjantafarm", "Lauer", "Surxon Adjantafarm", "Jo'rabekfarm") tuzish va dorivorlar turlarini ko'paytirish va ehtiyojlarni ta'minlash vazifalari qo'yilgan.

"O'zkimyosanoat" DAJ korxonalari 2013-yil birinchi yarmida 873,3 mlrd. so'mlik mahsulot ishlab chiqardi, 188,4 mlrd so'mlik mahsulotlar mahalliy xomashyodan tayyorlangan, kimyo mahsulotlari eksporti esa 130,7 foizga yetganligi kimyo sanoatining Respublika iqtisodiyotida ahamiyatini ko'rsatadi.

1.4. Organik moddalarning xomashyo manbalari

Organik moddalarning asosiy xomashyo manbalariga tabiiy gazlar, neft, tosh- va qo'ng'ir ko'mir, slanetslar, torf, shuningdek, qishloq va o'rmon xo'jaligi mahsulotlari kiradi.

Hozirgi kunda dunyo miqyosida ishlab chiqarilayotgan asosiy organik sintez mahsulotlarining 95 foizi neft va tabiiy gazlardan, 5 foizi esa ko'mir, slanets, torf va yog'ochdan olinmoqda. Qazib olinadigan neft va undan olinadigan mahsulotlarning qariyb 5 foizi kimyoviy qayta ishlanadi. Qolgan qismi esa turli dvigatel va pechlarda yoqiladi. Buning natijasida yiliga 20 mlrd. tonnaga yaqin CO_2 ajralib chiqib havoni ifloslamoqda. Neft va gaz resurslari cheklangan, ko'mir zahiralari esa

78294
201 y

kattadir. Shuning uchun ko'mirdan kimyo sanoatining asosiy xomashyosi sifatida yanada kengroq foydalanish, undan sintetik neft va gaz ishlab chiqarishni yo'lga qo'yish mumkin.

Hozirgi vaqtda kimyogarlar arzon uglevodorodlar va boshqa organik moddalarni olishda xomashyo sifatida, CO_2, o'simlik biomassasi, ko'mir, slanetslar va yog'ochdan foydalanish borasida ilmiy-tadqiqotlar olib bormoqdalar.

1.5. Organik moddalar izomeriyasi

Organik birikmalarning son jihatidan juda ko'pligining asosiy sabablaridan biri ular orasida izomeriyaning keng uchrashidir. "Izomeriya" atamasini fanga 1832-yilda Y. Berselius kiritdi.

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

Izomeriya

Tuzilish izomeriyasi	Fazoviy izomeriya (stereoizomeriya)	Dinamik izomeriya (tautomeriya)
a) uglerod skeletining izomeriyasi	a) geometrik izomeriya	
b) holat izomeriyasi	b) optik izomeriya	
d) o'zaro holat izomeriyasi	d) diastereomeriya	
e) metameriya	e) aylanma izomeriya (konformatsiya)	
f) valent izomeriya		

Izomeriyaning turlari bilan tegishli mavzularda tanishib boramiz.

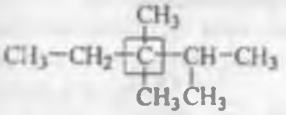
1.6. Organik birikmalarning nomenklaturasi

Organik birikmalar tarixiy (trivial), ratsional va IUPAC nomenklaturalariga binoan nomlanadi.

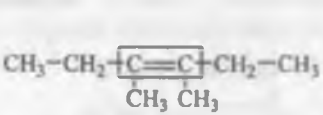
Trivial (tarixiy) nomenklatura. Organik kimyo rivojlanishining dastlabki bosqichida yangi kashf qilingan moddalarga trivial (tarixiy) nomlar berilgan. Bu nomlar shu moddalar birinchi marta ajratib olingan tabiiy mahsulotlar nomiga (masalan, sirka kislota, vino spirti), sintez qilgan va uning xossalarini o'rgangan olimlar sharafiga (Chichibabin uglevodorodi, Mixler ketoni) yoki moddalarning xarakterli xossalariga qarab berilgan. Tarixiy nomlardan foydalanish qulay bo'lsa-da, ular

moddaning tuzilishi va kimyoviy tabiati haqida hech qanday ma'lumot bermaydi.

Ratsional nomenklatura. XIX asrning birinchi yarmidan boshlab ratsional (lotincha "***ratio***" – "aql", "idrok", "fikr" so'zidan olingan) nomenklatura qo'llanila boshlandi. Bu nomenklaturaga binoan nomlashda organik birikmalar tegishli sinfi gomologik qatoridagi oddiy (ko'pincha birinchi) vakili (prototip)ning nomi asos qilib olinadi. Qolgan birikmalar, prototip molekulasidagi vodorod atomlarini alkil guruhlari, atomlar yoki funksional guruhlarga almashinishidan hosil bo'lgan hosilalari deb qaraladi. Masalan:



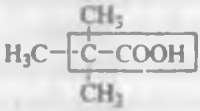
dimetiletilizopropilmetan
(prototip – metan)



dimetildietiletilen
(prototip – etilen)



etilatsetilen
(prototip – atsetilen)



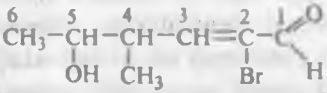
trimetilsirka kislota
(prototip – sirka kislota)

IUPAC sistematik nomenklaturasi. XX asrning ikkinchi yarmidan boshlab organik birikmalarning nomenklaturasini takomillashtirish ustida sof va amaliy kimyo xalqaro ittifoqi – IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ish olib bordi. 1957 va 1965-yillarda o'tkazilgan IUPAC syezdlari, maxsus komissiya ishlab chiqqan yangi nomenklaturani tavsiya qildi. IUPAC nomenklaturasi, odatda xalqaro yoki sistematik nomenklatura deb ham yuritiladi. Bu nomenklatura ilmiy adabiyotlarda va darsliklarda keng qo'llaniladi.

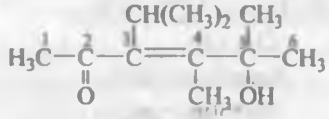
IUPAC nomenklaturasi bo'yicha organik birikmani nomlashda ko'p sonli o'rinbosar va funksional guruhlari[1] (–COOH > $-SO_3H$ > –C≡N >  > >C=O > –OH > –SH > $-NH_2$ > $-NO_2$ > –Hal) bor molekulaning uglerod zanjiri asos qilib olinadi. Raqamlash mavqei katta guruh zanjir uchiga yaqin tomondan boshlanadi.

[1] Guruhlar mavqei (kattaligi)ning kamayib borishi tartibida berilgan.

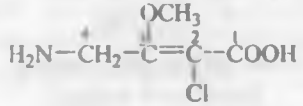
Birikma nomini hosil qilishda, qo‘sh va uch bog‘lar hamda bosh (katta) funksional guruh qo‘shimcha, qolgan o‘rinbosar va guruhlar esa **old qo‘shimcha** bilan alifbo tartibida aytiladi. Masalan:



2-brom-5-gidroksi-4-metil	geks	en-2	- al
o‘rinbosarlar va guruhlar alifbo tartibida	o‘zak (bosh zanjir)	qo‘sh bog‘ qo‘shimchasi	katta guruh qo‘shimchasi



5-gidroksi-4,5-dimetil-3-izopropil-geksen-3-on-2

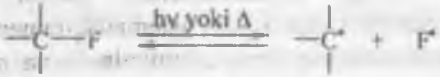


4-amino-3-metoksi-2-xlor-2-buten kislota

Organik birikmalarning turli sinflarini o‘rganish jarayonida IUPAC nomenklaturasi misollar bilan batafsil tushuntiriladi.

1.7. Organik birikmalarda kimyoviy bog‘ tabiati

Organik moddalardagi aksariyat kimyoviy bog‘lar (C–C, C–H, C–F, bunda F-funksional guruhlar) o‘zining qutbsizligi yoki kuchsiz qutblanganligi bilan ajralib turadi. Organik molekulalarda bog‘ning gomolitik uzilishi faqat gaz holatda yoki yuqori energiyali nur ta’sirida kuzatiladi:



Ayrim hollardagina (oksidlanish-qaytarilish, elektroliz reaksiyalari, mexanik ta’sir) bu parchalanish eritmada ham kuzatiladi. Masalan, geksafeniletanning benzoldagi eritmasi erkin radikallarga dissotsilanadi va bu reaksiya uchun α = 2-9 foizni tashkil etadi:



geksafeniletan — trifenilmetil radikali

Funksional guruh tutgan ayrim organik moddalarning bog'i noorganik birikmalardagi kabi geterolitik parchalanishi mumkin:

$$R{-}COOH \rightleftharpoons H^+ + RCOO^-$$

$$R{-}SO_2OH \rightleftharpoons H^+ + RSO_2O^-$$

$$R{-}ONa \rightleftharpoons Na^+ + RO^-$$

Bu misollardan ko'rinadiki, organik molekula tarkibidagi R–uglevodorod radikali va F–funksional guruh xossalari jihatidan bir-biridan katta farq qiladi. C–C, C–H, C–E (E-Element) kabi kovalent bog'lar qiyin dissotsilanganligi sababli organik molekulalarning reaksion qobiliyati juda past bo'ladi. Organik birikmalarning kimyoviy xossalari va reaksion qobiliyati ular tarkibidagi funksional guruhlarning tabiatiga bog'liq.

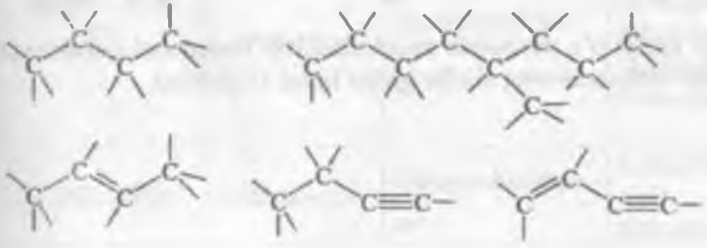
1.8. Organik birikmalarning sinflanishi

Organik birikmalarning soni bugungi kunda 10 milliondan oshib ketdi va har yili o'rtacha 200-250 ming yangi organik birikmalar kashf etilmoqda. Organik birikmalarning juda ko'pligi va xilma-xilligi ularni guruh va sinflarga bo'lib o'rganishni taqozo etadi. Organik birikmalar uglerod skeletining tuzilishi va molekulasidagi funksional guruhlarga qarab sinflanadi.

Organik birikmalarda uglerod atomlari bir-biri bilan bog'lanib, molekulaning o'ziga xos "karkasi"ni, ya'ni uglerod skeletini yoki zanjirini hosil qiladi. Uglerod skeletining tuzilishiga qarab organik birikmalar uchta guruhga bo'linadi:

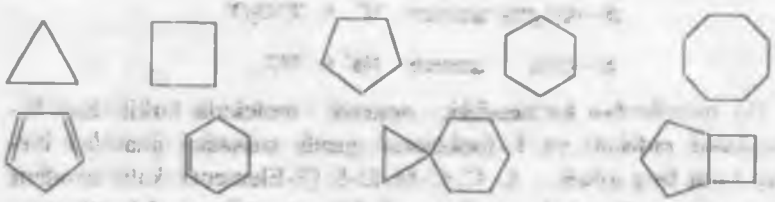
1. Ochiq zanjirli (atsiklik yoki alifatik) birikmalar

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

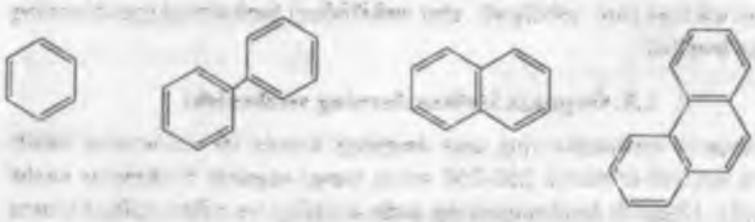


2. ***Karbotsiklik (izotsiklik) birikmalar*** molekulasida faqat uglerod atomlaridan iborat bitta yoki bir nechta halqa tutgan birikmalardir. Bular o'z navbatida alitsiklik va aromatik birikmalarga bo'linadi.

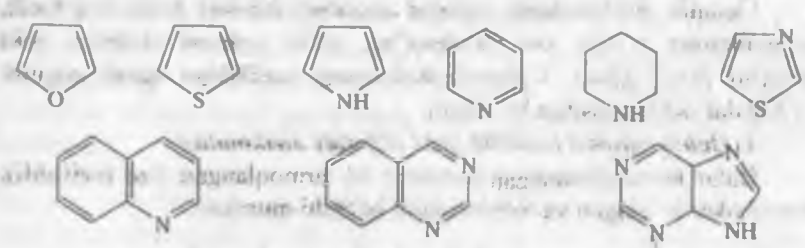
a) Alitsiklik birikmalar:



b) Aromatik birikmalar:



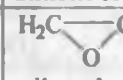
3. ***Geterotsiklik birikmalar*** molekulasida uglerod va boshqa element atomlaridan tuzilgan halqalar bo'lgan yopiq zanjirli birikmalardir:



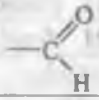
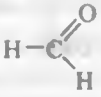
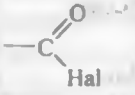
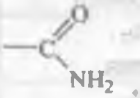
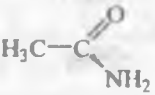
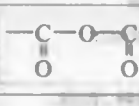
Har bir guruh o'z navbatida molekulasidagi funksional guruhlarga qarab organik birikmalarning sinflariga bo'linadi (1-jadval).

1- jadval

Organik birikmalarning muhim sinflari

Funksional Guruh	Nomi	Birikmalar sinfi	Vakillar
1	2	3	4
-Hal	Galogeno-	Galogenli hosilalar	**CH_3Cl** xlormetan **C_6H_5F** ftorbenzol
–OH	Gidroksi -	Spirtlar	**C_2H_5OH** etanol
		Fenollar	**C_6H_5OH** fenol
–O–	Oksi-	Oddiy efirlar	**$CH_3–O–CH_3$** dimetil efiri
		Oksidlar	 etilen oksid
– SH	**Sulfgidril**	Tiospirtlar (merkaptanlar)	**CH_3SH** tiometanol (metilmerkaptan)
– S –	**Sulfidli**	Sulfidlar	**C_2H_5-S-C_2H_5** Dietilsulfid
–SO_2OH	Sulfo -	Sulfokislotalar	**$C_6H_5SO_2OH$** benzol sulfokislota
–NO	**Nitrozo**	Nitrozobirikmalar	**C_6H_5-NO** nitrozobenzol
–NO_2	**Nitro-**	Nitrobirikmalar	**CH_3NO_2** nitrometan
–NH_2, –NH, –N–	**Amino –**	**Aminobirikmalar**	**CH_3NH_2** metilamin **$(CH_3)_2NH$** dimetilamin **$(CH_3)_3N$** trimetilamin
– NH- NH –	Gidrazo –	**Gidrazobirikmalar**	**C_6H_5-NH–NH-C_6H_5** gidrazobenzol

1-jadvalning davomi

1	2	3	4
– N = N –	Azo –	**Azobirikmalar**	C_6H_5–N=N–C_6H_5 azobenzol
–$^{+}$N ≡ N	Diazo –	**Diazobirikmalar**	$C_6H_5N^{+}{}_2Cl$ fenil diazoniy xloridi
	Formil	**Aldegidlar**	 chumoli aldegidi
>C = O	Keto- (karbonil)	**Ketonlar**	CH_3-CO-C_2H_5 metiletilketon
–COOH	Karboksil	**Karbon kislotalar**	CH_3-COOH sirka kislota HOOC–CH_2-COOH malon kislota
	Galogen-angidrid	Kislota galogen-angidridi	CH_3-COCl atsetil xloridi
	Amid	Kislota amidlari	 Sirka kislota amidi (atsetamid)
	Murakkab efir	Kislotalar murakkab efiri	CH_3–COOC_2H_5 etilatsetat
	Karbo-angidrid	Kislota angidridlari	$(CH_3$-CO$)_2O$ sirka angidridi
–C–M (M–metall)	Metallo-	Metalloorganik birikmalar	$(CH_3)_2Zn$ dimetilrux CH_3-Mg-I metilmagniy iodid

1-jadvalning davomi

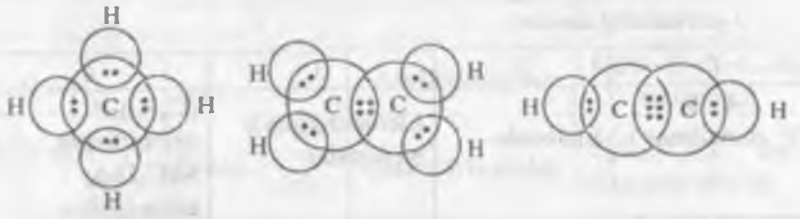
1	2	3	4
–C–E (E–metallmas)	Elemento-	Elementorganik birikmalar	$(C_6H_5)_3P$ trifenilfosfin $Si(C_2H_5)_4$ tetraetilsilan
=N-, –S-, –NH-, –O– halqada	Aza- , tio-, imino- , okso- va boshqalar	Geterohalqali birikmalar	 piridin

Organik kimyo kursini chuqur o'rganish va ilmiy-tadqiqot ishlarini amalga oshirishda har qanday talaba va tadqiqotchi yangi ma'lumotlar yig'ish borasida katta qiyinchiliklarga duch keladi. Bu yangiliklar ilmiy va referativ jurnallarda, referativ jurnal ko'rsatkichlarida, shuningdek, bibliografik asarlarda e'lon qilib boriladi. Har yili organik kimyo yutuqlariga bag'ishlangan 200-250 mingdan ortiq asar, risola, maqola, dissertatsiyalar nashr etilmoqda. Bu yangiliklar dunyodagi barcha olimlarga qanday yetkazilmoqda? AQSH ilmiy informatika instituti ma'lumotlariga ko'ra organik kimyo va sintezga oid ma'lumotlarning 96 foizi 100dan ortiq asosiy jurnallarda, qolgan 4 foiz yangiliklar esa 30 ta har xil jurnallarda e'lon qilinadi. 1990-yil ma'lumotlariga asosan jahon miqyosida organik kimyo faniga doir ilmiy maqolalarning 60 foizi ingliz, 20 foizi rus va 10 foizi nemis tillarida chop etilmoqda. Bu ko'rsatkichlar organik kimyo fanini o'rganuvchi har bir talabadan chet tiliga qanchalik ahamiyat berishi lozimligini yetarli darajada anglatadi deb o'ylaymiz.

1.9. Kovalent bog' va uning xossalari

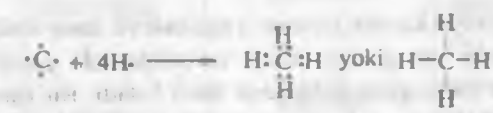
I. Lengmyur 1891-yilda kovalent bog' nazariyasini yaratdi. Bu nazariyaga ko'ra, kovalent bog'ning vujudga kelishida har ikki atomga tegishli umumiy elektronlar ishtirok etadi.

CH_4 $H_2C{=}CH_2$ $H{-}C{\equiv}C{-}H$



Elektron juftlarini nuqtachalar bilan ko‘rsatilishi Lyuis formulalari deb ataladi. Kovalent bog‘lar hosil bo‘lish tabiatiga qarab, bir necha xil bo‘lishi mumkin.

1. Har bir atom bitta elektron bilan qatnashib kovalent bog‘ hosil qiladi:



2. Bitta zarracha elektron jufti bilan, ikkinchisi esa erkin elektron orbitali bilan qatnashadi:



Bu xildagi bog‘ga koordinatsion yoki donor-akseptor bog‘ deyiladi.

Neytral zarrachalar reaksiyaga kirishib, koordinatsion bog‘ hosil bo‘lish jarayonida elektron buluti zichligi qayta taqsimlanadi. Oqibatda kislorod manfiy, azot atomi esa musbat zaryadli ionlarga aylanadi. Odatda koordinatsion bog‘ni ko‘rsatish uchun chiziq yoki elektron jufti o‘rniga elektron ko‘chishini bildiruvchi ko‘rsatkich belgisi qo‘yiladi $[(CH_3)_3N{\rightarrow}O]$ va bu bog‘ semipolyar (yarim polyar) bog‘ deb ham aytiladi. Bunday molekulada ikkinchi kovalent bog‘ (qo‘sh bog‘) hosil bo‘lmaydi, chunki kislorod atomida kerakli bo‘sh elektron orbitallari qolmaydi.

Har xil atomlar kovalent bog‘ hosil qilganda, elektromanfiyligi katta atomda elektron bulut zichligi ortadi, ya’ni unda manfiy zaryad hosil bo‘lib, molekula qutblanadi. Qutblangan molekulalardagi samarador (yoki qisman) zaryadlar δ^+ va δ^- bilan belgilanadi:

$O^{\delta-}: H^{\delta+}$ $C^{\delta+} : Cl^{\delta-}$

Oddiy (σ-) bog'dagi elektron bulutining siljishi to'g'ri ko'rsatkich bilan ham tasvirlanadi:

$C^{\delta+} \longrightarrow Cl^{\delta-}$

1.10. Elektron effektlar

Elektron siljish qo'sh bog' va uch bog'da yanada osonroq kechadi, chunki π-bog'ni hosil qiluvchi elektronlar σ-bog' elektronlariga nisbatan harakatchan bo'lib, osonroq qutblanadi:

$C^{\delta+} \longrightarrow Cl^{\delta-}$

$C^{\delta_1+} = O^{\delta_1-}$

$C^{\delta+} \longrightarrow N^{\delta-}$

$C^{\delta_1+} \equiv N^{\delta_1-}$ $\quad \delta < \delta_1 < \delta_2$

$C^{\delta_2+} \equiv N^{\delta_2-}$

Molekulada bitta qutblanish markazining paydo bo'lishi barcha bog' va atomlar bo'ylab elektron siljishining qayta taqsimlanishiga olib keladi.

$R \rightarrow X$	$R \leftarrow Y$
X-o'rinbosarning elektronakseptorlik ta'siri (-I-effekt)	Y-o'rinbosarning elektrondonorlik ta'siri (+I-effekt)

Elektron siljishlar oddiy bog' tutgan molekulalarda bir xil, qo'sh va uch bog' tutgan molekulalarda esa butunlay boshqacha amalga oshadi. Oddiy bog'lar tutgan birikmalardagi o'rinbosar barcha bog'larning qutblanishiga olib keladi va bu ta'sir zanjir bo'ylab o'rinbosardan uzoqlashgan sayin pasayib (so'nib) boradi, α-uglerod atomida esa uning ta'siri kuchli bo'ladi. O'rinbosarlarning bunday ta'siri molekulaning fizikaviy doimiyliklarini eksperimental o'lchash yoki reaksion qobiliyatini o'rganish jarayonida bevosita aniqlanadi. Molekuladagi atomlar zanjiri orqali elektrostatik induktivlanish oqibatida zaryadning tajribada kuzatilishi ***induktiv effekt*** deb aytiladi va u "I" harfi bilan belgilanadi.

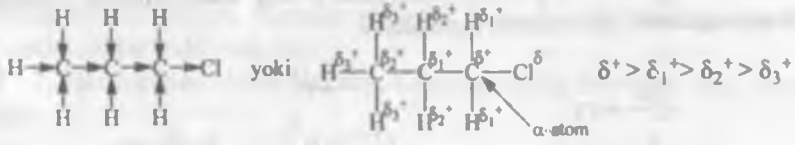
O'rinbosar σ-bog'lar elektron bulutini o'ziga tortsa, bu o'rinbosarda elektron zaryadining bir qismiga teng qisman manfiy

zaryad yig'iladi. Uglerod atomida esa shuncha miqdorda qisman musbat zaryad hosil bo'ladi.

Induktiv effekt musbat (+I) va manfiy (-I) bo'ladi.

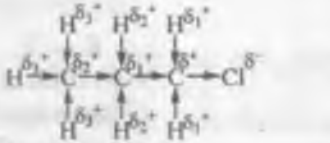
Manfiy induktiv effekt (–I-effekt) Molekuladagi o'rinbosarlarning elektromanfiyligi uglerod va vodorod atomlarinikidan katta bo'lganda manfiy induktiv effekt kuzatiladi.

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



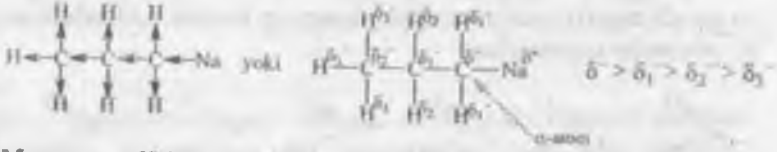
1-xlorpropan

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

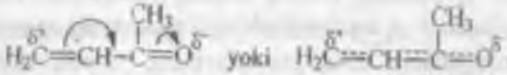


Elektromanfiy atomlar (F, Cl, Br, I, O, S va hokazo) ayrim atomlar guruhi ($-CF_3$, $-CCl_3$, $-CHCl_2$) va -OH, $-NO_2$, $-NH_2$, -OR, -CHO, -CN, -COOH kabi funksional guruhlar hamda to'yinmagan uglevodorodlarning $-CH=CH_2$ va $-C\equiv CH$ tipidagi radikallar manfiy induktiv effekt namoyon qiladi.

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



Mezomer effekt π-bog'i, p-elektronlari yoki musbat zaryadlangan uglerod atomi bor o'rinbosar sp^2- yoki sp-gibridlangan (qo'sh bog', aromatik halqa yoki uch bog') uglerod atomi bilan bog'langan birikmalarda mezomer effekti (M-effekt) namoyon bo'ladi. Bunday birikmalarda o'rinbosarning p- yoki π-orbitallari molekula asosiy qismining orbitallari bilan bir-birini qoplaydi. Natijada molekulaning asosiy qismi va o'rinbosar odatdagi σ-bog'dan tashqari, uncha katta bo'lmagan, qo'shimcha π-elektron buluti bilan ham bog'lanadi. Boshqacha qilib aytganda, o'rinbosarning p-elektronlari yoki π-bog'i molekula asosiy qismidagi π-bog'i bilan tutashish tizimini hosil qiladi:



vinilmetilketon
(3-buten-2-on)



vinilxlorid



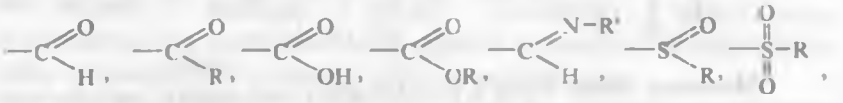
vinilmetil efir

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

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



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

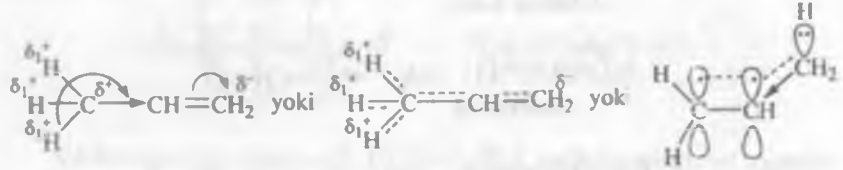


–C≡N, –N=O, $-NO_2$

Bir xil atomlar orasida qo‘sh bog‘ yoki uch bog‘ tutgan guruhlar (C=C, N=N, C≡C) musbat va manfiy mezomer effektlarini o‘tkazuvchilari hisoblanadi.

Giperkonyugatsiya. Alkil guruhlar (xususan metil) qo‘sh bog‘ yoki uch bog‘ uglerodi bilan bog‘langan birikmalar (CH_3-CH=CH_2, CH_3-C≡CH, CH_3-CHO, CH_3-C≡C-CH_3, CH_3-C≡N, C_6H_5-CH_3)da qo‘sh yoki uch bog‘ning π-elektron orbitallari alkil guruhining C–H bog‘lari orbitallari bilan qoplanadi. σ-Bog‘larning elektronlari ishtirok etadigan bunday delokallashish ***σ,π-tutashish*** yoki ***giperkonyugatsiya*** deyiladi.

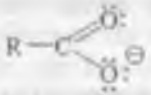
Giperkonyugatsiya alkil guruhlarining +I-effektini kuchaytiradi, ya’ni giperkonyugatsiya va +I-effektlarining yo‘nalishi bir xil bo‘ladi:



+J; +M

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

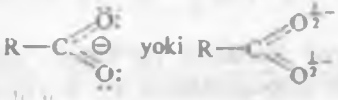
Rezonans. Shunday organik birikma, ion va radikallar borki, ularning haqiqiy tuzilishini bitta formula bilan ifodalab bo‘lmaydi. Masalan. karbon kislota anioni (karboksilat-anion) ning formulasi quyidagicha tasvirlanadi:



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

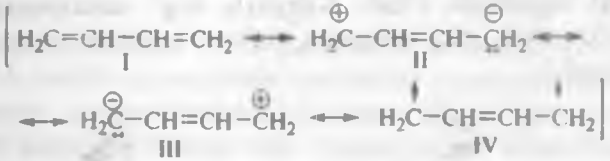


Manfiy zaryad ikkala kislorod atomi orasida teng taqsimlangan. Shuning uchun karboksilat-anionning tuzilishi quyidagi mezomer struktura bilan tasvirlanadi:



Mezomer struktura alohida olingan rezonans strukturalarga nisbatan energetik qulay.

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



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

Rezonans strukturalar, boshqacha elektron izomerlar deyiladi. Tarkibida juftlashgan elektronlar soni baravar va molekulasidagi atomlarning fazoviy joylashishi bir xil, lekin molekulada elektronlar zichligining taqsimlanishi turlicha bo'lgan strukturalar ***elektron izomerlar*** deb ataladi. Molekula, ion yoki radikalning rezonans

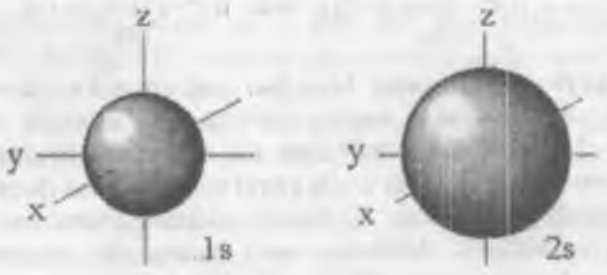
strukturalari kvadrat qavslarga olinib, ular orasida rezonans ko'rsatkichi (↔) qo'yiladi.

1.11. Kvant organik kimyosining asosiy tushunchalari

Organik molekulaning tuzilishi haqidagi tushuncha turli xil kimyoviy bog'lar (kovalent σ-, kovalent π-, tutash π,π-, p,π-, aromatik π-, koordinatsion σ- yoki π-, vodorod bog'lar) hosil bo'lish tabiatini o'rganish natijasida vujudga keldi. Atomlar orasida kimyoviy bog' hosil bo'lishi natijasida atom orbital (AO)lardan molekulyar orbitaliar (MO) hosil bo'ladi. Bu MO ikki yoki undan ortiq atomlar orasida delokallashgan bo'lishi mumkin. Organik birikmalar ichida uglevodorodlar va ular funksional hosilalarining elektron va geometrik tuzilishini π,π- va p,π-tutashgan bog'lar belgilaydi. Shuning uchun ham σ- va π-bog'larning hosil bo'lish mexanizmi, har xil π-tutash bog'larning turli shakllari bilan chuqurroq tanishib chiqish maqsadga muvofiqdir.

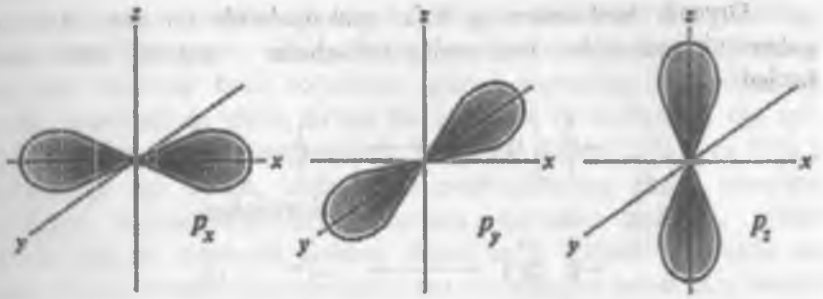
Noorganik kimyo kursidan ma'lumki, energiyasi va fazoviy konfiguratsiyasi bilan farq qiladigan s-, p-, d-orbitallar va ulardagi elektronlar mavjud.

s-Elektron orbitalining fazoviy shakli sharsimon tuzilishga ega. N. Bor aniqlagan vodorod atomining radiusi 0,058 nm bo'lsa, undagi s-elektron orbitali fazoviy chegarasi atom yadrosi sirtidan 0,14 nm uzoqlikdagi masofadan o'tadi. Kimyoviy bog' nazariyasida bunday to'lqin funksiyalari, yoki boshqacha, elektron orbitallari atom orbitallar deb nomlanadi.



1-rasm. s-Orbital shakli.

Barcha s-AO sferik simmetriyaga ega (1-rasm). Boshqa elektron orbitallari esa sferik simmetriyaga ega emas. Masalan, p-AO fazoviy chegarasi gantelsimon bo'lib, ular fazoning x, y, z-o'qlari bo'ylab aniq yo'nalishga ega (2-rasm). Bu AO-orbitallar koordinata o'qlariga nisbatan simmetrik va fazoviy yo'nalishidan qat'iy nazar o'zaro ekvivalentdir.



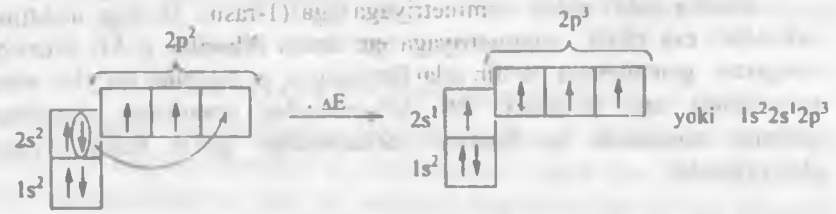
2-rasm. Uglerodning p-atom orbitallari.

p-Orbitallar ikki qismdan iborat. Bu qismlarni ajratuvchi nuqtada elektronning bo'lish ehtimolligi nolga teng. To'lqin tenglamasi p-orbitalning shu nuqtasida o'zining qiymat ishorasini o'zgartiradi (+ qism va – qism). Sxematik tarzda p-orbital ko'pincha belgisi bilan ifodalanadi.

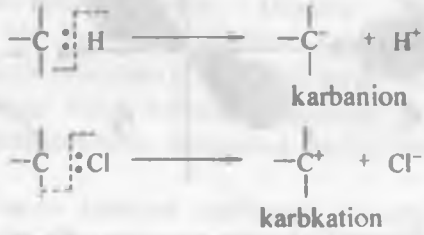
Bulardan tashqari 5 ta d-orbitallar ham bor. Lekin organik birikmalar tarkibidagi atomlarda bu orbitallar deyarli uchramaydi.

Asosiy (qo'zg'almagan) holatdagi uglerod atomining tashqi qavatida ikkita toq elektron bor. Shuning uchun u birikmalarda ikki valentli bo'lishi kerak. Lekin uglerod to'rt valentlidir. Buning sababi shundaki, uglerod ishtirokida boradigan reaksiyalarda ajralib chiqadigan (300 kJ/mol ga yaqin) energiya ta'sirida 2s-AO dagi ikkita elektronning bittasi $2p_z$-AO ga o'tadi. Natijada uglerod atomining tashqi qavatida to'rtta toq elektroni bor qo'zg'algan holati (C*) hosil bo'ladi. Shuning uchun organik birikmalarda uglerod to'rt valentlidir:

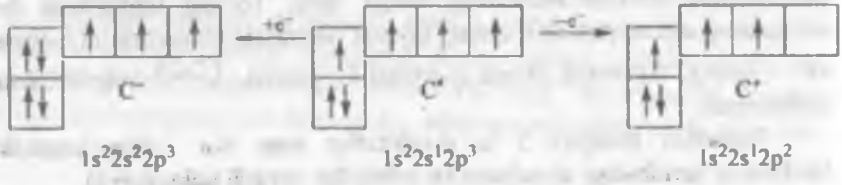
$$C \xrightarrow{\triangle E} C^*$$



Organik birikmalarning ba'zi reaksiyalarida kovalent bog'ning geterolitik uzilishidan faol oraliq zarrachalar – organik ionlar hosil bo'ladi:



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



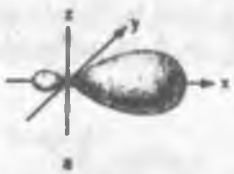
Ikki va undan ortiq elektronni uglerod atomiga birikishi yoki undan chiqib ketishi, ya`ni yuqori zaryadli uglerod atomlarining hosil bo'lishi katta energiya sarfi bilan bog'liq jarayon hisoblanadi. Shuning uchun bunday ionlarning hosil bo'lish ehtimolligi kam.

Organik ionlar (karbanion va karbkationlar) faol zaryadlangan zarrachalar bo'lganligi sababli, erkin holda juda qisqa vaqt tura oladi. Lekin shunga qaramasdan ular organik kimyoda muhim ahamiyatga ega. Chunki ko'p reaksiyalar ularning ishtirokida boradi.

1.12. Atom orbitallarning gibridlanishi

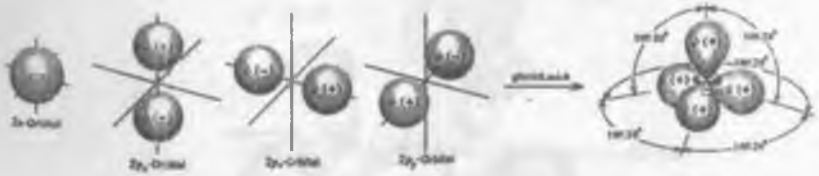
Metan molekulasining hosil bo'lishida uglerod atomi bitta 2s- va uchta 2p-orbitali bilan, vodorod atomlari esa yagona 1s-orbitali bilan

qatnashgani uchun, uning molekulasidagi uchta s-p bog', to'rtinchi s-s bog'dan farq qilishi kerak edi. Metanning kimyoviy xossalarini hamda undagi C–H bog'larning ayrim parametrlari (bog' uzunligi, energiyasi, qutblanganligi)ni o'rganish teskari natijalar berdi, ya'ni to'rttala C–H bog'ning ham bir xil tabiat (energiya, uzunlik)ga va xossalarga egaligi aniqlandi. Shu dalilni tushuntirish maqsadida L.Poling 1931-yilda orbitallarning gibridlanishi (qo'shilishi, chatishishi) to'g'risidagi gipotezani ilgari surdi. Uning fikricha, metan va u singari CX_4 tipidagi organik moddalar hosil bo'lishida uglerod atomining bitta s- hamda uchta p-orbitali qo'shilib, to'rtta bir xil shakl va energiyaga ega sp^3-gibridlangan orbital yuzaga keladi. Bu gibrid orbital 25% s va 75% p xarakterga ega bo'lib, unda s- va p-orbitallarning shakli muayyan darajada saqlanadi(3-rasm). Rasmdan ko'rinib turibdiki, gibrid orbitalning bir tomonida elektron buluti ko'p, ikkinchi tomonida esa kam. Gibrid orbital boshqa orbitalni ana shu elektron buluti ko'p tomoni bilan qoplaydi. Natijada qoplanish maksimal bo'ladi, yadrolar o'rtasida elektron bulutining zichligi ortadi, demak, yuzaga kelgan bog' barqaror bo'ladi.



3-rasm. sp^3–Gibrid orbital

Uglerodning bitta 2s- va uchta 2p-orbitallaridan to'rtta sp^3-gibridlangan orbital hosil bo'ladi(4-rasm):

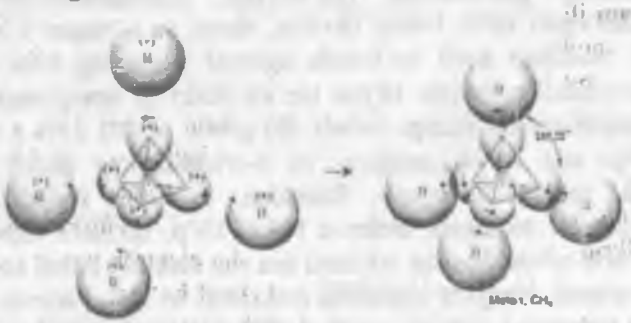


4-rasm. sp^3-Gibridlangan orbitalning hosil bo'lishi

To'rttala gibrid orbital tetraedr markazidan uning uchlariga tomon yo'nalib joylashganda, ularning o'zaro ta'sirlashishi kam bo'ladi. Ikkinchidan, gibrid orbitallar va 1s- orbitallardan metan hosil bo'lganda gibrid orbitallarning tetraedrik joylashishi metan molekulasidagi

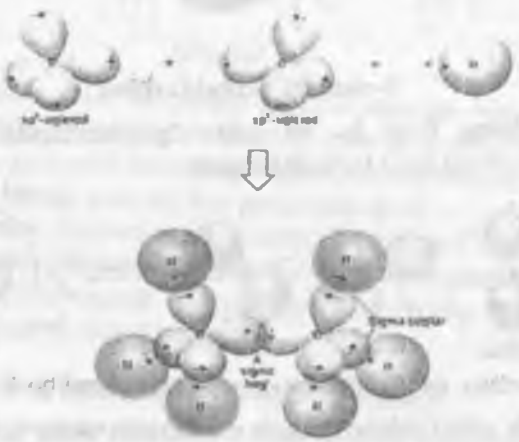
vodorod atomlarining bir-biridan baravar uzoqlikda turishini ham ta'minlaydi(5-rasm). Gibrid orbitallarning yo'nalishlari orasidagi burchaklar metanda 109°28'ga teng.

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



5-rasm. Metan molekulasining hosil bo'lishi

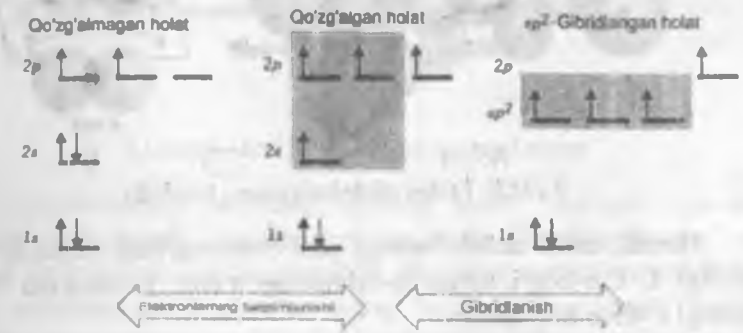
Etan molekulasining hosil bo'lishida ikkita uglerod atomining 8 ta sp^3-gibridlangan orbitali va 6 ta vodorod atomlarining s orbitallari ishtirok qiladi(6-rasm).



6-rasm. Etan molekulasining hosil bo'lishi

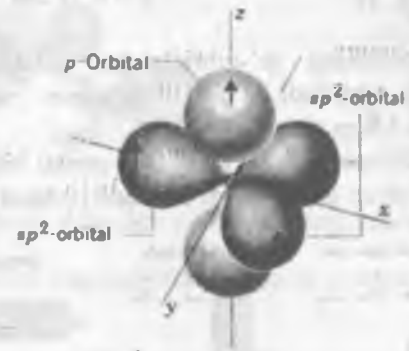
Uglerodning sp^3-gibridlanishga ega bo'lgan holati, uning birinchi valentlik holati deyiladi. sp^3-Gibridlangan uglerod atomining elektromanfiyligi 2,5ga teng.

sp^2-Gibridlanishda bitta s- va ikkita p-orbitaldan uchta teng qiymatli gibrid orbital hosil bo'ladi. Bitta p-orbital esa o'zgarmasdan qoladi(7-rasm).



7-rasm. Uglerod atomining sp^2-gibridlanishi

Uchta gibrid orbital bir-biridan 120° burchak ostida joylashsagina, ularning bir-biridan itarilishi minimal qiymatga ega bo'ladi. Tabiiyki, bu orbitallar fazoda bir tekislikda joylashadi(8-rasm).

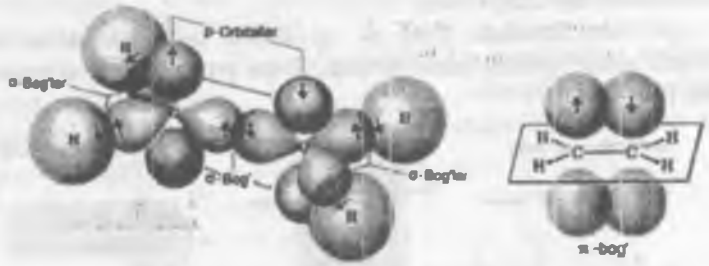


8-rasm. sp^2-Gibridlangan uglerod atomi

sp^2-Gibridlangan ikkita orbitalning bir-birini qoplashi natijasida sp^2-sp^2-tipidagi C–C σ-bog'i hosil bo'ladi (9-rasm, A).

Har qaysi uglerod atomida qolgan bittadan p-orbital etilen joylashgan tekislikka perpendikulyar yo'nalishda bir-birini qoplaydi.

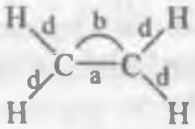
Natijada π-bog‘ yuzaga keladi. Etilen molekulasidagi σ- va π-bog‘larning joylashishi 9-rasm, B da ko‘rsatilgan.



A B

9-rasm. Etilen molekulasining tuzilishi

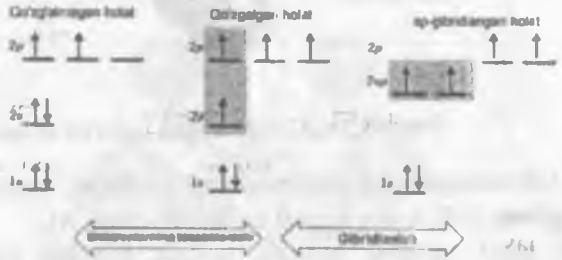
Demak, etilen molekulasidagi jami oltita bog‘ning bittasi sp^2-sp^2–tipidagi C–C σ-bog‘i, bittasi 2p-2p-tipidagi π-bog‘, to‘rttasi esa $2sp^2$-1s tipidagi C–H σ-bog‘lardir:



a = σ $2sp^2$ $2sp^2$
b = π 2p 2p
d = σ 1s $2sp^2$

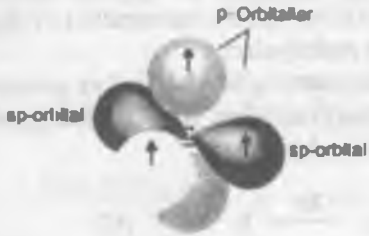
Uglerod atomining sp^2-gibridlangan holatiga uning ikkinchi valentlik holati deyiladi. sp^2-Gibridlangan uglerod atomining elektromanfiyligi 2,8 ga teng.

Agar gibridlanish bitta s- va bitta p-orbital hisobiga sodir bo‘lsa, bunday gibridlanish *sp*-gibridlanish deyiladi(10-rasm).



10-rasm. Uglerod atomining *sp*-gibridlanishi

Hosil bo'ladigan ikkita bir xil gibrid orbital bir-biri bilan 180° burchak ostida joylashsagina, ular o'rtasidagi o'zaro itarilish minimal bo'ladi(11-rasm).



11-rasm. *sp*-Gibridlangan uglerod atomi

sp-Gibridlanish holatidagi uglerod atomi "uchinchi valentlik holatda" deb ataladi. *sp*-Gibridlanishda ikkita "foydalanilmagan" sof orbital ortib qoladi. Ikkita sp-uglerod atomlaridan atsetilen molekulasi hosil bo'lishida gibrid orbitallar σ-bog' hosil qilib bog'lanadi(12-rasm, A). Har qaysi uglerod atomida ortib qolgan ikkitadan p-orbital esa bir-birini o'zaro perpendikulyar tekislikda qoplaydi (12-rasm, B).



A B

12-rasm. Atsetilen molekulasining tuzilishi

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



a = σ 1s 2sp
b = π 2p 2p
d = σ 2sp 2sp

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

1.13. Organik reaksiyalarning sinflanishi

Organik reaksiyalar yo'nalishi, mexanizmi va molekulyarligiga ko'ra sinflanadi.

Yo'nalishiga ko'ra organik reaksiyalar to'rt turga bo'linadi:

1. O'rin olish reaksiyalari

Organik birikmalarning barcha sinf va qatorlari uchun xos bo'lgan bu reaksiyalarda muayyan atom yoki atomlar guruhi boshqa atom yoki atomlar guruhiga almashinadi:

$$R{-}H + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} R{-}Cl + HCl$$

$$R{-}I + CN^- \longrightarrow R{-}CN + I^-$$

$$R{-}Li + H_2O \longrightarrow R{-}H + LiOH$$

O'rin olish reaksiyalari almashinish reaksiyalari deb ham yuritiladi.

O'rin olish reaksiyalari lotincha "S" harfi bilan belgilanadi (inglizcha "***substitution***"- o'rin olish).

2. Birikish reaksiyalari

Molekulasida uglerod-uglerod, uglerod-kislorod, uglerod-azot, azot-azot va hokazo karrali (qo'sh yoki uch) bog'lar, shuningdek, erkin elektron juftlari yoki vakant orbitallari bor organik birikmalargina birikish reaksiyalariga kirisha oladi:

$$R{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow R{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}H{-}CH_2{-}Br$$

$$R{-}C{\equiv}CH + HCl \longrightarrow R{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 + HCl \longrightarrow R{-}\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_3$$

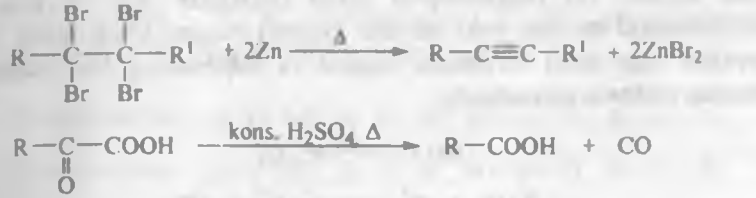
$$R{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}H + HCN \rightleftharpoons R{-}\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}CN$$

$$R_3N: + R{-}X \longrightarrow [R_4N]^+X^-$$

Birikish reaksiyalari lotincha "A" yoki Ad simvoli bilan belgilanadi (inglizcha ***"addition"*** - birikish).

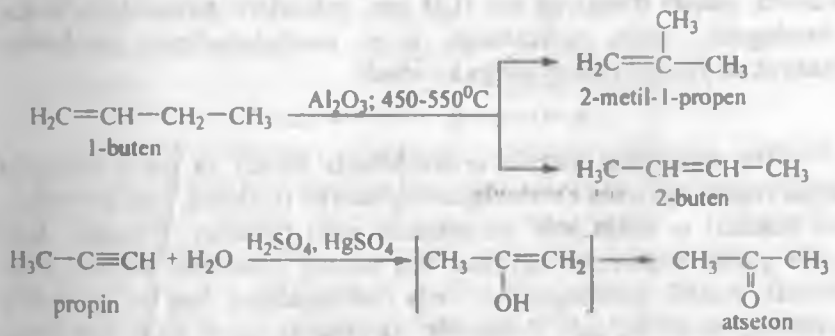
3. ***Ajralish*** reaksiyalari.

Birikishga teskari bo'lgan bu jarayonda organik birikmadan oddiy yoki murakkab moddalar ajraladi va aksariyat hollarda to'yinmagan birikmalar hosil bo'ladi:



Ajralish reaksiyalari lotincha "E" harfi bilan belgilanadi (inglizcha ***"elimination"*** -ajralish).

4. ***Qayta guruhlanish (izomerlanish) lar*** turli reaksiyalar jarayonida borishi mumkin. Qayta guruhlanish reaksiyalarida molekuladagi atom yoki atomlar guruhlarining o'rni o'zgaradi:



Qayta guruhlanishlar lotincha "R" harfi bilan belgilanadi (inglizcha ***"rearangement"***-qayta guruhlanish).

Organik reaksiyalarning mexanizmiga (bog'larning uzilish tipi yoki reagentlarning xarakteriga) ko'ra sinflanishi

Reaksiyaning mexanizmi deganda barcha bosqichlarda uning qanday borishini to'la bilib olish tushuniladi. Mexanizmlarni o'rganishda eski kovalent bog'larning uzilishi va yangi kovalent bog'larning hosil bo'lishi qanday tartibda, qaysi faol zarrachalarning hosil bo'lishi orqali borishi aniqlanadi. Reaksiya jarayonida substrat va reagent orasida valent elektronlar qayta taqsimlanadi. Substrat

1.13. Organik reaksiyalarning sinflanishi

Organik reaksiyalar yo'nalishi, mexanizmi va molekulyarligiga ko'ra sinflanadi.

Yo'nalishiga ko'ra organik reaksiyalar to'rt turga bo'linadi:

1. O'rin olish reaksiyalari

Organik birikmalarning barcha sinf va qatorlari uchun xos bo'lgan bu reaksiyalarda muayyan atom yoki atomlar guruhi boshqa atom yoki atomlar guruhiga almashinadi:

$$R{-}H + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} R{-}Cl + HCl$$

$$R{-}I + CN^- \longrightarrow R{-}CN + I^-$$

$$R{-}Li + H_2O \longrightarrow R{-}H + LiOH$$

O'rin olish reaksiyalari almashinish reaksiyalari deb ham yuritiladi.

O'rin olish reaksiyalari lotincha "S" harfi bilan belgilanadi (inglizcha "***substitution***"- o'rin olish).

2. Birikish reaksiyalari

Molekulasida uglerod-uglerod, uglerod-kislorod, uglerod-azot, azot-azot va hokazo karrali (qo'sh yoki uch) bog'lar, shuningdek, erkin elektron juftlari yoki vakant orbitallari bor organik birikmalargina birikish reaksiyalariga kirisha oladi:

$$R{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow R{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}Br$$

$$R{-}C{\equiv}CH + HCl \longrightarrow R{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 + HCl \longrightarrow R{-}\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_3$$

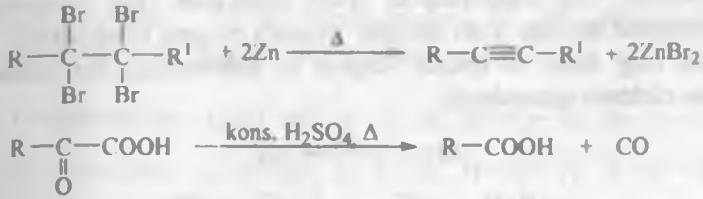
$$R{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}H + HCN \rightleftharpoons R{-}\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}CN$$

$$R_3N: + R{-}X \longrightarrow [R_4N]^+X^-$$

Birikish reaksiyalari lotincha "A" yoki Ad simvoli bilan belgilanadi (inglizcha "***addition***" - birikish).

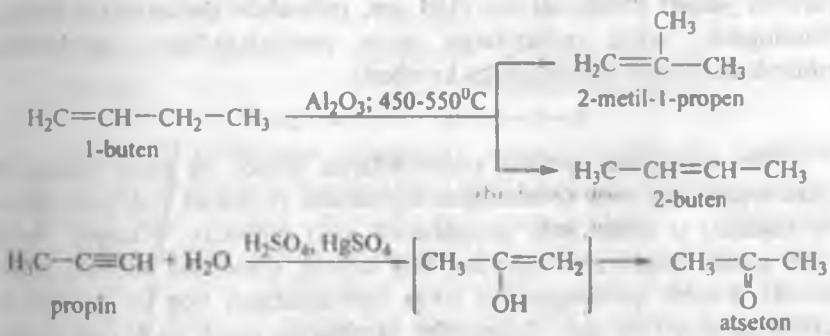
3. *Ajralish* reaksiyalari.

Birikishga teskari bo'lgan bu jarayonda organik birikmadan oddiy yoki murakkab moddalar ajraladi va aksariyat hollarda to'yinmagan birikmalar hosil bo'ladi:



Ajralish reaksiyalari lotincha "E" harfi bilan belgilanadi (inglizcha *"elimination"* -ajralish).

4. *Qayta guruhlanish (izomerlanish) lar* turli reaksiyalar jarayonida borishi mumkin. Qayta guruhlanish reaksiyalarida molekuladagi atom yoki atomlar guruhlarining o'rni o'zgaradi:



Qayta guruhlanishlar lotincha "R" harfi bilan belgilanadi (inglizcha *"rearangement"*-qayta guruhlanish).

Organik reaksiyalarning mexanizmiga (bog'larning uzilish tipi yoki reagentlarning xarakteriga) ko'ra sinflanishi

Reaksiyaning mexanizmi deganda barcha bosqichlarda uning qanday borishini to'la bilib olish tushuniladi. Mexanizmlarni o'rganishda eski kovalent bog'larning uzilishi va yangi kovalent bog'larning hosil bo'lishi qanday tartibda, qaysi faol zarrachalarning hosil bo'lishi orqali borishi aniqlanadi. Reaksiya jarayonida substrat va reagent orasida valent elektronlar qayta taqsimlanadi. Substrat

molekulasidagi kovalent bog'ning uzilish tipiga qarab organik reaksiyalar gomolitik (radikal) va geterolitik (ionli) reaksiyalarga bo'linadi.

Radikal reaksiyalar (R) kovalent bog'larning gomolitik uzilishi bilan boradi. Bu reaksiyalarda erkin radikallar (toq elektroni bor elektroneytral atomlar yoki atomlar guruhi) reagent hisoblanadi. Yangi kovalent bog' hosil bo'lishida reagent va substratning har ikkalasidan bittadan elektron qatnashadi:

$$Cl:Cl \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\bullet}$$

$$\underset{\text{substrat}}{R:H} + \underset{\text{reagent}}{Cl^{\bullet}} \longrightarrow R^{\bullet} + HCl$$

$$R^{\bullet} + Cl:Cl \longrightarrow RCl + Cl^{\bullet}$$

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

$$R-O-O-R \longrightarrow 2RO^{\bullet}$$

Bu reaksiyalar qutbsiz erituvchilarda boradi va erkin radikallar bilan reaksiyaga oson kirishadigan ingibitorlar (kislorod, iod, gidroxinon va hokazo) ta'sirida juda sekinlashadi yoki butunlay to'xtaydi. ***Ionli*** yoki ***qutbli*** reaksiyalar kovalent bog'larning geterolitik uzilishi bilan boradi. Kuchli qutblangan va oson qutblanadigan bog'lar geterolitik uzilishga moyil bo'ladi. Reagentlar xarakteriga qarab ionli reaksiyalar nukleofil (N) va elektrofil (E) reaksiyalarga bo'linadi. ***Nukleofil*** (yadroni sevadigan) reagentlar deb, taqsimlanmagan elektron juftini yoki qutbli bog'ning ikkita bog'lovchi elektronini reaksiyalarda oson berib, elektrofil bilan bog' hosil qiladigan elektrondonor zarrachalarga aytiladi. Bularga taqsimlanmagan elektron juftini tutgan anionlar, ion juftlari va kuchli ionlanishga moyil bo'lgan qutbli neytral molekulalar kiradi. Atomlari taqsimlanmagan elektron juftlari tutgan yoki nisbatan kichik ionlanish energiyasiga ega bo'lgan barcha neytral birikmalar ham nukleofil reagentlarga kiradi. Nukleofil atomining turiga qarab nukleofil reagentlar quyidagicha sinflanadi:

H-nukleofillar - H^- (gidrid-ion), $Li^+AlH_4^-$, $Na^+BH_4^-$,

N-nukleofillar - $R_2N:^-M^+$ (metall amidlari va ularning hosilalari), $R_3N:$, $R_2\ddot{N}H$, $R\ddot{N}H_2$, $:NH_3$

C-nukleofillar – $R_3:^-M^+$ (karbanionlar), $R^{\delta-}-M^{\delta+}$ (metallorganik birikmalar), alkenlar, alkadiyenlar, arenlar.

O-nukleofillar - $H:\ddot{O}:^-M^+$, $R:\ddot{O}:^-M^+$, $H-\ddot{O}-H$, $R-\ddot{O}-R$,

S-nukleofillar - $H:\ddot{S}:^-M^+$, $R:\ddot{S}:^-M^+$, $H-\ddot{S}-H$, $R-\ddot{S}-R$,

P-nukleofillar - $R_3P:$,

Galogenid-ionlar - $:\ddot{F}:^-M^+$, $:\ddot{Cl}:^-M^+$, $:\ddot{Br}:^-M^+$, $:\ddot{I}:^-M^+$.

Nukleofil reagentlar organik substratning musbat reaksion markaziga hujum qiladi:

$$Nu:^- + R^{\delta+}:X^{\delta-} \rightarrow Nu-R + :X^-$$

nukleofil reagent — substrat — mahsulot — chiqib ketuvchi guruh (nukleofug)

Elektrofil (elektronni sevadigan) reagentlar nukleofil zarracha bilan uning elektron jufti hisobiga bog' hosil qiladigan, elektronakseptor xossasiga ega musbat zaryadlangan zarrachalardir. Elektrofil reagentlarga bo'sh orbitali bor erkin kationlar, ion juftlari, kuchli qutblangan va oson ionlanadigan neytral birikmalar, elektron orbitali to'lmagan atomlar yoki elektronga moyilligi kuchli neytral molekulalar kiradi:

H-elektrofillar – H^+X^- (H^+I^-, H^+Br^-, H^+Cl^-, H^+OSO_3H va boshqa kuchli kislotalar),

C-elektrofillar – $R_3C^+X^-$ (karbkationlar), $R_3C^{\delta+}-X^{\delta-}$, $R_2C^{\delta+}=X^{\delta-}$ (kuchli qutblangan bog' tutgan birikmalar), elektronga moyilligi kuchli xinonlar,

B-elektrofillar – BF_3, BCl_3, BR_3,

O-elektrofillar – $R-O^{\delta+}-X^{\delta-}$, R–O–O–R (peroksidlar),

N-elektrofillar – $^+NOX^-$ (nitrozoniy tuzlari), $^+NO_2X^-$ (nitroniy tuzlari), $R_2-{}^+N_2X^-$ (diazoniy tuzlari), $R_2N^{\delta+}-X^{\delta-}$,

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

Galogenlar – F_2, Cl_2, Br_2, I_2.

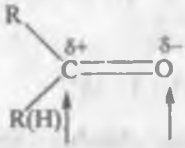
M-elektrofillar – $AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeBr_3$, $FeCl_3$.

Elektrofil reagentlar organik substratning manfiy qutblangan markaziga hujum qiladi:

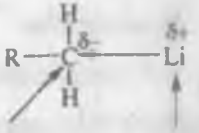
$$R^{\delta+}:Y^{\delta-} + E^{+} \rightarrow R{-}E + Y^{-}$$

substrat — elektrofil — mahsulot — chiqib ketuvchi guruh (elektrofug)

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



elektrofil markaz — nukleofil markaz



nukleofil markaz — elektrofil markaz

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

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

Shunday qilib, organik kimyoda S, A, E belgilar va R, N, E indekslar bilan ifodalanadigan to'qqiz turdagi reaksiyalar farqlanadi;

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

Reaksiyalarning molekulyarligiga ko'ra sinflanishi

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

Aytaylik, reaksiya natijasida A modda molekulasi X ga aylandi yoki (X+Y) ga parchalandi. Bunday reaksiyalar monomolekulyar

deyiladi, chunki reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda faqat bitta (A) modda molekulasi ishtirok qiladi va reaksiyaning tezligi A moddaning konsentratsiyasiga bog'liq:

$$V = K[A]$$

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

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

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

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

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

Qaytmasligi yoki qaytarligidan qat'iy nazar mono-, bi- va trimolekulyar reaksiyalar ***elementar*** reaksiyalar deyiladi. Elementar qaytmas reaksiyalardan tashqari boshqa barcha reaksiyalar esa kompleks (murakkab) reaksiyalarga kiritiladi.

Reaksiyalarning faollashtirish tipiga ko'ra sinflanishi

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

Nokatalitik reaksiyalarda kuchli qutblangan yoki zaryadlangan zarrachalar dastlabki reagentlar hisoblanadi.

Katalizatorlar ishtirokida boradigan reaksiyalarga **katalitik reaksiyalar** deyiladi.

Nurlantirish bilan faollashtiriladigan reaksiyalarga **fotokimyoviy reaksiyalar** deyiladi. Faollashtirishning bu turi **hν** bilan belgilanadi.

1.14. Organik birikmalarning fizik-kimyoviy tadqiqot usullari

Moddalarning yorug'lik nurlarini tanlab yutishini o'lchashga asoslangan fizik-kimyoviy usullar optik spektroskopik usullar deyiladi. Moddalarga radioto'lqinlar bilan ta'sir etilganda esa, ularning energiyasi yanada kattaroq bo'lib, yadrolarning yoki elektronlarning spin energetik holatlari o'zgaradi (YaMR- va EPR spektroskopiya).

Kimyo fanining sifat va miqdoriy analitik usullari XVIII asrda yaratilgan bo'lsa ham, ular XIX asrda fizikaviy kimyoning elektrokimyoviy va termokimyoviy usullar bilan boyidi. Ammo bularning barchasi XX asrda kimyo taraqqiyoti uchun progressiv o'rin egallash imkoniyatini bermadi. XIX asr oxirlarida kimyoviy tadqiqotlarni amalga oshirishda fizika fani o'zining spektral-optik usullarini qo'llab yangi inqilobiy bosqich yaratdi. XX asrdagi kimyo fani keskin yuksalishining asosiy omillaridan biri zamonaviy fizik va fizik-kimyoviy tadqiqot usullarining (UB, IQ, EPR, YaMR spektroskopiyalari, rentgen-spektral, rentgenfaza va rentgenstrukturaviy tahlil, mass-spektrometriya, belgilangan atomlar usuli, aktivatsion tahlil, magnitkimyoviy, nazariy kvant-kimyoviy hisoblashlar) yaratilishidir.

Zamonaviy tadqiqot usullarining kimyoda qo'llanilishi kimyoviy moddalarning aniq tarkibini hisoblash emas, balki juda murakkab tuzilishga ega birikmalarning nozik molekulyar tuzilishini isbotlash, kimyoviy reaksiya jarayoni yo'nalishiga har xil faktorlarning ta'sirini o'rganish imkoniyatini yaratib berdi.

Fizikaviy tadqiqot usullarni nazariy asoslari va ishlatilish imkoniyatlariga qarab quyidagi turkumlarga bo'lish mumkin: optik spektroskopiya, radiospektroskopiya difraksion tahlil usullari, ionizatsion usullar va hokazo.

1.14.1. Moddalarning sindirish ko'rsatkichi va molekulyar refraksiya

Nur optik zichligi kichik bo'lgan muhitdan optik zichligi katta muhitga o'tayotganda uning tezligi o'zgarib nur sinadi, ya'ni refraksiyaga uchraydi. Agar eritmadan o'tadigan nurning ikki muhitni ajratib turuvchi tekislik yuzasiga tushish burchagi-α, sinish burchagi-β deb belgilasak

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \frac{C_1}{C_2} = n \qquad (1)$$

C_1 va C_2 - birinchi va ikkinchi muhitda yorug'lik tezligi, n – Const, sindirish ko'rsatkichi.

Moddalarning sindirish ko'rsatkichi refraktometr yordamida aniqlanadi. Ularning sindirish ko'rsatkichi va zichligi aniqlangach, Lorens-Lorens tenglamasi bo'yicha molekulyar refraksiya K_M hisoblanadi.

$$K_M = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 1)} \times \frac{M}{d} \qquad (2)$$

M-molekulyar massa, d-moddaning zichligi.

Molekulyar yoki solishtirma refraksiya molekuladagi hamma elektronlarning qutblanishini ko'rsatadi. Uning qiymati bosim, harorat va moddaning holatiga bog'liq emas, ya'ni K_M elektronlarning sindirish ko'rsatkichi moddalar tozaligini belgilaydi. Sindirish ko'rsatkichi – n tajriba yo'li bilan aniqlanib, modda formulasi to'g'riligini tekshirish uchun katta yordam beradi. Sindirish ko'rsatkichi n_D bilan belgilanadi va moddaning natriy alangasidagi sariq spektr chizig'i tomoniga qo'yiladi.

Odatda molekulyar refraksiyani aniqlash moddalarning eritmalari uchun oson amalga oshiriladi.

1.14.2. Dipol momentlarini aniqlash

Dipol momentlarini o'lchash molekula konfiguratsiyasi haqida ma'lumot beradi. Eng oddiy misol: suv molekulasidek oddiy efirlar ham sezilarli dipol momentiga ega, bu molekula to'g'ri chiziqli tuzilishga ega emasligini ko'rsatadi:



emas, balki

1.14.3. Elektromagnit to'lqinlar haqida asosiy tushunchalar

Refraksiya hodisasidan ma'lumki, har qanday modda, faqat muayyan tebranish chastotalari to'g'ri kelganda, yorug'lik nuri yoki elektromagnit to'lqinlarni yutadi. Elektromagnit nurlanish yoki yorug'lik ikki xil xossaga ega:

- to'lqinsimon, ya'ni har qanday nur suv betidagi to'lqindek tarqaladi,
- korpuskulyar, ya'ni zarracha xususiyatiga ega.

To'lqin odatda to'lqin uzunligi – λ, to'lqin balandligi – A va uning tarqalish tezligi – C bilan xarakterlanadi. To'lqin uzunligi (λ), tezligi (C) va chastotasi (ν) orasida bog'liqlik mavjud bo'lib, uning matematik ifodasi quyidagicha yoziladi:

$$\lambda = \frac{C}{\nu} \quad (3) \qquad \text{yoki} \qquad C = \lambda\nu \quad (4)$$

Nurlanish va yutilish energiyasi kvantlar bilan belgilanadi:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu, \text{ yoki } h\frac{C}{\lambda} \quad (5)$$

h – Plank doimiysi, $6{,}5 \cdot 10^{-27}$ erg.sek, ν – tebranish chastotasi, birligi Gts yoki s^{-1}, C – yorug'lik tezligi, $30 \cdot 10^{9}$ sm/cek, λ – to'lqin uzunligi, birligi sm, mkm (10^{-6} m), nm (10^{-9} m), A° (10^{-10} m).

Demak, elektromagnit nurlanishlarning energiyasi tebranish chastotalariga to'g'ri va to'lqin uzunligiga teskari proporsional ekan. Nurlanishni matematik ifodalash uchun ba'zan to'lqin sonidan (ν^1) ham foydalaniladi:

$$\nu^1 = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{C\nu}$$

uning birligi – sm^{-1}, ya'ni 1 sm. masofadan o'tgan yorug'lik nurining to'lqinlar soni.

Shunday moslamalar borki, ular yordamida to'lqin uzunliklari va shunga muvofiq kvant energiyalari ham bir xil bo'lgan nurlar olinadi va bu moslamaga ***monoxromator*** deyiladi. Elektromagnit to'lqin nurlanishning yana bir muhim xarakteristik kattaligi ularning ***intensivligidir.*** Bu kattalik ma'lum birlik yuzadan vaqt birligida o'tgan kvantlar soni bilan belgilanadi.

Nurlarning turlari elektromagnit to'lqinlar deb aytiladi va ana shunday monoxromatik nurlar biror modda eritmasiga tushirilsa, uning ma'lum qismi yutilib, eritmadan o'tgan nurning intensivligi kamayadi. Moddalarning eritmasidan o'tgan nurning yutilish intensivligi Buger-Lambert-Ber qonuni bilan aniqlanadi:

$$\lg \frac{I_0}{I} = Ck = D \qquad \text{yoki} \qquad \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = kn \qquad (6)$$

I_0 – eritmaga tushayotgan nur intensivligi, **I** – eritmadan o'tgan nur intensivligi, **C** – yoruglik yo'lidagi nur yutadigan moddaning konsentratsiyasi, **n** – yoruglik yo'lidagi nur yutadigan moddaning mollar soni, **k** – shu modda tabiatiga bog'liq doimiylik, **D** – eritmaning optik zichligi.

Eritmadan o'tgan nur chastotasi oralig'ida nur yutmaydigan (tiniq) erituvchidagi modda eritmasi uchun bu tenglama ko'rinishi quyidagicha o'zgaradi:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon Cl \qquad \text{yoki} \qquad \lg \frac{I_0}{I} = D = \varepsilon \times C \times l \qquad (7)$$

l – eritma qalinligi yoki yorug'lik nuri uzunligi, sm, **C** – modda konsentratsiyasi, mol/ l, ε – ekstinksiya yoki molyar yutilish koeffitsienti, birligi (l/ mol sm).

Ya'ni ekstinksiya koeffitsienti (ε) qalinligi bir santimetrli kyuvetadagi konsentratsiyasi 1 mol/l bo'lgan eritmadan o'tgan nurning yutilish kattaligi bilan ifodalanadi, boshqacha qilib aytganda, agar C = 1 mol va l = 1 sm bo'lsa, eritmaning optik zichligi va ekstinksiya koeffitsienti o'zaro teng bo'ladi:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon = D$$

UB va ko'zga ko'rinadigan spektrlar uchun asosan optik zichlikni (D) qayd qilish qabul qilingan, ammo ayrim hollarda ekstinksiya koeffitsienti – ε yoki uning o'nli logarifmi qiymati–lg ε dan ham foydalaniladi. Bunda spektrning tashqi ko'rinishi ordinata o'qiga qo'yilgan kattalikka mos ravishda o'zgarishi mumkin. Ekstinksiya koeffitsienti kattaligi modda tabiati va yutiladigan nurning to'lqin uzunligiga bog'liq. Yutilish intensivligining birligi sifatida nurning eritmadan o'tish foizi qabul qilingan:

$$\frac{I}{I_0} \times 100$$

IQ spektroskopiyada esa elektromagnit to'lqin yutilishining foizlari hisobga olinadi:

$$\frac{I_0 - I}{I_0} \times 100 \qquad (8)$$

Eritmadagi moddalar yutilish spektrini o'rganish jarayonida Buger-Lambert-Ber qonunidan og'ishlar ham kuzatiladi:

– modda har xil tautomer shakllarda bo'lganda (keto-yenol tautomeriya),

– erigan modda va erituvchi molekulalari bilan o'zaro ta'sirlashganda.

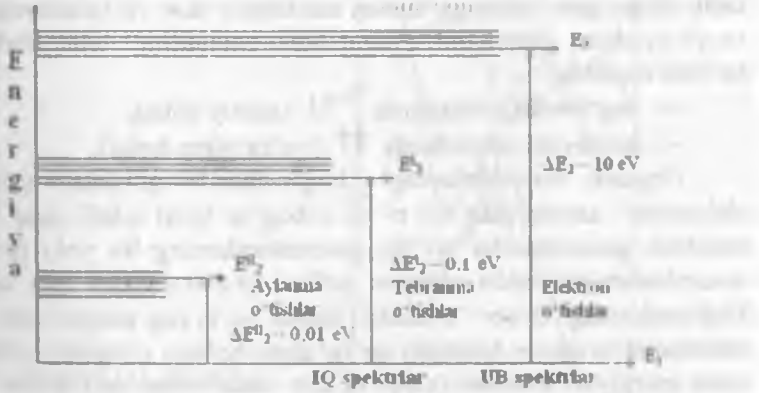
Elektromagnit tebranishlar to'lqin uzunliklari juda katta oraliqni o'z ichiga oladi. Elektromagnit nurlanishning yutilishi modda molekulasidagi ayrim o'zgarishlar bilan belgilanadi, aniqrog'i nurlanishning yutilishi oqibatida uning energetik darajasi yuqoriroq holatga o'tadi. Molekulalarning ichki energiyasi kvantlangan bo'lib, ularga nurlar bilan ta'sir etilganda har qaysi modda ayrim to'lqin uzunlikdagi (chastotadagi) nurni yutadi. Pirovard natijada nurlanish yutilishi, binobarin, molekuladagi ichki energiyaning ortishi faqat kvant nurlanishi bilan moddaning ikki energetik darajasi orasidagi farq to'g'ri kelganda sodir bo'ladi. Demak, moddaga tushirilgan nur ta'sirida uning o'zgarishlari nurning tabiatiga va ayni shu modda tuzilishiga bog'liq.

Ultrabinafsha (UB) va ko'zga ko'rinadigan nurlar ta'sirida molekula va atomlar valent elektronlarining energetik holatlari o'zgaradi, ya'ni ular bir energetik pog'onachadan yuqorisiga o'tadi. Molekulaning energiya yutgandan keyingi bunday holati qo'zg'algan holat deb aytiladi. Odatda UB nurlarning to'lqin uzunligi 120-800 nm atrofida bo'lib, 190 nm.dan quyi to'lqinlar sohasiga uzoq UB spektrlari yoki vakuum sohasi deyiladi. Amalda moddalarning UB spektrlari yaqin UB va ko'rish sohasi (200-800 nm) oralig'ida olinadi. Infraqizil (IQ) nurlar ta'sir ettirilganda, yutilgan energiya molekuladagi atomlar orasidagi bog'lar uzunligining va atomlar orasidagi valent burchaklarining o'zgarishiga olib keladi. Ba'zan IQ spektroskopik usul tebranma spektrlar usuli ham deyiladi.

1.14.4. UB spektroskopiya

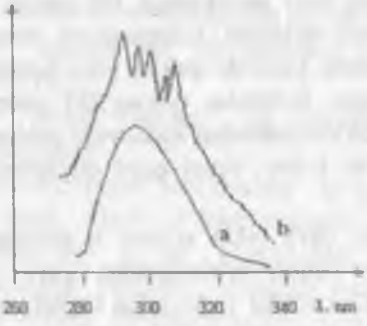
Organik modda molekulalari ultrabinafsha va ko'zga ko'rinadigan sohada elektromagnit to'lqinlarni yutganda energiya elektronlarni quyi energetik pog'onadan yuqori energetik darajaga ko'tarish uchun sarflanadi. Bu energiya miqdor jihatdan elektronlarni aylanma, tebranma va qo'zg'algan holatga o'tkazish uchun sarflanadigan energiyadan katta ekanligi ma'lum. Shuning uchun ham molekulaga UB nurlar ta'sir ettirilganda elektronning har uchala: aylanma, tebranma va energetik darajalari o'zgaradi. Elektronlarning yutilish spektri yoki boshqacha, UB spektroskopiyada elektromagnit to'lqinlar (yorug'lik) energiyasi ta'sirida elektronlarning bog'lovchi orbitallardan ajratuvchi orbitallarga o'tishi kuzatiladi. Molekulaning bu holati, ilgari qayd qilganimizdek, qo'zg'algan holat deyiladi.

Elektronlar yorug'lik kvanti (hv) bilan o'zaro ta'sirlashganda energiyani yutib, egallab turgan yuqori orbitallaridan quyi vakant orbitallarga ham o'tishi mumkin. Elektronlar yadro bilan kuchli tortishib turganligi sababli ularni qo'zg'atish uchun katta energiyaga ega bo'lgan nur (λ=120-800 nm) bilan ta'sir ettirishimiz lozim. Bunda aylanma va tebranma spektrlar ham kuzatiladi, bu yutilish cho'qqilariga UB spektrlarining nozik strukturasi deyiladi. Nozik strukturalar UB spektrlar talqinini qiyinlashtiradi, shuning uchun modda spektrlari eritmada olinadi (13, 14-rasmlar).



13-rasm. Organik moddaga yorug'lik nuri energiyasining ta'siri natijasidagi aylanma, tebranma va elektron o'tishlar.

Barcha organik moddalar optik spektroskopiyaning UB sohasida yutilish spektriga ega. Uzoq UB va uning vakuumli sohasida (λ = 120-190 nm) havoning tarkibidagi kislorod va azot molekulalari ham yutilish spektrlariga egadir, shuning uchun bu sohada spektr olish uchun mutaxassislar ancha murakkab uskunali spektroskoplarni (vakuum-moslamalari bilan jihozlangan) tavsiya qiladilar. Bu usulning qulayligi shundaki, tadqiqot uchun bor-yo'g'i 0,1 mg modda kerak bo'ladi.



4-rasm. Sirka aldegidining spirtdagi (a) va gaz faza dagi (b) UB spektrlari (eritmadagi modda spektrida nozik strukturalar kuzatilmaydi).

Bizga ma'lumki, atom va molekulalarda elektronlar faqat muayyan energetik qiymatli orbitallardagina joylashganlar. Atom orbitallarining energiya darajasi ma'lum tartibdagi kvant sonlari yig'indisi bilan ifodalanadi. Organik moddalar molekulalaridagi molekulyar orbitallari atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyasi deb qabul qilingan. Bundan kelib chiqadigan xulosaga binoan elektronlar ikki xil holatlarda (asosiy va qo'zg'algan, odatda qo'zg'algan holat yulduzcha * bilan ifodalanadi) bo'lishi mumkin:

— bog'lovchi orbitallarda ↑↓ (asosiy holat),

— ajratuvchi orbitallarda ↑↑ (qo'zg'algan holat).

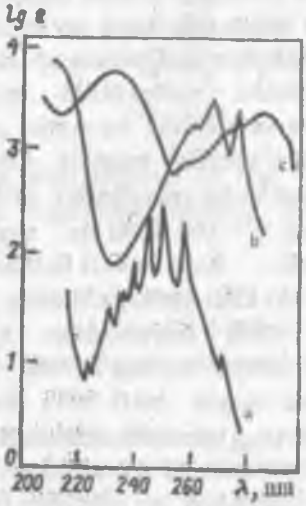
Organik molekulalardagi bog' hosil qilishda qatnashgan elektronlar asosan ikki xil: σ- va π-bog'lar hosil qiladi, agar ularning tarkibida geteroatomlar bo'lsa, geteroatomlarning bir yoki bir nechta umumlashmagan erkin elektron juftlari (n-elektronlar) ham uchraydi. Elektronlarning $\sigma \rightarrow \sigma^*$ o'tishlari uchun, ya'ni eng mustahkam σ-bog' elektronlarini asosiy holatdan qo'zg'algan holatga o'tkazish uchun juda katta energiyali kvantlar (qisqa to'lqin uzunlikdagi nur) lozim bo'ladi, $n \rightarrow \sigma^*$ va $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishlari uchun kichikroq energiyaga ega bo'lgan (yoki kattaroq to'lqin uzunlikdagi) nurlar ham kifoyadir. Erkin

n-elektronlarning energetik darajasi π-energetik darajadan yuqori, shuning uchun $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron ko'chishdan ko'ra $n \rightarrow \sigma^*$ elektron o'tishlari oson amalga oshadi. UB spektrlarini yozib oluvchi spektroskoplarning ishchi diapazoni asosan $n \rightarrow \sigma^*$ va $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishlarini belgilovchi to'lqin uzunlikdagi nurlarni yutishga moslashtirilgan. Organik moddalar asosan 200 nm.dan 1000 nm.gacha sohada yutilish maksimumlariga ega. Yutilish maksimumlarini belgilovchi bu xildagi guruhlarga xromoforlar deyiladi.

Yutilish egri chizig'ining shakli va intensivligi xromofor guruhlar soni, ularning molekuladagi holati va o'rinbosarlarga bog'liq. Molekulada qo'sh bog'lar sonining ortib borishi yutilish maksimumini to'lqin uzunligi ortib borish tartibida o'zgartiradi va ularning intensivligini ham oshiradi:

$CH_2=CH_2$	$H_2C=CH-CH=CH_2$	$H_2C=CH-CH=CH-CH=CH_2$
λ_{max}=185 nm	λ_{max} = 217 nm	λ_{max} = 265 nm
ε = 10 000	ε = 21 000	ε = 34 600

Alifatik uglevodorodlar yutilish spektriga nisbatan benzol va uning hosilalari butunlay boshqacha shakldagi spektrlar namoyish qiladi. Bunday halqalarga geteroatomning kiritilishi oqibatida spektrning chiziqli ko'rinishi soddalashadi (15-rasm).



15-rasm. Benzol (a), fenol (b) va anilinning (c) UB spektrlari.

1.14.5. IQ spektroskopiya

Optik spektroskopiyaning ikkinchi eng ko'p tarqalgan turi infraqizil (IQ) spektroskopiyadir. Bu usul moddalarning tuzilishini o'rganishda eng kerakli ma'lumotlarni beradigan fizik usullardan biri hisoblanadi. Moddaning gaz, suyuq va qattiq agregat holatida ham IQ spektrlarini olish mumkin. Har qanday moddaga ma'lum kvant energiyali (hv) nur ta'sir ettirilganda uning ichki energiyasi ortib, aylanma, tebranma harakatlari va valent elektronlarining energiyalarini oshiradi. Aylanma va tebranma harakatlar molekulaning normal harakati bo'lib, uning kinetik energiyasini oshiradi. Faqat nurlar energiyasi (E=hv) elektronlar kvant pog'onalariga o'tish energiyasiga (ΔE) mos kelsa, energiya yutiladi va spektr kuzatiladi. IQ-spektroskopiyasi ingliz olimi U. Gershel tomonidan 1800-yilda kashf qilindi. Taxminan yuz yildan keyin amerikalik olim Koblens IQ spektroskopiyaga bag'ishlangan monografiya chop etib, moddalarning tuzilishi va ularning spektrlari orasidagi bog'lanishni bayon qildi. Atomlarning tebranishi bilan bog'liq ilmiy ishlar olib borilgan, ammo olingan natijalarning amalda qo'llanilishiga hech kim e'tibor bermagan edi. IQ spektroskopiyani amalda qo'llanishi ikkinchi jahon urushi yillari davrida kimyo sanoati uchun har xil rezina mahsulotlari, neftdan olinadigan moddalar sifatini tekshirishda, antibiotiklardan – penitsillin tuzilishini aniqlashda keng qo'llanildi. Hozirgi davrda bu usul boshqa fizikaviy tadqiqot usullarining ajralmas bir qismi bo'lib qoldi.

Ma'lumki, molekulada atomlar kimyoviy bog'lar orqali bog'langan va ularning harakatini prujina orqali bog'langan sharchalar harakatiga o'xshatish mumkin. Odatda molekula tebranishlarini qayd qilish uchun kvant energiyalari to'lqin uzunligi λ = 1-15 mkm yoki to'lqin soni ν^{1}= 400-4000 sm^{-1} oralig'ida bo'lgan nurlar energiyalariga mos tushadi. Ko'p atomli molekuladagi tebranish-larning matematik modelini ikki katta guruhga ajratish mumkin:

*1. **Valent tebranishlar.*** Molekuladagi normal tebranishlar natijasida kimyoviy bog'larning uzunligi o'zgaradi va bu xildagi tebranishlar ν(nyu) harfi bilan ifodalanadi. Ular simmetrik (ν_s) yoki asimmetrik (ν_{as}) tebranish chastotalariga bo'linadi.

*2. **Deformatsion tebranishlar.*** Modda molekulasidagi tebranishlar oqibatida valent bog'lari orasidagi burchaklar o'zgarganda deformatsion

tebranishlar qayd etiladi [molekuladagi deformatsion tebranishlar bir tekislikda sodir bo'lsa δ (delta) va bu tebranishlar bir tekislik chegarasidan chiqsa π (pi) harflari bilan belgilanadi].

Agar molekuladagi atomlar soni n ta bo'lsa, uning umumiy tebranishlar soni 3n+6 ga tengligi isbotlangan Bu tebranishlardan n–1 soni valent tebranishlari (ya'ni molekuladagi atom yadrolarining bog' chiziqlari bo'ylab tebranishlaridir: ν_{C-C}, $\nu_{C=O}$, ν_{C-N}, $\nu_{C\equiv N}$ va hokazo)ga to'g'ri keladi.



m_1 m_2 m m m_1 m_2 m_2 m_1

Garmonik tebranish taxminan quyidagi mexanik formula bilan ifodalanadi:

$$\nu = \frac{1}{2}\pi = \sqrt{\frac{F}{m_r}} \qquad (9)$$

F – bog' mustahkamligini ifodalovchi kuch doimiysi yoki boshlang'ich holatga qaytaruvchi kuch,

$\mathbf{m_r}$ – atomlarning keltirilgan massasi, ya'ni ayrim massalarning o'rtacha miqdori

$$m_r = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad \text{yoki} \quad m_r = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} \qquad (10)$$

Valent tebranishlari chastotasi atom massasi va bog' energiyasi bilan xarakterlanadi. Molekuladagi atomlarning massasi oshgan sari valent tebranish chastotalari pasayadi:

$$\nu_{C-C} \approx 1000\ sm^{-1} \qquad \nu_{C-H} \approx 2950\text{-}3000\ sm^{-1}$$

Bog'larning karraligi ortganda ham ularning tebranish chastotasi ortadi:

$\nu_{C-C} \approx 1000\ sm^{-1}$ $\nu_{C-N} \approx 1050\ sm^{-1}$ $\nu_{C-O} \approx 1100\ sm^{-1}$

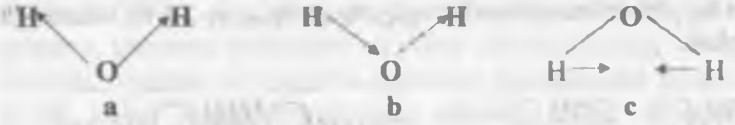
$\nu_{C=C} \approx 1600\ sm^{-1}$ $\nu_{C=N} \approx 1650\ sm^{-1}$ $\nu_{C=O} \approx 1700\ sm^{-1}$

$\nu_{C\equiv C} \approx 2200\ sm^{-1}$ $\nu_{C\equiv N} \approx 2250\ sm^{-1}$

IQ spektrlarida valent tebranishlarini kuzatish uchun ikkita tanlash qoidasi bor:

1. IQ-nurlanish energiyasini yutilishi uchun molekula tebranish paytida o'zining dipol momentini o'zgartirishi lozim.

2. Nurlanishning yutilishi paytida faqat $\Delta v = +1$ qiymatga teng energetik o'tishlar sodir bo'ladi.



a – OH guruhining simmetrik valent tebranishi (ν_s=3655 sm^{-1}), **b** – OH guruhining asimmetrik valent tebranishi (ν_{as}=3765 sm^{-1}), **c** – suvdagi O–H bog'larining deformatsion tebranishi (δ = 1600 sm^{-1}).

2-jadval.

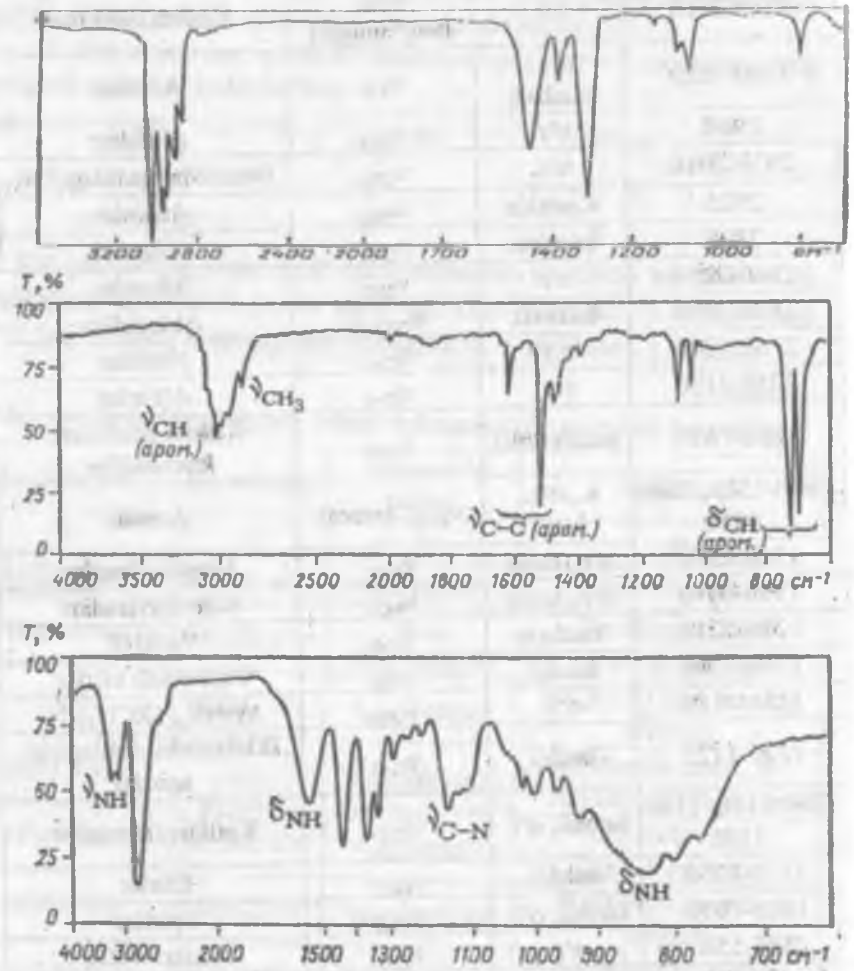
IQ spektrlaridagi asosiy valent tebranish chastotalari (ν, sm^{-1}).

Chastota, sm^{-1}	Intensivligi	Tebranish tabiati	Moddalar
1	2	3	4
3620-3600	kuchli, o'r.	ν_{OH}, (erkin)	Spirt eritmalari
3600-3500	kuchli, o'r.	ν_{OH}, (bog'langan)	Spirtdagi ichki molekulyar bog'
3500	kuchli, o'r.	ν_{NH2}, (erkin)	Birlamchi amidlarning eritmasi
3400-3350	o'r.	ν_{NH}, (erkin)	Ikkilamchi amin, N-almashingan amidlar
3550-3520	kuchli, o'r.	ν_{OH}, (erkin)	Kislotalarning suyultir.eritmasi
3500-3400	kuchli, o'r.	ν_{NH2}, (erkin)	Birlamchi aminlar, amidlar
3400	kuchli	ν_{NH2}, (erkin)	Amidlarning suyul. eritmalari
3330-3260	o'r.	$\nu_{RC\equiv CH}$	Bir almashingan atsetilenlar
3300-3280	o'r.	ν_{NH}, (bog'langan)	N-monoalmashingan amidlar

2-jadval davomi

1	2	3	4
3200-2500	o'r.	ν_{OH}, (bog'langan)	Kislota dimerlari
3100-3020	o'r., kuchsiz	ν_{CH}	Arenlar
2960	o'r.	ν_{CH3}	Alkenlar
2930-2910	o'r.	ν_{CH3}	Benzol halqasidagi CH_3
2925	Kuchsiz	ν_{CH2}	Alkanlar
2890	kuchsiz	ν_{C-H}	Alkanlar
2860-2850	o'r.	ν_{CH2}	Alkanlar
2830-2695	kuchsiz	$\nu_{C(O)-H}$	Aldegidlar
2260-2240	o'r.	$\nu_{C\equiv N}$	Nitrillar
2250-2100	o'r.	$\nu_{C\equiv C}$	Alkinlar
1850-1650	juda kuchli	$\nu_{C=O}$	Kislota hosilalari, karbonillar
1600-1585, 1500-1400	k., o'r., k-siz	ν_{C-C}, (arom)	Arenlar
1580-1550	o'r., k-siz	ν_{NO2}	Nitrobirikmalar
1390-1370	o'r., k-siz	ν_{NO2}	Nitrobirikmalar
1280-1230	kuchsiz	ν_{C-N}	ArNHR
1280-1200	kuchli	ν_{COC}	Murakkab efirlar
1250-1180	o'r.	ν_{C-N}	$ArNR_2$, $(RCH_2)_3N$
1220-1125	kuchli	ν_{C-O}	Ikkilamchi, uchlamchi spirtlar
1200-1160, 1145-1105	kuchli, o'r.	ν_{C-O}	Ketallar, atsetallar
1150-1050	kuchli	ν_{COC}	Efirlar
1085-1050	kuchli, o'r.	ν_{C-O}	Spirtlar
850-550	o'r.	ν_{C-Cl}	Alkilxloridlar
700-500	o'r.	ν_{C-Br}	Alkilbromidlar
600-500	o'r.	ν_{C-I}	Alkiliodidlar
Izoh: o'r. – o'rtacha kuchli intensivlik, k-siz – kuchsiz intensivlik, jadvalni soddalashtirish uchun deformatsion tebranish chastotalari keltirilmadi.			

Namuna sifatida bir necha organik moddalarning IQ spektrlarini keltiramiz:



16- rasm. 3-geksinning – (a), toluolning – (b), ikkilamchi butilaminning – (c), IQ spektrlari.

1.14.6. Mass-spektrometriya

Kimyoviy elementlar atom massalarining kasr sonlar bilan ifodalanish sabablarini bilasizmi? 1910-yilda ingliz olimi F. Soddi massasi farq qiluvchi har xil atomlar mavjudligini taxmin etdi. Bizga ma'lumki, bular izotoplar deb aytiladi. Bu gipotezaning isbotlash uchun ingliz fizigi F. Aston elektr va magnit maydonida neon elementining atom massalarini aniqlab, 20 va 22 atom massali izotoplar borligini isbotladi. Aston elementlarning atom massasini o'lchashda ular parchalanganda hosil bo'ladigan ionlarning magnit maydonida og'ishini o'lchaydigan asbob mass-spektrometr yordamidan foydalandi.

Barcha moddalar qatori organik moddalarni mass-spektrometriya usulida o'rganish 1950-yillar o'rtalarida boshlanib, uning asosiy tadbig'i 1960-yillarda to'la shakllandi. Mass-spektrometriya spektroskopik tadqiqot usuli emas, optik spektroskopiyada modda nurlanishi to'xtatilgandan keyin shu molekula boshlang'ich holatiga o'zgarmasdan qaytadi. Ammo mass-spektrometriyada molekula qo'zg'aladi va molekulyar ionlarga parchalanadi, o'z-o'zidan tushunarliki, bu parchalangan ion bo'laklaridan boshlang'ich molekulaning qayta hosil bo'lishi mumkin emas.

Mass-spektrometriya usulining boshqa usullardan farqi shundaki, bu usulda tadqiqot olib borish uchun o'rganiladigan modda namunasi juda kam miqdorda (pikogramm, ya'ni 10^{-12} g) kerak bo'ladi. Ayniqsa, biologik faol moddalar, dorivor moddalar, gormonal preparatlarni aniqlash uchun ko'p modda sarflab bo'lmaydi, chunki ularni ajratib olishning o'zi juda mushkul. Mass-spektrometrik usullar bilan moddalarni o'rganish, ayniqsa, quyidagi sohalarda juda qo'l keldi: tabiiy gazlar, havo, sanoat chiqindilari, yonish natijasida hosil bo'lgan gazlar, aerozollar.

Mass-spektrometriya yordamida birinchi marta DDT ning o'ttizga yaqin metabolitlar hosil qilishi aniqlangan. Mass-spektrometriyada molekulada bo'ladigan ionlanish va dissotsilanish hodisalari elektronlar, fotonlar oqimi va kuchli elektr maydoni ta'sirida ro'y beradi.

Ionlanish hodisasi

Modda molekulasi elektronlar bilan to'qnashganda ionlarning parchalanishi boshlanadi. Elektronlarning energiyasi E=100 ev, ularning tezligi V= $5,9*10^6$ m/sek bo'lib, molekula bilan elektronning

to'qnashish vaqti taxminan 10^{-7} sekundga teng bo'ladi. Katta energiyali elektronlar oqimi modda molekulasining elektron qavatiga ta'sir etib, uni qo'zg'algan holatga o'tkazadi. Bu jarayon quyidagicha ifodalanadi:

$$\tau = \frac{h}{\varepsilon} \qquad (11)$$

h – Plank doimiysi, ε – qo'zg'algan holat energiyasi.

Oddiy tadqiqot ishlarini amalga oshiruvchi mass-spektrometrlarning ishchi energiyasi **E= 15 eV**, to'qnashuv vaqti $\tau = 4 \cdot 0^{-17}$ **sek.**

Atom yoki molekula ionlantiruvchi elektronlar bilan to'qnashganda elektronlar ma'lum miqdor (ΔE) energiyasini yo'qotadi, molekulalar esa qo'zg'algan holatga o'tadi. Energiyaning saqlanish qonuniga ko'ra:

$$E_0 = E_1 + \Delta E_0 \quad \text{yoki} \quad E_0 = I + E_2 + E \qquad (12)$$

E – ta'sir etayotgan elektronning energiyasi, ΔE – elektronning yo'qotgan energiyasi, E_1 – tarqalgan elektronning energiyasi, I – ionlanish energiyasi, E_2 – molekuladan ajralib chiqqan elektronning energiyasi, E +I – ko'pincha ionlanish potensiali deyiladi, ya'ni molekulyar ion hosil bo'lish energiyasining eng kichik miqdori.

Tajriba yo'li bilan aniqlanadigan moddalarni mass-spektrometrlarga kiritish usullari:

1. Sovuq holda kiritish, bu usul gazlar uchun qo'llaniladi va xona haroratida amalga oshiriladi ($P = 10^{-12}$ mm. simob ustuni),
2. Issiq holda namunalarni kiritish (harorat 300°C),
3. To'g'ridan-to'g'ri namunani kiritish ($P = 10^{-6}$ mm. simob ustuni), keyin sekinlik bilan isitish. Bu usulda molekulyar massasi M = 2000 gacha bo'lgan birikmalarni o'rganish mumkin.
4. Xromatograf yordamida kiritish.

Zamonaviy mass-spektrometrlarida yadro massalarining o'n milliondan bir atom birligigacha aniqlikda o'lchash mumkin.

Demak, mass-spektrometriya gaz holidagi moddaning kuchli vakuum ($P=10^{-7}$-10^{-9} mm simob ustuni)da elektronlar oqimi bilan bombardimon qilib parchalash va hosil bo'lgan ion "bo'lak"larini tahlil qilishga asoslangan.

Fragmentli ionlar

Molekulyar ionlar dissotsilanganda doimo fragmentli ionlar hosil bo'ladi. Neytral molekuladan parchalanganda hosil bo'lgan molekulyar ion kation-radikal bo'lib, undan keyin hosil bo'lgan bo'lak ionlar yoki kation, yoki kation-radikal bo'lishi, molekulyar iondan ajralib chiqayotgan zarracha m^0 radikal yoki neytral molekula bo'lishi mumkin:

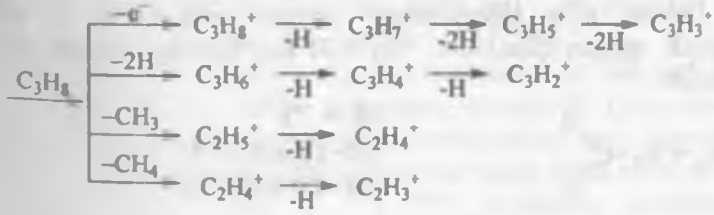
$$M \xrightarrow{-e} M^+ \longrightarrow A^+ + m^0$$

Agar hosil bo'lgan A^+ ionning ichki energiyasi yetarli bo'lsa, u o'z navbatida parchalanadi va turli xildagi ion fragmentlarini hosil qiladi:

$$M^+ \xrightarrow{-m_0} A^0 \xrightarrow{-m_0 a} C^+ \xrightarrow{-m_0 s} \text{va hokazo}$$

Mass-spektrometriyada bunday ketma-ketlikdagi parchalanishni o'rganish fragmentlarni hosil bo'lish yo'llari deyiladi. Molekulyar ionlar va istalgan bo'lakli ionlar (A^+, B^+, C^+...) bir necha yo'nalishlar bo'yicha parchalanishi mumkin. Bir yo'nalish bo'yicha fragmentlarning hosil bo'lish chegarasi molekulyar kationning dastlabki ichki energiyasiga bog'liq bo'lib, ionning hosil bo'lishi va spektrlarda yozib olish vaqti bilan belgilanadi.

Mass-spektrometriyada neytral molekula o'rganilmaydi, shuning uchun ham mass-spektrlarni tahlil qilishda eng avval qaysi bog' uzilishini va qaysi fragment musbat zaryadni o'zida saqlab qolishini bilishimiz kerak. Ionlanish jarayonida barcha bog'lar ham zaiflashadi, bunda bir bog' boshqasiga nisbatan ozmi-ko'pmi, har xil darajada kuchsizlanishi mumkin. Ionlarning parchalanishi bosqichma-bosqich ro'y beradi. Ular asosan boshlang'ich bo'lakli ionlardan dissotsilanishi natijasida hosil bo'ladi:



Odatda mass-spektrometrdagi elektronlarning energiyasi 50-70 eV atrofida bo'ladi. Bombardimon qilayotgan elektronlar ta'sirida modda

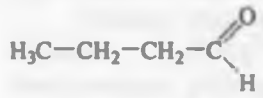
molekulasidan bitta elektron ajraladi, natijada molekulyar-ion deb ataluvchi kation (M^+) hosil bo'ladi:

$$\underset{\text{organik modda}}{M} + \underset{\text{elektron}}{e^-} \longrightarrow \underset{\text{molekulyar ion}}{M^+} + 2e^-$$

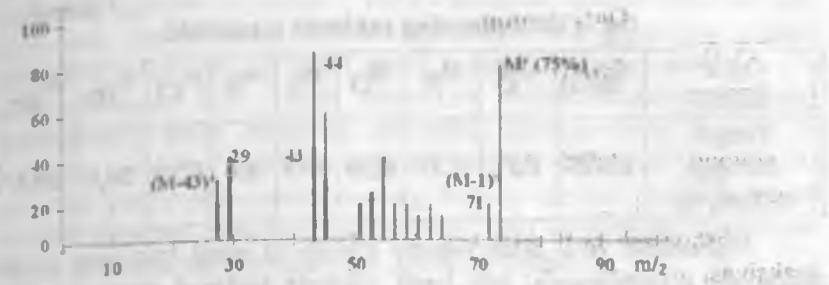
So'ngra molekulyar ion qisman yoki to'liq parchalanadi. Hosil bo'lgan ionlar asosan musbat bir zaryadlidir. Modda bombardimon qilinishidan avval bug' holatiga o'tkaziladi. Harorat ta'sirida modda molekulasi barqaror bo'lishi va parchalanmasligi lozim. Aks holda ular o'rniga yuqori termik ta'sirga chidaydigan hosilalari olinadi. Hosil bo'lgan ionlar massasiga qarab tashqi magnit maydoni ta'sirida ajraladi, chunki har qanday zaryadlangan zarra magnit maydonida o'zining harakat yo'nalishi (trayektoriyasi)ga ega. Oqimdagi barcha molekulyar-ionlarga o'rtacha bir xil energiya ta'sir etgani uchun ionlarning magnit maydonidagi og'ishida uning massasi muhim rol o'ynaydi.

Mass-spektrlardagi har bir signal (cho'qqi) muayyan (m/z) ionga mos keladi. Qaysi ionning miqdori ko'p bo'lsa, unga muvofiq keladigan signal shuncha intensiv bo'ladi. Nisbiy intensivlikni ordinata (y) o'qiga, massa sonlarini abssissa (x) o'qiga qo'yib, mass-spektrning grafik tasviri olinadi. Bunda eng baland cho'qqi 100 % deb hisoblanadi. Bu fikrimiz tushunarli bo'lishi uchun moy aldegidining mass-spektrini (12-rasm) tahlil qilamiz:

Spektr tahlil qilinganda, m/z = 44 (100 %) signal eng intensiv, ikkinchi m/z = 29 (M-43) signalning intensivligi 55 % ekanligi rasmdan ma'lum bo'ladi. Uchinchi intensiv signallardan biri m/z = 72 (M^+) ga mos kelib, uning miqdori 75% ga to'g'ri kelishi ko'rinib turibdi. Demak, moy aldegidining umumiy miqdoridan 75 foizi o'zgarmaydi, qolgan qismi C-C va C-H bog'larining uzilishi bilan parchalanadi.



M = 72
$(M-1)^+$ m/z = 71
$(M-43)^+$ m/z = 29



12-rasm. Moy aldegidining mass-spektri.

Ba'zan mass-spektrlarda M+1 va M+2 kabi ionlarga tegishli signallar ham qayd etiladi. Benzolning mass-spektrida m/z = 78 (M^+) signali bilan birga m/z = 79 $(M+1)^+$ va hattoki m/z = 80 $(M+2)^+$ signallari ham kuzatiladi. Bu holat benzol tarkibida ^{13}C yoki **D** izotoplari borligi bilan izohlanadi. Og'ir izotoplarning miqdoriga mos ravishda signallarning intensivligi katta yoki kichik bo'ladi. Molekuladagi og'ir izotoplarning miqdori uning tabiatda tarqalganligi bilan mos tushadi.

2-jadval yordamida signallar intensivligining foizlarini aniqlab, izotoplar signallarini ajratish mumkin. Benzolning mass-spektridagi m/z = 78 (M^-) signali 100 %, m/z = 79 $(M+1)^+$ ga tegishli signal 6,58 % va m/z = 80 $(M+2)^+$ signali 0,18 % gacha qayd qilinadi. Bu signallarning m/z = 78 (M^+) qismi C_6H_6-benzolga taalluqli bo'lsa, m/z = 79$(M+1)^+$ signali $^{13}CC_5H_6^+$ yoki $C_6H_5D^+$ birikmasiga tegishlidir, m/z = 80 $(M+2)^+$ signali esa $^{13}C_2C_4H_6^+$ yoki $C_6H_4D_2^+$ kabi molekulalar borligini bildiradi.

Demak, o'rganiladigan modda tarkibidagi elementlardan birining tabiatda uchraydigan barqaror izotopi bo'lsa, shu izotoplarga mos keluvchi fragmentdan hamisha birdan ortiq signal qayd etiladi. CH_3–Br spektrida intensivligi bir xil bo'lgan ikkita m/z = 94 va m/z = 96 kabi signallar qayd etiladi. Bu signallar $(CH_3{}^{79}Br)^+$ va $(CH_3{}^{81}Br)^+$ molekulyar ionlarga tegishli ekanligi 3-jadvaldan ko'rinib turibdi.

Mass-spektrlar olishda izotoplarni almashtirish (nishonlash) yo'li bilan ham ishlanadi. Ko'p hollarda molekulaning qaysi qismidan ayni signal intensivligiga muvofiq keluvchi bo'lagini bilish maqsadida ayrim izotoplar [^2H yoki (D), ^{13}C, ^{33}S, ^{34}S] molekula tarkibiga aynan kiritiladi. Bu ishlar natijasida spektrdagi m_1 ionga muvofiq keluvchi signal bir birlik miqdorida o'ngga siljigan bo'lsa [ya'ni $(m_1-H)+D$], qilingan taxminning to'g'riligi tajriba yordamida tasdiqlanadi.

3-jadval

Og'ir izotoplarning tabiatda tarqalishi

Og'ir izotop	$^{2}H(D)$	^{13}C	^{15}N	^{18}O	^{33}S	^{34}S	^{37}Cl	^{79}Br	^{81}Br
Yengil izotopga nisbati, %	0,015	1,11	0,37	0,20	0,78	4,4	32,5	50,5	49,5

Nishonlash yo'li bilan benzoy kislota va metil spirtining o'zaro reaksiyasi o'rganilganda, efir hosil qiluvchi kislorod atomi metanol molekulasiga tegishli ekanligi va suv hosil qilishda benzoy kislotaning karboksilidan OH-guruhining ajralishi aniqlangan:

$$C_6H_5C(O)–OH + CH_3–{}^{18}OH \longrightarrow C_6H_5C(O)–{}^{18}OCH_3 + H_2O$$

1.14.7. YaMR spektroskopiya

YaMR spektroskopiyasi diamagnit zarrachalar, kompleks va organik birikmalarning tadqiqotini amalga oshirish imkoniyatini beruvchi, jadal rivojlanib borayotgan zamonaviy yuqori samarali fizik-kimyoviy tadqiqot usullaridan biridir. YaMR hodisasi 1945-yilda nazariy fizika asoslari bilan shug'ullanuvchi Parsell va Blox rahbarligidagi ikki guruh AQSh olimlari va ingliz olimi Rollin tomonidan tajriba paytida kashf qilingan. Ammo uning kimyo fani uchun naqadar ahamiyatli ekanligi 1949-1951-yillar davomida to'la anglandi. 1960-yillardan boshlab YaMR kimyoviy moddalarni o'rganuvchi asosiy fizik usullarning biriga aylandi. YaMR spektroskopik usul bilan xossalari tadqiqot qilinadigan modda atomlarining yadrosi magnit xususiyatiga ega bo'lishi kerak, ya'ni yadro spini noldan farq qilishi ($I \neq 0$) lozim. Spin deganda o'z magnit maydoniga ega bo'lgan, harakatdagi zaryadli zarrachani tushunamiz.

YaMR spektroskopiyasi radioto'lqinlarning yutilishiga asoslangan. Uning yordamida bir xil magnit xossali yadrolarning turli kimyoviy qurshovlarda har xil chastotalardagi radio to'lqinlarini yutib, signallar berishi qayd qilinadi. Oqibatda kimyoviy jihatdan ekvivalent, ammo fazoviy va magnit qurshovi turlicha bo'lgan noekvivalent yadrolarning signallari molekula tarkibidagi boshqa magnit xususiyatli yadrolar soni va tabiatiga muvofiq o'ta nozik strukturani hosil qiladi. Ya'ni molekuladagi yadrolarning o'zaro bevosita va bilvosita spin-spin ta'siri

oqibatida signallar yig'indisi – YaMR spektrlari olinadi. Hosil bo'lgan spektrdagi signallarning intensivligi (signal cho'qqilarining yuzasi) molekula tarkibidagi har qaysi guruh magnitli yadrolari soniga to'g'ri proporsionaldir. Bu natija murakkab aralashmalarning (reaksiya mahsulotlari, oraliq moddalar, izomerlar, konfiguratsion shakllar va hokazo) miqdoriy tarkibini aniqlash uchun imkoniyat beradi. Bu spektrlar yordamida molekulalarning fazoviy tuzilishi, organik modda molekulalarining reaksiya jarayonidagi yoki eritmadagi dinamikasi haqidagi muhim ma'lumotlar ham hisoblab topiladi.

YaMR spektroskopiyasi molekulalararo o'zaro ta'sir va molekulyar dinamika, vodorod bog'lari, kompleks hosil bo'lish bosqichlari, suyuq kristallar va mitsellyar sistemalar tuzilishini aniqlash va o'rganishda muvaffaqiyat bilan qo'llanilmoqda. YaMR usulining dastlabki yutug'i vodorod yadrosi (^1H) spektrlarini statsionar holatda qayd qilish bilan belgilanadi va bu jarayon odatda svip-spektroskopik usul deyiladi. Organik molekulalar tarkibidagi boshqa magnitli yadrolarga nisbatan vodorod izotopining (^1H) yadrosi – proton tabiatda juda katta miqdorda (99,98 %) bo'lib, ular kuchli intensivlikdagi signallar beradi. Shuning uchun vodorod yadrosining spektrlari YaMR spektroskopiyasining xususiy holi va boshqa magnitli yadrolar spektridan farqli ravishda PMR (proton magnit rezonans) spektri deb yuritiladi.

1980-yillar davomida yuqori mukammallikdagi YaMR spektroskopiyasining yuksak rivojlanishi organik moddalar tarkibidagi asosiy element bo'lgan uglerod izotopining (^{13}C) yadrosi spektrlarini olish bilan xarakterlanadi.

Yadrolarning magnit xususiyatlari

Ko'p yadrolar magnit xossalariga egadir, ya'ni ular magnit maydonida o'zini kuchsiz magnit zarrachalaridek tutadi. Ko'z oldimizga yadroni sharsimon model sifatida tasavvur qilib, undagi musbat zaryad shu sferik hajmda bir tekis tarqalgan deb faraz qilaylik. Bilamizki, har qanday yadro o'z o'qi atrofida aylanadi. Zaryadlangan zarracha aylanishi oqibatida uning atrofidagi orbitasiga mos elektr toki paydo bo'lib, elektromagnit maydon hosil qiladi. Demak, atom tuzilishi haqidagi kimyoviy planetar model tushunchasiga ko'ra aylanayotgan zarracha o'zining burchak momentiga (harakat miqdori momenti) ega. Burchak momenti qiymati hv birligida kvantlangan bo'ladi:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \qquad (13)$$

Burchak momenti maksimal qiymati yadro spini bilan belgilanadi:

$$P = I \cdot \hbar = \frac{I \cdot h}{2\pi} \qquad (14)$$

I – butun yoki kasr son bo'lishi mumkin. Yadro spin kvant soni (I) yoki soddaroq qilib aytsak, yadro spini tushunchasi (elektron spini tushunchasi kabi) qabul qilingan. Yadro spini qiymati shu yadro atomining tartib raqami (n), uning massa soni (M) – yadrodagi protonlar va neytronlar soni yig'indisi bilan belgilanadi. Tabiatda eng ko'p tarqalgan izotoplar ($^{12}_{6}C$, $^{16}_{8}O$, $^{32}_{16}S$) juft son tartib raqami va massa soniga ega (I nolga teng yoki undan katta)ligi uchun ularning magnit xususiyatlari yo'q va YaMR spektroskopiyasi bilan o'rganib bo'lmaydi. Toq massa soni va toq tartib raqamli yadrolarning spin kvant qiymati kasr sonlarga muvofiq keladi: I=1/2 ($^{1}_{1}H$, $^{19}_{9}F$, $^{13}_{6}C$, $^{31}_{15}P$); I=3/2 ($^{11}_{5}B$, $^{35}_{17}Cl$).

Bundan keyin faqat $I \neq 0$, yanada aniqrog'i I = 1/2 spinli yadrolarni o'rganishga e'tibor qilamiz, chunki ular magnit dipol momentiga (soddaroq qilib aytsak, magnit momentiga) egadir. Yuqoridagi soddalashtirilgan oddiy tushunchalardan spini I≠0 bo'lgan yadrolar magnit momentiga ega bo'lishini aniqladik. Bu mitti magnitchalarning yadro magnit momenti vektori - va burchak momenti vektori - o'zaro kolleniardir (kolleniarlik termini vektorlarning bir chiziqli yoki o'zaro parallel ekanligini ifodalaydi):

$$\vec{\mu} = \vec{\gamma} \cdot \vec{P}$$

$\vec{\mu}$ - yadro magnit momenti vektori.

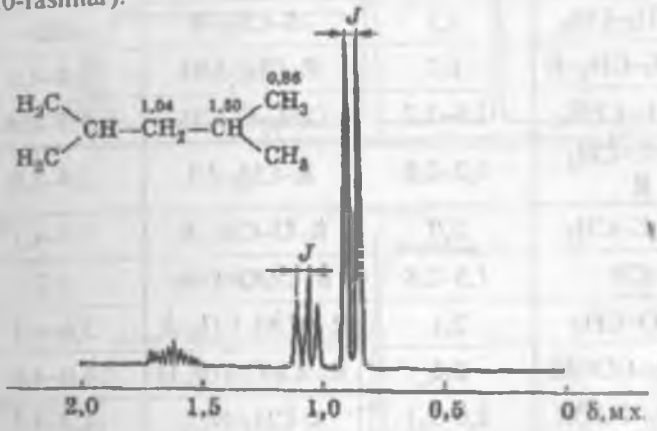
$\vec{P}$ - burchak momenti vektori.

$\vec{\gamma}$ - giromagnit nisbat yoki proporsionallik koeffitsienti, rad/gauss·sek.

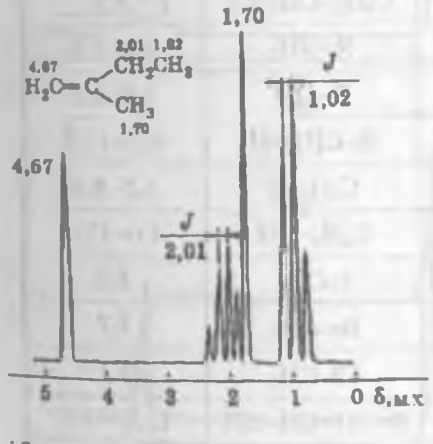
Giromagnit nisbat yadro magnit momentiga o'xshab bir xildagi yadrolarning asosiy xossasi bo'lib, bevosita YaMR tajribasi bilan aniqlanadi.

Organik birikmalarning tarkibi asosan uglerod va vodorod atomlaridan iborat bo'lgani uchun PMR spektroskopiyasi organik kimyo fanining asosiy tadqiqot usullaridan biri sifatida e'tirof etiladi. PMR

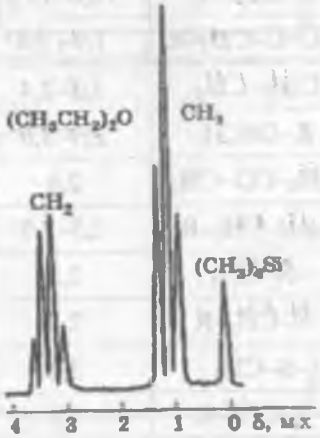
spektri signallarning kimyoviy siljishi, soni, intensivligi, spin-spin ta'sir konstantasi kabi parametrlar bilan xarakterlanadi. Signallarning kimyoviy siljishi differensial egri chiziq, intensivligi esa integral egri chiziq yordamida aniqlanadi va zaruriy ma'lumotlar shu tariqa hisoblab topiladi. Quyida eng oddiy PMR spektrlaridan namunalar keltiramiz (17-20-rasmlar):



17-rasm. 2,4-dimetilpentanning PMR spektri (J = 7,6 Gts).



18-rasm. 2-metilbuten-1ning PMR spektri (J = 7,2 Gts).

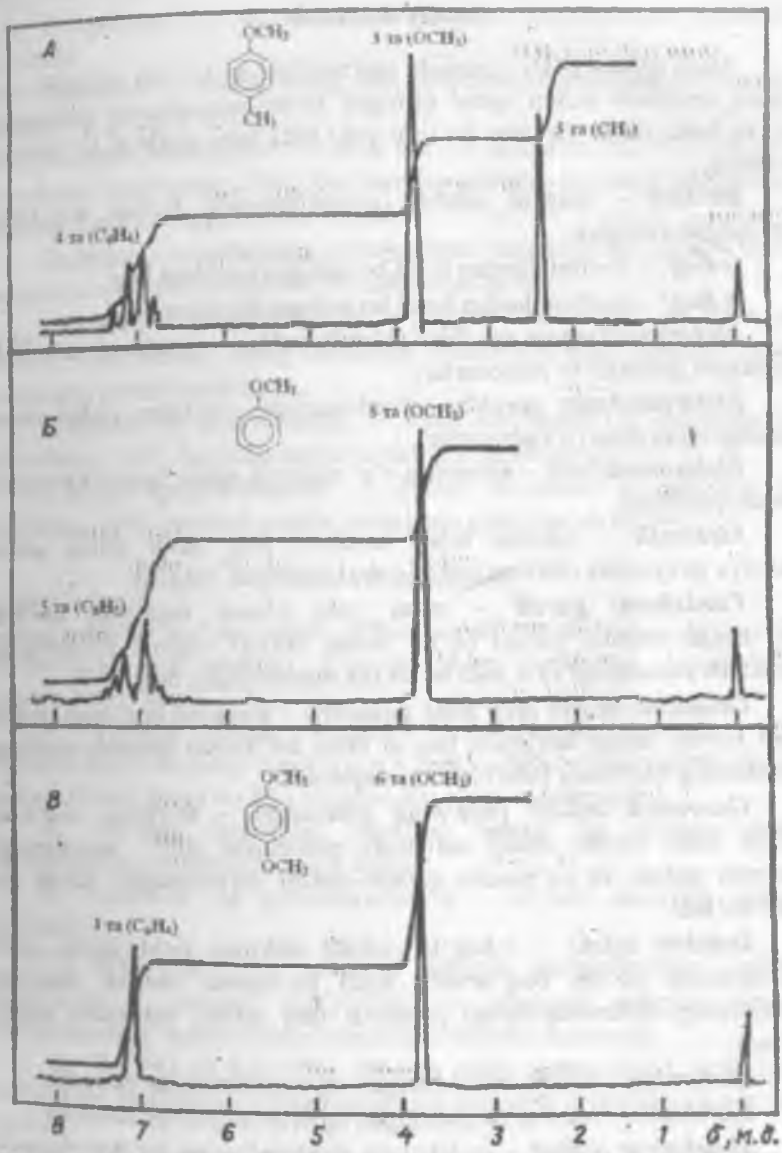


19-rasm. Dietil efirining PMR spektri

4-jadval.

Har xil protonlarning PMR spektridagi kimyoviy siljishlari (δ, m.h.)

Molekuladagi o'rni	δ, m.h.	Molekuladagi o'rni	δ, m.h.
R–CH_3	0,9–1,0	R–CH_2–I	3,0–3,4
siklo-C_6H_{12}	1,42	R–CH_2–Br	3,4–3,6
R–CH_2–R	1,3–1,5	R–O–CH_3	3,3–3,7
Cl–CH_2–CH_3	1,5	–S–CH_2–R	3,5
Cl–CH_2–CH_2–R	1,7	R–CH_2–OH	3,4–4,0
Cl–CH_2–CHR_2	1,6–1,7	C_6H_5–O–CH_3	3,7–3,9
R_2C=C–CH_3 R	1,7–2,0	R–CH_2–Cl	3,4–3,8
R–C≡C–CH_3	2,0	R–O–CH_2–R	3,7–4,1
R_3CH	1,5–2,5	R–COO–CH_3	3,7
R–CO–CH_3	2,1	R–COO–CH_2–R	3,6–4,1
R–CH_2–COOH	2,3	R_2–CHCl (Br, I)	4,0–4,6
R–CH_2–COOR	2,0–2,3	R–CH_2–NO_2	4,2–4,5
R–COOH	10,0–13,0	C_6H_5–CH_2–Cl	4,5
R_2C=C–CH_2–R	1,9– 2,4	R–NH_2	1,0–5,0
C_6H_5–CH_3	2,2–2,4	R–OH	1,0–5,5
R–C≡CH	2,3–3,0	R–C(O)–H	8,5–11,0
C_6H_5–CO–CH_3	2,6	C_6H_5–H	6,5–8,6
C_6H_5–CH_2–R	2,5–3,0	C_6H_5–OH	4,0–12,0
–N–CH_3	2,2	I–CH_3	2,2
–N–CH_2–R	2,5	Br–CH_3	2,7
–S–CH_3	3,1	Cl–CH_3	3,1
–S–CH_2–R	3,3	R–CH=CH–OH	15,0–18,0



20-rasm. 1-metoksi-4-metilbenzol (A), metoksibenzol (B) va 1,4-dimetoksibenzol (V) ning PMR spektrlari.

Asosiy atamalar

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Karbanion – manfiy zaryadlangan uglerod atomi bor zarracha.

Karbkation – musbat zaryadlangan uglerod atomi bor zarracha.

Molekulyar orbital – molekulada elektronlarning bo'lish ehtimoli yuqori sohani belgilash uchun qabul qilingan kvant-mexanikaviy tushuncha.

Reagentlar – organik reaksiyalarga kirishadigan dastlabki moddalar.

Rezonans – molekulaning real strukturasini rezonans strukturalar yordamida ifodalanishi.

Sinxron reaksiyalar – oraliq ion va radikallar hosil bo'lmasdan boradigan reaksiyalar. Eski bog'larning uzilishi va yangi bog'larning hosil bo'lishi bir vaqtda sodir bo'ladi.

Substrat – reaksiyaga kirishadigan reagentlardan biri. Odatda reagentga nisbatan murakkab tuzilishga ega bo'ladi.

Tetraedrik sp^3-gibridlanish – to'rtta ekvivalent sp^3-orbitallar tetraedr markazidan uning uchlariga tomon 109° 28′ burchak ostida yo'nalgan gibridlanish turi.

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

Chiziqli sp-gibridlanish – ikkita ekvivalent *sp*-orbitallar bir chiziqda, 180° burchak ostida joylashgan gibridlanish turi.

Savol va mashqlar

1. Sirka kislota amidi uchun Lyuis formulasini yozing. Bu birikmadagi azot atomini to'la tavsiflang (valentligi, kovalentligi, koordinatsion soni).

2. Hozirgi kunda organik birikmalarning tuzilishi A.M. Butlerovning kimyoviy tuzilish va kvant-kimyoviy nazariyalari asosida tushuntiriladi. Nega bu ikki nazariya bir-birini rad etmaydi?

3. To'lqin funksiyasi, elektron orbital va elektron bulut terminlarining mohiyatini ochib bering.

4. Qutblilik va qutblanuvchanlik so'zlari mohiyati nimani anglatadi?

5. Nega $H_2C{=}O$ – chumoli aldegidi molekulasidagi uglerod atomining δ^+ zaryadi $H_2C(OCH_3)_2$ – chumoli aldegidi atsetali molekulasidagi uglerod atomi zaryadiga nisbatan kattaroq?

6. $R_2C{=}O$ va $R_2C{=}PR_3$ (R–eng oddiy uglevodorod radikallari) birikmalari tarkibidagi o'rinbosarlarning mezomer effektlari orasida farq bormi?

7. $ClCH_2N(CH_3)_2$ birikmasining suvdagi eritmasi ion xossalarini namoyon qiladi. Buning sababi nimada deb o'ylaysiz?

8. Kundalik turmushda uchraydigan optik izomerlarni bilasizmi?

9. ClBrCH–CHBrCl birikmasining barcha optik izomerlari uchun Fisherning proyeksion formulalarini yozing.

10. $(CH_3)_2C{=}CHC_2H_5$ moddaning geometrik izomerlarini yozing va nomlang.

11. Analitik kimyo va organik kimyo fanlari, fizik kimyo va organik kimyo fanlari orasidagi genetik aloqalar mavjudmi?

12. Organik moddalarning termik parchalanishi natijasida metil, izopropil va *uchlamchi*-butil radikallari hosil bo'ldi, ularning qaysi biri barqaror, va qaysi biri beqaror ekanligini tushuntiring.

13. Zamonaviy tadqiqot usullarini bilasizmi? Bilganlaringizni izohlab bering.

2-BOB. ALKANLAR

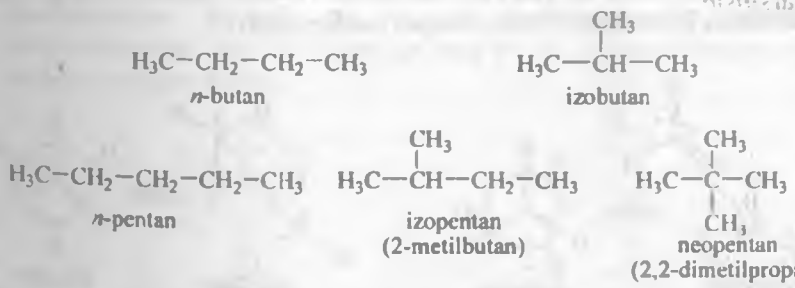
Molekulasidagi uglerod atomlari o'zaro oddiy bog' bilan bog'langan, qolgan valentliklari vodorod atomlari bilan to'yingan uglevodorodlar ***alkanlar*** deyiladi. Ularning umumiy formulasi C_nH_{2n+2}.

CH_4	metan
CH_3-CH_3	etan
CH_3-CH_2-CH_3	propan
CH_3-CH_2-CH_2-CH_3	butan

2.1. Gomologik qatori va izomeriyasi

Alkanlarning dastlabki oddiy vakillaridan ko'rinib turibdiki, ularning har bir a'zosi o'zidan oldingi va keyingi a'zodan metilen (-CH_2-) guruhi bilan farq qiladi (5-jadval). Tuzilishi o'zaro o'xshash, kimyoviy xossalari esa bir-biriga yaqin bo'lib, bir yoki bir nechta -CH_2- guruhi bilan farq qiluvchi moddalar qatoriga ***gomologik qator*** deyiladi. Gomologik qatordagi moddalar esa gomologlar deb ataladi. Gomologik qatordagi a'zolarning fizikaviy xossalari biridan boshqasiga o'tganda asta-sekin o'zgarib boradi, kimyoviy xossalari esa o'xshashdir. Qatordagi ayrim a'zolarning xossalarini o'rganish bilan qolgan va yuqori gomologlarning xossalari haqida fikr yuritish mumkin.

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



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

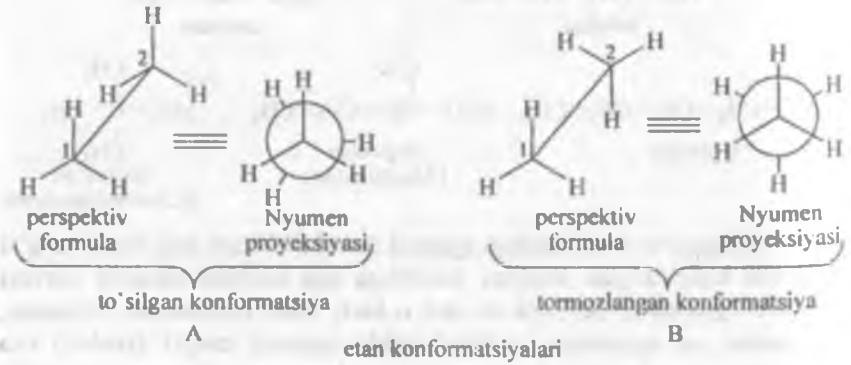
Alkanlar molekulasida uglerod atomlarining soni ortib borishi bilan izomerlarining soni ham ortadi. Masalan, C_5H_{12}-pentanning 3 ta, C_6H_{14}-geksanning 5 ta, C_7H_{16}-geptanning 9 ta, C_8H_{18}-oktanning 18 ta, C_9H_{20}-nonanning 35 ta, $C_{10}H_{22}$-dekanning 75 ta, $C_{20}H_{42}$-eykozanning 366319 ta tuzilish izomeri bor.

Alkanlarning konformatsiyalari (aylanma yoki dinamik izomerlari)

1930-yillargacha oddiy C-C bog‘ atrofida aylanish batamom erkin va uzluksiz bo‘ladi deb hisoblanar edi. 30-yillarning boshlarida o‘tkazilgan tadqiqotlar bu aylanish butunlay erkin bo‘lmay, balki energetik to‘siqqa ega ekanligini ko‘rsatdi. 1936-yilda J.D.Kemp va K.S. Pittser etan molekulasi uchun bu energetik to‘siq taxminan 13 kJ/mol.ga tengligini aniqladilar. Etan molekulasidagi bir metil guruhining oddiy bog‘ atrofida ikkinchi metil guruhiga nisbatan aylanishida ikki holat kuzatiladi. Bu holatlar etan molekulasining konformatsiyalari (dinamik izomerlari yoki konformerlari) deyiladi. Konformatsiyalarni grafik tarzda ifodalash perspektiv formulalar deyiladi. Konformatsiyalarni ifodalashning proyeksion usuli ham bor. Bu usulda ifodalangan konformatsiyalar uni taklif qilgan M.S. Nyumen (1955-yil) sharafiga “Nyumenning proyeksion formulalari” deb ham ataladi.

A – bir metil guruhining vodorod atomlari ikkinchi metil guruh vodorod atomlarining qarshisida joylashgan (to‘silgan konformatsiya),

B – vodorod atomlari boshqa guruh vodorod atomlari oralig‘ining qarshisida joylashgan (tormozlangan konformatsiya).



etan konformatsiyalari

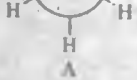
Nyumen proyeksiyalarida uglerod atomlaridan biri C-C bog‘ yo‘nalishida ko‘rinadi, ikkinchi C atomi esa birinchisining orqasida turadi deb hisoblanadi. Masalan, oldingi uglerod atomi doira markazidagi nuqta bilan, orqadagi uglerod aylana bilan belgilanadi. Formulada A, B va C o‘rinbosarlar oldingi uglerod atomi bilan D, E va F esa orqada turgan uglerod atomi bilan bog‘langan.



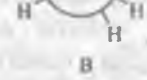
Etan molekulasining to‘silgan konformatsiyasida ikkala uglerod atomlari bilan bog‘langan vodorod atomlari fazoda bir-biriga yaqinlashgan. Tormozlangan konformatsiyada esa bu vodorodlar bir-biridan maksimal uzoqlashgan.

To‘silgan konformatsiyadan tormozlangan konformatsiyaga o‘tish uchun molekula chamasi 13 kJ/mol energiya sarflashi kerak. To‘silgan konformatsiyadagi vodorod atomlari tormozlangan konformatsiyadagiga nisbatan kuchliroq itarilgani uchun, ularning energiyasi katta bo‘ladi. To‘silgan konformatsiyadan energiyasi kamroq tormozlangan konformatsiyaga o‘tish jarayoni energiya chiqishi bilan boradi. Ko‘proq energiyaga ega bo‘lgan to‘silgan konformatsiya energiyasi kamroq tormozlangan konformatsiyaga tez o‘tadi, teskari aylanish esa sekinroq boradi. Hisoblashlarning ko‘rsatishicha, energetik to‘siq 84-126 kJ/mol.ga teng bo‘lganda, aylanish to‘xtaydi. Etanda kuchsiz “tormozlangan” erkin aylanish bo‘lib turadi.

Propanda ham potensial energiyasi bilan farq qiladigan ikki xil konformatsiya bo‘ladi. A va B konformatsiyalar potensial energiyalarining farqi 3.3 kJ/mol.ga teng bo‘lib, B konformatsiya A ga nisbatan beqaror bo‘ladi:



A

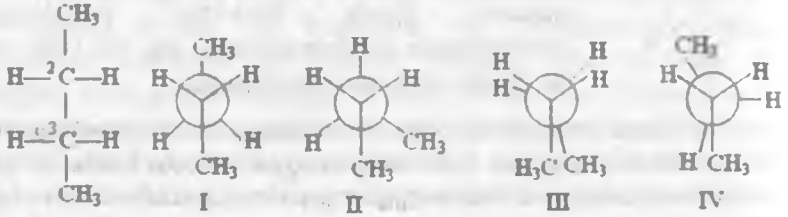


B

Butanda metil guruhlarining C_2–C_3 bog‘ atrofida aylanishidan quyidagi konformatsiyalar hosil bo‘ladi:

I konformatsiya anti- yoki trans-shakl (tormozlangan konformatsiya) deyiladi. U energetik jihatdan eng qulay va eng barqaror, chunki hajmi katta metil guruhlari bir-biridan maksimal uzoqlashgan.

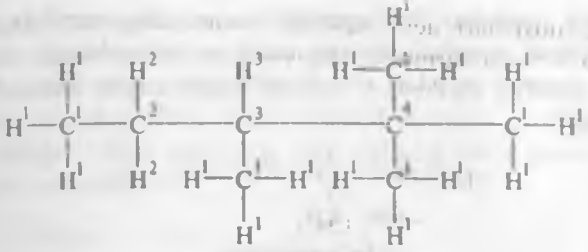
II gosh - burilgan shakl, III va IV to'silgan konformatsiyalardir. III va IV gosh- va ayniqsa anti-shaklga nisbatan beqarordir. Demak, butan ikkita barqaror konformatsiya (anti- va gosh-)ga ega Bu ikki barqaror konformerlarning energetik farqi 3,8 kJ/mol ga teng. Shuni alohida qayd qilib o'tish kerakki, bayon qilingan konformerlar real mavjud bo'lsada, ularni xona haroratida va undan pastroq haroratda ham sof holda ajratib olishning iloji yo'q.



Ularning mavjudligini faqat tadqiqotning fizikaviy usullari bilangina aniqlash mumkin. Bu konformerlarni sof holda ajratib olishning qiyinligi shundaki, ularning bir-biriga aylanishidagi energetik to'siq juda kichikdir. Shuning uchun ular osonlik bilan bir konformatsiya holatidan ikkinchisiga o'tib turadi. Bu konformerlarni faqat 50 K haroratdagina ajratib olish mumkin.

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

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

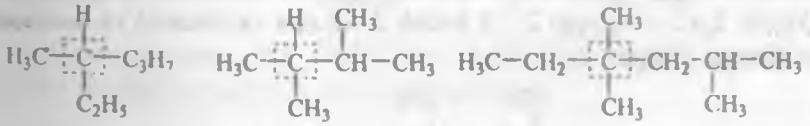


2,2,3-trimetilpentan

2.3. Nomenklaturasi

Alkanlar gomologik qatorining dastlabki 4 vakili – metan, etan, propan va butan tasodifiy (trivial) nomlangan. Ulardan keyingi gomologlarning nomlari esa yunon sonlari nomlarining bosh bo'g'inlariga (pent-, geks-, gept- va hokazo)-*an* qo'shimchasi qo'shib hosil qilinadi (pentan, geksan, geptan).

Ratsional nomenklaturaga binoan barcha alkanlar metanning hosilalari, ya'ni metan molekulasidagi bir yoki bir nechta vodorod atomlarining uglevodorod radikallariga almashinishidan hosil bo'lgan deb qaraladi. Bunda uglevodorodni nomlash uchun markaziy atom bilan bevosita bog'langan barcha uglevodorod radikallarining nomi alifbo tartibida aytilib, oxirida "metan" so'zi qo'shiladi. Agar molekulada bir nechta bir xil radikallar bo'lsa, ularning nomlaridan oldin tegishli yunon sonlari nomi: di-, tri-, tetra- va hokazo qo'yiladi:

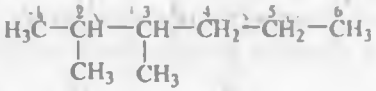


etilmetilpropilmetan dimetilizopropilmetan dimetiletilizobutilmetan

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

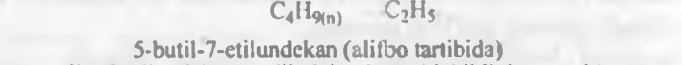
Sistematik nomenklaturaga binoan to'yingan uglevodorodlar nomi *-an* qo'shimchasiga ega bo'lib, alkanlar deb yuritiladi. Normal tuzilishli alkanlarning trivial nomlari sistematik nomenklaturada asos qilib olinadi. Tarmoqlangan zanjirli alkanlar esa normal tuzilishli

alkanlarning hosilalari deb qaraladi va quyidagi tartibda nomlanadi. Dastlab uglerod atomlarining eng uzun zanjiri tanlanadi, so'ngra bosh zanjirdagi uglerod atomlari o'rinbosar yaqin turgan tomondan boshlab raqamlanadi:



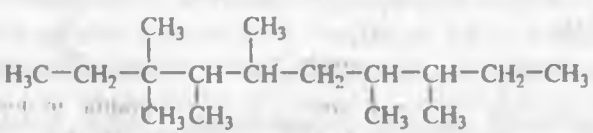
2,3-dimetilgeksan

Ikki yoki undan ortiq o'rinbosar uzun zanjir chetlaridan bir xil uzoqlikda bo'lsa, raqamlash alifbo bo'yicha birinchi aytiladigan yoki oddiy radikal tutgan tomondan, ya'ni radikalning katta-kichikligiga qarab boshlanadi:

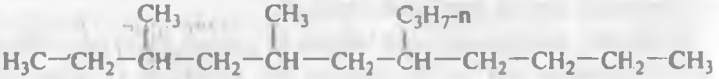


5-butil-7-etilundekan (alifbo tartibida)
5-etil-7-butilundekan (radikalning katta-kichikligiga qarab)

Asosiy zanjirni shunday raqamlash kerakki, o'rinbosarlarning holatini ko'rsatuvchi arab raqamlari (lokantlarning tartib raqamlari)ning yig'indisi eng kichik bo'lsin. Asosiy zanjirning bir chetidan yoki boshqa chetidan boshlab raqamlaganda, raqamlarning bir-biridan farq qiladigan qatorlari hosil bo'ldi deylik. Raqamlarning oshib borish tartibida qatorlarga joylashtirib, so'ngra ular taqqoslanadi. Birinchi farq qiladigan raqami kichik qatorning raqamlari kichik hisoblanadi (masalan, 2,3,5 kichik 2,4,5 dan, yoki 2,7,8 kichik 3,4,9 dan va hokazo) va nomlashda e'tiborga olinadi:



3,3,4,5,7,8-geksametildekan
(3,4,6,7,8,8-geksametildekan deyish noto'g'ri)



3,5-dimetil-7-propilundekan
(5-propil-7,9-dimetilundekan deyish to'g'ri emas)

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

Alkan molekulasidan bitta vodorod atomini ajratib olinishidan hosil bo'ladigan alkan qoldig'iga alkil radikali (alkil guruhi yoki alkil o'rinbosari) deb aytiladi:

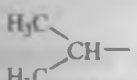
$C_nH_{2n+2} \xrightarrow{-H} C_nH_{2n+1}$

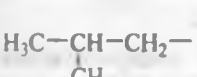
alkan — alkil radikali yoki alkil guruhi

Alkan molekulasidan tortib olingan vodorod atomlarining soniga qarab, uglevodorod radikallari bir-, ikki- va uch valentli bo'lishi mumkin. Agar radikalda erkin valentlik birlamchi uglerod atomida bo'lsa birlamchi, ikkilamchi uglerodda bo'lsa ikkilamchi, uchlamchi uglerod atomida bo'lsa uchlamchi radikal deyiladi.

Bir valentli alkil radikallarning nomi tegishli alkanlarning nomlaridagi *-an* qo'shimchasini *-il* bilan almashtirish orqali hosil qilinadi. Muhim bir valentli alkil radikallari quyidagilar:

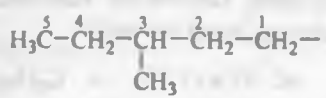
CH_3- metil; CH_3-CH_2- etil; $CH_3-CH_2-CH_2-$ *n*-propil; $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$ *n*-butil


izopropil

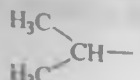

izobutil

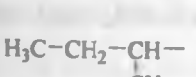
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ *n*-pentil

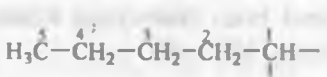
Tarmoqlangan alkil radikallarni nomlashda zanjirni raqamlash bo'sh valentligi bor uglerod atomidan boshlanadi:


3-metilpentil

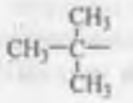
Ikkilamchi alkil radikallari:


izopropil

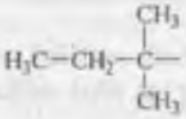

ikkilamchi butil


1-metilpentil

Uchlamchi alkil radikallari:



uchlamchi butil



uchlamchi pentil

Alkan molekulasidan ikkita vodorod atomini ajratib olinganda ikki valentli radikallar hosil bo'ladi. Bu radikallarni nomlashda tegishli bir valentli radikal nomiga *-en* yoki *-iden* (agar ikkala erkin bog' bitta uglerod atomida bo'lsa) qo'shimchalari qo'shiladi. Uch valentli radikallar *-ilidin* (*metin* radikali bundan istisno) qo'shimchasiga ega.

2.4. Tabiiy manbalari va olinish usullari

Alkanlar tabiatda keng tarqalgan. Ularning quyi vakillari (metan va oz miqdorda etan, propan, butan) tabiiy gazlarning asosiy tarkibiy qismini tashkil etadi. Neft ham alkanlarning asosiy tabiiy manbalaridan biri hisoblanadi. Tog' mumi (ozokerit) qattiq alkanlar aralashmasidir. Metan Yer, Saturn, Yupiter, Uran va Neptun atmosferalarida ham uchraydi. Alkanlar tabiiy manbalardan ajratib olinadi va kimyoviy usullar bilan sintez qilinadi.

A. Sanoat usullari

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

2. **Ko'mirni katalitik gidrogenlash**

Toshko'mir yoki qo'ng'ir ko'mirni 450-470^{0}C harorat va 250 atm bosimda temir katalizatori ishtirokida vodorod bilan gidrogenlaganda suyuq alkanlar aralashmasi hosil bo'ladi.

$$nC + (n+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}$$

3. CO va CO_2 ni katalitik gidrogenlash.

CO va CO_2 250-400^{0}C da Ni yoki Co katalizatori ishtirokida vodorod bilan reaksiyaga kirishganda CH_4 hosil bo'ladi (Sabate va Sanderan, 1902-yil).

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

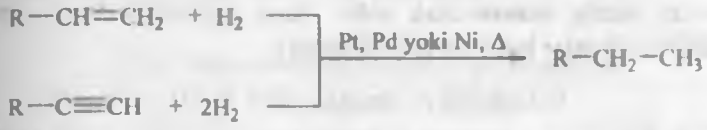
4. CO va H_2 aralashmasi (sintez gaz)dan temir-kobalt katalizatori ishtirokida yuqori alkanlar olinadi(F.Fisher va X.Tropsh, 1923-yil).

$$nCO + (2n+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

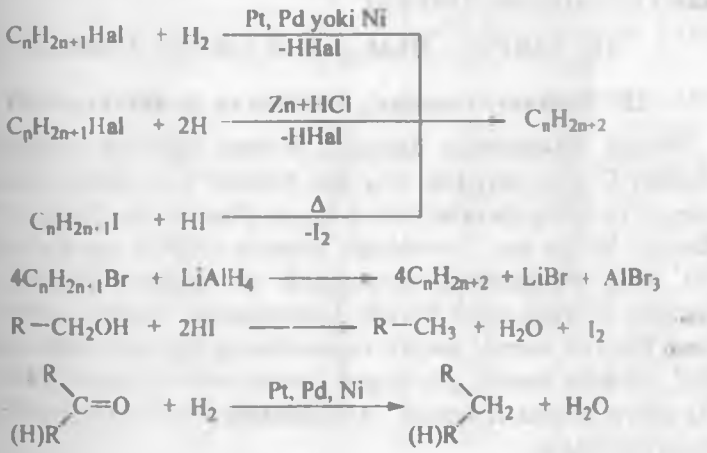
5. O'simlik va hayvon organizmlari qoldiqlarining havo kirmaydigan sharoitdachirishidan metan hosil bo'ladi. Bu mikrobiologik usul yordamida biosferani ifloslantiruvchi turli chiqindilarni qimmatli yoqilg'iga oson aylantirish mumkin.

B. Laboratoriya usullari

1. To'yinmagan uglevodorodlarni katalizatorlar (nikel, palladiy, platina) ishtirokida molekulyar vodorod bilan gidrogenlash:



2. Turli sinf organik birikmalarini qaytarish:



3. Monogalogenalkanlarni natriy bilan qizdirish (A. Vyurs reaksiyasi, 1855-yil). Galogenalkanlar natriy bilan oson (kaliy bilan yanada oson) reaksiyaga kirishib alkanlarni hosil qiladi:

$$CH_3–Br + 2Na + Br–CH_3 \xrightarrow{\Delta} CH_3–CH_3 + 2NaBr$$

Agar reaksiyaga 2 xil galogenalkan kiritilsa, uch xil alkan aralashmasi hosil bo'ladi:

$$3CH_3Br + 6Na + 3CH_3{-}CH_2Br \xrightarrow{\Delta} C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10} + 6NaBr$$

Hosil bo'lgan aralashmadan individual alkanlarni ajratish qiyin va olingan moddalarning unumi oz bo'ladi. Shuning uchun R–R turdagi (bir xil alkil guruhlari tutgan) simmetrik alkanlarni sintez qilishdagina Vyurs reaksiyasini qo'llash mumkin. $R–R^1$ ($R \neq R^1$) turdagi nosimmetrik alkanlarni olishda bu usul deyarli qo'llanilmaydi. Galogenalkanlarning Vyurs reaksiyasiga kirishish qobiliyati quyidagi tartibda pasayadi:

$$R-I > R-Br > R-Cl$$

4. Karbon kislotalar va ularning tuzlarini dekarboksillash.

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

$$R–COONa + NaOH \xrightarrow{\Delta} R–H + Na_2CO_3$$

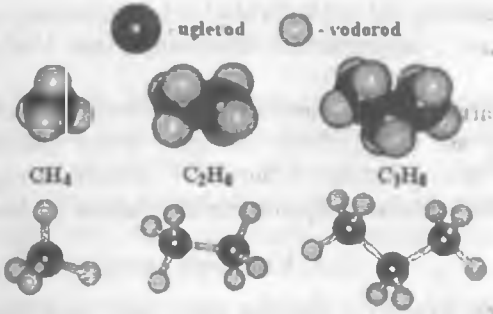
5. To'yingan monokarbon kislotalar tuzlarining suvdagi eritmasini elektroliz qilish (Kolbe, 1849-yil):

$$2R–COONa + 2H_2O \rightarrow R–R + 2CO_2 + 2NaOH + H_2$$

2.5. Fizikaviy xossalari, tuzilishi va spektral tavsifi

Normal alkanlarning dastlabki to'rttasi odatdagi sharoitda gaz, keyingilari C_5-C_{17} suyuqlik, C_{18} dan boshlab esa qattiq moddalardir. Gazsimon va qattiq alkanlar hidsiz, suyuq alkanlar esa o'ziga xos benzin va kerosin hidiga ega. Gomologik qatorda uglerod atomlarining soni ortishi bilan alkanlarning suyuqlanish va qaynash harorati hamda solishtirma og'irligi oshib boradi. Tarmoqlangan zanjirli izomerlarning qaynash harorati normal zanjirli izomerlarning qaynash haroratidan past bo'ladi. Alkanlar benzol, efir singari qutbsiz erituvchilarda yaxshi eriydi, qutbli erituvchilarda erimaydi. Alkanlarning fizikaviy doimiyliklari 5-jadvalda keltirilgan.

Alkanlarda uglerod atomi sp^3-gibridlangan bo'lib, u o'zining birinchi valentlik holatini namoyon qiladi (34-37-betlar). Uch va undan ortiq uglerod atomlarini tutgan alkanlarning uglerod skeleti to'g'ri chiziqli emas, balki zigzagsimon (egri-bugri) tuzilishiga ega:



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

5-jadval

Ayrim alkanlarning fizikaviy doimiyliklari

Nomi	Formulasi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, g/sm^3 (suyuq holatida)
Metan	CH_4	-183	-162	0,4150 (-164°C
Etan	C_2H_6	-172	-88,5	da)
Propan	C_3H_8	-187	-42	0,5610 (-100°C
Butan	C_4H_{10}	-138	-0,5	da) 0,5853 (-
Pentan	C_5H_{12}	-130	36	44,5°C da) 0,60
Geksan	C_6H_{14}	-195	69	(0°C da)
Geptan	C_7H_{16}	-90,5	98	0,626 (20°C da)
Oktan	C_8H_{18}	-57	126	0,659 (20°C da)
Nonan	C_9H_{20}	-54	151	0,684 (20°C da)
Dekan	$C_{10}H_{22}$	-30	174	0,703 (20°C da)
Undekan	$C_{11}H_{24}$	-26	196	0,718 (20°C da)
Dodekan	$C_{12}H_{26}$	-10	216	0,730 (20°C da)
Tridekan	$C_{13}H_{28}$	-6	234	0,740 (20°C da)
Tetradekan	$C_{14}H_{30}$	5,5	252	0,749 (20°C da)
Pentadekan	$C_{15}H_{32}$	10	266	0,757 (20°C da)
Eykozan	$C_{20}H_{42}$	36,4	343	0,764 (20°C da)
Pentakontan	$C_{50}H_{102}$	93,0	342,7	0,769 (20°C da)
Gektan	$C_{100}H_{202}$	115,4	–	–
				0,778 (20°C da)
				–

Alkanlarning IQ spektrlarida C-H bog'larning valent tebranishlari 3000-2840 sm^{-1}, deformatsion tebranishlari esa 1460-1300 sm^{-1} sohada kuzatiladi.

Alkanlarning mass-spektrlarida umumiy formulasi C_nH_{2n+1}(M-1), C_nH_{2n}(M-2) va C_nH_{2n-1}(M-3) bo'lgan ionlar guruhining cho'qqilari kuzatiladi. Bu guruhlar o'zaro 14 massa birligiga farq qiladi. Fragmentlanish asosan zanjirning tarmoqlangan joylarida boradi.

2.6. Kimyoviy xossalari

Alkanlar kimyoviy jihatdan ancha inert moddalardir. Shu sababdan ular parafinlar deb ataladi. Kislota, ishqor, kuchli oksidlovchi va qaytaruvchilar alkanlarga odatdagi sharoitda ta'sir qilmaydi. Alkanlardagi C-C va C-H bog'lar yuqori energiyaga ega mustahkam bog'lardir. Shuning uchun ham ular katta energiya talab qiladigan karbkation va karbanionlarning hosil bo'lishi bilan boradigan geterolitik reaksiyalarga faqat maxsus sharoitda, ya'ni kuchli katalizatorlar ishtirokidagina kirishadi. Alkanlardagi C-H bog'larning gomolitik uzilishi uchun kam energiya talab qilinadi. Shuning uchun ular radikal o'rin olish (galogenlash, sulfoxlorlash, sulfooksidlash, nitrolash va hokazo) reaksiyalariga kirishadi.

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

Metan bilan xlor quyosh nuri, yaxshisi UB nur ta'sirida yoki 300^0C dan yuqori haroratda shiddatli reaksiyaga kirishadi va metan molekulasidagi vodorod atomlarining birin-ketin xlor atomlariga almashinishi natijasida metanning bir, ikki, uch va to'rt xlorli birikmalari hosil bo'ladi:

$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \underset{\text{xlormetan}}{CH_3Cl} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \underset{\text{dixlormetan}}{CH_2Cl_2} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \underset{\text{trixlormetan}}{CHCl_3} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \underset{\text{tetraxlormetan}}{CCl_4}$$

Reaksiya zanjirli erkin radikal o'rin olish (S_R) mexanizmi bo'yicha bir necha bosqichda boradi:

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

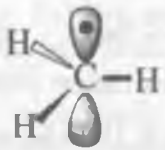
$$Cl:Cl \xrightarrow{h\nu \text{ yoki } 450\,^0C} 2Cl^{\bullet}$$

Xlor erkin radikali ham boshqa erkin radikaldek reaksiyaga kirishish qobiliyati juda yuqori bo'lgan zarrachadir, chunki u o'zining toq elektronini juftlashtirishga intiladi. Xlor radikali metan molekulasidagi C-H bog'ga hujum qiladi va undan bir atom vodorodni elektroni bilan tortib olib, vodorod xlorid molekulasi va metil erkin radikalini hosil qiladi:



Bu reaksiyaning ikkinchi bosqichidir.

Metil radikali deyarli tekis tuzilishga ega. Undagi uglerod atomi sp^2- gibridlangan holatida bo'lib, toq elektron gibridlanmagan p-orbitalda lokallashgan:

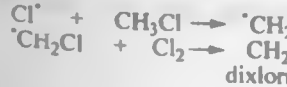


Metil erkin radikali ham toq elektron saqlagani va energiyaga boy bo'lgani uchun uning reaksiyaga kirishish qobiliyati juda yuqoridir. U bitta elektronni biriktirib, oktet qobig'ini to'ldirishga va yangi kimyoviy bog' hosil qilib, ortiqcha energiyasini yo'qotishga intiladi. Shuning uchun metil radikali xlor molekulasi bilan reaksiyaga kirishib, xlormetan va yangi xlor radikalini hosil qiladi:



Atomar xlor o'z navbatida xlormetan molekulasi bilan reaksiyaga kirishib, metilen xlorid radikalini hosil qiladi. U esa yana xlor molekulasi bilan reaksiyaga kirishadi. Shu yo'sinda jarayon takrorlanaveradi.

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



dixlormetan

$$Cl^{\bullet} + CH_2Cl_2 \rightarrow {}^{\bullet}CHCl_2 + HCl$$
$$^{\bullet}CHCl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + Cl^{\bullet}$$

trixlormetan

$$Cl^{\bullet} + {}^{\bullet}CHCl_3 \rightarrow {}^{\bullet}CCl_3 + HCl$$
$$^{\bullet}CCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + Cl^{\bullet}$$

tetraxlormetan

Zanjir reaksiyasi erkin radikallarning rekombinatsiyasi natijasida uziladi:

$$^{\bullet}CH_3 + Cl^{\bullet} \rightarrow CH_3Cl \qquad ^{\bullet}CH_3 + {}^{\bullet}CH_3 \rightarrow CH_3 - CH_3$$

$$Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \rightarrow Cl_2$$

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

I. $Cl : Cl \xrightarrow{h\nu \text{ yoki } 450\ ^0C} 2Cl^{\bullet}$ } zanjirni initsirlash yoki zanjir o'sishining boshlanish bosqichi

II. $CH_3{:}H + Cl^{\bullet} \longrightarrow CH_3^{\bullet} + HCl$ }

III. $CH_3^{\bullet} + Cl{:}Cl \longrightarrow CH_3Cl + Cl^{\bullet}$ } zanjirning o'sish bosqichi

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

IV. $Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \longrightarrow Cl_2$

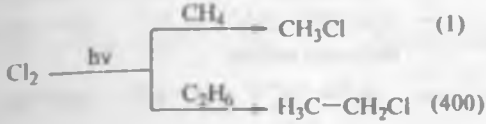
$CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \longrightarrow H_3C{-}CH_3$ } zanjirning uzilish bosqichi

$CH_3^{\bullet} + Cl^{\bullet} \longrightarrow CH_3Cl$

Zanjirli erkin radikal reaksiyalar nazariyasini akademik N.N. Semyonov tushuntirib bergan.

Etan, propan, butan va boshqa alkanlarni galogenlash ham xuddi metanni galogenlash singari boradi. Lekin alkanlar molekulasidagi birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi vodorodlar reaksiyaga kirishish qobiliyati jihatidan bir-biridan keskin farq qiladi. Masalan, metan va etanning ekvimolyar aralashmasi oz miqdordagi xlor bilan reaksiyaga kirishsa, etil xlorid metil xloridga nisbatan 400 marta ko'p hosil bo'ladi. Agar metan va etan molekulalaridagi vodorod atomlarining nisbiy miqdorlarini hisobga olsak, unda etandagi har bir vodorod atomi

metandagi vodorodga nisbatan taxminan 270 marta kimyoviy faol ekanligini ko'ramiz.



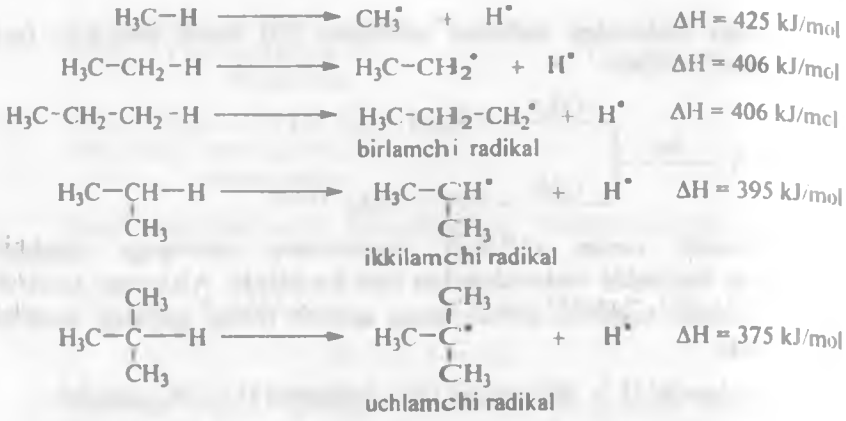
Demak, metan vodorod atomlarining reaksiyaga kirishish qobiliyati birlamchi vodorodlardan ham kuchsizdir. Alkanlarni xlorlash reaksiyalarida vodorod atomlarining ajralish tezligi quyidagi tartibda o'zgaradi:

uchlamchi H > ikkilamchi H > birlamchi H > CH_4 vodorodi

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

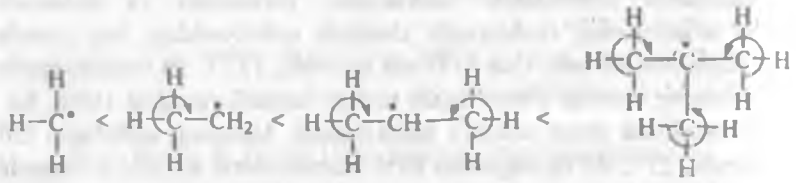
Alkanlarni bromlashda uchlamchi, ikkilamchi va birlamchi vodorod atomlarining reaksiyaga kirishish qobiliyatidagi farq yanada keskin namoyon bo'ladi. Ular UB nur ta'sirida, 127°C da bromlanganda bu atomlarning bromga almashinish tezligi tegishli ravishda 1600 : 82 : 1 ni (bir vodorod atomi uchun) tashkil etadi. Masalan, izobutanni UB nur ta'sirida, 25°C da xlorlaganda 64% izobutilxlorid va 36% uchlamchi butilxlorid hosil bo'lsa, uni UB nur ta'sirida, 127°C da bromlaganda esa 1% izobutil bromid va 99% uchlamchi butil bromid hosil bo'ladi. Bu reaksiyalar reagentning (bizning misolimizda brom) reaksiyaga kirishish qobiliyati qanchalik kuchsiz bo'lsa, uning selektivligi (tanlab ta'sir qilishi) shunchalik yuqori bo'ladi, degan umumiy qoidani tasdiqlaydi.

Xo'sh, nega alkanlar molekulasidagi uchlamchi, ikkilamchi va birlamchi vodorodlar radikal almashinish reaksiyalariga kirishish qobiliyati jihatidan keskin farq qiladi? Bu savolga javob berish uchun quyidagi reaksiyalarda turli C–H bog'larining dissotsialanish energiyasini taqqoslaymiz:



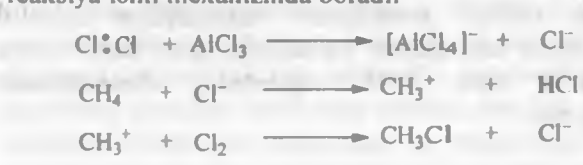
Erkin radikal qanchalik barqaror bo'lsa, u shunchalik oson hosil bo'ladi.

Uglevodorod radikallarining barqarorligi quyidagicha o'zgaradi:



Toq elektroni bor uglerod atomi bilan bog'langan guruhlarning soni oshib borgani sari, toq elektronning qo'shni C–H bog'lar elektronlari bilan p,σ-ta'sirlashish imkoniyati oshib boradi. Natijada toq elektronning delokallanish darajasi ortadi. Toq elektron qanchalik ko'p delokallashgan bo'lsa, erkin radikal shunchalik barqaror bo'ladi.

Agar alkanlar katalizator (masalan, $AlCl_3$) ishtirokida xlorlansa, reaksiya ionli mexanizmda boradi:



va hokazo.

Sulfoxlorlash. Alkanlar SO_2 va Cl_2 aralashmasi bilan UB nur ta'sirida reaksiyaga kirishib, alkilsulfoxloridlarni hosil qiladi (Rid va Xorn, 1936-yil):

$$R{-}H + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow R{-}SO_2Cl + HCl$$

Reaksiya S_R-mexanizmda boradi:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\bullet} \qquad \text{(zanjir o'sishining boshlanishi)}$$

$$R{-}H + Cl^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + HCl$$

$$R^{\bullet} + SO_2 \longrightarrow R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S^{\bullet}}}$$

$$R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S^{\bullet}}} + Cl_2 \longrightarrow R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}{-}Cl + Cl^{\bullet}$$

(zanjirning o'sishi)

$$2R^{\bullet} \longrightarrow R{-}R \qquad 2Cl^{\bullet} \longrightarrow Cl_2 \qquad R^{\bullet} + Cl^{\bullet} \longrightarrow R{-}Cl \quad \text{(zanjirning uzilishi)}$$

Sulfoxlorlanish reaksiyasida alkanlar molekulasidagi ikkilamchi vodorod atomlari sulfoxlorid guruhi ($-SO_2Cl$) ga eng oson, birlamchi vodorodlar qiyinroq almashinadi. Uchlamchi vodorodlar esa fazoviy to'siqlar sababli sulfoxlorid guruhiga almashinmaydi.

Hosil bo'lgan alkilsulfoxloridlarni ishqorlar bilan sovunlaganda, sulfokislotalarning tuzlari (alkilsulfonatlar) hosil bo'ladi. Bu tuzlar sintetik yuvish vositalari (detergentlar) sifatida ishlatiladi:

$$R{-}SO_2Cl + 2NaOH \rightarrow R{-}SO_3Na + NaCl + H_2O$$

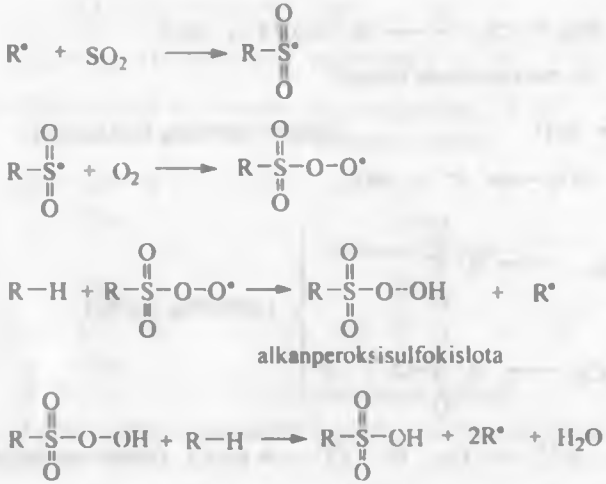
(bunda $R = C_{12}H_{25} - C_{18}H_{37}$)

Bu jarayonda xomashyo sifatida neftning kerosin fraksiyasi yoki sintin (sintetik uglevodorodlar aralashmasi)ning og'ir fraksiyalari ishlatiladi.

Sulfooksidlash. Alkanlar SO_2 va kislorod aralashmasi bilan UB nur ta'sirida reaksiyaga kirishganida alkansulfokislotalar hosil bo'ladi (Ortner, 1940- yil):

$$2\,R{-}H + 2SO_2 + O_2 \rightarrow 2\,R{-}SO_3H$$

Bu reaksiya ham zanjirli erkin radikal mexanizmda boradi. UB nur ta'sirida alkanlardan erkin radikal hosil bo'ladi. So'ngra ular SO_2 va O_2 bilan reaksiyaga kirishadi



alkanperoksisulfokislota

Reaksiyaning oxirgi mahsuloti (alkansulfokislotalar aralashmasi) sintetik yuvish va yumshatish vositalarini olishda ishlatiladi.

Nitrolash. Organik modda molekulasiga nitroguruh ($-NO_2$)ni kiritish bilan C–N bog'ini hosil qilish jarayoniga *nitrolash* deyiladi. Konsentrlangan nitrat kislota odatdagi haroratda alkanlar bilan reaksiyaga kirishmaydi, yuqori haroratda esa C–C bog'larni uzib, ularni oksidlaydi. Agar reaksiya 110-140^{0}C haroratda, 12,5% li nitrat kislota bilan kavsharlangan nayda olib borilsa, ancha toza nitrobirikma hosil bo'ladi (M.I. Konovalov, 1888-1894-yillar).

$$\underset{\text{alkan}}{R-H} + HNO_3 \rightarrow \underset{\text{nitroalkan}}{R-NO_2} + H_2O$$

Oksidlash. Alkanlar kislorodda yonib CO_2 va suvni hosil qiladi:

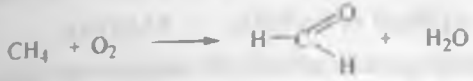
$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + Q$$

Gazsimon alkanlarning havo yoki kislorod bilan aralashmasi o'tga xavfli bo'lib, oson portlaydi. Yuqori parafinlarni havo kislorodi bilan katalizator [$(CH_3COO)_2Mn$] ishtirokida 100-150^{0}C da oksidlaganda uglerod-uglerod bog'lari uziladi va normal tuzilishli karbon kislotalarning murakkab aralashmalari hosil bo'ladi:

$$R-CH_2-CH_2-R^1 + O_2 \rightarrow R-COOH + R^1-COOH$$

Bu usul sanoatda karbon kislotalar olish uchun cheklangan miqyosda ishlatiladi.

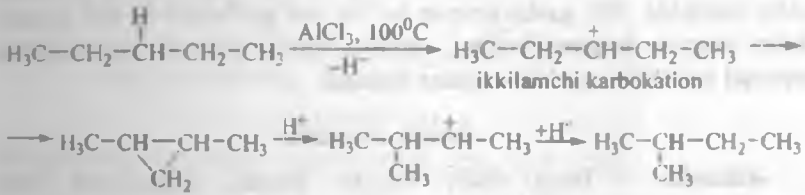
Sanoatda metanni azot oksidlari katalizatorligida 500-600°C da havo kislorodi bilan chala oksidlab, formaldegid olinadi:



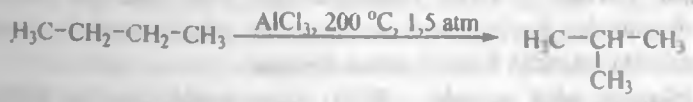
Butanni $(CH_3COO)_2Co$ ishtirokida, 50 atm bosim va 170-180°C da havo kislorodi bilan oksidlab, sirka kislota olinadi:

$$CH_3–CH_2–CH_2–CH_3 + 2O_2 \rightarrow 2\,CH_3COOH$$

Izomerlanish. Molekulasida to'rtta va undan ortiq uglerod atomi bor normal alkanlar $AlCl_3$ yoki $AlBr_3$ ta'sirida yuqori haroratda, protoni o'ta faol bo'lgan kislotalar (BF_3 + HF, SbF_5 + HF, SbF_5 + FSO_3H) ta'sirida esa xona haroratida *izo*-tuzilishli alkanlarga izomerlanadi. Alkan molekulasida uglerod atomlarining soni qancha ko'p bo'lsa, izomerlanish shuncha oson boradi. Masalan, 100°C da $AlCl_3$ ishtirokida *n*-pentan izopentanga aylanadi.



Neftning kreking gazlari tarkibidagi *n*-butanning katalitik izomerlanishidan izobutan olinadi:



Izobutan "oktan soni" katta bo'lgan yuqori sifatli motor yoqilg'ilari- izooktan va neogeksan, izopentan esa izopren olishda ishlatiladi.

Muhim vakillari

Metan – botqoqlik yoki kon gazi deyiladi. Chunki botqoqliklarda havo kirmaydigan sharoitda o'simlik qoldiqlari (asosan sellyuloza)ning mikroorganizmlar ta'sirida chirishi hamda yer ostida ko'mirning sekin parchalanishidan hosil bo'ladi. Metan tabiiy gazning asosiy tarkibiy qismidir (90-98%). Ko'p miqdorda neftning yo'ldosh gazlari va kreking

gazlarida, shuningdek, yog'och, torf, toshko'mirni quruq haydashda hosil bo'ladigan gazlar tarkibida uchraydi.

Metan laboratoriyada alyuminiy karbidning gidrolizi bilan olinadi:

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

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

Etan – suvda erimaydigan, rangsiz, hidsiz gaz. Tabiiy gazda (0,6-5%), neftning yo'ldosh gazlarda (3-19,5%) va neftning kreking gazlari tarkibida uchraydi. U xlorli hosilalar, etilen, etilen oksid, polietilen, etilenglikol, akrilonitril, etilbenzol va boshqa moddalarni olishda xomashyo hisoblanadi.

Propan – suvda erimaydigan, rangsiz, hidsiz gaz. Ba'zi yo'ldosh gazlar tarkibida 18% gacha propan bo'lib, shu gazlardan ajratib olinadi. Undan propen, izopropilbenzol, atseton, fenol, glitserin, polipropilen, izopropil spirt kabi moddalar sintez qilinadi.

Asosiy atamalar

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

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

Birlamchi alkil guruhi – RCH_3 alkan molekulasidagi birlamchi uglerod atomidan vodorod atomining ajralib chiqishi natijasida hosil bo'ladigan RCH_2–fragment.

Ikkilamchi alkil guruhi – R_2CH_2 alkan molekulasidagi ikkilamchi uglerod atomidan vodorod atomining ajralib chiqishi natijasida hosil bo'ladigan R_2CH–fragment.

Tuzilish izomerlar – molekulyar formulalari bir xil, tuzilish (struktur) formulalari turli xil bo'lgan birikmalar. Uglerod skeletining izomeriyasi ham tuzilish izomeriyasining bir turi hisoblanadi.

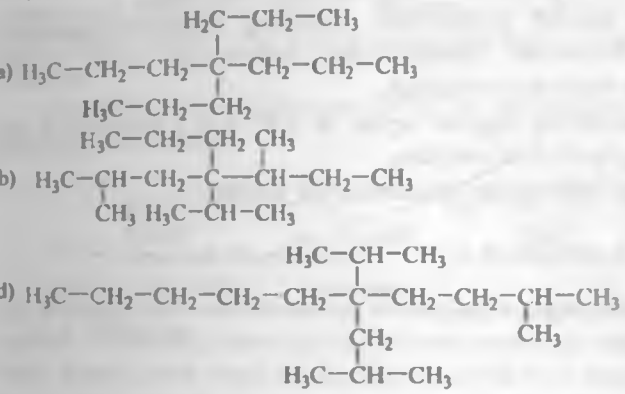
Konformatsiyalar yoki konformerlar – oddiy C–C bog' atrofida aylanish natijasida hosil bo'ladigan dinamik izomerlar.

Savol va mashqlar

1. Geksanning barcha izomerlari tuzilish formulalarini yozing va ularni ratsional hamda sistematik nomenklaturaga binoan nomlang.

2. Oktanning bir vaqtning o'zida birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi uglerod atomlarini tutgan izomerlarining tuzilish formulalarini yozing. Ularni ratsional va sistematik nomenklatura bo'yicha nomlang.

3. Quyidagi uglevodorodlarni ratsional va sistematik nomenklatura bo'yicha nomlang:



4. C_6H_{13} tarkibli izomer radikallarning tuzilish formulalarini yozing va ularni sistematik nomenklatura bo'yicha nomlang.

5. Quyidagi moddalar to'g'ri nomlanganmi: a) 2-metil-3-etilbutan, b) 4-izopropil-5-butildekan, d) 3-izobutilnonan, e) 2-etil-4-propiloktan, f) 3-propilgeptan, g) 4-butil-4-izobutilnonan? Noto'g'ri nomlanganlarini tuzating.

6. Quyidagi uglevodorodlarning tuzilish formulalarini yozing va ularni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang: a) dimetilpropilbutilmetan; b) dipropildiizopropilmetan; d) diizobutildiikkilamchibutilmetan; e) α,α-diizo-propil-β,β-diizobutiletan.

7. Vyurs reaksiyasidan foydalanib: a) 2,5-dimetilgeksan: b) tetrakontan $C_{40}H_{82}$; d) dogeksakontan $C_{62}H_{126}$; e) geptakontan $C_{70}H_{142}$ ni sintez qilish reaksiyalari tenglamalarini yozing.

8.Tegishli karbon kislotalar natriyli tuzlarining eritmalarini elektroliz qilib: a) *n*-geksan; b) 2,3-dimetilbutan; d) 3,4-dimetilgeksanni olish reaksiyalari tenglamalarini yozing.

9. Olti xil usul bilan *n*-geksanni hosil qilish reaksiyalari tenglamalarini yozing.

10. a) izobutan; b) 2,2,4-trimetilpentan; d) neopentanning fotokimyoviy xlorlanishidan nechtadan monoxloralkanlar hosil bo'ladi?

11. Nega alkanlar benzol va efirda eriydi-yu, suvda va boshqa qutbli erituvchilarda erimaydi?

12. C_5H_{12} tarkibli uglevodorodning monoxlorlanishidan birlamchi xloralkan, Konovalov reaksiyasi bo'yicha nitrolanishidan esa birlamchi nitrobirikma olindi. Uglevodorodning tuzilishini aniqlang.

13. C_6H_{14} tarkibli izotuzilishli alkanning monobromlanishidan birlamchi va ikkilamchi bromalkanlar aralashmasi hosil bo'ldi. Uglevodorodning tuzilishini aniqlang.

14. PMR-spektrida yagona signal (δ 0,82 m.h.) beruvchi C_5H_{12} tarkibli alkanning tuzilishini aniqlang.

15. Quyidagi reaksiyalar tenglamalarini yozing.

a) $2C_7H_{15}Cl \xrightarrow{2Na} A \xrightarrow{SO_2+Cl_2;\ hv} B \xrightarrow{NaOH} C$

b) $H_3C-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-COONa + 2H_2O \xrightarrow{\text{elektroliz}} A \xrightarrow[110\text{-}140^0C]{HNO_3\ (12\text{-}13\%\ li)} B$

3-BOB. ALKENLAR

Molekulasida bitta qo'sh bog' tutgan uglevodorodlarga ***alkenlar*** (*etilen uglevodorodlar*) deyiladi. Bu uglevodorodlar C_nH_{2n} umumiy formulaga ega. Etilen va uning gazsimon gomologlari xlor va brom bilan reaksiyaga kirishib, moysimon suyuqliklarni hosil qilganligi uchun bu uglevodorodlarga – ***olefinlar*** (fransuzcha *gaz olefiant*– moy hosil qiluvchi gaz) deb nom berilgan.

3.1. Nomenklaturasi

Tarixiy nomenklaturaga ko'ra etilen uglevodorodlarining nomi tegishli to'yingan uglevodorodlar nomidagi -***an*** qo'shimchasini ***ilen***ga almashtirish bilan hosil qilinadi. Masalan, C_2H_4-etilen, C_3H_6-propilen, C_4H_8- butilen, faqat C_5H_{10} amilen (aslida pentilen bo'lishi kerak) bundan istisnodir.

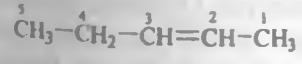
Ratsional nomenklaturaga ko'ra bu uglevodorodlar etilenning hosilalari deb qaraladi:



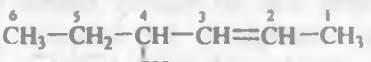
simmetrik dimetiletilen

izopropiletilen

Sistematik nomenklaturaga binoan etilen uglevodorodlar alkenlar deyiladi va ularning nomi tegishli alkanlar nomidagi -***an*** qo'shimchasini -***en***ga almashtirish orqali hosil qilinadi. Qo'sh bog' tutgan zanjir asosiy zanjir deb olinadi va raqamlash qo'sh bog' zanjir chetiga yaqin tomondan boshlanadi. Zanjirdagi qo'sh bog'ning holati (qaysi atomdan so'ng boshlanishi) raqam bilan birikma nomining oldiga yoziladi:



2-penten



4-metil-2-geksen

Etilen uglevodorodlarining radikallari (alkenillar)ning nomlari -***enil*** qo'shimchaga ega. Zarur bo'lganda qo'sh bog'ning o'rni raqam bilan ko'rsatiladi. Raqamlash erkin valentligi bor uglerod atomidan boshlanadi. Sistematik nomenklatura bo'yicha alkenil radikallar quyidagicha nomlanadi:

$CH_3-CH=CH-$
1-propenil

$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-$
3-pentenil

$H_2C=CH-$
vinil yoki etenil

$H_2C=CH-CH_2-$
allil yoki 2-propenil

$H_2C=C(CH_3)-$
izopropenil yoki 1-metiletenil

Radikallarda ham qo'sh bog' saqlagan zanjir asosiy hisoblanadi:

$H_3C-CH=C(CH_2-CH_2-CH_3)-CH_2-$
2-butil-2-butenil

3.2. Izomeriyasi

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

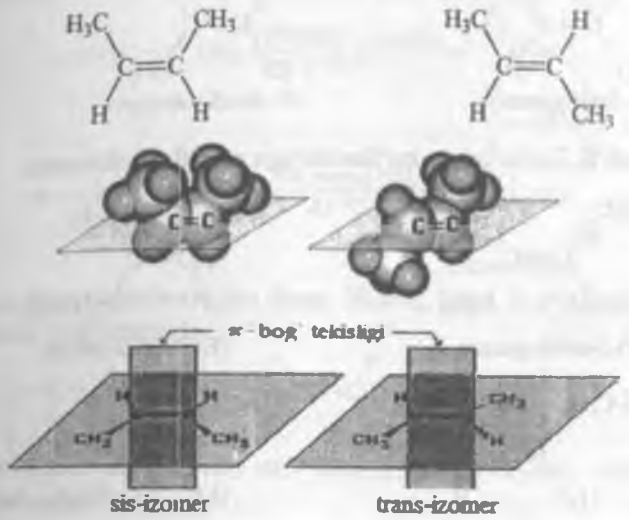
$CH_2=CH-CH_2-CH_3$ — 1-buten

$CH_3-CH=CH-CH_3$ — 2-buten

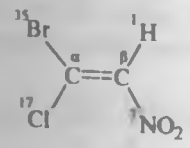
$CH_2=C(CH_3)-CH_3$ — 2-metilpropen

Formulalardan ko'rinib turibdiki, 1-buten 2-butendan qo'sh bog'ning zanjirdagi holati bilan, 1- va 2-butenlar 2-metilpropendan esa uglerod skeletining tuzilishi bilan farq qiladi. C=C qo'sh bog' atrofida erkin aylanishning sodir bo'lmasligi natijasida abC=Cab (a≠b) tipidagi alkenlar ikki xil fazoviy izomer holida uchraydi. O'rinbosarlar qo'sh bog' tekisligining bir tomonida joylashgan bo'lsa, *sis*-izomer, turli tomonlarida joylashgan bo'lsa, *trans*-izomer deyiladi. Bunday fazoviy izomeriya *sis-trans* yoki ***geometrik izomeriya*** deb yuritiladi:

Geometrik izomerlar fizikaviy va kimyoviy xossalari bilan bir-biridan farq qiladi. Odatda *trans*-izomerlar tegishli *sis*-izomerlarga nisbatan barqaror bo'ladi.



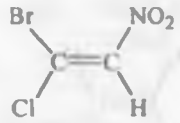
Geometrik izomerlarni (ayniqsa, qo'sh bog' uglerodlari bilan bog'langan uchta yoki to'rtta turli xil o'rinbosari bor vakillarini) nomlashda E,Z-tizim ham ishlatiladi. Bu tizimga ko'ra oldin o'rinbosarlarning katta-kichikligi aniqlanadi. Qo'sh bog' uglerod atomlari bilan bevosita bog'langan o'rinbosarlarning katta-kichikligi ularning elementlar davriy sistemasidagi tartib raqami bilan aniqlanadi:



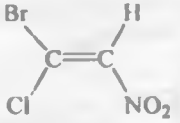
α-C da $^{35}Br > {}^{17}Cl$

β-C da $^{7}NO_2 > {}^{1}H$

Demak, α-C bilan bog'langan ^{35}Br, β-C bilan bog'langan ^{7}N katta hisoblanadi. Katta o'rinbosarlar π-bog' tekisligining bir tomonida joylashgan bo'lsa, Z-(nemischa Zusammen-birga)-konfiguratsiya, turli tomonlarda joylashgan bo'lsa, E-(nemischa Entgegen-ro'parada, qarshi tomonda)-konfiguratsiya deyiladi.

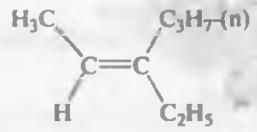


Z - konfiguratsiya

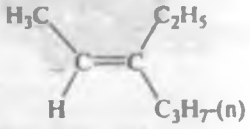


E - konfiguratsiya

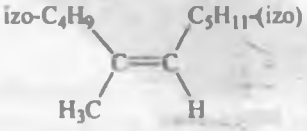
Endi E,Z-tizimining qo'llanilishiga misollar keltiramiz:



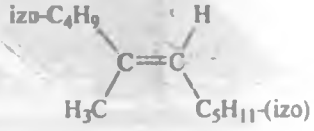
(Z)-3-etil-2-geksen



(E)-3-etil-2-geksen



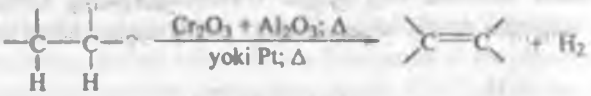
(Z)-2,4,8-trimetil-4-nonen



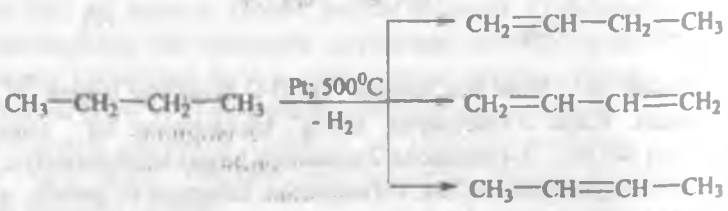
(E)-2,4,8-trimetil-4-nonen

3.3. Olinish usullari

Alkanlarni yuqori haroratda katalizatorlar ishtirokida degidrogenlash:

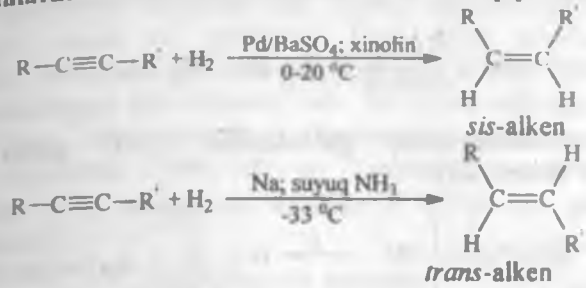


Masalan:

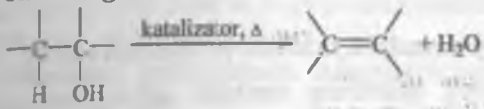


Bu reaksiya bilan sanoatda ko'p alkenlar (etandan etilen, propandan propilen, *n*-butandan butenlar) olinadi.

Alkinlarni selektiv katalizatorlar ishtirokida qaytarish:



Spirtlarni katalizatorlar (kons. H_2SO_4, kons. H_3PO_4 yoki Al_2O_3) ishtirokida degidratlash:



Laboratoriyada etilen etil spirtni kons. H_2SO_4 ishtirokida degidratlab olinadi:

$$CH_3-CH_2OH + HO-SO_2OH \xrightarrow{170^\circ C} CH_2=CH_2 + H_2O$$

Spirtlarning bug'lari 350-400°C da Al_2O_3, ThO_2 yoki kaolin ustidan o'tkazilganda ham alkenlar hosil bo'ladi:

$$H_3C-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{Al_2O_3,\ 300\text{-}350^0C} H_3C-CH=CH_2 + H_2O$$

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

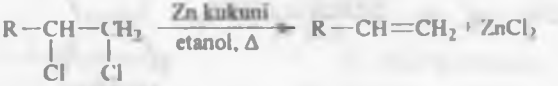
$$R-\underset{H}{CH}-\underset{X}{CH_2} \xrightarrow{KOH\ (spirt),\ \Delta} R-CH=CH_2 + KX + H_2O$$

Galogenalkanlarni termik usulda ham degidrogalogenlash mumkin:

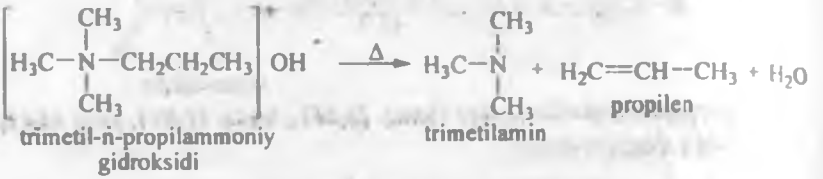
$$R-CH_2-CH_2-Cl \xrightarrow{\Delta} R-CH=CH_2 + HCl$$

Digalogenalkanlarni degalogenlash. Qo'shni uglerod atomlarida ikkita galogen atomini tutgan, ya'ni vitsinal digalogenalkanlarni

maydalangan Zn yoki Mg kukuni bilan qizdirilganda, alkenlar hosil bo'ladi:



Tetraalkilammoniy gidroksidini 150°C gacha qizdirish (Gofman reaksiyasi):



3.4. Fizikaviy xossalari, tuzilishi va spektral tavsifi

Alkenlar gomologik qatorining dastlabki uchta a'zosi – etilen, propilen va butilen odatdagi sharoitda gaz, uglerod atomlari soni 5 dan 17 gacha bo'lganlari suyuqlik, undan yuqori a'zolari esa qattiq moddalardir. Alkenlar suvda erimaydi, benzol, efir, xloroform, ligroin singari erituvchilarda yaxshi eriydi. Ayrim alkenlarning fizikaviy doimiyliklari 6-jadvalda keltirilgan.

sp^2-gibridlanish va etilen molekulasining tuzilishi 37-38-betlarda berilgan.

6-jadval

Alkenlarning fizikaviy doimiyliklari

Nomi	Formulasi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, g/sm^3 (0°C da)
Eten	$H_2C=CH_2$	-169,1	-103,7	0.5700
Propen	$H_2C=CH-CH_3$	-187,6	-47,7	0.6100
1-Buten	$H_2C=CHCH_2CH_3$	-185,3	-6,3	0.6300
1-Penten	$H_2C=CH(CH_2)_2CH_3$	-165,2	30,1	0.6400
1-Geksen	$H_2C=CH(CH_2)_3CH_3$	-139,8	63,5	0.6730
1-Gepten	$H_2C=CH(CH_2)_4CH_3$	-119	93,6	0.6970
1-Okten	$H_2C=CH(CH_2)_5CH_3$	-101,1	121,3	0.7140
1-Nonen	$H_2C=CH(CH_2)_6CH_3$	-81,4	146,8	0.7290
1-Detsen	$H_2C=CH(CH_2)_7CH_3$	-66,3	170,6	0.7410

UB spektrlarda alkenlarga xos yutilish maksimumlari 165-200 nm.da qayd etiladi. IQ spektrlarda C=C qo'sh bogning valent tebranishlari 1680-1640 sm^{-1} (monoalmashingan alkenlar uchun 1640 sm^{-1}, dialmashingan trans-alkenlar, uch- va to'rtalmashingan alkenlar uchun 1670 sm^{-1}, dialmashingan sis-alkenlar uchun 1650 sm^{-1}), =C–H valent tebranishlar 3000-3100 sm^{-1} sohalarda kuzatiladi. PMR spektrlarida =C–H protonining signallari δ 4,5-6 m.h. maydonida rezonanslashadi.

3.5. Kimyoviy xossalari

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

Birikish reaksiyalari

Alkenlarni gidrogenlash. Alkenlarga vodorodning birikishidan alkanlar hosil bo'ladi:

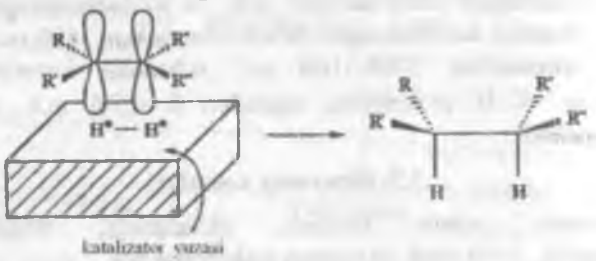
$$R-CH=CH-R + H_2 \xrightarrow{\text{katalizator}} R-CH_2-CH_2-R$$

Gidrogenlash reaksiyasi tezligi katalizatorning faolligi, reaksiya sharoiti va alkenning tuzilishiga bog'liq. Reaksiya Pt, Pd katalizatorligida xona haroratida, Ni ishtirokida esa 5-10 atm. bosim va 50-100°C qizdirish bilan boradi. Gidrogenlash ekzotermik reaksiyadir. Gidrogenlash jarayonida π-bog'ni uzish uchun 251 kJ/mol, H–H bog'ni uzish uchun 436 kJ/mol (jami 251 + 436 = 687 kJ/mol) energiya yutilgani holda, ikkita C–H bog'ning hosil bo'lishida 2·406=812 kJ/mol energiya chiqadi. Natijada 1 molekula alkan hosil bo'lish jarayonida qo'shimcha miqdorda 125 kJ/mol energiya ajraladi. 1 mol to'yinmagan birikmani gidrogenlashda ajralib chiqqan issiqlik miqdoriga *gidrogenlash issiqligi* deyiladi. Alkenlarning gidrogenlanish issiqligi birikmadagi qo'sh bog' uchun taxminan 125 kJ/mol ga teng. Masalan, etenning gidrogenlanish issiqligi 137 kJ/mol ga, izobutilenniki esa 119 kJ/mol ga teng. Alkenlarni geterogen katalitik gidrogenlashda katalizator sifatida metallar (platina, palladiy, Reniy nikeli) ishlatiladi.

Organik birikmalarni metallar ishtirokida gidrogenlash reaksiyalarini o'rganganligi uchun P. Sabate 1912-yilda Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan edi.

Alkenlarni geterogen gidrogenlash metall-katalizatorning qattiq yuzasida kechadi (geterogen kataliz). Metall-katalizatorlar vodorodni adsorbsiyalash va alkenlar bilan koordinatsion bog'lar hosil qilish

qobiliyatiga ega. Katalizator yuzasida dastlab alkenning π-bog'i uziladi, so'ngra vodorod molekulasi bilan reaksiyaga kirishadi. Katalizator yuzasida stereospetsifik reaksiya borib, vodorodning alkenlarga sin-birikishi amalga oshadi (21-rasm).



21-rasm. Geterogen katalitik reaksiyalarda vodorodning alkenlarga sin-birikish sxemasi

Alkenlarni **gomogen** katalitik gidrogenlash eritmada o'tkaziladi (gomogen kataliz). Bu gidrogenlashda eng ko'p ishlatiladigan katalizatorlardan biri benzolga eritilgan tris-(trifenilfosfin)rodiyxlorid (Uilkinson katalizatori)dir.

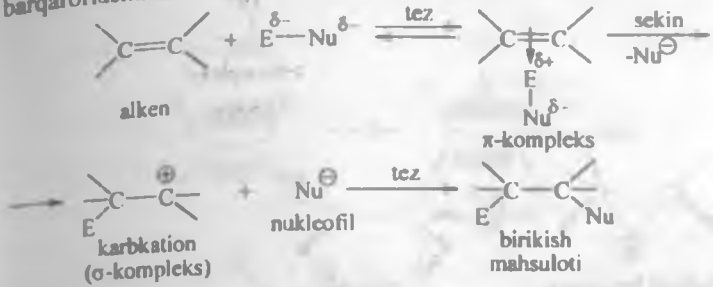
$$H_2C{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow[\text{benzol. } 20^0C]{(Ph_3P)_3RhCl} H_3C{-}CH_3$$

Gomogen gidrogenlashda ham sin-birikish (vodorodning ikkala atomi ham qo'sh bog'ga alken molekulasining faqat bir tomonidan birikadi) boradi. Gomogen gidrogenlash bir qator afzalliklarga ega. Geterogen – katalitik reaksiyalardan farqli o'laroq bu gidrogenlashda alkenning izomerlanishi va C=C–bog'larning gidrogenolizi kuzatilmaydi. Gomogen gidrogenlash selektiv boradi va masalan, diyenlarda qo'sh bog'larni tanlab qaytarishga imkon beradi.

Elektrofil birikish reaksiyalari

Alkenlar qo'sh bog'iga elektrofil birikish reaksiyalari ko'pincha π-kompleksning hosil bo'lish bosqichidan boshlanadi. Bunda alken molekulasi π- donor hisoblanadi. Qutblangan reagent $E^{\delta+}–Nu^{\delta-}$ ning alken qo'sh bog'iga birikishi Ad_E – mexanizmi bo'yicha boradi. Elektrofil ($E^{\oplus}–N^{\ominus}$) ning qo'sh bog'ga birikishidan π-kompleks hosil bo'ladi. Sekin boradigan va reaksiya tezligini belgilaydigan bosqichda π-kompleks reaksion qobiliyatli karbkation (σ-kompleks)ga aylanadi

Karbkation nukleofil reagent ($Nu^{\ominus}$) ni tez biriktirish hisobiga barqarorlashadi:



Alkenlaming Ad_E – mexanizm bilan boradigan muhim reaksiyalarini batafsil qarab chiqamiz.

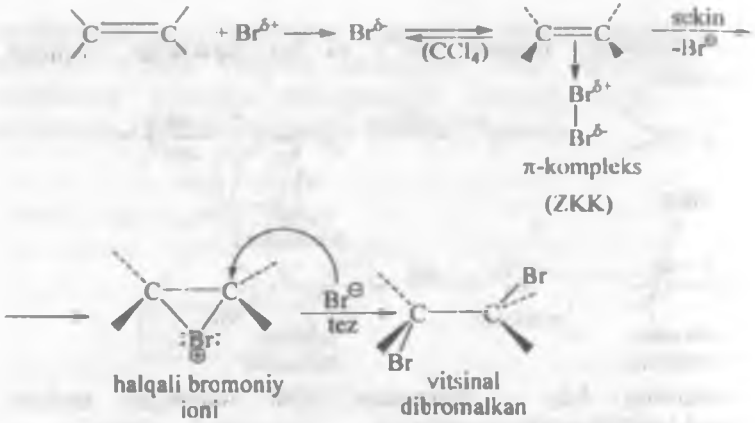
Alkenlarni galogenlash. Alkenlami inert erituvchilar (CCl_4, $CHCl_3$)da xlorlash va bromlash reaksiyalari yuqori unum bilan boradi:

$$H_3C-CH=CH-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[-10^0C]{CCl_4} \underset{\text{1,2-dixlorbutan}}{H_3C-\underset{Cl}{CH}-\underset{Cl}{CH}-CH_3} \quad (100\%)$$

$$CH_3-CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow[0^0C]{CCl_4} \underset{\text{1,2-dibrompropan}}{CH_3-\underset{Br}{CH}-CH_2Br} \quad (99\%)$$

Ftor hatto past haroratda ham alkenlar bilan reaksiyaga juda shiddatli kirishadi va ularni destruksiyaga uchratadi. Alkenlarga iodning birikishi ko'p hollarda qaytar reaksiya bo'lib, uning muvozanati dastlabki reagentlar tomoniga siljigan.

Alkenlami galogenlash, masalan, bromlash elektrofil birikish mexanizmi bo'yicha uch bosqichda boradi. Reaksiyaning 1-bosqichida alkenning π-elektron buluti ta'sirida brom molekulasi qutblanadi. Qutblangan brom molekulasi ($Br^{\delta+} \leftarrow Br^{\delta-}$) o'zining musbat qutbi bilan π-bog'ga elektrofil hujum qiladi va beqaror π-kompleks yoki ZKK (zaryad ko'chgan kompleks) hosil bo'ladi. 2-bosqichda brom anioni ajralib, π-kompleks halqali bromoniy ioniga qayta guruhlanadi. 3-bosqichda brom anioni bromoniy ioniga nukleofil hujum qiladi va natijada uch a'zoli halqa ochilib. vitsinal dibromalkan hosil bo'ladi:



Bromoniy ionida bromlanish reaksiyasiga kirishgan alkenning bir tomoni musbat zaryadli brom atomi bilan ekranlanganligi sababli, bromid-ion unga faqat qarama-qarshi tomondan hujum qiladi va anti-birikish mahsuloti (vitsinal dibromalkan) hosil bo'ladi.

Demak, anti-birikishda reagentning fragmentlari alken molekulasi tekisligining qarama-qarshi tomonlariga birikadi.

Alkenlarning Ad_E–reaksiyalarida galogenlarning faolligi qatorda quyidagicha pasayadi:

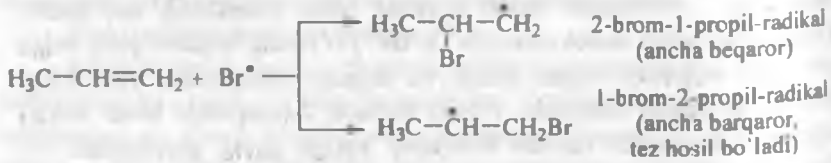
$$Cl_2 > Br_2 > I_2$$

Alkenlarni bromlash reaksiyalari nur yoki perоksidlar ishtirokida Ad_R-mexanizm bo'yicha uch bosqichda boradi:

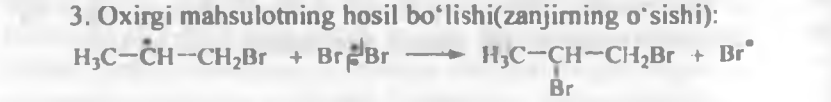
1. Zanjirni initsirlash (brom molekulasining gomolizi)

$$Br{-}Br \xrightarrow{h\nu} 2Br^{\bullet}$$

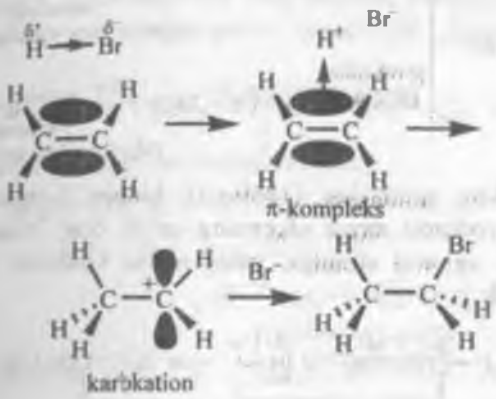
2. Bromalkil radikalining hosil bo'lishi (zanjirning rivojlanishi):



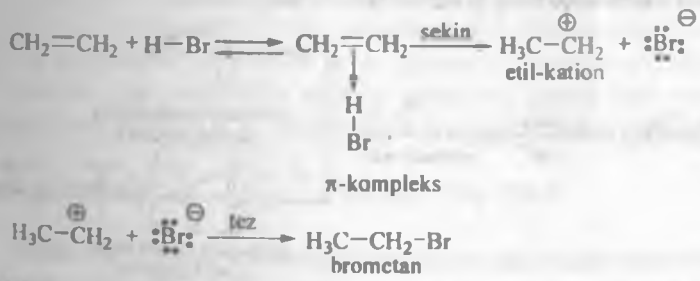
3. Oxirgi mahsulotning hosil bo'lishi(zanjirning o'sishi):



Alkenlarga vodorod galogenidlarning birikishi. Alkenlarga vodorod galogenidlarning birikishidan galogenalkanlar hosil bo'ladi:



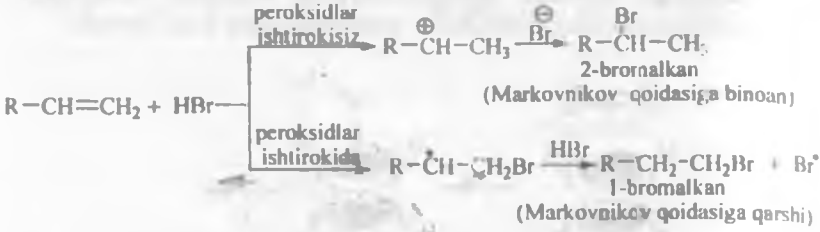
Alkenlar (masalan, etilenni) gidrobromlash uch bosqichda, quyidagi mexanizm bo'yicha boradi: 1-bosqichda π-kompleks hosil bo'ladi. Sekin boradigan (reaksiya tezligini belgilovchi) 2-bosqichda π-kompleks etil-kation va bromid-ionga parchalanadi. Tez boradigan 3-bosqichda bromid-ion (nukleofil)ning etil-kationga birikishidan brometan hosil bo'ladi:



Vodorod galogenidlarning qo'sh bog' bilan reaksiyaga kirishish qobiliyati qatorda quyidagicha kuchsizlanib boradi:

$$HI > HBr > HCl$$

Nosimmetrik alkenlarni gidrogalogenlash reaksiyalari yuqori regioselektivlikga ega bo'lib, reaksiya sharoitiga qarab ikki yo'nalish bo'yicha borishi mumkin:

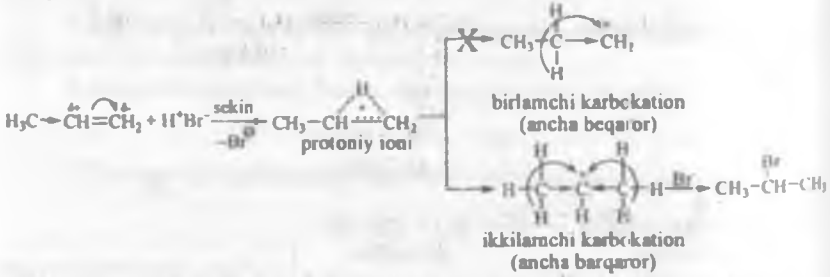


Markovnikov qoidasiga (1869-yil) binoan borganda vodorod galogenidning vodorod atomi alkenning qo'sh bog' bilan bog'langan vodorodga boy uglerod atomiga, galogen esa vodorodi kam uglerod atomiga birikadi:



Markovnikov qoidasiga quyidagicha ham ta'rif berish mumkin:

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



Gidrobromlashning 1-bosqichida HBr protonining propilenga birikishidan hosil bo'lgan ikkilamchi karbkation (izopropilkation)ning musbat zaryadlarini ikkita metil guruhining +I-effekti, birlamchi karbkation (n-propilkation)ning musbat zaryadini esa faqat bitta etil guruhining +I-effekti neytrallaydi. Shuning uchun musbat zaryadli ko'proq neytrallangan ikkilamchi karbkation birlamchiga nisbatan ancha barqaror bo'lib, uning hosil bo'lishi oson va tez amalga oshadi.

Reaksiyaning ikkinchi bosqichida ikkilamchi karbokation brom atomini biriktirib 2-brompropanga aylanadi.

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

$$CH_3-CH=CH_2 + HBr \xrightarrow[\Delta]{(RCOO)_2O} CH_3-CH_2-CH_2Br$$

Bu reaksiya quyidagi mexanizmda boradi:

$$R-CO-O-O-CO-R \xrightarrow{\Delta} 2R-COO^{\bullet}$$

$$R-COO^{\bullet} + H-Br \longrightarrow R-COOH + Br^{\bullet}$$

$$H_3C-CH=CH_2 + Br^{\bullet} \begin{cases} \xrightarrow{\times} CH_3-CHBr-CH_2^{\bullet} \\ \text{birlamchi radikal (ancha beqaror)} \\ \longrightarrow CH_3-\dot{C}H-CH_2Br \\ \text{ikkilamchi radikal (ancha barqaror)} \end{cases}$$

$$CH_3-\dot{C}H-CH_2Br + H-Br \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2Br + Br^{\bullet} \quad \text{va hokazo}$$

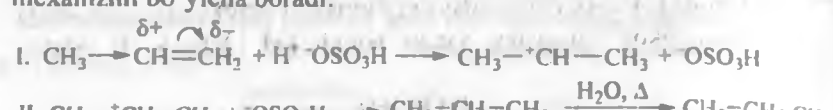
Nosimmetrik alkenlarga HBr ning erkin radikal mexanizm bo'yicha birikishi Xarashning peroksid effekti deb ham ataladi. Bu effekt faqat HBr ning nosimmetrik alkenlarga birikishida kuzatiladi. HI, H_2O, H_2SO_4 va qisman HCl ning alkenlarga V.V. Markovnikov qoidasi bo'yicha birikishida peroksidlar ta'sir qilmaydi. Nosimmetrik alkenlar molekulasida elektronakseptor atomlar guruhi bo'lganda ham vodorod galogenidning birikishi V.V. Markovnikov qoidasiga qarshi boradi:

$$F_3C-CH=CH_2 + H-Cl \longrightarrow F_3C-CH_2-CH_2Cl$$

Sulfat kislotaning birikishi. Sulfat kislota alkenlarga oson birikib, alkilsulfat kislotalarni hosil qiladi. Reaksiyani amalga oshirish uchun gazsimon alkenlar sulfat kislotaga yuboriladi, suyuq alkenlar esa kislota bilan chayqatiladi. Hosil bo'lgan alkilsulfat kislotalarni sof holda ajratib olish qiyin. Ular suv bilan ta'sirlashib, spirt va sulfat kislotaga parchalanadi:

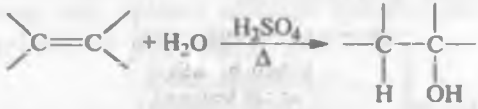
$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{98\%\text{ li } H_2SO_4} \underset{\text{etilsulfat kislota}}{C_2H_5-O-SO_3H} \xrightarrow{H_2O,\ \Delta} C_2H_5OH + H_2SO_4$$

Nosimmetrik alkenlarga sulfat kislotaning birikishi ham ikki bosqichda, V.V. Markovnikov qoidasiga muvofiq elektrofil birikish mexanizmi bo'yicha boradi:

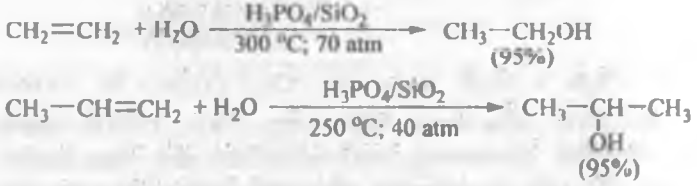


izopropilsulfat izopropil spirt

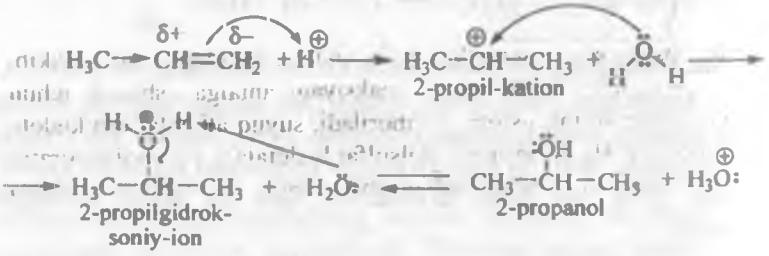
Suvning birikishi. Alkenlarga kislotalar ishtirokida suvning birikishidan spirtlar hosil bo'ladi:



Etilen va propilenni gidratlash, etil va izopropil spirtlar olishning muhim sanoat usuli hisoblanadi:

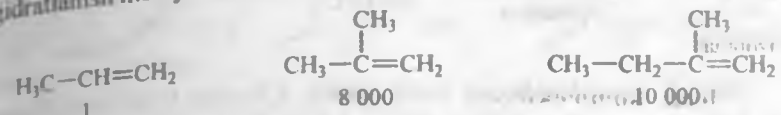


Suyultirilgan ma'dan kislotalar bilan alkenlar (masalan, propilen)ni gidratlash Ad_E- mexanizmi bilan uch bosqichda boradi; 1-bosqichda hosil bo'ladigan oraliq 2-propil-kation 2-bosqichda bir molekula suvni biriktirib 2-propilgidroksoniy-ionga aylanadi. 3-bosqichda alkoksoniy-ion suvning ikkinchi molekulasi ta'sirida deprotonlanib 2-propanol hosil bo'ladi:

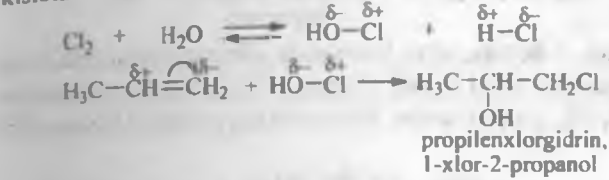


Alkenlarni gidratlash reaksiyasiga kirishish qobiliyati uglerod zanjirining uzayishi va qo'sh bog' bilan bog'langan alkil guruhlari

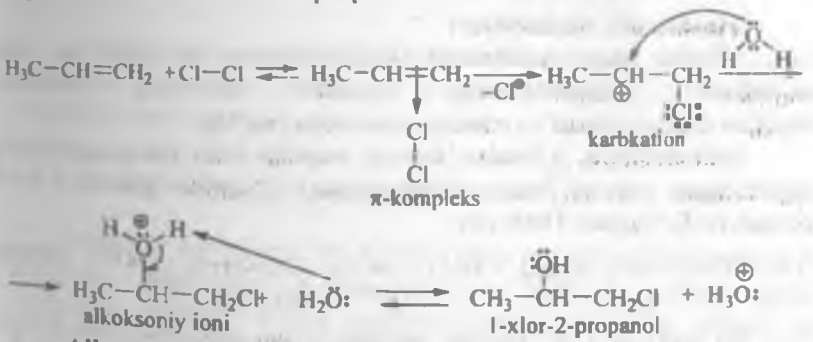
sonining oshishi bilan kuchayib boradi. Masalan, ba'zi alkenlarning gidratlanish nisbiy tezligi quyidagicha:



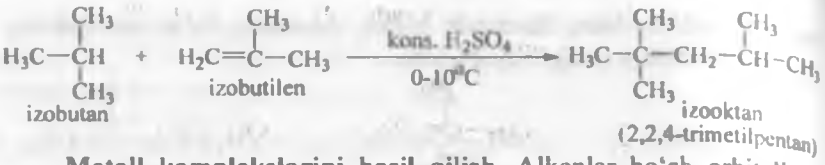
Gipogalogenit kislotalarning birikishi. Alkenlarga xlorli yoki bromli suv ta'sir ettirganda xlor- yoki bromgidrinlar hosil bo'ladi. Bu reaksiyani alkenga gipoxlorit kislotaning birikishi deb ham qarash mumkin, chunki xlorning suvdagi eritmasida xlorid va gipoxlorit kislotalar hosil bo'ladi:



Reaksiya A_E mexanizm (Cl^+–elektrofil reagent) bo'yicha to'rt bosqichda boradi; 1-bosqichda propilen va xlordan hosil bo'ladigan π-kompleks, reaksiya tezligini belgilaydigan 2-bosqichda $Cl^\ominus$ni yo'qotib karbkationga aylanadi. 3-bosqichda bu karbkation suv (nukleofil) bilan ta'sirlashib alkoksoniy ionini hosil qiladi. 4-bosqichda bu ionning deprotonlanishidan 1-xlor-2-propanol hosil bo'ladi:



Alkenlarni alkillash. Alkanlarni alkenlar bilan katalitik alkillash reaksiyalari orqali oktan soni yuqori bo'lgan motor yoqilg'ilari sintez qilinadi. Alkillash reaksiyalari katalizatorlar (H_2SO_4, BF_3, $AlCl_3$, $AlBr_3$, HF) ishtirokida olib boriladi:



Metall komplekslarini hosil qilish. Alkenlar bo'sh orbitallarga ega bo'lgan metallar bilan π-komplekslarni hosil qiladi. Bunday komplekslarning hosil bo'lishida alken molekulasi elektrondonor, metall ioni esa elektronakseptor sifatida reaksiyaga kirishadi:

$$H_2C{=}CH_2 + PdCl_2 \rightleftharpoons H_2C{=}CH_2 \cdot PdCl_2$$

$$H_2C{=}CH_2 + K_2[PtCl_4] \rightleftharpoons \underset{\text{Seyze tuzi}}{K[Pt(CH_2{=}CH_2)Cl_3]} + KCl$$

Gidroborlash. Alkenlar xona haroratida diboran bilan reaksiyaga kirishib, alkilboranlarni hosil qiladi (Braun, 1957-yil). Bu reaksiyalar oddiy va qulay bo'lib, yuqori unum bilan amalga oshadi. Diboran BH_3 ning dimeridir:

$$2BH_3 \rightleftharpoons (BH_3)_2$$

$$(BH_3)_2 + R{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2BH_2 + R{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow (R{-}CH_2{-}CH_2)_2BH$$

$$(R{-}CH_2{-}CH_2)_2BH + R{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow (R{-}CH_2{-}CH_2)_3B$$

Gidroborlash-oksidlash reaksiyasi orqali birlamchi spirt olinadi:

$$(R{-}CH_2{-}CH_2)_3B + 3H_2O_2 \xrightarrow{OH^-} 3\,R{-}CH_2{-}CH_2{-}OH + 3\,B(OH)_3$$

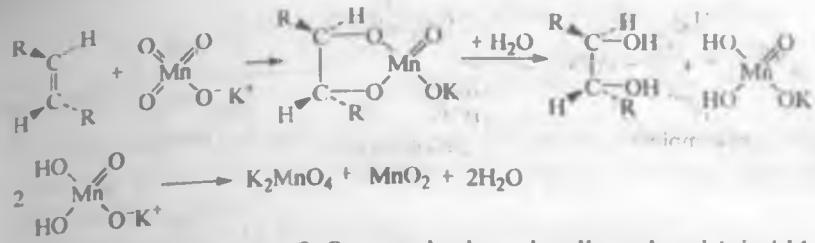
Oksidlanish reaksiyalari

Alkenlar oson oksidlanadi. Oksidlanishning yo'nalishi va hosil bo'ladigan mahsulotlarning xarakteri alkenning tuzilishi, oksidlovchining tabiati va reaksiya sharoitiga bog'liq.

Gidroksillash. Alkenlar ishqoriy muhitda kaliy permanganatning suyultirilgan eritmasi bilan oksidlanganda 1,2-diollar (glikollar) hosil bo'ladi (E.E. Vagner, 1888-yil):

$$3\,R{-}CH{=}CH{-}R + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow 3\,R{-}\underset{OH}{CH}{-}\underset{OH}{CH}{-}R + 2KOH + 2MnO_2\downarrow$$

Bu reaksiya C=C bog'ini aniqlash uchun sifat reaksiyasi bo'lib, stereoselektiv (ikkita OH-guruhining sin-birikishi bilan) kechadi, ya'ni oksidlovchi qo'sh bog' uglerod atomlariga alken molekulasi tekisligining bir tomonidan (pastdan yoki yuqoridan) hujum qiladi.



Alkenlarni CrO_3, OsO_4 va boshqa katalizatorlar ishtirokida vodorod peroksidi bilan ham glikollargacha oksidlash mumkin:

$$R-CH=CH_2 + HO-OH \xrightarrow{CrO_3} R-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH_2}$$

Epoksidlash. Alkenlar peroksibenzoy kislota va boshqa peroksikislotalar bilan oksidlanganda epoksidlarni hosil qiladi (N.A. Prilejayev, 1909-yil).

$$R-CH=CH-R + C_6H_5-C(=O)-O-OH \longrightarrow R-\underset{O}{CH}-\underset{O}{CH}-R + C_6H_5COOH$$

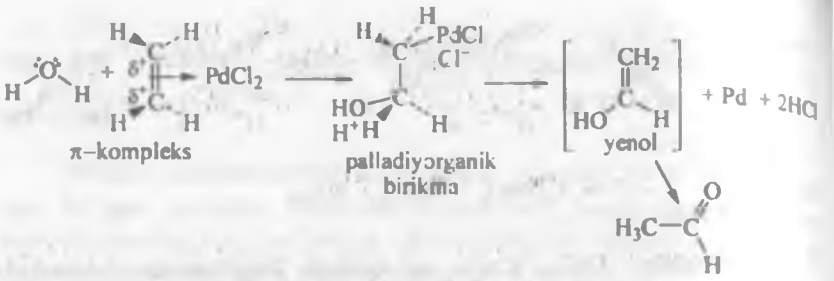
Etilenni sanoatda 250°C da tarkibida kumush tutgan katalizatorlar ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlab etilen oksidi olinadi:

$$2CH_2=CH_2 + O_2 \xrightarrow{Ag;\ 250\ ^oC} 2\underset{O}{CH_2-CH_2}$$

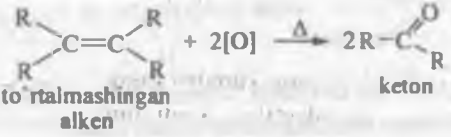
Palladiy tuzlari ishtirokida oksidlash. Alkenlar palladiy tuzlari ishtirokida suv bilan reaksiyaga kirishib, aldegid yoki keton va palladiyni hosil qiladi:

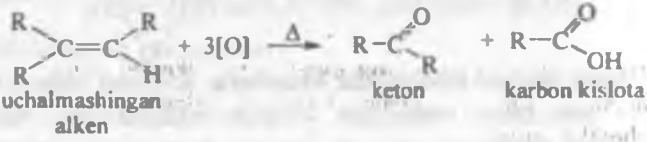
$$H_2C=CH_2 + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow H_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + Pd + 2HCl$$

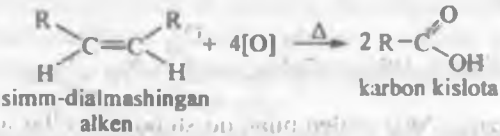
Reaksiya mexanizmi: $PdCl_2$ etilen bilan qo'sh bog'i faollashgan π-kompleksni hosil qiladi. π-Kompleks suvni biriktirib, palladiyorganik birikmaga aylanadi. Uning parchalanishidan esa sirka aldegid va palladiy hosil bo'ladi. Shunday qilib, suvli eritmada etilen palladiy va mis tuzlari ishtirokida kislorod bilan oksidlanadi. Takomillashtirilgan bu usul yordamida sanoatda etilendan sirka aldegidi olinadi:

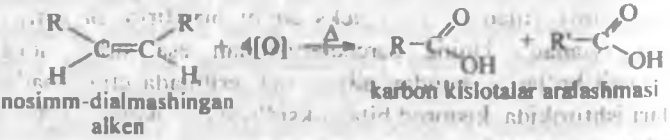


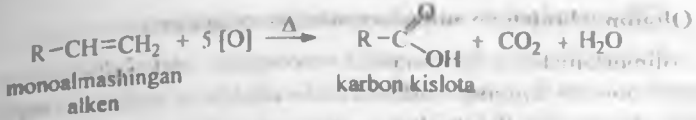
Alkenlar qo'sh bog'ining uzilishi bilan boradigan oksidlanish reaksiyalari. Alkenlar C=C qo'sh bog'ining uzilishi bilan boradigan oksidlanish reaksiyalari kuchli oksidlovchilar ($K_2Cr_2O_7+H_2SO_4$, $KMnO_4+H_2SO_4$) ishtirokida olib boriladi. Reaksiya natijasida alkenlarning C=C qo'sh bog'i uzilib, aldegidlar, ketonlar, karbon kislotalar va karbonat angidrid hosil bo'ladi. Olingan mahsulotlarga qarab, oksidlangan alkenlarning tuzilishi haqida xulosa chiqarish mumkin:





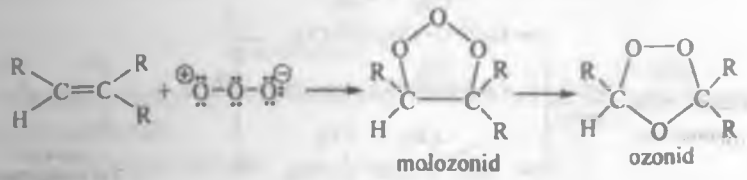




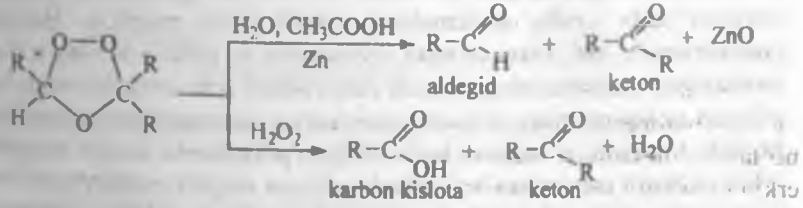


Ozonoliz. Ozonlash alkenlar molekulasidagi qo'sh bog'ning holatini aniqlashda va preparativ sintezlarda keng qo'llaniladi. Ozonoliz ikki bosqichda boradi:

1-bosqichda 5-10 % ozon bilan kislorod aralashmasi past harorat (-78°C)da alkenning inert erituvchidagi eritmasi (odatda quruq muz bilan izopropil spirt aralashmasi)ga yuboriladi. Bu reaksiya natijasida qo'sh bog'ga 1,3-dipolyar siklobirikish hisobiga molozonid hosil bo'ladi. Molozonid beqaror bo'lib, hatto past haroratda ham ozonidga qayta guruhlanadi:



2-bosqichda ozonidning rux kukuni bilan sirka kislotaning suvdagi 50 % li eritmasida parchalanishidan aldegid va ketonlar, reaksiya jarayonida ozonid suv ta'sirida ajraladigan H_2O_2 ishtirokida parchalanib karbon kislotalar va ketonlar hosil qiladi:

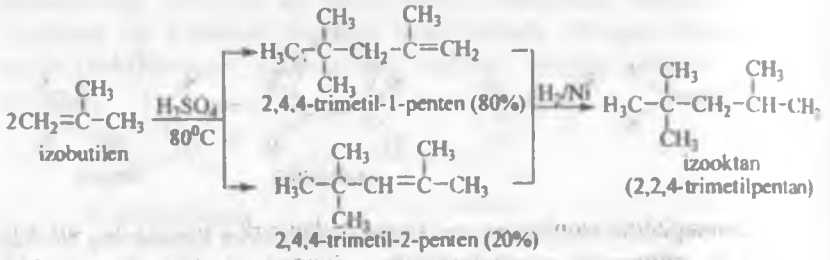


Oksidlab ammonolizlash. Alkenlarni geterogen katalizatorlar (vismut, surma va qalayning fosformolibdenli tuzlari) ishtirokida ammiak va havo kislorodi ta'sirida oksidlaganda nitrillar hosil bo'ladi:

$$CH_3–CH=CH_2 + NH_3 + 3/2\ O_2 \rightarrow \underset{\text{akrilonitril}}{CH_2=CH–CN} + 3H_2O$$

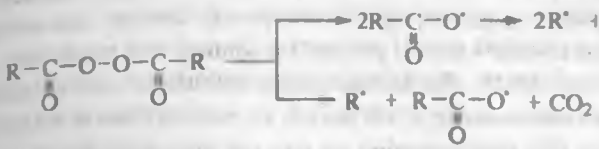
Oligomerlanish va polimerlanish reaksiyalari

Polimerlanish ko‘p sonli monomer molekulalarining o‘zaro kimyoviy birikib, yuqori molekulali modda – polimer zanjirini hosil qilish jarayonidir. Alkenlardan eten, propen va butenlar monomerlar sifatida keng ishlatiladi. Ularning polimerlanish reaksiyalari ***bosqichli*** va ***zanjirli*** bo‘ladi. Zanjirli polimerlanish ***radikal*** va ***ionli*** polimerlanishga, ionli polimerlanish esa o‘z navbatida ***kationli*** va ***anionli*** polimerlanishga bo‘linadi. A.M. Butlerov izobutilenning sulfat kislota ishtirokida dimerlanish va trimerlanishini o‘rganish natijasida alkenlarning polimerlanish reaksiyalariga oson kirishishini aniqladi. Izobutilenning dimerlanishidan hosil bo‘lgan to‘yinmagan mahsulotlarni katalitik gidrogenlab, sanoatda izooktan olinadi:

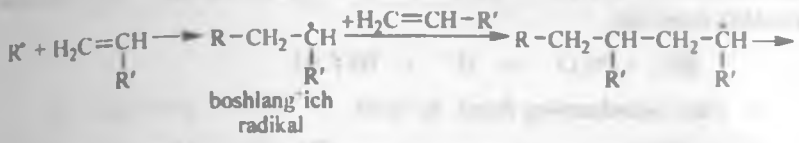


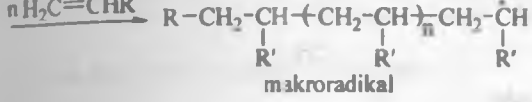
Bosqichli polimerlanishda monomer molekulalarining o‘zaro birikishi natijasida zanjirning o‘sishi asta-sekin davom etadi. Bunday reaksiyani istalgan vaqtda to‘xtatish va hosil bo‘lgan dimer, trimer va tetramer kabi oraliq birikmalarni ajratib olish mumkin. Bosqichli polimerlanish usuli bilan olingan oligomerlar va polimerlarning o‘rtacha molekulyar massalarining qiymati zanjirsimon polimerlanish usuli bilan olingan polimerlarning o‘rtacha molekulyar massalaridan ancha kichik bo‘ladi. Molekulyar massasi katta bo‘lgan polialkenlar sanoat miqyosida erkin radikalli mexanizm bo‘yicha boradigan zanjirli polimerlanish usuli bilan olinadi. Alkenlarning radikal polimerlanishi initsiatorlar (peroksidlar, diazobirikmalar), yuqori harorat (600-700°C), α-, β-, γ-nurlar ta’sirida boshlanadi va quyidagi sxema bo‘yicha uch bosqichda boradi:

1. Zanjirni initsiirlash:



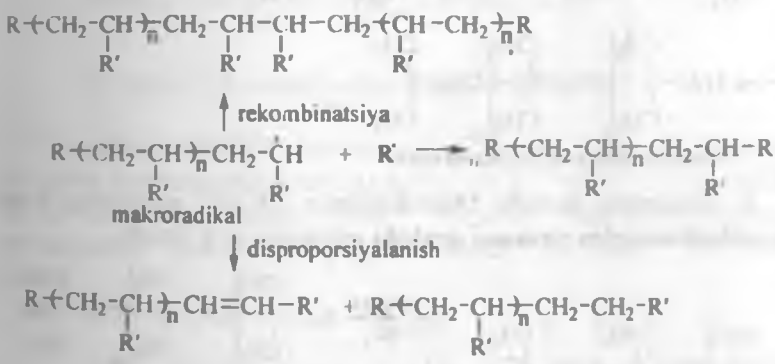
2. Zanjirning o'sishi:





Reaksiyaning birinchi bosqichi nisbatan sekin, ikkinchi bosqichi esa juda tez boradi.

3. Zanjirning uzilishi:



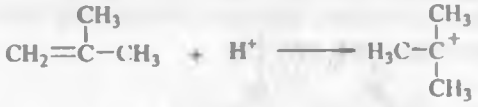
Alkenlarning radikal polimerlanishida zanjir tarmoqlangani sababli hosil bo'ladigan polimerlarning mexanik xossalari unchalik yaxshi bo'lmaydi. Alkenlarning *kationli* polimerlanishi initsiirlash katalizatorlari (H_2SO_4, BF_3, $AlCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$) ishtirokida oraliq karbkationlarning hosil bo'lish bosqichi orqali boradi. Katalizator sifatida aprotonli Lyuis kislotalari (BF_3, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$) ishlatilganda sokatalizator ham bo'lishi kerak. Sokatalizator sifatida suv

va ma'dan kislotalar qo'llaniladi. Katalizator bilan sokatalizator reaksiyaga kirishib, protonni ajratib chiqaradi. Proton esa monomer molekulasi bilan birikib kationli polimerlanishning faol markazini, ya'ni karbkationni hosil qiladi. Bu karbkationga izobutilen molekulalarining birin-ketin birikishidan zanjir o'sib boradi va makrokation hosil bo'ladi.

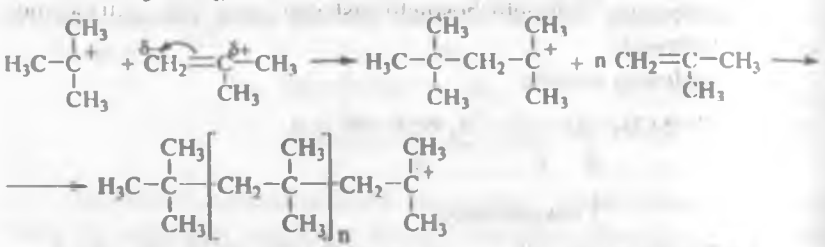
$-100^{\circ}C$ da BF_3 katalizatorligi va suv sokatalizatorligida boradigan izobutilenning kationli polimerlanish mexanizmini quyidagicha tasvirlash mumkin:

$$BF_3 + H_2O \rightarrow H^+ + BF_3OH^-$$

1. Faol markazning hosil bo'lishi:

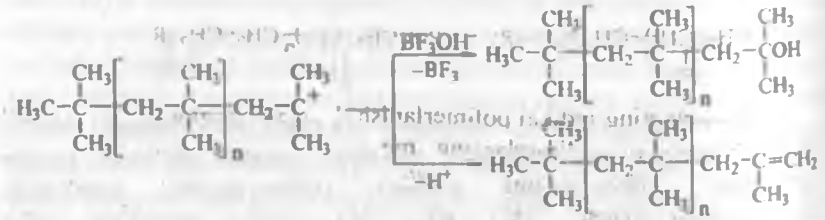


2. Zanjirning o'sishi:



makrokation yoki polikarbkation

3. Zanjirning uzilishi: Makrokationga BF_3OH anionining ta'siri yoki makrokationdan protonni ajralishi natijasida ro'y beradi:



Poliizobutilen (oppanol) $200^{\circ}C$ da suyuqlanib, $350^{\circ}C$ da parchalanadi, kislota, ishqor va oksidlovchilar ta'siriga chidamli elastik materialdir.

Alkenlarning *anionli* polimerlanishi asoslar, ishqoriy metallar, metallorganik birikmalar. ishqoriy metallarning amidlari ishtirokida oraliq karbanion hosil bo'lish bosqichi orqali boradi. Suyuq ammiak muhitida KNH_2 katalizatorligida alkenlarning anionli polimerlanishi quyidagicha boradi:

1. Initsirlash:

$$KNH_2 \rightleftharpoons K^+ + NH_2^- \xrightarrow{H_2C=CHR} H_2N-CH_2-\underset{K^+}{\overline{C}}HR$$

2. *Zanjirning o'sishi:*

$$H_2N-CH_2-\underset{K^+}{\overline{C}}HR \xrightarrow{H_2C=CHR} H_2N-CH_2-CHR-CH_2-\underset{K^+}{\overline{C}}HR \xrightarrow{nH_2C=CHR}$$

$$\longrightarrow H_2N\left\{CH_2-CHR\right\}_{n+1}-CH_2-\underset{K^+}{\overline{C}}HR$$

3. Zanjirning uzilishi:

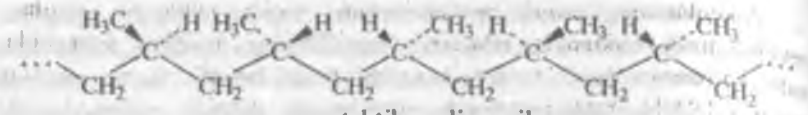
$$H_2N\left\{CH_2-CHR\right\}_{n+1}-CH_2-\underset{K^+}{\overline{C}}HR + H:NH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H_2N\left\{CH_2-CHR\right\}_{n+1}-CH_2-CH_2R + KNH_2$$

Propilenni 60-70°C harorat va 6-10 atm. bosimda Siglerning kompleks katalizatorlari [$Al(C_2H_5)_3$ va $TiCl_4$ yoki $(C_2H_5)_2AlCl$ + $TiCl_3$] ishtirokida benzin yoki *n*-geptan muhitida polimerlab stereoregulyar tuzilishli polipropilen olinadi (J. Natta, 1955-1956-yillar)

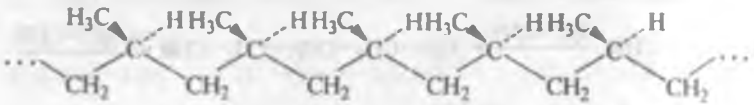
$$n\,CH_3-CH=CH_2 \longrightarrow \text{.....}\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}\text{-.....}$$

Polipropilenning muhim texnikaviy xususiyatlari (mustahkamligi, issiqqa va uzilishga chidamliligi) uning fazoviy tuzilishiga bog'liq. Fazoviy tuzilishiga ko'ra polipropilen ataktik, izotaktik va sindiotaktik bo'ladi. Agar metil guruhlari molekula tekisligining ikki tomonida tartibsiz joylashgan bo'lsa, bunga ataktik polipropilen deyiladi:



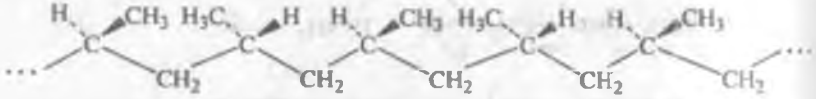
ataktik polipropilen

Agar zanjirdagi radikallarning fazoviy joylashishi tartibli bo'lsa, bunday polimerlarga stereoregulyar polimerlar deyiladi. Stereoregulyar polimerlar izotaktik va sindiotaktik polimerlarga bo'linadi. Izotaktik polimerlarda metil guruhlari molekula tekisligining bir tomonida joylashgan:



izotaktik polipropilen

Sindiotaktik polimerlarda metil guruhlari tekislikning ikki tomonida tartibli joylashgan:

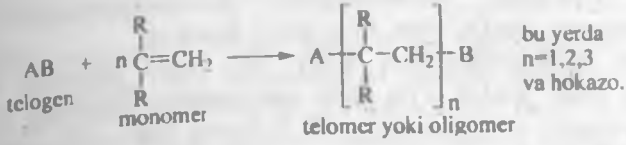


sindiotaktik polipropilen

Stereoregulyar polipropilenda makromolekulalar bir-biriga zichroq joylashgan. Bu esa polimerni pishiq va issiqqa chidamliligini oshiradi.

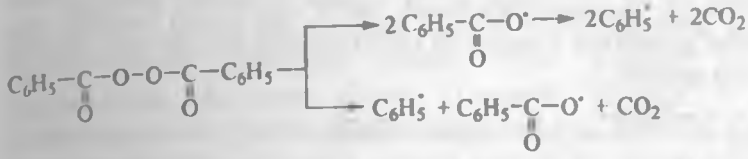
Ataktik polipropilenda esa tartibsiz joylashgan metil guruhlari polimer makromolekulalarining zich joylashishiga to'sqinlik qiladi. Shuning uchun ham makromolekulalari ataktik tuzilgan amorf polipropilen makromolekulalari stereoregulyar tuzilgan kristall polipropilendan xossalari bilan farq qiladi, ya'ni u ancha yumshoq va elastik bo'ladi.

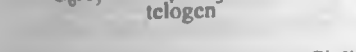
Telomerlanish. Polimer makromolekulasining ikki tomoniga birikib, zanjir o'sishini to'xtatadigan to'yingan poligalogenli birikmalar telogenlar deyiladi. Telogen molekulasini shartli ravishda AB bilan belgilab, telomerlanish reaksiyasining umumiy sxemasini quyidagicha tasvirlash mumkin:

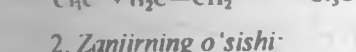


Etilenning 90-100^{0}C da va 100-150 atm. bosimda benzoil peroksid va tetraxlormetan ishtirokida telomerlanishi quyidagicha amalga oshadi:

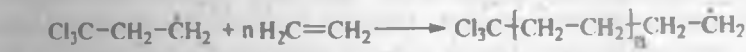
1. Initsirlash:



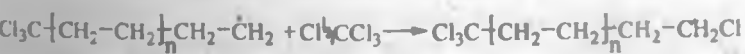




2. Zanjirning o'sishi:



3. Zanjirning uzilishi:



Demak, telomerlanish reaksiyasida to'yingan birikma (telogen) ikki qismga parchalanadi va bu qismlar hosil bo'ladigan oligomer molekulasining ikki uchiga birikadi.

Boshqa alkenlarning telomerlanishi ham bosim ostida, qizdirish bilan olib boriladi. Hosil bo'ladigan telomerlar aralashmasining tarkibi alkenning reaksiyaga kirishish qobiliyatiga, radikalning faolligiga, reagentlar nisbati va reaksiya sharoitiga bog'liq. Telomerlanishda monomerlar sifatida birinchi navbatda etilen va α-alkenlar, telogenlar sifatida esa CCl_4, $CHCl_3$, Cl_3C-Br, Cl_3C-I ishlatiladi. Telomerlanish katta amaliy ahamiyatga ega. Uning yordamida boshqa usullar bilan olinishi qiyin bo'lgan turli yuqori bifunksional birikmalar (glikollar,

dikarbon kislotalar, aminokislotalar, gidroksikislotalar)ni oddiy xomashyolardan osonlik bilan sintez qilish mumkin.

O'rin olish reaksiyalari. 400°C dan yuqori haroratda alkenlar galogenlar bilan radikal o'rin olish reaksiyalariga kirishadi. Masalan, xlor va propilen aralashmasidan 82 % unum bilan allil xlorid hosil bo'ladi (M.D. Lvov reaksiyasi):

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{>400^0C} CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HCl$$

Bu reaksiya mezomer (p, π-tutashish) effekti tufayli yuqori barqarorlikka ega allil radikalining hosil bo'lishi bilan zanjirli radikal o'rin olish (S_R) mexanizmida boradi. 400°C dan yuqori haroratda xlor molekulasi gomolizga uchraydi va radikallar hosil bo'ladi. Reaksiya uch bosqichda kechadi:

1. $:\ddot{Cl}:\ddot{Cl}: \xrightarrow{>400^0C} 2:\ddot{Cl}^{\bullet}$ zanjirni initsirlash

2. $H_2C{=}CH{-}\overset{H}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}H + Cl^{\bullet} \xrightarrow[-HCl]{} H_2C{=}CH{-}\dot{C}H_2$ zanjirning o'sishi (allil radikalining hosil bo'lishi)

3. $H_2C{=}CH{-}\dot{C}H_2 + Cl_2 \longrightarrow H_2C{=}CH{-}CH_2Cl + Cl^{\bullet}$ zanjirning davomi

Izomerlanish reaksiyalari. Alkenlar katalizatorlar ($ZnCl_2$, Al_2O_3, $AlCl_3$) ishtirokida qizdirilganda uglerod zanjiridagi qo'sh bog', ba'zan alkil guruhi siljiydi va ularning izomerlari hosil bo'ladi:

$$H_3C{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{Al_2O_3;\ 530^0C} H_3C{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH{-}CH_3$$

3-metil-1-buten — 2-metil-2-buten

$$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{Al_2O_3;\ 450\text{-}550^0C} \begin{cases} H_3C{-}CH{=}CH{-}CH_3 \\ H_3C{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH_2 \end{cases}$$

1-buten — 2-buten; 2-metil-1-propen

Muhim vakillari

Etilen – rangsiz, kuchsiz hidli, suvda kam eriydigan gaz. U organik sintezning turli mahsulotlarini olishda muhim va arzon xomashyodir. Uning ko'p miqdori polietilen, etilen oksid va etil spirti olishda sarflanadi. Etilen sanoatda neftning kreking gazlari (17-20% gacha bo'ladi)dan olinadi. Atsetilenni selektiv gidrogenlab, etilen olish usuli ham ishlab chiqilgan:

$$HC{\equiv}CH + H_2 \xrightarrow{Pd\ (silikagel,\ 180\text{-}320^0C)} H_2C{=}CH_2$$

Propilen (propen) – kuchsiz hidli, rangsiz gaz bo'lib, ahamiyati jihatidan alkenlar orasida etilendan keyinda turadi. Sanoatda neftning kreking gazlari (5-8%)dan olinadi. Toza propilen propanni degidrogenlash bilan sintez qilinadi. U organik sintezda bir qator muhim mahsulotlar (izopropilbenzol, izopropil spirt, glitserin, atseton, fenol, epixlorgidrin, akrilonitril, sintetik kauchuk)ni olishda xomashyo sifatida ishlatiladi.

Butenlar. Butenlar neftning qayta ishlash mahsulotlarini kreking qilish jarayonida hosil bo'ladi. Butenlar kuchsiz hidli, rangsiz gazlardir. Buten-1 va buten-2 asosan 1,3-butadiyenni, shuningdek, butil spirtlar, butandiollarni olishda ishlatiladi. Izobutilendan poliizobutilen, izopren va izooktan olinadi.

Asosiy atamalar

Alkenlar – C_nH_{2n} umumiy formulali gomologik qator hosil qiladigan, bitta C=C qo'sh bog'i bor, to'yinmagan atsiklik uglevodorodlar.

Alkenlarning E- va Z-izomerlari – qo'sh bog' tekisligiga nisbatan o'rinbosarlarning joylashishi bilan farq qiladigan stereoizomerlar.

E-izomerlar – katta o'rinbosarlar π-bog' tekisligining turli tomonida joylashgan geometrik izomerlar.

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

Bromoniy ioni – brom atomi musbat zaryadlangan siklik tuzilishli kation. Bromoniy ionida har uchala atom sakkiztadan elektronga ega bo'lganligi uchun u barqaror.

Markovnikov qoidasi – nosimmetrik alkenlarning elektrofil reaksiyalrida reagentning protoni qo'sh bog' bilan bog'langan vodorodga boy uglerod atomiga birikadi.

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

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

anti-Birikish – reagent fragmentlarining π-bog'ning qarama-qarshi tomonlariga birikishi.

sin-Birikish – reagent fragmentlarining π-bog'ning bir tomoniga birikishi.

Monomerlar – polimerlanish reaksiyalariga kirishadigan quyi molekulali birikmalar.

Polimerlar – polimerlanish reaksiyalari natijasida hosil bo'ladigan yuqori molekulali birikmalar.

Polimerlanish – monomer molekulalarining o'zaro kimyoviy birikib, polimer hosil qilish jarayoni.

Ataktik polimer – o'rinbosarlari (yon guruhlari) asosiy polimer zanjiri tekisligining har ikki tomonida tartibsiz joylashgan polimer; nostereoregulyar polimer.

Izotaktik polimer – o'rinbosarlari (yon guruhlari) asosiy polimer zanjiri tekisligining bir tomonida joylashgan polimer; stereoregulyar polimer.

Sindiotaktik polimer – o'rinbosarlari (yon guruhlari) asosiy polimer zanjiri tekisligining ikki tomonida navbat bilan tartibli joylashgan polimer.

Savol va mashqlar

1. C_5H_9– tarkibli bir valentli radikallarning tuzilish formulalarini yozing va ularni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang.

2. Quyidagi alkenlarning tuzilish formulalarini yozing va ularni ratsional nomenklaturaga binoan nomlang: a) 2,3,5-trimetil-2-geksen. b) 2,4,5-trimetil-4-okten; d) 2,3,4,6-tetrametil-3-gepten; e) 4,4-diizopropil-1-okten.

3. C_6H_{12} tarkibli alken izomerlarining tuzilish formulalarini yozing va ularni nomlang.

4. a) 4-metil-2-geksenning, b) 2-metil-3-geksenning geometrik izomerlari tuzilish formulalarini yozing va ularni Z,E-tizimga muvofiq nomlang.

5. Quyidagi alkenlar ozonoliz qilinganda qanday birikmalar hosil bo'ladi? a) 2-penten; b) 2-metil-1-buten; d) 3-metil-1-buten

6. 2-metil-3-brom-4-nitro-3-penten va 2,4,8-trimetil-4-nonenlarning geometrik izomerlarining tuzilish formulalarini yozing va E,Z-tizimga muvofiq nomlang.

7. To'rt xil usul bilan propilen oling. Reaksiyalar tenglamalarini yozing.

8. 5,6 litr propilen (n.sh.da) olish uchun necha gramm izopropil spirtini degidratlash kerak?

9. C_5H_{10} tarkibli alkenning qaysi izomerlari HBr bilan V.V. Markovnikov qoidasiga muvofiq birikish reaksiyasiga kirishadi?

10. a) izobutilenni b) 3-metil-1-pentenni bromning tetraxlormetandagi eritmasi va bromning suvdagi eritmasi bilan bromlaganda qanday birikmalar hosil bo'ladi?

11. PMR spektrida ikkita singlet signallar (δ 1,70 va δ 4,60 m.h.) beradigan C_4H_8 tarkibli alkenning tuzilishini aniqlang.

4-BOB. ALKINLAR

Molekulasida bitta uch bog‘ tutgan uglevodorodlar ***alkinlar*** (***atsetilen uglevodorodlar***) deyiladi. Ularning umumiy formulasi C_nH_{2n-2} bo‘lib, gomologik qatori atsetilendan boshlanadi.

4.1. Nomlanishi va izomeriyasi

Ayrim alkinlarning tasodifiy nomlari hozir ham ishlatiladi. H–C≡C–H atsetilen. Ratsional nomenklaturaga ko‘ra bu uglevodorodlar atsetilenning hosilalari deb qaraladi:

$H_3C-C\equiv CH$	$C_2H_5-C\equiv CH$	$H_3C-C\equiv C-CH_3$
metilatsetilen	etilatsetilen	dimetilatsetilen

Sistematik nomenklaturaga ko‘ra atsetilen uglevodorodlar ***alkinlar*** deyiladi. Uglerod zanjiri tarmoqlanmagan alkinlarning nomlari tegishli alkanlar nomidagi **-an** qo‘shimchasini **-inga** almashtirish bilan hosil qilinadi. Uglerod zanjirini raqamlash uch bog‘ga yaqin tomondan boshlanadi:

$\overset{1}{H}\overset{2}{C}\equiv\overset{3}{C}-\overset{4}{CH_2}-CH_3$ — 1-butin

$\overset{1}{H_3}\overset{2}{C}-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{C}\equiv\overset{5}{C}-\overset{6}{CH_2}-\overset{7}{CH_2}-CH_3$ — 3-geptin

Tarmoqlangan zanjirli atsetilen uglevodorodlarni nomlashda ularni tarmoqlanmagan zanjirli alkinlarning hosilalari deb qarash lozim. Uch bog‘ tutgan zanjir asosiy zanjir hisoblanadi va uni raqamlash uch bog‘ yaqin tomondan boshlanadi:

$H_3\overset{1}{C}-\overset{2}{C}\equiv\overset{3}{C}-\overset{4}{CH}(\overset{|}{CH_3})-\overset{5}{CH_3}$ — 4-metil-2-pentin

$H_3\overset{7}{C}-\overset{6}{CH}(\overset{|}{CH_3})-\overset{5}{CH_2}-\overset{4}{CH}(\overset{|}{CH_3})-\overset{3}{CH_2}-\overset{2}{C}\equiv\overset{1}{CH}$ — 4,6-dimetil-1-geptin

Agar uglevodorodning ham qo‘sh bog‘i, ham uch bog‘i bo‘lsa, uni nomlashda ***-en***, ***-in*** qo‘shimchalaridan foydalaniladi. Bunday uglevodorodlar zanjirini raqamlashda qo‘sh bog‘ va uch bog‘ o‘rni turlicha bo‘lib, “***in***” kichik songa ega bo‘lsa, zanjir shu tomondan nomerlanadi:

$H_3\overset{9}{C}-\overset{8}{CH_2}-\overset{7}{CH}=\overset{6}{CH}-\overset{5}{CH_2}-\overset{4}{CH_2}-\overset{3}{C}\equiv\overset{2}{C}-\overset{1}{CH_3}$

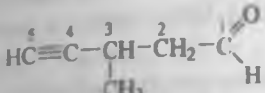
6-nonen-2-in

Qo‘sh bog‘ va uch bog‘ zanjir chetidan baravar uzoqlikda joylashgan bo‘lsa, raqamlash qo‘sh bog‘ yaqin tomondan boshlanadi:

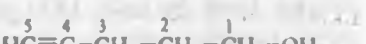


2-okten-6-in

Uch bog‘i va – COOH, – CHO, >C=O yoki –OH singari funksional guruhi bor birikmalar quyidagicha raqamlanadi va nomlanadi:



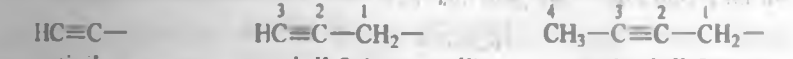
3-metil-4-pentinal



4-pentin-1-ol

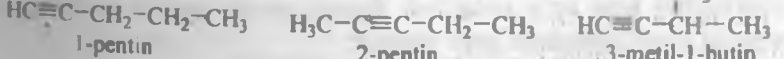
Uch bog‘ zanjirning chetiga joylashgan bo‘lsa, terminal yoki 1-alkinlar, chetda bo‘lmasa ichki alkinlar deyiladi.

Alkinlarning bir valentli radikallari (alkinillar)ni nomlash uchun ularning nomiga *-il* qo‘shimchasi qo‘shiladi. Zaruriyat tug‘ilganda uch bog‘ning holati ko‘rsatiladi. Bunda raqamlash erkin valentligi bor uglerod atomidan boshlanadi:



etinil — propinil-2 (propargil) — butinil-2

Alkinlarda uglerod skeletining va uch bog‘ning holat izomeriyasi uchraydi. Masalan, C_5H_8 - propilatsetilenning quyidagi izomerlari bor:



1-pentin — 2-pentin — 3-metil-1-butin

1-pentin 2-pentindan uch bog‘ning zanjirdagi holati bilan, 1- va 2-pentinlar 3-metil-1-butindan uglerod skeletining tuzilishi bilan farq qiladi.

4.2. Olinish usullari

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

A. Sanoat usullari

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

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow HC{\equiv}CH + Ca(OH)_2$$

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

$$CaO + 3C \xrightarrow{2500\text{-}3000^0C} CaC_2 + CO$$

Kalsiy karbidning olinishi ko'p elektr energiyani talab qiladi. Shuning uchun karbid usuli atsetilenga bo'lgan ehtiyojni to'la qondira olmaydi.

Boshqa metallarning karbidlariga suv ta'sir ettirilganda ham alkinlar hosil bo'ladi. 1831-yilda G. Devi kaliy karbidga suv ta'sir ettirib, birinchi marta atsetilenni oldi. SrC_2 va BaC_2 ham suv bilan CaC_2 kabi reaksiyaga kirishadi. Mg_2C_3 esa suv bilan propin hosil qiladi:

$$Mg_2C_3 + 4H_2O \rightarrow H_3C{-}C{\equiv}CH + 2Mg(OH)_2$$

Termokreking usuli

Tabiiy gaz tarkibidagi metanni yuqori haroratli kreking qilganda atsetilen hosil bo'ladi:

$$2CH_4 \xrightarrow{1500^0C} HC{\equiv}CH + 3H_2$$

Bu jarayonda hosil bo'lgan atsetilen ham parchalanishi mumkin:

$$HC{\equiv}CH \longrightarrow 2C + H_2$$

Shuning uchun metan yuqori harorat zonasidan tez o'tkaziladi. Shunday qilinganda atsetilen parchalanishga ulgurmaydi. Metanni elektrokrekinglash bilan atsetilen olish elektr yoyi reaktorida olib boriladi. Termik va elektr krekingdan tashqari metanni termooksidlab krekinglash ham ko'p ishlatiladi. Bunda zaruriy issiqlik metanning bir qismini yoqish hisobiga hosil qilinadi:

$$CH_4 + 1/2O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2 + 25{,}5\ kJ/mol$$

Metanni kislorodda keramik pechda yoqib, uning harorati 1400-1500^{0}C ga yetgandan so'ng kislorod berish to'xtatiladi va metan juda qisqa vaqt ichida reaktordan chiqarilib, aralashma suvdan o'tkaziladi:

$$4CH_4 + 4O_2 \longrightarrow HC{\equiv}CH + CO_2 + CO + 5H_2O + 2H_2$$

Termooksidli kreking atsetilen ishlab chiqarishning eng istiqbolli va tejamli usulidir.

Termokrekingda xomashyo sifatida tabiiy gazdan tashqari har xil uglevodorodlar (etan, propan, butan) va neft mahsulotlari ham

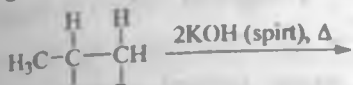
ishlatiladi. Masalan, butan kreking qilinganda atsetilendan boshqa muhim birikmalar ham hosil bo'ladi:

$$C_4H_{10} \longrightarrow HC{\equiv}CH + HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH + H_2C{=}CH_2 + H_3C{-}CH_3 + CH_4 + H_2$$

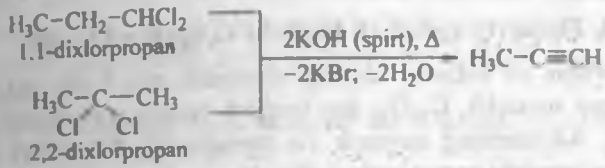
B. Laboratoriya usullari

Digalogenalkanlarni degidrogalogenlash

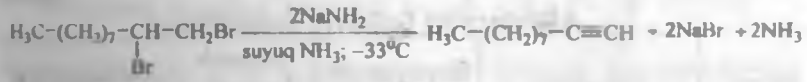
Vitsinal va geminal digalogenalkanlarni o'yuvchi kaliyning spirtdagi eritmasi bilan qizdirganda alkinlar hosil bo'ladi:



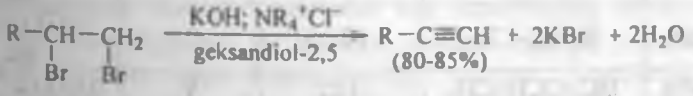
1,2-dibrompropan



1,2-digalogenalkanlardan 1-alkinlarni sintez qilishda suyuq ammiakdagi natriy amidini qo'llash yaxshi natija beradi:



Fazalararo katalizator ishtirokida kaliy gidroksidining geksandiol-2,5 dagi eritmasi ishlatilganda ham 1-alkinlar yuqori unum bilan hosil bo'ladi:



Tetragalogenalkanlarni degalogenlash:



Atsetilen gomologlari atsetilenidlarni alkilgalogenid yoki dialkilsulfatlar bilan alkillab olinadi:



$$2C_2H_5-C\equiv C^{-}Na^{+} + (C_2H_5)_2SO_4 \longrightarrow 2C_2H_5-C\equiv C-C_2H_5 + Na_2SO_4$$

Alkilatsetilen palladiy tuzlari ishtirokida alkilgalogenid bilan bevosita reaksiyaga kirishadi:

$$R-C\equiv CH + R'X \xrightarrow[-HX]{PdCl_2} R-C\equiv C-R'$$

Alkinlar lotsich kompleksi yordamida quyidagicha sintez qilinadi:

$$H-C\equiv C-H + 2C_2H_5-Mg-I \longrightarrow I-Mg-C\equiv C-Mg-I + 2C_2H_6$$

$$I-Mg-C\equiv C-Mg-I + 2C_2H_5-I \longrightarrow H_3C-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH_3 + 2MgI_2$$

Bu reaksiyalar uch bog‘ tutgan uglerod zanjirini uzaytirish imkonini beradi.

4.3. Fizikaviy xossalari, tuzilishi va spektral tavsifi

Etin, propin va butinlar odatdagi sharoitda gaz, C_5H_8 dan $C_{15}H_{28}$ gacha bo‘lgani suyuqlik, $C_{16}H_{30}$ dan boshlab yuqori gomologlari qattiq moddalardir. Alkinlarning qaynash va suyuqlanish haroratlari hamda zichligining o‘zgarishi qonuniyatlari alkanlar va alkenlarning gomologik qatorlari o‘zgarishiga o‘xshaydi (7-jadval).

7-jadval

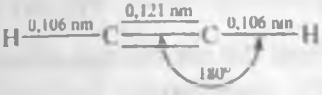
Alkinlarning fizikaviy doimiyliklari

Nomi	Formulasi	Suyuqlanish harorati, ^0C	Qaynash harorati, ^0C	Zichligi, g/sm^3 (0^0C da)
Etin	$HC\equiv CH$	-82	-75	0,620 (-80 ^0C da)
Propin	$HC\equiv C-CH_3$	-101,5	-23	0,678 (-27 ^0C da)
1-Butin	$HC\equiv CCH_2CH_3$	-122	9	0,678 (0 ^0C da)
1-Pentin	$HC\equiv C(CH_2)_2CH_3$	-98	40	0,695
1-Geksin	$HC\equiv C(CH_2)_3CH_3$	-124	72	0,719
1-Geptin	$HC\equiv C(CH_2)_4CH_3$	-80	100	0,733
1-Oktin	$HC\equiv C(CH_2)_5CH_3$	-70	126	0,747
1-Nonin	$HC\equiv C(CH_2)_6CH_3$	-65	151	0,763
1-Detsin	$HC\equiv C(CH_2)_7CH_3$	-36	182	0,770

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

sp-gibridlanish va atsetilenning tuzilishi 38-39-betlarda keltirilgan.

Atsetilen molekulasidagi C≡C bog'ining energiyasi 810 kj/mol bo'lib, uzunligi 0,121nm ga teng.



Endi etan, etilen va atsetilenda gibridlanish xarakterining o'zgarishi, ularning tuzilishi va xossalariga qanday ta'sir qilishini ko'rib chiqaylik: CH_3-CH_3; CH_2=CH_2; CH≡CH qatorida chapdan o'ngga borgan sari quyidagi o'zgarishlar sodir bo'ladi:

1. C–H bog'larning uzunligi kamayadi (0,110 nm; 0,109 nm; 0,106 nm);

2. C–H bog'ning dipol momenti oshib boradi (0,307D; 0,629D; 1,05D);

3. Uglerod atomlari elektromanfiyligi oshib boradi (2,50; 2,69; 2,75);

4. Kislota xossalari kuchayib boradi - K_{dis}.(< 10^{-40}; ~10^{-40}; ~10^{-22}).

Atsetilenning C–H bog'larini hosil qilishda s-elektronlarning hissasi katta. s-Elektronlarning gibridlanishdagi hissasi qancha katta bo'lsa, gibrid elektronlar yadroga shuncha yaqin joylashadi. Natijada bu elektronlar elektrofillar ishtirokida boradigan kimyoviy reaksiyalarga qiyinroq kirishadi. Ikkinchi tomondan esa atsetilenning molekulasi chiziqsimon tuzilishga ega bo'lganidan, undagi uglerod yadrolariga nukleofil reagentlar oson hujum qilishi mumkin. Atsetilenda p-elektronlar bir-birini etilendagiga nisbatan kuchliroq qoplagan. Shuning uchun atsetilendagi π-bog' etilendagiga nisbatan mustahkam. Demak, alkinlar elektrofil birikish reaksiyalariga alkenlarga nisbatan qiyinroq kirishadi. Atsetilenda uglerod atomlari orasidagi masofa (0,121 nm) etilendagi (0,133 nm)ga nisbatan qisqa bo'lganidan ularga hujum qiladigan elektrofil reagentlarning reaksiyasi sekin boradi. Lekin alkinlar nukleofil birikish reaksiyalariga alkenlarga nisbatan osonroq kirishadi. sp-Gibridlangan uglerod sp^2- va sp^3-gibridlangan uglerodga qaraganda elektronlarni kuchliroq tortib turadi, natijada atsetilendagi C–H bog'lar etilen va etandagiga nisbatan kuchliroq qutblangan bo'ladi. Shunday

qilib, atsetilen molekulasida C–H bog'ning elektron jufti etilendagiga nisbatan ancha kuchli qutblangan. C–H bog'ning bunday qutblanganligi atsetilen va monoalkilatsetilenlarning kislota xossasini namoyon qilishiga olib keladi:



Alkinlar UB nurlarni 200 nm dan past sohada intensiv yutadi.

Alkinlarning IQ spektrlarida C≡C uch bog'ning valent tebranishlari 2080-2280 sm^{-1}, $C_{(sp)}$–H bog'iniki esa 3300 sm^{-1} ga yaqin sohada kuzatiladi.

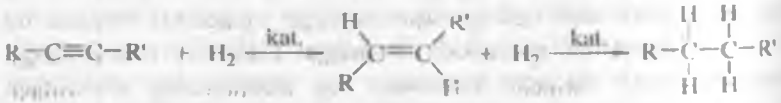
Ularning PMR spektrlarda ≡C–H vodorod atomi protonining kimyoviy siljishi $\delta = 2\text{-}3$ m.h. ga teng.

4.4. Kimyoviy xossalari

Alkinlar birikish, polimerlanish, oksidlanish, qaytarilish, almashinish, izomerlanish, kondensatlanish va boshqa reaksiyalarga kirishadi.

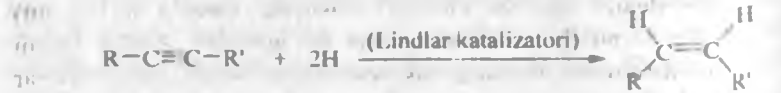
Birikish reaksiyalari

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

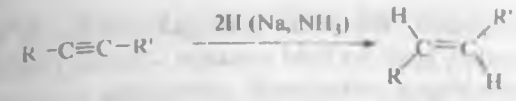


Bu reaksiya nostereoselektiv borib, birinchi bosqichda *sis-* va *trans-* mahsulotlarning aralashmasi hosil bo'ladi.

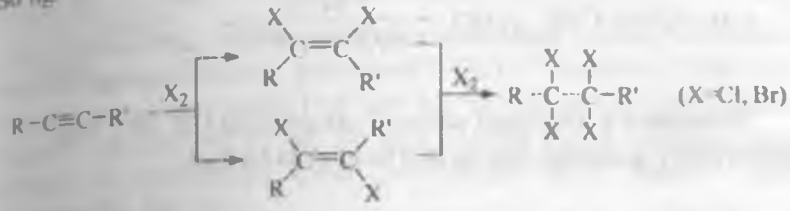
Lindlar katalizatori [$Pb(CH_3COO)_2$ bilan zaharlangan Pd/CaCO] ishtirokida faqat uch bog' gidrogenlanadi va vodorodning sin-birikish natijasida *sis*-alken hosil bo'ladi:



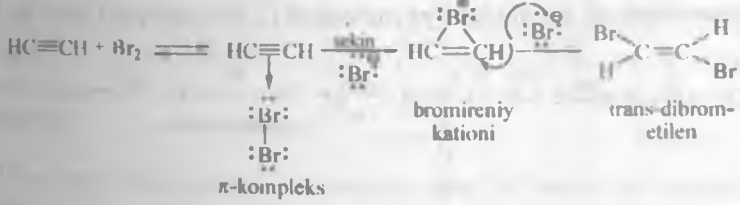
Aksincha, natriy bilan suyuq ammiakda qaytarganda anti-birikish borib, *trans*-alken hosil bo'ladi:



Galogenlash. Alkinlarni galogenlash alkenlarni galogenlashga nisbatan sekin borib, *sis-* va *trans*-digalogenalkenlar hosil bo'ladi. So'ngra ular galogenni biriktirib, tetragalogenalkanlarga aylanadi:

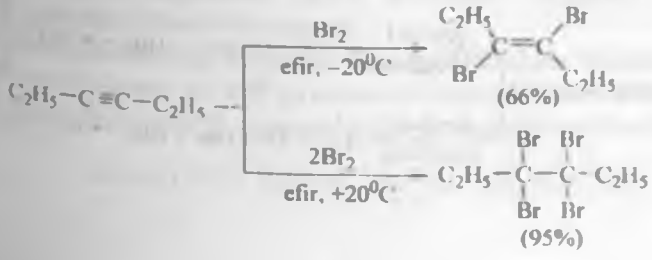


Atsetilenni sirka kislotada bromlash elektrofil birikish (Ad_E) mexanizmi bo'yicha uch bosqichda boradi. 1-bosqichda π-kompleks hosil bo'ladi. Sekin boradigan va reaksiyaning umumiy tezligini belgilaydigan 2-bosqichda π-kompleks ko'prikchasi bromireniy kationiga qayta guruhlanadi. 3-bosqichda brom anioni bromireniy kationidagi bromga qarama-qarshi tomondan hujum qiladi va natijada anti-birikish amalga oshadi:

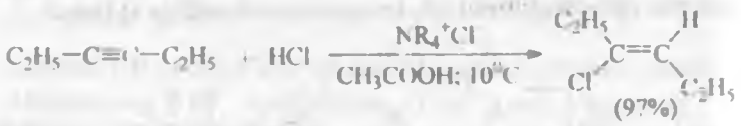


Bromning atsetilen va alkilatsetilenlarga birikishi yuqori stereoselektivlik bilan boradigan reaksiya hisoblanadi.

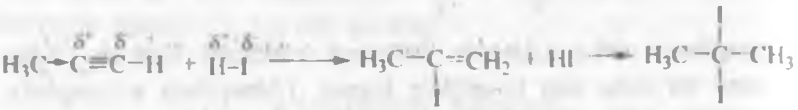
Galogenlashni bosqich bilan amalga oshirish ham mumkin:



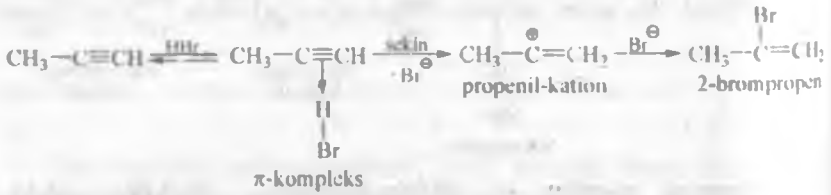
Gidrogalogenlash. Alkinlarni gidrogalogenlaganda sin- va anti-birikish mahsulotlari hosil bo'lishi mumkin. Ularning nisbati alkinning tuzilishiga, erituvchining solvatlanish qobiliyatiga va boshqa omillarga bog'liq. Tetraalkilammoniy yoki litiy galogenidlari ishtirokida asosan anti-birikish mahsulotlari hosil bo'ladi:



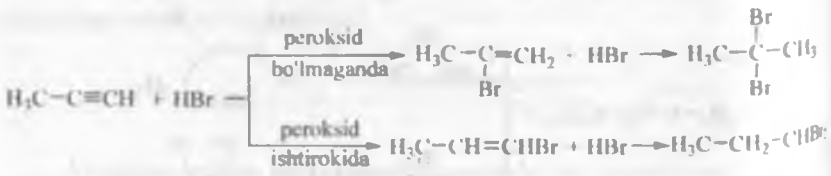
Nosimmetrik alkinlarga vodorod galogenidlar (HI, HCl, HBr) Markovnikov qoidasiga binoan ikki bosqichda birikadi:



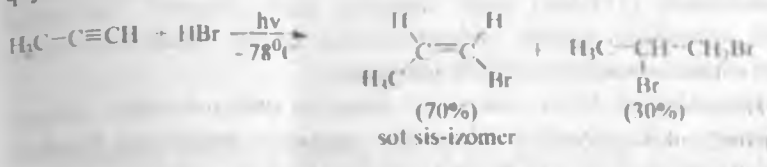
Alkinlarning Markovnikov qoidasiga binoan gidrogalogenlanishi (masalan, bromlanishi) elektrofil birikish (Ad_E) mexanizmida uch bosqichda, oraliq propenil -kationining hosil bo'lishi bilan boradi. 1-bosqichda π-kompleks, 2-bosqichda esa propenil-kation hosil bo'ladi. 3-bosqichda karbkation bromid-ion bilan reaksiyaga kirishib, barqarorlashadi, ya'ni reaksiya mahsuloti (2-brompropen) hosil bo'ladi:



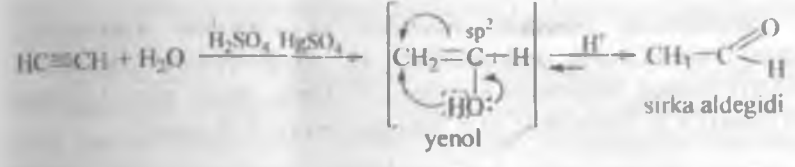
Vodorod bromid esa nosimmetrik alkinlarga peroksidlar ishtirokida Markovnikov qoidasiga qarshi birikadi:



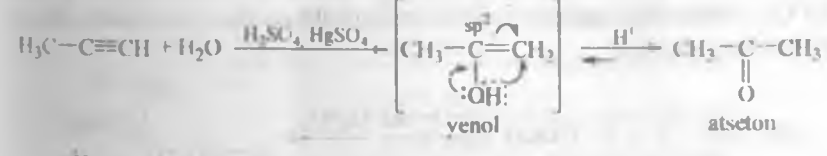
Alkinlarga UB nur ta'sirida vodorod bromidning radikal birikishi quyidagicha boradi:



Gidratlash. Alkinlar $HgSO_4$ ishtirokida sulfat kislotaning suyultirilgan eritmasida gidratlanadi (M.G. Kucherov, 1881-yil). Birinchi bosqichda suvning C≡C uch bog'ga nukleofil hujumi natijasida beqaror yenollar hosil bo'ladi. So'ngra yenollar kislota katalizatorligida aldegid va ketonlarga qayta guruhlanadi (A.P. Eltekov qayta guruhlanishi, 1887-yil.):



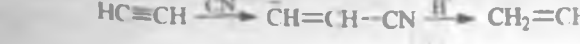
Atsetilen gomologlarining gidratlanishidan ketonlar hosil bo'ladi. Suvning birikishi Markovnikov qoidasiga binoan boradi:



Kucherov reaksiyalarida π-kompleks hosil bo'lmaydi deb taxmin qilinadi.

Nukleofil birikish. Alkenlardan farqli o'laroq, alkinlar nukleofil birikish (Ad_N) reaksiyalariga ham kirisha oladi. Ad_N reaksiyalarda umumiy tezlikni belgilovchi (sekin boradigan) bosqichda hujum qiluvchi zarracha nukleofil hisoblanadi.

Sianid kislotaning birikishi. Cu_2Cl_2 ishtirokida boradigan bu reaksiya sianid ioniga uch bog'ga nukleofil birikishi bilan boshlanadi. Ikkinchi bosqichda H^+ anionga birikib akrilonitril hosil bo'ladi:



Yaqin o'tmishda bu usul bilan sanoatda akrilonitril olinar edi. Hozirgi vaqtda bu usulni arzon va xavfsiz propilenni oksidlab ammonolizlash (113-bet) usuli butunlay siqib chiqardi. Akrilonitril organik sintezning muhim mahsulotlaridan biridir. Akrilonitril *nitron* tolasini olishda monomer sifatida ishlatiladi.

Alkogolyatlar bilan reaksiyasi. Atsetilen qattiq sharoitda ishqoriy metallarning alkogolyatlari bilan spirt muhitida reaksiyaga kirishadi. Dastlab alkogolyat-ion uch bog'ga nukleofil birikib, reaksiyaga kirishish qobiliyati juda kuchli alkoksivinil-anionini hosil qiladi. Bu anion spirt ta'sirida bir zumda protonlanib, vinil efirga aylanadi.

$$HC{\equiv}CH + RO^{\ominus} \xrightarrow[ROH]{200^0C} \underbrace{[R{-}O{-}CH{=}CH]^{\ominus}}_{\text{alkoksivinil anioni}} \xrightarrow{ROH} \underbrace{R{-}O{-}CH{=}CH_2}_{\text{alkilvinil efir}} + RO^{\ominus}$$

Spirtlarning birikishi. Atsetilen va 1-alkinlar katalizatorlar [ishqoriy metallarning gidroksidlari va alkogolyatlari, shuningdek, simob(II) tuzlari] ishtirokida spirtlarni biriktirib, oddiy alkenil efirlarni hosil qiladi (A.E. Favorskiy, M.F. Shostakovskiy, V. Reppe):

$$HC{\equiv}CH + R{-}OH \xrightarrow{KOH} H_2C{=}CH{-}O{-}R$$

Karbon kislotalarning birikishi. Alkinlarga katalizatorlar (ZnO, H_3PO_4) ishtirokida karbon kislotalarning birikishidan murakkab alkenil efirlari hosil bo'ladi:

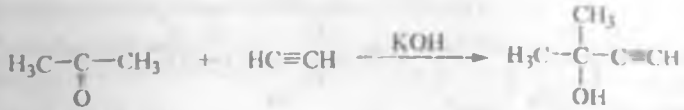
$$R{-}C{\equiv}C{-}H + R'{-}COOH \xrightarrow{ZnO\ yoki\ H_3PO_4} R'{-}CO{-}O{-}C(R){=}CH_2$$

Atsetilenga sirka kislotaning birikishidan sirkavinil efir (vinilatsetat) $CH_2{=}CH{-}O{-}CO{-}CH_3$ hosil bo'ladi. Vinilatsetat polivinilatsetat olishda monomer sifatida ishlatiladi.

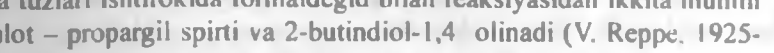
Aldegid va ketonlarning birikishi. Atsetilen o'yuvchi kaliy va boshqa katalizatorlar ishtirokida, bosim ostida, efir eritmasida aldegid va ketonlar bilan reaksiyaga kirishib, alkinol yoki alkindiollarni hosil qiladi (A.E. Favorskiy, 1900-yil):

$$R_2C{=}O \xrightarrow{HC{\equiv}CH} R'{-}C(OH)(R){-}C{\equiv}CH \xrightarrow{RR'CO} R'{-}C(OH)(R){-}C{\equiv}C{-}C(OH)(R){-}R'$$

Shu reaksiya asosida sanoatda atsetilen va atsetondan 2-metilbutin-3-ol-2 olinadi:

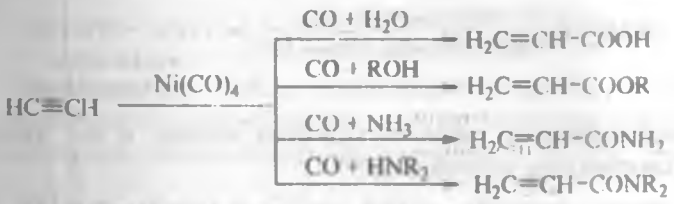


Sanoatda atsetilenni bosim ostida mis atsetilenid yoki mis(I)ning boshqa tuzlari ishtirokida formaldegid bilan reaksiyasidan ikkita muhim mahsulot – propargil spirti va 2-butindiol-1,4 olinadi (V. Reppe, 1925-1945-yillar):



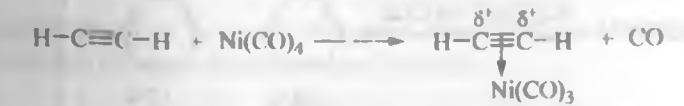
Propargil spirt glitserin olishda xomashyo sifatida ishlatiladi. 2-butin-1,4-dioldan tetragidrofuran, undan esa 1,3-butadiyen hamda adipin kislota olinadi.

Karbonillash (oksosintez). Metallarning karbonillari katalizatorligida atsetilen uglerod monooksidi va harakatchan vodorod atomi bor birikmalar (suv, spirtlar, ammiak, birlamchi va ikkilamchi aminlar) bilan reaksiyaga kirishganda akril kislota va uning hosilalari olinadi (V. Reppe, 1944-1949-yillar):



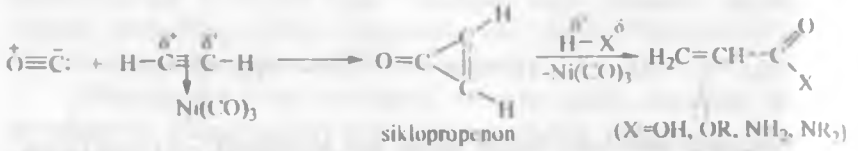
Karbonillash reaksiyasining mexanizmi:

Katalizator (nikel tetrakarbonili) π-kompleks hosil qilib, uch bog'ni faollashtiradi:



So'ngra CO ning π-kompleksga birikishidan oraliq mahsulot (siklopropenon) hosil bo'ladi. Siklopropenon esa reaksiya muhitidagi

suv, spirt yoki ammiak bilan reaksiyaga kirishadi va oxirgi mahsulotni hosil qiladi:



siklopropenon

Yuqorida tahlil qilingan birikish reaksiyalaridan ko'rinayaptiki, ham elektrofil, ham nukleofil reagentlarning alkinlarga, masalan, atsetilenga birikishi natijasida CH_2=CH -X (X=Cl, Br, CN, OC_2H_5, OR, COOH, COOR, $CONH_2$, $CONR_2$ va hokazo) umumiy formulasi birikmalar hosil bo'ladi. Bunday reaksiyalar vinillash reaksiyalari deb yuritiladi.

Dimerlanish, siklooligomerlanish va polimerlanish reaksiyalari

Alkinlar katalizatorlar ishtirokida dimer, halqa i trimer va tetramerlar, hamda chiziqli polimerlarni hosil qiladi. Kata izatorlar uch bog'ni faollashtiradi.

1. Cu_2Cl_2 va NH_4Cl ning xlorid kislotadagi eritmasi dan atsetilen o'tkazilganda vinilatsetilen hosil bo'ladi (J. Nyulend, 1931-yil):

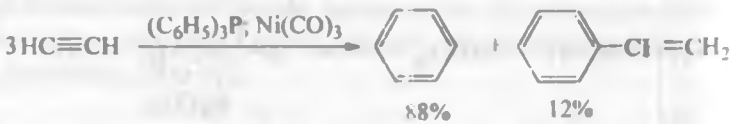
$$2CH{\equiv}CH \xrightarrow[\text{xlorid kislotadagi eritmasi, 80 °C}]{Cu_2Cl_2 \text{ va } NH_4Cl \text{ ning}} CH{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$$

vinilatsetilen
(1-buten-3-in)

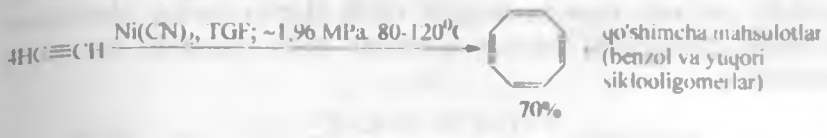
Vinilatsetilendan sanoatda xloropren olinadi, u esa xloroprenli sintetik kauchukning monomeridir:

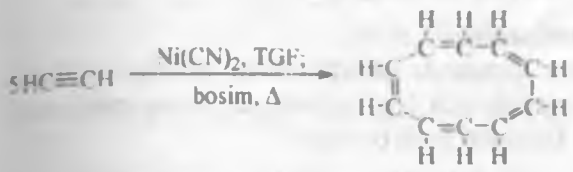
$$HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 + HCl \longrightarrow H_2C{=}CH{-}\underset{\displaystyle Cl}{C}{=}CH_2$$

2. Atsetilenning 60-70°C da katalizator ishtirokida siklotrimerlanishidan benzol va stirol hosil bo'ladi:

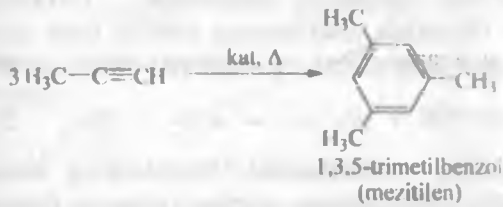


Nikel atsetilenidi yoki nikel stanidning ammiakdagi eritmasi ishtirokidagi atsetilenning reaksiyasidan esa 1,3,5,7-siklooktatetrayen va siklodekapentayen olinadi (V. Reppe, 1949-yil):

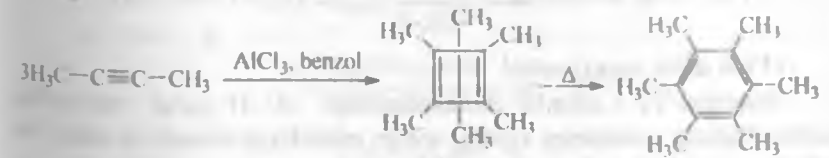




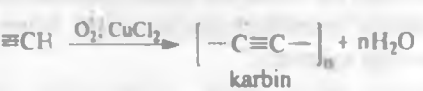
Alkilalkinlarning metallorganik katalizatorlar (Cr, Ni, Co birikmalari) ishtirokida siklotrimerlanish reaksiyalari atsetilenga qaraganda oson boradi:



Dimetilatsetilen $AlCl_3$ ishtirokida benzolda trimerlanib, geksametilbisiklo-[2,2,0]-geksadiyen - Dyuar benzolini hosil qiladi. U esa qizdirilganda geksametilbenzolga izomerlanadi (Sheffer, 1966-yil):



Atsetilen $CuCl_2$ va oksidlovchilar ishtirokida polikondensatlanish reaksiyasiga kirishganda, karbin hosil bo'ladi:



Karbin termik barqaror (2300^0C gacha qizdirganda ham o'zgarmaydi) yuqori molekulali birikma bo'lib, uning molekulasi faqat sp-gibridlangan holatdagi uglerod atomlaridan tuzilgan. Karbinning polimer zanjirida faqat kumulyativ qo'sh bog'lar borligi isbotlangan. Karbinni uglerodning uchinchi allotropik shakl o'zgarishi deb qarash mumkin:

$$=C=C=C=C=C=C=$$

Alkinlarning oksidlanishi

Alkinlar alkenlarga qaraganda oksidlovchilar ta'siriga chidamli. Kuchli oksidlovchilar ta'sirida uch bog' uziladi va reaksiyaning oxirgi mahsulotlari - karbon kislotalar hosil bo'ladi:

$$R-C\equiv C-R \xrightarrow{[O]} \underset{\text{diketon}}{R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R} \xrightarrow{[O],\,H_2O} 2R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\!\!<_{OH}$$

Ba'zan qisman oksidlanish mahsulotlari α-diketonlarni ajratib olish mumkin. Texnikada atsetilenning yonishi katta ahamiyatga ega. Chunki bu reaksiya jarayonida ko'p miqdorda issiqlik ajralib chiqadi:

$$2HC\equiv CH + 5O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 2H_2O + Q$$

Uch bog'ning izomerlanishi. Atsetilenning monoalmashingan gomologlari kaliy gidroksidning spirtdagi eritmasi bilan qizdirilganda dialmashingan gomologlarga izomerlanadi. Natriy metali bilan qizdirganda teskari reaksiya boradi (A.E. Favorskiy, 1896-yil):

$$H_3C-CH_2-C\equiv CH \underset{Na,\,\Delta}{\overset{KOH(spirt);\,170^0C}{\rightleftharpoons}} H_3C-C\equiv C-CH_3$$

O'rin olish reaksiyalari

Atsetilen va 1-alkinlar molekulasidagi ≡C–H guruh vodorodlari kuchsiz kislota xossalariga egaligi uchun metallarga almashina oladi. Bu reaksiya *metallash* reaksiyasi deyiladi.

Atsetilen natriy metali bilan yoki yaxshisi natriy bilan suyuq ammiakda reaksiyaga kirishganida uning vodorodi natriyga almashinadi. Hosil bo'lgan natriy monoatsetilenid natriy bilan reaksiyaga kirishib natriy diatsetilenidga aylanadi:

$$2HC\equiv CH + 2Na \xrightarrow[\text{suyuq } NH_3]{150^0C} \underset{\text{natriy monoatsetilenidi}}{2HC\equiv C-Na} + H_2$$

$$2HC\equiv C-Na + 2Na \xrightarrow[\text{suyuq. } NH_3,\ \Delta]{220^0C} \underset{\text{natriy diatsetilenidi}}{2NaC\equiv CNa} + H_2$$

$$HC\equiv CH + Na^+NH_2^- \longrightarrow HC\equiv C^-Na^+ + NH_3$$

$$H_3C-C\equiv CH + Na^+NH_2^- \longrightarrow H_3C-C\equiv C^-Na^+ + NH_3$$

Atsetilenni magniyorganik birikmanmg eritmasidan o'tkazib, uning dimagniygalogenli hosilalari olinadi:

$$H-C\equiv C-H + 2C_2H_5MgBr \longrightarrow BrMg-C\equiv C-MgBr + 2C_2H_6$$

Atsetilenning monoalmashingan gomologlari ham shunday reaksiyaga kirishadi:

$$R-C\equiv C-H + H_3\overset{\delta}{C}-\overset{\delta^-}{Mg}X \longrightarrow R-C\equiv C-MgX + CH_4 \quad (X=Cl, Br, I)$$

Atsetilen va monoalkilatsetilenlar bir valentli mis tuzlarining va kumush oksidning ammiakdagi eritmalari bilan reaksiyasidan kumush atsetilenidi va mis(I) atsetilenidning cho'kmalari olinadi:

$$H-C\equiv C-H \xrightarrow[-4NH_3;\ -2HCl]{2[Cu(NH_3)_2]Cl} Cu-C\equiv C-Cu$$

$$H-C\equiv C-H \xrightarrow[-4NH_3;\ -2H_2O]{2[Ag(NH_3)_2]OH} Ag-C\equiv C-Ag$$

$$R-C\equiv C-H \xrightarrow[-2NH_3;\ -HCl]{[Cu(NH_3)_2]Cl} R-C\equiv C-Cu$$

$$R-C\equiv C-H \xrightarrow[-2NH_3;\ -H_2O]{[Ag(NH_3)_2]OH} R-C\equiv C-Ag$$

Mis va kumush atsetilenidlar quruq holda beqaror birikmalar bo'lib, qizdirilganda yoki zarba ta'sirida portlab parchalanadi. Kumush

atsetilenidlarning hosil bo'lishi ≡C–H guruh uchun sifat reaksiyasi hisoblanadi. Atsetilenidlar turli sintezlarda ishlatiladi:

$$H-C\equiv C:Na^{+} + Br-C_{11}H_{23} \longrightarrow H-C\equiv C-C_{11}H_{23} + NaBr$$

$$H-C\equiv C-Cu + I-C_2H_5 \longrightarrow H-C\equiv C-C_2H_5 + CuI$$

Muhim vakillari

Atsetilen. Atsetilen rangsiz gaz, sof holda salgina efir hidiga ega. Uning elementlardan hosil bo'lish issiqligi 243 kJ/mol, yonish issiqligi 1307 kJ/mol ga teng. Atsetilen elementlardan hosil bo'lishida ko'p issiqlik yutilishi va shuning oqibatida yonganda juda katta issiqlik chiqishi sabahli u havo bilan o't olish va portlash xavfi katta aralashmalar hosil qiladi. Yuqori bosimda va ayniqsa suyuq yoki qattiq holatda atsetilen juda oson portlaydi. Atsetilen suvda yomon, atseton va xloroformda yaxshi eriydi. Shuning uchun ham uning atsetondagi eritmasi temir ballonlarda bosim ostida saqlanadi va tashiladi. Atsetilen ravshan alanga berib yonadi va juda ko'p qurum hosil qiladi. Har yili dunyoda 5 mln tonnadan ziyod atsetilen ishlab chiqariladi. U avtogen payvandlash va metallarni qirqishda (3150^0C), propargil spirt, vinil xlorid, dixloretilen, akrilonitril, vinilatsetat, vinilatsetilen va hokazolarni olishda ishlatiladi. Ishlab chiqariladigan atsetilenning 70% ga yaqini kimyo sanoatida sintetik maqsadlar uchun, 30% ga yaqini esa avtogen payvandlash va metallarni qirqishda ishlatiladi.

Vinilatsetilen (buten-1-in-3). 5^0C da qaynaydigan gazsimon birikma bo'lib, atsetilenni dimerlash bilan olinadi. Vinilatsetilen 2-xlopbutadiyen-1,3 (xloropren), metilvinilketon, 1,3-butadiyen va hokazolarni olishda ishlatiladi.

Asosiy atamalar

Alkinlar - C_nH_{2n-2} umumiy formulali gomologik qator hosil qiladigan, bitta C≡C uch bog'i bor, to'yinmagan atsiklik uglevodorodlar.

Alkinillar – alkinlar molekulasidan bitta vodorod atomining ajralib chiqishi natijasida hosil bo'ladigan, bitta uch bog'i bor, bir valentli, C_nH_{2n-3} umumiy formulali fragmentlar.

Anti-birikish – bromid-ion bromireniy kationidagi bromning qarama-qarshi tomoniga birikishi.

Bromirroniy kationi – musbat zaryadlangan brom atomi va bitta C=C qo'sh bog'i bor siklik tuzilishli kation.

Yenol – gidroksil guruhi sp^2 gibridlangan atom bilan bog'langan beqaror birikma. U karbonil guruhi bor birikmaning tautomer shakli.

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

Terminal alkinlar (1-alkinlar) – C≡C uch bog'i zanjirning chetida joylashgan alkinlar.

Savol va mashqlar

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

2. Quyidagi uglevodorodlarning tuzilish formulalarini yozing va ularni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang. a) propil-izopropilatsetilen; b) diizobutilatsetilen; d) diikkilamchibutilatsetilen; e) metilneopentilatsetilen.

3. Quyidagi alkinlarning tuzilish formulalarini yozing va ularni ratsional nomenklaturada nomlang: a) 2,2,5-trimetil-3-geptin b) 2,9-dimetil-5-detsin; d) 2,2,5,5-tetrametil-3-geksin; e) 2,6-dimetil-4-oktin.

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

5. Normal sharoitda 11,2 *l* atsetilen olish uchun necha gramm vinil xlorid o'yuvchi kaliyning spirtdagi eritmasi bilan reaksiyaga kirishadi?

6. Quyidagi birikmalarni degidrogalogenlaganda qanday alkinlar hosil bo'ladi: a) 2,3-dibrom-5,6-dimetilgeptan; b) 2,5-dimetil-3,3-dixlorgeksan; d) 3,3-dibrom-5-metilgeksan; e) 1,1-dixlorbutan.

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

a) propin $\xrightarrow{NaNH_2;\ efir}$ A $\xrightarrow{(CH_3)_2SO_4}$ B $\xrightarrow[katalizatori]{H_2;\ Lindlar}$ D

b) etin $\xrightarrow{CH_3MgI}$ A $\xrightarrow{CH_3CH_2I}$ B $\xrightarrow{CH_3MgI}$ D $\xrightarrow{CH_3CH_2I}$ E

d) propin $\xrightarrow{Br_2;\ CCl_4}$ A $\xrightarrow{2KOH\ (spirt)}$ B $\xrightarrow{Na;\ suyuq\ NH_3}$ D $\xrightarrow{C_2H_5Br}$ E

8. Quyidagi kimyoviy aylanishlarni amalga oshiring. Reaksiyalarning qanday sharoitda va qaysi reaktivlar ta'sirida borishini ko'rsating:

a) kalsiy karbonat → 1-oktin

b) 4-metil-1-penten → 5-metil-3-geksin

d) 2,2,3,3-tetrabrombutan → 2-butin

9. Metal karbonillari ishtirokida va bosim ostida atsetilenni quyidagi moddalar bilan karbonillash reaksiyalari tenglamalarini yozing:

a) CO va C_2H_5OH b) CO va CH_3NH_2 d) CO va $(C_2H_5)_2NH$.

Hosil bo'ladigan birikmalarni nomlang.

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

11. Bitta idishda pentan, ikkinchisida 1-penten, uchinchisida esa 1-pentin bor. Idishlardagi uglevodorodlarni qanday usullar bilan aniqlash mumkin?

12. Quyidagi alkinlarning xromli aralashma bilan oksidlanishidan qanday karbon kislotalar hosil bo'ladi: a) 1-geksin, b) 3-geksin, d) 2-geksin.

13. Xohlagan reagentlaringizdan foydalanib, quyidagi birikmalardan propinni sintez qilish reaksiyalari tenglamalarini yozing: a) 1,1,2,2-tetrabrompropan, b) propan, d) *n*-propil spirt, e) izopropil bromid.

14. a) 1-geksin, b) uchlamchi butilatsetilen M.G. Kucherov reaksiyasiga kirishganida qanday birikmalar hosil bo'ladi?

15. Qanday reaksiyalar yordamida etindan quyidagi birikmalarni olish mumkin? Reaksiyalar tenglamalarini yozing:

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

16. Qanday qilib, propindan quyidagi birikmalarni olish mumkin?

a) sis-2-buten; b) trans-2-buten; d) 1,3-butadiyen;

e) 1-brombutan; f) (Z)-2-brom-2-buten.

17. Atsetilendan ikki bosqichda siklogeksan olish reaksiyalari tenglamalarini yozing.

18. 1-butin va 2-butin aralashmasidan 2-butinni kimyoviy yo'l bilan qanday ajratish mumkin?

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

20. Uglerod atomlari soni bir xil bo'lgan 7,84 l (n.sh.) gazsimon alken va alkin aralashmasiga 80 g bromning birikishidan 94,4 g mahsulotlar aralashmasi hosil bo'ldi. Uglevodorodlar dastlabki aralashmasining tuzilishini va tarkibini (massa bo'yicha %da) aniqlang.

5-BOB. ALKADIYENLAR

5.1. Sinflanishi, nomlanishi va izomeriyasi

Molekulasida ikkita qo'sh bog' tutgan to'yinmagan uglevodorodlar ***a l k a d i y e n l a r*** (*diyen uglevodorodlar*) deb ataladi. Ularning umumiy formulasi xuddi atsetilen qatori uglevodorodlaridek C_nH_{2n-2} bilan ifodalanadi. Alkadiyenlar ikkita qo'sh bog'ning bir-biriga nisbatan joylashishiga qarab uch turga bo'linadi:

1. Allenlar yoki **1,2-alkadiyenlar.** Bularga allen $>CH_2=C=CH_2<$ va uning gomologlari kiradi.

2. Konyugirlangan (tutash) bog' tutgan diyen uglevodorodlar yoki **1,3-alkadiyenlar** (>C=C–C=C<). Bularda ikkita qo'sh bog' bitta oddiy bog' bilan ajratilgan bo'ladi.

3. Ajratilgan qo'sh bog'li (>C=C–CH_2–CH_2–C=C<) diyen uglevodorod-lar yoki **1,4- , 1,5-, 1,6-** va hokazo **alkadiyenlar**. Bularda ikkita qo'sh bog' bir-biridan ikki va undan ortiq oddiy bog'lar bilan ajratilgan bo'ladi.

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

$CH_2=C=CH_2$ — allen

$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ — izopren

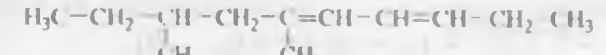
Ba'zi diyen uglevodorodlar ikkita to'yinmagan radikalning hosilasidek nomlanadi:

$H_2C=CH-CH=CH_2$ — divinil

$H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ — diallil

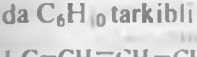
Sistematik nomenklaturaga ko'ra diyen uglevodorodlar *alkadiyenlar* deyiladi. Alkadiyenlarning nomlari tegishli to'yingan uglevodorodlar nomidagi oxirgi harfni *-diyen* qo'shimchasiga almashtirish bilan hosil qilinadi. Raqamlash uglerod zanjirining qo'sh bog'lar yaqin turgan tomonidan boshlanadi:

$H_3C-CH=CH-CH_2-CH=CH_2$
1,4-geksadiyen

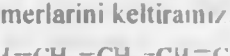


6,8-dimetil-3,5-dekadiyen

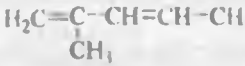
Alkadiyenlarda uglerod skeletining izomeriyasi, qo'sh bog'larning holat izomeriyasi, aylanma izomeriya va geometrik izomeriya uchraydi. Quyida C_6H_{10} tarkibli alkadiyenning ayrim izomerlarini keltiramiz:



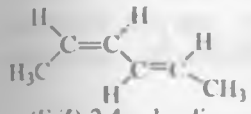
2,4-geksadiyen



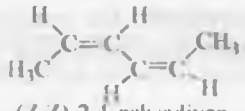
1,5-geksadiyen



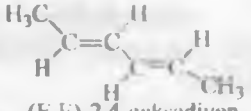
2-metil-1,3-pentadiyen



(E,Z)-2,4-geksadiyen

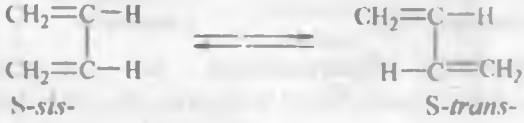


(Z,Z)-2,4-geksadiyen



(E,E)-2,4-geksadiyen

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

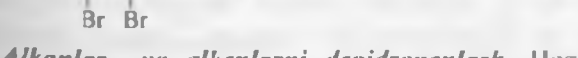


S-*sis*- S-*trans*-

Diyen uglevodorodlardan 1,3-butadiyen va izopren katta amaliy ahamiyatga ega.

5.2. Olinish usullari

Digalogenidlarni degalogenlash. 2,3-dibrompropenga rux ta'sir ettirilganda brom ajralib, allen hosil bo'ladi



Alkanlar va alkenlarni degidrogenlash. Hozirgi vaqtda neft krekingida hosil bo'ladigan butan-butenli fraksiyani katalitik degidrogenlab, sanoatda 1,3-butadiyen olinadi:

$$C_4H_{10} \xrightarrow[650^0C]{Cr_2O_3/Al_2O_3} H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2$$

$$C_4H_8 \xrightarrow[650^0C]{Cr_2O_3/Al_2O_3} H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2$$

Neft krekingida hosil bo'ladigan pentan-pentenli fraksiyada uchraydigan n-penten va 2-pentenning izomerlanishidan olinadigan izopentan va 2-metil-2-buten aralashmasini katalitik degidrogenlash yo'li bilan 2-metil-1,3-butadiyen (izopren) olinadi:

$$H_3C{-}\underset{CH_3}{CH}{-}CH_2{-}CH_3 + H_3C{-}\underset{CH_3}{C}{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow[560\text{-}600^0C]{Cr_2O_3/Al_2O_3} 2H_2C{=}\underset{CH_3}{C}{-}CH{=}CH_2 + 3H_2$$

Alkandiollarni degidratlash. Bu reaksiyalar ma'dan kislotalar yoki alyuminiy oksidi asosidagi geterogen katalizatorlar ishtirokida boradi:

$$H_2C(OH){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2(OH) \xrightarrow[\Delta]{H_3PO_4} H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2O$$

$$H_2C(OH){-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}{-}CH_2(OH) \xrightarrow[420\text{-}470^0C]{Al_2O_3} H_2C{=}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}{=}CH_2 + 2H_2O$$

2,3-dimetilbutan-2,3-diol — 2,3-dimetil-1,3-butadiyen

Dixloralkanlarni degidroxlorlash. Bu reaksiyalarni amalga oshirish uchun dixloralkanlar KOH bilan etanolda qizdiriladi:

$$H_2C(Cl){-}CH_2{-}CH(Cl){-}CH_3 \xrightarrow[\text{etanol, }\Delta]{2KOH} H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2KCl + 2H_2O$$

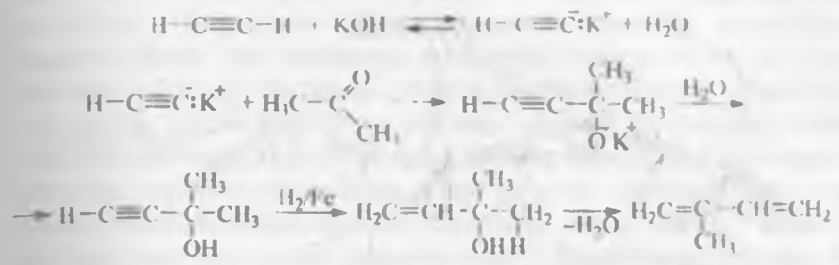
Izoprenning sanoat miqyosida izobutilen va formaldegiddan olinishi (Prins reaksiyasi) quyidagicha boradi:

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH_2 + 2H{-}C(=O)H \xrightarrow{25\%\text{ li } H_2SO_4} \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ O \end{matrix}\!\!>\!CH_2\!<\!\begin{matrix} O \\ CH_2 \end{matrix}$$

dimetilizodioksan

$$\xrightarrow[400^0C]{H_4P_2O_7 + SnO_2} H_2C{=}\underset{CH_3}{C}{-}CH{=}CH_2 + H{-}C(=O)H + H_2O$$

Atsetilen va atsetondan olinishi (A.E. Favorskiy reaksiyasi, 1906-yil):



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

5.3. 1,3-Alkadiyenlarning fizikaviy xossalari, tuzilishi va spektral tavsifi

1,3-Butadiyen odatdagi sharoitda gaz, izopren va metilizopren esa suyuqliklardir. Ularning fizikaviy doimiyliklari 8-jadvalda keltirilgan.

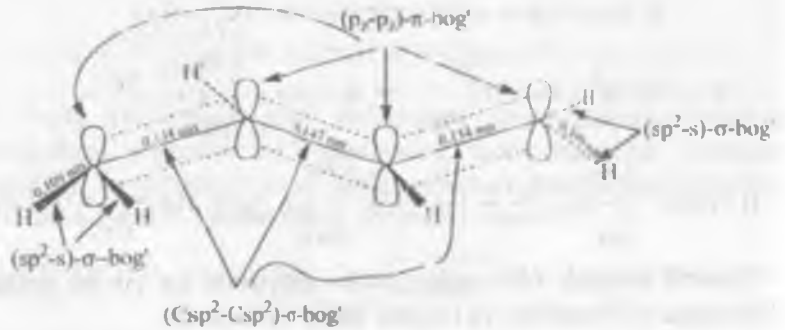
8-jadval

Ayrim 1,3-alkadiyenlarning fizikaviy doimiyliklari

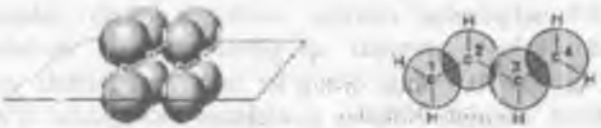
Nomi	Formulasi	Suyuqlanish harorati, ^0C	Qaynash harorati, ^0C	Zichligi, g/sm^3, D_4^{20}
1,3-butadiyen	$CH_2=CH-CH=CH_2$	-108,9	-4,5	0,6270
2-metil-1,3-butadiyen	$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$	-145,9	34,1	0,6810
2,3-dimetil-1,3-butadiyen	$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$	-76	69,6	0,7260
1,3-pentadiyen	$CH_3-CH=CH-CH=CH_2$	-87,5	42	0,6760

1,3-alkadiyenlarning o'ziga xos kimyoviy tabiatini tushunish uchun 1,3-butadiyenning elektron tuzilishini ko'rib chiqamiz. 1,3-butadiyenda uglerod atomlari sp^2-gibridlangan va molekula tekis tuzilishga ega bo'lib, undagi σ-bog'lar ham bir tekislikda yotadi. Har qaysi uglerod atomida bittadan p_z-elektron bo'lib, ular o'z bulutini molekula tekisligining ustiga va ostiga qarab yo'naltiradi. Molekula tekisligiga perpendikulyar yo'nalgan tekislikda 1- va 2-, shuningdek, 3-

va 4-uglerod atomlarining p_z-elektron bulutlari bir-birini qoplaydi va ikkita π-bog' hosil bo'ladi.

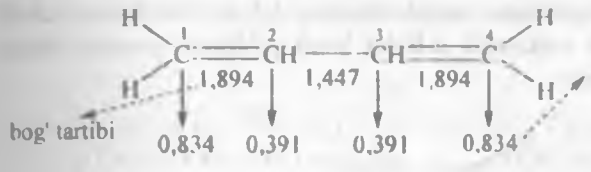


Shu bilan bir qatorda bir-biriga yaqin turgan 2- va 3-uglerod atomlarining p_z-elektron bulutlari ham bir-birini qisman qoplaydi (22-rasm). Natijada molekula uchun umumiy bo'lgan to'rt elektronli π-bulut hosil bo'ladi. Lekin, 1- va 2- , 3- va 4-uglerod atomlari orasidagi elektron zichligi 2- va 3-uglerod atomlari orasidagi zichlikdan katta. Chunki 1- va 2-, shuningdek 3- va 4-uglerod atomlarining p_z-elektron bulutlari bir-birini kuchliroq, 2- va 3-uglerod atomlarining p_z-elektron bulutlari esa bir-birini kuchsizroq qoplaydi. 1,3-butadiyendagi p_z-elektron bulutlarining bunday ta'sirlashuvi natijasida uglerod-uglerod bog'larining uzunligi o'zgaradi. 1- va 2-, 3- va 4-uglerod atomlari orasidagi bog'larning uzunligi (0,134 nm), etilendagi C=C qo'sh bog'ining uzunligi (0,133 nm)dan katta, 2- va 3-uglerodlar orasidagi bog'ning uzunligi (0,147 nm) esa etandagi C–C oddiy bog'ining uzunligi (0,154 nm)dan kichik bo'lib qoladi. Demak, 1,3-butadiyen molekulasidagi uglerod atomlari orasida haqiqiy qo'sh bog' ham, oddiy bog' ham yo'q. Uchala C–C bog'lari ham oraliq tabiatga ega bo'lib, qo'sh bog'lar oddiy bog'ga, oddiy bog' esa o'z tabiati bilan qo'sh bog'ga bir muncha yaqinlashadi. 1,3-butadiyenning haqiqiy tuzilishini bitta formula bilan ifodalab bo'lmaydi.



22-rasm. 1,3-butadiyen molekulasida π-bog'larning hosil bo'lishi

1,3-butadiyen molekulasi uchun hisoblangan bog' tartibi va erkin valentlik indeksi qiymatlari uning molekulyar diagrammasida keltirilgan. Taqqoslash uchun etilen va etanning molekulyar diagrammalarini ham keltiramiz. Molekulyar diagrammadan ko'rinib turibdiki, 1-2 va 3-4 bog'lar qariyb qo'sh bog'lar hisoblanadi. Chunki bu bog'larning tartibi (1,894) va chetdagi uglerod atomlarining erkin valentlik indeksi (0,834) etilen molekulasidagi qiymatlarga juda yaqin. O'rtadagi uglerod atomlarining erkin valentlik indeksi (0,391) esa benzol molekulasidagi uglerod atomining erkin valentlik indeksi (0,40)ga juda yaqin turadi. Shunday qilib, 1,3-butadiyen molekulasida chetdagi uglerod atomlari, o'rtadagilariga qaraganda ko'proq to'yinmagandir.





1,3-alkadiyenlar ajratilgan qo'sh bog'li diyenlarga nisbatan energetik jihatdan ancha barqarordir. Buni 1,3- va 1,4-pentadiyenlarning gidrogenlanish issiqliklari miqdorini taqqoslash misolida ko'rish mumkin. Ikkala uglevodorod ham gidrogenlanganda ikki mol vodorodni biriktirib, bir xil birikmaga – *n*-pentanga aylanadi. Lekin 1,3-pentadiyenni gidrogenlaganda 226 kJ/mol, 1,4-pentadiyenni gidrogenlaganda esa 256 kJ/mol energiya ajraladi. 1,3-pentadiyenni gidrogenlaganda 1,4-pentadiyenni gidrogenlashdagiga nisbatan 30 kJ/mol energiyaning kam chiqishi, uning kam energiya saqlashini, ya'ni tutash qo'sh bog'li 1,3-pentadiyen ajratilgan qo'sh bog'li 1,4-pentadiyenga nisbatan barqaror ekanligini ko'rsatadi. Shuningdek, alkenlarni katalitik gidrogenlaganda o'rtacha 126 kJ/mol energiya ajralgani holda, 1,3-butadiyenni gidrogenlaganda 252 kJ/mol emas, balki 236 kJ/mol energiya ajraladi. Demak, qo'sh bog'larning navbatlashib

kelishi (π,π-tutashish) ikkita qo'sh bog'ning energiyasini 15 kJ/mol ga kamaytiradi. Bunga ***mezomeriya*** yoki ***tutashish effekti*** yoki ***rezonans energiyasi*** deyiladi.

1,3-alkadiyenlarni hosil bo'lish issiqligi ham ajratilgan qo'sh bog'li diyen uglevodorodlarnikidan kichik. Molekulaning hosil bo'lishida issiqlik qanchalik kam ajralsa, uning bog'lari uzish uchun shunchalik kam energiya talab qilinadi. Shuning uchun ham 1,3-alkadiyenlardagi qo'sh bog'larning uzilishi ajratilgan qo'sh bog'larning uzilishiga nisbatan oson. Shuning uchun 1,3-alkadiyenlarning reaksiyaga kirishish qobiliyati alkenlar va ajratilgan qo'sh bog'li diyen uglevodorodlarga nisbatan yuqoridir.

1,3-butadiyendagi π,π-tutashishni egik (yoysimon) millar bilan yoki bog'larning bir-biriga yaqinlashuvini, ya'ni molekula uchun umumiy bo'lgan to'rt elektronli π-bulut hosil bo'lishini punktir chiziq bilan tasvirlash mumkin:



π-bog'larning o'zaro ta'sirlashuvini tasvirlash uchun ba'zan quyidagi formuladan ham foydalaniladi:



1,3-butadiyen molekulasidagi qo'sh bog'larning bunday ta'siriga π,π-tutashishning *statik* yoki *mezomer effekti* deyiladi. Reaksiya jarayonida reagentlar ta'sirida tutashish kuchayadi va uning *dinamik effekti* (*tautomer effekt*) vujudga keladi.

1,3-butadiyenning UB spektridagi yutilish maksimumi 217 nm sohada yotadi.

1,3-alkadiyenlarning IQ spektrlarida C=C qo'sh bog'larning valent tebranishlari 1580-1660 sm^{-1} sohada kuzatiladi.

5.4. 1,3-Alkadiyenlarning kimyoviy xossalari

1,3-alkadiyenlar uchun birikish va polimerlanish reaksiyalari xos. Ularning birikish reaksiyalarida 1,2- va 1,4-birikish mahsulotlari hosil bo'ladi. Birikish mahsulotlarining nisbati alkadiyenning tuzilishi, reaksiya harorati, erituvchining qutbligi va reagentning tabiatiga bog'liq.

Gidrogenlash. 1,3-alkadiyenlarni geterogen kataliz sharoitida gidrogenlaganda alkanlar hosil bo'ladi:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2 \xrightarrow{Pt} H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

Suv-spirt muhitida natriy amalgamasi ta'sirida qaytarilganda, vodorod atomlari 1,3-butadiyenning 1- va 4-uglerod atomlariga birikib, alken hosil bo'ladi:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[H_2O,\ C_2H_5OH]{Na\,(Hg)} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

1,3-diyenlarga elektrofil birikish reaksiyalari

Gidrogalogenlanishi. 1,3-alkadiyenlarga vodorod galogenidlar birikkanda 1,2- va 1,4-birikish mahsulotlarining aralashmasi hosil bo'ladi:

$$H_2C{=}CH{-}HC{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} \underset{\text{3-brom-1-buten}}{H_3C{-}\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{C}}H{-}CH{=}CH_2} + \underset{\text{1-brom-2-buten}}{H_3C{-}HC{=}CH{-}CH_2Br}$$

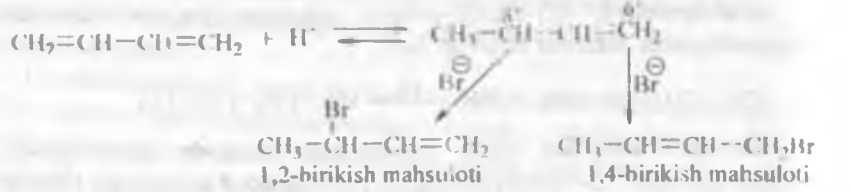
(1,2-birikish mahsuloti) (1,4-birikish mahsuloti)

1,3-diyenlarda 1,2-birikish alkenlar qo'sh bog'iga elektrofil birikish reaksiyalariga o'xshaydi. Qo'shbog' siljib 1,4-birikish mahsulotlarining hosil bo'lishini quyidagicha tushuntirish mumkin. 1,3-alkadiyenga H^+ yoki boshqa elektrofil zarrachaning birikishidan allil karbkation hosil bo'ladi. Musbat zaryadli 1- va 3-uglerod atomlari orasida delokallashganligi tufayli bu karbkation alkil karbkationlarga nisbatan barqaror:

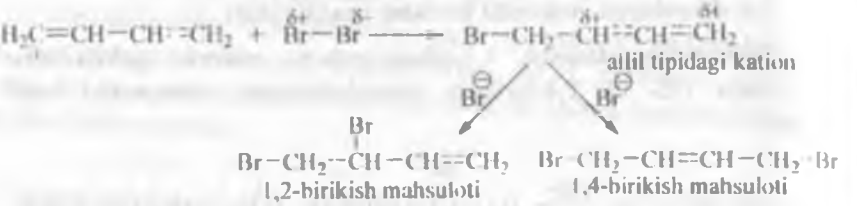


allil-kation

1,3-butadiyenga protonning birikishidan hosil bo'lgan allil karbkation, 1-va 3-uglerod atomlariga bromid-ioni biriktirib, tegishli ravishda 1,4- va 1,2-birikish mahsulotlariga aylanadi:



Galogenlanishi. 1,3-diyenlarga brom yoki xlorning birikishi ham HBr ning birikishi singari boradi. Dastlab 1,3-diyenga elektrofil Br birikib allil tipidagi kation hosil bo'ladi, keyin u Br ni biriktiradi:



1,3-diyenlarga HBr, Br_2 va boshqa elektrofil reagentlar ta'sir ettirilganda hosil bo'ladigan 1,2- va 1,4-birikish mahsulotlarining nisbati reaksiyani o'tkazish sharoiti (harorat, erituvchi tabiati, jarayonning davomiyligi)ga bog'liq. 1,2-birikish katta tezlik bilan boradi, 1,4-birikish mahsuloti esa termodinamik ancha barqaror.

1,3-diyenni dibromlash past haroratda o'tkazilsa, teskari degidrobromlash reaksiyasi bormaydi. Bunday sharoitda reaksiya kinetik nazorat qilinadi va 1,2-birikish mahsuloti asosiy hisoblanadi.

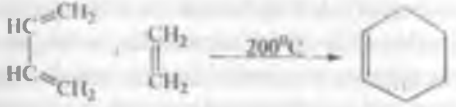
1,3-butadiyenga bir mol HBr -80°C da birikkanda 81% 3-brom-1-buten (1,2-addukt) va 19% 1-brom-2-buten (1,4-addukt), 20°C da esa 44% 3-brom-1-buten (1,2-addukt) va 56% 1-brom-2-buten (1,4-addukt) hosil bo'ladi.

Agar reaksiya yuqori haroratda o'tkazilsa teskari reaksiya (degidrobromlash) ham boradi. Reaksion aralashmaga 1,4-birikish mahsuloti (nisbatan ko'p almashingan alken) to'planadi, chunki u termodinamik ancha barqaror. Bunday sharoitda reaksiya mahsulotlarining tarkibini termodinamik nazorat qilinadigan reaksiya haqida so'z boradi.

1,3-butadiyenni kinetik nazorat qilinadigan reaksiya sharoitda (-80°C da, geksanda) bromlaganda asosiy mahsulot – 3,4-dibrom-1-buten (1,2-addukt) va qo'shimcha mahsulot – 1,4-dibrom-2-buten (1,4-

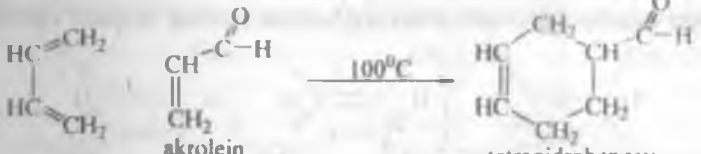
addukt), termodinamik nazorat qilinadigan reaksiya sharoitida (40^0C haroratda CCl_4 da) esa 1,4-dibrom-2-buten (asosiy, 1,4-birikish mahsuloti) va qo'shimcha 3,4-dibrom-1-buten (1,2-addukt) hosil bo'ladi.

3. Diyenlarga 1,4-siklobirikish. Sintetik organik kimyoning eng muhim reaksiyalaridan biri – alkenlarning 1,3-alkadiyenlarga 1,4-birikishidir:



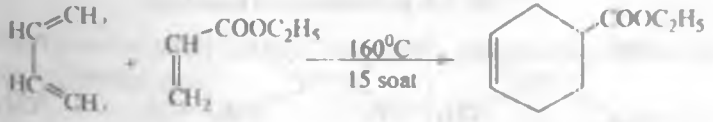
sikloheksen

Lekin bu reaksiya yuqori haroratda olib borilsa ham, uning unumi past. –COOH, –SO–R, –C≡N, –CNO, $–NO_2$, $–CO_2R$ singari elektronakseptor guruhlarni tutgan alkenlarda esa qo'sh bog'ning faolligi oshgan bo'ladi. Bunday birikmalar *diyenofillar* deyiladi. Vinil xlorid H_2C=CHCl, akrilonitril CH_2=CH–CN, akrolein CH_2=CH–CHO, etilakrilat CH_2=CH–$COOC_2H_5$, 1-nitropropen CH_3–CH=CH–NO_2, kroton aldegid CH_3–CH=CH–CHO singari birikmalar reaksiyaga kirishish qobiliyati yuqori bo'lgan diyenofillardir. 1,3-alkadiyenlar xona haroratida yoki kuchsiz qizdirilganda, bu diyenofillar bilan reaksiyaga oson kirishib, 1,4-siklobirikish mahsulotlarini hosil qiladi:



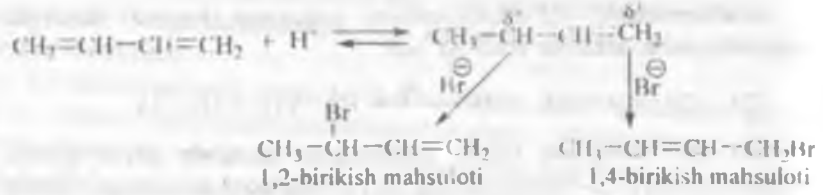
akrolein
(diyenofil)

tetragidrobenzoy
aldegid

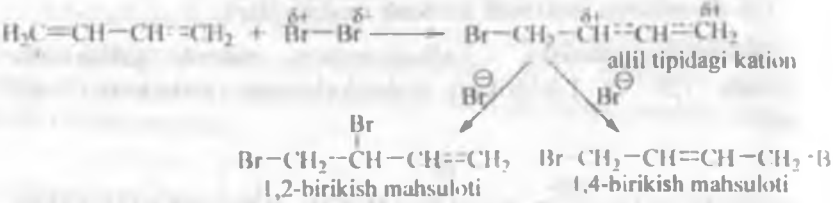


etilakrilat

tetragidrobenzoy
kislotaning etil efiri
(94%)



Galogenlanishi. 1,3-diyenlarga brom yoki xlorning birikishi ham HBr ning birikishi singari boradi. Dastlab 1,3-diyenga elektrofil Br^+ birikib allil tipidagi kation hosil bo'ladi, keyin u Br^- ni biriktiradi:



1,3-diyenlarga HBr, Br_2 va boshqa elektrofil reagentlar ta'sir ettirilganda hosil bo'ladigan 1,2- va 1,4-birikish mahsulotlarining nisbati reaksiyani o'tkazish sharoiti (harorat, erituvchi tabiati, jarayonning davomiyligi)ga bog'liq. 1,2-birikish katta tezlik bilan boradi. 1,4-birikish mahsuloti esa termodinamik ancha barqaror.

1,3-diyenni dibromlash past haroratda o'tkazilsa, teskari degidrobromlash reaksiyasi bormaydi. Bunday sharoitda reaksiya kinetik nazorat qilinadi va 1,2-birikish mahsuloti asosiy hisoblanadi.

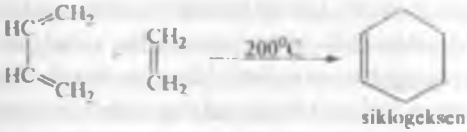
1,3-butadiyenga bir mol HBr -80°C da birikkanda 81% 3-brom-1-buten (1,2-addukt) va 19% 1-brom-2-buten (1,4-addukt), 20°C da esa 44% 3-brom-1-buten (1,2-addukt) va 56% 1-brom-2-buten (1,4-addukt) hosil bo'ladi.

Agar reaksiya yuqori haroratda o'tkazilsa teskari reaksiya (degidrobromlash) ham boradi. Reaksion aralashmaga 1,4-birikish mahsuloti (nisbatan ko'p almashingan alken) to'planadi, chunki u termodinamik ancha barqaror. Bunday sharoitda reaksiya mahsulotlarining tarkibini termodinamik nazorat qilinadigan reaksiya haqida so'z boradi.

1,3-butadiyenni kinetik nazorat qilinadigan reaksiya sharoitda (−80°C da, geksanda) bromlaganda asosiy mahsulot – 3,4-dibrom-1-buten (1,2-addukt) va qo'shimcha mahsulot - 1,4-dibrom-2-buten (1,4-

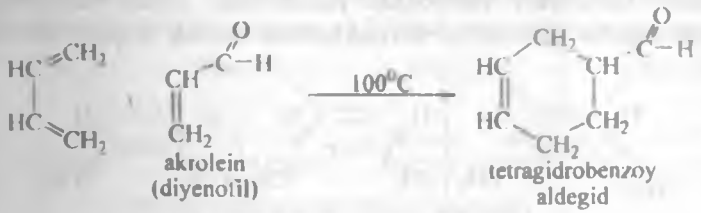
addukt), termodinamik nazorat qilinadigan reaksiya sharoitida (40^0C haroratda CCl_4 da) esa 1,4-dibrom-2-buten (asosiy, 1,4-birikish mahsuloti) va qo'shimcha 3,4-dibrom-1-buten (1,2-addukt) hosil bo'ladi.

3. Diyenlarga 1,4-siklobirikish. Sintetik organik kimyoning eng muhim reaksiyalaridan biri – alkenlarning 1,3-alkadiyenlarga 1,4-birikishidir:



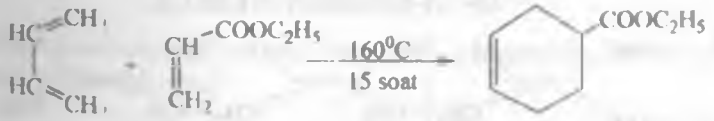
siklogeksen

Lekin bu reaksiya yuqori haroratda olib borilsa ham, uning unumi past. –COOH, –SO–R, –C≡N, –CNO, $-NO_2$, CO_2R singari elektronakseptor guruhlarni tutgan alkenlarda esa qo'sh bog'ning faolligi oshgan bo'ladi. Bunday birikmalar *diyenofillar* deyiladi. Vinil xlorid H_2C=CHCl, akrilonitril CH_2=CH–CN, akrolein CH_2=CH–CHO, etilakrilat CH_2=CH–$COOC_2H_5$, 1-nitropropen CH_3–CH=CH–NO_2, kroton aldegid CH_3–CH=CH–CHO singari birikmalar reaksiyaga kirishish qobiliyati yuqori bo'lgan diyenofillardir. 1,3-alkadiyenlar xona haroratida yoki kuchsiz qizdirilganda, bu diyenofillar bilan reaksiyaga oson kirishib, 1,4-siklobirikish mahsulotlarini hosil qiladi:



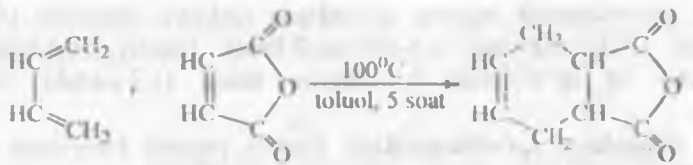
akrolein
(diyenofil)

tetragidrobenzoy
aldegid



etilakrilat

tetragidrobenzoy
kislotaning etil efiri
(94%)

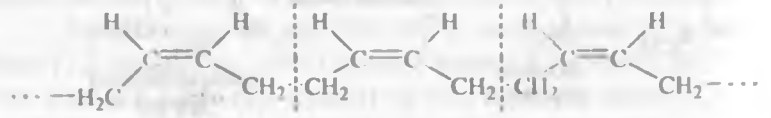


malein angidrid — tetragidroftal angidridi (90-100%)

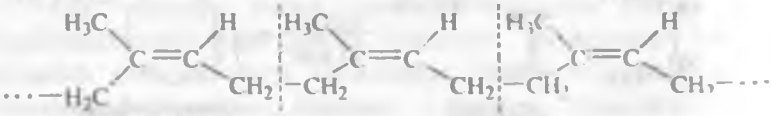
Diyenlarga bunday 1,4-siklobirikish reaksiyalari *diyen sintezi* deb yuritiladi. 1928-yilda Dils-Alder tomonidan ochilgan bu reaksiya diyen uglevodorodlarni sifat va miqdoriy jihatdan aniqlashda, shuningdek, olti a'zoli halqa tutgan turli xil birikmalarni sintez qilishda keng ishlatiladi. Bu reaksiya halqali birikmalarni sintez qilishda katta ahamiyat kasb etganligi uchun Dils va Alder 1950-yilda Nobel mukofotiga sazovor bo'ldilar.

1,3-diyenlarning polimerlanishi. 1,3-alkadiyenlarning polimerlanish mahsulotlari xalq xo'jaligida keng ishlatiladigan kauchuksimon birikmalardir.

Sigler-Natta katalizatorlari (alyuminiy va titanorganik birikmalar) ishtirokida 1,3-alkadiyenlar juda oson polimerlanadi va asosan stereoregulyar polimerlar hosil bo'ladi. Masalan, divinil va izoprenni maxsus katalizator [triizobutilalyuminiy va titan(IV)-xloriddan hosil bo'ladigan kompleks] ishtirokida polimerlash orqali stereoregulyar tuzilishga ega bo'lgan *sis*-1,4-divinil hamda sintetik izopren kauchuklar olinadi:



sis-1,4-polibutadiyen kauchuk



sis-1,4-poliizopren (tabiiy kauchuk)

Sis-1,4-polibutadiyen makromolekulalarida 96 %, *sis*-1,4-poliizoprenda esa 95-98% *sis*-1,4-zvenolari bor. Shuning uchun elastikligi jihatidan tabiiy kauchukdan qolishmaydigan bu sintetik

kauchuklar avtomobil shinalari va boshqa rezina buyumlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

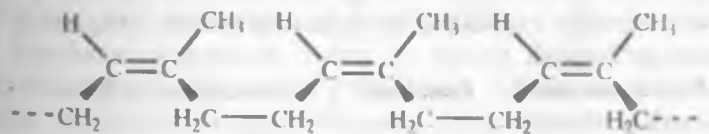
5.5. Tabiiy va sintetik kauchuklar

Tabiiy kauchuk geveya, gvayulla, ko'ksagiz, tausagiz va boshqa kauchukli o'simliklarning sutsimon shirasi (*lateksi*)dan olinadigan yuqori molekulyar elastik moddadir. Janubiy Amerika hindlari bu sutsimon shirani *kao chou* ("Kao"-daraxt , "chou"-yig'lash) ya'ni daraxt ko'z yoshi deb ataganlar. Keyinchalik bu moddaning xossalarini o'rgangan fransuz olimlari unga kauchuk deb nom berdilar.

Qator tropik mamlakatlarda kauchuk hozir ham ko'p miqdorda geveya daraxtidan olinadi. Tabiiy kauchukning tuzilishini o'rganishda Vilyams, Tilden va ayniqsa K.Garries ishlari katta rol o'ynadi. Bu olimlar tabiiy kauchuk izoprenning polimeri ekanligini aniqladilar.

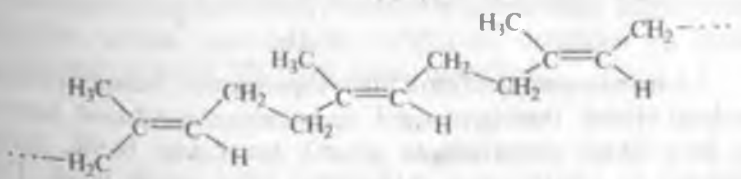
Tabiiy kauchuk molekulyar massasi turlicha (50000 dan 3000000 gacha) bo'lgan polimer gomologlar aralashmasi bo'lib, uning asosiy qismini molekulyar massasi bir milliondan kattaroq bo'lgan fraksiyalar tashkil qiladi.

Rentgenostruktur tahlil yordamida olib borilgan tadqiqotlar tabiiy kauchukning stereoregulyar *sis*-1,4-poliizopren tuzilishiga (ya'ni metilen guruhlari qo'sh bog'ga nisbatan bir tomonga joylashgan) ega ekanligini ko'rsatdi. Shunday qilib, tabiiy kauchukning chiziqsimon makromolekulasi minglab izopren qoldiqlari (zvenolari) dan tuzilgan:



sis-1,4-poliizopren (tabiiy kauchuk)

Tabiiy kauchukning fazoviy izomeri – *guttapercha*, *trans*-1,4-poliizopren tuzilishiga ega:



trans-1,4-poliizopren (guttapercha)

Guttapercha Indoneziya, Hindiston va Malayya yarim orolida o'sadigan ayrim o'simliklarning sut shirasidan ajratib olinadigan, ko'p jihatdan kauchukka o'xshash bo'lgan yuqori molekulyar moddadir U odatdagi haroratda qattiq, yuqori elastiklikka ega emas. Elektr kabellar ishlab chiqarishda izolyatsion material sifatida, yelimlar tayyorlashda va boshqa maqsadlarda qo'llaniladi.

Hozirgi vaqtda individual monomerlar (1,3-butadiyen, izopren, xloropren)ni polimerlash, shuningdek turli monomerlar (1,3-diyenlar bilan faol vinil qolidig'i tutgan birikmalar)ni sopolimerlash yo'li bilan olinadigan juda ko'p sintetik kauchuklar ishlab chiqarilmoqda. Shulardan ba'zilari bilan tanishamiz.

Xloropren (neopren) kauchuk. Xloropren (2-xlor-1,3-butadiyen)ning polimerlanishidan molekulyar massasi 100 000 dan katta bo'lgan polixloropren hosil bo'ladi:

$$n\,CH_2=\underset{\underset{Cl}{|}}{C}-CH=CH_2 \xrightarrow[H_2O;\ 40^0C]{K_2S_2O_8} \left(-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}=CH-CH_2-\right)_n$$

xloropren — polixloropren (neopren)

Xloroprenli kauchuk asosida olinadigan rezina arzonligi, yorug'lik ta'siri, ishqalanish va yedirilishga chidamliligi bilan ajralib turadi. Ular benzin, erituvchi va moy ta'siriga chidamli bo'lib, kabel, uzatish lentalari, tasmalar, yelimlar va hokazolar ishlab chiqarishda keng ko'lamda qo'llaniladi.

Butadiyen-stirol kauchuk. 1,3-butadiyen bilan stirolni sopolimerlab olinadi:

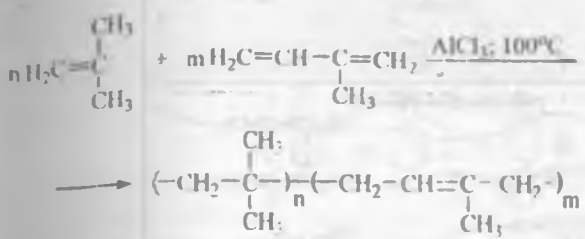
$$n\,H_2C=CH-CH=CH_2 + n\,HC\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{=}CH_2 \xrightarrow[40\text{-}50^0C;\ 8\ atm]{K_2S_2O_8}$$

$$\longrightarrow \left(-CH_2-CH=CH-CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-CH_2-\right)_n$$

1,3-butadiyenni metilstirol bilan sopolimerlab, butadiyenmetilstirol kauchugi olinadi. Butadiyen-stirol va butadiyen-metilstirol kauchuklar eng ko'p ishlab chiqariladigan sintetik kauchuklar bo'lib, pishiqligi, elastikligi va ishqalanishga chidamliligi bilan ajralib turadi. Ulardan

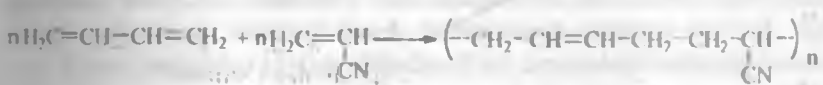
avtomobil shinalari va kameralari, uzatish lentalari va boshqa buyumlar tayyorlanadi.

Butil kauchuklar. Butil kauchuklar izobutilenning oz miqdordagi 1,3-diyenlar (1,3-butadiyen, izopren) bilan hosil qilgan sopolimerlaridir:



Butil kauchuklar gaz o'tkazmasligi, ozon va boshqa kimyoviy moddalar ta'siriga va issiqqa chidamliligi bilan tabiiy kauchuk va boshqa sintetik kauchuklardan ustun turadi.

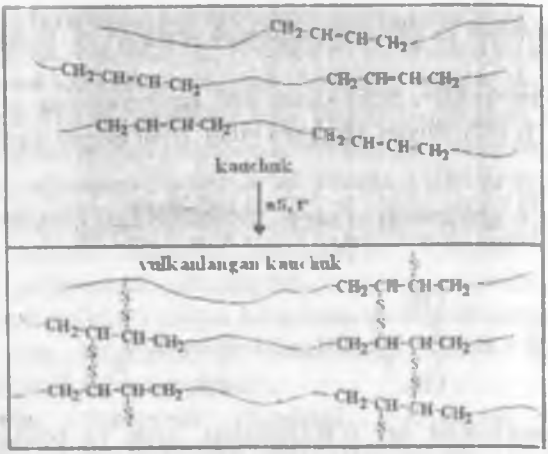
Butadiyen-nitril kauchuk. Butadien-nitril kauchuk 1,3-butadiyen bilan akrilonitrilning sopolimeridir:



Butadiyen-nitril kauchukdan moy va benzin ta'siriga chidamli buyumlar, shlanglar, neft qazib chiqarishda, neftni qayta ishlash zavodlarida, benzin tarqatish shoxobchalarida foydalaniladigan quvurlar va qo'lqoplar, neft mahsulotlari saqlanadigan idishlar tayyorlanadi.

Kauchukni vulkanlash. Tabiiy va sintetik kauchuklarni texnika maqsadlari uchun to'g'ridan-to'g'ri ishlatib bo'lmaydi. Chunki sof kauchuk issiqqa va sovuqqa chidamsiz, uning mexanik pishiqligi va elastikligi yetarli emas, organik erituvchilarda eriydi. Shuning uchun kauchuklarning kimyoviy va fizikaviy xossalarini yaxshilash maqsadida ularni vulkanlab, rezinaga aylantiriladi. Vulkanlashni 1839-yilda Ch. Gudir kashf qilgan.

Kauchukni qaynoq usulda vulkanlash uchun unga ingridiyentlar (oltingugurt, qurum, yumshatgich, to'ldirgich, tezlatgich va boshqa qo'shimchalar) qo'shib, 120-160^{0}C gacha qizdiriladi.

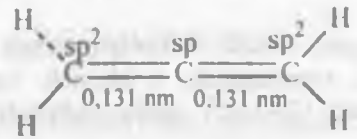


Vulkanlash jarayonida oltingugurt kauchukning makromolekulalaridagi qo'sh bog'larning bir qismi (5-10 foizi)ga birikib. makromolekulalarni "tikadi" Natijada kauchukning chiziqli makromolekulalaridan rezinaning uch o'lchamli, to'rsimon tuzilishga ega bo'lgan gigant molekulalari hosil bo'ladi. Kauchukni sovuq vulkanlash disulfiddixlorid S_2Cl_2 ta'sirida amalga oshiriladi.

5.6. Kumulenlar (allenlar)

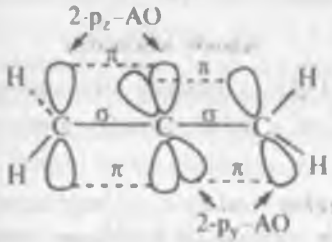
$RR^{I}C(=C)_nR^{II}R^{III}$ (bu yerda n≥2, R^{I}, R^{II}, R^{III} = H, alkil, alkenil, aril, geterosiklik qoldiqlar, funksional guruhlar) umumiy formulali to'yinmagan birikmalarga kumulenlar deyiladi. Juft sonli qo'sh bog'i bor (propadiyenlar, pentatetrayenlar) va toq sonli qo'sh bog' tutgan (butatriyenlar, geksapentayenlar, oktageptayenlar, dekanonayenlar) kumulenlar farqlanadi.

Kumulenlarning oddiy vakili propadiyen (allen) quyidagi tuzilishga ega:



Allenda 1- va 3-uglerod atomlari sp^2-, markaziy uglerod atomi esa sp-gibridlangan. Markaziy uglerod atomining ikkita gibridlanmagan p-orbitallari 1- va 3-uglerod atomlarining p-orbitallari bilan qoplanib

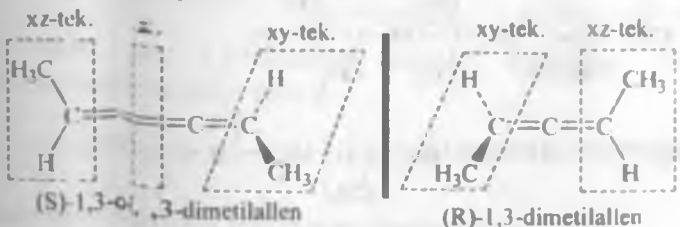
ikkita π-bog' hosil hosil qiladi. Markaziy uglerod atomining ikkita gibridlanmagan p-orbitallari bir-biriga perpendikulyar bo'lganligidan, ikkita π-bog' ham bir-biriga perpendikulyar tekisliklarda joylashgan:



Bundan allen bilan molekulasining 1- va 3-uglerod atomlari bilan bog'langan o'rinbosarlar ham bir-biriga perpendikulyar tekisliklarda joylashadi deb xulosa chiqarish mumkin.

Allenning o'zi o'zi axiral bo'lib, optik faol emas, ya'ni enantiomerlar holida mavjud bo'la bo'la olmaydi, lekin abC=C=Cab (a≠b) tipidagi juft sonli qo'sh bog'lari bor monosimmetrik almashingan allenlar xiral bo'lib, optik faol hisoblanadi, ya'ni ya'ni enantiomerlar holida mavjud bo'ladi

Pentadiyen-2,3 (1,3-dimetilallen)da simmetriya tekisligi va markazi yo'q, lekin lekin unda simmetriya o'qi borligi uchun u xiral. Uni optik izomerlarga ajratish mumkin:



(S)-1,3-di 3-dimetilallen (R)-1,3-dimetilallen

Toq sonli qo'sh bog'lari bor allenlarda (masalan, 1,2,3-butatriyenda) to'rttaemrtta chetdagi guruhlar bir tekislikda joylashadi. Bunday molekulalar axiral hiral bo'lib, ularda geometrik (sis-trans) izomeriya kuzatiladi.

Molekulasida ikkita, uchta va to'rtta qo'shbog tutgan almashinmagan kumulumulenlar, hatto xona haroratida ham beqaror, yetti va undan ortiq qo'sh qo'sh bog'i borlari esa faqat eritmalarda barqaror birikmalardir. Ko'pchilik kumulenlar tetraarilhosilalari ko'rinishida olingan.

Kumulenlar kimyoviy xossalari jihatidan alkenlarga o'xshaydi. Tegishli alkanlargacha gidrogenlanadi, galogenlar va vodorod galogenidlar bilan reaksiyalarga oson kirishadi, O_3 ta'sirida karbonil birikmalargacha oksidlanadi va hokazo.

Asosiy atamalar

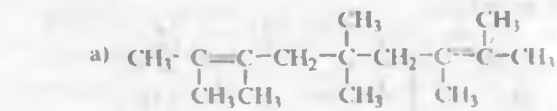
Alkadiyenlar - C_nH_{2n-2} umumiy formulali gomologik qator hosil qiladigan, ikkita C=C qo'sh bog'i bor, to'yinmagan atsiklik uglevodorodlar

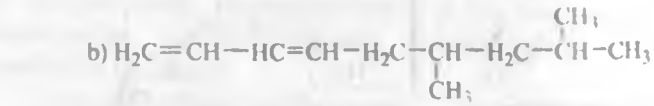
Aylanma izomerlar – oddiy C–C bog' atrofida aylanish natijasida hosil bo'ladigan va bir-biriga o'tib turadigan izomerlar. Masalan, S-*cis*- va S-*trans*-1,3-butadiyenlar.

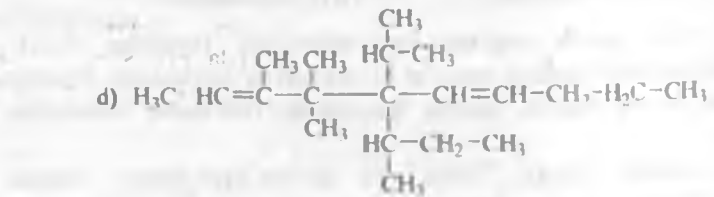
1,4-birikish – reagentning substrat tutashishli zanjirining ikki uchida birikishi va qo'sh bog'ning migratsiyasi (ko'chishi) bilan boradigan reaksiya.

Savol va mashqlar

1. Quyidagi alkadiyenlarni sistematik nomenklaturaga ko'ra nomlang:

a) 

b) 

d) 

2. a) 2,4,5,5-tetrametil-1,3-geksadiyen; b) 8-metil-4,5-dietil-2,6-nonadiyen; d) 4,4,5,5-tetrametil-1,6-oktadiyen. e) 3-metil-3-etil-1,5-

geksadiyenning tuzilish formulalarim yozing va ularni ratsional nomenklatura bo'yicha nomlang.

3. C_5H_8 tarkibli diyen izomerlarining tuzilish formulalarini yozing.

4. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing: a) (Z,Z)-2,4-geksadiyen. b) (E,E)-2,4-geksadiyen. d) (Z,E)-2,4-geksadiyen.

5. Vyurs reaksiyasidan foydalanib, a) 2,3-dimetil-1,5-geksadiyen, b) 2,9-dimetil-3,7-dekadiyen; d) diallilni sintez qiling.

6. a) $H_2C=CH-CHBr-CHBr-CH_2-CH_3$, b) $H_2C=CH-CH_2-CHBr-CH_2Br$ birikmalar rux kukuni bilan qizdirilganda qanday alkadiyenlar hosil bo'ladi?

7. a) 1,3-pentadiyen $\xrightarrow[2)\ Zn + CH_3COOH]{1)\ 2O_3}$

b) 2-metil-1,3-butadiyen $\xrightarrow[2)\ Zn + CH_3COOH]{1)\ 2O_3}$

ozonoliz reaksiyalari tenglamalarini yozing.

8) a) $H_2C=C(CH_3)-\overset{+}{C}H-CH_3$, b) $H_3C-(CH_2)_3-\overset{+}{C}H_2$, d) $H_3C-CH_2-\overset{+}{C}(CH_3)_2$, e) $^+CH_3$ karbkationlarni barqarorligi oshib borish tartibida joylashtiring.

9. a) $H_2C=CH-CN$ b) $\begin{matrix}CH-COOCH_3\\ \|\\ CH-COOCH_3\end{matrix}$ d) $\begin{matrix}H-C-COOCH_3\\ \|\\ H_3COOC-C-H\end{matrix}$

diyenofillar bilan 1,3-butadiyen orasida boradigan Dils-Alder reaksiyalari tenglamalarini yozing.

10. a) $\left[-H_2C-\underset{Cl}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-\right]_n$ b) $\left[-H_2C-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-CH=CH-CH_2-\right]_n$

polimerlarning ozonolizi reaksiyalari tenglamalarini yozing.

11. Ozonoliz qilinganda quyidagi birikmalarni hosil qiladigan polimerlarning tuzilishini aniqlang:

a) $O=CH-H_2C-H_2C-\underset{Cl}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}$ b) $O=CH-\underset{CH_3}{\underset{|}{HC}}-\underset{CH_3}{\underset{|}{HC}}-\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}$

12. C_6H_{10} tarkibli uglevodorod katalitik gidrogenlanganda 2 mol vodorodni biriktirib *n*-geksanni, ozonoliz qilinganda esa sirka aldegid va

glioksal (OHC–CHO)ni hosil qildi. Shu uglevodorodning tuzilishini aniqlang.

13. Ortiqcha vodorod bilan katalitik gidrogenlanganda 2,6-dimetilgeptan, xromli aralashma bilan oksidlanganda esa atseton va malon kislota ($HOOC–CH_2–COOH$) hosil qiladigan C_9H_{16} tarkibli uglevodorodning tuzilish formulasini aniqlang.

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

15. Turli katalizatorlar va turli sharoitda: a) xloroprenga; b) izoprenga bir molekula HBr birikishidan hosil bo'ladigan barcha izomerlarning tuzilish formulalarini yozing va ularni nomlang.

16. $CH_3–CH=CH–CH=CH–CH_3$ ning nechta geometrik izomeri bor? Tuzilish formulalarini yozing va ularni nomlang.

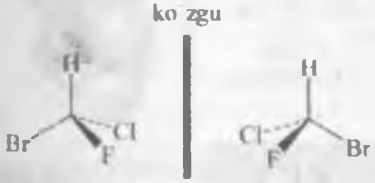
6-BOB. STEREOIZOMERIYA (FAZOVIY IZOMERIYA)

Stereokimyo (yunoncha *stereos* – fazoviy) molekulada atomlarning fazoviy joylashishini, fazoviy tuzilish birikmalarning fizikaviy va kimyoviy xossalariga qanday ta'sir qilishini o'rganadi. Stereokimyoning muhim sohalaridan biri stereoizomeriyadir. Tarkibi (molekulyar formulasi) va molekulasida atomlarning bog'lanish tartibi (tuzilish formulasi) bir xil bo'lib, bir-biridan faqat atomlarning fazoda joylashishi bilan farq qiladigan izomerlarga stereoizomerlar deyiladi.

Odatda stereoizomeriya uchga (optik, geometrik va konformatsion) bo'linadi. Optik va geometrik izomeriya konfiguratsion izomeriyaga kiritiladi. Kitobning I bobida konformatsion, II bobida esa geometrik izomeriya ko'rib chiqildi. Endi optik izomeriya bilan batafsil tanishamiz.

6.1. Optik (enantiomer yoki ko'zgu) izomeriyasi

Optik izomeriya – molekulaning xiralligi bilan bog'liq stereoizomeriya turidir. Masalan, quyida keltirilgan bromftorxlormetanning ikki strukturasi bir xil molekulyar va struktur (tuzilish) formulalarga ega bo'lib, fazoda atomlarning turlicha joylashishi bilangina o'zaro farq qiladi:

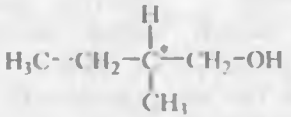


Molekulalarning fazoviy tasvirlashda quyidagi shartli belgilash qabul qilingan: —— – chizma tekisligida joylashgan bog'lar, ▬ – chizma tekisligidan kuzatuvchiga qarab yo'nalgan bog'lar, ----- – kuzatuvchidan chizma tekisligining orqa tomoniga yo'nalgan bog'lar.

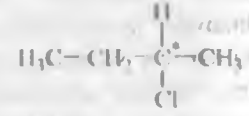
Bromftorxlormetanning bu strukturalari bir-biriga enantiomer (ko'zgu izomeri, optik antipod) hisoblanadi. Enantiomerlar konfiguratsion izomerlarga misol bo'la oladi. Bir konfiguratsion izomerni boshqasiga aylanishi faqat tegishli kovalent bog'lari uzilganda sodir bo'ladi.

To'rtta turli o'rinbosar bilan bog'langan uglerod atomiga ***asimmetrik uglerod*** atomi deyiladi, va u yulduzcha bilan belgilanadi (C^*), bunday atomga ***xiral*** (lotincha "xir" – qo'l) atom, yoki xiral

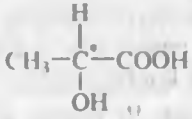
markaz (stereomarkaz) ham deyiladi. Xiral molekulalarda misollar keltiramiz:



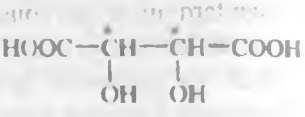
2-metilbutanol-1



2-xlorbutan

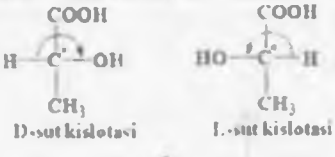


sut kislotasi



vino kislotasi

Sut kislotasida bitta asimmetrik uglerod atomi borligi uchun, u ikkita enantiomer holida mavjud bo'ladi (23-rasm). D-sut kislotasida vodorod atomi chapga, gidroksil o'ngda, L-sut kislotasida esa, aksincha, gidroksil chapda, vodorod atomi o'ngda joylashgan.

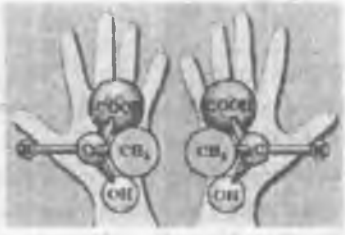


D-sut kislotasi L-sut kislotasi

a



b



d



e

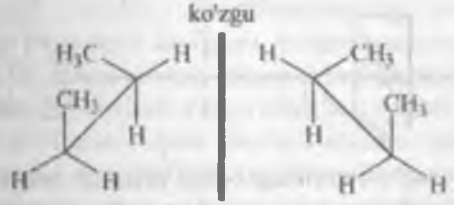
23-rasm. Sut kislota optik izomerlari (a) va ularning Styuart-Brigleb modellari (b); ular bir-biriga o'ng va chap qo'l (d) yoki predmet va uning ko'zgu tasviri (e)dek o'xshaydi.

Nafaqat organik molekulalar, balki bir qator obyektlar (masalan, odamning o'ng va chap qo'llari) ham xiral bo'lib, biri boshqasining ko'zgu tasviri hisoblanadi.

Bu ikkita formulaning farqini bilish uchun, o'rinbosarlarning yo'nalishini (vodorod atomidan karboksil orqali gidroksilga) mil bilan belgilaymiz. D-sut kislotasida yo'nalish soat mili bo'yicha boradi. L-sut kislotasida esa mil soat miliga qarshi yo'nalgan. Demak, sut kislotasining enantiomerlari fazoviy tuzilishi bilan bir-biridan farq qiladi.

Xiral predmetlar, jumladan formulalari yuqorida keltirilgan molekulalar simmetriya elementlari (simmetriya markazi va simmetriya tekisligi)ga ega emas. Simmetriya elementlarining bo'lmasligi xirallikning universal belgisi hisoblanadi.

Ko'p organik birikmalarning molekulalari, jumladan C* atomi tutmaganlari ham simmetriya markazi va tekisligiga ega emas. Masalan, n-butanning quyidagi ikkita konformatsion izomerida asimmetrik uglerod atomi yo'q. Ularning biri ikkinchisining ko'zgu tasviri bo'lib, formal enantiomerlar hisoblanadi:



Bu konformerlarning molekulalari ham xiral deyiladi. n-Butanning konformatsion izomerlari bir-biriga juda tez o'tib turgani sababli, odatdagi sharoitda ularni individual holda ajratib olishning iloji yo'q.

6.2. Optik faollik

Enantiomerlarning suyuqlanish va qaynash haroratlari, zichligi, sindirish ko'rsatkichi, odatdagi erituvchilarda eruvchanligi bir xil bo'lib, faqat qutblangan nur tekisligini o'ngga yoki chapga burishi bilan farq qiladi. Xiral molekulalarning eritmalari qutblangan nur tekisligini o'ngga yoki chapga burish xususiyatiga ega.

Optik faollik hodisasini o'rganishda fransuz olimlari D. Arago, J. Bio, L. Paster, E. Kotton, O. Frenel katta hissa qo'shdilar. 1815-yilda J. Bio sof skipidarning, keyinchalik bir qator organik moddalar eritmalari

va bug'larining optik faolligini kashf qildi. 1874-yilda Vant-Goff va Le Bel o'zlarining optik izomeriya nazariyasini yaratganlarida, tuzilishi aniqlangan atigi 13 ta optik faol organik birikma ma'lum edi. 1927-yilga kelib optik faol organik birikmalarning soni 12700 taga yetdi. Shu davrdan boshlab ularning soni har yili keskin oshib bormoqda.

Organizm uchun zarur bo'lgan oqsillar, uglevodlar, nuklein kislotalar, alkaloidlar va boshqa tabiiy birikmalar optik faol moddalarga kiradi. Optik faollik hodisasi muhim biologik ahamiyatga ega. Tabiiy optik faollikni namoyon qiladigan moddalarnigina optik faol moddalar deyiladi. Sun'iy optik faollik ham bor. Magnit maydonida joylashtirilgan optik faolmas moddalar sun'iy optik faollikni namoyon qiladi. Bundan keyin biz tabiiy optik faollikga ega moddalarnigina ko'rib chiqamiz va ularni to'g'ridan-to'g'ri "optik faol moddalar" deb yuritamiz. Turli tekislikda harakat qilayotgan oddiy yorug'lik nuri, maxsus Nikol prizmasidan o'tkazilganda qutblanib, muayyan tekislikda yo'nalsa, bunday nur qutblangan nur deyiladi (24-rasm).

Qutblangan nurning harakat tekisligiga perpendikulyar bo'lgan tekislik qutblanish tekisligi deyiladi.



24-rasm. Yorug'lik nurining Nikol prizmasi orqali o'tishi va optik faol moddaning qutblangan yorug'lik tekisligini burishi sxemasi. 1-qutblanmagan nur; 2-Nikol prizmasi; 3-qutblangan nur; 4-optik faol modda eritmasi; 5-yorug'lik qutblanish tekisligining o'zgarishi.

Organik moddalarning optik faolligi **polyarimetr** yordamida aniqlanadi va o'lchanadi. Optik faol moddaning kuzatilgan **burish burchagi "α"** harfi bilan belgilanadi. Bu nurning to'lqin uzunligiga (λ) nur o'tadigan qavatning qalinligiga (l), haroratga (t) bog'liq bo'lib quyidagi formula bilan topiladi.

$$[\alpha]_{\lambda}^{t} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot C}$$

Bu yerda [α]–solishtirma buruvchanlik qiymati; t–optik faollik o'lchangan vaqtdagi harorat (odatda u xona haroratiga yani 25°C ga teng); λ–nurning to'lqin uzunligi ; α – eritmaning tajribada aniqlangan burish burchagi, l–kyuveta uzunligi, dm; C – modda konsentratsiyasi, 100 ml eritmadagi moddaning grammlar soni, ρ – moddaning zichligi, g/sm^3.

Solishtirma buruvchanlik – moddaning optik faolligini tavsiflaydigan fizikaviy doimiylik hisoblanadi. U suyuqlanish va qaynash haroratlari singari moddalarni identifikasiyalashda muhim ahamiyatga ega.

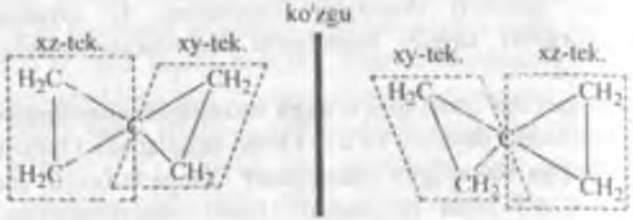
Qutblangan nur tekisligini **o'ngga buradigan enantiomer** o'ngga buruvchi enantiomer deyiladi va u (+) bilan belgilanadi. Qutblangan nur tekisligini **chapga buradigan enantiomer** chapga buruvchi enantiomer deyiladi va u (-) bilan belgilanadi. Ikkita enantiomerning bir xil erituvchida eritilgan. teng konsentratsiyali, o'xshash kyuvetalarga joylashtirilgan eritmalari qutblangan nur tekisligini bir xil burchakga, lekin qarama-qarshi tomonlarga buradi. Masalan, (+)-2-butanolning solishtirma buruvchanligi $[\alpha]_D^{25}$ +13,52°, (–)-2-butanolning solishtirma buruvchanligi $[\alpha]_D^{25}$ -13,52°. Enantiomerlarning teng miqdordagi aralashmasi bir-birining optik faolligini kompensatsiyalab so'ndiradi va bu optik faolligi yo'qolgan eritma ratsemat aralashma (ratsemik shakl, ratsemik modifikatsiya) deyiladi va (±) bilan belgilanadi.

XIX asrda kiritilgan "optik faollik" atamasi xiral birikmalarni izohlashda birmuncha noqulayliklar tug'dirgani uchun qaror "xirallik" atamasidan foydalanish qabul qilingan. Xiral molekulalar bir necha xil bo'ladi: Ularning birinchi xili bir yoki bir necha C*-asimmetrik uglerod atomi tutadi (171-175-betlar). Ikkinchi xil xiral molekulalarda C* va simmetriya elementi bo'lmaydi. Bularga funksional almashingan allenlar (25-rasm, a) va umumiy "C" atomiga ega bo'lgan bitsiklik birikma – spiranlar (25-rasm, b) kiradi.

Uchinchi xil xiral molekulalar bi- yoki polihalqali arenlar bo'lib, ularning eng oddiysi *orto*-holatlarda turli o'rinbosarlar tutgan bifenillar misol bo'ladi. Bu molekulalarda benzol halqalari ikki xil tekislikda joylashgan, ammo *o*-holatlardagi fazoviy hajmi katta o'rinbosarlar benzol halqalari qoldig'ini bir-biriga nisbatan burilib, bir tekislikda joylashuviga imkon bermaydi (26-rasm) Bu ikkita (R va S) izomerlar atropoizomerlar deyiladi.

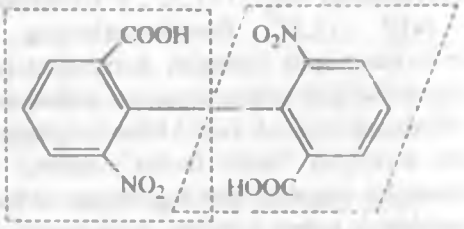


a



b

25-rasm. Optik faol allen – (a) va spiro-2,2-pentan – (b).



26-rasm. o,o'-dinitrodifenkislota atropoizomeri.

6.3. Fisherning proyeksion formulalari

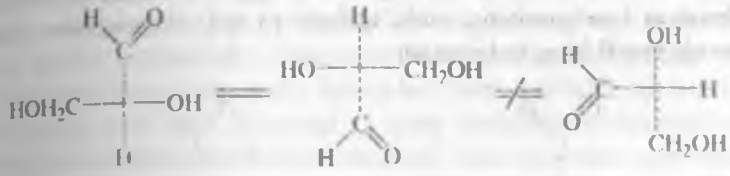
Murakkab organik moddaning fazoviy tuzilishini qog'ozga tasvirlash ancha qiyin. Shuning uchun 1891-yilda E.Fisher fazoviy tuzilishni uning nomi bilan ataladigan proyeksiyalar (tekis formulalar) ko'rinishida tasvirlashni taklif qildi. Fisher proyeksion formulalarini tasvirlashda bir qator qoidalarga amal qilish lozim.

1. Fisher formulalarida birikmaning bosh uglerod zanjiri vertikal tekislikda, nisbatan oksidlangan uglerod atomi esa yuqorida joylashtiriladi.

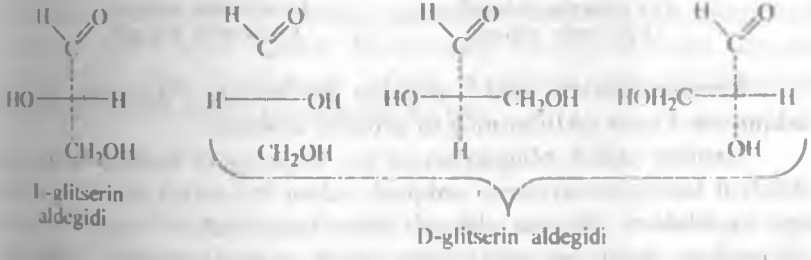
2. Xiral markaz bilan vertikal chiziqlar orqali bog'langan o'rinbosarlar chizma tekisligining orqasida, xiral markaz bilan gorizontal chiziqlar orqali bog'langan o'rinbosarlar esa chizma tekisligining oldida joylashtiriladi.

3. Vertikal va gorizontal chiziqlar kesishgan nuqtada asimmetrik uglerod atomi joylashgan bo'lib, odatda uni yozmasdan, tushirib qoldiriladi.

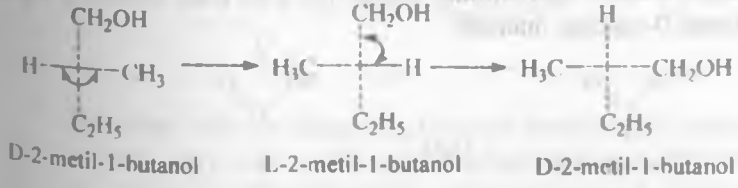
Formulani chizma tekisligida 180° ga aylantirish mumkin, lekin chizma tekisligidan chiqarish va 90° ga aylantirish mumkin emas:



Fisher proyeksiyalarida xohlagan ikkita o'rinbosarning o'rni o'zaro almashtirilganda enantiomer o'zinmg ko'zgu tasviriga aylanadi



Fisher formulalarida o'rinbosarlarning o'rni juft sonli almashtirilganda konfiguratsiya saqlanadi (o'zgarmaydi):

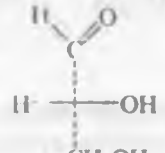


Burish belgisiga qarab streoizomerlarning nisbiy konfiguratsiyasini aniqlash mumkin. Lekin absolyut konfiguratsiya (mazkur xiral markaz

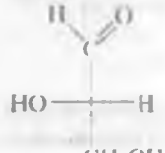
atrofida o'rinbosarlarning haqiqiy joylashishi) bilan burish belgisi orasida bog'liqlik yo'q.

XIX asr oxiri-XX asr boshlarida boshida absolyut konfiguratsiyani kimyoviy usullar bilan aniqlash uchun hech bo'lmaganda bitta absolyut konfiguratsiyasi aniq bo'lgan xiral reagent (standart yoki etalon) zarur edi.

Fisher o'zi o'rganayotgan qandlar bilan struktur bog'liq bo'lgan glitserin aldegidini standart sifatida qabul qildi. U *intuitiv* ravishda (+)-izomerga A absolyut konfiguratsiyani taklif qildi va uni D (*dexroguris* – o'ngga buruvchi) harfi bilan belgilandi; tegishli ravishda (–) -izomerga B-absolyut konfiguratsiya taklif qilindi va u L (*laevogyrus* – chapga buruvchi) harfi bilan belgilanadi:



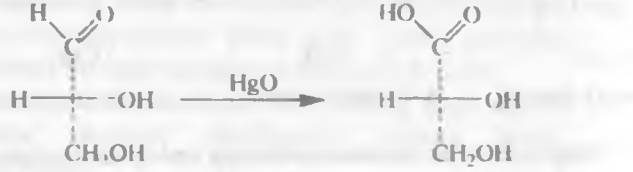
(+)-glitserin aldegid,
D-glitserin aldegid



(-)-glitserin aldegid,
L-glitserin aldegid

Rentgenostruktur tahlil usulidan foydalanib o'tkazilgan keyingi tadqiqotlar Fisher takliflarining to'griligini isbotladi.

Standart tanlab olingandan so'ng, unga qarab boshqa birikmalar absolyut konfiguratsiyalarini aniqlash uchun imkoniyat tug'iladi. Optik faol moddalarni glitserin aldegidi bilan taqqoslash, C* atomi ishtirok qilmaydigan kimyoviy reaksiyalar orqali amalga oshiriladi. Masalan, (+)-glitserin aldegidini HgO bilan oksidlaganda (–)-glitserin kislota hosil bo'ladi. Bu reaksiyada asimmetrik atom ishtirok qilmaganligi uchun, konfiguratsiya o'zgarishining ehtimolligi juda kam. Demak, (–)-glitserin kislotasi D-qatorga mansub:



(+)-D-glitserin aldegid (–)-D-glitserin kislota

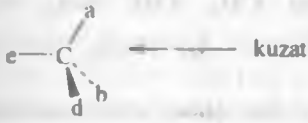
Shunday qilib, konfiguratsiyasi o'ngga buruvchi glitserin aldegidi konfiguratsiyasiga o'xshash bo'lgan optik faol moddalar D-qator, konfiguratsiyasi chapga buruvchi glitserin aldegidi konfiguratsiyasiga o'xshash bo'lgan optik faol moddalar esa L-qator moddalari deb ataladigan bo'ldi.

6.4. R,S-nomenklatura

Fisher D,L-tizimi (D,L-nomenklatura)ning ishlatilishi cheklanganligi, shuningdek 1951-yilda xiral markaz atrofida o'rinbosarlarning haqiqiy joylashishini aniqlashning rentgenostruktur usuli paydo bo'lganligi, 1966-yilda R.Kan-K.Ingold-V.Prelog (KIP) R,S-nomenklaturasining yoki ketma-ket katta-kichiklik qoidalarining yaratilishiga olib keldi. Bu yangi va qulay nomenklatura hozirgi vaqtda Fisher D,L-tizimini amalda siqib chiqardi, lekin D,L-tizim uglevodlar va aminokislotalar uchun hozir ham qo'llanilmoqda. KIP tizimi optik faol moddani standart modda bilan solishtirish natijasida emas, balki C* atomi bilan bog'langan to'rt o'rinbosarning muayyan fazoviy ketma-ketlikda joylashishini aniqlashga asoslangan. Masalan, bitta asimmetrik markazi bor C*abde tipidagi birikmaning konfiguratsiyasini aniqlash uchun C* bilan bog'langan to'rtta o'rinbosar katta-kichikligining kamayib borishi tartibi quyidagicha bo'lsin:

$$a > b > d > e$$

Endi enantiomerlarni shunday tasvirlaymizki, C* bilan bog'langan kichik o'rinbosar (bizning misolimizda e) kuzatuvchidan uzoqlashgan, qolgan uchtasi esa unga yaqinlashgan bo'lsin:



O'rinbosarlar katta-kichikligining kamayib borish tartibi soat mili harakati bo'yicha borsa xiral markazning konfiguratsiyasi R (lotincha – *rectus*-o'ng), soat mili harakatiga qarshi yo'nalgan bo'lsa S (lotincha – *sinister*-chap) simvollar bilan belgilandi:



(R)

katta-kichiklik soat mili bo'yicha kamayadi

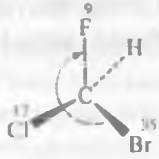


(S)

katta-kichiklik soat miliga qarshi kamayadi

O'rinbosarlarning katta-kichikligi xiral markaz bilan bevosita bog'langan elementlarning Mendeleyev davriy sistemasidagi tartib raqamlarini taqqoslash orqali aniqlanadi. Tartib raqami nisbatan yuqori bo'lgan atomlar katta hisoblanadi. Izotopda atom massasi katta bo'lgan atom katta sanaladi, ya'ni T > D > H. Umumlashmagan elektron jufti eng kichik o'rinbosardir. Shunday qilib, o'rinbosarlarning katta-kichikligi qatorda quyidagicha oshib boradi: umumlashmagan elektron jufti<H<D<T<Li<B<C<N<O<F<Si<P<S<Cl<Br<J.

Bromftorxlormetan enantiomerlarida xiral markazning konfiguratsiyasi quyidagicha belgilanadi:



(R)

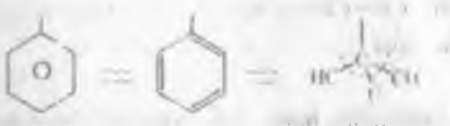


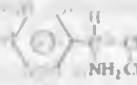
(S)

O'rinbosarlar birgina atom emas, balki atomlar guruhidan iborat bo'lsa, C* bilan bog'langan birinchi atomning tartib raqamini kattaligini hisobga olinadi. Masalan $-CH_3$, $-OH$, $-NH_2$, $-SO_3H$ qatori quyidagi tartibda hisoblanadi: $-\overset{16}{S}O_3H > -\overset{8}{O}H > -\overset{7}{N}H_2 > -\overset{6}{C}H_3$

Endi galogenlar va bu qator o'rinbosarlarini kema-ket katta-kichiklik tartibida qo'yib chiqsak: $-\overset{53}{I} > -\overset{35}{Br} > -\overset{17}{Cl} > -\overset{16}{S}O_3H > -\overset{9}{F} > -\overset{8}{O}H > -\overset{7}{N}H_2 > -\overset{6}{C}H_3$ qatori hosil bo'ladi.

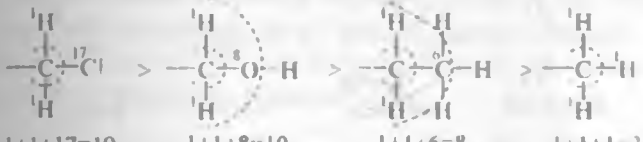
Fenil guruhi C_6H_5 Kekule strukturalaridan biri holida yaraladi:



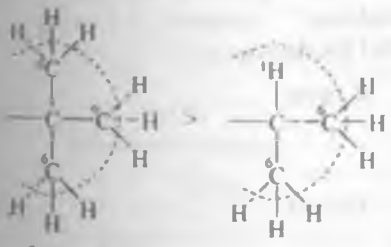
Masalan, 1-amino-1-fenil-2metilpropan  da

fenil guruhi (C^{α}, C, C) izopropil guruhi (C^{α}, C, H) dan katta, lekin atom raqami katta bo'lgan N ga nisbatan kichik. Shuning uchun bu birikmada xiral markaz bilan bog'langan o'rinbosarlar ketma-ketligi quyidagicha bo'ladi: $-NH_2 > -C_6H_5 > -C_3H_7 > -H$

C^{α} atomi bilan bevosita bog'langan o'rinbosarlarning tartib raqami bir xil bo'lganda o'rinbosarlarning eng kattasi ikkinchi qavat atomlarining raqamlari va soniga qarab topiladi, masalan



1+1+17=19 1+1+8=10 1+1+6=8 1+1+1=3

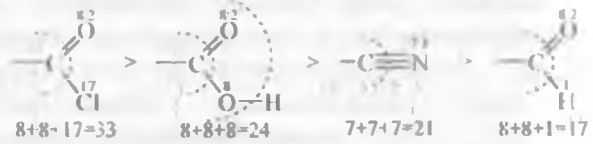


6+6+6=18 1+6+6=13

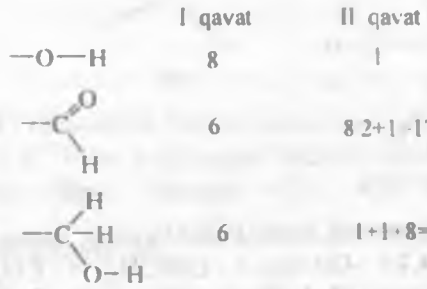
Bu oltita o'rinbosarni ketma-ket katta kichikligining kamayishi tartibida qo'yib chiqsak: $-CH_2Cl > -C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 > -CH_2OH > -CH_2-CH_3 > -CH_3$ qatori hosil bo'ladi. Mabodo bunda ham o'rinbosarlarning kattasini aniqlab bo'lmasa uchinchi, to'rtinchi va hokazo qavatlar atomlarining tartib raqamlari va soni yuqoridagidek hisoblanadi. Masalan, quyidagi ikkita radikalni ketma-ketlik qoidasiga asoslanib taqqoslaymiz:



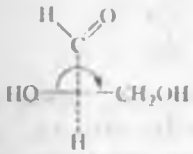
Ikkala radikalda ham 1-C va 2-C atomlari bilan bog'langan o'rinbosarlar bir xil (1-C bilan C, H, H; 2-C bilan ham C, H, H) bo'lib, faqat 3-C bilan bog'langan o'rinbosarlar farq qiladi. I radikalda 3-C bilan O, C, H. II radikalda esa Cl, H, H bog'langan. Xlorning atom raqami kislorodnikidan katta bo'lganligi uchun II radikal katta hisoblanadi. I radikalning murakkab tuzilganligi, hatto 4-C bilan brom bog'langanligi ham hech qanday rol o'ynamaydi. Agar o'rinbosarning ikkinchi qavatidagi atom qo'sh bog' bilan bog'largan bo'lsa, uning tartib raqami ikkiga, uch bog' bilan bog'langan bo'lsa uchga ko'paytiriladi:



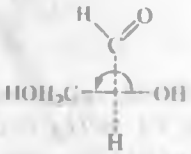
Yuqoridagi qoidalarni esda saqlab, glitserin aldegidi uchun R,S-izomerlarning tuzilish formulasini yozamiz. Buning uchun o'rinbosarlarning atom raqamlarini hisoblaymiz:



Demak, C* atomi bilan bog'langan to'rt o'rinbosar katta-kichikligining kamayish tartibi quyidagicha: –OH > –CHO > $–CH_2OH$ > –H. Formulani shunday yozish kerakki, kichik o'rinbosar (H) pastda joylashsin. So'ngra qolgan o'rinbosarlar katta-kichikligining kamayish tartibi aniqlandi. Bu tartib (R)-glitserin aldegidi uchun soat mili bo'yicha, (S)-glitserin aldegidi uchun esa unga teskari yo'naladi:

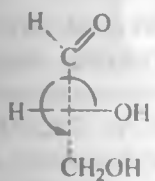


(R)-glitserin aldegidi

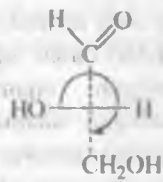


(S)-glitserin aldegidi

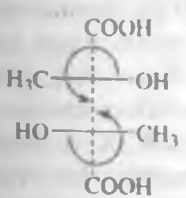
Proyeksion formulalarda kichik o'rinbosarni pastda yozish uchun konfiguratsiyani o'zgartirmaydigan usullarni qo'llab, o'rinbosarlar o'rni almashtiriladi. Proyeksion formulalarni o'zgartirmoq oson emas, ayniqsa xiral markazlari ko'p birikmalarda. Shuning uchun Moskva Davlat universiteti professori V.M.Potapov va boshqalar proyeksion formulalarni o'zgartirmay ya'ni kichik o'rinbosar pastda emas, balki yon tomonda bo'lganda ham R,S-belgilarni aniqlash usulini taklif qildilar. Bunda kichik o'rinbosarni inobatga olmasdan, qolgan uchta o'rinbosarni katta-kichik tartibi aniqlanadi, lekin "teskari" simvol tanlanadi. Katta-kichiklikning kamayishi soat mili bo'yicha borsa S, soat miliga qarshi borganda R bilan belgilanadi. Masalan:



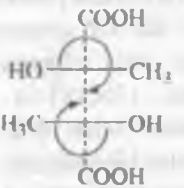
(R)-glitserin aldegidi



(S)-glitserin aldegidi

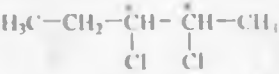


(R,R)-2,3-dimetil-vino kislotasi

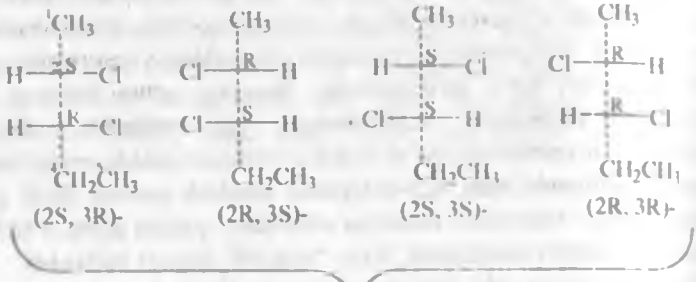


(S,S)-2,3-dimetil-vino kislotasi

Molekulada bir nechta asimmetrik atom bo'lganda optik izomerlar soni $N=2^n$ (N-optik izomerlar soni, n-asimmetrik markazlar soni) formula bo'yicha hisoblanadi. Masalan, 2,3-dixlorpentanda ikkita xiral markaz borligi uchun optik izomerlari soni ($N=2^2$) 4 ga teng:

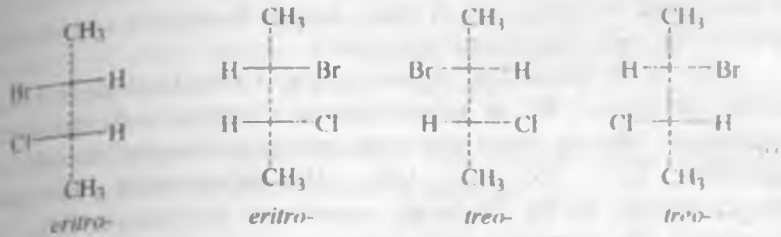


Katta-kichiklik qoidalariga asosan 2-C* uchun o'rinbosarlarning ketma- ketligi Cl >CH_3CH_2CHCl >CH_3 >H; 3-C* uchun esa Cl > CH_3CHCl > CH_3CH_2 >H. Shunga asoslanib xiral markazlarni konfiguratsiyasini aniqlaymiz:

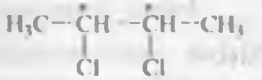


Fisher proyeksion formulalarida bir xil yoki o'xshash o'rinbosarlar (2S, 3R va 2R,3S) bosh uglerod zanjiri (vertikal chiziq)ning bir tomonida joylashgan enantiomerlar *eritro*-enantiomerlar, turli tomonlarida joylashgan enantiomerlar (2S,3S va 2R,3R) esa *treo*-enantiomerlar deyiladi. (*eritro*-va *treo*- old qo'shimchalari eritroza va treoza qandlarining nomidan olingan). (2S,3R)-va (2R,3S)- shuningdek (2S,3S)- va (2R,3R)-dixlorpentanlar bir-biriga enantiomer hisoblanadi. Bu enantiomerlar bir xil xossalarga ega bo'lib, faqat qutblangan nur tekisligini o'ngga yoki chapga burishi bilan farq qiladi. (2S,2R)-dixlorpentan bilan (2S,3S)-va (2R,3R)-dixlorpentanlar, shuningdek (2R,3S)-dixlorpentan bilan (2S,3S)- va (2R,3R)-dixlorpentanlar bir-biriga diastreomerlar hisoblanadi. Diasteomerlar - bir-biriga enantiomer bo'lmagan stereoizomerlardir. Diasteomerlar bir xil xossalarga ega emas. Ularning suyuqlanish va qaynash haroratlari, eruvchanligi, reaksiyaga kirishish qobiliyati, spektral xossalari va solishtirma buruvchanligi farq qiladi. Bitta diastreomer xiral bo'lib, qutblangan nur tekisligini burishi, boshqasi esa axiral bo'lib, burmasligi mumkin.

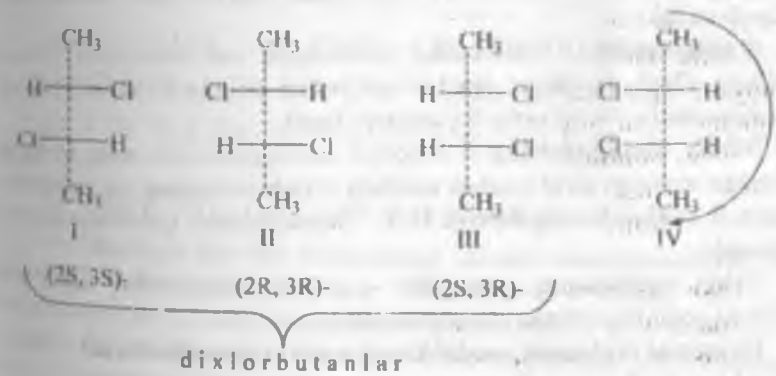
2-Brom-3-xlorbutanning *eritro*-enantiomerlarida Br va Cl Fisher proyeksion formulalaridagi vertikal chiziqning bir tomonida *treo*-enantiomerlarida esa turli tomonida joylashgan:



Ikkita bir xil xiral markazi bor birikmalar stereokimyosini 2,3-dixlorbutan stereoizomerlari misolida ko'rib chiqamiz:



2,3-dixlorbutan molekulasida har ikkala xiral markaz to'rtta turli xil o'rinbosar (-H, -Cl, $-CH_3$ va $-CHCl-CH_3$) bilan bog'langan. $N=2^n$ formulaga ko'ra 2,3-dixlorbutanning $N=2^2=4$ ta stereoizomeri bo'lishi kerak. Har bir xiral markaz bilan bog'langan o'rinbosarlarni turlicha joylashtirib, quyidagi variantlarni tuzamiz va o'rinbosarlar katta-kichikligining kamayish ketma-ketligi ($-Cl > -CHCl-CH_3 > -CH_3 > -H$) dan foydalanib, xiral markazlar konfiguratsiyasini aniqlaymiz:



Bu to'rtta formuladan III va IV bir-birini takrorlaydi. Formulalarning bir xilligi yoki bir-biridan farq qilishini isbotlash uchun ulardan birini chizma tekisligida 180^0 ga aylantiriladi va boshqa formula bilan taqqoslanadi. Agar IV formulasini chizma tekisligida 180^0 ga aylantirilsa (bu katta mil bilan ko'rsatilgan) uning barcha o'rinbosarlari III formula o'rinbosarlari ustida tushadi (to'la qoplaydi). Demak, III va

IV formulalar bir-biriga to'g'ri (mos) keladi, boshqacha aytganda ular bir xil bo'lib, bitta stereoizomerga tegishli.

I, II va III formulalar bir-biriga to'g'ri (mos) kelmaydi, chunki chizma tekisligida 180^0 ga aylantirilganda o'rinbosarlar bir-birini to'la qoplamaydi. Shuning uchun ular uchta boshqa-boshqa stereoizomerlarga tegishlidir. (2S, 3S)- va (2R, 3R)-dixlorbutanlar *treo*-qatori stereoizomerlari bo'lib, bir-biriga enantiomer hisoblanadi. (2S, 3R)-dixlorbutan esa simmetriya tekisligiga ega bo'lgani uchun optik faol emas. Bu stereoizomer *mezo*-shakl (*mezo*-birikma) deyiladi.

Asosiy atamalar

Absolyut konfiguratsiya – xiral markaz (stereomarkaz) atrofida o'rinbosarlarning fazoviy joylashishi. Absolyut konfiguratsiya R,S-nomenklatura qoidalari asosida belgilanadi.

Axiral molekula – o'zining ko'zgu tasviri bilan to'g'ri keladigan molekula.

Diastereomerlar – bir-biriga enantiomer bo'lmagan stereoizomerlar bo'lib, ular bir-birining ko'zgu tasviri emas.

Mezo-shakl (mezo-birikma) – xiral markazlari bor axiral molekula. Ko'pincha simmetriya tekisligiga ega bo'lgan ikkita xiral markazli molekula.

Optik faollik – moddaning qutblangan nur tekisligini burish qobiliyati. Optik faollikga ega bo'lish uchun modda xiral bo'lishi va enantiomerlardan birini ortiqcha saqlashi kerak.

Nisbiy konfiguratsiya – absolyut konfiguratsiyasi aniq standart birikmaga nisbatan xiral markaz atrofida o'rinbosarlarning joylashishini belgilaydi. Nisbiy konfiguratsiya D, L – nomenklatura qoidalari asosida aniqlanadi.

Tekis qutblangan yorug'lik – to'lqin tebranishlari faqat bir tekislikda sodir bo'ladigan monoxromatik yorug'lik.

Ratsemat (ratsemik modifikatsiya yoki ratsemik-shakl) – ikkita ekvimol miqdordagi enantiomer tutgan namuna.

Xiral molekula – o'zining ko'zgu tasviri bilan to'g'ri kelmaydigan molekula.

Xiral atom – to'rtta turli o'rinbosar bilan bog'langan atom (masalan, uglerod atomi). Bunday atom asimmetrik atom yoki stereomarkaz deb ham aytiladi.

treo-shakl – enantiomerlar juftı ko'rinishida mavjud bo'ladigan, ikkita xiral markazi bor stereoizomer. Fisher proyeksion formulalarida ikkita bir xil yoki o'xshash o'rinbosarlari bir tomonida joylashgan.

Enantiomerlar – ko'zgu tasvirlari to'g'ri kelmaydigan stereoizomerlar.

Kuzatiladigan optik burish – polyarimetr bilan o'lchanib, graduslarda ifodalanadigan optik burish kattaligi.

Savol va mashqlar

1. Quyidagi birikmalarning proyeksion formulalarini yozing va enantiomerlarini (agar ular bo'lsa) R va S simvollari bilan belgilang. a) 2-xlorpentan; b) 2-metil-3-xlorpentan; d) 3-xlorgeksan; e) 3-metil-3-xlorpentan; f) 1-brom-2-metilbutan.

2. Quyidagi molekulalarda xiral atomlar borligi yoki yo'qligini aniqlang: a) 2-brompentan; b) 3-bromgeksan; d) 1-brom-2-metilpentan; e) 2-brom-2-metilbutan; f) 1-brom-2-metilbutan; g) 2-brom-3,3-dimetilpentan.

3. Quyidagi o'rinbosarlarni, ular katta-kichikligining kamayib borishi tartibida joylashtiring:

a) -Br, -OH, –SH, $-NH_2$, $-CH_3$

b) –Cl, $-CH_2Cl$, $-CH_2-CH_2Cl$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$, –I

d) $-CH=CH_2$, $-CH_2-CH=CH_2$, $-COCH_3$, $-NHCOCH_3$, -COOH

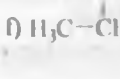
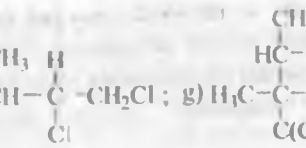
e) $-CH(CH_3)CH_2CH_3$, $-CH_2CH(CH_3)_2$, $-C(CH_3)=CH_2$, $-SOCH_3$, $-OSOCH_3$

f) $-CH_2-C\equiv CH$, $-C\equiv N$, $-N(CH_3)_2$, $-COOC_2H_5$, $-SO_3H$

4. Quyidagi har bir birikmaning nechta stereoizomeri bo'lishi mumkin? Ularning proyeksion formulalarini yozing. a) 2,2-dibrombutan; b) 2,3,4-trixlorgeksan; d) geksandiol-2,3 e) butandiol-2,3.

5. Birikmalarda xiral markaz bilan bog'langan o'rinbosarlarni katta-kichikligining kamayib borishi tartibida qatorlarga joylashtiring:

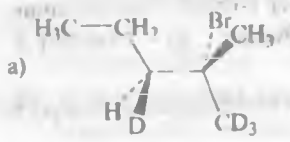
a) $H_3C-\underset{D}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-Br$; b) $H-\underset{I}{\overset{Cl}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-SO_3H$; d) $H_3C-CH_2-\underset{Cl}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$; e) $H_3C-\underset{Cl}{\overset{CH_3\ H}{\underset{|}{\overset{|}{CH}}}}-CH_2-CH_3$;

f)  ; g)  ;

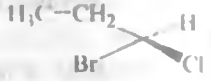
6. Birikmalarning formulalarini yozing va enantiomerlarini (agar ular bo'lsa) belgilang: a) 3-brom-1-penten; b) 3-brom-4-metil-1-penten; d) metiletil-n-propilizopropilmetan; e) olma kislotasi $HOOCCH_2CH(OH)COOH$; f) alanin $CH_3CH(NH_2)COOH$.

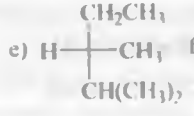
7. Quyidagi birikmalarning qaysilari xiral va enantiomerlar holida mavjud bo'la oladi? a) 1,5-dixlorpentan; b) 3-metilpentan; d) 1,2-dixlorpropan; e) 1,3-dibrombutan; f) pentandiol-2,3; g) bromftorxlormetan.

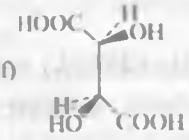
8. Har bir xiral markaz konfiguratsiyasini R,S-nomenklaturaga binoan aniqlang.

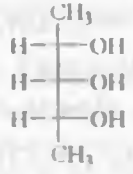
a) 

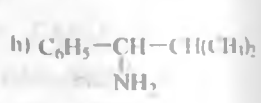
b) 

d) 

e) 

f) 

g) 

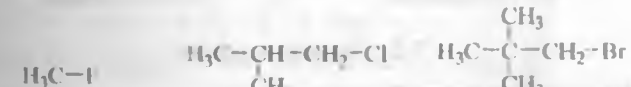
h) 

7-BOB. ALKANLARNING MONOGALOGENLI HOSILALARI (MONOGALOGENALKANLAR)

Alifatik uglevodorodlardagi bir yoki bir necha vodorod atomlarining galogenlarga almashinishidan hosil bo'ladigan birikmalarga ularning galogenli hosilalari deyiladi. Alifatik uglevodorodlarning galogenli hosilalari molekulasidagi galogen atomlarining soniga qarab mono-, di- va poligalogenli, galogen bilan bog'langan radikalning xarakteriga qarab esa to'yingan va to'yinmagan galogenli hosilalarga bo'linadi. Monogalogenalkanlarning umumiy formulasi $C_nH_{2n+1}X$ (X=F, Cl, Br, I). Galogen atomining birlamchi, ikkilamchi yoki uchlamchi uglerod atomi bilan bog'langanligiga qarab, monogalogenalkanlar birlamchi RCH_2X, ikkilamchi R_2CHX va uchlamchi R_3CX bo'lishi mumkin.

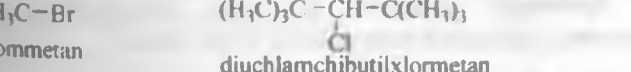
7.1. Nomenklaturasi va izomeriyasi

Ratsional nomenklaturaga binoan monogalogenalkanlarning nomlari uglevodorod radikali nomiga galogen nomini qo'shish bilan hosil qilinadi:



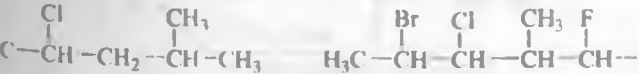
metil ftorid izobutil xlorid neopentil bromid

Monogalogenalkanlarni metan asosida ham nomlash mumkin:



bromметan diuchlamchibutilxlormetan

Sistematik nomenklaturaga ko'ra nomlashda dastlab galogen bilan bog'langan uglerod atomining bosh zanjirdagi raqami, so'ngra esa galogen va alkanning nomi aytiladi. Bosh zanjirni raqamlash alifbo tartibida birinchi aytiladigan o'rinbosar yaqin tomondan boshlanadi



2-metil-4-xlorpentan 2-brom-5-ftor-4-metil-3-xlorgeksan

Alkilmonogalogenidlarda uglerod skeletining va galogenning holat izomeriyasi uchraydi. C_4H_9Cl tarkibli monogalogenalkanning quyidagi tuzilish izomerlari bor:

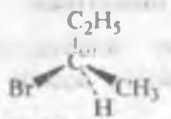
$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2Cl$ butil xlorid, 1-xlorbutan,

$H_3C-CH_2-\underset{Cl}{CH}-CH_3$ *ikkilamchi* butil xlorid, 2-xlorbutan,

$H_3C-\underset{CH_3}{CH}-CH_2Cl$ izobutil xlorid, 2-metil-1-x orpropan.

$H_3C-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-Cl$ *uchlamchi* butil xlorid, 2-metil-2-xlorpropan

Molekulasida asimmetrik uglerod atomini tutgan monogalogenalkanlar stereoizomerlar (enantiomerlar yoki optik antipodlar) holida uchraydi:



(R)-2-brombutan



(S)-2-brombutan

7.2. Olinish usullari

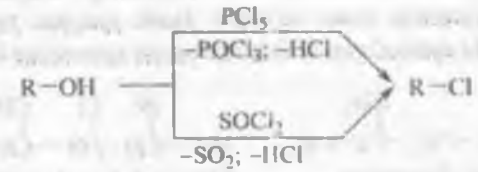
Alkil xlorid va bromidlarning olinishi

1. Monoxlor- va monobromalkanlar alkanlarni bevosita xlorlash va bromlash orqali olinadi (alkanlar mavzusiga qarang).

2. Spirtlarga galogenid kislotalar, shuningdek, fosfor va oltingugurtning galogenli birikmalarini ta'sir ettirish:

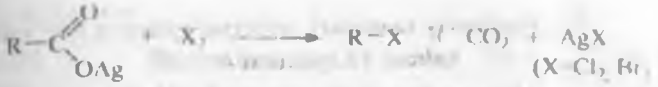
$$R-OH + HBr \rightleftharpoons R-Br + H_2O$$

$$3R-OH + PBr_3 \longrightarrow 3R-Br + P(OH)_3$$



3. Alkenlarni gidrogalogenlash (alkenlar mavzusiga qarang)

4. Karbon kislotalarning tuzlaridan sintez qilish:



Alkil ftoridlarning olinishi

Erkin ftor bilan alkanlarni ftorlash juda ham shiddatli, ko'p hollarda portlash bilan boradi va uglevodorodning molekulasi destruksiyaga uchraydi. Shuning uchun bevosita ftorlash amalda qo'llanilmaydi.

1. Alkenlarga HF ning birikishi:

$$H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{HF;\ 25^0C;\ 10\ 10^5\ Pa} \underset{\text{ftoretan}}{H_3C{-}CH_2F}$$

$$H_3C{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{HF,\ 0^0C;\ 3\ 10^5\ Pa} \underset{\text{2-ftorpropan}}{H_3C{-}CHF{-}CH_3}$$

Suvsiz HI to'yinmagan birikmalarga ikki xil ta'sir ko'rsatadi (qo'sh bog'ga birikadi va ularni polimerlaydi)

2. Alkil iodid, xlorid yoki bromidga simob, kumush, kobalt va boshqa ftoridlarni ta'sir ettirish orqali:

$$R{-}I + AgF \rightarrow R{-}F + AgI$$

$$2CH_3Cl + Hg_2F_2 \rightarrow 2\,CH_3F + Hg_2Cl_2$$

Alkil iodidlarning olinishi

Alkanlarni bevosita iodlash bilan alkil iodidlarni olib bo'lmaydi.

1. Natriy iodidning atsetondagi eritmasiga tegishli alkil xloridlarni ta'sir ettirish (Finkelshteyn reaksiyasi):

$$R{-}Cl + Na{-}I \rightarrow R{-}I + NaCl$$

2. Alkenlarga vodorod iodidning birikishi.

$$CH_2{=}CH_2 + HI \rightarrow CH_3{-}CH_2I$$

3. Spirtlarga PI_3 ni ta'sir ettirish (PI_3 bevosita reaksiya jarayonida fosfor bilan ioddan hosil qilinadi):

$$2\,P + 3\,I_2 \rightarrow 2\,PI_3$$

$$3\,R{-}OH + PI_3 \rightarrow 3\,R{-}I + P(OH)_3$$

Alkilmonogalogenidlarda uglerod skeletining va galogenning holat izomeriyasi uchraydi. C_4H_9Cl tarkibli monogalogenalkanning quyidagi tuzilish izomerlari bor:

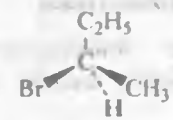
$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2Cl$ butil xlorid, 1-xlorbutan,

$H_3C-CH_2-\underset{Cl}{CH}-CH_3$ *ikkilamchi* butil xlorid, 2-xlorbutan,

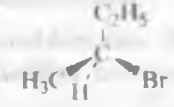
$H_3C-CH(CH_3)-CH_2Cl$ izobutil xlorid, 2-metil-1-x orpropan.

$H_3C-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-Cl$ *uchlamchi* butil xlorid, 2-metil-2-xlorpropan

Molekulasida asimmetrik uglerod atomini tutgan monogalogenalkanlar stereoizomerlar (enantiomerlar yoki optik antipodlar) holida uchraydi:



(R)-2-brombutan



(S)-2-brombutan

7.2. Olinish usullari

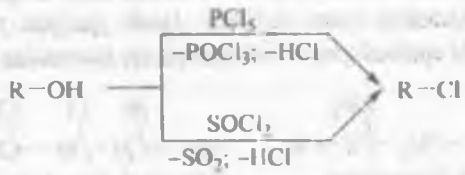
Alkil xlorid va bromidlarning olinishi

1. Monoxlor- va monobromalkaular alkanlarni bevosita xlorlash va bromlash orqali olinadi (alkanlar mavzusiga qarang).

2. Spirtlarga galogenid kislotalar, shuningdek, fosfor va oltingugurtning galogenli birikmalarini ta'sir ettirish:

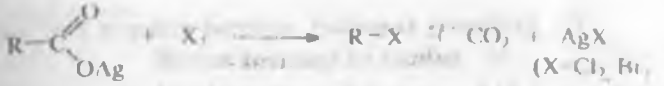
$$R-OH + HBr \rightleftharpoons R-Br + H_2O$$

$$3R-OH + PBr_3 \longrightarrow 3R-Br + P(OH)_3$$



3. Alkenlarni gidrogalogenlash (alkenlar mavzusiga qarang)

4. Karbon kislotalarning tuzlaridan sintez qilish:

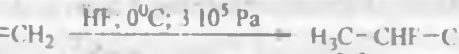


Alkil ftoridlarning olinishi

Erkin ftor bilan alkanlarni ftorlash juda ham shiddatli, ko'p hollarda portlash bilan boradi va uglevodorodning molekulasi destruksiyaga uchraydi. Shuning uchun bevosita ftorlash amalda qo'llanilmaydi.

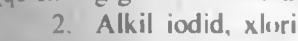
1. Alkenlarga HF ning birikishi:





Suvsiz HI to'yinmagan birikmalarga ikki xil ta'sir ko'rsatadi (qo'sh bog'ga birikadi va ularni polimerlaydi).

2. Alkil iodid, xlorid yoki bromidga simob, kumush, kobalt va boshqa ftoridlarni ta'sir ettirish orqali:





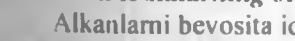
Alkil iodidlarning olinishi

Alkanlarni bevosita iodlash bilan alkil iodidlarni olib bo'lmaydi.

1. Natriy iodidning atsetondagi eritmasiga tegishli alkil xloridlarni ta'sir ettirish (Finkelshteyn reaksiyasi):



2. Alkenlarga vodorod iodidning birikishi.



3. Spirtlarga PI_3 ni ta'sir ettirish (PI_3 bevosita reaksiya jarayonida fosfor bilan ioddan hosil qilinadi):





7.3. Fizikaviy xossalari, uglerod-galogen bog'ining tabiati va spektral tavsifi

Odatdagi sharoitda metil, etil, propil va butil ftorid, metil va etil xlorid hamda metil bromidi gazlardir. Galogenalkanlarning o'rta vakillari suyuqliklar, yuqori vakillari esa qattiq moddalardir. Bu moddalar molekulalari tarkibiga kirgan galogen atom massasining ortib borishi bilan ularning qaynash haroratlari va nisbiy zichliklari ortib boradi. Iodalkanlarning nisbiy zichligi katta va ularning qaynash haroratlari tegishli bromalkanlarnikidan yuqori, bromalkanlarniki esa xloralkanlarnikiga nisbatan yuqoridir (9-jadval)

9-jadval

Monogalogenalkanlarning fizikaviy doimiyliklari

Nomi	Formulasi	Suyuqlanish harorati, ^{0}C	Qaynash harorati, ^{0}C	Zichligi, g/sm^3
Metil ftorid	CH_3–F	-141,8	-78,6	0,877 (d_4^{-9})
Etil ftorid	C_2H_5–F	-37,7	-143,2	0,816 (-37^{0}Cda)
n-Propil ftorid	C_3H_7–F	-3,2	-159	0,778 (-3,2^{0}Cda)
n -Butil ftorid	C_4H_9–F	32,0		0,776 (20^{0}Cda)
n -Amil ftorid	C_5H_{11}–F	62,8	- 80	0,778 (20^{0}Cda)
n -Geksil ftorid	C_6H_{13}–F		93,2	
Metil xlorid	CH_3–Cl	-103,6	-23,7	0,952 (0^{0}Cda)
Etil xlorid	C_2H_5–Cl	12,2	-140.8	0,918 (8^{0}Cda)
n-Propil xlorid	C_3H_7–Cl	46,5	-122.5	0,912 (0^{0}Cda)
n -Butil xlorid	C_4H_9–Cl	78	-123.1	0,907 (0^{0}Cda)
n -Amil xlorid	C_5H_{11}–Cl	107	-99,0	0,901 (0^{0}Cda)
n -Geksil xlorid	C_6H_{13}–Cl	134		0,892 (16^{0}Cda)
Setil xlorid	$C_{16}H_{33}$–Cl	< 289	13	0,841 (12^{0}Cda)
Metil bromid	CH_3–Br	4,5	-96,8	1,732 (0^{0}Cda)
Etil bromid	C_2H_5– Br	38.4	-119.0	1,468 (13^{0}Cda)
n-Propil bromid	C_3H_7– Br	71	-109.8	1,383 (0^{0}Cda)
n -Butil bromid	C_4H_9– Br	101	-112.4	1,305 (0^{0}Cda)
n -Amil bromid	C_5H_{11}– Br	129	-95,2	1,246 (0^{0}Cda)
n -Geksil bromid	C_6H_{13}– Br	154		1,193 (0^{0}Cda)

9-jadval davomi

Metil iodid	CH_3-I	42,5	-66,1	2,293 (18^0Cda)
Etil iodid	C_2H_5-I	72,8	-110,9	1,944 (14^0Cda)
n-Propil iodid	C_3H_7-I	102,5	-101,4	1,786 (0^0Cda)
n-Butil iodid	C_4H_9-I	130	-103,5	1,643 (0^0Cda)
n-Amil iodid	$C_5H_{11}-I$	157	-85,6	1,543 (0^0Cda)
n-Geksil iodid	$C_6H_{13}-I$	180	–	1,461 (0^0Cda)
Setil iodid	$C_{16}H_{33}-I$	23	211 (15mm.)	1,135 (18^0Cda)

Galogenalkanlar qutblangan birikmalar bo'lishiga qaramasdan suvda erimaydi. Chunki ular suv bilan vodorod bog'lanish hosil qila olmaydi. Ular organik erituvchilarda eriydi. Ularning o'zi ham erituvchi hisoblanadi. Galogenalkanlarning quyi vakillari o'ziga xos hidga ega.

Uglerod - galogen bog'ining tabiati

Galogen atomining elektromanfiyligi katta bo'lgani uchun galogenalkanlarda uglerod-galogen bog'i elektron bulutining zichligi ikkala atom o'rtasida tekis taqsimlanmagan. Galogen atomining –I-effekti ta'sirida kovalent bog'ning qutblanishi sodir bo'ladi:

$$-C^{\delta+} \rightarrow X^{\delta-}$$

C–F, C–Cl, C–Br va C–I bog'larining tavsiflari 10-jadvalda keltirilgan.

10 -jadval

Uglerod-galogen bog'ining tavsifi

Bog'	Uzunligi, nm	Energiyasi, kJ/mol	Qutblanuvchanligi, sm^3	Dipol momenti, D
C – F	0,141	443	1,7	1,4
C – Cl	0,176	328	6,5	1,5
C – Br	0,191	279	9,6	1,4
C – I	0,210	240	14,6	1,2

C–F, C–Cl, C–Br, C–I qatorida kimyoviy bog'ning energiyasi kamayib, bog' uzunligi va qutblanuvchanligi esa ortib boradi. C–I bog'ining energiyasi eng kichik, qutblanuvchanligi eng katta bo'lganligi

uchun iodalkanlar nukleofil almashinish reaksiyalariga eng oson, ftoralkanlar esa, aksincha, juda qiyin kirishadi (amalda kirishmaydi).

Galogenalkanlarning UB spektrida yutilish 150-200 nm sohada, IQ spektrlarida esa uglerod-ftor bog'ining valent tebranishlari chastotasi 1450-1000 sm^{-1}, C-Cl bog'iniki – 800-600 sm^{-1}, C-Br va C-I bog'lariniki esa 600-500 sm^{-1} sohasida kuzatiladi.

7.4. Kimyoviy xossalari

Monogalogenalkanlar reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli bo'lgan organik moddalar jumlasiga kiradi. Ular uchun ayniqsa nukleofil almashinish va ajralish reaksiyalari xarakterlidir.

Nukleofil almashinish reaksiyalari.

Monogalogenalkanlarning nukleofil almashinish reaksiyalari ikki xil mexanizm (S_N1 va S_N2) bo'yicha boradi. Bu mexanizmlarni monogalogenalkanlarning gidrolizlanish reaksiyasi misolida ko'rib chiqamiz.

$$R\text{–}Br + NaOH \rightarrow R\text{–}OH + NaBr$$

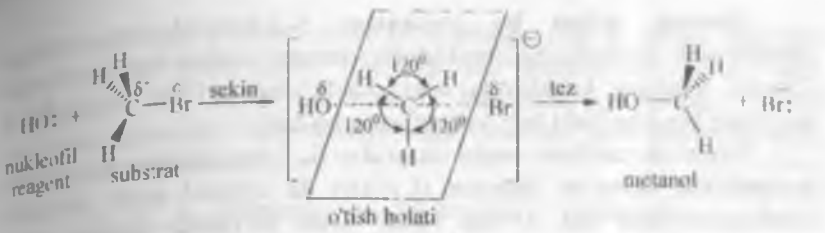
Ingliz olimlari Ingold va Xyuz metil bromid va uning gomologlarini etil spirtining suvdagi 80% li eritmasida gidroksil ionlari ishtirokida gidrolizlanish tezligini o'rganib, nukleofil almashinish reaksiyasining tezligi va mexanizmi galogen atomi bilan bog'langan uglevodorod radikallarining tuzilishiga qarab turlicha bo'lishini aniqladilar (11-jadval).

11-jadval

Alkil bromidlarning gidrolizlanish tezligi

Alkil bromid	Gidrolizlanishning nisbiy tezligi	
	S_N1	S_N2
CH_3–Br	0,349	2140
CH_3–CH_2–Br	0,139	171
$(CH_3)_2CH$–Br	0,237	4,75
$(CH_3)_3C$–Br	1010	–

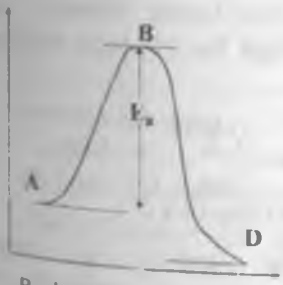
Jadvaldagi ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, metilbromidning gidrolizlanishi asosan S_N2 mexanizm bo'yicha boradi. Manfiy zaryadli gidroksil guruhi metil bromid molekulasining qisman musbat zaryadlangan uglerod atomiga brom joylashgan tomonga qarama-qarshi tomondan hujum qilib, oraliq (o'tish) holatini hosil qiladi:



O'tish holatida uglerod qisman gidroksil bilan ham, brom bilan ham bog'langan. Unda C-OH bog'i hali to'liq hosil bo'lmagan va C-Br bog'i esa butunlay uzilgan emas. HO^{δ} va Br^{δ} bir-biridan maksimal masofada joylashgan. $HO^{\delta-}$, uglerod va Br^{δ} bir chiziqda, uchta vodorod atomi va uglerod esa bir tekislikda yotadi. Barcha C-H bog'lar orasidagi burchak bir xil, ya'ni 120^{0} ga teng. Demak, o'tish holatida uglerod sp^2-gibridlangan atom xarakteriga ega bo'ladi. So'ngra $HO^{\delta-}$ yaqin kelib, haqiqiy C-OH kovalent bog'ini hosil qiladi, uglerod atomi bilan brom o'rtasidagi bog' esa butunlay uzilib, uglerod atomi sp^3-gibridlangan holatiga qaytadi. O'tish holatining hosil bo'lishi uchun maksimal energiya (faollashish energiyasi) talab qilinadi (S_N2-tipidagi reaksiyaning energetik diagrammasi, 27-rasm).

Yangi modda (CH_3OH) hosil bo'lishida esa tizimning energiyasi dastlabki ($H\ddot{O}$: bilan CH_3Br bir-biridan uzoqda turgandagi) holat energiyasiga nisbatan kamayadi. C–Br bog'ining uzilishi uchun zarur bo'lgan energiyaning bir qismi yangi C–OH bog'i hosil bo'lishida ajraladigan energiya hisobiga qoplanadi. Bu reaksiyaning tezligi ikkita zarracha (HO: va CH_3Br) ning konsentratsiyasiga bog'liq:

$$V = K[CH_3Br][:\ddot{O}H]$$



A-dastlabki holat ($H\ddot{O}$: + CH_3Br) energiyasi

B - oraliq holat $\left[HO: \cdots \overset{H}{\underset{H}{C}} \cdots :Br \right]$

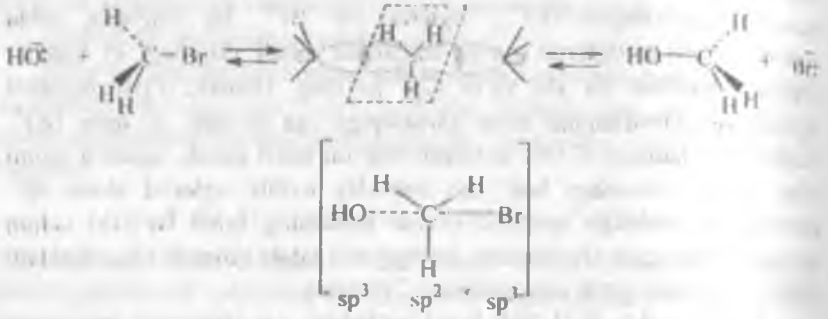
energiyasi, E_a - faollashish energiyasi

D-oxirgi holat (CH_3OH+:Br^-)energiyasi

27-rasm. S_N2-tipidagi reaksiyaning energetik diagrammasi.

Shuning uchun bu mexanizm S_N2-bimolekulyar nukleofil almashinish deyiladi. S_N2-reaksiyalar sinxron reaksiyalar hisoblanadi. Chunki ularning kechishida eski σ-bog'ning uzilishi va yangi σ-bog'ning hosil bo'lishi bir vaqtda sodir bo'ladi.

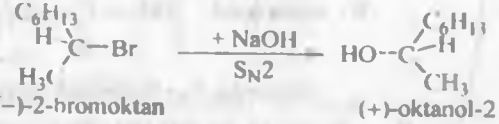
Kvant mexanikasi nuqtai nazaridan S_N2-mexanizmini quyidagicha tushuntirish mumkin. Substrat (CH_3Br) da uglerod atomi tetraedrik konfiguratsiyaga ega. O'tish holati hosil bo'lishida uglerod atomi orbitallarining tetraedrik (sp^3-)gibridlanishi sp^2-gibridlanishga o'tadi. Gibridlanmagan p-orbitallar esa C–H bog'lar joylashgan tekislikka perpendikulyar tekislikda joylashadi.



28- rasm. O'tish holatining hosil bo'lish sxemasi.

p-orbitalning bir pallasi bilan hujum qiluvchi nukleofil reagent (:$\bar{O}$H) boshqa pallasi bilan esa chiqib ketuvchi guruh (:Br) bog'lanadi. Reaksiyaning keyingi bosqichida brom anion (:Br^-) sifatida chiqib ketadi, nukleofil reagent (:OH) esa p-orbitalga sinxron bog'lanadi.

Asimmetrik C atomi bor optik faol moddalarning S_N2-reaksiyalari substrat konfiguratsiyasining o'zgarishi bilan boradi. Masalan, optik faol (–)-2-bromoktan S_N2-reaksiya sharoitida NaOH bilan reaksiyaga kirishsa, (+)-oktanol-2 hosil bo'ladi:



(–)-2-bromoktan (+)-oktanol-2

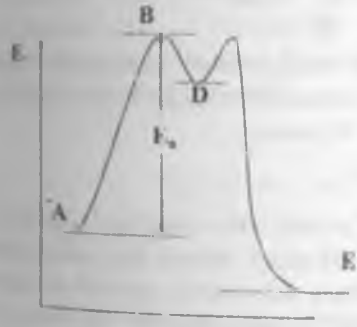
Erituvchining qutbliligi S_N2-reaksiyalar tezligini bir muncha kamaytiradi. S_N2-reaksiyaning tezligi asosan fazoviy omillarga, ya'ni o'rinbosarlar hajmining katta-kichikligiga bog'liq. Metil guruhining

hajmi vodorodga nisbatan katta bo'lganidan, ular C atomi yaqinida fazoviy to'siq hosil qiladi. Ularning soni oshgani sari to'siq ham kuchayadi va reaksiya tezligi kamayadi. Shuning uchun galogenalkanlarning S_N2-reaksiyalarga kirishish qobiliyati quyidagi tartibda pasayib boradi:

$CH_3 - X$ > birlamchi > ikkilamchi > uchlamchi

Uchlamchi galogenalkanlarning gidrolizlanishi S_N2-mexanizmda bormaydi. Chunki uchta katta hajmli alkil guruhlari molekulaning galogenga qarama-qarshi bo'lgan tomonini to'sib, :OH ning qisman musbat zaryadlangan uglerod atomiga yaqinlashuviga yo'l qo'ymaydi. Uchlamchi galogenalkanlarning ishqoriy muhitda gidrolizlanishi S_N1-mexanizmida boradi. Bu mexanizmni uchlamchi butil bromidning gidrolizi misolida ko'rib chiqamiz.

Reaksiya qutbli erituvchi ishtirokida ikki bosqichda boradi. Reaksiyaning umumiy tezligini belgilovchi sekin boradigan birinchi bosqichda uchlamchi butil bromidning molekulasi uchlamchi butil karbkationi va bromid-ionga geterolitik parchalanadi. Bu jarayon maksimal energiyani talab qiladigan oraliq holatning hosil bo'lishi orqali amalga oshadi (29-rasm).



A - dastlabki holat $[(CH_3)_3C\,Br + :OH]$ energiyasi

B - oraliq holat $[(CH_3)_3C^{\delta+}\ldots Br^{\delta-}]$ energiyasi

E_a - faollashish energiyasi

D - I bosqich (solvatlangan ionlar - $(CH_3)_3C^+$, $:Br^-$, $:OH^-$ hosil bo'lishi) energiyasi

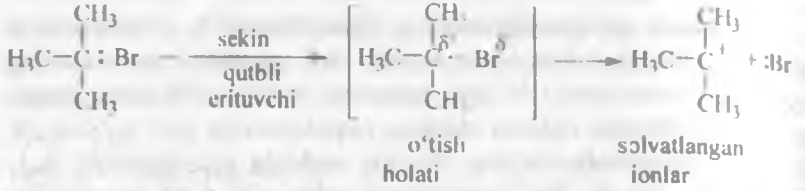
E - oxirgi holat $(CH_3)_3COH + :Br^-$ energiyasi

29-rasm. S_N1-tipidagi reaksiyaning energetik diagrammasi.

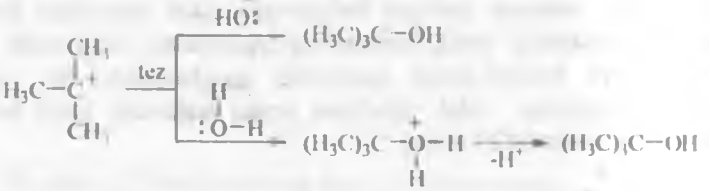
Oraliq holatda C-Br bog'i uzayib, elektron jufti chiqib ketuvchi guruh (brom) ga tomon asta-sekin siljiydi. So'ngra ion jufti hosil bo'ladi. Ion juftining ionlarga parchalanishi qutbli erituvchining molekulalari ta'sirida amalga oshadi. Ionlarning solvatlanishi energiya

ajralishi bilan boradi. Reaksiyaning birinchi bosqichi natijasida solvatlangan ionlar hosil bo'ladi. S_N1 reaksiyalar faqat qutbli erituvchilardagina oson kechadi.

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



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

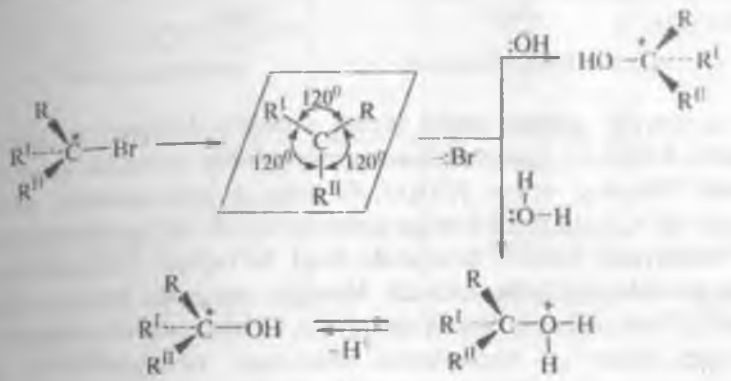


Bu ikki bosqichli reaksiyaning tezligi faqat uchlamchi butil bromidning konsentratsiyasiga (uning ionlanish tezligiga) bog'liq bo'lib, :ÕH ionlarining konsentratsiyasiga bog'liq emas:

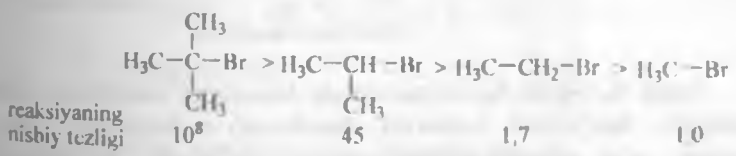
$$V = K[(CH_3)_3CBr]$$

S_N1-reaksiyalarda eski bog'ning uzilishi va yangi bog'ning hosil bo'lishi bir vaqtda sodir bo'lmaydi. Shuning uchun bu reaksiyalar asinxron reaksiyalar deyiladi. Ideal holatda asimmetrik uglerod atomida boradigan S_N1 reaksiyalari natijasida stereoizomerlar aralashmasi (ratsemat) hosil bo'ladi. Chunki reaksiyaning birinchi bosqichida hosil bo'ladigan karbokation tekis tuzilgan bo'lib, uning orbitallari sp^2-gibridlangan. Bu karbokation markazida uglerod atomi, uchlarida esa uchta o'rinbosar joylashgan tekis uchburchak ko'rinishiga ega. Reaksiyaning ikkinchi bosqichida ishtirok etadigan nukleofil reagent yoki erituvchining molekulasi karbokationga har ikkala tomondan bir xil ehtimollik bilan hujum qiladi. Natijada bir-biriga enantiomer (optik antipod) bo'lgan ratsemik aralashma ko'rinishida reaksiya mahsulotlari

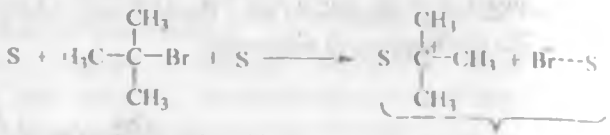
olingani sababli, reaksiya mahsulotining optik faolligi yo'qoladi, chunki reaksiyaning I mahsulotida uchlamchi alkil bromidining konfiguratsiyasi o'zgargan, II da esa konfiguratsiya saqlangan.



Karbokationning hosil bo'lish bosqichi S_N1-reaksiyaning tezligini belgilovchi bosqich hisoblanadi. Shuning uchun ham galogenalkanlarning bu reaksiyaga kirishish qobiliyati asosan shu bosqichda hosil bo'ladigan karbkationlarning barqarorligiga bog'liq. Karbkationning barqarorligi qanday tartibda o'zgarsa, monogalogenalkanlarning S_N1-reaksiyalarga kirishish qobiliyati ham shunday tartibda o'zgaradi.

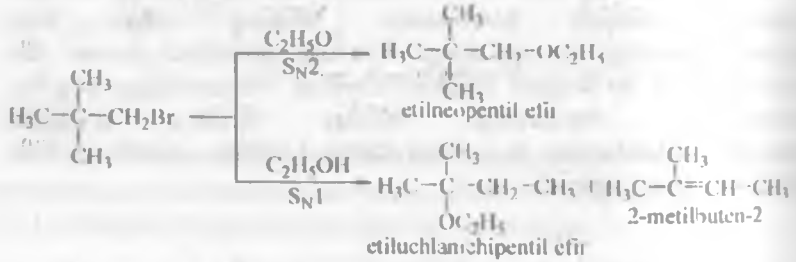


S_N1-reaksiyalarining tezligiga erituvchining qutbliligi yoki ionlantiruvchi kuchi ham sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Hosil bo'lgan ionlarning erituvchi molekulalari tomonidan solvatlanishi S_N1-reaksiyaning harakatlantiruvchi kuchi hisoblanadi. Solvatlanishda erituvchi (suv, spirt, aminlar) umumlashmagan elektron juftlarining orbitallari bilan C^+ erkin orbitalining qoplanishi natijasida va ionlar bilan erituvchi o'rtasida labil kimyoviy bog'lar vujudga keladi:



S - *Solvent* - erituvchi — solvatlangan ionlar

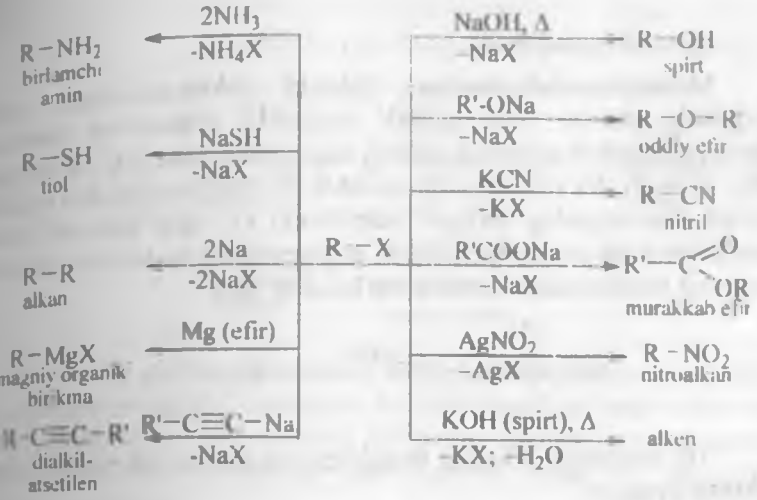
Erituvchi qancha qutbli bo'lsa, uning solvatlantirish qobiliyati shuncha kuchli va galogenalkan molekulasining ionlanishi shuncha tez bo'ladi. Shuning uchun $(CH_3)_3C$-Br ning gidrolizlanishida erituvchi sifatida 80 % li etil spirti o'rniga qutbliligi kuchli bo'lgan suv ishlatiladi. S_N1-reaksiyalar birinchi bosqichda hosil bo'ladigan karbkationlarning qayta guruhlanishi bilan kechadi. Masalan, neopentil bromid etilat-ion bilan S_N2-mexanizm bo'yicha reaksiyaga kirishganida etilneopentil efir, etil spirti bilan S_N1- mexanizmda reaksiyaga kirishganida esa faqat qayta guruhlanish mahsulotlari hosil bo'ladi:



etilneopentil efir

etiluchlamchipentil efir — 2-metilbuten-2

Faqat S_N1-yoki S_N2-mexanizmda boradigan reaksiyalar juda kam uchraydi. Ko'pchilik nukleofil almashinish reaksiyalari oraliq tipga mansub, ya'ni substrat molekulasining bir qismi S_N1-mexanizmda reaksiyaga kirishsa, boshqa qismi S_N2-mexanizm bo'yicha reaksiyaga kirishadi. Reaksiya mahsulotlarining xarakteri va unumi uning mexanizmiga bog'liq bo'lgani sababli sharoitni tanlab, reaksiyani yo'naltira olish juda muhimdir. Endi monogalogenalkanlarning nukleofil almashinish reaksiyalariga misollar keltiramiz:



Yuqoridagi reaksiyalar sxemasidan ko'rinib turibdiki, galogenalkanlar yordamida organik birikmalarning aksariyat sinflariga mansub bo'lgan moddalarni sintez qilish mumkin:

Galogenalkanlarni qaytarish

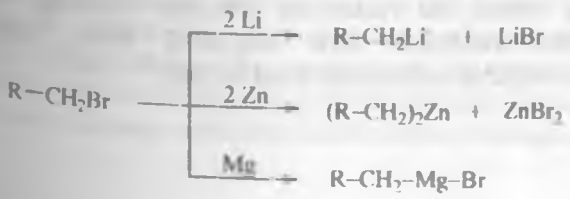
Monogalogenalkanlar katalizatorlar (Pd, Pt, Ni) ishtirokida vodorod bilan qaytarilganda yoki iodid kislota bilan qizdirilganda alkanlar hosil bo'ladi:

$$R{-}CH_2X + H_2 \xrightarrow{kat.} R{-}CH_3 + HX$$

$$R{-}CH_2X + 2HI \xrightarrow{kat.} R{-}CH_3 + HX + I_2$$

Galogenning metall atomiga almashinishi

Galogenalkanlar suvsiz dietil efirda litiy, natriy, rux, magniy singari metallar bilan reaksiyaga kirishib, metallorganik birikmalarni hosil qiladi:



Ajralish reaksiyalari

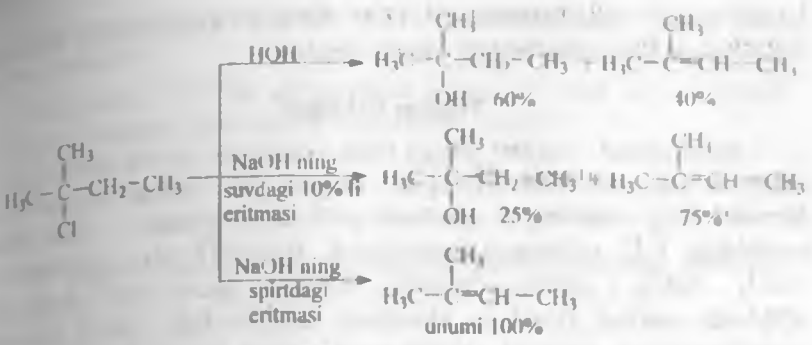
Monogalogenalkanlardan vodorod galogenidlarning ajralishi natijasida alkenlar hosil bo'ladi. Nukleofil almashinish reaksiyalari singari galogenalkanlarning ajralish reaksiyalari ham ikki xil mexanizm (E_N1 va E_N2) bo'yicha borishi mumkin. E_N1-reaksiyalar ikki bosqichda boradi. Reaksiyaning tezligini belgilovchi va sekin boruvchi birinchi bosqichda bitta modda (uchlamchi galogenalkan) molekulasi qatnashadi va uning ionlanishidan karbokation hosil bo'ladi:



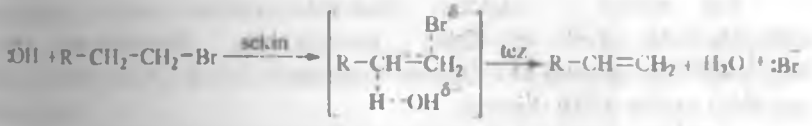
Tez boradigan ikkinchi bosqichda esa karbkation protonni ajratib alkenga aylanadi:



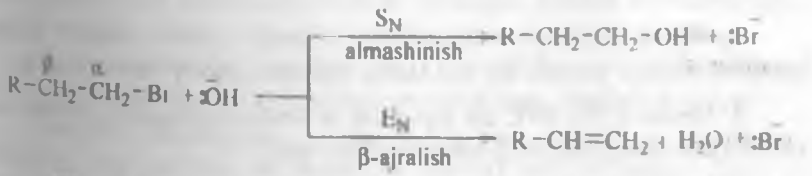
S_N1- va E_N1-reaksiyalarning tez boradigan ikkinchi bosqichi turli yo'nalishda amalga oshadi. Hujum qiluvchi reagent o'z elektron juftini protonga bersa ajralish reaksiyasi boradi. Buning natijasida karbkationdagi β-uglerod atomi protonini yo'qotib alken hosil bo'ladi. S_N1-reaksiyalari kabi E_N1-reaksiyalarida ham reaksiyaning tezligi faqat uchlamchi galogenalkanning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib, OH^- ionlarining konsentratsiyasiga bog'liq emas. E_N1-mexanizm bo'yicha reaksiyalarning borishi uchun ionlantiruvchi erituvchi bo'lishi kerak. E_N1-mexanizm bilan asosan uchlamchi galogenalkanlarning ajralish reaksiyalari boradi. Odatda E_N1-reaksiyalar bilan bir vaqtda S_N reaksiyalar ham amalga oshadi va natijada alkenlar bilan birga spirtlar ham hosil bo'ladi. Monomolekulyar almashinish va ajralish mahsulotlarining nisbati esa reaksiyani o'tkazish sharoitiga bog'liq. Masalan, 2-metil-2-xlorbutan turli reagentlar bilan reaksiyaga kirishganida quyidagicha mahsulotlar hosil bo'ladi:



Birlamchi galogenalkanlarning ajralish reaksiyalari asosan E_N2-mexanizmda boradi. E_N2 mexanizm bo'yicha boradigan reaksiyalarning tezligi galogenalkan va asosning konsentratsiyasiga proporsionaldir. E_N2-reaksiya oraliq holatning hosil bo'lishi orqali bir bosqichda quyidagicha kechadi:



Odatda ayni bir vaqtda bimolekulyar ajralish bilan birga, bimolekulyar almashinish ham boradi:



Reaksiya mahsulotlarining nisbati uni o'tkazish sharoiti bilan belgilanadi. Galogenalkanlarga suv yoki ishqorlarning suvdagi suyultirilgan eritmasini ta'sir ettirganda asosan spirtlar, qo'shimcha mahsulotlar sifatida esa alkenlar hosil bo'ladi. Ishqor konsentratsiyasini oshirganda reagentning asos xossalari kuchayadi va shuning uchun hosil bo'ladigan alkenlarning unumi ortadi. Reagent sifatida ishqorning spirtdagi eritmasi ishlatilganda asosan alkenlar hosil bo'ladi. Chunki ishqorning spirtdagi eritmasida uncha katta bo'lmagan miqdorda juda

kuchli asos – alkoksianion ($R-O:$) bo'ladi. Reaksiyaning harorati oshirilganda ham alkenlarning unumi ortadi.

Muhim vakillari

Metil xlorid - rangsiz alanga bilan yonadigan, suvda erimaydigan, metil va etil spirtlarida eriydigan rangsiz gaz. Sanoat miqyosida u metanni to'g'ridan-to'g'ri xlorlash yo'li bilan olinadi. Xlor bilan metanning 1:12 nisbatdagi aralashmasi, 400-500^{0}C da katalizator ($CuCl_2$, $SbCl_3$) ustidan o'tkazilsa, 90-95 % gacha metil xlorid, oz miqdorda metilen xlorid va xloroform hosil bo'ladi. Metil xloridni trimetilaminning vodorod xloridli tuzini xlorid kislota bilan qizdirish orqali ham olish mumkin:

$$(CH_3)_3N{\cdot}HCl + 3HCl \xrightarrow{\Delta} 3H_3C{-}Cl + NH_4Cl$$

Metil xlorid laboratoriyada va kimyo sanoatida metillovchi reagent sifatida keng ishlatiladi.

Etil xlorid - odatdagi sharoitda suvda yomon, organik erituvchilarda yaxshi eriydigan rangsiz gaz. Sovutilganda oson bug'lanuvchan suyuqlikka (qaynash harorati +13,1^{0}C) aylanadi. U quyidagi usullar bilan olinadi:

1. Etilenga vodorod xloridning birikishi (gidroxlorlash):

$$H_2C{=}CH_2 + HCl \xrightarrow{AlCl_3} CH_3{-}CH_2{-}Cl$$

Reaksiya suvsiz alyuminiy xlorid yoki temir xlorid katalizatorligida boradi. Bu etil xlorid olishning asosiy sanoat usulidir.

2. Etanni 125-150^{0}C da yorug'lik ta'sirida xlorlaganda, asosan etil xlorid va oz miqdorda dixloretan hosil bo'ladi:

$$CH_3{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{} CH_3{-}CH_2{-}Cl + \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle CH_2{-}CH_2}{|\quad\quad|}}{}_{\displaystyle\quad Cl}$$

Etil xlorid tetraetilqo'rg'oshin olishda, etil guruhini kiritish talab qilinadigan sintezlarda etillovchi reagent sifatida va boshqa maqsadlarda ishlatiladi.

Etil bromid 38^{0}C da qaynaydigan suyuqlik. U etilsulfat kislotaga kaliy va natriy bromid ta'sir ettirish orqali olinadi:

$$C_2H_5{-}O{-}SO_3H + KBr \longrightarrow C_2H_5Br + KHSO_4$$

Etil bromid organik moddalar molekulasiga etil guruhini kiritish uchun ishlatiladi.

Etil iodid 72°C da qaynaydigan o'ziga xos hidli og'ir suyuqlik bo'lib, etil spirtga iod va fosfor ta'sir ettirib olinadi:

$$2P + 3I_2 \longrightarrow 2PI_3$$

$$3C_2H_5OH + PI_3 \longrightarrow 3C_2H_5I + P(OH)_3$$

U organik moddalarning molekulalariga etil radikalini kiritishda ishlatiladi.

Asosiy atamalar

Asinxron reaksiyalar - eski bog'ning uzilishi va yangi bog'ning hosil bo'lishi bir vaqtda sodir bo'lmaydigan S_N1-reaksiyalar.

Bimolekulyar nukleofil almashinish (S_N2) - alifatik to'yingan uglerod atomida boradigan bir bosqichli nukleofil almashinish reaksiyasi. Reaksiya umumiy tezligini belgilaydigan sekin boradigan bosqichda ikkita zarracha ishtirok etadi.

Bimolekulyar ajralish (E_N2 yoki E2) - sekin boradigan bosqichida ikkita zarracha (substrat va asos) qatnashadigan ajralish reaksiyasi.

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

Monomolekulyar ajralish (E_N1 yoki E1) – sekin boradigan bosqichida faqat substrat molekulasi qatnashadigan ajralish reaksiyasi.

Sinxron reaksiyalar - eski σ-bog'ning uzilishi va yangi σ-bog'ning hosil bo'lishi bir vaqtda (bir zumda) sodir bo'ladigan (S_N2) – reaksiyalar.

Savol va mashqlar

1. Molekulaning dipol momenti bilan undagi atom va guruhlarning induktiv ta'siri orasida qanday bog'liqlik bor? CH_3Cl; CH_3CH_2Cl; $CH_3CH_2CH_2Cl$; $(CH_3)_2CHCl$ qatoridagi molekulalar dipol momentining kattalashib borishini hisobga olgan holda: a) xlorning induktiv effekti kuchini; b) uglevodorod radikallarining induktiv effekti kuchini taqqoslang.

2. $C_6H_{13}Br$ tarkibli monogalogenalkanlarning strukturaviy izomerlari tuzilish formulalarini yozing va ularni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang.

3. a) 2-brombutan; b) 3-brom-3-metilgeptan; v) 2-brom-3-metilbutan; g) 1-brom-2,2-dimetilpentanning proyeksion formulalarini yozing. Bularning qaysilari enantiomerlar holida mavjud bo'lishi mumkin? Enantiomerlar konfiguratsiyasini R,S-tizim bo'yicha belgilang.

4. Izopentanga xlor ta'sir qilinganda hosil bo'ladigan barcha monoxlorli hosilalarning formulalarini yozing va ularni nomlang.

5. C_4H_9Cl tarkibli barcha izomer brombutanlarni S_N2-reaksiyalarga kirishish qobiliyatining o'sib borishi tartibida joylashtiring.

6. *n*-Butil bromid va a) KOH ning suvdagi suyultirilgan eritmasi; b) NaOH ning spirtdagi eritmasi; d) C_2H_5-C≡N orasida boradigan asosiy va qo'shimcha reaksiyalar tenglamalarini yozing.

7. a) izobutilen $\xrightarrow{HCl}$ A $\xrightarrow{NaOH\ (suvdagi\ eritmasi)}$ B $\xrightarrow{2HI,\ \Delta}$ D

b) propen $\xrightarrow{HCl}$ A $\xrightarrow{Mg\ (efir)}$ B

d) propin $\xrightarrow{Na,\ suyuq\ NH_3}$ A $\xrightarrow{n\text{-}C_3H_7I}$ B $\xrightarrow{2H_2\ /\ Pt}$ D

Reaksiyalar tenglamalarini yozing. Oraliq va oxirgi mahsulotlarni nomlang.

8. Degidroxlorlanganda 2-metil-2-penten, gidrolizlanganda esa uchlamchi spirt hosil qiladigan $C_6H_{13}Br$ tarkibli moddaning tuzilish formulasini aniqlang. 9. 2,3-dimetil-2-xlorbutan bilan a) NaOH ning suvdagi 10 % li eritmasi; b) KOH ning spirtdagi eritmasi reaksiyaga kirishganda qanday ajralish va almashinish mahsulotlari hosil bo'ladi?

10. Nega S_N1-reaksiyalarda qayta guruhlanish mahsulotlari hosil bo'ladi-yu, S_N2-reaksiyalarda hosil bo'lmaydi?

8-BOB. DI- VA POLIGALOGENALKANLAR, PERFTOR-ALKANLAR VA TO'YINMAGAN UGLEVODORODLARNING GALOGENLI HOSILALARI

8.1. Di- va poligalogenalkanlar

Alkanlar molekulasidagi ikki va undan ortiq vodorod atomlarini galogenga almashinishidan hosil bo'ladigan birikmalarga di- va poligalogenalkanlar deyiladi.

8.1.1. Nomenklaturasi va izomeriyasi

Molekulasidagi galogen atomlari bitta uglerod atomi bilan bog'langan bo'lsa geminal (I), ikkita qo'shni uglerod atomlari bilan bog'langan bo'lsa vitsinal (II) galogenalkanlar deyiladi

$$\underset{\text{I}}{R-CH_2-CHX_2} \qquad \underset{\text{II}}{R-\overset{X}{\overset{|}{C}}H-CH_2X}$$

Di- va poligalogenalkanlarni ratsional va sistematik nomenklaturalarga binoan nomlash mumkin. Ba'zilarining tarixiy nomlari ham ishlatiladi:

CH_2Br_2 - metilen bromid, dibrommetan

$CHCl_3$ - xloroform, trixlormetan

CCl_4 - to'rt xlorli uglerod, tetraxlormetan

$Cl-CH_2-CH_2-Cl$ - etilen xlorid, 1,2-dixloretan

$CH_3-CH_2-CHCl_2$ - propiliden xlorid, 1,1-dixlorpropan

$Br-(CH_2)_5-Br$ - pentametilen dibromid, 1,5-dibrompentan

Cl_3C-CCl_3 - geksaxloretan (perxloretan).

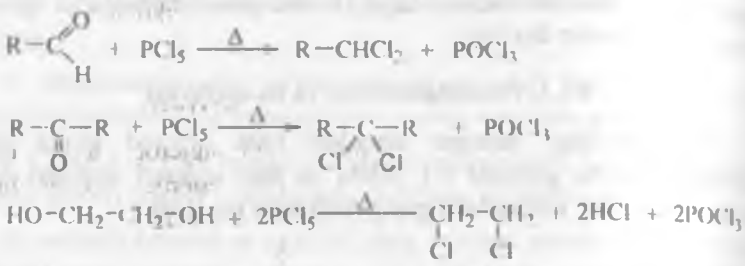
Di- va poligalogenalkanlarda uglerod skeletining izomeriyasi, holat izomeriyasi, asimmetrik uglerod atomi bor vakillarida esa fazoviy izomeriya ham uchraydi. Masalan, $C_5H_{10}Cl_2$ tarkibli normal zanjirli birikmalar to'qqizta izomer (1,1-, 2,2-, 3,3-, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 2,3-, va 2,4-dixlorpentanlar) holida uchraydi $C_5H_{10}Cl_2$ tarkibli tarmoqlangan zanjirli izomerlar ham bor (ularning tuzilish formulalarini o'zingiz yozing).

8.1.2. Olinish usullari

1. Alkenlarga galogenlarning birikishi:

$$R{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow R{-}CHBr{-}CH_2Br$$

2. Aldegid, keton va ikki atomli spirtlarni PCl_5 yoki PBr_5 bilan qizdirish:



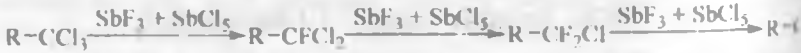
3. Aldegid, keton va karbon kislotalarga SF_4 ni ta'sir ettirish:



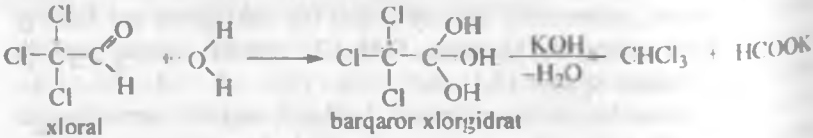
(R^1 = H yoki alkil)



4. Di- va triftoralkanlar xlor- yoki bromalkanlarga SbF_3 va $SbCl_5$ aralashmasini ta'sir ettirish bilan olinadi:



5. Trigalogenmetanlar (galoformlar)ni poligalogenkarbonil birikmalardan olish mumkin:



xloral — barqaror xlorgidrat

8.1.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Digalogenalkanlar suvda erimaydigan, monogalogenalkanlar hidga o'xshash hidga ega bo'lgan, og'ir suyuqliklar yoki qattiq moddalardir. Ayrim di- va poligalogenalkanlarning fizikaviy doimiyliklari 12-jadvalda keltirilgan.

12-jadval

Muhim di- va poligalogenalkanlarning fizikaviy doimiyliklari

Formulasi	Suyuqlanish harorati, ^0C	Qaynash harorati, ^0C	Zichligi, d_4^{20}
Dixlormetan	-96,7	40,1	1,336
Xloroform	-63,5	61,3	1,448 (15^0C da)
Tetraxlormetan	-22,8	76,8	1,595
1,2-Dixloretan	-35,3	83,7	1,257

Vitsinal digalogenalkanlar monogalogenalkanlar singari suv, ammiak, kumush nitriti, metall sianidlari bilan nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishadi. Bu reaksiyalarda galogen atomlarining faqat bittasi yoki birdaniga ikkalasi ham almashinishi mumkin:

$$CH_2Br\text{-}CH_2Br + HOH \rightarrow CH_2Br\text{-}CH_2OH + HBr$$

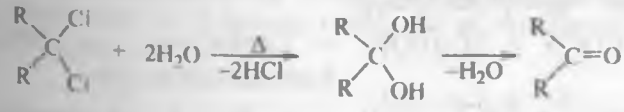
$$CH_2Br\text{-}CH_2Br + 2\,HOH \rightarrow CH_2OH\text{-}CH_2OH + 2\,HBr$$

$$CH_2I\text{-}CH_2I + KCN \rightarrow CH_2I\text{-}CH_2CN + KI$$

$$CH_2I\text{-}CH_2I + 2\,KCN \rightarrow CH_2CN\text{-}CH_2CN + 2\,KI$$

Geminal digalogenalkanlar reaksiyaga kirishganda ikkala galogen atomi birdaniga almashinadi. Masalan, ularning gidrolizlanishi natijasida beqaror gem-diollar orqali aldegid va ketonlar hosil bo'ladi:

$$R\text{-}CH_2\text{-}CHCl_2 + 2\,HOH \xrightarrow[-2HCl]{\Delta} R\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)_2 \xrightarrow{-H_2O} R\text{-}CH_2\text{-}CHO$$



Muhim vakillari

Metilen xlorid (dixlormetan) 42°C da qaynaydigan, yonmaydigan va oson uchuvchan suyuqlik. Metanni xlorlash bilan olinadi. U erituvchi sifatida laboratoriya va sanoatda keng ishlatiladi.

simm-Dixloretan (1,2-dixloretan) o'ziga xos hidli rangsiz suyuqlik. Etilenni xlorlash bilan olinadi. Dixloretan yog', smola, mum, kauchuk va boshqa organik moddalar uchun yaxshi erituvchidir. Chunki u oson bug'lanadi va ancha qiyin alangalanadi. U polimerlar ishlab chiqarish uchun muhim bo'lgan vinil xlorid va etilendiamin olishda, shuningdek, boshqa sintezlarda xomashyo sifatida qo'llaniladi.

Xloroform – o'ziga xos hidli, sal shirinroq ta'mli, rangsiz suyuqlik bo'lib, suvda juda oz (15°C da 100 g suvda 1 g) eriydi. Sanoatda xloroform etil spirtiga xlorli ohak yoki natriy gipoxlorit ta'sir ettirib olinadi:

$$H_3C-CH_2OH \xrightarrow[-NaCl;\ -H_2O]{NaClO} H_3C-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} \xrightarrow[-3NaOH]{3NaClO} Cl_3C-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$$

$$Cl_3C-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} \xrightarrow{NaOH} CHCl_3 + HCOONa$$

Xloroformni sanoatda metanni xlorlash va tetraxlormetanni temir ishtirokida vodorod bilan qaytarib ham olinadi:

$$CCl_4 + H_2 \xrightarrow{Fe} CHCl_3 + HCl$$

Xloroform ancha beqaror modda bo'lib, kislorod ishtirokida yorug'lik ta'sirida asta-sekin fosgen va vodorod xloridga parchalanadi:

$$CHCl_3 + 1/2\ O_2 \rightarrow COCl_2 + HCl$$

Fosgen juda zaharlidir. Uning hosil bo'lmasligi uchun xloroformga stabilizator sifatida 1 foizgacha suvsiz etil spirti qo'shiladi. Etil spirti hosil bo'lgan fosgenni parchalaydi:

$$COCl_2 + 2C_2H_5OH \rightarrow \underset{\text{karbonat kislota efiri}}{CO(OC_2H_5)_2} + 2\,HCl$$

Xloroform kauchuk, smola, yog', alkaloid, sellyulozaning ba'zi efirlari va boshqa organik moddalar uchun erituvchi sifatida keng miqyosda ishlatiladi.

Iodoform 119°C da suyuqlanadigan o'tkir hidli sariq kristall modda. U spirt yoki atsetonga iod va ishqor ta'sir ettirib olinadi:

$$C_2H_5OH + 6KOH + 4I_2 \rightarrow CHI_3 + H\text{-}COOK + 5KI + 5H_2O$$

Iodoform tibbiyotda antiseptik modda sifatida qo'llaniladi.

Tetraxlormetan - yonmaydigan, rangsiz suyuqlik bo'lib, metanni yuqori haroratda xlorlash, shuningdek, uglerod sulfidiga xlor yoki S_2Cl_2 ta'sir ettirib olinadi:

$$CS_2 \xrightarrow{3Cl_2\ (AlCl_3)} CCl_4 + S_2Cl_2$$

$$CS_2 \xrightarrow{2S_2Cl_2\ (Fe)} CCl_4 + 6S$$

U kauchuk, smola, etilsellyuloza, bitum, yog' va boshqa organik moddalarni yaxshi eritadi. Oson yonadigan suyuqliklar alangasini o'chirish xususiyatiga ega. Chunki tez bug'lanib yonadigan suyuqlik yuzasini qoplab oladi va kislorodning kirishiga to'sqinlik qiladi. Shuning uchun u maxsus o't o'chirgichlarni to'ldirishda ishlatiladi. Bundan tashqari tetraxlormetan organik sintez sanoatida (freon-12 – CF_2Cl_2 olishda, telomerlanish reaksiyalarida) xomashyo sifatida keng ishlatiladi.

8.2. Perftoralkanlar

Molekulasidagi barcha vodorod atomlari ftorga to'liq almashingan uglevodorodlar perftoralkanlar yoki perftoruglerodlar deyiladi.

8.2.1. Nomenklaturasi

Perftoruglerodlar uchun qabul qilingan nomenklaturaga asosan ularni nomlashda tegishli uglevodoroddagi **-an** qo'shimchasi **-foran**ga almashtiriladi. Masalan, CF_4 - metforan, C_2F_6 -etforan va hokazo.

Sistematik nomenklaturaga binoan perftoruglerodlarning nomlari tegishli alkanlarning to'liq nomiga perftor old qo'shimchasini qo'shish bilan hosil qilinadi:

CF_4 — perftormetan

$CF_3 - (CF_2)_5 - CF_3$ — perftorgeptan

Poliftorxloruglevodorodlar (freonlar)ni nomlashda metan hosilalari ikki xonali sonlar bilan belgilanadi. Birinchi raqam vodorod atomlari

sonini, ikkinchi raqam esa ftor atomlari sonini anglatadi. Agar birinchi raqam 1 bo'lsa, vodorod atomi yo'q, 2 bo'lsa bir atom vodorod, 3 bo'lsa ikki atom vodorod bor va hokazo hisoblash qabul qilingan. Masalan, CF_2Cl_2 diftordixlormetan freon-12, CHF_2Cl diftorxlormetan esa freon-22 deb nomlanadi.

8.2.2. Olinish usullari

1. Alkanlarni katalizatorlarsiz to'g'ridan-to'g'ri ftorlash reaksiyalari shunchalik shiddatli va katta miqdor energiya ajralishi bilan boradiki, natijada portlash sodir bo'ladi. Bunda alkanlarning C-C bog'lari uzilib uglevodorod molekulasi parchalanadi. Shuning uchun ham katalizatorlarsiz bevosita ftorlash deyarli qo'llanilmaydi. Agar ftorlash metall katalizator (masalan, kumush) ishtirokida olib borilsa perftoruglerodlar hosil bo'ladi:

$$\underset{\text{geptan}}{H_3C-(CH_2)_5-CH_3} + 16F_2 \xrightarrow{Ag} \underset{\text{perftorgeptan}}{F_3C-(CF_2)_5-CF_3} + 16HF$$

Bu reaksiyada oldin ftor kumush bilan reaksiyaga kirishib, AgF_2 ni hosil qiladi, so'ngra AgF_2 geptanni ftorlaydi:

$$2Ag + F_2 \rightarrow 2AgF + F_2 \rightarrow 2AgF_2$$

$$C_7H_{16} + 32AgF_2 \rightarrow C_7F_{16} + 16HF + 32AgF$$

2. Ftor va alkan aralashmasi 250-350°C da CoF_2 ning ustidan o'tkazilsa, perftoralkanlar hosil bo'ladi:

$$2CoF_2 + F_2 \rightarrow 2CoF_3$$

$$C_6H_{14} + 28CoF_3 \rightarrow C_6F_{14} + 28CoF_2 + 14HF$$

8.2.3. Xossalari, ishlatilishi

Perftoruglerodlar kimyoviy jihatdan juda mustahkam birikmalardir. Ularni organik moddalarning eng barqarori desa bo'ladi. Chunki ular 400-550°C gacha qizdirilganda ham o'zgarmaydi. Perftoruglerodlarga sulfat va nitrat kislotalar, xromli aralashma, o'yuvchi ishqorlar ta'sir qilmaydi. Ular oksidlanmaydigan, bakteriyalar ta'sir qilmaydigan, zaharsiz moddalardir. Bu qimmatli xossalar ftoruglerodlardagi C–F bog'ining xabiati va ularning fazoviy tuzilishidan kelib chiqadi. Ftorning boshqa galogenlarga nisbatan elektrongo

moyilligi katta bo'lgani uchun C–F bog'i juda kuchli qutblangan. Demak, ftor atomi uglerod atomi bilan xlor va vodorodga nisbatan mustahkam bog'langan. C-F bog'ining uzunligi monoftorli hosilalarda 0,140 nm.ga teng. Perftoruglerodlarda esa bu bog'ning uzunligi 0,133 nm.gacha qisqargan. Bu molekulaning yanada ixchamlashishiga va uning reaksiyaga kirishish qobiliyatini pasayishiga olib keladi. Perftoruglerodlarda ftor atomlari uglerod atomlarini to'liq ekranlaydi (to'sadi) va ularga kimyoviy reagentlarning ta'sir etishini qiyinlashtiradi.

Ftororganik birikmalar sovutgichlarda sovutuvchi agent, kimyoviy chidamliligi bilan nodir metallarga yaqinlashadigan a'lo sifatli yuqori molekulali birikmalar, yuqori haroratga chidamli surkov moylari, g'oyat faol bo'lgan insektitsidlar, juda ochiq rangli va yorug'lik ta'siriga chidamli bo'yoqlar olish hamda boshqa maqsadlarda keng qo'llaniladi.

Muhim vakillari

Alkanlarning ftorli hosilalaridan molekulasida ham ftor, ham xlor atomlarini tutgan aralash ftorxloruglerodlar katta ahamiyatga ega. Bu birikmalar texnikada ***freonlar*** deb ataladi.

Diftordixlormetan (freon-12) odatdagi sharoitda rangsiz va hidsiz gazdir. Bosim ostida osonlik bilan -30^{0}C da qaynaydigan suyuqlikka aylanadi. U yonmaydi va zaharli emas, 550^{0}C gacha chidamli, kimyoviy jihatdan inert bo'lgani uchun apparatura va uskunalarni zanglatmaydi. Bitta uglerod atomi bilan ikkita ftor va xlor atomlari bog'langan bo'lsa, u vaqtda ftor atomlari ta'sirida xlor atomlari ham kimyoviy jihatdan juda inert bo'lib qoladi. Aralash xlorftoridlardagi C–Cl bog'i galogenalkanlardagi C-Cl bog'iga nisbatan 0,003-0,007 nm. ga qisqa. Freon-12 sanoatda 30 atm. va 100^{0}C da surma(V)-xlorid ishtirokida tetraxlormetanga vodorod ftorid ta'sir ettirib olinadi:

$$CCl_4 + 2\,HF \rightarrow CF_2Cl_2 + 2\,HCl$$

Freon-12 sovutgich va kondinsionerlarda sovutuvchi suyuqlik sifatida keng ishlatiladi. Bundan tashqari freon acrozol ballonchalarda krem, soch uchun har xil lak, dezodorantlar tayyorlashda ham qo'llaniladi.

Freonlar olishning yana bir qulay usuli surma(V)-xlorid ishtirokida CCl_4 ga surma triftoridi ta'sir etishdir:

$$3\,CCl_4 + 2\,SbF_3 \rightarrow \underset{\text{-30}^0\text{C qaynaydi}}{3\,CF_2Cl_2} + 2\,SbCl_3$$

$$3\,CCl_4 + SbF_3 \rightarrow 3\,CFCl_3 + SbCl_3$$
$25^{0}C$ qaynaydi

1,1,2,2-tetraftor-1,2-dixloretan va diftorxlormetan ham freon-12 singari sovutuvchi agent sifatida qo'llaniladi.

Ftorxloruglerodlar ($CFCl_3$, CF_2Cl_2) yuqorida aytganimizdek yonmaydigan, zaharsiz birikmalar bo'lgani uchun rivojlangan mamlakatlarda ko'p miqdorda ishlab chiqariladi va sovutuvchi agent sifatida keng ishlatiladi. Ular yuqori harorat va oksidlovchilar ta'siriga chidamliligi sababli atmosferaning pastki qatlamlari (troposfera)da parchalanmasdan stratosferagacha yetib boradi. Stratosferada kuchli UB-nurlanish ta'sirida ftorxloruglevodorodlar gomolitik dissotsiatsiyaga uchraydi:

$$CCl_3F \longrightarrow \dot{C}Cl_2F + \dot{C}l$$

Hosil bo'lgan radikallar ozon bilan reaksiyaga kirishadi va ozon qatlamini parchalaydi:

$$\dot{C}l + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$$

Buning oqibatida quyoshdan yer yuzasiga ultrabinafsha nurlar tushishi ortadi va tirik organizmlarga salbiy ta'sir ko'rsatadi. Shuning uchun hozirgi kunda rivojlangan mamlakatlar freonlar ishlab chiqarish va qo'llashni tizimli qisqartirmoqda.

Ftorxloruglerodlar o'rnida ftorxloruglevodorodlardan foydalanish taklif qilindi. Ular C–H bog' tutgani va barqarorligi kam bo'lgani uchun troposferada parchalanadi. Lekin bu birikmalar parnik gazlari jumlasiga kiradi va parnik effektini oshirib, iqlimni global isishiga olib keladi.

Ftorotan (1,1,1-triftor-2-brom-2-xloretan) – xloroform hidiga ega bo'lgan rangsiz, uchuvchan suyuqlik. Tibbiyotda umumiy narkoz uchun ishlatiladi. U xloroformga nisbatan ancha zaharsiz.

Triftorbrommetan – yonmaydigan suyuqlik bo'lgani uchun yong'inlarni o'chirishda ishlatiladi.

8.3. To'yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalari

Molekulasida galogen va qo'sh bog' yoki uch bog' tutgan atsiklik birikmalarga to'yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalari deyiladi. Ularga galogenalkenlar, galogenalkadiyenlar va galogenalkinlar kiradi.

8.3.1. Nomenklaturasi va izomeriyasi

Ayrim to'yinmagan galogenli hosilalarning tarixiy va ratsional nomlari hozir ham ishlatiladi:

$CH_2=CH-Cl$	$CH_2=CCl_2$	$CH_2=CH-CH_2Br$
vinil xlorid	viniliden xlorid	allil bromid
$CH_2=CCl-CH=CH_2$	$CH_2=CF-CH=CH_2$	$CH\equiv C-CH_2I$
xloropren	ftoropren	propargil iodid

Sistematik nomenklaturaga binoan to'yinmagan galogenbirikmalarni nomlashda bosh zanjirni raqamlash qo'sh bog' yoki uch bog' yaqin turgan tomon-dan boshlanadi:

$H_2\overset{1}{C}=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H(CH_3)-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_2Br$	$H_3\overset{6}{C}-\overset{5}{C}H=\overset{4}{C}(Br)-\overset{3}{C}H=\overset{2}{C}(Cl)-\overset{1}{C}H_3$	$\overset{4}{I}-CH_2-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}\equiv\overset{1}{C}H$
5-brom-3-meti penten-1	4-brom-2-xlorgeksadiyen-2,4	4-iodbutin-1

To'yinmagan galoidbirikmalarning izomeriyasi uglerod skeletining tuzilishiga, shuningdek, galogen va qo'sh bog' yoki uch bog'ning zanjirdagi holatiga bog'liq.

8.3.2. Olinish usullari

Vinil xlorid sanoatda atsetilenga vodorod xloridni biriktirish, dixloretanni piroliz qilish va etilenxlorgidrinni degidratlash bilan olinadi:

$$HC\equiv CH \xrightarrow[120\text{-}180^0C]{\text{faollangan ko'mir} + HgCl_2} H_2C=CHCl$$

$$ClH_2C-CH_2Cl \xrightarrow[HCl]{500^0C} H_2C=CHCl$$

$$HOH_2C-CH_2Cl \xrightarrow[-HOH]{\Delta,\ \text{katalizator}} H_2C=CHCl$$

Geminal digalogenalkanlarni degidrogenlash bilan ham galogenvinillarni olish mumkin:

$$H_3C-CHCl_2 \xrightarrow[-KCl;\ -HOH]{KOH\ (spirt)} H_2C=CHCl$$

Allilxlorid sanoatda propilenni erkin radikalli xlorlash bilan olinadi:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{500^0C} CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HCl$$

Galogenallillar qiyidagicha ham olinadi:

$$\underset{\text{allil spirti}}{CH_2{=}CH{-}CH_2OH} \xrightarrow[-POCl_3;-HCl]{PCl_5} CH_2{=}CH{-}CH_2Cl$$

$$\underset{\text{1,3-dibrombutan}}{BrH_2C{-}CH_2{-}CH_2Br} \xrightarrow[-KBr;-H_2O]{KOH\ (spirt);\ \Delta} H_2C{=}CH{-}CH_2Br$$

Galogenalkinlar digalogenalken, trigalogenalken va tetragalogenalkanlarni ishqorning spirtdagi eritmasi bilan bevosita degidrogalogenlab olinadi:

$$H{-}\underset{X}{\overset{|}{C}}{=}\underset{X}{\overset{|}{C}}{-}H \xrightarrow[-KX;-H_2O]{KOH\ (spirt);\ \Delta} H{-}C{\equiv}C{-}X$$

$$R{-}CH{=}\underset{X}{\overset{|}{C}}{-}X \xrightarrow[-KX;-H_2O]{KOH\ (spirt);\ \Delta} R{-}C{\equiv}C{-}X$$

$$X{-}\underset{X}{\overset{|}{C}}{=}\underset{X}{\overset{|}{C}}{-}H \xrightarrow[-KX;-H_2O]{KOH\ (spirt);\ \Delta} X{-}C{\equiv}C{-}X$$

$$X{-}\underset{X}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}{-}\underset{X}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}{-}X \xrightarrow[-2KX;-H_2O]{2KOH\ (spirt);\ \Delta} X{-}C{\equiv}C{-}X$$

8.3.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Galogenalkenlar suvda erimaydigan, o'ziga xos hidli, rangsiz gaz yoki suyuqliklardir (13-jadval).

13-jadval

Ayrim galogenalkenlarning fizikaviy doimiyliklari

Formulasi	Suyuqlanish harorati, ^0C	Qaynash harorati, ^0C	Zichligi, d_4^{20}
$CH_2 = CHCl$	-159,7	-13,9	0,919 (d_4^{15})
$CH_2 = CHBr$	-137,8	15,8	1,517 (14^0C da)
$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl$	-136,4	44,6	0,938
$CH_2{=}CH{-}CH_2Br$	-119,4	71,3	1,398
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}I$	-99,3	103,1	1,848 (d_{12}^{12})
$CHCl = CCl_2$	-73,0	87,0	1,456 (d_4^{25})
$CCl_2 = CCl_2$	-22,2	121,0	1,623

Galogenalkenlarning reaksiyaga kirishish qobiliyati, shuningdek, galogenning kimyoviy harakatchanligi galogen va qo'sh bog'ning bir-biriga nisbatan joylashishiga bog'liq. Qo'sh bog'ga nisbatan galogenning holatiga qarab, ularni uch guruhga bo'lish mumkin:

$CH_2=CH-X$ (I) $\quad CH_2=CH-CH_2-X$ (II) $\quad CH_2=CH-(CH_2)_n-CH_2-X$ (III)

I guruh galogenalkenlar (galogenvinillar)da qo'sh bog' va galogen bitta uglerod atomi bilan, II guruh galogenallillarda esa galogen qo'sh bog'ga nisbatan α-holatda turgan uglerod bilan bog'langan. III guruh galogenalkenlarda galogen va qo'sh bog' bir-biridan ikki va undan ortiq oddiy C–C bog'lari bilan ajratilgan. III guruh galogenalkenlardagi galogenning harakatchanligi galogenalkanlardagi galogenning harakatchanligiga o'xshaydi.

Galogenvinillardagi galogen atomi o'zining kimyoviy harakatchanligi bilan galogenallillardagi galogendan keskin farq qiladi. Galogenallillardagi galogen yuqori faollikka ega, galogenvinillardagi galogen esa inertdir. Galogenallillar turli almashinish reaksiyalariga galogenalkanlarga nisbatan tez kirishadi:

$H_2C=CH-CH_2I \xrightarrow[-NaI]{NaCN} H_2C=CH-CH_2-CN$ (vinilsirka kislota nitrili)

$H_2C=CH-CH_2I \xrightarrow[-AgI]{CH_3COOAg} H_2C=CH-CH_2-OCOCH_3$ (vinilsirka kislotaning allil efiri)

Allil xloriddan nitroallilning sintezi, *n*-propil xloriddan 1-nitropropanni sintez qilishga nisbatan 79 marta tez boradi:

$H_2C=CH-CH_2Cl \xrightarrow[-AgCl]{AgNO_2} H_2C=CH-CH_2-NO_2$
1-nitroallil
(3-nitro-1-propen)

$H_3C-CH_2-CH_2Cl \xrightarrow[-AgCl]{AgNO_2} H_3C-CH_2-CH_2-NO_2$
1-nitropropan

Allil xloriddagi xlorning bunday harakatchanligi uning dissotsilanishi natijasida hosil bo'ladigan allil kationining birlamchi propil kationiga nisbatan barqarorligi bilan tushuntiriladi:

$H_2C=CH-\overset{\oplus}{C}H_2$ (allil kationi) $\quad H_3C-\overset{\oplus}{C}H_2-CH_2$ (birlamchi propil kationi)

Galogenallillardan farqli galogenvinillar bir xil sharoitda kumush atsetat, ammiak, kumush nitrit va natriy sianidi bilan reaksiyaga kirishmaydi. Galogenvinillardagi galogen atomining kimyoviy inertligi sabablarini tushuntirish uchun vinil xloridning tuzilishini ko'rib chiqamiz. Vinil xlorid I va II rezonans strukturalarning gibrididir. Vinil xlorid molekulasida elektron zichligining taqsimlanishini mezomer formula (III) bilan ham tasvirlash mumkin:

$$\left[H_2C{=}CH{-}Cl \longleftrightarrow H_2\bar{C}{-}CH{=}\overset{+}{Cl}\right] \qquad \underbrace{H_2C{=}CH}_{\delta+}{-}\overset{\delta}{Cl}$$

I II III

Vinil xlorid molekulasidagi xlor atomining umumlashmagan elektron jufti qo'sh bog'ning π-elektronlari bilan p,π- tutashish hosil qiladi. Buning natijasida π-elektron zichligi xlor atomidan uglerod atomlari tomon siljiydi. Boshqacha aytganda, xlor atomi +M-effekt namoyon qiladi. p,π-Tutashish oqibatida π-elektronlar zichligining taqsimlanishi va C-Cl bog'ining tabiati o'zgaradi:

$$H_2\overset{\delta-}{C}{=}CH{-}\overset{\delta+}{Cl}$$

Bir vaqtning o'zida σ-bog'lar bo'ylab xlorning kuchli elektronakseptor induktiv effekti (–I) ta'sir ko'rsatadi. Demak, vinil xlorid molekulasida +M va –I-effektlar qarama-qarshi yo'nalishlarda ta'sir qiladi. –I-effektning +M-effektdan kattaligini inobatga olib, zaryadlar taqsimotini quyidagicha tasvirlash mumkin:

$$\overset{\delta-}{C}H_2{=}\overset{\delta+}{C}(H){-}\overset{\delta-}{Cl} \qquad -I > +M$$

Galogenvinillardagi uglerod-galogen bog'larining uzunligi galogenalkanlardagiga nisbatan qisqargan:

$$H_2C{=}\overset{0,142\ nm}{=}CH\overset{0,169\ nm}{-}Cl \qquad H_3C\overset{0,177\ nm}{-}CH_2{-}Cl$$

$$H_2C{=}\overset{0,186\ nm}{=}CH\overset{}{-}Br \qquad H_3C\overset{0,191\ nm}{-}CH_2{-}Br$$

Shunday qilib, vinil xlorid molekulasidagi C-C va C-Cl bog'lar na qo'sh bog' va na oddiy bog'dir. Chunki C-C π-bog'ining elektron bulut C-C va C-Cl bog'lar o'rtasida delokallashgan. Natijada C-C bog' ham

C-Cl bog' ham bitta elektron juftidan ko'proq elektronlar bilan bog'langan. Vinil xloriddagi C-Cl bog'i alkil xloriddagi C-Cl bog'ga nisbatan barqarordir. Shuning uchun vinil galogenidlar nafaqat almashinish reaksiyalariga, balki ajralish reaksiyalariga ham qiyin kirishadi. Ulardagi qo'sh bog'ning reaksiyaga kirishish qobiliyati ham pasaygan. Shuning uchun ularning elektrofil birikish reaksiyalari qiyinchilik bilan boradi.

1. Galogen atomining vodorod bilan almashinishi qiyin kechadi. Ni yoki Pd ishtirokida katalitik gidrogenlanganda oldin qo'sh bog' to'yinadi, so'ngra esa galogen almashinadi:

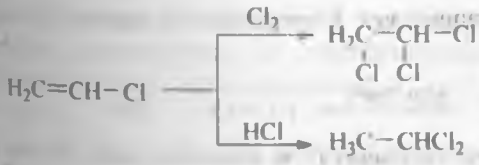
$$H_2C{=}CH{-}X \xrightarrow{H_2/Ni} H_3C{-}CH_2{-}X \xrightarrow{H_2/Ni} H_3C{-}CH_3 + HX$$

2. Galogenvinillar metallar bilan ham turlicha reaksiyaga kirishadi. Ishqoriy metallar ularning polimerlanishini initsiirlasa, magniy faqat maxsus sharoitda tetragidrofuran eritmasida reaksiyaga kirishadi:

$$H_2C{=}CH{-}Br + Mg \xrightarrow{TGF} H_2C{=}CH{-}MgBr$$

3. Vinil galogenidlarning ishqor, ammiak, alkoksidlar singari nukleofil reagentlar bilan S_N-reaksiyalari odatdagi sharoitda kutilgan yo'nalishda bormaydi. 100-200°C da esa qo'shimcha reaksiyalar (birikish, ajralish, polimerlanish) ustunlik qiladi.

4. Galogenvinillarning galogen, vodorod galogenid va boshqa elektrofil reagentlar bilan birikish reaksiyalari, tegishli alkenlarga nisbatan sekin boradi:



5. Galogenvinil va galogenalkadiyenlar initsiator yoki katalizatorlar ishtirokida juda oson polimerlanadi:

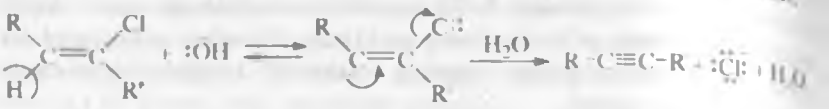
$$nCH_2{=}CHCl \rightarrow (-CH_2{-}CHCl-)_n$$

$$nCF_2{=}CF_2 \rightarrow (-CF_2{-}CF_2-)_n$$

$$n\,CH_2{=}CF{-}CH{=}CH_2 \rightarrow (-CH_2{-}CF{=}CH{-}CH_2-)_n$$

Bu reaksiyalar sanoatda polimerlar va sintetik kauchuklar ishlab chiqarishda katta ahamiyatga ega.

6. Qo'sh bog' uglerodi bilan bevosita bog'langan vodorod atomi bor vinil galogenidlar ishqorning konsentrlangan eritmasi bilan reaksiyaga kirishganida vodorod galogenidni ajratib alkinga aylanadi:



Muhim vakillari

Vinil xlorid – suvda erimaydigan, organik erituvchilarda eriydigan xloroform hidli rangsiz gaz. Uning radikalli polimerlanishidan polivinilxlorid hosil bo'ladi:

$$n\,H_2C{=}CHCl \longrightarrow \cdots{-}(CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}})_n{-}\cdots$$

Polivinilxlorid – molyar massasi 300 mingdan 1,5 mln. gacha bo'lgan qattiq, mustahkam, termoplastik material bo'lib, sanoatda ishlab chiqarilishining hajmi jihatdan polietilendan keyin ikkinchi o'rinda turadi. Polivinilxloriddan elektr kabellarining izolyatsion qobig'i, sun'iy charm, sport mollari, o'yinchoqlar, zanglamaydigan ventilyatsion quvurlar va nasoslar, baliq ovlash to'rlari va boshqa buyumlar tayyorlanadi.

Allil xlorid 44,6^{0}C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik. Propenni yuqori haroratli xlorlash bilan olinadi. Allil spirt va glitserin olishda xomashyo hisoblanadi.

Tetraftoretilen – rangsiz gaz. U monoxlordiftormetan (freon-22)ni piroliz qilib olinadi:

$$2CHF_2Cl \xrightarrow{650\text{-}700^0C} F_2C{=}CF_2 + 2HCl$$

Uni 70-80^{0}C harorat va yuqori (100 atmosferagacha) bosim ostida initsiatorlar ishtirokida polimerlab olinadigan politetraftoretilen (teflon yoki ftoroplast-4)ni organik "platina" deyish mumkin. Chunki u deyarli barcha agressiv moddalar ta'siriga chidamlidir. Teflondan tayyorlangan detallarni -70^{0}C dan +300^{0}C gacha haroratda ishlatish mumkin.

Triftorxloretilen – -27^{0}C da suyuqlikka aylanadigan rangsiz gaz. Uning polimerlanishidan politriftorxloretilen (ftoroplast-3) olinadi:

$$n\,CF_2{=}CFCl \rightarrow (-CF_2{-}CFCl-)_n$$

Trixloretilen – xloroform hidli rangsiz suyuqlik bo'lib, yog', moy, smola va kauchukning yaxshi erituvchisidir. U asosan atsetilendan olinadi:

$$HC{\equiv}CH + 2Cl_2 \longrightarrow Cl_2HC{-}CHCl_2 \xrightarrow{400\text{-}500^0C} Cl_2C{=}CHCl + HCl$$

Xloropren 59^0C da qaynaydigan, rangsiz suyuqlik. Xloropren kauchugi olishda ishlatiladi.

Asosiy atamalar

Pergalogenalkanlar – C_nX_{2n+2} (X=F, Cl, Br, I) umumiy formulali, barcha vodorod atomlari galogenga to'liq almashingan alkanlar.

Galogenalkenlar – $C_{(sp2)}$-galogen bog'i bor to'yinmagan galogenli hosilalar.

Galogenalkinlar – $C_{(sp)}$-galogen bog'i bor to'yinmagan galogenli hosilalar.

Savol va mashqlar

1. Quyidagi birikmalarni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang:

a) $Cl{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$ b) $CBr_3{-}CBr_2{-}CBr_2{-}CBr_3$

d) $HC{\equiv}C{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ e) $H_2C{=}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle I}{\underset{|}{CH}}{-}C{\equiv}CH$

2. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing: a) perftor-1,4-pentadiyen; b) metilpropenilpropinilxlormetan; d) 2-bromnonaxlorbutan; e)3-iodpentin-1; f) 3,4,5-tribrom-3,6,8-trimetil-6-etil-1-nonin.

3. $C_3H_4I_2$ tarkibli ochiq zanjirli izomerlarning tuzilish formulalarini yozing.

4. Quyidagi atamalar nimani anglatadi: a) *mezo*-shakllar; b) *treo*-izomer; d) *eritro*-izomer? Misollar keltiring.

5. To'yinmagan uglevodorodlar va boshqa reaktivlardan foydalanib quyidagi galogenli hosilalarni sintez qiling: a) 1-brom-2-buten; b) 4-brom-1-buten; d) 3-brom-2-metilpropen; e) propiliden xlorid.

6. Quyidagi geminal digalogenli hosilalarni qanday aldegid va ketonlardan olish mumkin: a) dixlorizopropilizobutilmetan; b) 1,1-dibrompentan; d) 3,3-dixlor-2-metilpentan; e) 1,1-dixlor-3-metilgeksan?

7. Quyidagi birikmalarni nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishish qobiliyatining o'sib borish tartibida joylashtiring. Nega bular molekulasidagi xlor atomining harakatchanligi turlicha?

a) $CH_3–CH=CH–CH_2Cl$ b) $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2Cl$

d) $CH_3–CH_2–C\equiv C–Cl$ e) $CH_3–CH_2–CH=CH_2Cl$

8. Gidrolizlanganda metiletilketon (CH_3-CO-CH_2-CH_3) hosil qiladigan $C_4H_xBr_2$ tarkibli moddaning tuzilishini aniqlang.

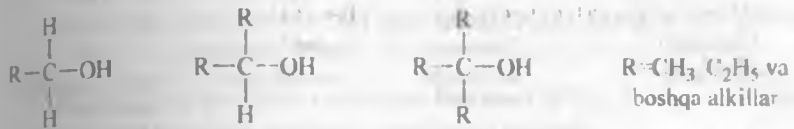
9. $C_2H_3Br_3$ tarkibli moddaning PMR-spektrida δ 4,3 m.h. sohasida (dublet) va 5,9 m.h. (triplet) signallar bor. Moddaning tuzilishini aniqlang.

9-BOB. BIR ATOMLI TO'YINGAN SPIRTLAR

9.1. Sinflanishi

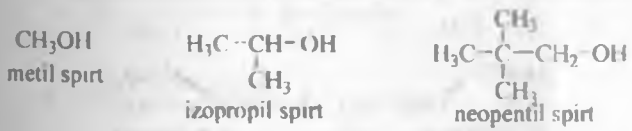
Molekulasida bir yoki bir necha gidroksil guruhi tutgan uglevodorodlarning hosilalariga ***spirtlar*** deyiladi. Spirtlar ochiq zanjirli va halqali, to'yingan va to'yinmagan bo'ladi

Bir atomli to'yingan spirtlarning gomologik qatori 12-jadvalda keltirilgan bo'lib, ularning umumiy formulasi $C_nH_{2n+1}OH$ yoki $C_nH_{2n+2}O$ bilan ifodalanadi. Gidroksil guruhining birlamchi, ikkilamchi yoki uchlamchi uglerod atomi bilan bog'langanligiga qarab spirtlar birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi bo'ladi:

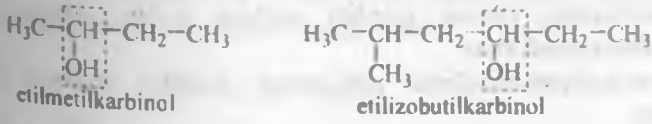


9.2. Nomlanishi va izomeriyasi

Ko'pincha spirtlarning nomlari gidroksil guruh bilan bog'langan uglevodorod radikali nomiga spirt so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi:

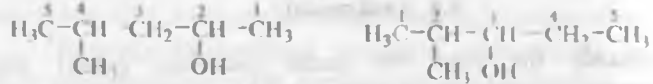


Ratsional nomenklaturaga ko'ra bir atomli to'yingan spirtlar metil spirt – metanol (karbinol) ning hosilalari deb qaraladi:



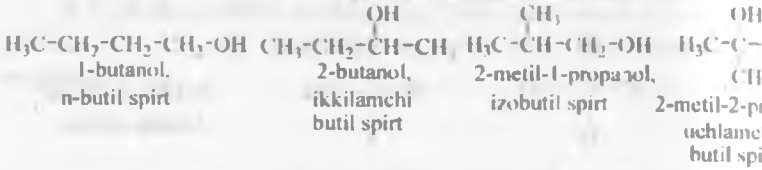
Sistematik nomenklaturaga ko'ra bir atomli to'yingan spirtlarga ***alkanollar*** deyiladi va ularning nomlari tegishli alkan nomiga ***-ol*** qo'shimchasini qo'shish bilan hosil qilinadi. Gidroksil guruhi bilan bog'langan uglerod atomining raqami spirt nomining oldiga yoki oxiriga

qo'yiladi. Spirt bosh zanjirini raqamlash gidroksil guruhi yaqin turgan tomondan boshlanadi:



4-metil 2-pentanol 2-metil-3-pentanol

Alkanollarda tuzilish izomeriyasining ikki turi (uglerod skeletining izomeriyasi va gidroksilning holat izomeriyasi) uchraydi. Masalan, C_4H_9OH butil spirtining bir-biridan uglerod skeletining tuzilishi va gidroksil guruhining zanjirdagi holati bilan farq qiladigan to'rtta izomeri bor:



1-butanol, n-butil spirt 2-butanol, ikkilamchi butil spirt 2-metil-1-propanol, izobutil spirt 2-metil-2-propanol, uchlamchi butil spirt

Molekulasida uglerod atomlari sonining oshishi bilan spirtlarda izomerlar soni tez oshib boradi. Masalan: $C_5H_{11}OH$ ning 8 ta, $C_6H_{13}OH$ ning 17 ta, $C_7H_{15}OH$ ning 39 ta, $C_{10}H_{21}OH$ ning esa 507 ta izomeri bor.

Molekulasida asimmetrik uglerod atomi bor alkanollar fazoviy izomerlar (enantiomerlar yoki antipodlar) holida uchraydi:

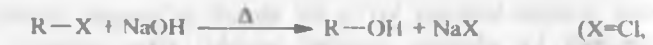


R-2-butanol S-2-butanol

9.3. Olinish usullari

Alkanollarning olinish usullari turlicha bo'lib, ularning eng muhimlari bilan tanishamiz:

1. *Monogalogenalkanlarni ishqorning suvdagi eritmasi bilan gidrolizlash:*



galogenalkan spirt (X=Cl, Br, I)

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

$$C_5H_{11}-Cl + NaOH \xrightarrow{\Delta} C_5H_{11}OH + NaCl$$

2. *Alkenlarni katalitik gidratlash.* Alkenlarning suv bilan reaksiyasidan spirtlar olinadi. Masalan, etilendan birlamchi, uning gomologlaridan esa ikkilamchi va uchlamchi spirtlar hosil bo'ladi:

$$H_2C=CH_2 + HOH \xrightarrow{H^+,\,\Delta} H_3C-CH_2OH$$

$$R-CH=CH_2 + HOH \xrightarrow{H^+,\,\Delta} R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

$$R-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}=CH_2 + HOH \xrightarrow{H^+,\,\Delta} R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$

Alkenlarning suv bilan reaksiyasi H_2SO_4, H_3PO_4, $ZnCl_2$ va boshqa katalizatorlar ishtirokida qizdirish orqali olib boriladi.

3. *Karbonil birikmalarni qaytarish.* Ni, Pt va Pd katalizatorlar ishtirokida vodorod yoki Li^+AlH_4, Na^+BH_4 bilan qaytarilganda aldegidlardan birlamchi, ketonlardan esa ikkilamchi spirtlar hosil bo'ladi:

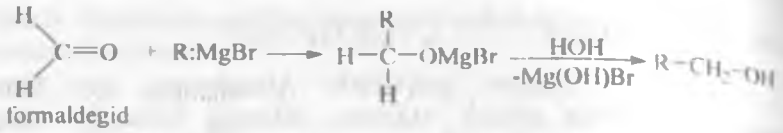
$$R-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{\underset{|}{C}}}} + H_2 \xrightarrow{Ni,\,Pt,\,Pd} R-CH_2OH$$

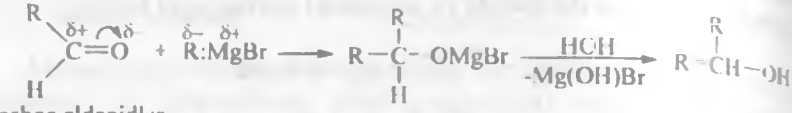
$$R-\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-R' + H_2 \xrightarrow{Ni,\,Pt,\,Pd} R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-R'$$

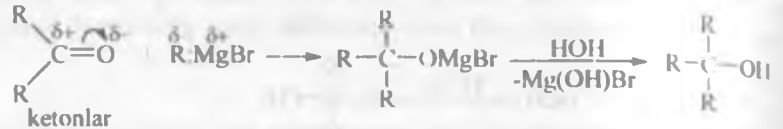
Karbon kislotalarning murakkab efirlari vodorod bilan nikel katalizatori ishtirokida va Na + C_2H_5OH yoki $LiAlH_4$ bilan qaytarilganda birlamchi spirtlar hosil bo'ladi:

$$R-\underset{\displaystyle OR'}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{\underset{|}{C}}}} \xrightarrow{[H]} R-CH_2OH + R'OH$$

4. *Metallorganik birikmalar orqali sintez qilish.* Metallorganik birikmalar aldegid va ketonlarga oson birikib, hosil qilgan mahsulotlarining suv bilan reaksiyasidan birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirtlar olinadi:







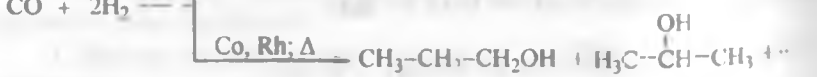
Metallorganik birikmalarni oksidlash orqali ham spirtlarni olish mumkin:



Sanoatda alyuminiyorganik birikmalarni oksidlab alkanollar olinadi (K. Sigler):



5. CO va H_2 dan olish. Reaksiyada ishlatiladigan katalizator, reaksiya harorati va reagentlar (CO va H_2) ning nisbatiga qarab, metanol va turli to'yingan alkanollarning aralashmasi (sintol), shuningdek metan va boshqa uglevodorodlar aralashmasi hosil bo'ladi:



6. Murakkab efirlarni gidrolizlash va qaytarish orqali ham spirtlar olish mumkin (327-329-betlar).

9.4. Fizikaviy xossalari va spektral tavsifi

Alkanollar rangsiz birikmalardir. C_1-C_{11} alkanollar suyuq, C_{12}-C_{20} – moysimon, C_{21} va undan yuqori vakillari qattiq moddalar. Quyi

alkanollar o'ziga xos hidga ega. Butanollar, pentanollar va C_6-C_{11} alkanollar badbo'y, yuqori alkanollar esa hidsiz birikmalar.

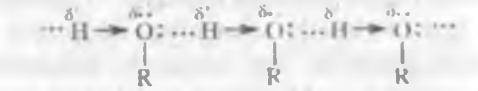
Molekulyar massasining ortishi bilan normal zanjirli alkanollarning qaynash harorati oshib boradi. Ular *izo*-tuzilishli alkanollarga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi. Uglerod atomlarining soni bir xil bo'lgan birlamchi alkanollar ikkilamchi alkanollarga nisbatan, ikkilamchi alkanollar esa uchlamchi alkanollarga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi. Alkanollar molekulyar massalari yaqin bo'lgan tegishli uglevodorodlar va hatto galogenalkanlarga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi (14-jadval). Chunki alkanollarning molekulalari assotsilangan bo'lib, ular orasida vodorod bog' mavjud. Alkanollarning gidroksil guruhidagi vodorod atomi qisman musbat, kislorod atomi esa qisman manfiy zaryadlangan, chunki kislorod bilan vodorod o'rtasidagi elektron bulutining zichligi elektromanfiy kislorod tomonga siljigan.

14-jadval

Ba'zi alkanollarning fizikaviy doimiyliklari

Nomi	Formulasi	Suyuq. harorati, ^0C	Qaynash harorati, ^0C	Zichligi, d_4^{20}, g/sm^3	100 g. suvda eruvchanligi, gramm
Metanol	CH_3OH	-97,8	64,4	0,792	∞
Etanol	CH_3CH_2OH	-117,3	78,4	0,789	∞
1-Propanol	$CH_3(CH_2)_2OH$	-127,0	97,2	0,804	∞
1-Butanol	$CH_3(CH_2)_3OH$	-89,5	117,7	0,810	7,9
2-Metil-1-propanol	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	-108	107,9	0,802	10,2
2-Butanol	$CH_3CH(OH)C_2H_5$	-114	99,5	0,808	12,5
2-metil-2-propanol	$(CH_3)_3COH$	25,5	83,0	0,788	∞
1-Pentanol	$CH_3(CH_2)_4OH$	-78,5	138	0,817	2,3
1-Geksanol	$CH_3(CH_2)_5OH$	-52	155,8	0,820	0,6
1-Geptanol	$CH_3(CH_2)_6OH$	-34	176,3	0,822	0,2
1-Oktanol	$CH_3(CH_2)_7OH$	-16	194,0	0,827	0,05
1-Oktadekanol	$CH_3(CH_2)_{17}OH$	59,5	210,5(15 mm sim. ustuni)	0,805	0

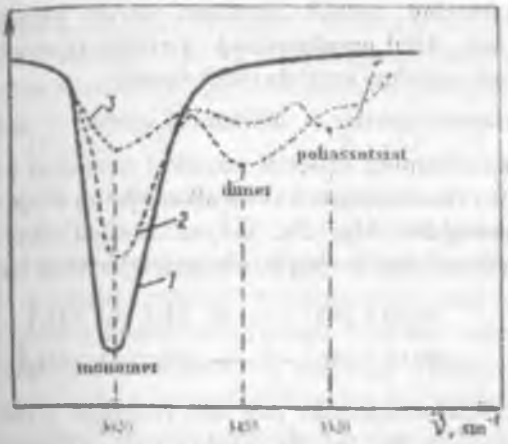
Demak, OH-guruh qutblangandir. Shuning uchun ham spirtlar molekulalaridagi vodorod atomlari bilan kislorod atomlari o'rtasida o'zaro elektrostatik tortishuv, ya'ni molekulalararo vodorod bog'lanish vujudga keladi



Vodorod bog'lanish ionli va kovalent bog'lanishlarga qaraganda ancha zaif bo'ladi. Uning hosil bo'lish energiyasi 20-30 kJ/mol dan oshmaydi. Bu esa spirtlarning uchuvchanligini kamaytiradi. Vodorod bog'lari zaif bo'lsa ham, spirtlarning fizikaviy xossalari va spektral tavsifiga sezilarli darajada ta'sir ko'rsatadi.

Spirt molekulalarining gaz fazasiga o'tishida, ya'ni spirtning qaynashida molekulalararo vodorod bog'larini uzish uchun qo'shimcha energiya talab qilinadi. Spirtlar suvda eriganda suv va spirtlarning qutblangan molekulalari orasida ham vodorod bog'lanish sodir bo'ladi.

Spirtlar molekulyar massalarining oshib borishi bilan suvda eruvchanligining kamayishini quyidagicha tushuntirish mumkin. Spirt molekulalari ikki qismdan - gidrofil gidroksil guruhdan va gidrofob uglevodorod radikalidan tuzilgan. Uglevodorod radikali kichik bo'lsa, spirt gidroksil guruhining suv molekulalari bilan hosil qilgan vodorod bog'lari spirt molekulasini eritmada saqlab tura oladi. Agar spirt molekulasining uglevodorod zanjiri uzun bo'lsa, uglevodorod radikalining ta'siri oshib boradi. Natijada gidroksilning spirt xossalariga ta'siri kamayadi va spirt suvda erimaydi. Buning natijasida molekulyar massalari juda yuqori bo'lgan alkanollarning fizikaviy xossalari tegishli uglevodorodlarning xossalariga juda yaqin bo'ladi. Qutbsiz erituvchilarda vodorod bog'lari hosil bo'lish ehtimolligi spirt konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Konsentratsiya oshgan sari dimer va poliassotsiatlar hosil bo'ladi. Bu jarayonni IQ-spektroskopiya yordamida kuzatish mumkin. Assotsiatlarning hosil bo'lishi va ularning murakkablashib borishi bilan OH-guruhi valent tebranishlarining (ν_{O-H}) chastotasi kamayib boradi. Masalan, propil spirtining CCl_4 da olingan IQ-spektrida monomer uchun 3620 sm^{-1}, dimer uchun 3485 sm^{-1}, poliassotsiatlar uchun esa 3320 sm^{-1} ν_{O-H} tebranish chastotalari to'g'ri keladi (30-rasm).



30-rasm. Propil spirtining CCl_4 dagi 0,01 mol/l (1), 0,015 mol/l (2) va 0,1 mol/l (3) konsentratsiyada olingan IQ spektrlari.

PMR-spektrlarida R-O–**H**-guruhi protonlarining rezonans signali δ 2-5 m.h.da, radikalning C–**H** bog'i protonlarining xarakterli signallari δ 3,5-3,8 m.h. oralig'ida kuzatiladi.

9.5. Kimyoviy xossalari

1. ***Kislota-asos xossalari.*** Alkanollar neytral moddalar bo'lib, yaqqol ifodalangan asosli va kislotali xossalarga ega emas. Spirtlar kuchli kislotalar bilan reaksiyaga kirishib, oksoniy tuzlarini hosil qiladi:

$$H_3C-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-H + HBr \longrightarrow \left[H_3C-\overset{H}{\overset{|}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}}}-H\right]^{+} :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Br}}:$$

Bu reaksiyada metanolning kislorodi protonni biriktirib olganligi uchun asoslik xossasini namoyon qiladi. Suvda erimaydigan pentil spirti konsentrlangan xlorid kislotada eriydi. Bunda u xlorid kislota bilan ta'sirlashib, ionli oksoniy birikmani hosil qiladi. Suyultirilgan xlorid kislotada oksoniy birikma gidrolizlanadi va pentil spirt ajraladi:

$$\left[C_5H_{11}-\overset{H}{\overset{|}{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}}}-H\right]^{+} :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^{-} + H_2O \rightleftharpoons C_5H_{11}OH + H_3O^{+}Cl$$

Alkanollarning asoslik xossalari suvga nisbatan kuchlirog namoyon bo'ladi. Alkil guruhlarining +I-effekti ta'sirida alkanollarning asoslik xossalari quyidagi tartibda oshib boradi

CH_3OH < birlamchi spirtlar < ikkilamchi spirtlar < uchlamchi spirtlar

Endi alkanollarning kislotali xossalari namoyon bo'ladigan ayrim reaksiyalarni ko'rib chiqamiz. Suvsiz alkanollarga ishqoriy, ishqoriy yer metallari, shuningdek Mg, Zn, Al va boshqa faol metallar ta'sir ettirilganda vodorod ajralib chiqib, alkagolyatlar hosil bo'ladi:

$$2ROH + 2Na \longrightarrow 2RO^-Na^+ + H_2\uparrow$$

$$6ROH + 2Al \longrightarrow 2(RO)_3Al + 3H_2\uparrow$$

Alkogolyatlar ***alkoksidlar*** deb ham yuritiladi. Ulardagi O-M bog'i kuchli qutblangan bo'lib, spirtda yaxshi eriydi va dissotsilanib, *alkoksid anionlarini* hosil qiladi:

$$RO^-Na^+ \rightleftharpoons RO^- + Na^+$$

Alkoksid anionlari gidroksil ionga nisbatan vodorod ionini suv molekulasidan oson ajratib oladi va kam dissotsilanadigan spirt molekulasini hosil qiladi. Shu sababli natriy va kaliy alkogolyatlar NaOH va KOH ishqorlariga nisbatan ancha kuchli asoslar hisoblanadi. Alkanollar suvga nisbatan ancha kuchsiz, lekin atsetilenga nisbatan kuchli kislotalardir. Suv alkanollarga nisbatan ancha kuchli kislota bo'lganidan, ularni alkogolyatlardan siqib chiqaradi:

$$RO^-Na^+ + H{-}OH \longrightarrow Na^+OH^- + R{-}OH$$

Atsetilenidlarga spirt ta'sir ettirilsa, ancha kuchli kislota – spirt o'ziga nisbatan kuchsiz kislota – atsetilenni uning "tuzi" hisoblangan atsetilenididan siqib chiqaradi:

$$H{-}C{\equiv}C^-Na^+ + R{-}OH \rightarrow RO^-Na^+ + H{-}C{\equiv}C{-}H$$

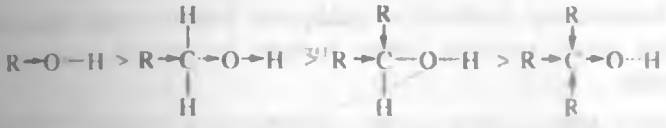
Spirtlar suvga nisbatan kuchsiz kislota bo'lgani uchun natriy alkogolyatlarni spirt bilan o'yuvchi natriydan sintez qilib bo'lmaydi. Chunki spirt suvni siqib chiqara olmaydi va reaksiya muvozanati chapga kuchli siljigan bo'ladi:

$$C_2H_5OH + NaOH \rightleftharpoons C_2H_5ONa + H_2O$$

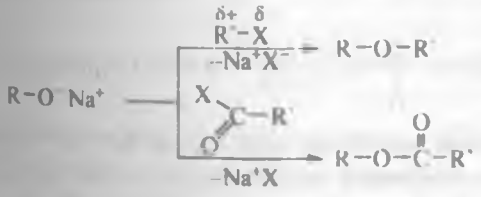
Alkanollarning suvga nisbatan kuchsiz kislota xossalariga egaligining sababi nimada? Suv va alkanollarning molekula tuzilishiga qarasak, alkanollar suvdan alkil guruhini saqlashi bilangina farq qiladi:

$$H-O-H \qquad R-O-H$$

Demak, alkil guruhi alkanolni suvga nisbatan kuchsiz kislota ekanligiga sabab bo'ladi. Darhaqiqat, alkil guruh elektronlarning donori bo'lgani uchun elektron bulutlarini o'zidan itarib, kislorod atomidagi manfiy zaryad qiymatini oshiradi. Natijada anion vodorodni qattiqroq tortadi va spirt kuchsiz kislota bo'lib qoladi. Kislorod atomidagi elektron bulutining zichligi ortishi bilan O–H bog'ning dissotsilanish darajasi kamayadi. Shuning uchun metanol, birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi alkanollarning kislotali xossalari qatorda quyidagi tartibda kuchsizlanib boradi:



Alkogolyatlar nafaqat kuchli asoslar, balki kuchli nukleofil reagentlar bo'lganligi uchun ularni oson alkillash va atsillash mumkin:



Alkanollar magniyorganik birikmalar bilan reaksiyaga kirishganda alkanlar ajralib chiqadi:

$$R\text{–}OH + R'MgX \rightarrow RH + ROMgX \quad (X=Cl, Br, I)$$

$$CH_3\text{–}CH_2OH + CH_3MgI \rightarrow CH_4 + CH_3\text{–}CH_2\text{–}O\text{–}MgI$$

Ajralib chiqqan metanning miqdorini o'lchash bilan alkanollarning gidroksil guruhlari sonini aniqlash mumkin (Chugayev-Serevetinov-Terentev usuli).

2. Gidroksil guruhining almashinishi bilan boradigan reaksiyalar. Bu reaksiyalar natijasida alkanollarning turli hosilalari yoki alkenlar olinadi.

A. Alkanollarga vodorod galogenid kislotalarning ta'siri

$$R-OH + \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{X} \rightleftharpoons R-X + H_2O \qquad (X = Cl, Br, I)$$

Reaksiya qaytar bo'lgani uchun uni amalga oshirishda spirtga to'yinguncha quruq vodorod galogenid yuboriladi yoki spirt galogenid kislotaning konsentrlangan eritmasi bilan suv tortib oluvchi reagentlar ishtirokida qizdiriladi. Ba'zan reaksiyalarda HBr o'rniga uning tuzlari (KBr, NaBr) va konsentrlangan sulfat kislota ishlatiladi, chunki ajralib chiqayotgan HBr faol ta'sir qiladi:

$$H_2SO_4 + KBr \rightarrow HBr + KHSO_4$$

$$R-OH + HBr \rightarrow R-Br + H_2O$$

Alkanolning tuzilishi va galogenid kislotalardagi galogenlarning tabiatiga qarab, reaksiya tezligi turlicha bo'ladi va quyidagi tartibda kamayadi:

$$HI > HBr > HCl > HF \qquad R_3COH > R_2CHOH > RCH_2OH$$

Reaksiyaga kirishish qobiliyati kichik bo'lgan HCl birlamchi va ikkilamchi spirtlar bilan faqat $ZnCl_2$ ishtirokida qizdirilganda reaksiyaga kirishishi mumkin:

$$R-\ddot{O}:(H) + ZnCl_2 \rightleftharpoons R-\overset{+}{\ddot{O}}:(H)\,ZnCl_2^- \xrightarrow{HCl} R-Cl + H[HOZnCl_2]$$

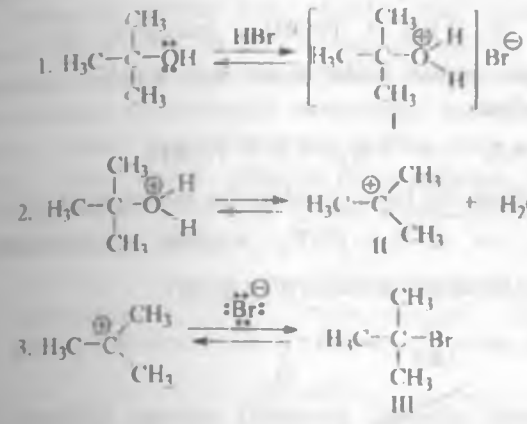
Reaksiyaga kirishish qobiliyati eng kuchli bo'lgan uchlamchi spirtlar esa hatto xona haroratida konsentrlangan xlorid kislota bilan chayqatilganda tegishli xloridlarga aylanadi:

$$H_3C-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OH + HCl \longrightarrow H_3C-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-Cl + H_2O$$

Uchlamchi spirtlar vodorod galogenidlar bilan S_N1 mexanizmda reaksiyaga kirishadi. Buni uchlamchi butil spirtning HBr bilan reaksiyasi misolida ko'rib chiqamiz:

Birinchi bosqichda bromid kislotaning vodorod ioni spirtdagi kislorod atomining umumlashmagan elektron juftiga birikib

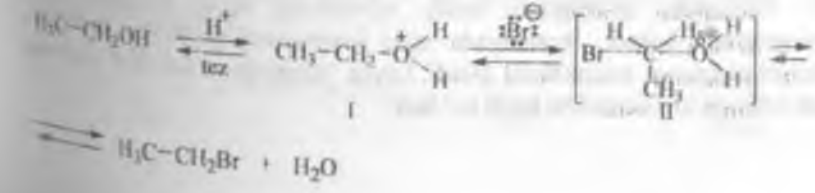
alkilgidroksoniy tuzi (I)ni hosil qiladi. Reaksiya umumiy tezligini belgilovchi sekin boradigan ikkinchi bosqichda alkilgidroksoniy ioni karbkation (II) bilan suvga dissotsilanadi. Tez boradigan uchinchi bosqichda esa karbkation bromid-ionini biriktirib, uchlamchi butil bromid (III) ga aylanadi:



Karbkationlarni qiyin hosil qiladigan metanol va ko'pchilik birlamchi spirtlar vodorod galogenidlar bilan S_N2-mexanizm bo'yicha reaksiyaga kirishadi. Bu mexanizmni etanol bilan faol HBr reaksiyasi misolida keltiramiz:

$$H_3C{-}CH_2OH \xrightarrow[H_2O,\,\Delta]{KBr + H_2SO_4} H_3C{-}CH_2Br + H_2O$$

Reaksiyaning 1-bosqichida HBr ning $H^{\oplus}$ ioni etanol kislorodining umumlashmagan elektron juftiga birikishidan etilgidroksoniy ioni (I) hosil bo'ladi. 2-bosqichda bromid-ion etilgidroksoniy ioniga birikib, o'tish holati (II)ni hosil qiladi. So'ngra (II) suvni ajratib, etil bromidga aylanadi:



B. Alkanollarga fosforning galogenli hosilalarining ta'siri

Alkanollarga PBr_3, PI_3, PCl_5, PBr_5, $POCl_3$, $POBr_3$ ta'sir ettirganda gidroksil guruhi galogenga almashinadi. PBr_3 va PI_3 reaksiya vaqtida fosfor bilan brom va ioddan hosil qilinadi:

$$2P + 3X_2 \rightarrow 2PX_3$$

$$3ROH + PX_3 \rightarrow 3RX + P(OH)_3 \quad \text{bunda } X = Br, I$$

PCl_3 uchlamchi spirtlar bilan reaksiyaga kirishib, uchlamchi xloralkanlarni hosil qiladi:

$$3R_3C{-}OH + PCl_3 \rightarrow 3R_3C{-}Cl + P(OH)_3$$

PCl_5 va PBr_5 alkanollar bilan quyidagicha reaksiyaga kirishadi:

$$R{-}OH + PX_5 \rightarrow R{-}X + POX_3 + HX \quad (X = Cl, Br)$$

D. Alkanollarga tionil galogenidlarning ta'siri

$$ROH + SOCl_2 \xrightarrow[-HCl]{\Delta} RO{-}\underset{\underset{O}{\|}}{S}{-}Cl \longrightarrow RCl + SO_2$$

Bu reagentlarning afzalligi shundaki, reaksiya natijasida toza galogenalkanlar va faqat gazsimon SO_2 hosil bo'ladi. Binobarin, reaksion aralashmadan galogenalkanlarni ajratib olish osonlashadi.

E. Degidratlanishi

Alkanollarni degidratlash uchun, ular suvni tortib oluvchi moddalar (H_2SO_4, H_3PO_4, Al_2O_3 va hokazo) bilan qizdiriladi.

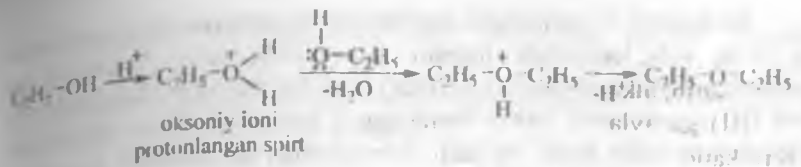
Degidratlanish reaksiyalarida alkanollarning suvni oson ajratish qobiliyati quyidagi tartibda kuchayib boradi:

birlamchi alkanollar < ikkilamchi alkanollar < uchlamchi alkanollar

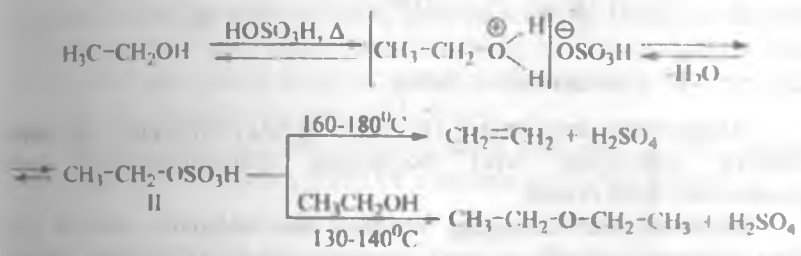
Agar reaksiyaga spirt mo'l miqdorda olinib, kons. H_2SO_4 bilan past haroratda qizdirilsa, asosan oddiy efirlar hosil bo'ladi

$$C_3H_7{-}OH + HO{-}C_3H_7 \text{ (yoki } HO{-}R') \xrightarrow[-H_2O]{\Delta} C_3H_7{-}O{-}C_3H_7 \text{ (yoki } C_3H_7{-}O{-}R')$$

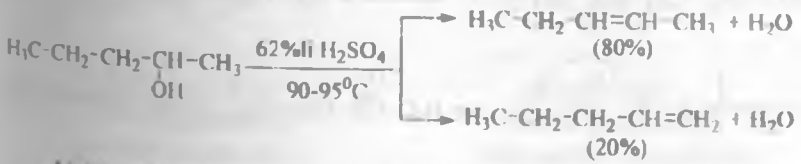
Birlamchi spirtlardan oddiy efirlarning hosil bo'lishi S_N2-mexanizmda boradi. Reaksiyada spirt kislotaning protonini biriktirib oladi va oksoniy ionini hosil qiladi, keyin ikkinchi molekulasi oksoniy ioni bilan ta'sirlashib efir hosil bo'ladi:



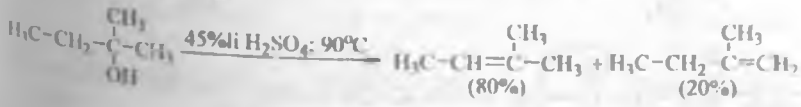
Birlamchi spirtlar kons. H_2SO_4 bilan qizdirilganda, reaksiya harorati hamda spirt va H_2SO_4 ning nisbati (1:1 yoki 1:2)ga qarab, asosan ichki molekulyar degidratlanish mahsulotlari (alkenlar) yoki molekulalararo degidratlanish mahsulotlari (oddiy efirlar) hosil bo'ladi. Masalan, etanol degidratlanganda dastlab etiloksoniy sulfat (I) hosil bo'ladi. I suvni ajratib, etilsulfat (II)ga aylanadi. II dan sulfat kislota molekulasi ichki molekulyar ajralsa etilen, molekulalararo ajralganda esa dietil efir hosil bo'ladi:



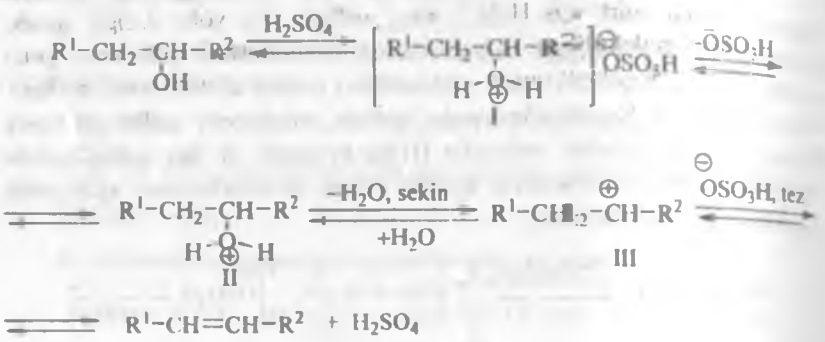
Ikkilamchi spirtlar 60-70 % li H_2SO_4 bilan 90-100^{0}C da yoki 85% li H_3PO_4 bilan 160-170^{0}C da qizdirilganda degidratlanadi. Reaksiyalar Zaytsev qoidasiga binoan boradi, ya'ni termodinamik barqaror alken hosil bo'ladi:



Uchlamchi spirtlarni 20-50 % li sulfat kislotada 85-100^{0}C da degidratlash mumkin:

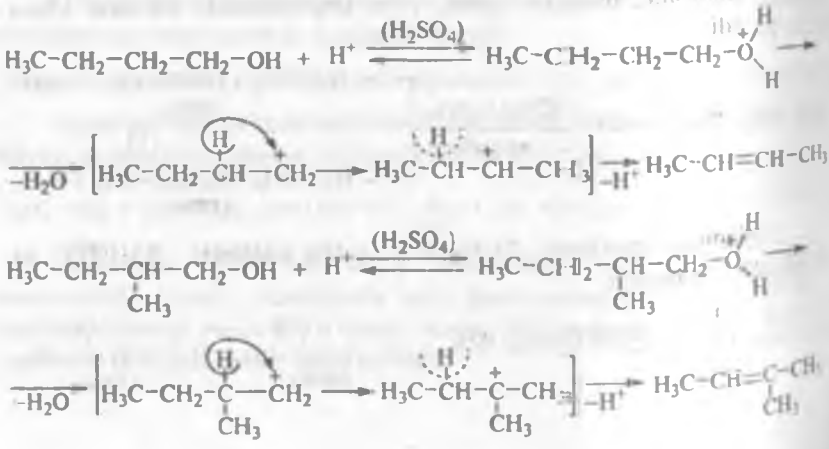


Ikkilamchi va uchlamchi spirtlarning degidratlanishi E1-mexanizm bo'yicha uch bosqichda boradi. 1-bosqichda spirt molekulasi tez protonlanib, alkilgidroksoniy sulfat(I) hosil bo'ladi va u alkilgidroksoniy ioni (II) ga aylanadi. Sekin boradigan 2 bosqichda II dan suv ajralib, alkil–kation (III) hosil bo'ladi. 3-bosqichda III protonni tez ajratib alkenga aylanadi:

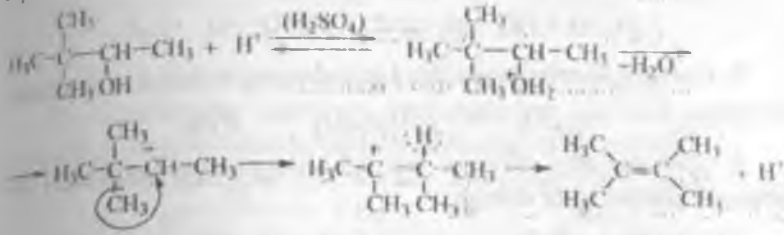


Alkanollarni degidratlash (ayniqsa, H_2SO_4 ishtirokida) ko'pincha reaksiya jarayonida hosil bo'ladigan karbkationlarning qayta guruhlanishi bilan boradi.

Birlamchi karbkationdagi vodorod atomining o'z elektron juft bilan musbat zaryadli qo'shni atomga o'tishi (1,2-gidrid siljishi) natijasida birlamchi karbokation ikkilamchi va uchlamchi barqaror karbkationga qayta guruhlanadi:



Ikkilamchi karbkationdagi alkil guruhining musbat zaryadli qo'shni atomga o'tishi (1,2-alkil siljishi yoki retropinakolin qayta guruhlanishi) natijasida barqaror uchlamchi karbokation hosil bo'ladi va u protonini yo'qotib alkenga aylanadi:



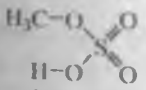
Yuqorida keltirilgan alkanollar degidratlanish reaksiyalari tenglamalaridan ko'rinib turibdiki, karbkationlarning qayta guruhlanishi oqibatida qo'sh bog' alken molekulasining kutilmagan joyida hosil bo'ladi, ba'zida uglerod skeleti o'zgarishi ham mumkin.

E. Ma'dan kislotalarning alkil efirlari

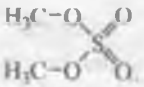
Bu murakkab efirlarda kislorod atomi bitta alkil va bitta ma'dan kislota qoldig'i (NO, NO_2, SO_3H va boshqalar) bilan bog'langan.

$CH_3–O–NO$	$CH_3–CH_2–O–NO_2$
metilnitrit yoki nitrit kislotaning metil efiri	etilnitrat yoki nitrat kislotaning etil efiri

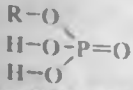
Ikki, uch va ko'p asosli ma'dan kislotalar o'rta va nordon murakkab efirlar hosil qila oladi:



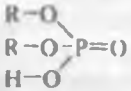
metilgidrosulfat (sulfat kislotaning nordon metil efiri)



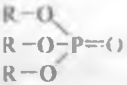
dimetilsulfat (sulfat kislotaning o'rta yoki to'la metil efiri)



monoalkilfosfat



dialkilfosfat



trialkilfosfat (o'rta efir)

nordon efirlar

Nordon efirlar kislotalar hisoblanadi va metilsulfat kislota, etilsulfat kislota deb ham yuritiladi. O'rta alkil efirlar mutlaqo dissotsilanmasligi bilan kislota va spirtlardan farq qiladi.

Ma'dan kislotalarning alkil efirlari quyidagi usullar bilan olinadi:

1. Spirtlarga ma'dan kislotalarini ta'sir ettirish:

$$C_2H_5OH + HO{-}NO_2 \rightleftharpoons C_2H_5{-}O{-}NO_2 + H_2O$$

2. Galogenalkanlarga ma'dan kislotalarning tuzlarini ta'sir ettirish:

$$2\,CH_3I + Ag_2SO_4 \rightarrow (CH_3)_2SO_4 + 2\,AgI$$

3. Spirt va oddiy efirlarga ma'dan kislotalarning angidridlari yoki xlorangidridlarini ta'sir ettirish:

$$2\,C_2H_5OH + N_2O_3 \rightarrow 2\,C_2H_5 - O - NO + H_2O$$

$$3\,C_2H_5OH + POCl_3 \rightarrow P(O\,C_2H_5)_3 + 3\,HCl$$

$$CH_3OH + Cl{-}N{=}O \rightarrow CH_3{-}O{-}N{=}O + HCl$$

$$3\,CH_3OH + PCl_3 \rightarrow (CH_3O)_3P + 3\,HCl$$

$$CH_3OH + SiCl_4 \rightarrow (CH_3O)_4Si + 4\,HCl$$

$$(CH_3)_2O + SO_3 \rightarrow (CH_3)_2SO_4$$

Sulfat kislotaning nordon efirlarini spirtlarga xlorsulfon kislota ta'sir ettirish yoki alkenlarga sulfat kislotani biriktirish bilan ham olish mumkin:

$$R{-}OH + Cl{-}SO_2OH \rightarrow R{-}OSO_2OH + HCl$$

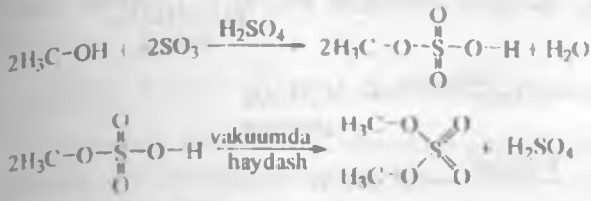
$$H_2C{=}CH_2 + HO{-}SO_2OH \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}O{-}SO_2OH$$

Alkilsulfat kislotalar suvda yaxshi eriydigan, qiyomsimon gigroskopik moddalar bo'lib, xossalari bilan sulfat kislotaga o'xshaydi. Metil va etilsulfat kislotalar alkillovchi vositalar sifatida ishlatiladi.

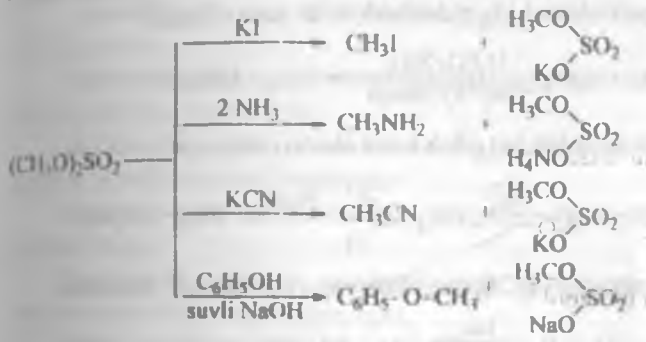
Dialkilsulfatlar olish uchun mo'l miqdordagi spirtga tutovchi sulfat kislota (oleum) ta'sir ettiriladi:

$$2R{-}OH + 2SO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} \begin{matrix} R{-}O & O \\ & S \\ R{-}O & O \end{matrix} + H_2SO_4$$

Dimetilsulfat 188^0C da qaynaydigan, suvda erimaydigan, juda zaharli, og'ir moysimon suyuqlik, metillovchi reagent sifatida ishlatiladi. U metanolga oleum ta'sir ettirishda hosil bo'ladigan metilsulfat kislotani vakuum ostida haydash bilan olinadi:



Dimetilsulfatning metillash reaksiyalariga kirishish qobiliyati metilsulfat kislota va hatto metilgalogenidlardan ham kuchlidir:



Muhim vakillari

Metanol – kuchsiz spirt hidli, zaharli suyuqlik. Yaqin vaqtlargacha yog'ochni quruq haydash bilan olingani uchun u yog'och spirti deb ham ataladi.

Hozirgi vaqtda metanolning asosiy miqdori CO ni past bosimda mis-ruxli katalizator ishtirokida gidrogenlash bilan olinadi.

Uni CO_2 va H_2 dan ham olish mumkin:



Metanol formaldegid, dimetilanilin, metilamin, murakkab efirlar, bo'yoqlar, dorivor moddalar ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi. Metanol kuchli zahardir. Uni ichish mumkin emas.

Etanol – o'ziga xos hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib, ilgari tarkibida kraxmal bo'lgan oziq-ovqat mahsulotlari (kartoshka, bug'doy, makkajo'xori, javdar, arpa)dan biokimyoviy yo'l bilan olinar edi:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + n/2\ H_2O \xrightarrow{\text{amilaza, } 60\ ^\circ C} n/2\ C_{12}H_{22}O_{11}$$
kraxmal — maltoza

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{\text{maltaza}} 2C_6H_{12}O_6$$
glyukoza

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{bijg'itish}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Bu usulda olingan etanol oziq-ovqat va farmatsevtika sohasida ishlatiladi.

Sanoatda etanol etilenni katalizator (ortofosfat kislota bilan ishlov berilgan silikagel) ishtirokida gidratlash bilan ham olinadi:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow[300\ ^\circ C;\ 70\ atm]{H_3PO_4/SiO_2} CH_3{-}CH_2OH$$

Etil spirtni atsetilendan olish katta ahamiyatga ega:

$$HC{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_3{-}C(=O)H \xrightarrow{H_2/Ni} CH_3{-}CH_2OH$$

Etanolni metanol va CO dan olish yana bir dolzarb masaladir:

$$CH_3OH + CO + H_2 \xrightarrow{\text{kat.}} CH_3{-}CH_2OH + H_2O$$

Etanol lak, dori, bo'yoq va atir-upa mahsulotlari ishlab chiqarishda, shuningdek sintezlarda arzon erituvchi sifatida, sirka aldegid, sirka kislota, xloroform, xloral, dietil efir, karbon kislotalarning etil efirlari va boshqa moddalarni olishda xomashyo sifatida ishlatiladi.

Propanol-2 – sanoatda propilenni katalitik gidratlash bilan olinadi:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow[200\text{-}250\ ^\circ C;\ 40\ atm]{H_3PO_4/SiO_2} CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

U erituvchi sifatida, organik sintezda esa xomashyo sifatida ishlatiladi. Uning ko'p miqdori atseton ishlab chiqarishda sarflanadi.

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

Amil spirtlar – sanoat miqyosida pentanlar va amilenlardan olinadi:

$$C_5H_{12} + Cl_2 \xrightarrow[HCl]{h\nu} C_5H_{11}Cl \xrightarrow[NaCl]{NaOH} C_5H_{11}OH$$

Amilenlarning sulfat kislota ishtirokida gidratlanishida ikkilamchi va uchlamchi amil spirtlar hosil bo'ladi. Amil spirtlar va ularning efirlari erituvchi sifatida va boshqa maqsadlarda ishlatiladi.

Asosiy atamalar

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

Birlamchi spirt – molekulasidagi gidroksiguruh birlamchi uglerod atomi bilan bog'langan spirt.

Ikkilamchi spirt – molekulasidagi gidroksiguruh ikkilamchi uglerod atomi bilan bog'langan spirt.

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

Uchlamchi spirt – molekulasidagi gidroksiguruh uchlamchi uglerod atomi bilan bog'langan spirt.

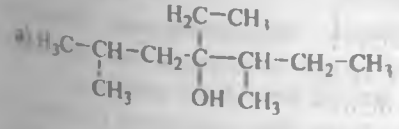
Ichki molekulyar degidratlanish – bir molekula spirtdan bir molekula suvning ajralishi.

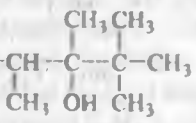
Molekulalararo degidratlanish – ikki molekula spirtdan bir molekula suvning ajralishi.

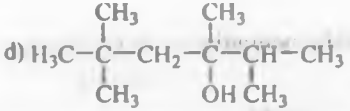
Savol va mashqlar

1. Quyidagi spirtlarning tuzilish formulalarini yozing. a) 3-metil-4-geptanol; b) 3-etil-2-metil-3-pentanol; d) 2-metil-2-geksanol; e) etil-metilkarbinol.

2. Quyidagi spirtlarni ratsional va sistematik nomenklaturaga binoan nomlang:

a) 

b) 

d) 

3. $C_6H_{13}OH$ tarkibli ikkilamchi spirtlarning tuzilish formulalarini yozing va ularni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang.

4. $C_7H_{15}OH$ tarkibli uchlamchi spirtlarning tuzilish formulalarini yozing va ularni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang.

5. a) 2-metil-2-pentanol; b) uchlamchi butil spirt; d) 3-metil-2-pentanol; e) 2,2,4,6-tetrametil-4-oktanol olish uchun qaysi alkenlarni katalitik gidratlash kerak?

6. Magniyorganik birikmalardan foydalanib a) 3-metil-2-butanolni; b) 2-metil-2-butanolni; d) 2,3,5-trimetil-3-geksanolni sintez qiling.

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

8. Spirtlarning kislotali xossalari namoyon bo'ladigan reaksiyalarga misollar keltiring.

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

a) 1-butanol $\xrightarrow{P + I_2}$ A $\xrightarrow{KOH/spirt;\ \Delta}$ B $\xrightarrow{HCl}$ D $\xrightarrow{2Na}$ E

b) 2-metil-1-butanol $\xrightarrow{PCl_5}$ A $\xrightarrow{Mg\ (efir)}$ B $\xrightarrow{CH_2O}$ D $\xrightarrow{H_2O}$ E

d) izobutil xlorid $\xrightarrow{NaOH\ (suvda)}$ A $\xrightarrow{kons.\ H_2SO_4}$ B $\xrightarrow{H_2O\ (H^+)}$ D $\xrightarrow{kons.\ HCl}$ E

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

11. C_2H_6O tarkibli moddaning PMR spektrida quyidagi signallar bor: δ 1,18 m.h. (triplet, 3H); δ 3,65 m.h. (kvadruplet, 2H); δ 5,40 m.h. (singlet, 1H). Modda tuzilishini aniqlang.

12. Degidrogenlanganda aldegid, degidratlanganda 2-metil-1-buten, etilmagniybromid bilan reaksiyaga kirishganda esa etan hosil qiladigan $C_5H_{12}O$ tarkibli spirtning tuzilish formulasini aniqlang.

13. $C_5H_{12}O$ tarkibli A birikma natriy bilan reaksiyaga kirishadi va oksidlanganida $C_5H_{10}O_2$ birikmaga aylanadi. A ni kons. H_2SO_4 bilan

qizdirganda $C_{10}H_{22}O$ tarkibli yagona mahsulot hosil bo'ladi. A
tuzilishini aniqlang va tegishli reaksiyalar sxemalarini yozing.

14. Birlamchi alkanolga natriy ta'sir ettirganda 6.72 l (n.sh., gaz ajraldi. Shuncha massali alkanolni degidratlaganda massasi 33.6 g alken hosil bo'ladi. Alkanolning molekulyar formulasini aniqlang.

15. Etanol yaqingacha tarkibida kraxmal tutgan mahsulotlarni to'g'itish usuli bilan olinar edi. Bu jarayonda qanday biokimyoviy reaksiyalar amalga oshadi?

16. Etanoldan sanoat usulida qanday organik birikmalar sintez qilinadi?

10-BOB. KO'P ATOMLI SPIRTLAR. TO'YINMAGAN SPIRTLAR. ODDIY EFIRLAR. α-OKSIDLAR VA VINIL EFIRLARI

10.1. Glikollar (alkandiollar)

Glikollar alkanlarning turli uglerod atomlari bilan bog'langan ikkita gidroksil guruhi bor hosilalaridir. Gidroksil guruhlari bitta uglerod atomi bilan bog'langan *gem*-diollar beqaror bo'lib, suvni oson ajratadi (Erlenmeyer qoidasi). Shuning uchun metandiol (metilenglikol) faqat suvdagi eritmalarda barqarordir. U erkin holatda oson degidratlanib formaldegidga aylanadi:



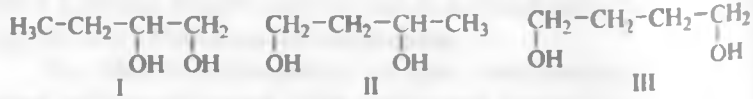
metilenglikol, metandiol — formaldegid

Xuddi shuningdek boshqa gem-diollarni ham erkin holatda ajratib olishning iloji yo'q. Chunki ular hosil bo'lishi bilan aldegid va ketonlarga aylanadi. Faqat kuchli elektronakseptor o'rinbosarlarni tutgan ba'zi gem-diollargina erkin holatda ham barqarordir:



xloralgidrat — geksaftoratseton gidrati

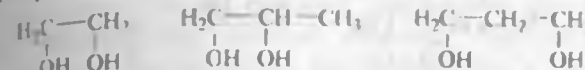
Glikollarning umumiy formulasi $C_nH_{2n}(OH)_2$. Gidroksil guruhlarining bir-biriga nisbatan joylashishiga qarab, ular α-, β-, γ- va hokazo glikollarga bo'linadi. OH-guruhlari α-glikollarda (I) qo'shni uglerod atomlari bilan bog'langan, β-glikollarda (II) bir-biridan bitta uglerod atomi bilan, γ-glikollarda (III) esa ikkita uglerod atomi bilan ajratilgan bo'ladi:



10.1.1. Nomlanishi va izomeriyasi

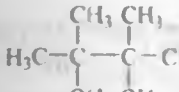
Ratsional nomenklaturada α-glikollarning nomlari tegishli oddiy uglevodorodlar nomiga glikol so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi.

Sistematik nomenklaturaga binoan nomlashda tegishli alkan nomiga diol qo'shimchasini qo'shib aytiladi va gidroksil guruhlarining zanjirdagi o'rni raqam bilan ko'rsatiladi:



etilenglikol, etandiol-1,2 — propilenglikol, propandiol-1,2 — trimetilenglikol, propandiol-1,3

Gidroksil guruhlari qo'shni *uchlamchi*-uglerod atomlari bilan bog'langan diollarga ***pinakonlar*** deyiladi



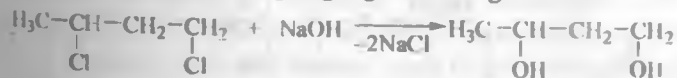
pinakon, 2,3-dimetilbutandiol-2,3

Glikollarning izomeriyasi uglerod skeletining tuzilishi va gidroksil guruhlarining zanjirdagi holatiga bog'liq. Masalan, $C_4H_8(OH)_2$ tarkibli glikolning 6 ta tuzilish izomeri (1,2-, 1,3-, 1,4- va 2,3-butandiollar, 2-metil-1,2-propandiol va 2-metil-1,3-propandiol) bor.

10.1.2. Olinish usullari

Glikollarni alkanollarning olinish usullari va maxsus usullar bilan olish mumkin.

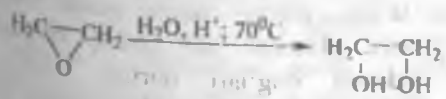
1. Digalogenalkanlar va galogengidrinlarni gidrolizlash:



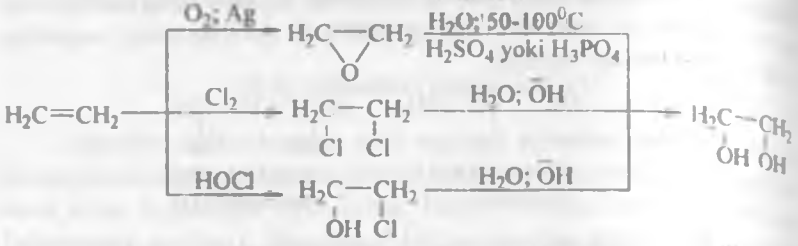


2. Alkenlarni gidroksillash (Vagner reaksiyasi, 110-112-betlar).

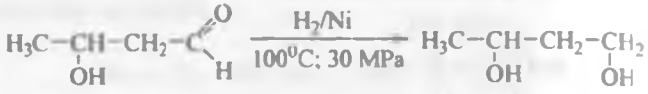
3. Etilenglikol sanoatda etilen oksidini sulfat kislotaning suvdagi 0,5 % li eritmasi bilan qizdirib olinadi:



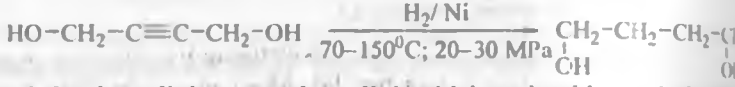
Etilenglikol etilendan quyidagicha ham olinishi mumkin:



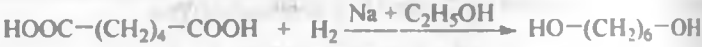
1,3-butandiol aldolni katalitik gidrogenlab olinadi:



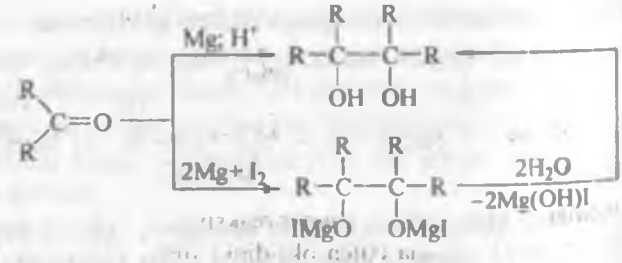
1,4-butandiolni olish uchun to'yinmagan glikollar gidrogenlanadi



1,6-geksandiol sanoatda adipin kislotani gidrogenlash bilan olinadi:



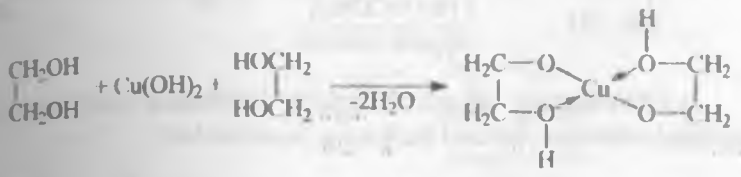
Pinakonlar ketonlarga iod ishtirokida magniy ta'sir ettirish yoki ketonlarni kislota va metallar (Mg, Al, Zn, Na) bilan qaytarib olinishi mumkin:



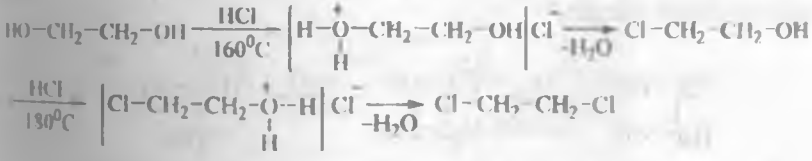
10.1.3. Xossalari

Quyi glikollar shirin ta'mli, hidsiz, suvda yaxshi eriydigan qovushqoq suyuqliklar, yuqori glikollar esa qattiq moddalardir. Glikollarda qo'shimcha vodorod bog'lari borligi tufayli ular alkanollarga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi. Glikollarning zichligi alkanollarning zichligidan katta.

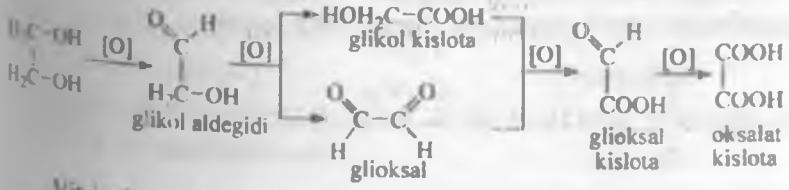
Glikollar alkanollar uchun xos bo'lgan deyarli barcha reaksiyalarga kirishadi. Reaksiyalarda bitta yoki ikkala gidroksil guruhi ishtirok etishi mumkin. Vitsinal glikollar alkanollarga nisbatan kuchli OH-kislotalardir. Chunki gidroksil guruhlaridan birining I-effekti ta'sirida ikkinchisidagi vodorod atomining harakatchanligi oshadi. Shuning uchun glikollar nafaqat faol metallar (Na, K, Mg, Al) ta'sirida glikolyat (alkogolyat) larga aylanadi, balki mis va boshqa polivalentli og'ir metallarning gidroksidlari bilan reaksiyaga kirishib, kompleks birikmalar (xelat tuzilishli alkogolyatlar) ni ham hosil qiladi:



Glikollar alkanollar singari asos xossalarini ham namoyon qiladi. Ular kuchli ma'dan kislotalar ta'sirida protonlanadi. Bu reaksiyalar yordamida bir yoki ikkala gidroksil guruhini galogenga almashtirish mumkin:

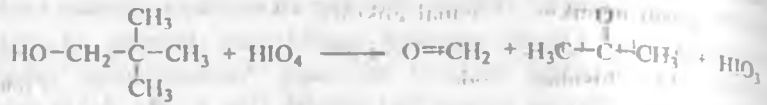


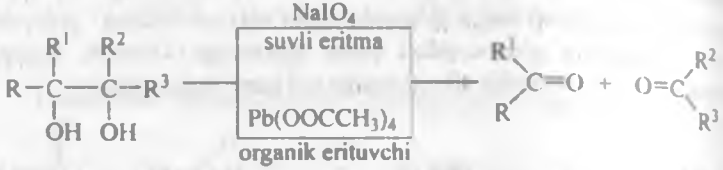
Glikollar alkanollarga nisbatan oson oksidlanadi. Reaksiya sharoiti, oksidlovchi va glikolning tuzilishiga qarab, turli mahsulotlar – aldegidlar, ketonlar, karbon kislotalar hosil bo'ladi. Masalan, glikolni nitrat kislotasi bilan oksidlab, quyidagi birikmalarni ajratish mumkin:



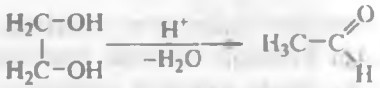
Vitsinal diollarni iodat kislota, periodatlar va qo'rg'oshintetraatsetat bilan oksidlaganda, gidroksil guruhlari bilan

bog'langan uglerod atomlari orasidagi bog' uziladi va gidroksil guruhlari karbonilga aylanadi (Malaprad reaksiyasi):

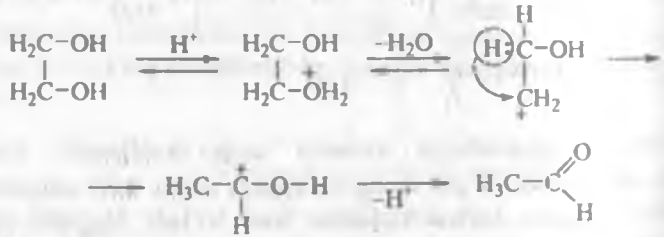




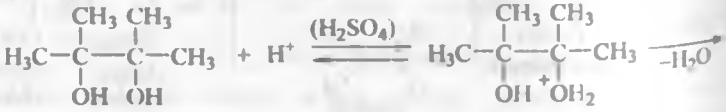
α-Glikollarning kuchli kislotalar ishtirokida ichki molekulyar degidratlanishidan karbonil birikmalar hosil bo'ladi:

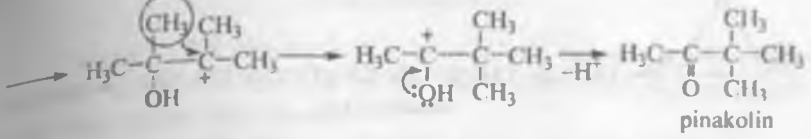


Bu reaksiya karbokationning qayta guruhlanish (gidrid-anionning siljishi) bilan boradi:



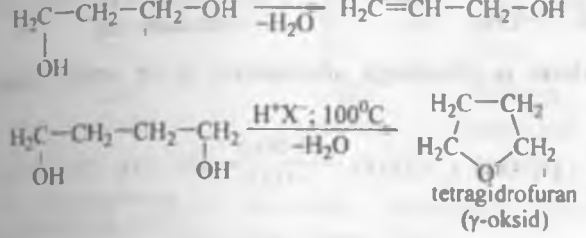
Pinakondan suvning ajralishi karbokationning skeletli qayta guruhlanishi (metil guruhining siljishi) bilan boradi:



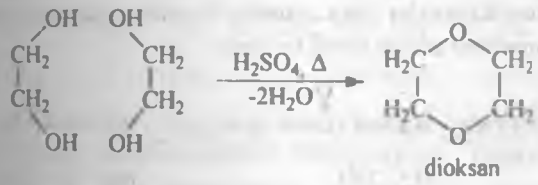


Bu reaksiya pinakolin qayta guruhlanishi deyiladi.

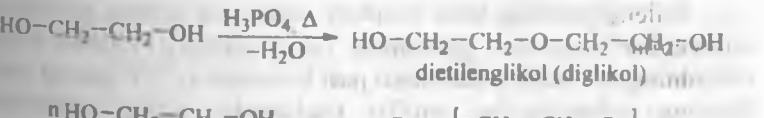
Degidratlanish natijasida β-glikollardan to'yinmagan spirtlar, γ-glikollardan esa ichki halqali efirlar hosil bo'ladi:

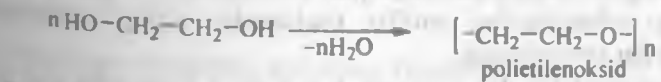


Etilenglikolning molekulalararo degidratlanishidan halqali efir – dioksan hosil bo'ladi:

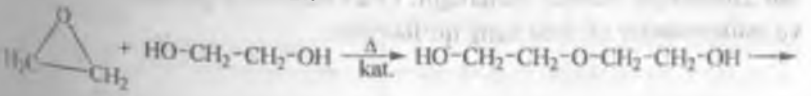


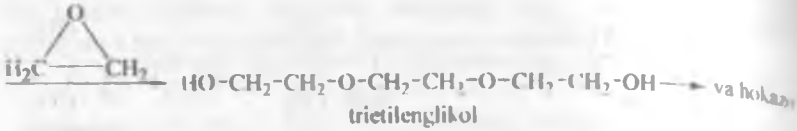
Etilenglikolni degidratlovchi agentlar bilan qizdirilganda, di- va polietilenglikollar hosil bo'ladi:





Di, tri va polietilenglikollar etilenoksid bilan etilenglikolning o'zaro ta'siridan ham olinadi:

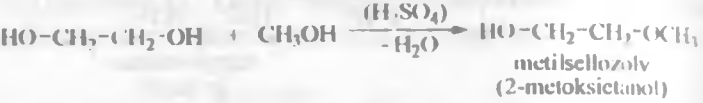




Diglikol erituvchi sifatida ishlatiladi. Etilenglikolning monoefirlari (alkilsellozolvlar) etilenoksid va alkanollardan olinadi

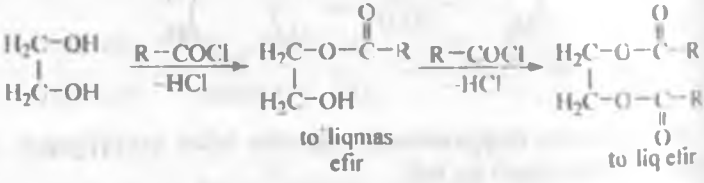


Sellozolvlarni α-glikollarga alkanollarni ta'sir ettirib olish ham mumkin:



Sellozolvlar sellyuloza efirlari, smolalar, bo'yoqlar va plastifikatorlarning erituvchisidir.

Glikolga karbon kislotalar yoki ularning hosilalari (atsilxloridlar)ni ta'sir ettirganda murakkab efirlar hosil bo'ladi:



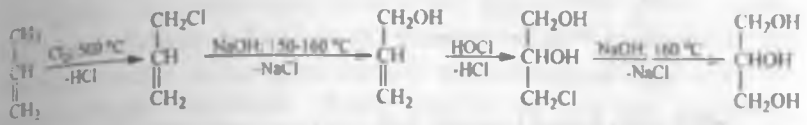
Etilenglikolning katta miqdori lavsan va boshqa poliefir tolalar, erituvchilar (dioksan, glikolning oddiy efirlari) olishda sarflanadi. Glikolning suv bilan aralashmasi past haroratda (-75°C gacha) muzlaydi. Shuning uchun undan antifriz (radiatorlar uchun muzlamaydigan suyuqlik)lar tayyorlanadi.

Butandiol-1,3 dan sanoatda butadiyen-1,3 va poliefirlar olinadi. Butandiol-1,4 polimerlar olish uchun monomer sifatida, organik sintezda esa xomashyo sifatida ishlatiladi. Geksandiol-1,6 polimerlar, poliefirlar va poliuretanlar olishda keng qo'llaniladi.

10.2. Glitserin

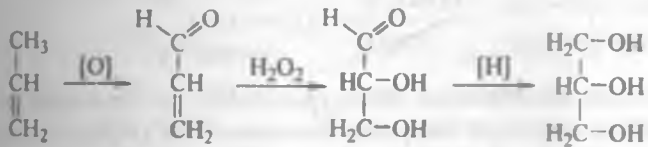
Glitserin (1,2,3-propantriol) – shirin ta'mli, rangsiz, suvda yaxshi eriydigan, siropsimon suyuqlik bo'lib, yog' va moylar tarkibiga kiradi. U quyidagi usullar bilan olinadi:

1. Yog'larni gidrolizlash.
2. Propilendan olish (Vilyams, 1947-yil):

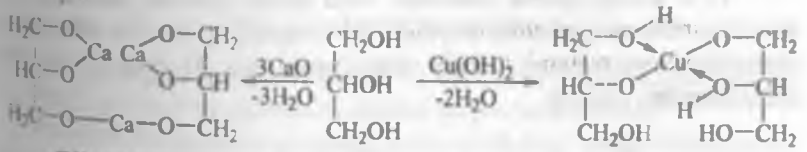


allil xlorid — allil spirti — glitserin monoxlorgidrini

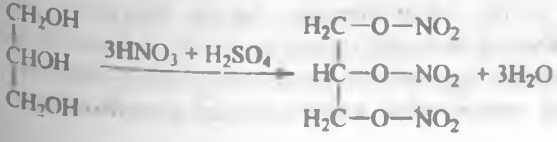
Propilenni yuqori haroratda, katalizator (Cu_2O) ishtirokida oksidlab olinadigan akroleindan sintez qilish:



Glitserin kimyoviy xossalari jihatidan etilenglikolga o'xshaydi. U etilenglikolga nisbatan kuchli OH-kislotadir. Ishqoriy metallar, metall oksidlari va og'ir metallarning gidroksidlari bilan glitseratlar hosil qiladi:



Glitseringa nitrolovchi aralashma (konsentrlangan nitrat va sulfat kislotalarning aralashmasi) ta'sir ettirilganda, nitrat kislotaning murakkab efiri – glitserin trinitrati hosil bo'ladi (Sabrero, 1847-yil):



Glitserin trinitrat (ko'pincha bu birikma nitroglitserin deb noto'g'ri nomlanadi) – suvda erimaydigan, lekin spirtda yaxshi eriydigan moysimon suyuqlik. U qizdirilganda yoki sal zarbadan ham katta kuch bilan portlaydi. Masalan, 4 mol (350 g.) glitserin trinitrati portlaganda normal sharoitda 650 l qizigan gazsimon mahsulotlar ajraladi:

$$4\ H_2C(ONO_2)-HC(ONO_2)-H_2C(ONO_2) \longrightarrow 12\,CO + 10\,H_2O + 6\,N_2 + O_2$$

1867-yilda Nobel kizelgur, talk yoki yog'och uniga nitroglitserinni shimdirib, dinamit olishni kashf qildi. Dinamit nisbatan barqaror bo'lib, faqat detonatsiyadan portlaydi. Nitroglitserinning spirtdagi 1% li eritmasi tibbiyotda tomirlarni kengaytiruvchi dori sifatida ishlatiladi.

Glitserinni $KHSO_4$ bilan qizdirganda akrolein hosil bo'ladi:

$$H_2C(OH)-CH(OH)-CH_2(OH) \xrightarrow[-2\,H_2O]{KHSO_4,\ \Delta} \underset{\text{akrolein}}{H_2C=CH-C(=O)H}$$

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

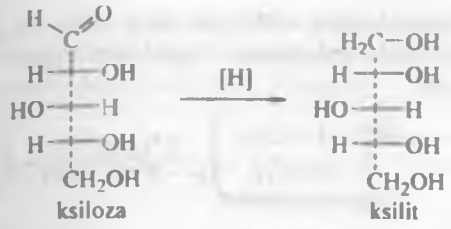
10.3. Ko'p atomli spirtlar

To'rt atomli spirtlar ***eritritlar***, besh atomli spirtlar *pentitlar*, olti atomli spirtlar esa ***geksitlar*** deyiladi. To'rt atomli spirtlardan *pentaeritrit* (tetragidroksineopentan) amaliy ahamiyatga ega. U chumoli va sirka aldegidlaridan olinadi:

$$H_3C-C(=O)H + 4\,H_2C=O \xrightarrow{OH^-} \underset{\text{pentaeritrit}}{C(CH_2OH)_4} + HCOOH$$

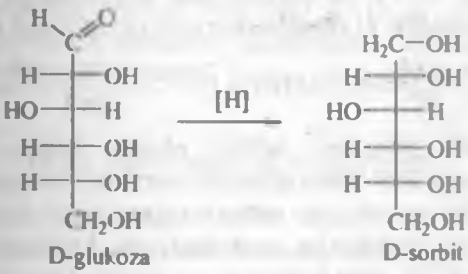
Pentaeritrit 263,5°C da suyuqlanadigan, suvda eriydigan, rangsiz kristall modda bo'lib, alkanollarning barcha kimyoviy xossalarini (ajralish reaksiyalaridan tashqari) namoyon qiladi. U sanoatda poliefirlar va portlovchi moddalar (pentaeritrit tetranitrati) olishda ishlatiladi.

Pentitlarning muhim vakili ***ksilit*** ksilozani qaytarib olinadi:



Ksilit – suvda eriydigan, shirin ta'mli, gigroskopik kristall modda. Uni organizm hazm qila olmaydi. Shuning uchun u qandli diabetga chalingan kasallar uchun qandolatchilik mahsulotlari ishlab chiqarishda shakar o'rnida ishlatiladi. Ksilit qog'oz va atir-upa sanoatida, shuningdek, ksi-ftal alkid smolalar, sirt-faol moddalar, noionogen detergentlar, yelimlar va boshqa mahsulotlarni olishda qo'llaniladi.

D-sorbit 110-111°C da suyuqlanadigan, suvda eriydigan, shirin ta'mli modda bo'lib, ko'pchilik mevalarda (ayniqsa ryabina unga boy) uchraydi. U D-glyukozani $NaBH_4$ yoki katalizatorlar ishtirokida vodorod bilan qaytarganda hosil bo'ladi:



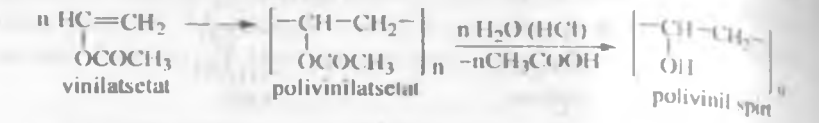
10.4. To'yinmagan spirtlar

To'yinmagan spirtlar (alkenol va alkinollar) molekulasida qo'sh bog' yoki uch bog' va gidroksil guruhini tutgan birikmalardir.

Eltekov-Erlenmeyer qoidasiga ko'ra qo'sh bog' va gidroksil guruhi bilan bog'langan uglerod atomini tutgan vinil spirtlar (yenollar) beqaror bo'lib, erkin holda mavjud bo'la olmaydi. Ular hosil bo'lishi bilanoq tezda aldegid va ketonlarga qayta guruhlanadi:



Polivinil spirti, hamda vinil spirtining oddiy va murakkab efirlari esa barqarordir. Shu sababdan polivinil spirti polivinilatsetatni gidrolizlab olinadi:

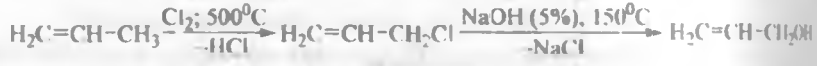


Gidroksil guruhlarining ko'pligi uchun polivinil spirt suvda eriydi. Polivinilatsetat va polivinil spirt xalq xo'jaligining turli sohalarida keng qo'llaniladi.

Qo'sh bog' va gidroksil guruhi bitta uglerod atomi bilan bog'lanmagan alkenollar barqaror bo'lib, quyidagicha nomlanadi:

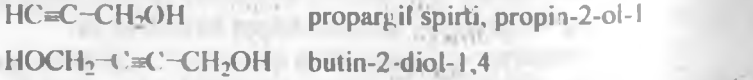


Allil spirti 96,9°C da qaynaydigan, suvda yaxshi eriydigan, o'tkir hidli, rangsiz suyuqlik. U propilendan allil xlorid orqali olinadi:



Allil spirt glitserinni suvsiz oksalat kislota bilan qizdirib degidratlash orqali ham sintez qilinishi mumkin. Allil spirtining gidroksil guruhi alkanollar uchun xos reaksiyalarga, qo'sh bog'i esa birikish, polimerlanish va oksidlanish reaksiyalariga kirishadi. Allil spirtdan glitserin, akrolein va akril kislota sintezida, karbon kislotalarning allil efirlarini olishda foydalaniladi.

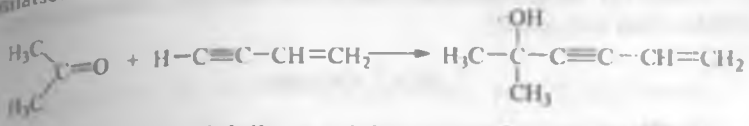
Alkinol va alkindiollar quyidagicha nomlanadi:



Propargil spirt va butin-2-diol-1,4 ning olinishi va ishlatilishi alkinlar mavzusida keltirilgan.

Propargil spirti 114-115°C da qaynaydigan, suvda eriydigan suyuqlik bo'lib, atsetilen va birlamchi spirt xossalarini namoyon qiladi.

Qo'sh bog' va uch bog' tutgan to'yinmagan uchlamchi spirt – *atsetilenil-dimetilvinilmetanol* kukunsimon kaliy gidroksid ishtirokida vinilatsetilen va atsetondan olinadi (N.I. Nazarov):



Atsetilenildimetilvinilmetanolning polimeri (Nazarovning karbinol yelimi) universal yelim sifatida ishlatiladi. U bilan metallar, g'isht, keramika, yog'och, shisha va hokazolarni yelimlash mumkin.

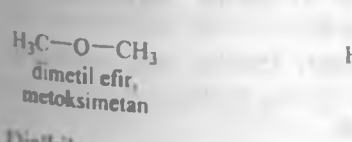
10.5. Oddiy efirlar

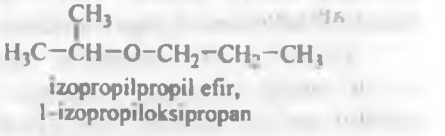
Oddiy efirlarda ikkita bir valentli uglevodorod radikali kislorod atomi bilan bog'langan. C–O bog'idagi uglerod atomining gibridlanganligiga qarab, ular $C_{(sp3)}$–O, $C_{(sp2)}$–O va $C_{(sp)}$–O bog'ini tutgan oddiy efirlarga bo'linadi. $C_{(sp3)}$ – O bog'ini tutgan oddiy efirlardan dialkil efirlar va halqali efirlar bilan tanishamiz.

Dialkil efirlarning umumiy formulasi R –O– R yoki R –O– R^1. Ikkita bir xil uglevodorod radikalini tutgan dialkil efirlar simmetrik, ikki xil uglevodorod radikalidan tashkil topgan efirlarga esa aralash dialkil efirlar deyiladi.

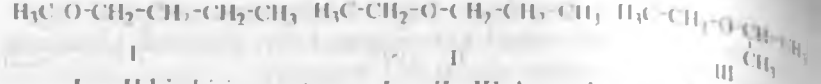
10.5.1. Nomlanishi va izomeriyasi

Ratsional nomenklaturaga ko'ra dialkil efirlarning nomlari uglevodorod radikallari nomiga efir so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi. Sistematik nomenklaturaga binoan ularni (masalan, R–O–R^1)ni nomlash uchun R–O-(alkoksigurub) nomiga R^1 radikaliga tegishli bo'lgan uglevodorodning nomi qo'shib aytiladi:





Dialkil efirlarda tuzilish izomeriyasining ikki turi (uglerod skeletining izomeriyasi va metameriya) uchraydi. Masalan, $C_6H_{12}O$ tarkibli dialkil efirning quyidagi uchta (I, II va III) izomeri bor:



I va II bir biriga metamer. I va II III dan uglerod skeletining tuzilishi bilan farq qiladi.

10.5.2. Olinishi

Dialkil efirlar quyidagi usullar bilan olinadi.

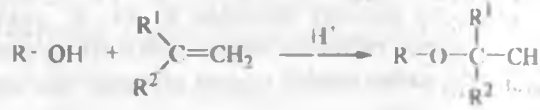
1. Alkogolyatlarga alkilgalogenidlar yoki alkilsulfatlarni ta'sir ettirish (Vilyamson sintezi):

$$R\text{–}O^-Na^+ + R^1\text{–}X \rightarrow R\text{–}O\text{–}R^1 + NaX$$

2. Alkanollarni diazometan bilan metillash:

$$R\text{–}OH + CH_2N_2 \xrightarrow{HBF_4 \text{ yoki } BF_3} R\text{–}O\text{–}CH_3 + N_2$$

3. Alkanollarni kislotalar ishtirokida alkenlar bilan alkillash (sanoat usuli):



3. Alkanollarni degidratlash (alkanollar mavzusiga qarang).

10.5.3. Xossalari

Dimetil efir -23°C da va etilmetil efiri 10,8°C da qaynaydigan odatdagi sharoitda gaz moddalar. Boshqa dialkil efirlar tegishli alkanollarga nisbatan past haroratda qaynaydigan, o'ziga xos hidli, rangsiz suyuqliklardir. Ular inert moddalar bo'lib, gidrolizlanmaydi. Sovuqda natriy metali, PCl_5 va ko'pchilik suyultirilgan ma'dan kislotalar bilan reaksiyaga kirishmaydi.

Dialkil efirlar alkanollar singari kuchsiz asos xossalariga ega bo'lib, kuchli kislotalar (masalan, H_2SO_4, $HClO_4$ va HBr) ta'sirida beqaror oksoniy tuzlarini hosil qiladi:



dietiloksoniy sulfati

Dialkil efirlarga Lyuis kislotalari (BF_3, $SnCl_4$, $MgCl_2$ va hokazo) ta'sir ettirganda barqaror koordinatsion komplekslar (efiratlar) hosil bo'ladi:

$$(C_2H_5)_2\ddot{O}: + BF_3 \longrightarrow (C_2H_5)_2\overset{+}{O}-\overline{B}F_3 \quad \text{yoki} \quad (C_2H_5)_2\ddot{O}:\rightarrow BF_3$$

Bu efiratlarda kislorod atomining umumlashmagan elektron jufti hisobiga donor-akseptor (koordinatsion) bog' hosil bo'ladi. Konsentrlangan H_2SO_4 va HI ta'sirida, shuningdek, Lyuis kislotalari ($AlCl_3$, $AlBr_3$, AlI_3, BCl_3, BBr_3, $SiCl_3I$) bilan qizdirilganda dialkil efirlarning C–O bog'i uziladi. Konsentrlangan iodid kislota hatto sovuqda ham dialkil efirlarni parchalaydi:

$$C_2H_5-O-C_2H_5 + HI \rightarrow C_2H_5I + C_2H_5OH$$

Bu reaksiyada dastlab kislota protoni efirga birikib, protonlangan efirga aylanadi. So'ngra iod ioni protonlangan efirga nukleofil hujum qilib, reaksiyaning oxirgi mahsulotlarini hosil qiladi:

$$C_2H_5-O-C_2H_5 \xrightarrow{H^+} C_2H_5-\overset{+}{\underset{H}{O}}-C_2H_5 \xrightarrow{I^-} C_2H_5I + C_2H_5OH$$

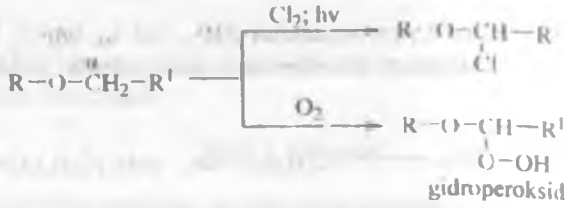
Agar dialkil efirlar bilan konsentrlangan bromid kislotaning reaksiyasi qizdirish bilan olib borilsa, ikki molekula alkil bromid hosil bo'ladi:

$$\underset{CH_3}{\overset{H_3C-CH-O-CH-CH_3}{|\qquad\quad|}}{}_{CH_3} + 2\,HBr \xrightarrow{130\text{-}140^0C} 2\,\underset{CH_3}{H_3C-CH-Br} + H_2O$$

Konsentrlangan sulfat kislota hatto sovuqda ham dialkil efirlarni parchalaydi:

$$C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{dietilsulfat}}{C_2H_5-O-SO_2-O-C_2H_5} + H_2O$$

Dialkil efirlar erkin radikalli xlorlanish va avtooksidlanish reaksiyalariga kirishishi mumkin. Bu reaksiyalar α-uglerod atomida boradi.



Muhim vakillari

Dietil efir. Dialkil efirlarning eng muhim vakili bo'lib, etanolni konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida 140-145°C da yoki Al_2O_3 ustida 300°C da degidratlab olinadi. U ko'pincha etil efir yoki to'g'ridan-to'g'ri efir deb ham yuritiladi. Dietil efir 34,6°C da qaynaydigan rangsiz, harakatchan, o'ziga xos "efir" hidli suyuqlik. Efir suvda yomon (20°C da 6 % gacha) eriydi. Suvsiz etil spirti bilan istalgan nisbatda aralashadi. Dietil efiri juda uchuvchan bo'lib, oson alangalanadi. Uning bug'i havo bilan portlovchi aralashma hosil qiladi. Efir uzoq vaqt saqlanganda (ayniqsa, yorug'likda), kislorod ta'sirida oksidlanib, portlovchi efir gidroperoksidni hosil qiladi. Shu sabahli efir o't olish va portlash xavfi kuchli modda hisoblanadi. U bilan ishlaganda baxtsiz hodisalarning oldini olish uchun juda ehtiyot bo'lish va texnika xavfsizligi qoidalariga amal qilish lozim. Dietil efir yog', smola, alkaloid va boshqa muhim organik moddalar uchun yaxshi inert erituvchi hisoblanadi. U tutunsiz porox, sun'iy ipak ishlab chiqarishda, magniyorganik birikmalar olishda, shuningdek, tibbiyotda narkoz sifatida ishlatiladi.

Diizopropil efir 67,5°C da qaynaydigan suyuqlik. U izopropil spirtni BF_3 ishtirokida propen bilan alkillab olinadi. Avtomobil yoqilg'isiga antidetonator sifatida qo'shiladi.

Metiluchlamchibutil efir 54°C da qaynaydigan suyuqlik. Kislotali katalizator ishtirokida metanol va izobutilendan olinadi. Benzinga antidetonator sifatida qo'shiladi.

Dibutil efir 142°C da qaynaydigan suyuqlik, erituvchi sifatida ishlatiladi.

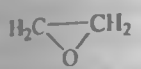
10.6. Halqali oddiy efirlar

Halqali oddiy efirlar alkandiollarning efir bog'i tutgan hosilalaridir. Ular halqaning kattaligi va kislorod atomlarining soniga qarab, bir necha guruhga bo'linadi. Biz ulardan epoksidlar, tetragidrofuran, 1,4-dioksan va kraun-efirlar bilan tanishamiz.

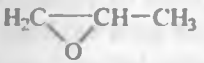
Epoksidlar (alkenoksidlar)

10.6.1. Nomlanishi

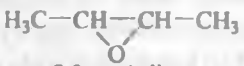
Bu uch a'zoli halqali oddiy efirlar geterotsiklik birikmalar nomenklaturasiga binoan oksiranlar deyiladi. Oddiy vakillari uchun etilen oksid va propilen oksid nomlari saqlangan. Epoksidlarni nomlashda tegishli alkan nomiga epoksi so'zi qo'shiladi:



etilen oksid, oksiran



propilen oksid, metiloksiran

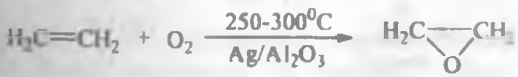


2,3-epoksibutan, 2,3-dimetiloksiran

10.6.2. Olinishi

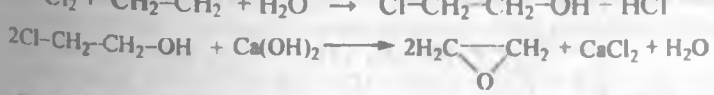
Etilen oksid sanoatda etilendan ikki usulda olinadi:

1. Etilenni havo kislorodi bilan tarkibida kumush tutgan katalizator ishtirokida oksidlash:

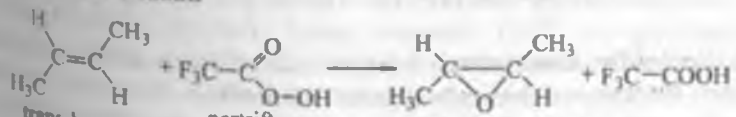


1. Etilenxlorgidrin orqali:

$$Cl_2 + CH_2{=}CH_2 + H_2O \rightarrow Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}OH + HCl$$



3. Epoksibirikmalar alkenlarni perkarbon kislotalar (R-COOOH) bilan oksidlab olinadi:



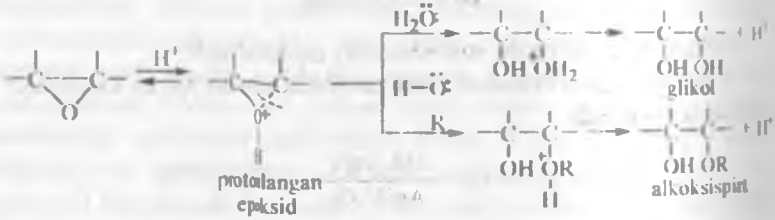
trans-buten-2 — pertriftor-sirka kislota — trans-buten-2 oksidi

10.6.3. Xossalari

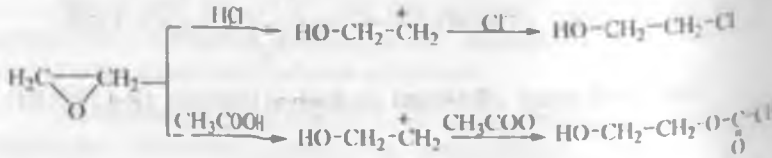
Etilen oksid 10,7°C da qaynaydigan, suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydigan efir hidli, rangsiz suyuqlik. Dialkil efirlardagi C–O–C valent burchagi 109-112° ga, katta kuchlanishga epoksid halqasidagi valent burchaklar esa ~ 60° ga teng:



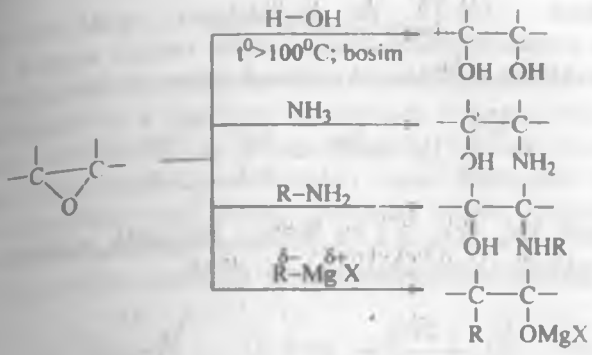
Atomlar epoksid halqasida joylashganda atom orbitallar dialkil efirlardagidek maksimal emas, balki qisman qoplanadi. Demak, epoksidlardagi bog'lar dialkil efirlardagi bog'lardek mustahkam emas. Shuning uchun epoksidlar nukleofil va elektrofil reagentlar bilan dialkil efirlarga nisbatan reaksiyaga juda oson kirishadi. Kislotalar (H_2SO_4 yoki H_3PO_4) katalizatorligida epoksidlar halqasi oson ochiladi. Chunki kislota protoni ta'sirida hosil bo'ladigan protonlangan epoksidlarga nukleofillar hujumi osonlashadi:



Suvsiz kislotalar bilan reaksiyaga kirishganda oldin vodorod ioni epoksid kislorodiga hujum qiladi, so'ngra esa kislota anioni birikadi:



Epoksidlar katalizatorsiz kuchsiz nukleofillar (masalan, suv) bilan yuqori harorat va bosimda kuchli nukleofillar (ammiak, aminlar, metallorganik birikmalar) bilan esa odatdagi sharoitda reaksiyaga kirishadi:

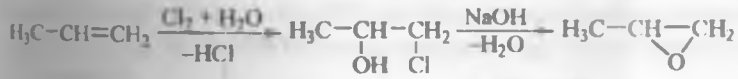


Termik beqaror bo'lganligidan etilen oksid 400°C da sirka aldegidga izomerlanadi:



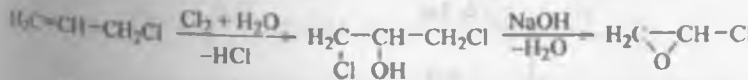
Etilen oksid muhim sanoat mahsuloti bo'lib, organik sintezda, ayniqsa, erituvchilar va sirt-faol moddalar olishda keng qo'llaniladi.

Propilen oksid 34,30C da qaynaydigan, suvda spirt va efirda yaxshi eriydigan rangsiz suyuqlik bo'lib, propendan olinadi:



Molekulasida bitta asimmetrik uglerod atomi borligidan, propilenoksid ikkita enantiomer va ratsemat holida uchraydi. U polipropilenoksid olishda, turli sintezlarda va boshqa maqsadlarda ishlatiladi.

Epixlorgidrin (3-xlor-1,2-epoksipropan). Allil xloriddan olinadi:

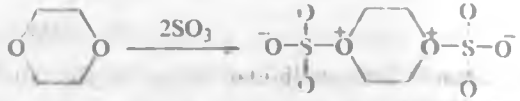


Asimmetrik uglerod atomi borligi uchun ikkita enantiomer va ratsemat holida uchraydi. Uning ratsemati 110°C da qaynaydigan, xloroform hidli suyuqlik. Epixlorgidrin molekulasidagi faol epoksid halqasi va C–Cl bog'i hisobiga reaksiyalarga oson kirishadi. U epoksid smolalar olishda keng ishlatiladi.

1,4-dioksan 101,3°C da qaynaydigan, suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydigan kuchsiz hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib, etilenglikoldan kislota ta'sirida yoki etilenoksiddan olinadi:



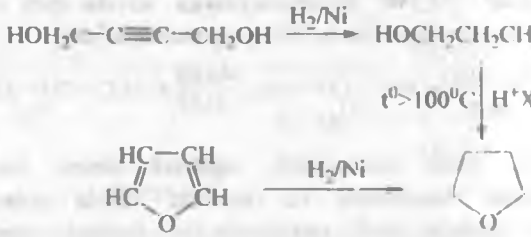
1,4-dioksan Br_2, SO_3, ICl va boshqa anorganik moddalar bilan kristall donor-akseptor komplekslarni hosil qiladi:



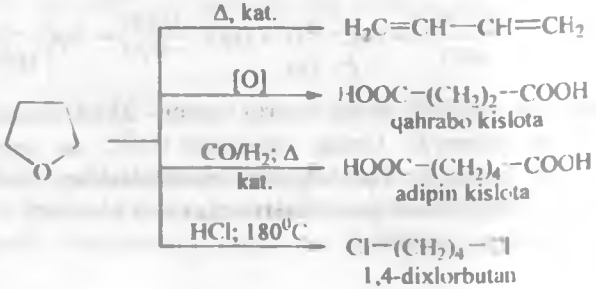
dioksansulfotrioksid

Dioksan sulfotrioksid neytral modda bo'lib, atsidofob organik birikmalarni sulfolovchi reagent sifatida ishlatiladi.1,4-Dioksan yaxshi erituvchidir.

Tetragidrofuran 65,7°C da qaynaydigan, efir hidli, harakatchan rangsiz suyuqlik. U 1,4-butindiol yoki furandan olinadi:



Tetragidrofuran erituvchi sifatida, shuningdek, ba'zi muhim organik moddalarni sintez qilishda ishlatiladi:



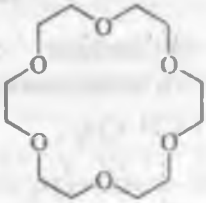
10.7. Kraun-efirlar

Halqasida to'rtta va undan ortiq kislorod atomlari bor makrohalqali poliefirlarga ***kraun-efirlar*** deyiladi. Ularning trivial nomlarida "kraun" so'zidan oldingi raqam halqadagi umumiy atomlar sonini, keyingi raqam esa kislorod atomlari sonini ko'rsatadi. Kraun-efirlar quyuq suyuqliklar yoki kristall moddalar bo'lib, ko'pchilik organik erituvchilarda yaxshi, suvda esa yomon eriydi.

Kraun-efirlar sistematik nomenklaturada ham nomlanadi:



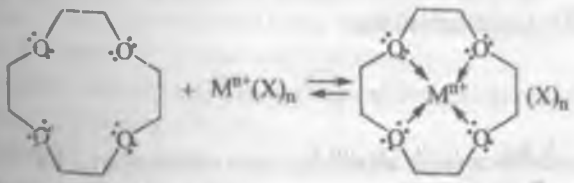
12-kraun-4
1,4,7,10-tetraoksa-
siklododekan



18-kraun-6
1,4,7,10,13,16-geksaoksa-
siklooktadekan

Kraun-efirlarni sintez qilish uchun etilenglikol, dietilenglikol va trietilenglikol muayyan bir sharoitda 2,2 -dixlordietil efir $O(CH_2CH_2Cl)_2$ bilan alkillanadi. Etilenoksidni BF_3 va ishqoriy metallarning borftoridlari ($NaBF_4$, KBF_4) ishtirokida siklooligomerlash orqali ham kraun-efirlarni olish mumkin.

Kraun-efirlar metallarning ionlari bilan komplekslar hosil qiladi:



Metall ioni makrohalqa bo'shlig'ida joylashadi va donor-akseptor bog'lar hisobiga mahkam ushlanib qoladi. Makrohalqa bo'shlig'ining diametri kraun-efirning tuzilishiga bog'liq. Masalan, 15-kraun-5 bo'shlig'ining diametri 0,17–0,22 nm, 18–kraun–6 da 0,26–0,32 nm, 21–kraun–7 da esa 0,36–0,43 nm ga teng. Metallning ion diametri makrohalqa bo'shlig'ining diametriga qanchalik yaqin bo'lsa, hosil bo'ladigan kompleks birikma shunchalik barqaror bo'ladi. Shuning

uchun 12-kraun-4 Li^+ bilan, 15-kraun-5 Na^+ bilan, 18-kraun-6 esa K^+ bilan barqaror komplekslarni hosil qiladi.

Kraun-efirlar anorganik tuzlarning qutbsiz organik erituvchilardagi eruvchanligini oshiradi va ular asosan fazalararo katalizatorlar sifatida ishlatiladi. Kraun-efirlar biologik tizimlarda ham katta rol o'ynaydi, ular biologik membranalar orqali ionlarni tashiydi. Kraun-efirlardan kimyoviy tabiati o'xshash, lekin ion radiusi turlicha bo'lgan metallarni selektiv ajratishda ham foydalaniladi.

10.8. Vinil efirlari

Bu to'yinmagan oddiy efirlarning umumiy formulasi $R-O-CH=CH_2$ bo'lib, ular quyidagicha nomlanadi:

$CH_3-O-CH=CH_2$ vinilmetil efir, metoksietilen, metoksieten

$H_3C-O-\overset{2}{\underset{1}{C}}(CH_3)=\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_3$ 2-metoksipenten-2

Vinil efirlari sanoatda va laboratoriyada alkanollarni atsetilen bilan vinillab olinadi

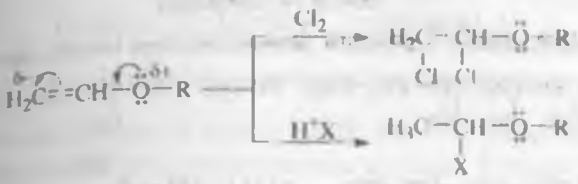
Ularni galogendialkil efirlardan ham olish mumkin:

$$R-O-\underset{Cl}{CH}-CH_3 \xrightarrow[-NaCl;\ -H_2O]{NaOH\ (kons.)} R-O-HC=CH_2$$

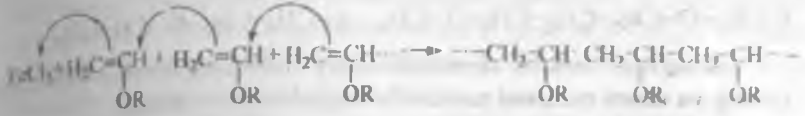
Xossalari. Vinil efirlari rangsiz suyuqliklardir. Ularning molekulasida p,π-tutashish bor:

$$R-\ddot{O}-HC=\overset{\delta}{C}H_2$$

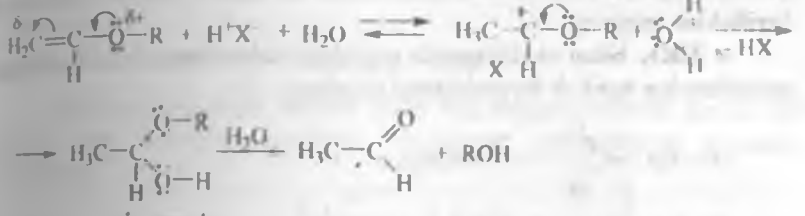
Vinil efirlari asosan alkenlarga xos reaksiyalarga kirishadi. Dialkil efirlarning reaksiyalari ular uchun unchalik xarakterli emas. Qutblangan qo'sh bog'i hisobiga vinil efirlari elektrofil birikish, polimerlanish, sopolimerlanish va boshqa reaksiyalarga oson kirishadi. Elektrondonor alkoksi guruh qo'sh bog'ning elektrofil birikish reaksiyasiga kirishish qobiliyatini oshiradi:



Vinil efirlari Lyuis kislotalari ta'sirida geterolitik polimerlanadi:



Vinil efirlari kislotali muhitda oson gidrolizlanadi:



yarimatsetal

Vinil efirlaridan sanoatda polimer materiallar tayyorlanadi. Ulardan organik sintezda va boshqa sohalarda ham foydalaniladi.

Asosiy atamalar

Glikol – turli uglerod atomi bilan bog'langan ikkita gidroksil guruhi bor ikki atomli to'yingan spirt (alkandiol).

Vilyamson reaksiyasi – alkoksid-ion bilan galogenalkanlardan spirtlar oddiy efirlarining olinishi.

Kraun-efir – bir nechta kislorod atomi tutgan makrotsikl.

Peroksid – –O–O– bog'i bor birikma.

Epoksid – halqasida kislorod atomi bor uch a'zoli geterosiklik birikma (alken oksidi, oksiran).

Vitsinal – ikkita o'rinbosar qo'shni uglerod atomlari bilan bog'langanligini ko'rsatuvchi old qo'shimcha. Masalan, propandiol-1,2 hu *vitsinal*-diol.

Geminal – ikkita o'rinbosar bitta uglerod atomi bilan bog'langanligini ko'rsatuvchi old qo'shimcha.

Savol va mashqlar

1. Birikmalarni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang:

a) $H_3C-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$ b) $H_3C-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$

d) $H_3C-C\equiv C-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$ e) $H_3C-CH=\underset{\underset{O}{\diagdown\diagup}}{C}-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{|}}$

f) $CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_3$ g) $CH_3-CH_2-O-CH=CH_2$

2. $C_8H_{18}O$ tarkibli simmetrik oddiy efirlarning tuzilish formulasini yozing va ularni ratsional nomenklaturaga binoan nomlang.

3. $C_5H_{12}O$ modda mo'l konsentrlangan HI bilan qizdirilganda CH_3I va $(CH_3)_2CHCH_2I$ aralashmasi hosil bo'ladi. $C_5H_{12}O$ moddaning tuzilishini aniqlang.

4. HIO_4 bilan oksidlaganda quyidagi mahsulotlarni hosil qiladigan poliollarning tuzilish formulalarini aniqlang:

a) $H_3C-\underset{\underset{H}{\diagdown}}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}}$ + $O=C(CH_3)_2$;

b) $2\,CH_2=O$ + $O=CH-CH_2-CH=O$;

5. $(CH_3)_2COH-CH_2OH$ tuzilishli glikolning kuchli kislota bilan qizdirganda boradigan reaksiya tenglamasini yozing.

6. $C_2H_6O_2$ tarkibli birikmaning PMR-spektrida δ 3,7 m.h. (singlet, 4H) va δ 4,7 m.h. (singlet, 2H) sohalarida signallar bor. Birikmaning tuzilishini aniqlang.

7. Agar oddiy efirlarni spirtlarning degidratlanishi mahsulotlari deb qarasak, etilenglikoldan qanday oddiy efirlar hosil bo'lishi mumkin?

8. a) etan va boshqa reagentlardan 1,4-dioksanni; b) etilen va boshqa reagentlardan – 1,2-dimetoksietanni sintez qiling.

9. Vilyamson sintezidan foydalanib: a) etilizobutil efir; b) metil uchlamchibutil efir; d) diizopropil efirning olinish reaksiyalari tenglamalarini yozing.

10. Quyidagi kimyoviy aylanishlarni amalga oshiring:

a) etilen $\xrightarrow{???}$ divinil efir;

b) propen $\xrightarrow{???}$ allilizopropil efir.

11-BOB. KARBONIL BIRIKMALAR

11.1. Sinflanishi, nomlanishi va izomeriyasi

Molekulasida karbonil (okso-) guruh >C = O tutgan birikmalarga ***karbonil birikmalar*** yoki ***oksobirikmalar*** deyiladi. Karbonil birikmalar to'yingan va to'yinmagan, ochiq zanjirli va halqali bo'ladi. Karbonil guruhining soniga qarab, ular monokarbonil, dikarbonil va polikarbonil birikmalarga bo'linadi. O'rganishni umumiy formulasi $C_nH_{2n}O$ bo'lgan to'yingan monokarbonil birikmalardan boshlaymiz. Monokarbonil birikmalar aldegid va ketonlarga bo'linadi.

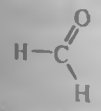
To'yingan aldegidlar uglevodorod radikali bilan bog'langan aldegid guruhi –CHO ni tutgan moddalardir. Ularning umumiy formulasi:

$$C_nH_{2n+1}-CHO$$

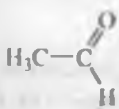
Ikkita uglevodorod radikali bilan bog'langan karbonil guruhi bor moddalarga ketonlar deyiladi. To'yingan ketonlarning umumiy formulasi:

$$C_nH_{2n+1}-CO-C_nH_{2n+1}$$

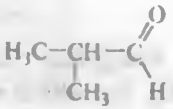
Aldegidlarning tarixiy nomlari, ular oksidlanganda hosil bo'ladigan tegishli karbon kislotalar nomidagi kislota so'zini aldegid so'zi bilan almashtirib hosil qilinadi:



chumoli aldegid

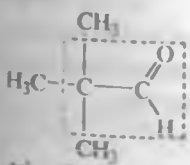


sirka aldegid

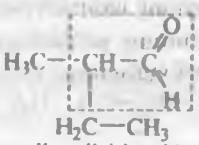


izomoy aldegid

Ratsional nomenklaturada murakkab aldegidlar sirka aldegidning hosilasi deb qaraladi:

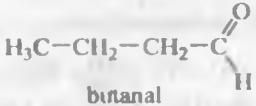


trimetilsirka aldegid

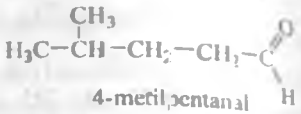


etilmetilsirka aldegid

Sistematik nomenklaturaga ko‘ra aldegidlarning nomlari tegishli alkan nomiga *-al* qo‘shimchasini qo‘shish bilan hosil qilinadi:

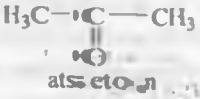


butanal



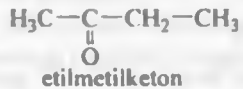
4-metilpentanal

Ayrim ketonlarning trivial nomlari hozir ham ishlatiladi:

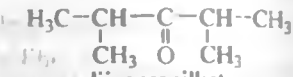


atseton

Ratsional nomenklatura bo‘yicha ketonlarning nomlari karbonil guruhi bilan bog‘langan uglevodorod radikallari nomiga keton so‘zini qo‘shish bilan hosil qilinadi:

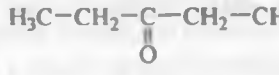


etilmetilketon

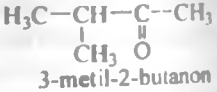


diizopropilketon

Sistematik nomenklaturaga ko‘ra ketonlarning nomlari tegishli uglevodorod nomiga *-on* qo‘shimchasini qo‘shish bilan hosil qilinadi va karbonilning zanjirdagi holati raqam bilan ko‘rsatiladi. Raqamlash karbonil zanjir chetiga yaqin tomondan boshlanadi:

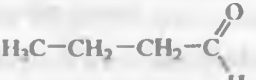


3-geksanon

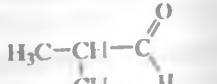


3-metil-2-butanon

Aldegidlar izomeriyasi uglevodorod radikalining tuzilishiga bog‘liq. Bu radikal normal yoki izotuzilishli bo‘lishi mumkin:

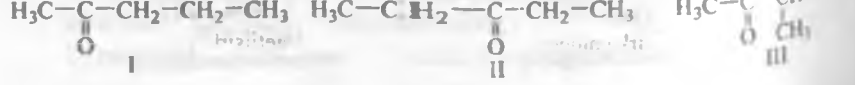


n-moy aldegid



izomoy aldegid

Ketonlarning izomeriyasi uglevodorod radikallarining tuzilishi va karbonil guruhining zanjirdagi holatiga (metameriya) bog‘liq. Masalan $C_5H_{10}O$ tarkibli ketonning quyidagi izomerlari bor:



I

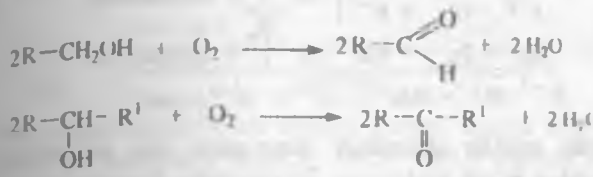
II

III

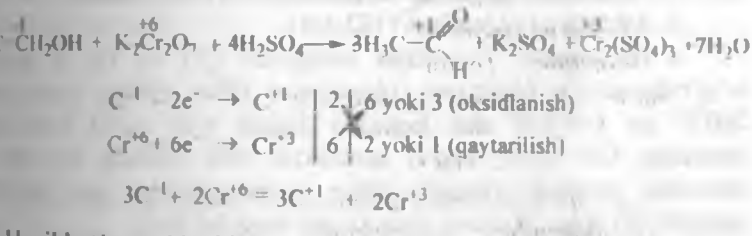
I va II izomerlar bir-biriga metamerdir.

11.2. Olinish usullari

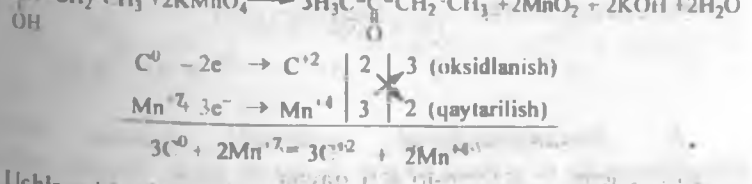
1. Spirtlarni oksidlash va degidrogenlash. Birlamchi spirtlar oksidlanganda aldegidlar, ikkilamchi spirtlar oksidlanganda esa ketonlar hosil bo'ladi. Spirtlarni oksidlash reaksiyalari gaz va suyuq fazalarda olib boriladi. Gaz fazasida oksidlash uchun spirt bug'ining havo bilan aralashmasi 300-600°C da katalizator (Cu, Zn) ustidan o'tkaziladi:



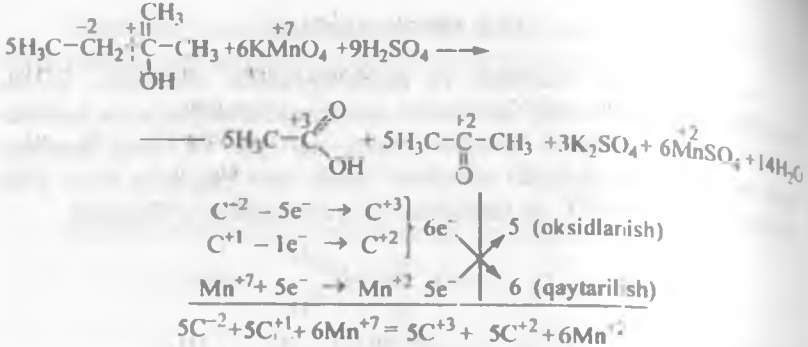
Spirtlarni suyuq fazada oksidlash uchun $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, $KMnO_4+H_2SO_4$, CrO_3, $KMnO_4$, va boshqa oksidlovchilar ishlatiladi. Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirtlarga oksidlovchilar ta'sir ettirilganda sodir bo'ladigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga misollar keltiramiz:



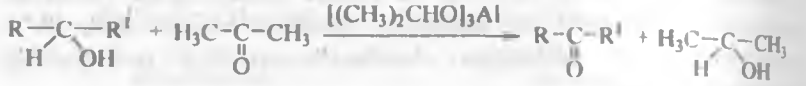
Hosil bo'lgan aldegidlarning oksidlanib, karbon kislotalarga aylanmasligi uchun ularni reaksion muhitdan tezda chiqarish lozim.



Uchlamchi spirtlar qiyin oksidlanadi va oksidlanish C-C bog'ining uzilishi bilan boradi. Reaksiya natijasida dastlabki olingan spirtga nisbatan uglerod atomlarining soni kam bo'lgan kislota va ketonlar aralashmasi hosil bo'ladi:



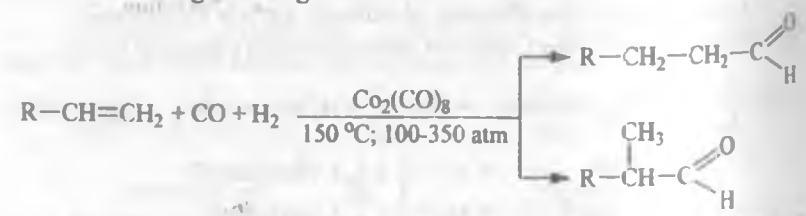
Ikkilamchi spirtlar alyuminiy izopropilat yoki uchlamchi butilat ishtirokida atseton bilan reaksiyaga kirishganda, ketonlar hosil bo'ladi (Oppenauer reaksiyasi, 1937-yil):



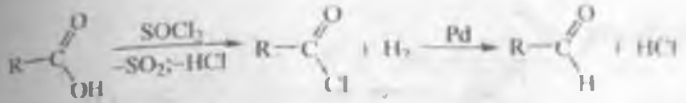
2. Alkenlarni oksidlash va ozonlash (110-113-betlar).

3. Alkinlarni gidratlash (133-bet).

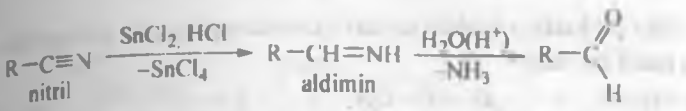
4 Oksosintez. Texnikada aldegidlar CO va H_2 ni alkenlarga to'g'ridan-to'g'ri biriktirish (oksosintez) bilan olinadi. Reaksiya 100-200°C va 150-250 atm bosimda kobalt yoki nikel katalizatorlari (masalan, Co+ ThO_2+MgO) ishtirokida olib boriladi. Bu usul bilan etilendan propion aldegid, etilen gomologlaridan esa normal va izotuzilishli aldegidlarning aralashmasi hosil bo'ladi:



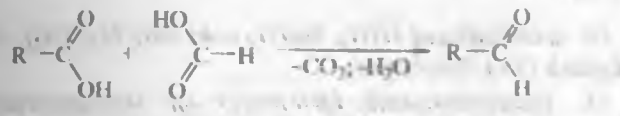
5. Xlorangidridlarni qaytarish. Karbon kislotalarni aldegidlargacha to'g'ridan-to'g'ri qaytarish qiyin. Shuning uchun ham ularning xlorangidridlarini palladiy ishtirokida qaytarib aldegidlar olinadi (Rozenmund reaksiyasi, 1918-yil):



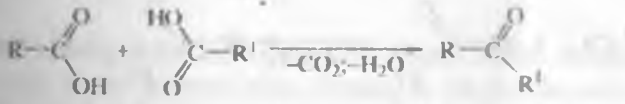
6. Nitrillarni qaytarish. Nitrillarni xlorid kislotada $SnCl_2$ bilan qaytarib ham aldegidlar olinadi. Oraliq mahsulot sifatida aldiminlar hosil bo'ladi (Stefen bo'yicha qaytarish. 1925-yil):



7. Chumoli kislota bilan boshqa karbon kislota bug'i aralashmasi 300-330^{0}C da katalizator (MnO_2, ThO_2, TiO_2) ustidan o'tkazilganda, aldegidlar hosil bo'ladi:

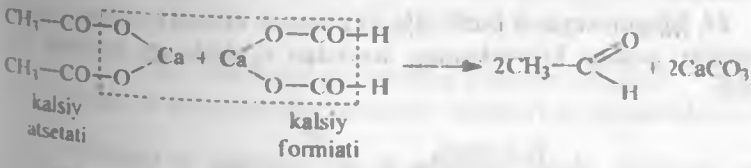


Chumoli kislotadan boshqa karbon kislotalar reaksiyaga kiritilsa, ketonlar hosil bo'ladi:

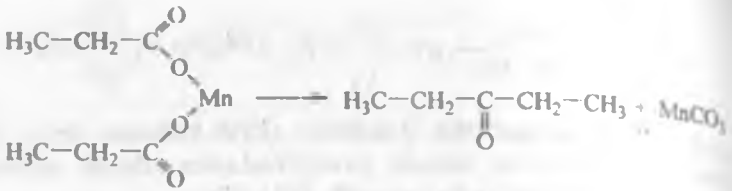


8. Geminal digalogenli birikmalarni gidrolizlash (201-bet).

9. Karbon kislotalarning kalsiy, bariy, marganets yoki toriyli tuzlarini piroliz qilish. Masalan, chumoli va sirka kislota tuzlari aralashmasining pirolizi natijasida sirka aldegid hosil bo'ladi:

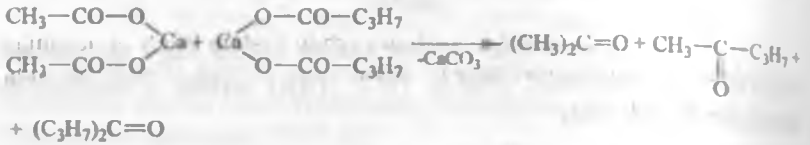


Molekulasida bir xil radikal tutgan oddiy yoki simmetrik ketonlarni olish uchun bir xil karbon kislota tuzi piroliz qilinadi.



marganets propionati

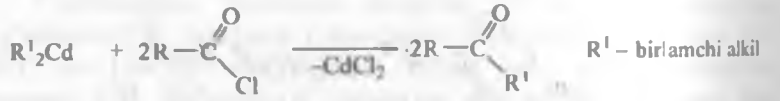
Ikki xil karbon kislota tuzlari aralashmasi piroliz qilinganda uch xil keton hosil bo'ladi:



$+ (C_3H_7)_2C{=}O$

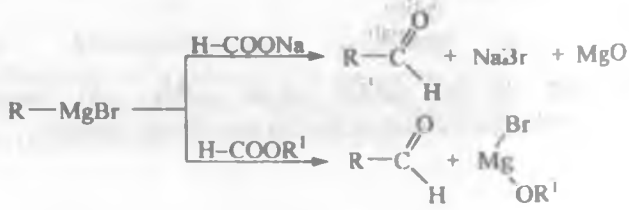
10. α-Glikollarni HIO_4, $NaIO_4$ yoki $Pb(CH_3COO)_4$ bilan oksidlab parchalash (239-240-betlar).

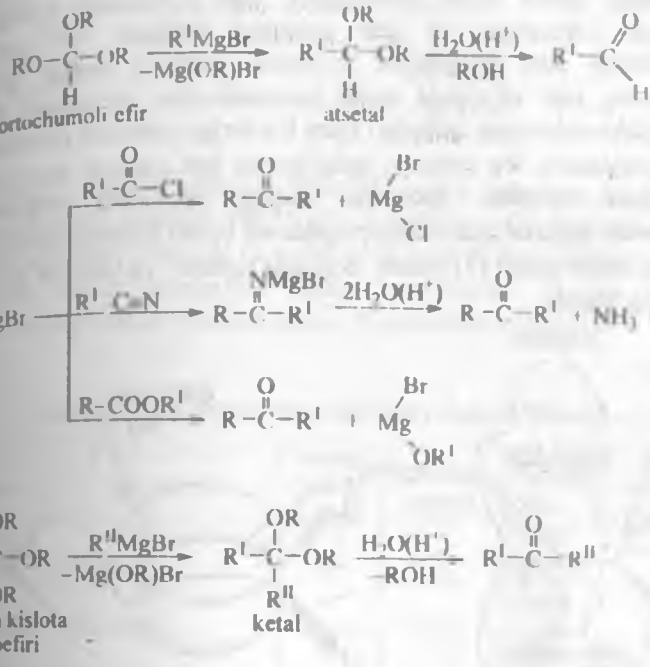
11. Elementorganik birikmalar va xlorangidridlardan olish. Ketonlarni kadmiyorganik birikmalar va xlorangidridlardan olish mumkin:



Birlamchi alkil guruhini tutgan barqaror kadmiyorganik birikmalarning reaksiyaga kirishish qobiliyati unchalik kuchli bo'lmaganligidan, ular hosil bo'lgan ketonlar bilan reaksiyaga kirishmaydi. Shuning uchun bu usul ketonlar sintezida keng qo'llaniladi.

12. Magniyorganik birikmalarga chumoli kislota hosilalari ta'sirida aldegidlar, boshqa kislotalarning hosilalari ta'sirida esa ketonlar hosil bo'ladi:





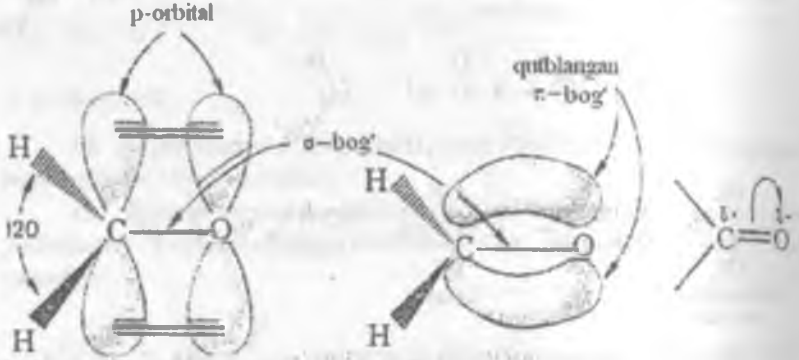
13. Sirka aldegidi hozirgi kunda GFR firmasi ishlab chiqqan juda arzon va oddiy Vaker jarayoni bilan olinmoqda. Bu usulda palladiy(II) va mis(II) xloridlarining xlorid kislotadagi eritmasi muhitida etilen kislorod bilan oksidlanadi:

$$2H_2C{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow[125^0C;\ 10\ atm]{PdCl_2;\ CuCl_2;\ HCl;\ H_2O} 2H_3C{-}C(=O){-}H$$

11.3. Karbonil guruhining elektron tuzilishi
Aldegid va ketonlarning fizikaviy xossalari va spektral tavsifi

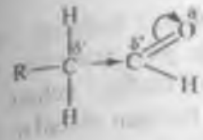
Aldegid va ketonlarning xossalarini yaxshi tushunish uchun dastlab karbonil guruhining elektron tuzilishini ko'rib chiqamiz. Karbonil guruhining uglerodi uchta boshqa atom bilan σ-bog'lar orqali bog'langan. Bu uchta σ-bog'ni hosil qilish uchun uglerod o'zining uchta valent elektronini uchtasini (bitta s- va ikkita p-elektron) sarflaydi. Kislorod karbonil guruh uglerodi va bu uglerod bilan bevosita

bog'langan ikkita atom, shuningdek, ular o'rtasidagi σ-bog'lar bir tekislikda joylashgan va ular orasidagi burchak 120^0 ga yaqin. Uglerodning sarf bo'lmagan to'rtinchi elektron buluti gorizontal tekislikning usti va ostiga qarab perpendikulyar yo'nalgan. Kislorod atomi elektronlarining bulutlari ham bir-biriga nisbatan perpendikulyar holda joylashadi. Bu elektron bulutlaridan biri uglerod atomi bilan σ-bog' hosil qilishda, ikkinchisi oldingi tekislikka perpendikulyar yo'nalishda uglerod atomining p-elektroni buluti bilan bir-birini qoplab, π-bog'ni hosil qiladi (31-rasm). Natijada uglerod va kislorod qo'sh bog' bilan bog'lanadi:



31-rasm. Chumoli aldegid molekulasining elektron tuzilishi

Kislorod atomi elektronni kuchli tortadi va o'zining atrofida elektron bulut zichligini oshiradi, uglerod atomida esa zichlik kamayadi. Natijada kislorod qisman manfiy va uglerod qisman musbat zaryadlanadi. Demak, aldegid va ketonlardagi uglerod bilan kislorod o'rtasidagi bog' kuchli qutblangandir. Karbonil guruhning qutblanganligi molekuladagi qo'shni C-C va C-H bog'lariga ham ta'sir qiladi. Karbonil guruh qo'shni uglerod atomi bilan bog'langan vodorod atomlari (α-vodorod atomlari)ning kimyoviy faolligini oshiradi. Chunki qo'shni C–H bog'lar elektron bulutlari zichligining karbonil guruh tomoniga qarab siljishi natijasida karbonil uglerodi bilan unga qo'shni uglerod o'rtasidagi bog' 0,008 nm ga qisqaradi. C–H bog'lar esa zaiflashib, α-vodorodlarning almashinishini osonlashtiradi:





Chumoli aldegid odatdagi sharoitda o'tkir hidli gaz, gomologik qatorning keyingi vakillari o'tkir hidli suyuqliklar, yuqori aldegidlar esa qattiq birikmalardir. Atseton va uning o'rta gomologlari o'ziga xos hidli suyuqliklar, yuqori ketonlar esa qattiq moddalardir. Ayrim aldegid va ketonlarning fizikaviy doimiyliklari 15-jadvalda keltirilgan.

15-jadval

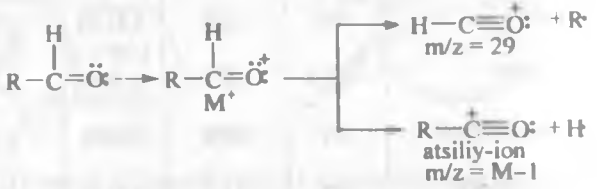
Aldegid va ketonlarning fizikaviy doimiyliklari

Birikma	Formulasi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, d_4^{20} g/sm³	Dipol momenti, (20°C da benzolda)
Chumoli aldegid	H–CHO	-92	-21	0,8150 (-20°C)	2,27
Sirka aldegid	CH_3–CHO	-123,5	20,2	0,7800	2,49
Propion aldegid	CH_3–CH_2–CHO	-81	48,8	0,8070	2,54
n-Moy aldegid	n-C_3H_7–CHO	-99	74,7	0,8170	2,57
n-Valerian aldegid	n C_4H_9 – CHO	-91,5	103,4	0,8100	2,57
Palmitin aldegid	$C_{15}H_{31}$ - CHO	34	200-202 (38,6kPa)	–	–
Stearin aldegidi	$C_{17}H_{35}$–CHO	55	261 (13,3kPa)	0,792	2,72 (18°C da)
Dimetilketon (atseton)	CH_3–CO–CH_3	-95,0	56,5	0,805	2,79 (15°C da)
Etilmetil-keton	CH_3–CO–CH_2–CH_3	-86,4	79,6	0,816 (19°C)	2,72 (15°C da)
Dietilketon	C_2H_5–CO–C_2H_5	-42,0	102,7	–	–
Palmiton	$C_{15}H_{31}$–CO–$C_{15}H_{31}$	82,2	–	–	–
Stearon	$C_{17}H_{35}$–CO–$C_{17}H_{35}$	88,4	–	–	–

Aldegid va ketonlarda molekulalararo vodorod bog'lanish yo'qligidan, ular tegishli spirtlarga nisbatan past haroratda qaynaydi. Lekin, dipol-dipolli o'zaro ta'sirlashuvlar borligi uchun, ularning qaynash harorati molekulyar massasi yaqin bo'lgan alkenlar va boshqa uglevodorodlarnikidan birmuncha yuqori bo'ladi.

Aldegid va ketonlarning quyi vakillari suvda yaxshi eriydi. Ularning molekulyar massasi oshishi bilan suvda eruvchanligi kamayib boradi. Barcha aldegid va ketonlar organik erituvchilar (spirt, efir va boshqalar)da yaxshi eriydi.

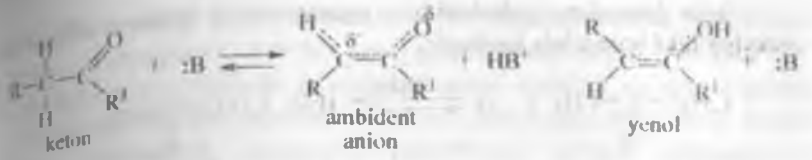
IQ spektrlarda karbonil guruhining valent tebranishlari 1720–1740 sm^{-1} (aldegidlar uchun) va 1700–1725 sm^{-1} (ketonlar uchun), aldegid guruhidagi C–H bog'ning valent tebranishlari esa 2665 va 2880 sm sohalarda kuzatiladi. Aldegid va ketonlarning UB-spektrlarida 280 nm sohada yutilish bo'ladi. PMR-spektrlarda aldegid guruh protoni kuchsiz maydonda δ 9–10 m.h. signal beradi. Mass-spektrlarida aldegid va ketonlar barqaror atsiliy-ionlar hosil bo'lishi bilan parchalanadi:



11.4. Kimyoviy xossalari

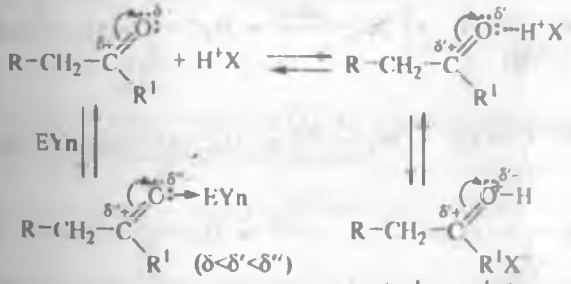
Ketonlar va ayniqsa aldegidlar reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli bo'lgan birikmalardir. Ular uchun birikish, almashinish, polimerlanish, oksidlanish, kondensatlanish va boshqa reaksiyalar xarakterlidir. Harakatchan α-vodorod atomi bo'lmagan, ya'ni yenol hosil qilmaydigan karbonil birikmalar [H–CHO, R_3C–CHO, R_3C–CO–$C(CH_3)_3$] ba'zi reaksiyalari bilan α-vodorod atomi bor aldegid va ketonlardan farq qiladi.

A. Kislotaligi va yenollanishi. α-Vodorod atomlari bor aldegid va ketonlar alkanollardan ham kuchsiz CH–kislotalar (pKa ≈ 16–20) bo'lib, yenollanish qobiliyatigi ega:



Bu keto-yenol tautomer tizimda yenol shaklning miqdori juda kam (10^{-2} – 10^{-6} %). Masalan, xona haroratida atsetonning $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ % gina yenol shaklda bo'ladi. Shunga qaramasdan uning galogenlash, nitrozirlash va boshqa ayrim reaksiyalari yenol shakl hisobiga boradi.

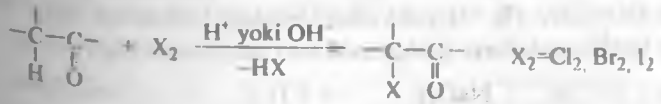
B. Asos xossalari. Karbonil kislorodidagi umumlashmagan elektron jufti hisobidan aldegid va ketonlar juda kuchsiz asos (pK_{BH^+} = 6–8) xossalarini namoyon qiladi. Protonli kislotalar bilan reaksiyaga kirishganda karbonil birikma kislotaning kuchi va konsentratsiyasiga qarab protonni vodorod bog'lanish yoki O–H σ-bog' hosil qilish orqali biriktiradi. Lyuis kislotalari bilan esa donor-akseptor bog' orqali bog'langan birikish mahsuloti hosil bo'ladi:



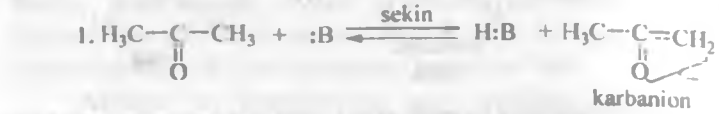
60-80 % li sulfat kislotada protonlangan karbonil birikmaning konsentratsiyasi 0,1-1 %ga yetadi. Hatto vodorod bog'lanishning hosil bo'lishi ham karbonil guruhining kuchsiz nukleofillar bilan reaksiyaga kirishish qobiliyatini oshiradi.

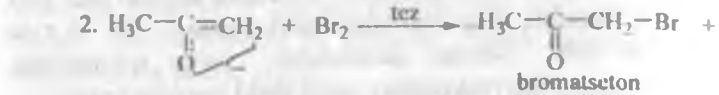
D. α-Uglerod atomida boradigan reaksiyalar

Galogenlash. Galogenlash kislota yoki asos katalizatorligida boradi:

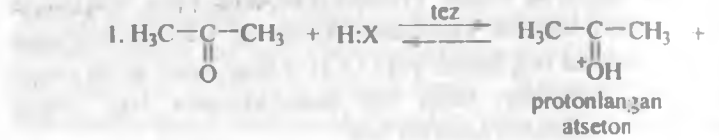


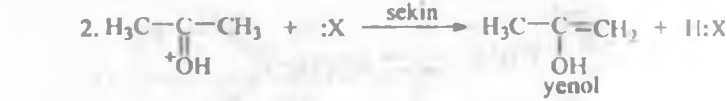
Asos (masalan, gidroksil-ion, atsetat-ion va hokazo) ishtirokida reaksiya ikki bosqichda kechadi:

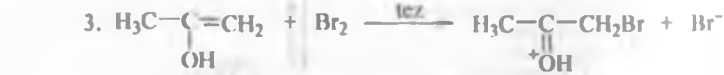


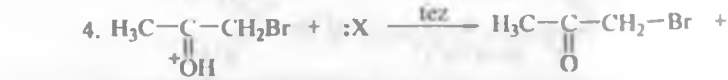


Kislotalar (vodorod ioni) katalizatorligida galogenlash yenol hosil bo'lish bosqichi orqali boradi:

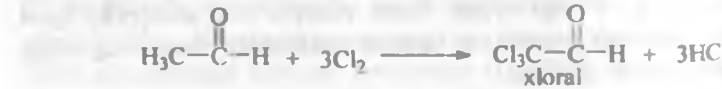


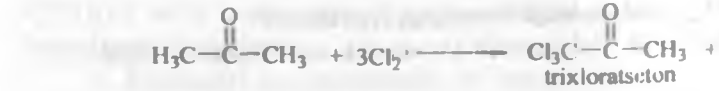




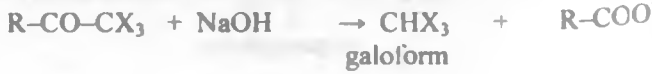


Galogen mo'l olinsa, oksobirikmadagi barcha α-vodorod atomlari galogenga almashinadi:

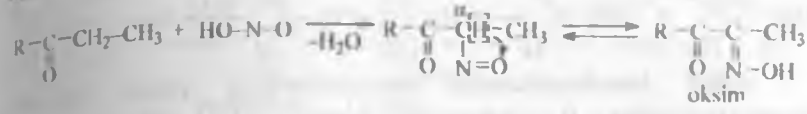




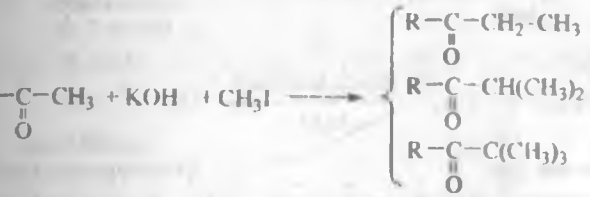
R–CO–CX_3 (R =H yoki alkil) tipidagi birikmalar ishqor ta'sirida beqaror bo'lib, galoform (galogenoform) parchalanishiga uchraydi:



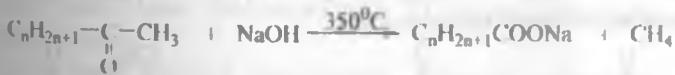
Nitrozirlash. Nitrit kislota ta'sirida oksobirikmaning α-vodorod atomi nitrozoguruh (-N=O) ga almashinadi. Hosil bo'lgan α-nitrozoketondagi ikkinchi α-vodorod atomi karbonil va nitrozoguruh ta'sirida bo'ladi. Shu sababdan u karbonil kislorodiga emas, balki undan ko'ra nukleofilroq (aniqrog'i, protofilroq) bo'lgan nitrozoguruh kislorodiga o'tadi va oksim hosil bo'ladi:



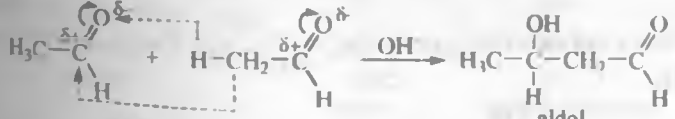
Metillash. Ketonlar aldegidlarga nisbatan ishqorlar ta'siriga barqaror bo'lgani uchun, ularni o'yuvchi kaliy yoki natriy amidi ishtirokida metil iodid bilan metillash mumkin:

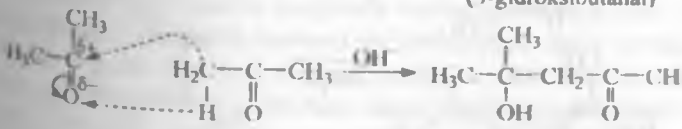


Lekin, quruq ishqor bilan 350^0C da qizdirilganda ketonlar karbon kislota tuzi va uglevodorodga parchalanadi:

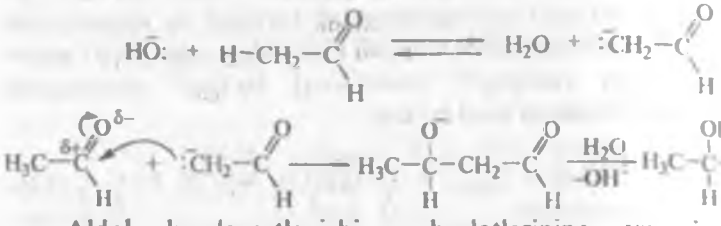


Aldol-kroton kondensatlanishi. Aldegid va ketonlar ishqoriy va kislotali muhitda aldol kondensatlanishga kirishadi:

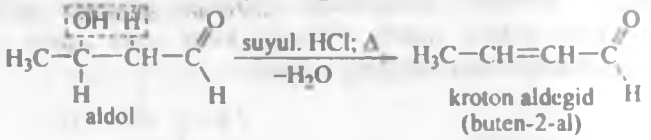


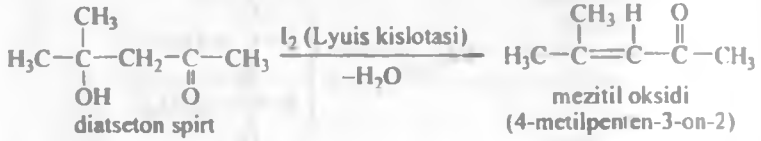


Ishqor katalizatorligida aldolning hosil bo'lish reaksiyasi quyidagi mexanizmda boradi:



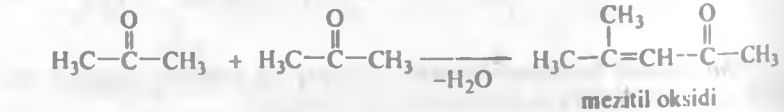
Aldol kondensatlanishi mahsulotlarining yuqori haroratda degitratlanishidan α,β - to'yinmagan oksobirikmalar hosil bo'ladi:

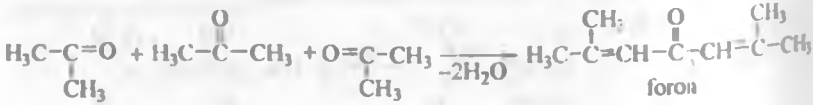


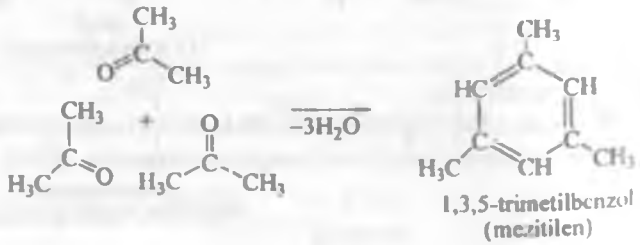


Aldolning olinish reaksiyasi aldol kondensatlanishi, kroton aldegidning hosil bo'lishi esa kroton kondensatlanishi deb yuritiladi.

Turli konsentratsiyadagi sulfat kislota ta'sirida atsetonning kondensatlanishi quyidagicha boradi:

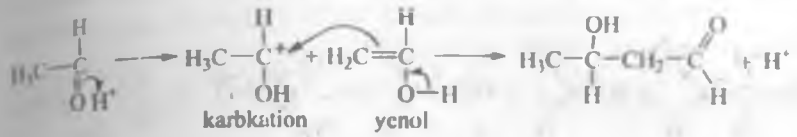




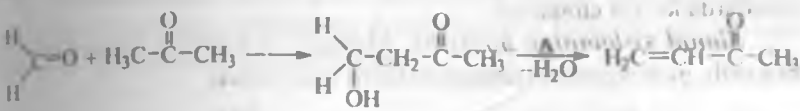


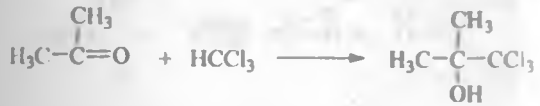
Kislotali katalizda vodorod ioni oksobirikmaning bir molekulasini yenollashtiradi, ikkinchisidan esa karbkationni hosil qiladi:





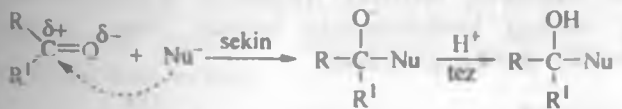
Aldol va kroton kondensatlanishlar turli xil oksobirikmalar, shuningdek oksobirikma bilan R–CH_2–X (X= –NO_2, –CCl_3, >C=O, –SO_2) tipidagi birikmalar orasida ham borishi mumkin:





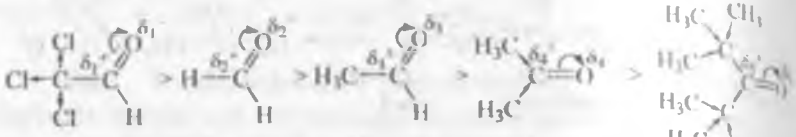
Aldegid va ketonlar faol metilen guruhini tutgan boshqa xil birikmalar bilan ham kondensatlanish (Knyovenagel) reaksiyasiga kirishadi (353-bet).

F. ***Nukleofil birikish reaksiyalari.*** Aldegid va ketonlar uchun nukleofil birikish (A_N) mexanizmida boradigan reaksiyalar xarakterlidir:



Sekin boradigan birinchi bosqichda nukleofil zarracha (Nu⁻) ning karbonil uglerodi (elektrofil markaz) ga birikishidan hosil bo'ladigan anion kuchli asosdir. Shuning uchun u xohlagan, hatto kuchsiz kislota (masalan, suv molekulasi) bilan ham oson reaksiyaga kirishadi. Tez boradigan ikkinchi bosqichda anion reaksiya muhitidan protonni birikt'rib, barqaror birikish mahsulotiga aylanadi. Karbonil uglerodidagi qisman musbat zaryadning qiymati qanchalik katta bo'lsa, unga

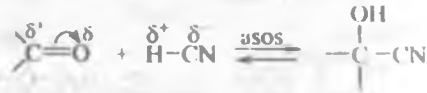
nukleofil shuncha oson hujum qiladi. Elektrondonor o'rinbosarlar karbonil uglerodidagi qisman musbat zaryadni kamayturib, oksobirikmalarning reaksiyaga kirishish qobiliyatini kuchsizlantiradi. Elektronakseptor o'rinbosarlar esa aksincha karbonil uglerodidagi musbat zaryadni oshiradi va oksobirikmalarning reaksiyaga kirishish qobiliyatini kuchaytiradi:



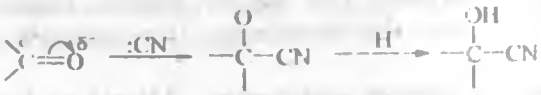
$$\delta_1^+ > \delta_2^+ > \delta_3^+ > \delta_4^+ > \delta_5^+$$

Aldegid va ketonlarning nukleofil birikish reaksiyalarini misollarda ko'rib chiqamiz.

Sianid kislotaning birikishi. Aldegid va ketonlar sianid kislotani biriktirib, gidroksinitril (siangidrin)larni hosil qiladi:

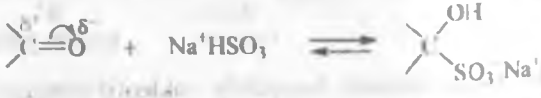


mexanizmi:

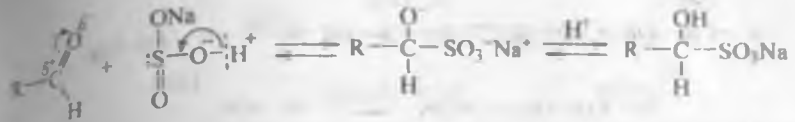


Magniyorganik birikmalarning birikishi (218-bet).

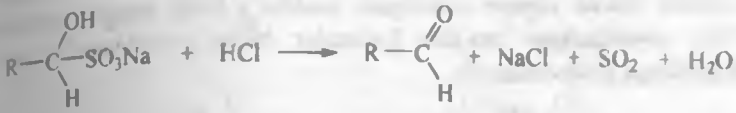
Natriy bisulfitning birikishi. Aldegidlar va metilketonlar natriy bisulfitning suvdagi konsentrlangan eritmasi bilan chayqatilganda bisulfitli hosilalar cho'kmaga tushadi:



Bu reaksiya qaytar bo'lib, muvozanatni o'ngga siljitish, ya'ni olingan aldegid yoki keton bisulfitli hosilaga to'la aylanishi uchun natriy bisulfit eritmasi mo'l miqdorda olinadi. Reaksiya nukleofil zarracha ($:SO_3H^-$)ning karbonil uglerodiga hujumi bilan boshlanadi. So'ngra vodorod ioni hosil bo'lgan anionning kislorodiga ko'chadi.

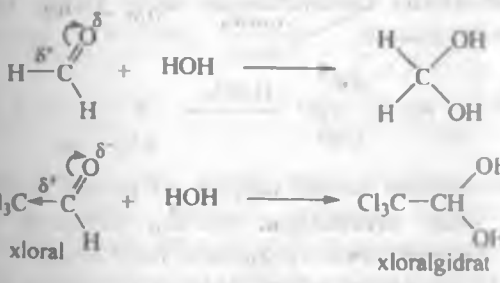


Bisulfitli hosilalarning suvdagi eritmasiga suyultirilgan ma'dan kislotalar yoki soda qo'shib qizdirilganda qaytadan aldegid va ketonlar ajraladi:



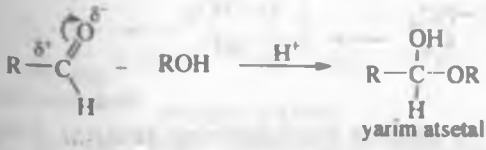
Bisulfitli hosilalar aldegid va ketonlarni aralashmalardan ajratish va tozalashda ishlatiladi.

Gidratlanishi. Faqat juda faol oksobirikmalar (chumoli aldegid, galogen almashingan aldegid va ketonlar) suvni biriktirib, gidratlangan shakllar (gem-diollar) ni hosil qiladi:

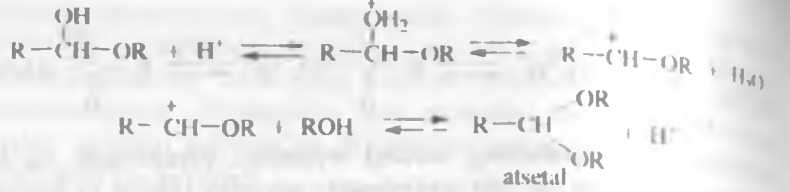


Boshqa aldegidlarning gidratlangan shakllari (gem-diollari) beqaror bo'lganligidan ularni erkin holatda ajratib bo'lmaydi (236-bet).

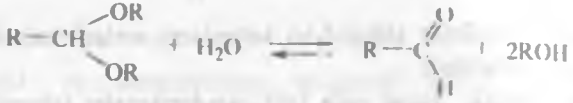
Spirtlarning birikishi. Aldegidlarga spirtlarning birikishidan yarimatsetallar hosil bo'ladi:



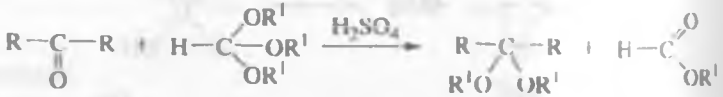
Yarimatsetallar ayni vaqtda ham spirt, ham oddiy efir bo'lib, juda beqarordir. Shuning uchun ularni sof holda ajratib olish qiyin. Ma'dan kislotalar ishtirokida yarimatsetallar spirtlar bilan reaksiyaga kirishib, atsetallarni hosil qiladi:



Atsetallarni yarimatsetallarning oddiy efirlari deb qarash mumkin. Atsetallar suvda yomon eriydigan, xushbo'y hidli, rangsiz suyuqliklar bo'lib, suyultirilgan ma'dan kislotalar bilan qizdirilganda spirt va aldegidlarga gidrolizlanadi:

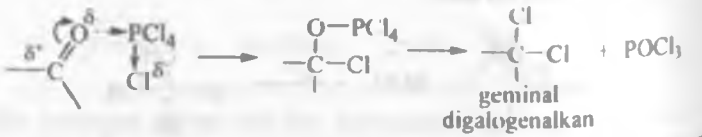


Ketonlarga spirtlarning birikishi (ketallarning hosil bo'lishi) juda qiyin boradi. Shuning uchun ketallar ko'pincha ketonlarga chumoli kislotaning ortoefirini konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida ta'sir ettirish yo'li bilan olinadi:

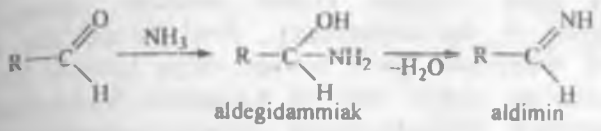


Ketallar atsetallar singari ishqoriy va neytral muhitlarda barqaror moddalardir. Ular suyultirilgan ma'dan kislotalar ta'sirida oson gidrolizlanib, dastlabki keton va spirtlarni hosil qiladi.

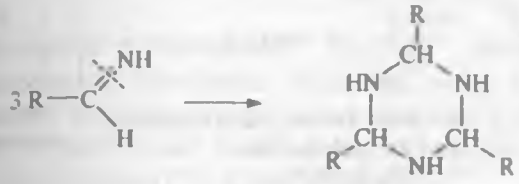
Fosfor(V)-xloridning ta'siri. Aldegid va ketonlar galogenid-ionlar bilan to'g'ridan-to'g'ri reaksiyaga kirishmaydi. PCl_5 ta'sirida esa dastlab karbonil birikma faollashadi, so'ngra xlorid-ion bilan reaksiyaga kirishadi:



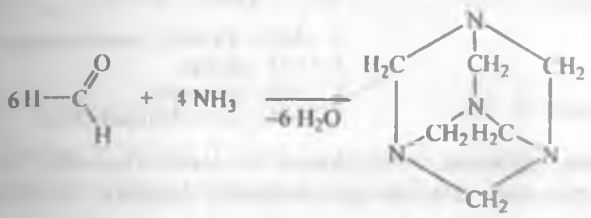
Ammiak va ammiak hosilalarining birikishi. Aldegidlar ammiak ta'sirida aldegidammiak (gidroksiamin)larning hosil bo'lish bosqichi orqali aldiminlarga aylanadi:



Aldiminlarning trimerlanishidan esa geksagidro-1,3,5-triazinlar hosil bo'ladi:

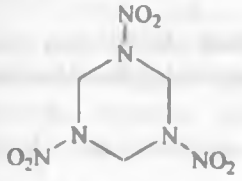


Chumoli aldegid ammiak ta'sirida geksametilentetraamin (urotropin) ga aylanadi (A.M. Butlerov):



Urotropin shirin ta'mli, suvda yaxshi eriydigan, gigroskopik, oq kristall modda. Uning suvdagi eritmasi kislotalar ishtirokida qizdirilganda gidrolizlanib, chumoli aldegid va ammiakni hosil qiladi.

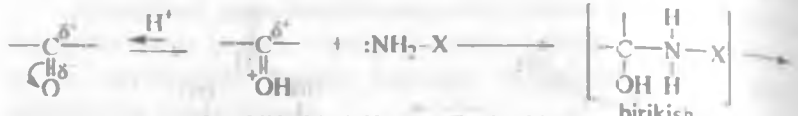
Urotropin tibbiyotda dori sifatida, nitrat kislota bilan oksidlab geksogen (siklonit) portlovchi moddasini olishda ishlatiladi.



geksogen (siklonit)

Ketonlar ammiak bilan aldegidlarga qaraganda juda sekin reaksiyaga kirishadi. Aldegid va ketonlar bilan ammiakning ayrim hosilalari (gidroksilamin, gidrazin, fenilgidrazin, semikarbazid) orasida sodir bo'ladigan reaksiyalar katta ahamiyatga ega. Chunki bu reaksiyalar

natijasida qiyin eriydigan kristall moddalar (oksim, gidrazon, fenilgidrazon va semikarbazonlar) hosil bo'lib, ular aldegid va ketonlarni aniqlashda, ularni boshqa sinfga kiruvchi moddalarning aralashmalaridan ajratib olish va tozalashda foydalaniladi. Odatda oksim, gidrazon, fenilgidrazon va semikarbazonlarning hosil bo'lish reaksiyalari kuchsiz kislotali eritmalarda olib boriladi:



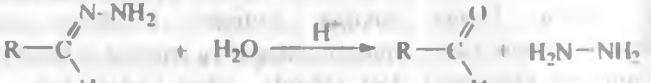
X = NH–CO–NH_2 (semikarbazid)
X = OH (gidroksilamin)
X = NH_2 (gidrazin)
X = NH–C_6H_5 (fenilgidrazin)

birikish mahsuloti



X = NH–CO–NH_2 (semikarbazon)
X = OH (oksim)
X = NH_2 (gidrazon)
X = NH–C_6H_5 (fenilgidrazon)

Oksim, gidrazon, fenilgidrazon va semikarbazonlar kislotalarning suvdagi eritmalari ta'sirida gidrolizlanib, dastlabki birikmalarni hosil qiladi:

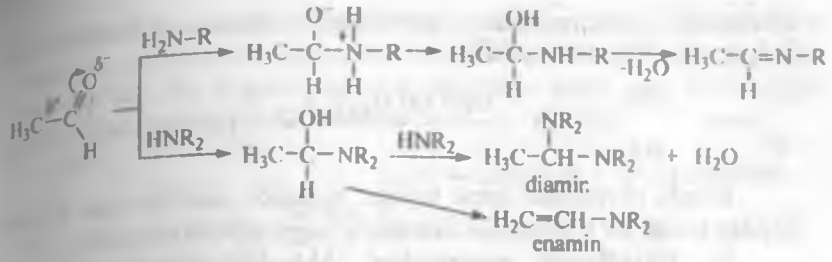


aldegid gidrazoni

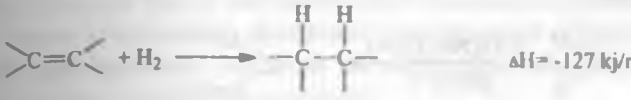
Gidrazin ikki molekula oksobirikma bilan reaksiyaga kirishganda ***azinlar*** (aldazinlar yoki ketazinlar) hosil bo'ladi:

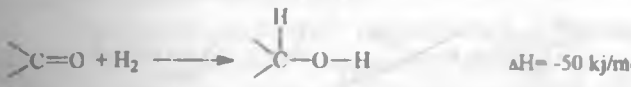


Aldegid va ketonlar birlamchi aminlar ta'sirida azometinlarga, ikkilamchi aminlar ta'sirida esa enamin va diaminlarga (amin mo'l olinganda) aylanadi:

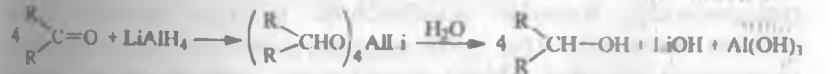


F. Qaytarilish reaksiyalari. Katalitik gidrogenlaganda aldegidlardan birlamchi, ketonlardan ikkilamchi spirtlar hosil bo'ladi (217-bet). Karbonil birikmalarni gidrogenlash alkenlarni gidrogenlashga nisbatan qiyin kechadi. Chunki C=C bog'ga nisbatan C=O bog' qisqa (0,122nm), uning energiyasi (710 kJ/mol) esa kattadir:

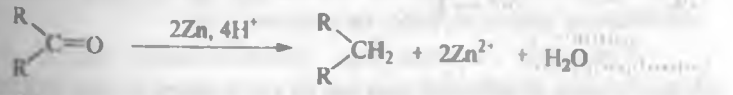




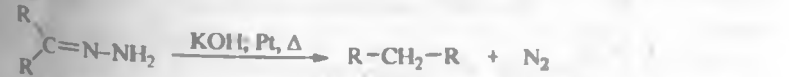
Metallarning gidridlari ($LiAlH_4$) ta'sirida ham aldegid va ketonlar oson va yuqori unum bilan spirtlargacha qaytariladi:



Aldegid va ketonlar rux amalgamasi va konsentrlangan xlorid kislota ta'sirida uglevodorodlarga aylanadi (Klemmensen reaksiyasi, 1913-yil):

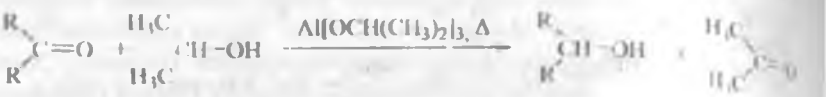


Aldegid va ketonlarni Kijner–Volf usuli bilan ham uglevodorodlargacha qaytarish mumkin. Buning uchun ularning gidrazonlari platina ishtirokida qattiq holatdagi o'yuvchi ishqorlar bilan qizdiriladi:



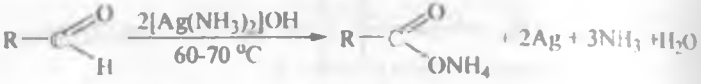
Aldegid va ketonlarni izopropanol eritmasida alyuminiy izopropilat bilan qizdirilganda, ular tegishli ravishda birlamchi va

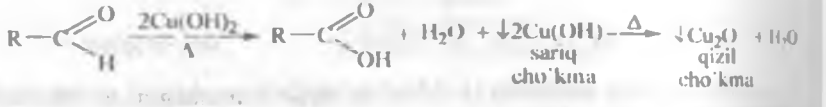
ikkilamchi spirtlargacha qaytariladi (Meerveyn-Pondorf-Verley reaksiyasi, 1925-1926-yillar):



Bunda muvozanat qaror topadi. Reaksion aralashmadan atseton haydab turish yo'li bilan muvozanatni o'ngga siljitish mumkin.

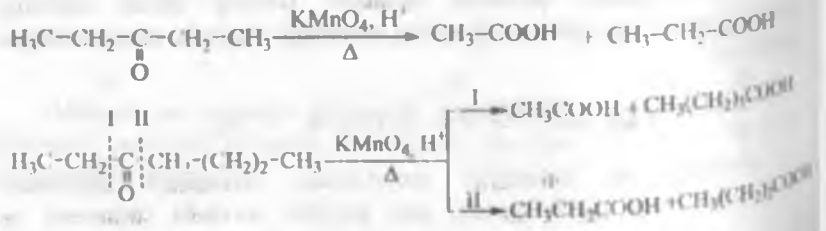
G. ***Oksidlanish reaksiyalari.*** Aldegidlar kumush oksidning ammiakdagi eritmasi (Tollens reagenti) va mis(II)-gidroksid singari kuchsiz oksidlovchilar ta'sirida ham oksidlanish qobiliyatiga ega. Tollens reagenti ta'sirida oksidlanganda, ajralgan kumush probirka devorlarida ko'zguga o'xshash qavatni hosil qiladi ("kumush ko'zgu" reaksiyasi):



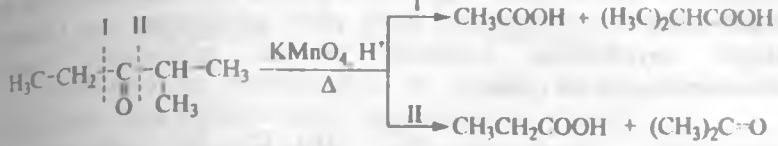


Yuqoridagi bu reaksiyalar aldegidlarga xos bo'lgan sifat reaksiyalaridir. Ketonlar oksidlovchilar ta'siriga, ayniqsa, neytral muhitda chidamlidir. Ular kuchli oksidlovchilar bilan qizdirilgandagina oksidlanishi mumkin. Bunda ketonlarning uglerod zanjiri karbonil guruhining har ikkala tomonidan uzilib, dastlabki ketonlardagiga nisbatan kam sonli uglerod atomlariga ega bo'lgan karbon kislotalar yoki karbon kislota va ketonlar hosil bo'ladi.

Simmetrik ketonlarning oksidlanishidan ikkita, nosimmetrik ketonlarning oksidlanishidan esa to'rtta karbon kislota aralashmasi hosil bo'ladi:

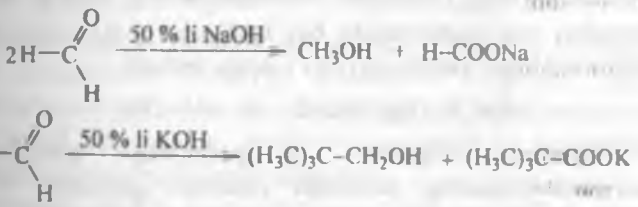


Karbonil guruhiga nisbatan α-holatda uchlamchi uglerod atomi bor ketonning oksidlanishi natijasida uchta karbon kislota va yangi keton hosil bo'ladi. Bu ketonlar reaksiya sharoitiga qarab yana oksidlanishi yoki o'zgarmasdan qolishi mumkin:



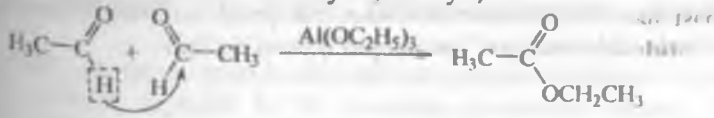
Etilizopropil ketonning oksidlanishida propion kislota va atseton, sirka va izomoy kislotalarga nisbatan ko'p miqdorda hosil bo'ladi. Chunki karbonil bilan bog'langan ikkita uglerod atomidan qaysi birining vodorodi kam bo'lsa, u shunchalik oson oksidlanadi. A.N. Popov va E.E. Vagner ketonlarning oksidlanish reaksiyalarini o'rganish asosida bir qator qonuniyatlarni yaratdilar. Bu qonuniyatlar ularning nomi bilan Popov-Vagner qoidalari deb yuritiladi.

II. ***Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari*** Harakatchan α-vodorodlari yo'q aldegidlar ishqorning suvdagi yoki spirtdagi konsentrlangan eritmasi ta'sirida oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga kirishib, spirt va karbon kislota tuzining ekvimolekulyar aralashmasini hosil qiladi (Kannitssaro reaksiyasi, 1853-yil):



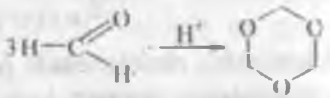
Kannitssaro reaksiyasida aldegidning bir molekulasi spirtgacha qaytariladi, ikkinchi molekulasi esa karbon kislotagacha oksidlanadi.

Aldegidlarga suvsiz muhitda alyuminiy alkogolyat, masalan, $Al(OC_2H_5)_3$ ta'sir ettirilganda shiddatli reaksiya borib, murakkab efirlar hosil bo'ladi (V.I. Tishchenko reaksiyasi,1906-yil):

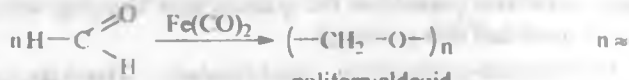


Bu reaksiyada sirka aldegidning qaytarilgan bir molekulasi ikkinchi molekula hisobiga oksidlanadi. Ketonlar bunday reaksiyaga kirishmaydi.

Z. Aldegidlarning siklooligomerlanish va polimerlanish reaksiyalari. Formaldegid oligomer va polimer, boshqa aldegidlar esa halqali trimer va tetramerlarni hosil qilish qobiliyatiga ega. Chunch aldegid suyultirilgan kislotalar ta'sirida trimerlanib, halqali trioksimetilenni hosil qiladi:



Trioksimetilen 63^0C da suyuqlanadigan kristall modda. Quruq gazsimon formaldegid katalizatorlar (masalan, temir karbonili ishtirokida polimerlanib, poliformaldegidga aylanadi:



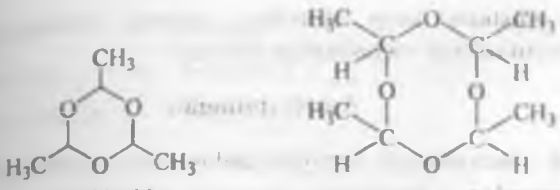
poliformaldegid

Poliformaldegid 185^0C da suyuqlanadigan qattiq modda bo'lib, odatdagi sharoitda hech bir erituvchida erimaydi. U sintetik tolalar va turli buyumlar (quvurlar, mashinalarning detallari va hokazo) tayyorlashda keng ishlatiladi. Formaldegidning suvdagi 40 % li eritmasi (formalin) suv hammomida bug'latilganda yoki uzoq vaqt turganda paraformaldegid (paraform) cho'kmaga tushadi:

$$HO(CH_2O)_nCH_2OH \quad n = 8 - 100$$

Paraform oligomer va polimerlar aralashmasi bo'lib, makromolekulasining uchlarida gidroksil guruhlari bo'ladi. Undan sintezlarda gazsimon formaldegid o'rnida foydalaniladi. Trioksimetilen va paraform suyultirilgan kislotalar ishtirokida qizdirilganda depolimerlanib, formaldegidga aylanadi.

Sirka aldegidning ozroq sulfat yoki xlorid kislota ishtirokida trimerlanishidan $124,5^0$C da qaynaydigan suyuqlik – paraldegid, 0^0C dan past haroratda tetramerlanishidan esa qattiq metaldegid (qattiq yoqilg'i sifatida ishlatiladigan "qattiq spirt") hosil bo'ladi.



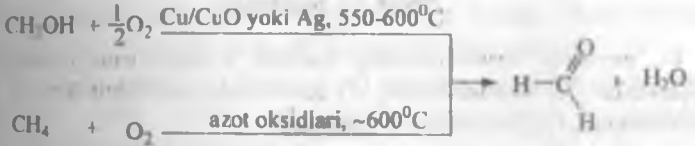
paraldegid metaldegid

Paraldegid va metaldegidni bir tomchi sulfat kislota bilan qizdirganda oson depolimerlanib, sirka aldegidga aylanadi.

Ketonlar oligomerlanish va polimerlanish reaksiyalariga kirishmaydi. Lekin V.A. Kargin atsetonni maxsus sharoitda polimerlab, yuqori molekulali mahsulot olishga muvaffaq bo'lgan.

Muhim vakillari

Chumoli aldegid – suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydigan, o'tkir hidli gaz bo'lib, sanoatda metanolni va metanni havo kislorodi bilan katalitik oksidlab olinadi:



Formaldegid organik sintezda gidroksimetil ($HOCH_2$), xlormetil ($ClCH_2$) va aminometil (R_2NCH_2) guruhlarini kiritishda, fenol-formaldegid, karbamid va boshqa sintetik smolalar, bo'yoq, farmatsevtik preparatlar, sintetik kauchuklar, portlovchi moddalar va hokazolarni ishlab chiqarishda xomashyo sifatida ishlatiladi.

Sirka aldegid 20,8°C da qaynaydigan o'ziga xos hidli, suvda va ko'pgina organik erituvchilarda yaxshi eriydigan rangsiz suyuqlik. U sanoatda etilenni $PdCl_2$ ishtirokida kislorod bilan oksidlash (111-bet), etilenni havo kislorodi bilan katalitik oksidlash va atsetilenni gidratlash (133-bet) bilan olinadi. Sirka aldegid sirka kislota, peroksisirka kislota, butadiyen, pentaeritrit va boshqa muhim birikmalarni olishda qo'llaniladi.

Atseton – suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydigan, o'ziga xos hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib, sanoatda propendan olinadi. U erituvchi sifatida (ayniqsa, nitrotsellyuloza, atsetiltsellyuloza va

atsetilenni eritishda) keng ishlatiladi. Organik sintezda undan kauchuk, izopren, mezitil oksidi va hokazolar olinadi.

Asosiy atamalar

Aldol – ham aldegid, ham gidroksil guruhi bor aldegidospirt.

Metamerlar – bir-biridan karbonil guruhining zanjirdagi holati bilan farq qiladigan izomerlar.

Rozenmund reaksiyasi – karbon kislotalar xlorangidridlarini palladiy ishtirokida qaytarish bilan aldegidlarning olinishi.

Kannitssaro reaksiyasi – α-C-atomi bilan bog'langan vodorod atomi yo'q ikki molekula aldegiddan spirt va karbon kislota tuzining hosil bo'lish reaksiyasi.

Siangidrin – aldegid va ketonga sianid kislotaning birikish mahsuloti (gidroksinitril).

Klemmensen reaksiyasi – amalgamalangan rux va xlorid kislota ta'sirida ketondagi CO-guruhning qaytarilish reaksiyasi.

Savol va mashqlar

1. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing: a) 2-metilpentanal; b) dipropilketon; d) izobutiluchlamchibutilketon; e) 2,3-dimetilbutanal. f) 2,6-dimetil-4-geptanon.

2. $C_5H_{10}O$ tarkibli izomer aldegid va ketonlarning tuzilish formulalarini yozing. Ularni ratsional va sistematik nomenklaturalarga binoan nomlang.

3. Bosh zanjirida beshta uglerod atomi bor $C_7H_{14}O$ tarkibli izomer aldegidlarning tuzilish formulalarini yozing va ularni sistematik nomenklaturaga ko'ra nomlang.

4. a) izomoy aldegid; b) etilmetilketon; d) trimetilsirka aldegid; e) 3,4-dimetil-2-pentanonni olish uchun qaysi spirtlarni katalitik degidrogenlash kerak? Reaksiyalar tenglamalarini yozing va ularning borish sharoitini ko'rsating.

5. a) 1-butenga; b) 1-pentenga; d) 1-geptenga CO va H_2 to'g'ridan-to'g'ri birikishi (oksosintez) dan qanday aldegidlar hosil bo'ladi?

6. Kimyoviy aylanishlarni amalga oshiring. Bu reaksiyalarning borish sharoitini ko'rsating:

a) propen → propanal

b) atsetilen → butanon-2

d) moy aldegid → butanon-2

e) izobutilen → izomoy aldegid

7. Kimyoviy aylanishlarni amalga oshiring:

a) Butanon-2 $\xrightarrow{NaHSO_3}$ A $\xrightarrow{HCl;\ [H_2O]}$ B

b) Formaldegid $\xrightarrow{NH_3}$ A $\xrightarrow{HNO_3}$ B

d) Atsetalaldegid $\xrightarrow{Cl_2}$ A $\xrightarrow{H_2O}$ B $\xrightarrow{KOH}$ D

8. a) geksanon-3; b) geptanon-4; d) butilizopropilketonni xromli aralashma bilan oksidlaganda qanday birikmalar hosil bo'ladi?

9. Ketonning oksidlanishidan izomoy va izovalerian kislotalar hamda atseton olindi. Bu ketonning tuzilishini aniqlang.

10. a) propion aldegid; b) etilmetilketonning aldol kondensatlanishi reaksiyalari tenglamalarini yozing. Hosil bo'ladigan mahsulotlarni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang.

11. a) propanal; b) butanal; d) izomoy aldegidga suvsiz muhitda alyuminiy etilat ta'sir ettirilganda boradigan kondensatlanish reaksiyalari tenglamalarini yozing.

12. Atseton va boshqa reagentlardan foydalanib: a) propan; b) izomoy kislota; d) sirka angidridni sintez qiling.

13. C_4H_8O tarkibli modda kumush ko'zgu reaksiyasiga kirishadi, PCl_5 ta'sirida $C_4H_8Cl_2$ tarkibli birikmani, katalizator ishtirokida qaytarilganda esa 1-butanolni hosil qiladi. Dastlabki moddaning tuzilishini aniqlang.

14. Oksidlaganda izomoy va izovalerian kislotalarni hosil qiladigan, $NaHSO_3$ bilan reaksiyaga kirishmaydigan $C_9H_{18}O$ tarkibli ketonning tuzilishini aniqlang.

12-BOB. DIKARBONIL BIRIKMALAR. α, β-TO'YINMAGAN ALDEGID VA KETONLAR. KETENLAR

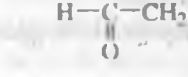
12.1. Dikarbonil birikmalar

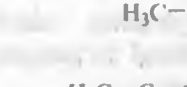
12.1.1. Sinflanishi va nomlanishi

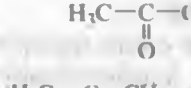
Dikarbonil birikmalar α-, β-, γ- va hokazo dialdegid va diketonlarga bo'linadi. Dialdegid va diketonlar tarixiy va sistematik nomenklaturaga binoan nomlanadi:

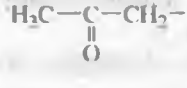

glioksal, etandial (α-dialdegid)


malon aldegid, propandial (β-dialdegid)


qahrabo aldegid, 1,4-butandial (γ-dialdegid)

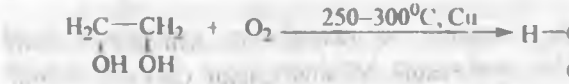

diatsetil, 2,3-butandion (α-diketon)

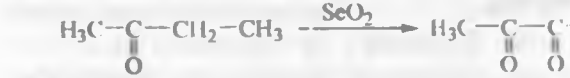

atsetilatseton, 2,4-pentandion (β-diketon)


atsetonilatseton, 2,5-geksandion (γ-diketon)

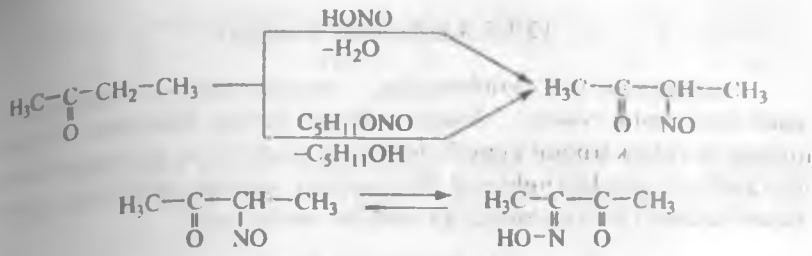
12.1.2. Olinish usullari

1. Etilenglikol va ketonlarni mis katalizatori ishtirokida havo kislorodi yoki selen dioksidi (SeO_2) bilan oksidlash:

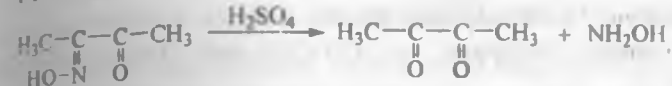




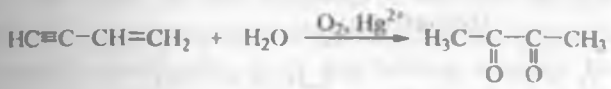
Ketonlarga nitrit kislotasi yoki uning amil efiri bilan ishlov berilganda, dastlab nitrozoketon hosil bo'ladi, so'ngra u diatsetil monooksimiga izomerlanadi:



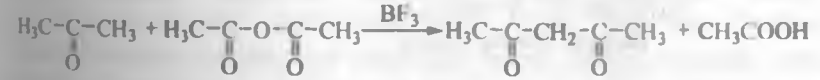
Hosil bo'lgan monooksim suyultirilgan sulfat kislota bilan qaynatilganda diatsetil va gidroksilaminga aylanadi:



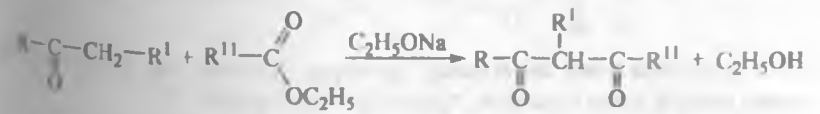
3. Vinilatsetilenni gidratlash va oksidlash:



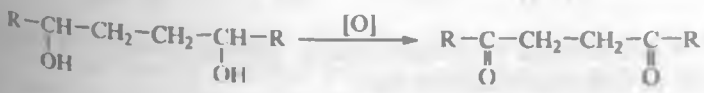
4. β-Dikarbonil birikmalarni olish uchun ketonlar Lyuis kislotalari (BF_3, $AlCl_3$) ishtirokida karbon kislotalar angidridlari yoki galogenangidridlari bilan atsillanadi:



5. Ketonlarga murakkab efirlarning ta'siri (Klyayzen kondensatsiyasi). Bu reaksiya suvsiz (absolyut) etil spirti muhitida natriy metali ta'sirida amalga oshiriladi:

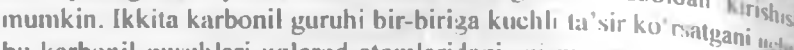


6. γ-dikarbonil birikmalar 1,4-diollarni oksidlash yoki boshqa maxsus usullar bilan olinadi:



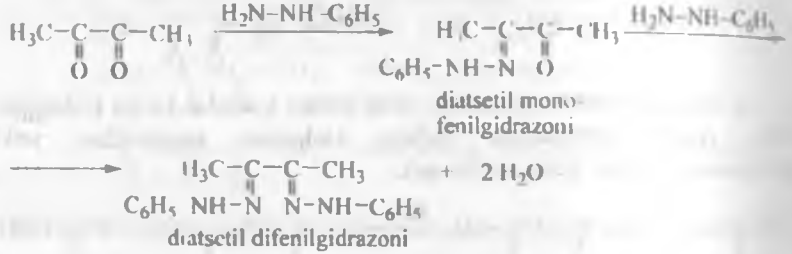
12.1.3. Kimyoviy xossalari

α-Dialdegid va α-diketonlar monokarbonil birikmalarga xos reaksiyalarga bir yoki ikkala karbonil guruhi hisobidan kirishishi mumkin. Ikkita karbonil guruhi bir-biriga kuchli ta'sir ko'rsatgani uchun bu karbonil guruhlari uglerod atomlaridagi qisman zaryadning qiymati monokarbonil birikmalarinikiga nisbatan ancha katta:

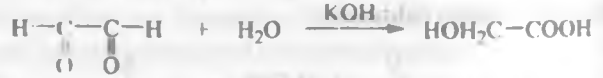


α-Dikarbonil birikmalarning bunday elektron tuzilishi natijasida ular sariq rangga bo'yalgan va -CO-CO-guruhi kuchli xromofor hisoblanadi.

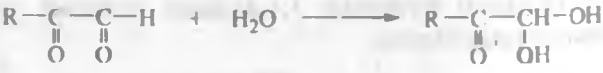
1. Fenilgidrazin ta'siri:



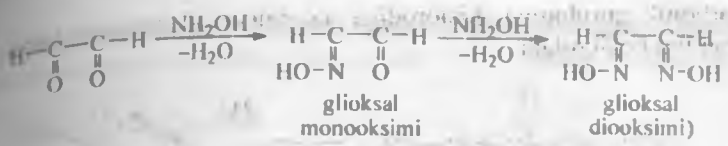
2. Konsentrlangan ishqor ta'sirida glioksal gidroksisirka (glikol) kislotani hosil qiladi (Kannitssaro reaksiyasi):



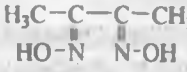
3. α-Dikarbonil birikmalar, ayniqsa, glioksal va ketoaldegidlar suvni osonlik bilan biriktirib "gidratlar" hosil qiladi:



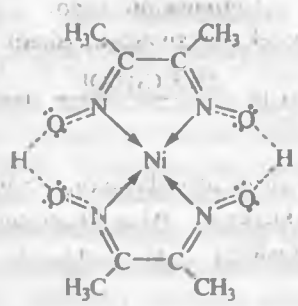
4. α-Dialdegid va α-diketonlarga gidroksilamin ta'sir ettirilganda mono- va dioksimlar hosil bo'ladi:



Dioksimlar orasida diatsetilning gidroksilamin bilan reaksiyaga kirishib, hosil qilgan dioksimi (dimetilglioksim) muhim ahamiyatga ega.

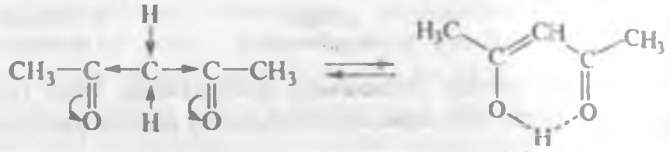


Bu birikma Chugayev reaktivi nomi bilan ataladigan juda muhim analitik reagentdir. Dimetilglioksim nikel ioni bilan qizil rangli kristall cho'kma hosil qiladi. Bu ichki kompleks birikma juda barqaror va xelat tuzilishga ega. Uning molekulasidagi to'rtta Ni–N bog'larining uzunligi o'zaro tengdir, shuningdek, N–O bog'larining uzunligi ham bir xil qiymatga ega. Ni^{2+} ioni bilan kompleks birikma hosil qilganda dimetilglioksim monoanion shaklida reaksiyaga kirishadi. Kislorod atomi bilan qo'shni molekula gidroksil guruhi o'zaro vodorod bog'lari hosil qilishi natijasida tutashish tizimi vujudga keladi. Rentgenostrukturaviy tahlil natijalariga ko'ra, kompleks birikma molekulasidagi p,π-tutashish natijasida yagona psevdoaromatik tizim hosil bo'ladi:



β-Dikarbonil birikmalar (masalan, 2,4-pentandion) molekulasida ikkita karbonil guruhi orasidagi metilen uglerodining vodorod atomlari juda harakatchan (pKa = 25). Bu vodorodlardan biri proton holida

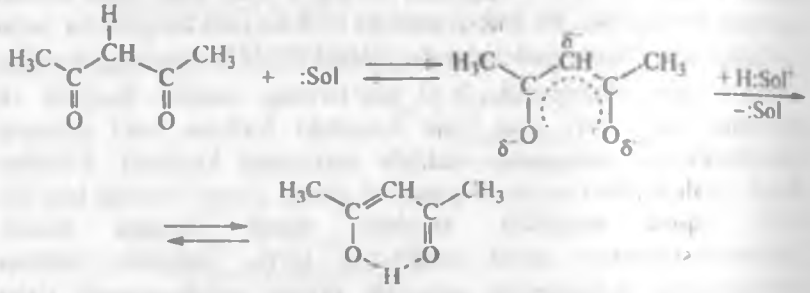
karbonil guruhining kislorodiga ko'chib, 2,4-pentandionning yenol shaklini hosil qiladi:



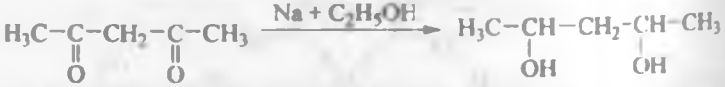
diketon shakli (20%) yenol shakli (80%)

Bu jarayon keto-yenol tautomeriyasi deyiladi. Ichki molekulyar vodorod bog'lanish hisobiga mustahkam olti a'zoli halqa hosil bo'lishi tufayli 2,4-pentandionning yenol shakli barqarorlashadi.

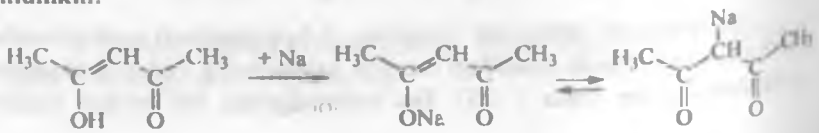
Atsetilatsetonning keton-shakli CH-kislota hisoblansa, yenol shakli OH-kislotadir:



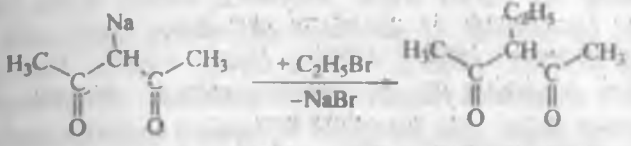
β-dikarbonil birikmalarning bu xossasi ko'pgina reaksiyalarda namoyon bo'ladi. Atsetilatseton faol vodorod atomlari bilan qaytarilganda, diketondek reaksiyaga kirishadi:



Natriy metali ta'sirida atsetilatseton to'yinmagan spirtlardek yenol-shaklida reaksiyaga kirishadi. Atsetilatsetonning natriy yenolyatidagi harakatchan Na^+ kislorod yoki γ-uglerod atomiga ham birikishi mumkin:

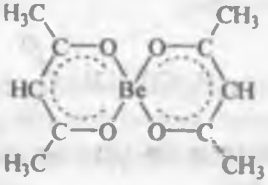


Bu natriyli tuz alkilgalogenidlar ta'sirida atsetilatsetonning alkilalmashingan hosilalariga oson o'tadi:



Reaksiyaning ikkinchi bosqichini amalga oshirib, atsetilatsetonning dialkilalmashingan hosilasini olish mumkin.

Bir qator og'ir metallar (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Co^{3+}, Al^{3+}) ham atsetilatsetou bilan yenolyatlar hosil qiladi, bu birikmalar natriy yenolyatidan farq qilib, xelat tuzilishdagi ichki kompleks birikmalar shaklida bo'ladi. Ular uchuvchan va juda barqaror birikmalar bo'lib, yuqori haroratda ham parchalanmaydi. Masalan, berilliy atsetilatsetonati 108°C da suyuqlanadigan kristall bo'lib, 270°C da parchalanmasdan qaynaydi. U suvda yomon erisa ham, ko'pgina organik erituvchilarda yaxshi eriydi.



Muhim vakillari

Glioksal 50,4°C da qaynaydigan, o'ziga xos hidli, sariq rangli suyuqlik. U suvda yaxshi eriydi va gidrat hosil qiladi. Eritmada asta-sekin polimerlanadi. Glioksal bo'yoqlar olishda, teri va qog'ozga shimdirishda, geterotsiklik birikmalar va boshqa organik moddalar sintezida keng ishlatiladi.

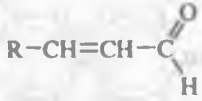
Diatsetil 88°C da qaynaydigan, o'ziga xos hidli, sariq suyuqlik. Ko'pgina tabiiy birikmalar va ularni qayta ishlab olingan mahsulotlar (efir moylari, sariyog', pishloq) tarkibida uchraydi, hamda ularning xushbo'y hidi va yoqimli ta'mini belgilaydi. Margarin, pishloq va krem larning organoleptik (xushbo'y hid va kishi og'ziga yoqimli ta'mga ega bo'lish xossalari) sifatini yaxshilashda keng ishlatiladi.

Atsetilatseton 140,5°C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik bo'lib, suvda 12,5 foizgacha, xloroform, efir, atseton, benzol va karbon kislotalarda esa yaxshi eriydi, sellyuloza atsetati uchun juda yaxshi erituvchi hisoblanadi. U metallarni ekstraksiya usuli bilan ajratishda keng qo'llaniladi. Fe(III), Co(III), U(VI), Cr(III), Mn(II) ionlarini fotometrik aniqlashda reagent sifatida ishlatiladi. Atsetilatsetonning bu usulda hosil qilgan xelat kompleks birikmalari qaytarish usuli bilan o'ta toza metallarni ajratib olish uchun ishlatiladi. Bir qator metallar (Fe, Co, Ni, Cr) ning ionlari bilan hosil qilgan xelat tuzilishli kompleks birikmalari turli sintezlarda katalizator sifatida ishlatiladi.

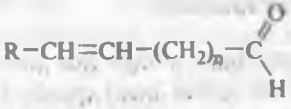
12.2. To'yinmagan aldegid va ketonlar

12.2.1. Nomlanishi va izomeriyasi

To'yinmagan aldegid va ketonlarda karbonil guruhi to'yinmagan radikallar bilan bog'langan. α, β-To'yinmagan aldegid va ketonlarda karbonil guruhi qo'sh bog' tutgan uglerod bilan bevosita bog'langan bo'ladi:

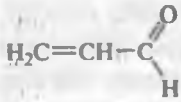


Qo'sh bog' karbonildan bir yoki bir nechta metilen guruhi bilan ajratilgan vakillari ham bor:

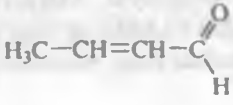


n= 1,2,3 va hokazo.

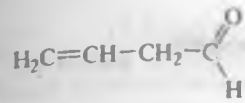
To'yinmagan aldegid va ketonlar tarixiy va sistematik nomenklaturalarga binoan nomlanadi:



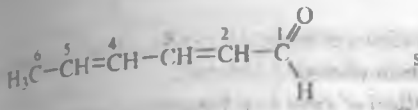
akrolein, propenal, akril aldegidi



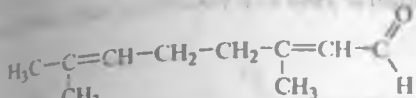
kroton aldegidi, 2-butenal



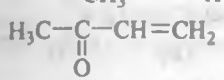
vinilsirka aldegidi, 3-butenal



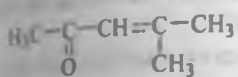
sorbin aldegidi, 2,4-geksadiyenal



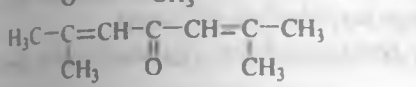
sitral, 3,7-dimetiloktadiyen-2,6-al



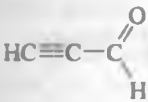
metilvinilketon, 2-butenon



mezitil oksidi, 4-metilpenten-3-on-2



foron, 2,6-dimetilgeptadiyen-2,5-on-4

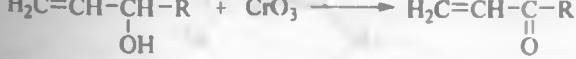


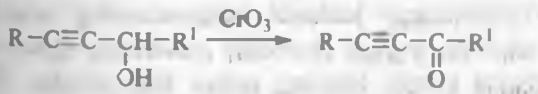
propargil aldegidi, propinal

To'yinmagan aldegid va ketonlarning tuzilish izomeriyasi, uglerod skeletining tuzilishi va qo'sh bog'larning holatiga bog'liq. Molekula tarkibidagi qo'sh bog'lar karbonilga nisbatan va bir-biriga nisbatan turli holatlarni egallashi mumkin.

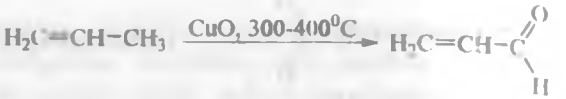
12.2.2. Olinish usullari

1. Oksidlash reaksiyalari. Alkenol va alkinollarni qo'sh bog' yoki uch bog'ga ta'sir etmaydigan oksidlovchilar bilan oksidlash:



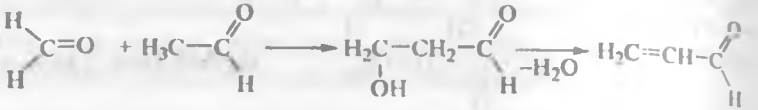


Propilenni maxsus katalizator ishtirokida va yuqori haroratda oksidlaganda akrolein hosil bo'ladi:



2. Glitserinni suv tortib oluvchi vositalar ($KHSO_4$, H_2SO_4, H_3PO_4) ishtirokida qizdirganda ham akrolein olinadi (244-bet).

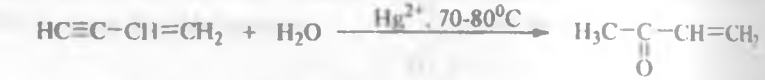
3. Chumoli va sirka aldegidlari o'zaro kondensatlanganda akrolein hosil bo'ladi.



Ikki molekula sirka aldegidining aldol-kroton kondensatlanishi natijasida 2-butenal hosil bo'ladi (271-273-betlar).

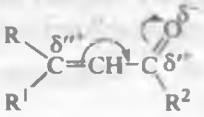
Chumoli aldegidi bilan atseton kuchsiz ishqoriy muhitda (pH=8,5) kondensatlanishidan metilvinilketon hosil bo'ladi (273-bet).

Metilvinilketonni Kucherov reaksiyasi bilan vinilatsetilendan ham olish mumkin:



12.2.3. To'yinmagan karbonil birikmalarning elektron tuzilishi

α, β-To'yinmagan karbonil birikmalar qutblangan tutashish tizimga ega. Karbonil guruhining kuchli –I- va –M-effektlari ta'sirida molekulaning qo'sh bog'i qutblanadi va katta dipol momentiga ega bo'ladi. Akroleinning π,π-tutashish tizimi 1,3-butadiyenni eslatadi. U 1,2- va 1,4-birikish reaksiyalariga kirishadi.



α,β-To'yinmagan karbonil birikmalarning molekulasida ikkita elektrofil reaksion markaz (karbonil guruhining uglerodi va β-uglerod atomi) vujudga keladi. Shuning uchun ham ulardan ikki xil reaksiya mahsuloti olinishi mumkin va bu reaksiyalar organik sintezda keng qo'llaniladi.

12.2.4. Kimyoviy xossalari

To'yinmagan karbonil birikmalar >C=O guruhi va >C=C< bog'iga xos reaksiyalarga kirishadi.

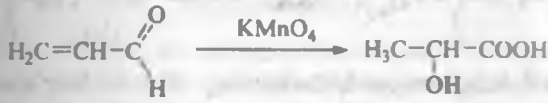
1. Vodorod ta'sirida ularning har ikkala qo'sh bog'i ham qaytariladi:



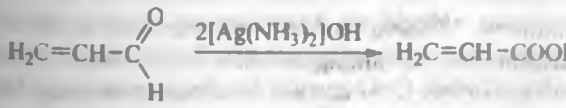
Sekin qaytarib, oraliq mahsulot – allil spirtni ham ajratib olish mumkin:



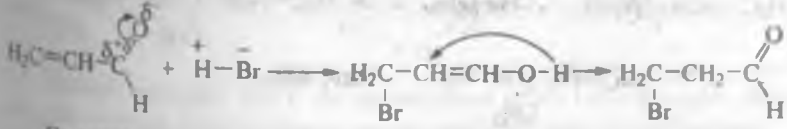
2. To'yinmagan aldegidlar $KMnO_4$ eritmasi ta'sirida oksidlanib gidroksikislotalarni hosil qiladi:



Kumush oksidning ammiakdagi eritmasi ta'sir ettirilganda, faqat karbonil guruhi selektiv oksidlanadi:

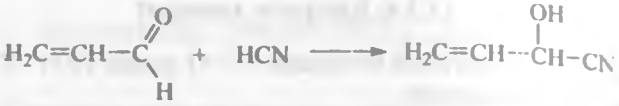


3. Vodorod bromidning birikishi Markovnikov qoidasiga qarshi boradi:



Beqaror yenol shakli barqaror birikma (3-brompropanal)ga izomerlanadi.

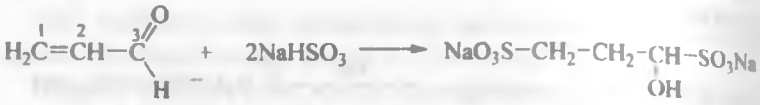
Sianid kislotasi akroleinning C=O guruhiga birikadi.



Akroleindan farqli ravishda metilvinilketon sianid kislotasini faqat C=C qo‘sh bog‘iga biriktiradi:



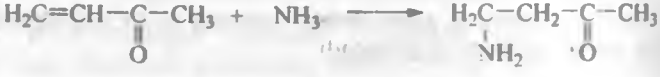
Natriy gidrosulfiti akroleinning >C = C< va >C = O bog‘lariga birikadi:



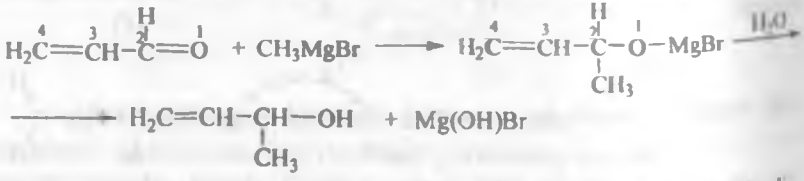
Suvning birikishi Markovnikov qoidasiga qarshi ravishda osonlik bilan amalga oshadi:



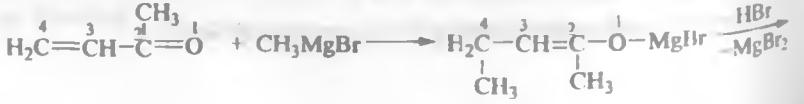
Ammiak to‘yinmagan ketonlarning >C = C< bog‘iga birikadi:



To‘yinmagan aldegid va ketonlarning magniyorganik birikmalar bilan reaksiyalari ikki xil amalga oshadi. To‘yinmagan aldegidlar xuddi to‘yingan aldegidlardek C=O-guruhi hisobiga reaksiyaga kirishadi (1,2-birikish):

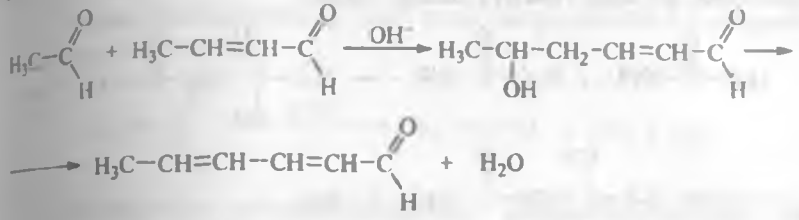


To‘yinmagan ketonlardan 1,4-birikish mahsulotlari hosil bo‘ladi





Karbonil o'zidan qo'sh bog' orqali ajratilgan CH_3-guruhi vodorod atomlarining reaksiyaga kirishish qobiliyatini ham faollashtira oladi. Masalan, kroton aldegidi tarkibidagi metil guruhi ham sirka aldegididek boshqa aldegid molekulasi bilan kondensatlanish reaksiyasiga kirishadi:

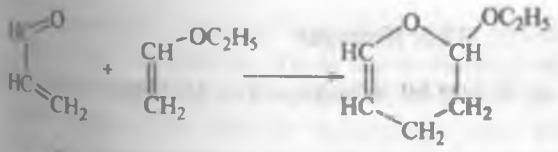


Karbonil guruhi elektron effektining qo'sh bog' orqali beriladigan bunday bilvosita ta'siriga ***vinilogiya hodisasi*** deyiladi.

Muhim vakillari

Akrolein 52,5°C da qaynaydigan rangsiz, o'tkir hidli ko'zni yoshlantiruvchi (lakrimator) suyuqlik. Suvda va organik erituvchilarda eriydi. Allil spirti, glitserin, metionin olish uchun xomashyo sifatida ishlatiladi. U yuqori mustahkamlikka ega plastmassalar ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi. Pentaeritrit bilan kondensatlanib oddiy shishaga o'xshagan polimer material hosil qiladi.

Akrolein diyen sintezlarida faqatgina faol diyenofil bo'lmasdan diyen sifatida ham qatnashadi:



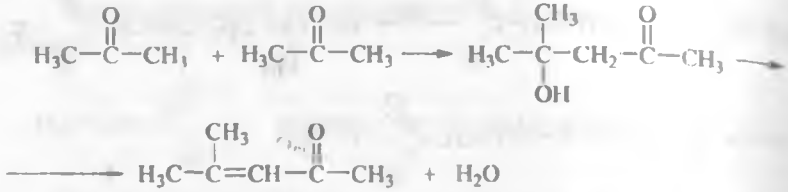
Kroton aldegidi 105°C da qaynaydigan o'tkir hidli suyuqlik. Moy aldegidi, butanol, moy kislota va malein angidridi sintezida ishlatiladi.

Surai 228°C da qaynaydigan limon hidini eslatuvchi, sariq moysimon suyuqlik, tarkibida ikkita qo'sh bog' tutgan to'yinmagan aldegid. U asosan efir moylari tarkibida uchrab, xushbo'y modda

sifatida, shuningdek, A vitamini va boshqa moddalar sintezida ishlatiladi.

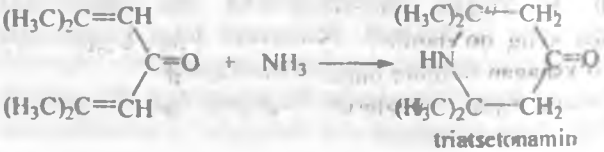
Metilvinilketon 81°C da qaynaydigan suyuqlik. Suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Osonlik bilan polimerlanib, shishasimon shaffof massaga aylanadi.

Mezitil oksidi 128°C da qaynaydigan rangsiz o'tkir hidli suyuqlik, asosan atsetondan olinadi. Atseton vodorod xloridiga to'yintirilib, uzoq qoldirilsa, quyidagi reaksiya amalga oshadi:



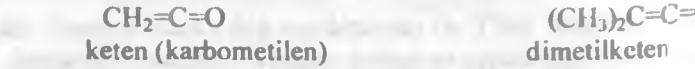
Mezitil oksidi ayrim polimerlarning erituvchisi va organik sintezlar uchun dastlabki modda sifatida qo'llaniladi.

Foron mezitil oksid olish jarayonida uch molekula atseton kondensatlanishidan hosil bo'ladi (272-bet). Foron ammiak bilan reaksiyaga kirishib, katta amaliy ahamiyatga ega geterotsiklik birikma – triatsetometanni hosil qiladi, undan asosan dorivor preparatlar tayyorlanadi.

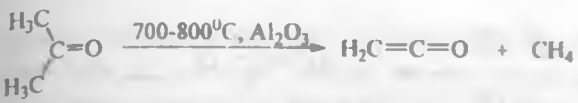


12.3. Ketenlar

Kumulirlangan qo'sh bog'lar tizimiga ega to'yinmagan ketonlarga ***ketenlar*** deyiladi.



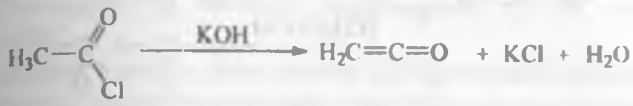
Oddiy ketenlar keton yoki karbon kislotalarini alyuminiy fosfat ishtirokida pirolitik parchalab olinadi. Atseton qizdirilgan alyuminiy oksidi ustidan o'tkazilganda ham keten hosil bo'ladi:



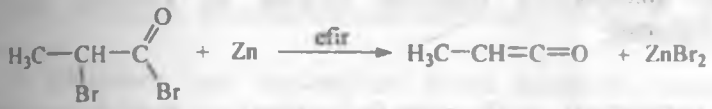
Sanoatda keten sirka kislota bug'ini qizdirilgan alyuminiy fosfati ustidan o'tkazib olinadi:



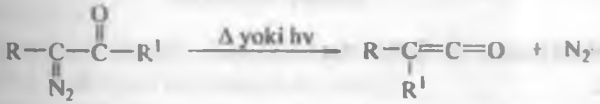
Kislota xlorangidridining bug'i quruq ishqor ustidan o'tkazilganda ham keten hosil bo'ladi:



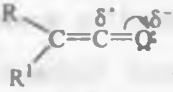
Alkilketenlar α-bromkislotalarning galogenangidridlariga rux kukunini ta'sir ettirib olinadi. Havo kislorodi xalaqit bermasligi uchun reaksiya inert muhitda yoki vakuumda o'tkaziladi:



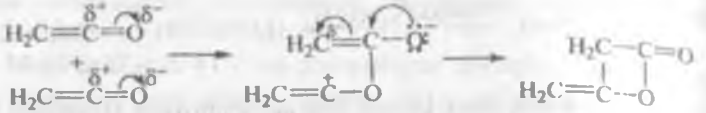
α-Diazoketonlarning termik yoki fotokimyoviy parchalanib, qayta guruhlanish reaksiyasi dialkilketenlar olishning maxsus usuli hisoblanadi:



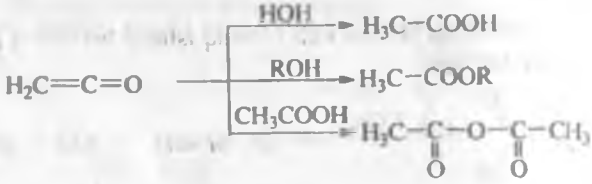
Ketenlar – odatdagi sharoitda beqaror gazsimon yoki sarg'ish tusli, o'tkir hidli suyuqliklar. Keten molekulasidagi uglerod atomlari sp^2- va sp-gibridlangan holatda bo'lgani uchun elektrofil reagent hisoblanadi va nukleofillar bilan birikish reaksiyasiga oson kirishadi. Bulardan eng muhimi dimerlanish va siklobirikish reaksiyalaridir.



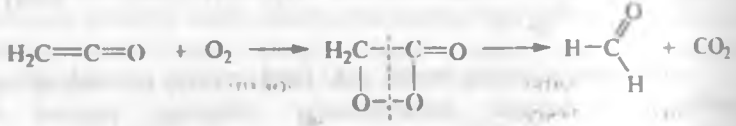
Suyuq holatdagi keten oson dimerlanib diketenga aylanadi:



Bu reaksiya faol qo'sh bog' tutgan ketenning siklobirikish reaksiyasidir. Sanoatda gaz holatdagi keten diketen, sirka kislota va uning murakkab efiri hamda sirka angidridi olishda keng qo'llaniladi:



Yuqorida biz havo kislorodi ketenlarning reaksiyasiga xalaqit beradi degan edik, chunki ketenlar past haroratda ham o'z-o'zidan oksidlanib, beqaror portlovchi peroksidlar hosil qiladi. Bu peroksidlar sekin qizdirilganda karbonilli birikma va karbonat angidridiga parchalanadi:



Asosiy atamalar

Dikarbonil birikma–molekulasida ikkita karbonil guruhi bor birikma.

Klayzen kondensatsiyasi– absolyut etil efiri muhitida keton va murakkab efirlarga natriy metali ta'sir ettirib, diketonlarning olinishi.

Ketoaldegid–molekulasida karbonil va formil guruhi bor birikma.

Keten–kumulirlangan C=C va C=O bog' tutgan birikma.

Dioksin – ikkita =N–OH guruh tutgan birikma.

Savol va mashqlar

1. Quyidagi dikarbonil birikmalarning tuzilish formulalarini yozing: a) glioksal; b) diatsetil; d) 2,4-pentandion; e) qahrabo aldegidi; f) atsetonilatseton.

2. a) akrolein; b) kroton aldegidi; d) metilvinilketon; e) izopropenil-vinilketon kabi to'yinmagan aldegid va ketonlarning tuzilish formulalarini yozing va sistematik nomenklaturaga ko'ra nomlang.

3. a) etandiol; b) sirka aldegidi; d) butanon-2 oksidlanganda qanday birikmalar hosil bo'ladi?

4. Vinilatsetilendan diatsetil sintez qilish reaksiya tenglamasini yozing.

5. Ketonlarning murakkab efirlar bilan o'zaro kondensatlanish reaksiyasi natijasida qanday birikmalar hosil bo'ladi?

6. Dialdegidlar va diketonlar oksidlanganda qanday birikmalar hosil bo'ladi?

7. Glioksal, butadion, atsetilatseton kabi dikarbonil birikmalarning qaysi biri oraliq metallar bilan barqaror xelat birikmalar hosil qiladi?

8. Diatsetil dioksimi (Chugayev reaktivi) va uning Ni(II) ioni bilan hosil qilgan kompleks birikmasi formulalarini yozing.

9. Monokarbonil- va β-dikarbonil birikmalarning keto-yenol tautomeriya hodisasini namoyon qilishda keskin farqi borligini qanday tushuntirasiz.

10. Oshxonada yog' dog'langanda ko'zni achishtirib, tomoqni qiruvchi tutun hosil bo'lishining sababi nimada deb o'ylaysiz? Fikringizni reaksiya tenglamalarini yozib tushuntiring.

11. Ikki molekula sirka aldegidining aldol-kroton kondensatlanishidan qanday birikma hosil bo'ladi? Reaksiya tenglamalarini yozing.

12. Chumoli aldegidi va atsetonning o'zaro aldol-kroton kondensatlanish reaksiyasi tenglamasini yozing.

13. α,β-To'yinmagan karbonil birikmalarning molekulasida reaksiyaga kirishadigan nechta elektrofil markaz bor? Fikringizni elektron formula yordamida bayon qiling.

14. To'yinmagan aldegid va ketonlarning qaysi biri 1,2- va qaysi biri 1,4-birikish reaksiyalariga kirishadi?

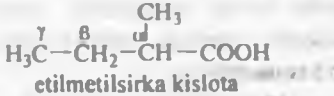
13-BOB. TO'YINGAN MONOKARBON KISLOTALAR

Molekulasida bir yoki bir nechta karboksil **-COOH** guruhini tutgan uglevodorodlarning hosilalariga ***karbon kislotalar*** deyiladi. Karbon kislotalar karboksil guruhi bilan bog'langan uglevodorod radikalining tabiatiga ko'ra to'yingan va to'yinmagan, molekulasidagi karboksil guruhining soniga qarab esa bir, ikki va ko'p asosli bo'ladi. Bir asosli to'yingan karbon kislotalarning umumiy formulasi $C_nH_{2n+1}COOH$.

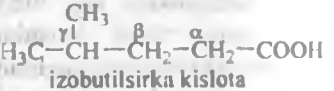
13.1. Nomenklaturasi va izomeriyasi

To'yingan monokarbon kislotalarning tarixiy nomlari (birinchi marta ajratib olingan tabiiy manbaning nomi berilgan) keng qo'llaniladi. Masalan, chumoli kislota qizil chumolidan, sirka kislota sirkadan, *n*-moy kislota sigir moyidan, valerian kislota valerian o'simligining ildizidan, kapron kislota (***kapra - echki***) echki yog'idan ajratib olingan.

Ratsional nomenklaturada monokarbon kislotalar sirka yoki boshqa kislotaning hosilasi deb qaraladi:

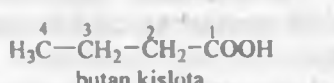


etilmetilsirka kislota
yoki α-metilmoy kislota

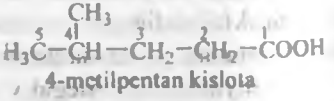


izobutilsirka kislota
yoki γ-metilvalerian kislota

Sistematik nomenklaturaga muvofiq to'yingan monokarbon kislotalarning nomlari tegishli alkanlarning nomiga kislota so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi. Bosh zanjirni raqamlash karboksil uglerodidan boshlanadi:

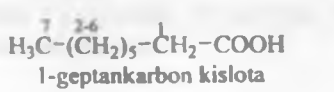


butan kislota

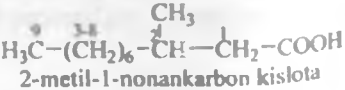


4-metilpentan kislota

To'yingan monokarbon kislotalarni nomlashda karboksil guruhini mustaqil o'rinbosar deb hisoblash ham mumkin. Bunday qilinganda bosh uglevodorod zanjirining nomiga karbon kislota so'zi qo'shiladi. Raqamlash karboksil bilan bog'langan uglerod atomidan boshlanadi:



1-geptankarbon kislota



2-metil-1-nonankarbon kislota

To'yingan monokarbon kislotalarning izomeriyasi aldegidlar izomeriyasiga o'xshash bo'lib, karboksil guruhi bilan bog'langan uglevodorod radikalining tuzilishiga bog'liq.

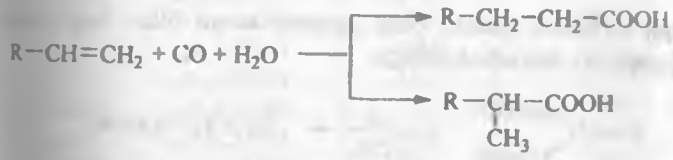
Gomologik qatorning birinchi uchta vakili (chumoli, sirka va propion kislotalar)ning izomeri yo'q. Moy kislotaning ikkita (moy va izomoy), valerian kislotaning esa to'rtta (pentan, 2-metilbutan, 3-metilbutan va 2,2-dimetilpropan kislotalar) izomeri bor.

13.2. Olinish usullari

To'yingan monokarbon kislotalar va ularning ko'p sonli hosilalari (ayniqsa murakkab efirlari) tabiatda keng tarqalgan bo'lib, muhim biologik funksiyalarni bajaradi. Shunga qaramay ular asosan sintetik usullar bilan olinadi.

1. Oksidlanish reaksiyalari. Ko'pchilik organik moddalar (alkanlar, alkenlar, spirtlar, aldegidlar, ketonlar) oksidlanishining oxirgi mahsuloti karbon kislotalar hisoblanadi. Bu reaksiyalar bilan siz oldingi mavzularda tanishdingiz.

2. Oksosintez (alkenlarni karbonillash)

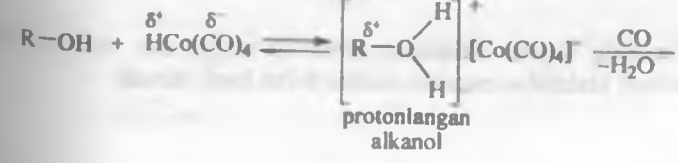


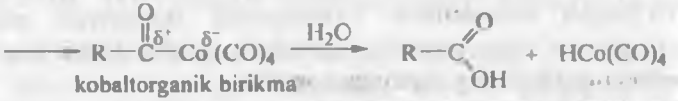
Bu sanoat usuli yuqori harorat va bosimda, katalizator [kons. H_2SO_4, H_3PO_4, $Ni(CO)_4$] ishtirokida olib boriladi.

3. Alkanollarni karbonillash:

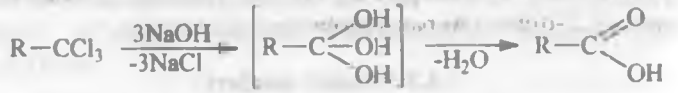


Faol katalizator hisoblangan kobalt tetrakarbonilgidridi kuchli kislota xossasiga ega bo'lib, sanoat ahamiyatiga molik bu reaksiyani quyidagicha tezlashtiradi:

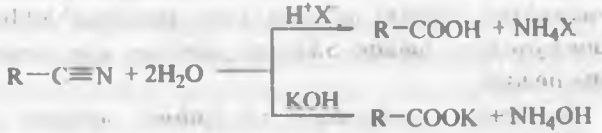




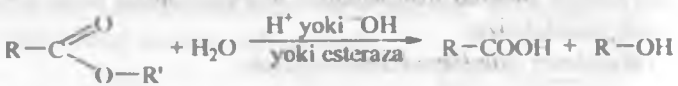
4. Uchta galoid atomi bitta uglerod atomi bilan bog'langan alkanlarning hosilalarini gidrolizlash:



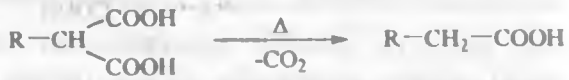
5. Nitrillarni gidrolizlash:



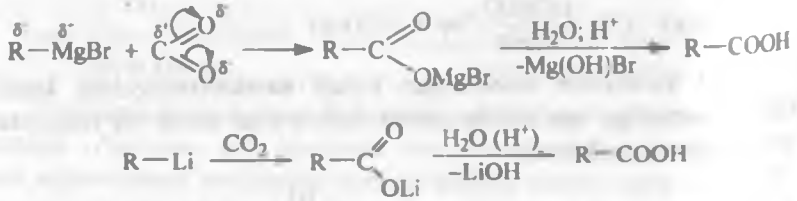
6. Murakkab efirlarni gidrolizlash:



7. Ikkala karboksil guruhi bitta uglerod atomi bilan bog'langan dikarbon kislotalarini dekarboksillash:



8. Grinyar reaktivlari va boshqa metallorganik birikmalarni karboksillash:



Yuqorida ko'rib chiqilgan umumiy usullardan tashqari, muhim monokarbon kislotalar maxsus usullar bilan ham olinadi.

13.3. Fizikaviy xossalari va spektral tavsifi

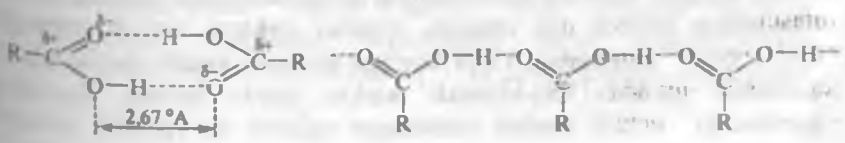
To'yingan monokarbon kislotalar gomologik qatorining uchta quyi vakili (chumoli, sirka va propion kislotalar) suv bilan har qanday nisbatda aralashadigan, o'tkir hidli suyuqliklardir. Molekulasidagi uglerod atomlari soni to'rttadan o'ntagacha bo'lgan kislotalar suvda yomon eriydigan, badbo'y moysimon suyuqliklar. Yuqori kislotalar (C_{10} dan keyingilari) esa hidsiz, suvda erimaydigan qattiq moddalardir. Ba'zi to'yingan monokarbon kislotalarning fizikaviy doimiyliklari 16-jadvalda keltirilgan.

16-jadval

Ba'zi to'yingan monokarbon kislotalarning fizikaviy doimiyliklari

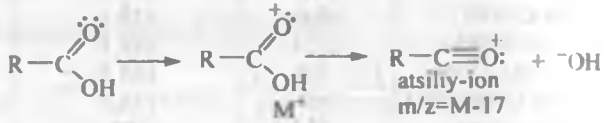
Kislota	Formulasi	Suyuqlanish harorati, ^0C	Qaynash harorati, ^0C	Zichligi, d_4^{20}, g/sm^3,
Chumoli	HCOOH	8,4	100,7	1,22
Sirka	CH_3COOH	16,6	118,1	1,049
Propion	C_2H_5COOH	-22,4	141,1	0,992
Moy	n-C_3H_7COOH	-7,9	163,5	0,959
Izomoy	$(CH_3)_2CHCOOH$	-47	154,4	0,949
Valerian	C_4H_9COOH	-34,5	187	0,942
Kapron	$C_5H_{11}COOH$	-1,5	205,3	0,922
Enant	$C_6H_{13}COOH$	-10,0	223,5	0,918
Kapril	$C_7H_{15}COOH$	16,2	237,7	0,910
Perargon	$C_8H_{17}COOH$	12	254	0,90
Kaprin	$C_9H_{19}COOH$	31,5	269	0,88
Undekan	$C_{10}H_{21}COOH$	28,5	280	
Laurin	$C_{11}H_{23}COOH$	44	299	
Palmitin	$C_{15}H_{31}COOH$	64	271(100mm.sim.ust)	0,853(62^{0}C)
Stearin	$C_{17}H_{35}COOH$	69,4	287(100mm.sim.ust)	0,847(69^{0}C)

To'yingan monokarbon kislotalar molekulasidagi uglerod atomlari soni teng bo'lgan tegishli spirt va aldegidlarga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi. Chunki ularning molekulalari vodorod bog'lar hisobiga assotsilanib, halqali dimer va chiziqli oligomerlarni hosil qiladi:



Karbon kislotalardagi vodorod bog'lanish energiyasi (29,3 kJ/mol) spirtlardagiga (12,5 kJ/mol) nisbatan mustahkamroqdir. Kislotalarning dimer tuzilishi barcha agregat holatlarida saqlanadi. Faqat yuqori harorat (masalan, sirka kislota ,250^{0}C dan yuqori haroratda) ta'sirida assotsiatlar alohida molekulalarga parchalanadi.

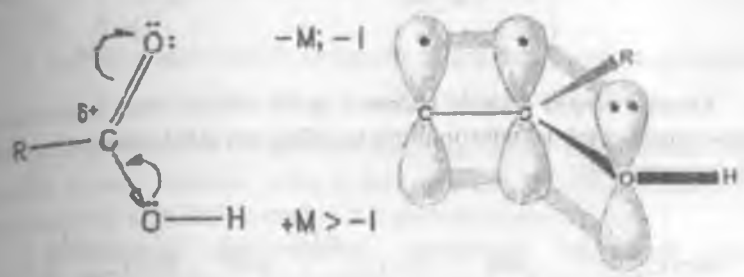
To'yingan monokarbon kislotalarning IQ spektrlarida C=O valent tebranishlari 1700-1725 sm^{-1}, assotsilangan, ya'ni vodorod bog'i hosil qilgan OH-guruhlarning valent tebranishlari 2500-2700 sm^{-1}, erkin O–H valent tebranishlari 3500-3560 sm^{-1} sohada kuzatiladi. To'yingan monokarbon kislotalarning PMR spektrlarida karboksil protoni kuchsiz maydonda (δ 10,5-12 m.h.) rezonanslashadi. To'yingan monokarbon kislota eritmalarining UB spektrlaridagi yutilish maksimumi ≈ 200 nm.sohada qayd qilinadi. Mass-spektrlarda karbon kislotalarning o'ziga nisbatan barqaror bo'lgan atsiliy-ionlarning hosil bo'lishi kuzatiladi:



13.4. Kimyoviy xossalari

To'yingan monokarbon kislotalarning kimyoviy xossalarini yaxshi tushunish uchun dastlab karboksil guruhining elektron tuzilishini ko'rib chiqaylik. Karboksil guruhining o'zida p,π-tutashish bor. Bu tutashish gidroksil kislorodi p-orbitali bilan karbonil uglerodi p-orbitalining o'zaro qoplanishi hisobidan amalga oshadi. Natijada gidroksil guruhi kislorodining erkin elektronlar jufti va karbonil guruhi π-bog'i elektronlarining delokallanishi, ya'ni p,π-tutashish sodir bo'ladi (32-rasm). Karbonil guruhi gidroksil guruhga nisbatan elektronakseptor, va aksincha OH-guruhi esa +M-effekt hisobidan elektrondonor rolini o'ynaydi, ya'ni elektron zichligini karbonil uglerodi tomon siljitadi. Elektron zichlik karbonil guruhining elektromanfiy kislorod atomi tomon siljigan. Karbonil kislorodining umumlashmagan elektron juftlari tutashishda ishtirok qila olmaydi. Bunday elektron tuzilish natijasida O←H bog' spirtlardagi O–H bog'iga nisbatan kuchli qutblanadi va karboksil guruhda OH-kislotali markaz paydo bo'ladi. Karboksil guruhidagi kuchli musbat qutblangan uglerod va vodorod atomlari

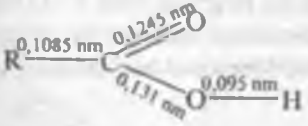
elektrofil markazlar. ikkala kislorod atomlaridagi erkin elektron juftlari esa nukleofil markazlardir:



32-rasm. Karboksil guruhining elektron tuzilishi va p,π-tutashish.

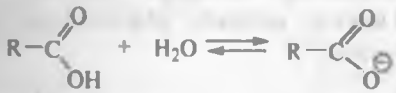
Karbon kislotalardagi C=O bog' ketonlardagi C=O bog'ga nisbatan uzun.

C-O bog' esa spirtlardagi C-O bog'ga nisbatan qisqa. Karboksil' uglerodidagi musbat zaryad, karbonil birikmalar uglerod atomidagi musbat zaryadga nisbatan kamaygan.



Karboksil guruhi elektronakseptor o'rinbosar bo'lib, o'zi bilan bog'langan (α-holatdagi) metil va metilen guruhlaridagi vodorod atomlarining kimyoviy faolligini oshiradi.

Kislota xossalari. Barcha karbon kislotalar kislota xossalariga ega bo'lib, ko'k lakmusni qizartiradi. Ular suvdagi eritmalarida quyidagicha dissotsilanadi:



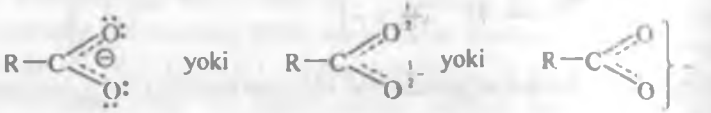
karboksilat-ion

Karboksilat-ionda manfiy zaryad bitta kislorod atomida lokallashmagan. Rezonans nazariyasiga ko'ra karboksilat-ion barqarorligi bir xil bo'lgan ikkita (I va II) rezonans strukturalar gibrididir:



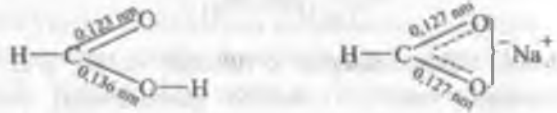
I II

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



yoki yoki

Mezomer struktura alohida olingan I va II rezonans strukturalarga qaraganda energetik qulay. Karboksilat-ionda manfiy zaryad to'liq delokallashganligi tufayli u karbon kislotaning o'ziga nisbatan barqaror. Karboksilat-ionda manfiy zaryad kislorod atomlari orasida teng taqsimlanganligini bog'lar uzunligidan bilsa bo'ladi. Masalan, chumoli kislotada bitta C=O qo'sh bog'i va bitta C–O oddiy bog'i bor. Shuning uchun bu bog'larning uzunligi ham har xil. Natriy formiatda esa ikkita o'zaro ekvivalent uglerod-kislorod bog'larining uzunligi bir xil:



Karboksilat-ionning bunday tuzilishi rentgenstrukturaviy tahlil yordamida isbotlangan.

To'yingan monokarbon kislotalarning kuchi karboksil guruhi bilan bog'langan o'rinbosarlarning tabiatiga bog'liq. Elektronakseptor o'rinbosarlar kislota kuchini oshiradi, elektrondonor o'rinbosarlar esa kislota kuchini kamaytiradi.



X - elektronlarni tortadi va anionni barqaror qiladi, kislota kuchini oshiradi

Y - elektronlarni beradi va anionni beqaror qiladi, kislota kuchini kamaytiradi

–I-effekt namoyon qilib, kislota kuchini oshiradigan o'rinbosarlar:

$-NR_2 < -OR < -F$; $-I < -Br < -Cl < -F$; $-CR=CR_2 < -C_6H_5 < -C \equiv CR$

+ I-effekt namoyon qilib kislota kuchini kamaytiradigan guruhlar:

$-CH_3 < -CH_2-CH_3 < -CH(CH_3)_2 < -C(CH_3)_3$

Kislota radikalida C atomlari sonining ortishi bilan kislota kuchi kamayib boradi. Masalan, sirka kislota chumoli kislotaga nisbatan ~10 marta kuchsiz, moy kislota esa sirka kislotadan ham kuchsiz.

Kislotalarning dissotsilanish qobiliyatini ko'rsatish uchun dissotsilanish konstantasi K_a (a–inglizcha acid – kislota) o'rnida uning manfiy logarifmi pK_a dan foydalanish qulay:

	pK_a	
$H-COOH$	3,75	
$H_3C-COOH$	4,75	
$Cl \leftarrow CH_2-COOH$	2,86	Xlor atomlarining –I-effekti ta'sirida kislota kuchi oshib boradi
$Cl \leftarrow CH(Cl)-COOH$	1,29	
$Cl \leftarrow C(Cl_2)-COOH$	0,9	

Galogen atomlari karboksil guruhidan uzoqlashgan sari ularning ta'siri kuchsizlanadi va kislota kuchi kamayadi:

	pK_a		pK_a
$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$	4.82	$CH_3-CH(Cl)-CH_2-COOH$	4.05
n-moy kislota		β-xlormoy kislota	
$H_3C-CH_2-CH(Cl)-COOH$	2.86	$Cl \leftarrow CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	4,52
α-xlormoy kislota		γ-xlormoy kislota	

Ayrim birikmalarning pK_a qiymatini taqqoslaylik

$$\underset{3,77}{H{-}COOH} > \underset{4,76}{CH_3COOH} > \underset{15,7}{H_2O} > \underset{16}{CH_3OH} > \underset{18}{C_2H_5OH} > \underset{20}{H_3C{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3} >$$

$$\underset{25}{CH{\equiv}CH} > \underset{36}{NH_3} > \underset{36,5}{CH_2{=}CH_2} > \underset{40}{CH_4}$$

Tuzlarning hosil bo'lishi. Karbon kislotalar faol metallar, ularning oksidlari va gidroksidlari, karbonatlar va ammiak bilan reaksiyaga kirishib, tuzlarni hosil qiladi:

$$2\,R\text{-}COOH + Mg \rightarrow (R\text{-}COO)_2Mg + H_2$$

$$2\,R\text{-}COOH + CaO \rightarrow (R\text{-}COO)_2Ca + H_2O$$

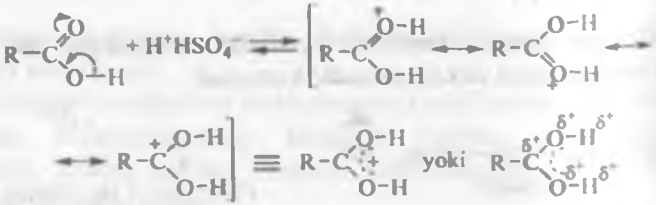
$$R-COOH + NaOH \rightarrow R-COONa + H_2O$$

$$R-COOH + NH_3 \rightarrow R-COONH_4$$

Karbon kislotalarning tuzlari suvdagi eritmalarida oson gidrolizlanadi:

$$R{-}COONa + H_2O \rightleftharpoons R{-}COOH + NaOH$$

Asoslik xossalari. Karbon kislotalar suvdagi eritmalarida, shuningdek, ko'pchilik organik erituvchilardagi eritmalarida kislotalik xossani, sulfat kislota va boshqa kuchli kislotalar eritmalarida (pH < 3 bo'lganda) esa asoslik xossasini namoyon qiladi, ya'ni protonlanadi. Proton karbonil guruhi kislorodiga birikadi:



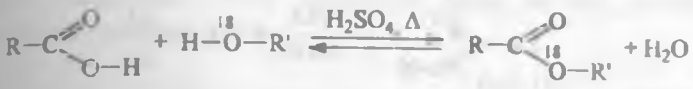
Sulfat kislotaning 70 % li eritmasida karbon kislotaning 50 foiziga yaqini, 1M eritmasida esa 0,001 foizi protonlangan shaklda bo'ladi.

Karbonil uglerodi ishtirokida boradigun reaksiyalar

Karboksil guruhi uglerod atomining elektrofillik xossasi aldegid va ketonlarning karbonil guruhidagi uglerod atomiga nisbatan ancha

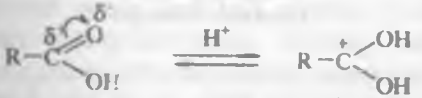
kuchsiz. Karbon kislotalarning karbonil guruhiga nukleofil biriktirib olish reaksiyalariga moyilligi aldegid va ketonlarga nisbatan kamroq. Shuning uchun karbon kislotalar kuchli asoslar hisoblangan nukleofillar bilangina tuzlar hosil qiladi. Kuchsiz nukleofillar bilan esa odatda faqat kuchli kislotalar ishtirokida reaksiyaga kirishadi. Chunki karbonil kislorodining protonlanishi karboksil uglerodining elektrofilligini oshiradi.

Eterifikatsiya. Karbon kislotalar kuchli ma'dan kislotalar katalizatorligida spirtlar bilan reaksiyaga kirishib, murakkab efirlar hosil qiladi:



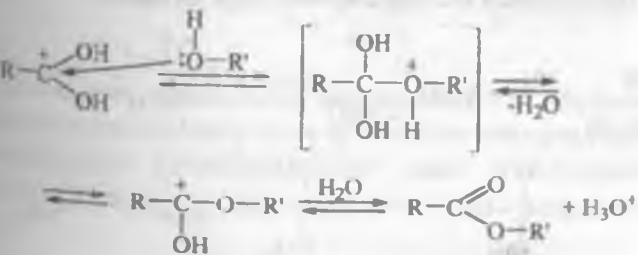
Reagentlardan birini odatda spirtni mo'l olish yoki hosil bo'lgan suvni haydash yo'li bilan muvozanatni o'ngga siljitish mumkin.

Eterifikatsiya reaksiyasining mexanizmi quyidagicha amalga oshadi. Kuchli ma'dan kislota (katalizator) protoni karbonil kislorodiga birikib, karbonil uglerodining musbat zaryadini oshiradi:



protonlangan kislota

So'ngra shu uglerod atomiga nukleofil spirt molekulasi hujum qilib beqaror oraliq kompleksni hosil qiladi. Bu kompleks darhol suv molekulasini ajratib, murakkab efir karbokationiga aylanadi. Karbokation protonni chiqarib, murakkab efirni hosil qiladi:



murakkab efir karbkationi

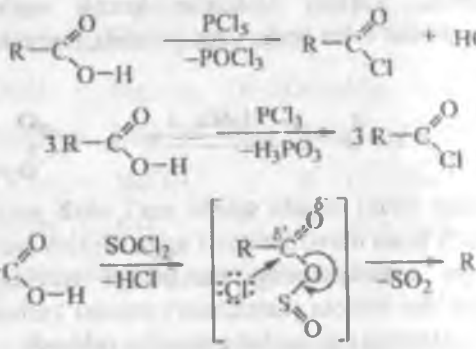
murakkab efir

Spirtlar va karbon kislotalarining eterifikatsiya reaksiyasiga kirishish qobiliyati quyidagi tartibda pasayadi :

$CH_3 - OH > R - CH_2 - OH > R_2 - CH - OH > R_3C - OH$

$HCOOH > CH_3COOH > RCH_2COOH > R_2CHCOOH > R_3CCOOH$

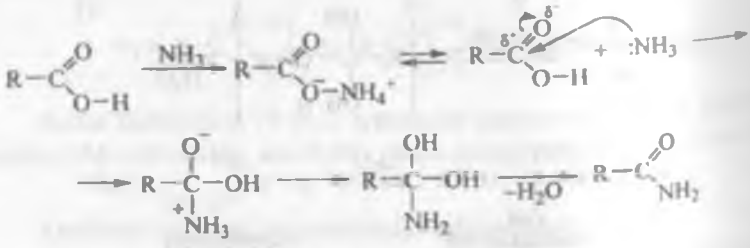
Atsilxloridlarning hosil bo'lishi. Karbon kislotalar PCl_5, PCl_3 va $SOCl_2$ bilan reaksiyaga kirishib atsilxloridlar (xlorangidridlar) ni hosil qiladi:

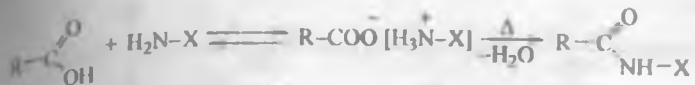


karbon va xlorsulfin kislotalar xlorangidridi

Amidlash.

Karbon kislotalar ammiak bilan reaksiyaga kirishganda dastlab ammoniy tuzlari hosil bo'ladi. Qizdirilganda bu tuzlar dissotsilanadi va karbonil uglerodiga ammiakning nukleofil birikishi uchun sharoit tug'iladi. Hosil bo'lgan adduktlar suvni ajratib amidga aylanadi. Birlamchi va ikkilamchi aminlar, gidrazin va boshqa N-nukleofillar ham karbon kislotalari bilan ammiakdek reaksiyaga kirishadi:

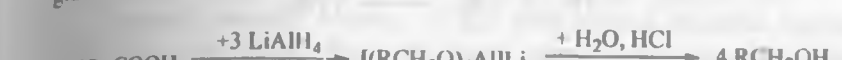




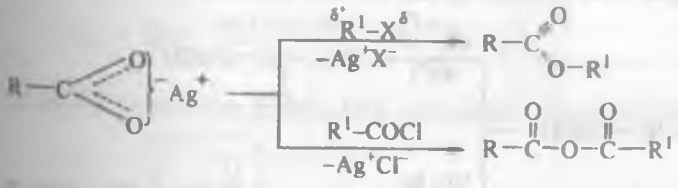
X = alkil (birlamchi amin)
X = NH_2 (gidrazin)
X = OH (gidroksilamin)

X = alkil (karbon kislota amidi)
X = NH_2 (karbon kislota gidrazidi)
X = CH (gidroksam kislota)

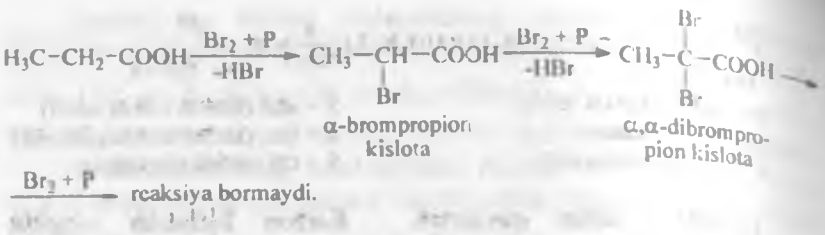
$LiAlH_4$ bilan qaytarish. Karbon kislotalar katalitik gidrogenlanganda, shuningdek, kimyoviy qaytaruvchilar (C_2H_5OH+Na) ta'sirida qiyin qaytariladi. $LiAlH_4$ ta'sir ettirilganda esa shiddatli reaksiya borib, birlamchi spirtlargacha oson qaytariladi. Reaksiyaning dastlabki bosqichida avval alkogolyat hosil bo'ladi, so'ngra u gidrolizlanib spirtga aylanadi:



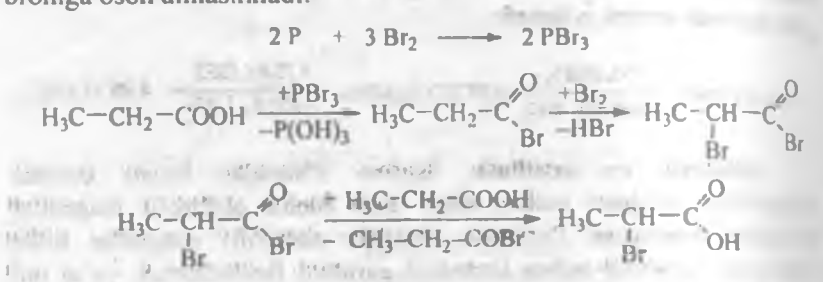
Alkillash va atsillash. Karbon kislotalar behad kuchsiz nukleofillar bo'lgani uchun faqat juda kuchli elektrofil reagentlar bilangina reaksiyaga kirishadi. Kuchsiz elektrofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishish uchun karboksil guruhini faollashtirish, ya'ni uni karboksilat-ionga aylantirish lozim. Shuning uchun ham alkillash, atsillash va boshqa elektrofil almashinish reaksiyalariga ularning tuzlari kiritiladi:



α-Vodorod atomlarining almashinishi. Oz miqdordagi fosfor ishtirokida karbon kislotalar brom va xlor bilan reaksiyaga oson kirishib, α-galogenkarbon kislotalarni hosil qiladi (Gel-Folgard-Zelinskiy reaksiyasi):

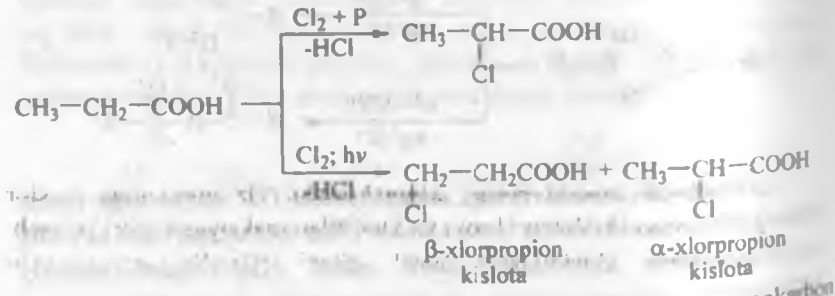


Bu reaksiya fosfor ishtirok etmaganda sekin boradi. Fosfor brom bilan reaksiyaga kirishib, PBr_3 ni hosil qiladi. PBr_3 karbon kislotani uning bromangidridiga aylantiradi. Bromangidriddagi α-vodorodlar esa bromga oson almashinadi:

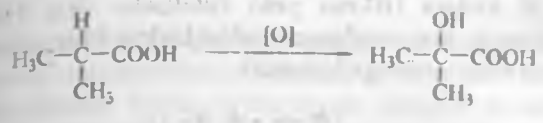


Ajralib chiqqan CH_3-CH_2-COBr jarayonni davom ettiradi. Brom mo'l olinsa, α,α-dibrompropion kislota hosil bo'ladi.

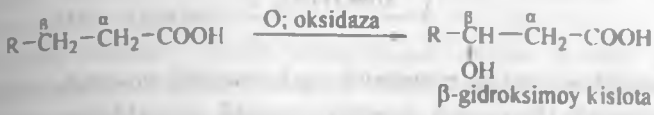
Xlorlash ham bromlashdek boradi. Lekin elektrofil xlorlash bilan bir vaqtda radikal xlorlash ham borishi mumkin :



Oksidlanishi. Chumoli kislotadan boshqa to'yingan monokarbon kislotalar oksidlovchilar ta'siriga chidamli. Lekin α-holatda uchlamchi uglerod atomi bor karbon kislotalar α-gidroksikislotalargacha oson oksidlanadi:



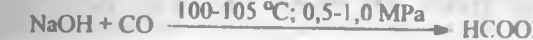
Tirik organizmlarda oksidaza fermenti ta'sirida karbon kislotalarning β-uglerod atomi oksidlanadi (β-oksidlanish):



β-gidroksimoy kislota

Muhim vakillari

Chumoli (metan) kislota. O'tkir hidli rangsiz suyuqlik bo'lib, XVII asrda qizil chumolilarni suv bug'i bilan haydab olingan. U sof holda o'simliklar (qichitqi o't, archa), qon, muskul to'qimalari tarkibida ham bo'ladi. Sanoatda chumoli kislota uglerod(II)-oksid va o'yuvchi natriydan olinadi:

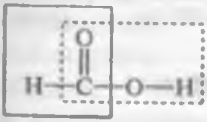




Alkogolyatlar ishtirokida CO va alkanollardan chumoli kislotaning efirlari hosil bo'ladi:



Chumoli kislotani ham kislota, ham aldegid deb qarash mumkin:

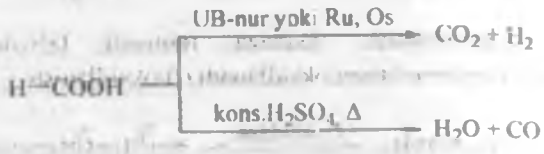


Shuning uchun u aldegidlardek kuchli qaytaruvchi bo'lib, kumush oksid yoki kaliy permanganat ta'sirida oson oksidlanadi:





Chumoli kislota UB-nur yoki katalizator (Ru, Os) ishtirokida dekar-boksillanish, konsentrlangan sulfat kislota bilan qizdirilganda esa degidratlanish reaksiyalariga kirishadi:



Chumoli kislota to'qimachilik va ko'nchilik sanoatida, tibbiyotda, organik sintezda (formamid, dimetilformamid, shovul kislota olishda) va boshqa sohalarda ishlatiladi.

Sirka (etan) kislota. Odatdagi haroratda o'tkir hidli, nordon ta'mli rangsiz suyuqlik. 16,6°C da muzlaydigan suvsiz sirka kislotaning kristallari tashqi ko'rinishidan muzga o'xshagani uchun uni muz sirka kislota deb yuritiladi. Uning suvdagi 70-80 % li eritmasiga sirka essensiyasi, 3-5 % li eritmasiga esa oshxona sirkasi deyiladi.

Sintetik sirka kislota sanoatda bir necha usullar bilan olinadi.

1. Butanni kobalt (II) atsetat ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlash:

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 + 5/2O_2 \xrightarrow[150\text{-}225\ ^oC;\ 55\ atm]{Co(CH_3COO)_2} \underset{(50\ \%)}{2CH_3COOH} - H_2O$$

2. Metanolni karbonillash. 1970 –yilda "Monsanto" firmasi ishlab chiqqan bu usul, rodiy komplekslari katalizatorligida, promotorlar (CH_3I va KI) ishtirokida selektivlik, yuqori tezlik va unum (99 %) bilan boradi.

$$CH_3OH + CO \xrightarrow[150\text{-}220\ ^oC;\ 30\text{-}40\ atm]{Rh(CO)_2I;\ KI;\ CH_3I} \underset{(99\ \%)}{CH_3COOH}$$

3. Sirka aldegidni oksidiash:

$$2CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + O_2 \xrightarrow[60\ ^oC;\ 1\text{-}2\ atm]{Mn(OCOCH_3)_2} \underset{(95\ \%)}{2CH_3COOH}$$

Sirka kislota erituvchi sifatida. sun'iy tolalar (atsetat ipak), bo'yoqlar, murakkab efirlar, dori-darmonlar, xlorsirka kislota, sirka

angidridi, tuzlar ishlab chiqarishda, oziq-ovqat sanoatida, organik sintezda va boshqa sohalarda keng ishlatiladi .

Palmitin kislota. Suvda erimaydigan, rangsiz kristall modda. Glitserin bilan hosil qilgan murakkab efirlari tabiatda keng tarqalgan. Palmitin kislota yog'lami ishqor bilan gidrolizlab (sovunlanish reaksiyasi) olinadi. Palmitin kislota va uning hosilalari sirt-faol moddalar sifatida ishlatiladi.

Stearin kislota. Suvda erimaydigan, rangsiz kristall modda. Glitserin bilan hosil qilgan murakkab efirlari yog'lar tarkibiga kiradi. Yog'larni sovunlaganda stearin va palmitin kislotalarning aralashmasi hosil bo'ladi. Bu aralashma shamlar tayyorlashda, stearin kislota esa organik sintezda, boshqa sirt-faol moddalarni olishda ishlatiladi.

Asosiy atamalar

To'yingan monokarbon kislota – $C_nH_{2n+1}COOH$ umumiy formulali, bitta karboksil guruhi bor birikma.

Eterifikatsiya – kuchli ma'dan kislota katalizatorligida karbon kislota va spirtdan murakkab efiming olinish reaksiyasi.

Gel-Folgard-Zelinskiy reaksiyasi – fosfor ishtirokida karbon kislotani galogenlab, α-galogenkarbon kislotaning olinish reaksiyasi.

Dekarboksillanish – karbon kislota yoki uning tuzidan CO_2 molekulasinig ajralish reaksiyasi.

Savol va mashqlar

1. $C_6H_{12}O_2$ tarkibli izomer to'yingan monokarbon kislotalarning tuzilish formulalarini yozing. Ularni ratsional va sistematik nomenklaturalarga binoan nomlang.

2. 3,5-dimetil-3-etilgeksan kislota stereoizomerlarining proyektsion formulalarini yozing. Xiral markazlarning konfiguratsiyalarini (R yoki S) aniqlang.

3. Quyidagi reaksiyalar tenglamalarini yozing. Oraliq va oxirgi mahsulotlarni nomlang :

$$C_2H_5Cl \xrightarrow{Mg,\ efir} A \xrightarrow{CO_2} B \xrightarrow{H_2O\ (H^+)} D$$

4. Etil spirt va boshqa reagentlardan foydalanib valerian kislotani sintez qilish reaksiyalari tenglamalarini yozing.

5. Gel-Folgard-Zelinskiy reaksiyasidan foydalanib: a) α-bromizomoy kislotani; b) α,α-dixlorizovalerian kislotani sintez qiling.

6. Propion kislota → butan sintezini amalga oshiring.

7. Palmitin kislota litiyalyuminiygidrid bilan qaytarilganda hosil bo'ladigan spirtlarni nomlang.

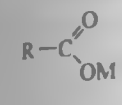
8. Karbon kislotalarning spirtlarga nisbatan kuchli kislota xossalarini qanday tushuntirasiz ?

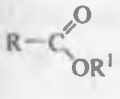
9. Sirka kislotadan olingan birikmaning IQ-spektrida boshqa tebranishlar bilan bir qatorda 1815-1770 sm^{-1} sohada tebranish bor. Birikmaning tuzilishini aniqlang.

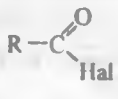
10. Undekan kislota va boshqa reagentlardan foydalanib a) dodekan kislotani; b) 2-undekanolni sintez qiling.

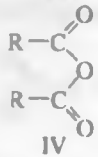
14-BOB. KARBON KISLOTALARNING FUNKSIONAL HOSILALARI

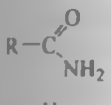
Karbon kislotalarning funksional hosilalarini karbon kislota karboksilidagi vodorod atomi, gidroksil guruhi yoki gidroksil guruhi va karbonil kislorodini boshqa atom yoki guruhga almashinishidan hosil bo'lgan birikmalar deb qarash mumkin. Karbon kislotalarning funksional hosilalariga ularning tuzlari (I), murakkab efirlari (II), galogenangidridlari (III), angidridlari (IV), amidlari (V), gidrazidlari (VI), azidlari (VII), gidroksam kislotalar (VIII), nitrillari (IX), izonitrillari (X), amidinlari (XI) va hokazolar kiradi :

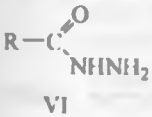

I

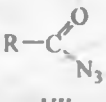

II

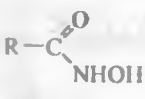

III

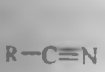

IV


V

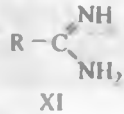

VI


VII


VIII


IX


X

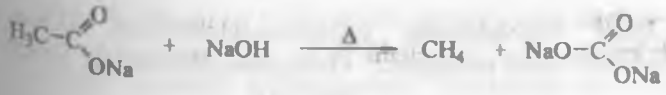

XI

14.1. Karbon kislotalarning tuzlari

Karbon kislotalarning tuzlari tarixiy va sistematik nomenklaturalarda quyidagicha nomlanadi:

$H{-}COO^-Na^+$	$CH_3COO^-Na^+$	$CH_3{-}(CH_2)_3{-}COO^-K^+$
natriy formiat,	natriy atsetat,	kaliy valerat,
natriy metanoat	natriy etanoat	kaliy pentanoat

Dekarboksillanishi. Ishqoriy metallar tuzlarining ishqor bilan aralashmasi piroliz qilinganda dekarboksillanadi va alkanlar hosil bo'ladi:



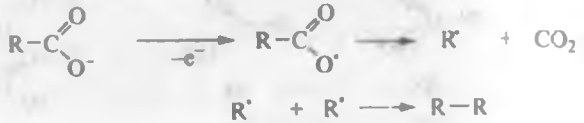


Gomolitik dekarboksillanish reaksiyalarining yana ikki xili bilan tanishamiz.

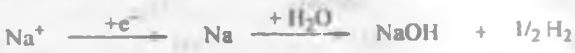
1. Kolbe reaksiyasi (yoki elektrosintezi, 1849-yil). Karbon kislotalar natriyli yoki kaliyli tuzlarining suvdagi eritmalari elektroliz qilinganda, anodda karboksilat-radikal dekarboksillanadi:



Anodda:

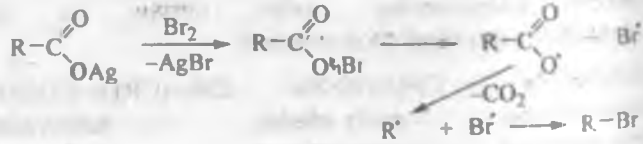


Katodda:



2. Xunsdikker-Borodin reaksiyasi. Karbon kislotalar kumushli tuzlarining brom yoki xlor ishtirokida dekarboksillanishidan alkilgalogenidlar hosil bo'ladi:



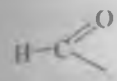


Natriy, alyuminiy, xrom, temir, mis, qo'rg'oshin va boshqa atsetatlar katta amaliy ahamiyatga ega.

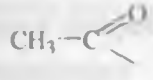
14.2. Karbon kislotalarning xlorangidridlari

Karbon kislotalarning galogenangidridlaridan xlorangidridlar (atsilxloridlar) bilan tanishamiz. Galogenangidridlardagi galogen bilan

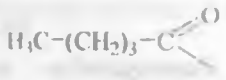
bog'langan bir valentli qoldiq kislota radikali yoki atsil deyiladi. Atsillarning amalda qo'llaniladigan tarixiy nomlari tegishli kislotalarning lotincha nomidan olingan bo'lib, **-il** qo'shimchaga ega. Sistematik nomenklaturaga binoan esa bu radikallarning nomlari kislotalarning sistematik nomlaridan kislota so'zini **-oil** qo'shimchasiga almashtirish bilan hosil qilinadi:



formil
metanoil

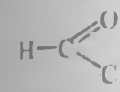


atsetil,
etanoil

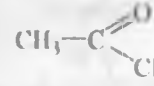


vareril,
pentanoil

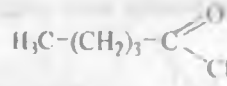
Xlorangidridlarning nomlari kislota radikallari (atsillar) nomiga xlorid so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi :



formil xlorid,
metanoil xlorid



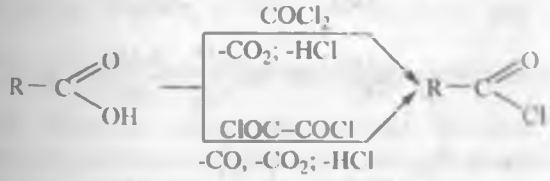
atsetil xlorid,
etanoil xlorid



valeril xlorid,
pentanoil xlorid

14.2.1. Olinishi

Xlorangidridlar karbon kislotalar yoki ularning tuzlariga $SOCl_2$, PCl_5, PCl_3 (312-bet), fosgen ($COCl_2$) yoki oksalilxlorid ($ClOC-COCl$) ta'sir ettirish bilan olinadi:



Sanoat miqyosida xlorangidridlarni karbon kislotalarning tuzlaridan olish qulay:

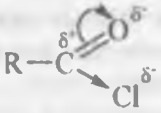
$$3\,R-COO^-Na^+ + PCl_3 \rightarrow 3\,R-COCl + Na_3PO_3$$

$$2\,R-COO^-Na^+ + SO_2Cl_2 \rightarrow 2\,R-COCl + Na_2SO_4$$

14.2.2. Fizikaviy xossalari va tuzilishi

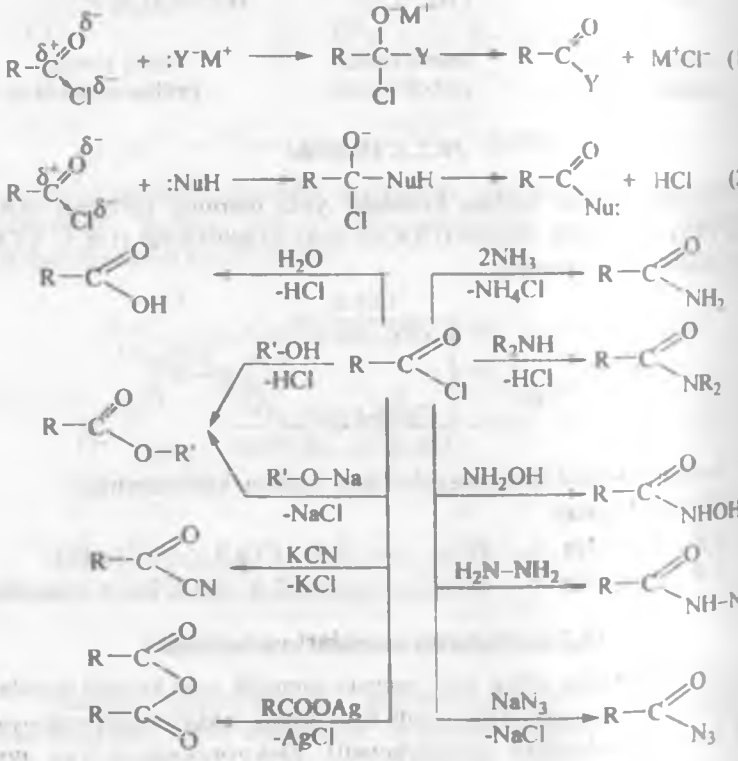
Xlorangidridlar o'tkir hidli rangsiz suyuqlik yoki kristall moddalar bo'lib, havoda "tutaydi". Ular suvda kam eriydi, lekin u bilan reaksiyaga oson kirishadi (shiddatli gidrolizlanadi). Elektronakseptor xlor atomi

ta'sirida xlorangidridlardagi bog'lar kuchli qutblangan bo'lib, karbonil uglerodida elektron zichlik juda kamaygan. Xlorangidridlar kuchli elektrofil xossalarga ega.



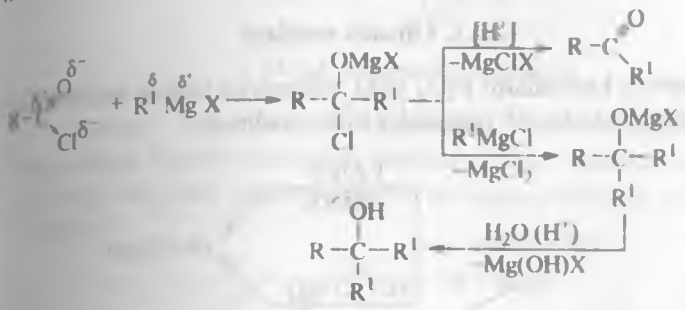
14.2.3. Kimyoviy xossalari

Xlorangidridlar karbon kislotalarning reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli bo'lgan hosilalaridandir. Ular uchun nukleofil almashinish reaksiyalari xos. Nukleofil birikish bosqichi orqali boradigan bu reaksiyalarda xlorangidridlardagi xlor atomi xlorid-ion [(1)-reaksiya] yoki vodorod xlorid [(2)-reaksiya] holida ajraladi va uning o'rnini boshqa atom yoki guruh egallaydi:



Bu nukleofil almashinish reaksiyalarida spirt, alkogolyat, ammiak, aminlar, gidrazin, gidroksilamin kabi nukleofil reagentlar molekulasi tarkibiga atsil guruhi kiritiladi. Shuning uchun xlorangidridlar atsillanish reaksiyalarida faol atsillovchi reagentlar sifatida ishlatiladi.

Magniyorganik birikmalar bilan reaksiyalari. Ekvimolyar miqdorda olingan xlorangidrid va Grinyar reaktividan asosiy mahsulot sifatida ketonlar, qo'shimcha mahsulot sifatida esa uchlamchi spirtlar hosil bo'ladi:



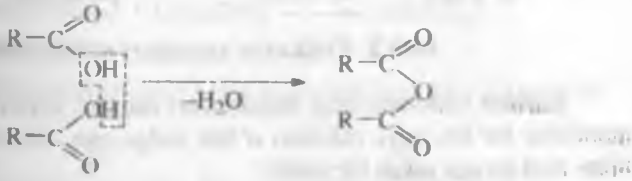
Xlorangidridlarning muhim vakili *atsetilxloriddir*. U 51,8°C da qaynaydi-gan, havoda tutaydigan, o'tkir hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib, quyidagicha olinadi:

1) $2\,CH_3COONa + SO_2Cl_2 \longrightarrow 2\,CH_3COCl + Na_2SO_4$

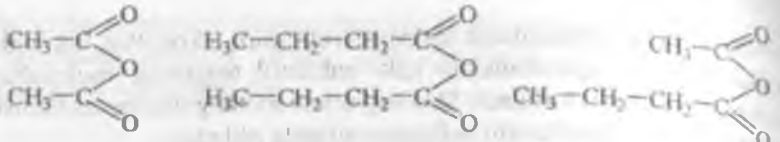
2) $CH_3COOH + COCl_2 \xrightarrow{MgCl_2,\ \Delta} CH_3COCl + CO_2 + HCl$

14.3. Karbon kislotalarning angidridlari

Karbon kislotalar angidridlarini ikki molekula kislotaning molekulalararo degidratlanish mahsulotlari deb qarash mumkin:



Karbon kislotalar angidridlarini nomlashda tegishli kislotalarning tarixiy va sistematik nomlaridagi kislota so'zi angidrid bilan almashtiriladi:

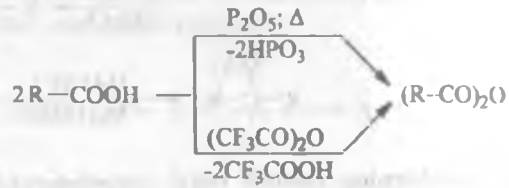


sirka angidridi, etan angidrid | n-moy angidrid, butan angidrid | sirka-moy angidrid

Sirka va *n*-moy angidridlar sof, sirka-moy angidrid esa aralash angidriddir.

14.3.1. Olinish usullari

1. Karbon kislotalarni P_2O_5 yoki triftorsirka kislota angidridi kabi suvni tortib oluvchi kuchli reagentlar bilan qizdirish:



2. Monokarbon kislotalar tuzlariga atsilxloridlarni ta'sir ettirish orqali sof va aralash angidridlarni olish mumkin:

$$CH_3\text{-}COCl + NaOOC\text{-}CH_3 \rightarrow (CH_3CO)_2O + NaCl$$

$$CH_3\text{-}COCl + NaOOC\text{-}C_3H_7\text{-}n \rightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}O\text{-}OC\text{-}C_3H_7\text{-}n + NaCl$$

3. Keten va karbon kislotalardan:

$$H_2C{=}C{=}O + R\text{-}COOH \rightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}O\text{-}OC\text{-}R$$

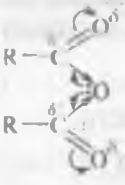
4. Atsilgalogenid va karbon kislotalardan:

$$R\text{–}COCl + R\text{–}COOH \xrightarrow{\text{piridin}} (R\text{–}CO)_2O + HCl$$

14.3.2. Fizikaviy xossalari va tuzilishi

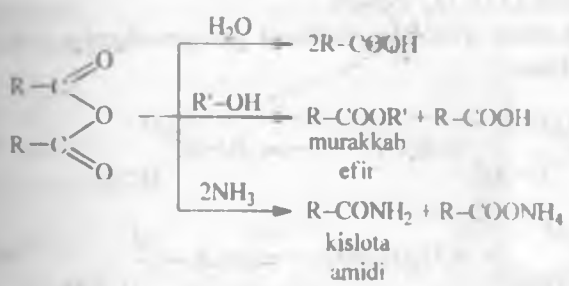
Karbon kislotalarning angidridlari rangsiz suyuqliklar yoki kristall moddalar bo'lib, quyi vakillari o'tkir hidga ega. Suvda kam eriydi va u bilan reaksiyaga sekin kirishadi.

Karbon kislotalarning angidridlaridagi bog'lar kuchli, lekin galogenangidridlardagi bog'larga nisbatan kuchsiz qutblangan. Ulardagi karbonil guruhlarining uglerod atomlari elektrofil xarakterga ega.



14.3.3. Kimyoviy xossalari

Karbon kislotalarning angidridlari elektrondonor (nukleofil) reagentlarni karbon kislotalar, ularning tuzlari, amidlari va murakkab efirlariga nisbatan samarali, lekin atsilgalogenidlarga nisbatan sekin atsillaydi:



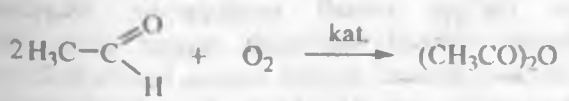
Karbon kislotalar angidridlarining muhim vakili sirka angidridir. U 139°C da qaynaydigan, o'tkir hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib, sanoatda quyidagicha olinadi.

Keten va sirka kislotadan:

$$CH_2{=}C{=}O + CH_3COOH \longrightarrow (CH_3CO)_2O$$

keten

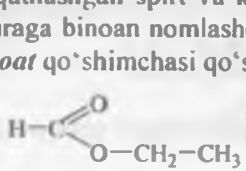
2. Sirka aldegidni kobalt va mis atsetatlari ishtirokida katalitik oksidlash:



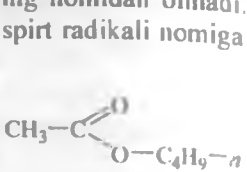
Sirka angidrid atsillash reaksiyalarida atsetillovchi reagent, ba'zi kondensatlanish reaksiyalarida esa erituvchi sifatida ishlatiladi.

14.4. Karbon kislotalarning murakkab efirlari

Karbon kislotalar murakkab efirlarining tarixiy nomlari ularni hosil bo'lishida qatnashgan spirt va kislotaning nomidan olinadi. Sistematik nomenklaturaga binoan nomlashda esa spirt radikali nomiga kislotaning nomi va *-oat* qo'shimchasi qo'shiladi:



chumoli-etil efiri
yoki etilformiat,
etilmetanoat

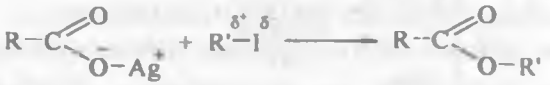


sirka-butil efiri
yoki butilatsetat,
butiletanoat

14.4.1. Olinish usullari

1. Murakkab efirlarning asosiy olinish usuli eterifikatsiya reaksiyasidir (311-312-betlar).

2. Karbon kislotalar tuzlarini galogenalkanlar yoki dimetilsulfat bilan alkillash:





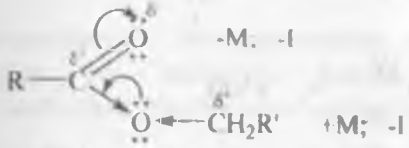
3. Diazometan va karbon kislotalardan:



14.4.2. Fizikaviy xossalari va tuzilishi

Karbon kislotalarning murakkab efirlari xushbo'y hidli, rangsiz suyuqliklar (ba'zan kristall moddalar)dir. Murakkab efirlarda molekulalararo vodorod bog'lanish navjud emas, shuning uchun ularning qaynash harorati tegishli karbon kislota (ba'zan spirt)larning qaynash haroratidan past. Murakkab efir molekulasidagi bog'larning

qutbligi, karbon kislotalardagi bog'larning qutbligiga o'xshash bo'lib, faqat harakatchan protonning yo'qligi bilan farq qiladi. Murakkab efir karbonil guruhining uglerod atomi o'zining elektron tabiatiga ko'ra elektrofil markazdir:



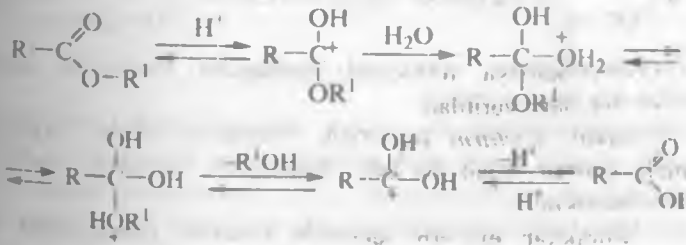
14.4.3. Kimyoviy xossalari

Nukleofil almashinish reaksiyalari. Murakkab efirlar turli nukleofillar bilan reaksiyaga kirishadi. Bulardan gidrolizlanish reaksiyalarini ko'rib chiqamiz. Gidroliz reaksiyalari kislotali va ishqoriy muhitda tezlashadi.

Kislotali gidroliz:



Reaksiya mexanizmi :

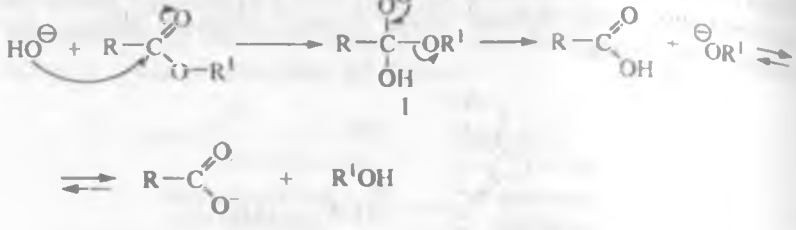


Murakkab efirlarning ishqoriy gidrolizi (sovunlanish reaksiyasi) kislotali gidrolizga nisbatan tez boradi. Chunki gidroksil anionning nukleofilligi suv molekulasining nukleofilligidan yuqori:



1-bosqichda gidroksid-ion karbonil guruhida nukleofil birikib, oraliq tetraedrik anion (I) hosil bo'ladi. 2-bosqichda I

dissotsiatsiyalanadi va 3-bosqichda kislota va asos o'zaro ta'sirlashadi. Reaksiya mexanizmi:

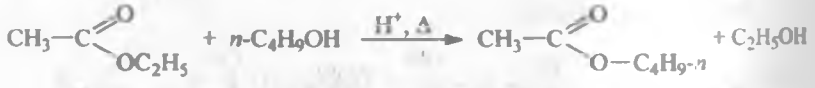


Murakkab efirlarning ishqoriy gidrolizi O-Alk bog'ining o'zgarmasligi bilan boradi:



Tirik organizmlarda murakkab efirlar esteraza fermenti ta'sirida gidrolizlanadi.

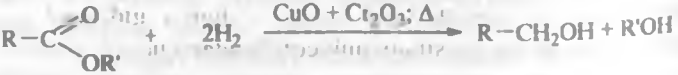
Pereeterifikatsiya (qayta eterifikatsiyalash). Katalizatorlar (sulfat kislota, vodorod xlorid yoki asoslar, alkogolyatlar) ishtirokida murakkab efirga spirt qo'shib qizdirilsa, spirt radikalining o'rni almashinadi:



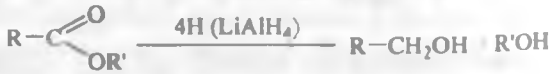
Pereeterifikatsiya reaksiyasi boshqacha murakkab efirlarning alkogolizi deb ham yuritiladi.

Murakkab efirlarni qaytarish. Murakkab efirlar qaytarilganda birlamchi spirtlar hosil bo'ladi. Reaksiyani quyidagi usullar bilan o'tkazish mumkin:

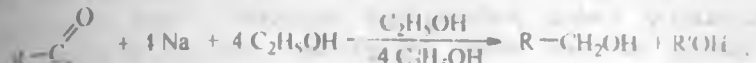
A. Murakkab efirlarni sanoatda katalitik gidrogenlash aralash katalizator ($CuO + Cr_2O_3$) ishtirokida olib boriladi:



B. $Li^+AlH_4^-$ bilan qaytarish:



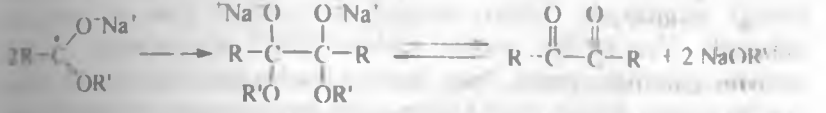
D. Natriy metalini etanolda ta'sir ettirilganda hosil bo'ladigan vodorod bilan qaytarish (Buvo-Blan reaksiyasi, 1903-yil)



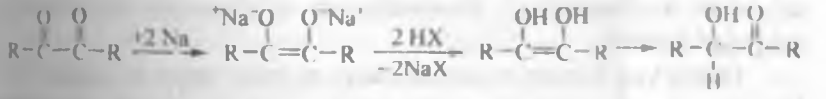
Atsiloin kondensatlanishi. Inert atmosferada murakkab efirlar natriy bilan o'ziga xos reaksiyaga kirishib, atsiloin (α-gidroksiketon)larni hosil qiladi. Dastlab anion-radikal hosil bo'ladi:



Anion-radikallarning dimerlanishi natijasida oraliq mahsulot sifatida α-diketonlar hosil bo'ladi:



α-Diketonlar natriy bilan atsiloinlargacha qaytariladi:



Muhim vakillari

Etilformiat (etilmetanoat). 55°C da qaynaydigan rom hidli suyuqlik. U oziq-ovqat sanoatida rom essensiyasi sifatida ishlatiladi.

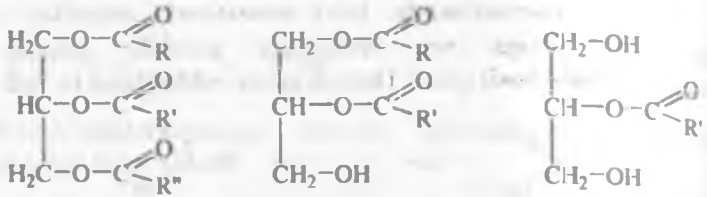
Etilatsetat (etiletanoat). 78°C da qaynaydigan, xushbo'y hidli, rangsiz suyuqlik. U turli kimyoviy preparatlarni sintez qilishda, oziq-ovqat sanoati va parfyumeriyada, shuningdek, erituvchi sifatida ishlatiladi.

Etilbutirat (etilbutanoat). 121°C da qaynaydigan, ananas hidli, tiniq suyuqlik bo'lib, ananas essensiyasi sifatida ishlatiladi.

Izoamilatsetat (izoamiletanoat). 139°C da qaynaydigan nok hidli suyuqlik. Oziq-ovqat sanoatida (nok essensiyasi), nitrotsellyuloza va boshqa polimer moddalarning erituvchisi sifatida ishlatiladi.

14.5. Yog'lar

Yog'lar glitserid (atsilglitserin)larning, ya'ni glitserin bilan yuqori molekulyar karbon kislotalarning murakkab efirlari aralashmasidir. Ularning tarkibiga asosan triglitseridlar, juda oz miqdorda di- va monoglitseridlar kiradi:



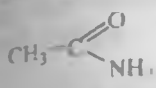
triglitserid (triatsilglitserin) | 1,2-diglitserid (1,2-diatsilglitserin) | 2-monoglitserid (2-atsilglitserin)

Yog'lar tarkibida 400 dan ortiq har xil tuzilishli karbon kislotalar borligi aniqlangan. Lekin ularning ko'pchiligi juda oz miqdorda uchraydi. Yog'larning asosiy karbon (yog') kislotalariga laurin, miristin, palmitin, stearin, olein, linol va linolen kislotalari kiradi. Tabiiy yog'lar asosan aralash (turli kislota qoldiqlarini tutgan) triglitseridlardan iborat. Tabiiy o'simlik triglitseridlarining 1- va 3- holatlarida asosan to'yingan kislotalarning, 2-holatida esa to'yinmagan kislotalarning qoldiqlari bo'ladi.

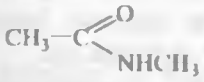
Qattiq yog'larning suyuq moylarga nisbatan qator afzalliklari bor. Masalan, ovqatga ishlatish qulay, qattiq yog'lardan ishlab chiqarilgan sovunlar qimmatli texnikaviy xossalarga ega. Qattiq yog'lar kam buziladi, suyuq moylar esa molekulasida qo'sh bog' bo'lgani uchun oson oksidlanadi (taxirlanib ketadi). Suyuq moylarning qattiq yog'lardan farqi shundaki, ularning tarkibida to'yinmagan (olein, linol, linolen) kislota qoldiqlari ko'p bo'ladi. Suyuq moylarni qattiq yog'larga aylantirish uchun ular gidrogenlanadi. Gidrogenlanish jarayoni maydalangan nikel katalizatorligida, 175-190°C haroratda, bir oz yuqoriroq bosim ostida boradi. Gidrogenlangan qattiq yog'lar texnik maqsadlar uchun (sovun pishirishda) va margarin ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

14.6. Karbon kislotalarning amidlari

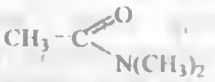
Kislota amidlarining tarixiy va sistematik nomlari tegishli karbon kislotalarning tarixiy va sistematik nomlaridan kislota so'zini *-amid* qo'shimchasiga almashtirib hosil qilinadi:



atsetamid, etanamid



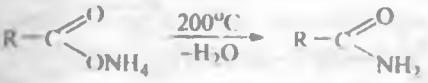
N-metilatsetamid, N-metiletanamid



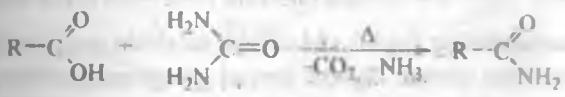
N,N-dimetilatsetamid, N,N-dimetiletanamid

Olinish usullari

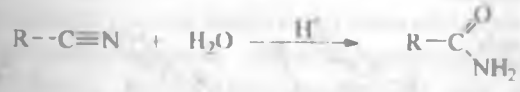
1. Amidlar sanoatda arzon usul – karbon kislotalarning ammoniyli tuzlarini qizdirish bilan olinadi:



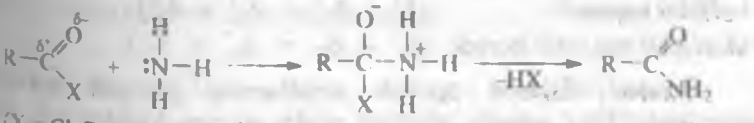
2. Karbon kislotalarni mochevina bilan qizdirganda yuqori unum bilan amidlar hosil bo'ladi (Sherbuls, 1946-yil):



3. Nitrillarni gidrolizlash:

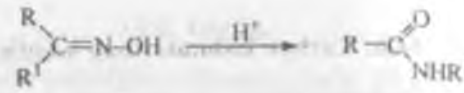


4. Atsilgalogenid, angidrid va murakkab efirlar ammiak yoki aminlar bilan reaksiyaga oson kirishib, amidlarni hosil qiladi:



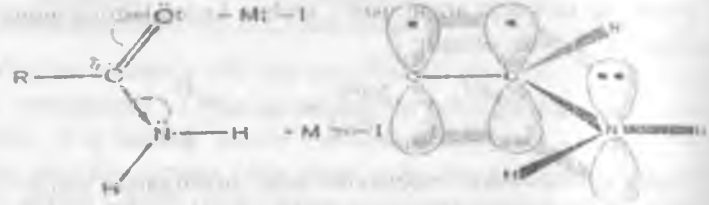
(X = Cl, Br, OOCR, OR^1)

5. *Bekman qayta guruhlanishi.* Sulfat va boshqa kuchli kislota ta'sirida ketonlarning oksimlari amidlarga qayta guruhlanadi:



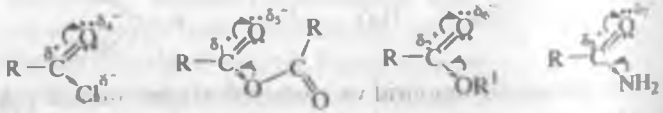
Fizikaviy va kimyoviy xossalari. Amidlar organik erituvchilarda eriydigan rangsiz suyuqlik yoki kristall moddalardir. Molekulasida N-H bog'lari bor amidlar molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qiladi. Shuning uchun amidlarning qaynash harorati tegishli karbon kislotalarga nisbatan yuqoriroq qiymatga ega.

Amid guruhi ($-CONH_2$) – p,π-tutashgan tizim bo'lib, uning elektron tuzilishi ko'p jihatdan karboksil guruhining tuzilishiga (307-betga qarang) o'xshaydi. Amidlarda azot atomining erkin elektronlar jufti karbonil guruhining π-elektronlari bilan p,π- tutashgan (33-rasm).



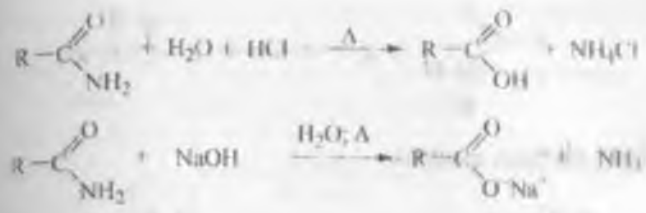
33-rasm. Amid guruhining elektron tuzilishi va p,π-tutashish.

Aminoguruhning kuchli +M-effekti ta'sirida amidlar karbonilining uglerod atomidagi qisman musbat zaryad galogenangidridlar, angidridlar va murakkab efirlardagi karbonil uglerodining musbat zaryadiga nisbatan kamaygan:

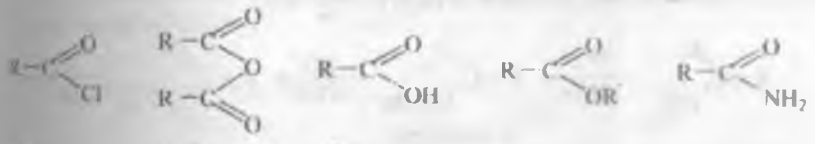


Cl, OOCR, OR^1, NH_2 qatorida bu guruhlarning:
–I-effekti kamayib ($\delta^+ > \delta_1^+ > \delta_2^+ > \delta_3^+$);
+M-effekti esa ortib boradi ($\delta_4^- < \delta_5^- < \delta_6^- < \delta_7^-$).

Bunday elektron tuzilish amidlarning atsillash qobiliyatini pasaytiradi. Ular amalda atsillash reaksiyalariga kirishmaydi, karbon kislotalarning boshqa hosilalariga nisbatan qiyin gidrolizlanadi. Amidlarning gidrolizi kislota va asoslar ishtirokida olib boriladi.

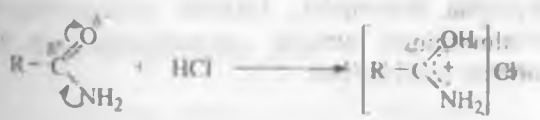


Endi karbon kislotalar va ularning hosilalari (xlorangidridlari, angidridlari, murakkab efirlari, amidlari)ning nukleofil almashinish (atsillash) reaksiyalariga kirishish qobiliyatini taqqoslaylik. Ajraladigan guruh qanchalik barqaror bo'lsa, atsillash reaksiyalari shunchalik oson boradi. Xlorangidrid va angidridlar bilan atsillashda barqaror anionlar [xlorid-ion (Cl^-) va karboksilat-ion ($RCOO^-$)] ajraladi. Shuning uchun ham ularning atsillash faolligi yuqori. Karbon kislota, murakkab efir va ayniqsa amidlarning atsillash reaksiyalariga kirishish qobiliyati past, chunki ajraladigan gidroksid, alkoksid va amid ionlarning barqarorligi kichik:



$Cl^- > R-COO^- > OH^- > OR^- > NH_2^-$ qatorida birikmalarning atsillash qobiliyati pasayib, ajraladigan ionning barqarorligi kamayib boradi.

Kislota-asoslik xossasi. Amidlar aminlarga nisbatan kuchsiz asoslardir. Chunki p,π-tutashish amidlarning azot atomida elektron zichligini kamaytiradi, bu atomning asoslik xossasini yo'qotadi. Shuning uchun amidlar faqat kuchli kislotalar bilangina tuzlar hosil qiladi. Bu reaksiyalarda kislorod atomi protonlanadi:



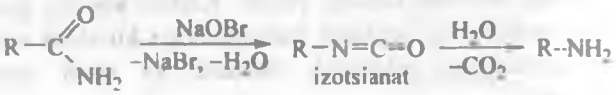
N–H bog'i bor amidlar kuchsiz NH-kislota (pK = 25) xossalarini namoyon qiladi. Aminoguruh vodorodini metallga almashinishidan tuzlar hosil bo'ladi:



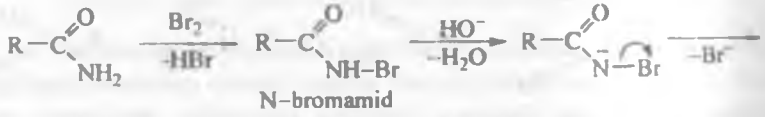
Bu tuzlarni alkillash mumkin:

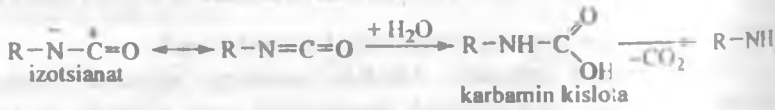


Gofman qayta guruhlanishi (1881-yil). Azot atomidagi vodorodlari almashinmagan amidlar natriy gipobromit (yoki o'yuvchi natriy eritmasida brom) bilan reaksiyaga kirishganida bir atom kam uglerod tutgan aminlarga qayta guruhlanadi:



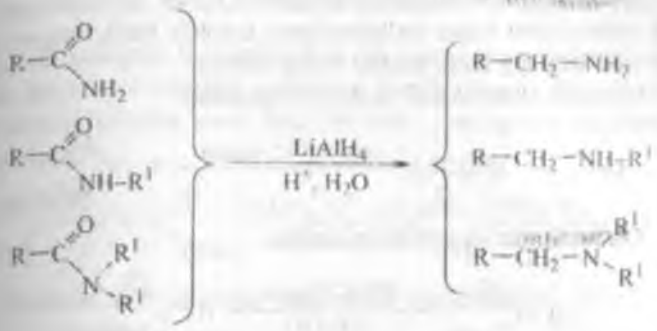
Reaksiyaning mexanizmi (Rayt, 1968-yil):



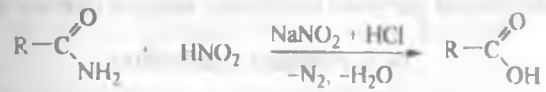


Karbon kislotalar uglerod skeletini bir uglerod atomiga qisqartirish uchun bu usuldan foydalaniladi.

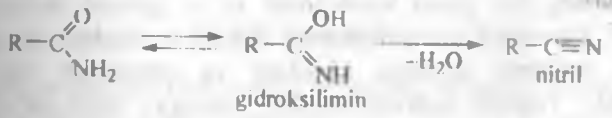
Qaytarilishi. Amidlarni litiyalyuminiygidrid yoki etanolda natriy bilan qaytarganda, shuningdek, katalitik gidrogenlaganda birlamchi aminlar, N-almashingan amidlar qaytarilganda esa ikkilamchi va uchlamchi aminlar hosil bo'ladi:



Nitrit kislota bilan reaksiyasi. Amidlarga nitrit kislota ta'sir ettirilganda dezaminlanadi va azotni ajratib, karbon kislotalarga aylanadi:



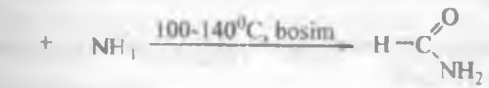
Degidratlanishi. Amidlarni fosfat angidridi bilan qizdirilganda nitrillar hosil bo'ladi:



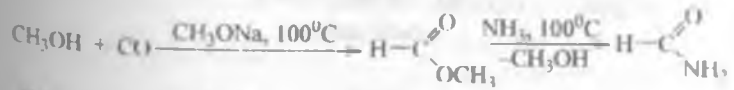
Muhim vakillari

Formamid (metanamid). 210°C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik bo'lib, sanoatda quyidagicha olinadi:

1. Ammiakni karbonillash:



2. Metilformiat va ammiakdan olish:



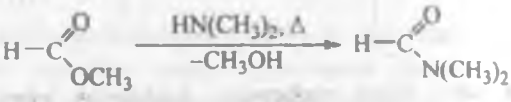
Formamidni 300°C da degidratlab, sanoatda sianid kislota olinadi. Formamid erituvchi va organik sintezda xomashyo sifatida ishlatiladi.

N,N-dimetilformamid (DMFA) 153^0C da qaynaydigan, suv va organik erituvchilar bilan aralashadigan, kuchsiz hidli, rangsiz suyuqlik DMFA sanoatda quyidagi usullar bilan olinadi.

1. Uglerod monooksidi va dimetilamindan:



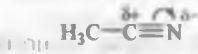
2. Dimetilamin va metilformiatdan



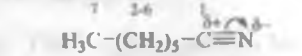
DMFA ilmiy tadqiqotlarda va sanoatda keng qo'llaniladigan qimmatbaho biqutbli aproton erituvchidir. U, shuningdek, formillash reaksiyalarida (formil guruhini kiritishda) reagent sifatida ishlatiladi.

14.7. Nitrillar (sianidlar)

Nitrillarning tarixiy nomlari uglevodorod radikallari nomiga sianid so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi. Sian guruhining uglerod atomi o'rinbosarning bir qismi hisoblanadi va u uglerod skeleti tarkibiga kirmaydi. Sistematik nomenklaturaga binoan nomlashda sian guruhining uglerodi umumiy skeletga kiritiladi va raqamlash shu atomdan boshlanadi. Tegishli uglevodorodning nomiga nitril so'zini qo'shib aytiladi:

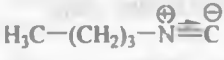


Atsetonitril
yoki metilsianid,
etannitril



n-geksilsianid,
geptannitril

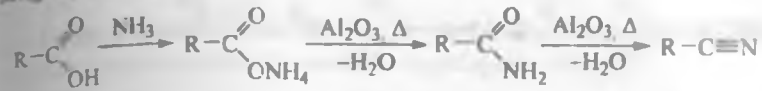
Izonitrillarni nomlashda uglevodorod radikali nomiga izotsianid so'zini qo'shib aytiladi:



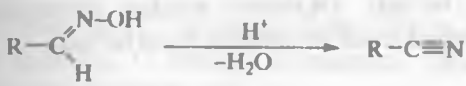
n-butil izotsianid

14.7.1. Olinish usullari

Nitrillar sanoatda karbon kislota va ammiak aralashmasini 300-400°C da katalizator (Al_2O_3) ustidan o'tkazib olinadi. Bu reaksiyada oraliq mahsulot sifatida amid hosil bo'ladi, so'ngra u degidratlanib nitrilga aylanadi:



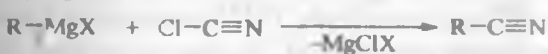
2. Aldoksimlarni kislotalar ishtirokida degidratlash:



3. Sianid kislota tuzlari(NaCN yoki KCN) ni alkillash (Kolbe):



4 Magniyorganik birikma va xlorsiandan:

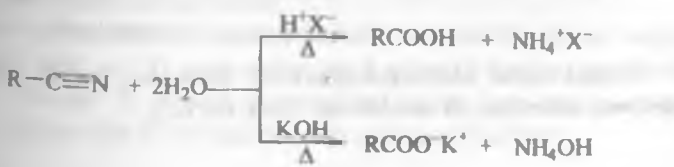


14.7.2. Xossalari

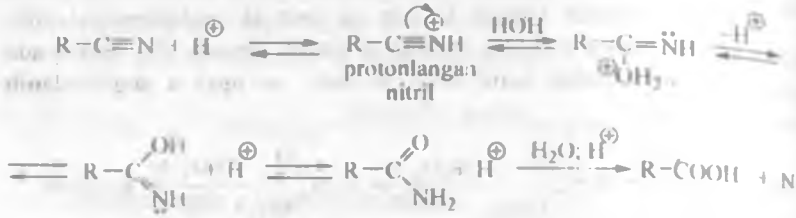
Nitrillar o'ziga xos hidli, suvda eriydigan, rangsiz suyuqliklar yoki kristall moddalardir. Elektronakseptor sian (–C≡N) guruhidagi har ikkala atom sp-gibridlangan bo'lib, bu guruh nitroguruhga nisbatan birmuncha kuchsiz –I- va –M-effektlarni namoyon qiladi:



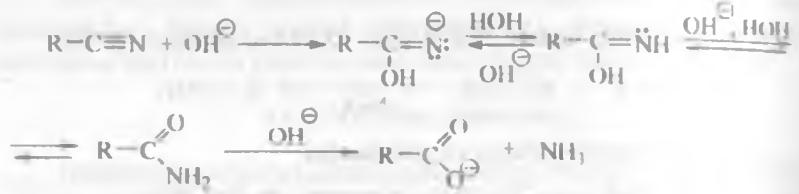
Nitrillar amidlardan ham kuchsiz N-asoslar bo'lib, C≡N-bog'ga nukleofil birikish nitrillarning asosiy reaksiyalaridir. Mineral kislota va ishqorlarning suvdagi eritmalari bilan qizdirilganda nitrillar gidrolizlanadi (sovunlanadi):



Kislotali gidroliz mexanizmi:



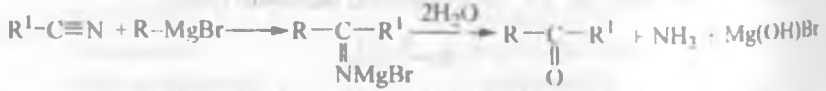
Ishqoriy gidrolizda gidroksid-ion siano-guruh uglerodiga birikib, oksiimin hosil bo'ladi. Oksiimin amidga izomerlanadi. Amidning gidrolizidan karbon kislota va ammiak hosil bo'ladi:



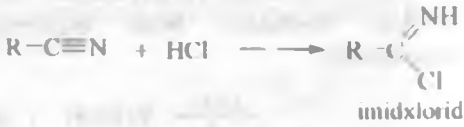
Nitrillar litiyalyuminiygidrid, spirtda natriy bilan yoki katalitik qaytarilganda birlamchi aminlar hosil bo'ladi:

$$R-C\equiv N \xrightarrow{2H_2 / Ni} R-CH_2-NH_2$$

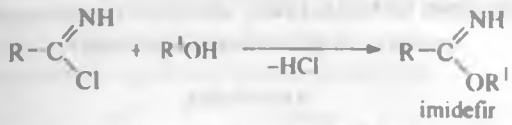
Nitrillarga magniyorganik birikmalar ta'sir ettirib, ketonlar olish mumkin:



Nitrillar HCl ni biriktirib, imidxloridlarni hosil qiladi:



Imidxloridlar xlorangidridlarning analoglari bo'lib, spirtlar bilan reaksiyaga kirishganda imidefirlar hosil bo'ladi:



imidefir

Muhim vakillari

Vodorod sianid (sianid kislota, formonitril)ni chumoli kislotaning nitrili deb qarash mumkin. U sanoatda quyidagicha olinadi:

$$CH_4 + NH_3 + 3/2\,O_2 \xrightarrow{\Delta,\ kat.} H{-}C{\equiv}N + 3H_2O$$

Vodorod sianid 25.6°C da qaynaydigan, o'ziga xos hidli, juda zaharli, rangsiz suyuqlik. U suvdagi eritmalarida sekin gidrolizlanib, formamid va ammoniy formiatga aylanadi.

Atsetonitril (etannitril). 82°C da qaynaydigan, kuchsiz hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib, erituvchi sifatida ishlatiladi. O'zi ham suv va organik erituvchilar bilan yaxshi aralashadi. Sanoatda atsetonitril sirka kislota va ammiak aralashmasidan katalitik usulda sintez qilinadi.

Akrilonitril (propennitril). 78°C da qaynaydigan, suvda eriydigan, yoqimli hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib, sanoatda propilenni oksidlab-ammonolizlash bilan olinadi. Reaksiya vismut, molibden tuzlari va boshqa elementlardan iborat ko'p komponentli katalizator ishtirokida, 400-450°C haroratda olib boriladi. Bu eng arzon va xavfsiz usul bo'lib, akrilonitrilning unumi 70 % ni tashkil etadi:

$$2\,CH_2{=}CH{-}CH_3 + 3\,O_2 + 2\,NH_3 \longrightarrow 2\,CH_2{=}CH{-}CN + 6\,H_2O$$

Akrilonitrilni Fenton reaktivi ($FeSO_4$ va H_2O_2) initsiatorligida radikal polimerlanishidan poliakrilonitril hosil bo'ladi:

$$n\,H_2C{=}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} \xrightarrow{Fe^{2+};\,H_2O_2} \left(-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}-\right)_n$$

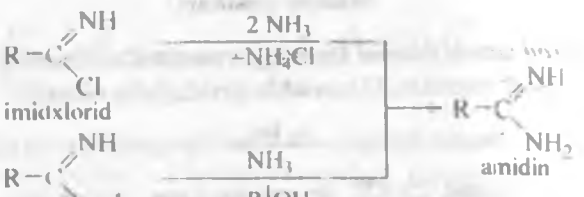
Poliakrilonitrildan "akrilan", "orlon", "nitron" yoki sun'iy jun deb ataladigan sintetik tola tayyorlanadi.

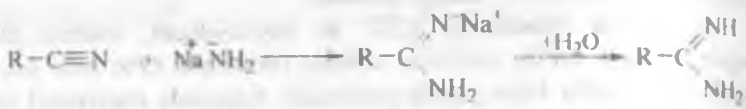
Malon kislota dinitrili (malondinitril) faol metilen guruhi tutgan CH-kislotadir ($pK_\alpha \approx 11$), oson anion hosil qiluvchi kuchli C-nukleofil reagent hisoblanadi. U organik sintezda bir nechta sian guruhi tutgan moddalar va geterotsiklik birikmalar olish uchun qo'llaniladi.

14.8. Karbon kislotalarning amidinlari, gidrazidlari, azidlari va gidroksam kislotalari

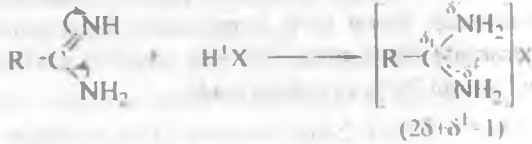
Amidinlar

Amidinlar imidxloridlar, imidefirlar yoki nitrillardan olinadi:





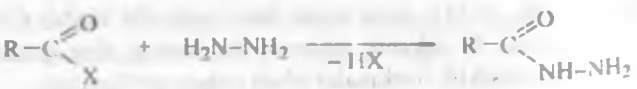
Amidinlar eng kuchli organik asoslar (pK_{BH^+} = 12,4-12,5) jumlasiga kiradi. H-almashinmagan amidiniy kation simmetrik tuzilishga ega:



Bunday simmetrik molekulalarda mezomeriya (p,π-tutashish)ning to'liq namoyon bo'lishi (bog'larning to'liq tenglashuvi) ro'y beradi. Amidinning protonni qabul qilishi energetik jihatdan qulay. Shuning uchun amidinlar amidlar va aminlarga nisbatan kuchli asoslardir.

Karbon kislotalarning gidrazidlari

Karbon kislotalarning gidrazidlari (atsilgidrazinlar) gidrazin va uning alkilli hosilalarini atsillash bilan olinadi:

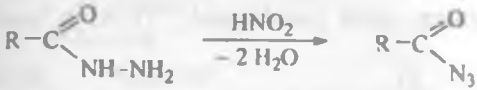


(X=Cl, OCOR, OR^1, NH_2)

Karbon kislotalarning azidlari

Azidlar quyidagi usullar bilan olinadi.

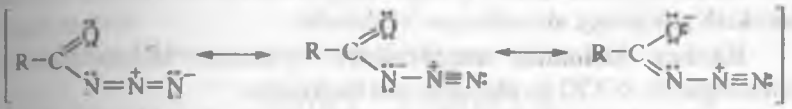
1. Gidrazidlarga nitrit kislotani ta'sir ettirish:



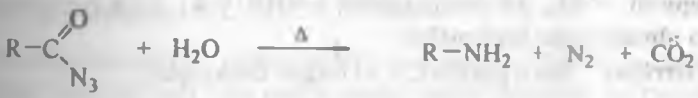
Metallar azidlarini atsillash:



Azidlarning elektron tuzilishini quyidagi rezonans strukturalar bilan tasvirlash qulay:

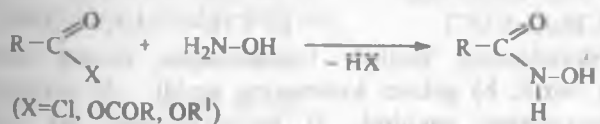


Azidlarning quyi gomologlari portlab parchalanishga moyil. Ularning suvdagi eritmalari qizdirilganda birlamchi aminlar hosil bo'ladi (Kursius qayta guruhlanishi, 1894-yil):



Gidroksam kislotalar

Gidroksilaminni atsillaganda gidroksam kislotalar (N-atsilgidroksilaminlar) hosil bo'ladi:



Gidroksam kislotalar suvda eriydigan, rangsiz kristall moddalar bo'lib, ikki tautomer shaklda reaksiyalarga kirishadi:



Gidroksam kislotalar kuchsiz NH-kislota xossalariga ega bo'lib, yenollardek $FeCl_3$ eritmasi ta'sirida qizil-binafsha rang beradi. Gidroksam kislotalar $SOCl_2$, P_2O_5 yoki sirka angidrid ishtirokida birlamchi aminlarga qayta guruhlanadi (Lossen qayta guruhlanishi, 1875-yil):



Asosiy atamalar

Atsillash reaksiyasi – organik birikma molekulasiga atsil guruhi – RCO ni kiritish reaksiyasi.

Karbon kislotalar galogenangidridlari – karbon kislota gidroksili galogenga almashingan birikmalar.

Karbon kislotalar angidridlari – karbon kislota gidroksili atsiloksiguruh RCOO ga almashingan birikmalar.

Karbon kislotalar murakkab efirlari – karbon kislota gidroksili alkoksiguruh R'O ga almashingan birikmalar.

Karbon kislotalar amidlari – karbon kislota gidroksili aminoguruh $-NH_2$, alkilaminoguruh –NHR yoki dialkilaminoguruh – NR_2 ga almashingan birikmalar.

Nitrillar - nitril guruhi CN ni tutgan birikmalar.

Savol va mashqlar

1. Birikmalarni nomlang :

a) $(CH_3)_3C - CH(CH_3) - CN$ e) $n\text{-}C_{15}H_{31}\text{-}COOC_{16}H_{33}\text{-}n$

b) $(CH_3 - CH_2 - CH_2CO)_2O$ f) $n\text{-}C_3H_7 - COOC_5H_{11}\text{-}n$

d) $CH_3 - (CH_2)_5 - COCl$ g) $CH_3\text{-}(CH_2)_3 - CONH_2$

2. Birikmalarning tuzilish formulalarini yozing: a) valerian kislotaning nitrili; b) geksan kislotaning amidi; d) geksanoil xlorid; e) propion-valerian angidrid; f) propilbutanoat; g) butilformiat; h) butanamid; i) N,N-dimetilpropan-amid.

3. $C_6H_{12}O_2$ tarkibli izomer murakkab efirlarning tuzilish formulalarini yozing va ularni nomlang.

4. $C_6H_{11}N$ tarkibli izomer nitrillarning tuzilish formulalarini yozing va ularni nomlang.

5. Sirka kislota va boshqa reagentlardan foydalanib to'rt xil usul bilan atsetil xlorid hosil qiling.

6. Quyidagi o'zgarishlarni amalga oshiring:

a) atsetilen → etilatsetat,

b) keten → etilatsetat,

d) metil xlorid → etilatsetat.

7. Sirka angidrid bilan quyidagi birikmalar orasida boradigan reaksiyalar tenglamalarini yozing va hosil bo'ladigan birikmalarni nomlang:

a) ammiak; b) izopropil spirt (Δ, H^+); d) etilamin; e) KOH ning suvdagi eritmasi.

8. Quyidagi murakkab efirlarning ishqoriy gidroliz reaksiyalari tenglamalarini yozing: a) etilatsetat; b) propilbutanoat; d) izobutiletanoat.

9. Reaksiyalarning oxirgi mahsulotini nomlang.

a) $CH_3–CH_2–CN \xrightarrow{H_2O\,(H^+)} A \xrightarrow{H_2O\,(H^+)} \ldots$

b) $CH_3–(CH_2)_5–CN \xrightarrow{H_2/Ni} \ldots$

d) izobutiloktanoat $\xrightarrow{H\,(Na+C_2H_5OH)} \ldots$

10. Etilpentanoatni gidrogenoliz qilganda qanday organik modda(lar) hosil bo'ladi ? Bu reaksiyaning borish sharoitini ko'rsating.

11. Quyidagi o'zgarishlarni amalga oshiring va hosil bo'ladigan oxirgi mahsulotni nomlang:

etilbutanoat $\xrightarrow{CH_3MgBr} \ldots \xrightarrow{CH_3MgBr} \ldots \xrightarrow{H_2O} \ldots$

12. O'zgarishlarni amalga oshiring:

a) etilen → propanamid,

b) etilen → atsetil xlorid,

d) etil spirt → sirka-propion angidrid.

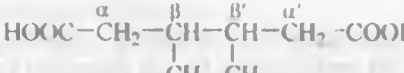
15-BOB. TO'YINGAN DIKARBON KISLOTALAR

Molekulasida ikkita karboksil guruhini tutgan kislotalarga ikk asosli (yoki dikarbon) kislotalar deyiladi. Karboksil guruhlari bilan bog'langan uglevodorod radikalining tabiatiga ko'ra dikarbon kislotalar ochiq zanjirli va halqali, shuningdek, to'yingan va to'yinmagan bo'lishi mumkin. Ochiq zanjirli to'yingan dikarbon kislotalarning umumiy formulasi $HOOC-C_nH_{2n}-COOH$

15.1. Nomlanishi va izomeriyasi

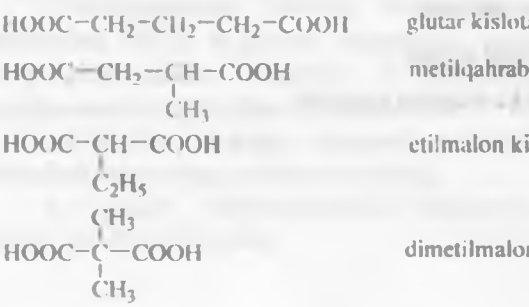
To'yingan dikarbon kislotalarning dastlabki to'qqizta (C_2-C_{10}) vakili trivial nomlarga ega (17-jadval).

Ratsional nomenklaturaga ko'ra uglerod zanjiri tarmoqlanmagan dikarbon kislotalarning nomlari tegishli alkan nomiga - ***dikarbon kislota*** so'zlarini qo'shish bilan hosil qilinadi. Uglerod atomlari sonini hisoblaganda karboksil guruhlarining uglerodlari hisobga olinmaydi. Uglerod zanjiri tarmoqlangan dikarbon kislotalarni nomlashda tegishli normal tuzilishli dikarbon kislotalarning trivial nomlari asos qilib olinadi. O'rinbosarlarning zanjirdagi holati α-, β-, γ- va hokazo bilan ko'rsatiladi:



β,β'-dimetiladipin kislota

To'yingan dikarbon kislotalarning izomeriyasi karboksil guruh bilan bog'langan uglerod zanjirining tuzilishiga bog'liq. Masalan $HOOC-C_3H_6-COOH$ tarkibli dikarbon kislotaning quyidagi tuzilish izomerlari mavjud:



glutar kislota

metilqahrabo kislota

etilmalon kislota

dimetilmalon kislota

17-jadval

Ba'zi dikarbon kislotalarning nomlari

Formulasi	Nomi		
	trivial	Ratsional	sistematik
HOOC–COOH	Oksalat (shovul) kislota	-	Etandi kislota
HOOC–CH_2–COOH	Malon kislota	Metandikarbon kislota	Propandi kislota
HOOC–$(CH_2)_2$–COOH	Qahrabo kislota	1,2-etandikarbon kislota	Butandi kislota
HOOC–$(CH_2)_3$–COOH	Glutar kislota	1,3-propandikarbon kislota	Pentandi kislota
HOOC–$(CH_2)_4$–COOH	Adipin kislota	1,4-butandikarbon kislota	Geksandi kislota
HOOC–$(CH_2)_5$–COOH	Pimelin kislota	1,5-pentandikarbon kislota	Geptandi kislota
HOOC–$(CH_2)_6$–COOH	Po'kak kislota	1,6-geksandikarbon kislota	Oktandi kislota
HOOC–$(CH_2)_7$–COOH	Azelain kislota	1,7-geptandikarbon kislota	Nonandi kislota
HOOC–$(CH_2)_8$–COOH	Sebatsin kislota	1,8-oktandikarbon kislota	Dekandi kislota

15.2. Olinish usullari

To'yingan dikarbon kislotalarning ayrim vakillari (oksalat, malon va qahrabo kislotalar) tuzlar holida o'simliklar dunyosida keng tarqalgan. Ularning sintetik olinish usullari to'yingan monokarbon kislotalarning olinish usullariga o'xshaydi. Lekin dikarbon kislotalarni olishda dastlabki mahsulot sifatida karboksil guruhga aylanish qobiliyatiga ega ikkita funksional guruhi bor birikmalar ishlatiladi.

1. Dikarbon kislotalarning hosilalari va siankarbon kislotalarni gidrolizlash:

$$C_2H_5O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 \xrightarrow[-2C_2H_5OH]{H_2O,\ OH^-} HOOC-CH_2-CH_2-COOH$$

$$N\equiv C-C\equiv N \xrightarrow[-2NH_3]{4H_2O,H^+} HOOC-COOH \quad \text{(Vyoler, 1824-yil)}$$

$$NC-(CH_2)_n-COOH + 2H_2O \xrightarrow[-NH_3]{H^+} HOOC-(CH_2)_n-COOH$$

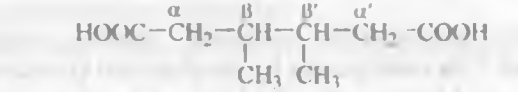
15-BOB. TO'YINGAN DIKARBON KISLOTALAR

Molekulasida ikkita karboksil guruhini tutgan kislotalarga ikki asosli (yoki dikarbon) kislotalar deyiladi. Karboksil guruhlari bilan bog'langan uglevodorod radikalining tabiatiga ko'ra dikarbon kislotalar ochiq zanjirli va halqali, shuningdek, to'yingan va to'yinmagan bo'lishi mumkin. Ochiq zanjirli to'yingan dikarbon kislotalarning umumiy formulasi $HOOC-C_nH_{2n}-COOH$

15.1. Nomlanishi va izomeriyasi

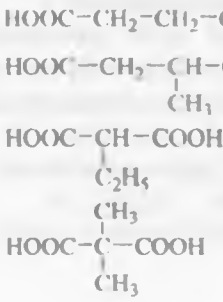
To'yingan dikarbon kislotalarning dastlabki to'qqizta (C_2-C_{10}) vakili trivial nomlarga ega (17-jadval).

Ratsional nomenklaturaga ko'ra uglerod zanjiri tarmoqlanmagan dikarbon kislotalarning nomlari tegishli alkan nomiga - ***dikarbon kislota*** so'zlarini qo'shish bilan hosil qilinadi. Uglerod atomlari sonini hisoblaganda karboksil guruhlarining uglerodlari hisobga olinmaydi. Uglerod zanjiri tarmoqlangan dikarbon kislotalarni nomlashda tegishli normal tuzilishli dikarbon kislotalarning trivial nomlari asos qilib olinadi. O'rinbosarlarning zanjirdagi holati α-, β-, γ- va hokazo bilan ko'rsatiladi:



β,β'-dimetiladipin kislota

To'yingan dikarbon kislotalarning izomeriyasi karboksil guruh bilan bog'langan uglerod zanjirining tuzilishiga bog'liq. Masalan $HOOC-C_3H_6-COOH$ tarkibli dikarbon kislotaning quyidagi tuzilish izomerlari mavjud:



$HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ — glutar kislota

metilqahrabo kislota

etilmalon kislota

dimetilmalon kislota

17-jadval

Ba'zi dikarbon kislotalarning nomlari

Formulasi	Nomi		
	trivial	Ratsional	sistematik
HOOC–COOH	Oksalat (shovul) kislota	-	Etandi kislota
HOOC–CH_2–COOH	Malon kislota	Metandikarbon kislota	Propandi kislota
HOOC–$(CH_2)_2$–COOH	Qahrabo kislota	1,2-etandikarbon kislota	Butandi kislota
HOOC–$(CH_2)_3$–COOH	Glutar kislota	1,3-propandikarbon kislota	Pentandi kislota
HOOC–$(CH_2)_4$–COOH	Adipin kislota	1,4-butandikarbon kislota	Geksandi kislota
HOOC–$(CH_2)_5$–COOH	Pimelin kislota	1,5-pentandikarbon kislota	Geptandi kislota
HOOC–$(CH_2)_6$–COOH	Po'kak kislota	1,6-geksandikarbon kislota	Oktandi kislota
HOOC–$(CH_2)_7$–COOH	Azelain kislota	1,7-geptandikarbon kislota	Nonandi kislota
HOOC–$(CH_2)_8$–COOH	Sebatsin kislota	1,8-oktandikarbon kislota	Dekandi kislota

15.2. Olinish usullari

To'yingan dikarbon kislotalarning ayrim vakillari (oksalat, malon va qahrabo kislotalar) tuzlar holida o'simliklar dunyosida keng tarqalgan. Ularning sintetik olinish usullari to'yingan monokarbon kislotalarning olinish usullariga o'xshaydi. Lekin dikarbon kislotalarni olishda dastlabki mahsulot sifatida karboksil guruhga aylanish qobiliyatiga ega ikkita funksional guruhi bor birikmalar ishlatiladi.

1. Dikarbon kislotalarning hosilalari va siankarbon kislotalarni gidrolizlash:

$$C_2H_5O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 \xrightarrow[-2C_2H_5OH]{H_2O,\ OH^-} HOOC-CH_2-CH_2-COOH$$

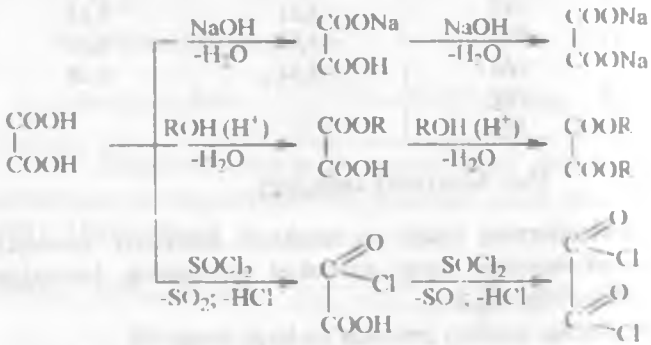
$$N\equiv C-C\equiv N \xrightarrow[-2NH_3]{4H_2O,\ H^+} HOOC-COOH \quad \text{(Vyoler, 1824-yil)}$$

$$NC-(CH_2)_n-COOH + 2H_2O \xrightarrow[-NH_3]{H^+} HOOC-(CH_2)_n-COOH$$

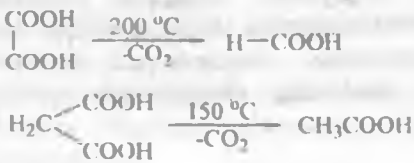
pasaytirgani uchun ikkinchi protonning ajralishi qiyinlashadi, shuning uchun $K_1 > K_2$:

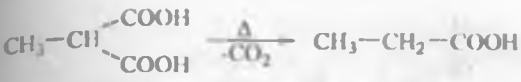


Dikarbon kislotalar tegishli monokarbon kislotalarga nisbatan kuchli kislotalardir. Karboksil guruhlari qanchalik yaqin joylashsa, ular bir-biriga shunchalik kuchli ta'sir qiladi. Shuning uchun ham to'yingan dikarbon kislotalarning eng kuchlisi oksalat kislota hisoblanadi (18-jadvalga qarang).

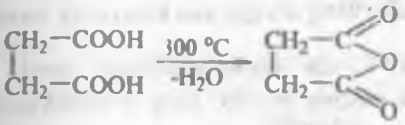


Yuqoridagi reaksiyalardan ko'rinadiki, dikarbon kislotalar monokarbon kislotalar uchun xarakterli bo'lgan barcha reaksiyalarga kirishadi. Ular bitta yoki ikkala karboksil guruhi hisobidan tuz, efir, amid, galogenangidrid va hokazolarni hosil qiladi. Dikarbon kislotalardagi karboksil guruhlarining bir-biriga nisbatan joylashishining ta'siri avvalo ularning qizdirishga turlicha munosabatida namoyon bo'ladi. Oksalat, malon, alkilmalon va dialkilmalon kislotalar qizdirilganda dekarboksillanib, monokarbon kislotalarga aylanadi:

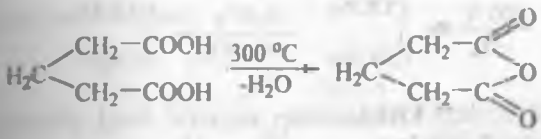




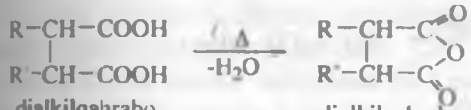
Qahrabo va glutar kislotalar, shuningdek, ularning gomologlari qizdirilganda suv molekulasi ajralib, halqali angidridlar hosil bo'ladi:



qahrabo angidrid



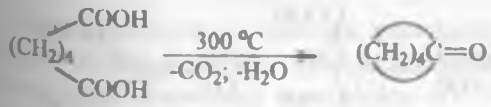
glutar angidrid



dialkilqahrabo kislota — dialkilqahrabo angidrid

Dikarbon kislotalardan faqat qahrabo, glutar kislotalar va ularning gomologlarigina angidrid hosil qila olishi, bu kislotalardagi karboksil guruhlarining fazoda bir-biriga yaqin joylashganligi hamda hosil bo'ladigan besh va olti a'zoli halqalarning barqarorligi bilan tushuntiriladi.

Adipin, pimelin va po'kak kislotalarni 300°C gacha qizdirganda CO_2 va suv ajralib, halqali ketonlar (sikloalkanonlar) hosil bo'ladi:

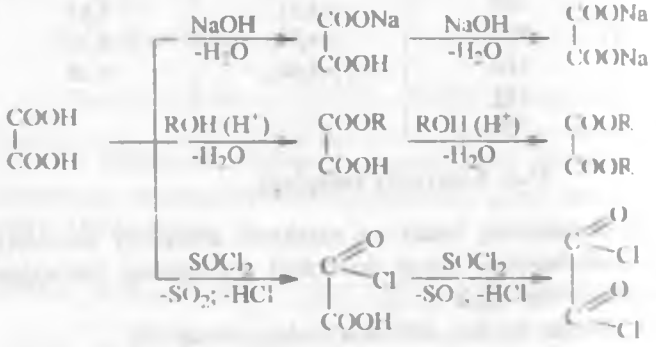


Adipin, pimelin va po'kak kislotalarning kalsiyli tuzlari piroliz qilinganda ham halqali ketonlar hosil bo'ladi:

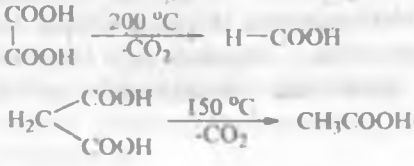
pasaytirgani uchun ikkinchi protonning ajralishi qiyinlashadi, shuning uchun $K_1 > K_2$:

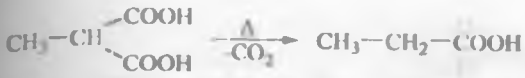


Dikarbon kislotalar tegishli monokarbon kislotalarga nisbatan kuchli kislotalardir. Karboksil guruhlari qanchalik yaqin joylashsa, ular bir-biriga shunchalik kuchli ta'sir qiladi. Shuning uchun ham to'yingan dikarbon kislotalarning eng kuchlisi oksalat kislota hisoblanadi (18-jadvalga qarang).

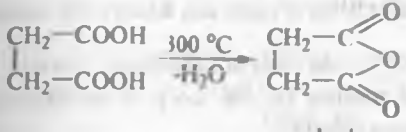


Yuqoridagi reaksiyalardan ko'rinadiki, dikarbon kislotalar monokarbon kislotalar uchun xarakterli bo'lgan barcha reaksiyalarga kirishadi. Ular bitta yoki ikkala karboksil guruhi hisobidan tuz, efir, amid, galogenangidrid va hokazolarni hosil qiladi. Dikarbon kislotalardagi karboksil guruhlarining bir-biriga nisbatan joylashishining ta'siri avvalo ularning qizdirishga turlicha munosabatida namoyon bo'ladi. Oksalat, malon, alkilmalon va dialkilmalon kislotalar qizdirilganda dekarboksillanib, monokarbon kislotalarga aylanadi:

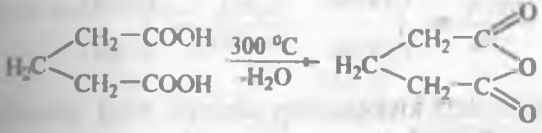




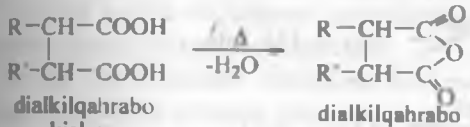
Qahrabo va glutar kislotalar, shuningdek, ularning gomologlari qizdirilganda suv molekulasi ajralib, halqali ang'idridlar hosil bo'ladi:



qahrabo angidrid



glutar angidrid

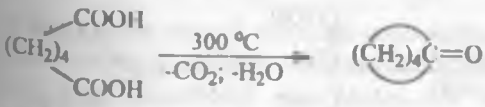


dialkilqahrabo kislota

dialkilqahrabo angidrid

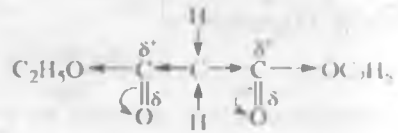
Dikarbon kislotalardan faqat qahrabo, glutar kislotalar va ularning gomologlarigina angidrid hosil qila olishi, bu kislotalardagi karboksil guruhlarining fazoda bir-biriga yaqin joylashganligi hamda hosil bo'ladigan besh va olti a'zoli halqalarning barqarorligi bilan tushuntiriladi.

Adipin, pimelin va po'kak kislotalarni 300°C gacha qizdirganda CO_2 va suv ajralib, halqali ketonlar (sikloalkanonlar) hosil bo'ladi:

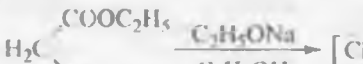


Adipin, pimelin va po'kak kislotalarning kalsiyli tuzlari piroliz qilinganda ham halqali ketonlar hosil bo'ladi:

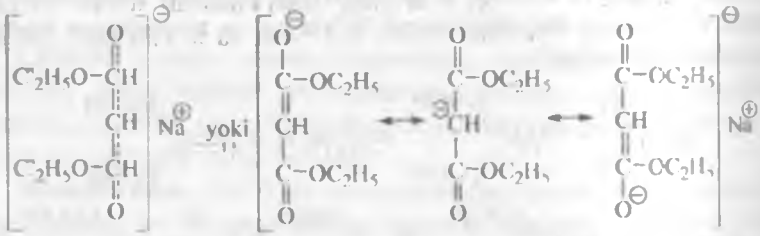
kuchli I-ta'siri va barqaror mezomer ionlarning hosil bo'lish imkoniyati borligi natijasida yuqori faollikka ega:



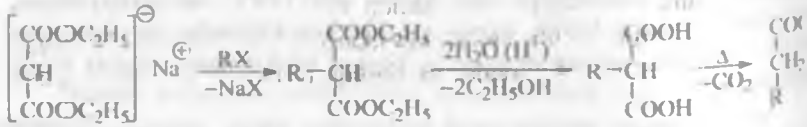
Shuning uchun malon efir CH-kislota (pKa=13,5) hisoblanadi. Malon efirga spirt ishtirokida natriy metali yoki natriy alkogolyat ta'sir ettirilsa, metilen guruhining harakatchan vodorod atomi natriyga almashinib, ionli tuzilishga ega natriymalon efiri hosil bo'ladi:

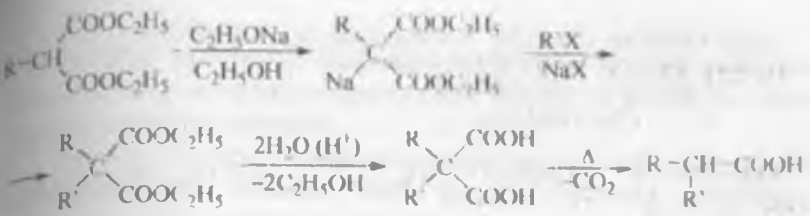


Hosil bo'lgan anion $\left[CH(COOC_2H_5)_2\right]$ mezomer ta'sir tufayli yuqori barqarorlikka ega bo'lib, kuchli elektrofil reagent hisoblanadi. Natriymalon efiri anionining tuzilishini manfiy zaryadi delokallashgan bitta formula yoki lokallashgan zaryadli uchta rezonans formulalar bilan tasvirllash mumkin:

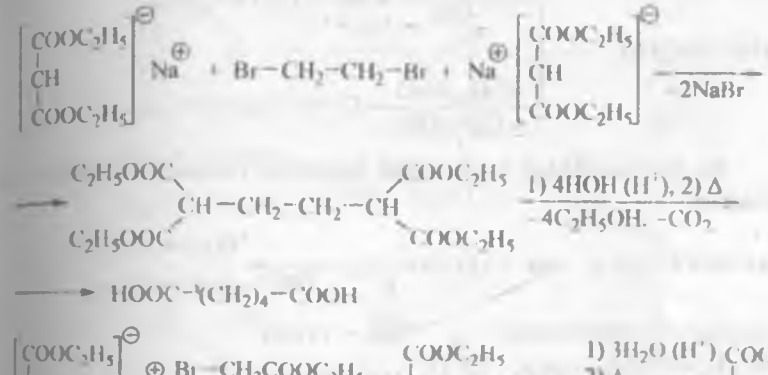


Natriymalon efiri alkil galogenidlar bilan nukleofil mexanizmda (nukleofil reagent – karbanion) reaksiyaga kirishib, alkilmalon efirlarni hosil qiladi. Alkilmalon efirlarni avval gidrolizlab, so'ngra dekarboksillaganda monokarbon kislotalar hosil bo'ladi:

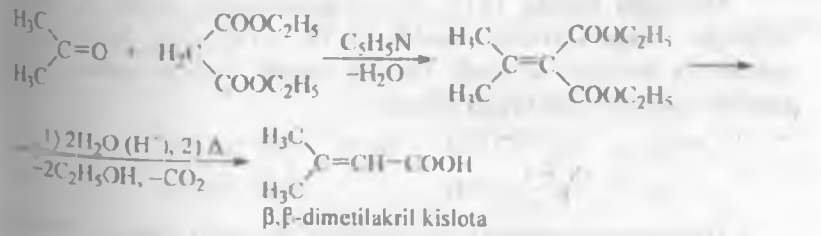




Natriymalon efiri bilan digalogenalkanlar yoki galoidkislotalarning efirlari reaksiyaga kirishganda dikarbon kislotalar hosil bo'ladi:

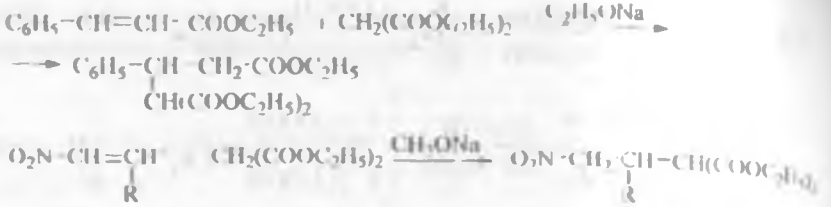


Malon efirining ikkilamchi aminlar ishtirokida aldegid va ketonlar bilan kondensatlanishi asosida to'yinmagan karbon kislotalar olinadi (Knyovenagel reaksiyasi):

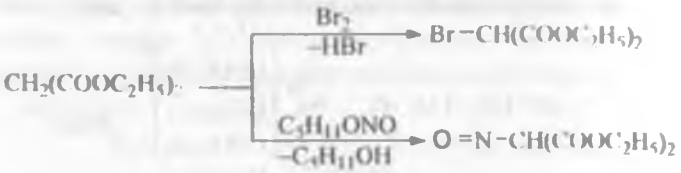


β,β-dimetilakril kislota

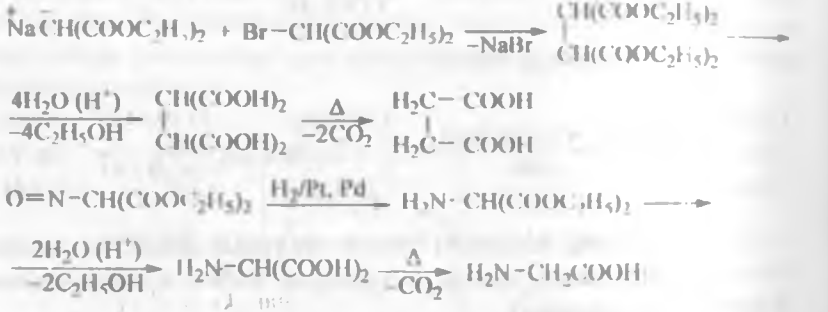
Malon efiri asosli katalizatorlar ishtirokida α,β-to'yinmagan kislotalar hosilalarining qo'sh bog'iga yoki –CN, $-NO_2$ singari elektronakseptor o'rinbosarlar bilan faollashtirilgan qo'sh bog'ga nukleofil birikadi (Mixael reaksiyasi):



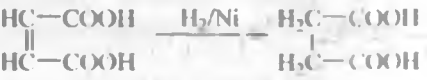
Malon efirni galogenlash va nitrozirlash mumkin:



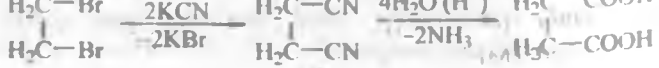
Bu birikmalardan ko'p asosli kislotalar va aminokislotalar sintez qilinadi:



Qahrabo kislota 183°C da suyuqlanadigan, suvda va spirtlarda eriydigan rangsiz kristall modda bo'lib, 1556-yilda Agrikola uning qahraboda borligini aniqladi. Hozirgi vaqtda asosan malein kislotani katalitik gidrogenlash orqali olinadi:

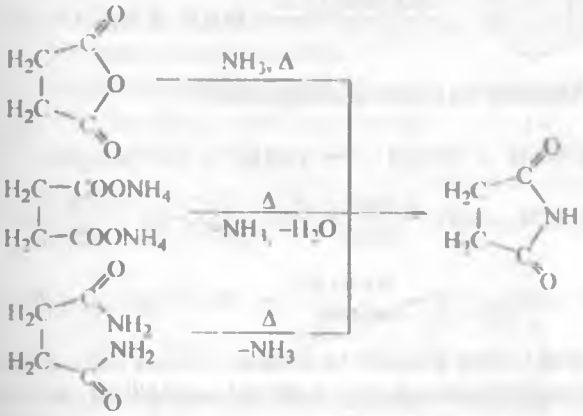


Digalogenalkanlarga kaliy sianidi ta'sir ettirib, olingan dinitrillarni gidrolizlash bilan ham sintez qilinadi:

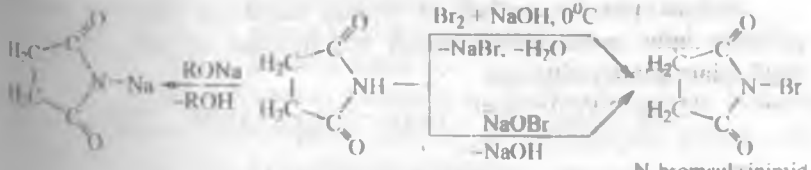


Qahrabo kislotaning tuzlariga ***suksinatlar*** deyiladi. Qahrabo kislota va uning murakkab efirlari organik sintezda va polimerlar ishlab chiqarish sanoatida ishlatiladi.

Qahrabo angidrid boshqa angidridlar singari atsillovchi reagent hisoblanadi. Uni ammiak bilan yuqori haroratda qizdirganda (ammonoliz), shuningdek, ammoniy suksinat yoki qahrabo kislotaning amidi qizdirilganda suksinimid hosil bo'ladi:



Suksinimid 132°C da suyuqlanadigan, kuchsiz kislota xossalariga ega kristall moddadir. Uning molekulasidagi >NH guruh ikkita elektronoakseptor karbonilning elektron ta'sirida bo'lgani uchun, suksinimid odatdagi amidlarga nisbatan kuchsiz asos xossalariga ega. Shu bilan bir qatorda u boshqa amidlarga nisbatan kuchliroq kislota hisoblanadi. Suksinimid >NH guruhining vodorodini brom va natriyga almashtirish mumkin:



N-bromsuksinimid

N-bromsuksinimid qulay bromlovchi reagent va oksidlovchi sifatida ishlatiladi.

Glutar kislota 97,5°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda bo'lib, suvda va spirtlarda yaxshi eriydi. Lavlagi shirasi va boshqa tabiiy

mahsulotlarda uchraydi. Glutar kislota organik sintezda ba'zi aminokarbon kislotalarni olishda ishlatiladi. U siklopentanonni suyultirilgan nitrat kislota bilan oksidlab olinadi.

Adipin kislota 149°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda bo'lib, suvda kam, spirtlarda esa yaxshi eriydi. Sanoatda quyidagi usullar bilan olinadi:

1. Siklogeksanonni suyultirilgan nitrat kislota bilan oksidlash:



$$\xrightarrow{3[O]\,(HNO_3),\,\Delta} HOOC-(CH_2)_4-COOH$$

2. Atsetilen va chumoli aldegiddan:

$$HC\equiv CH + 2CH_2O \longrightarrow HOH_2C-C\equiv C-CH_2OH \xrightarrow{2H_2/Ni}$$

$$\longrightarrow HO-(CH_2)_4-OH \xrightarrow[-2H_2O]{2HCl} Cl-(CH_2)_4-Cl \xrightarrow[2KCl]{2KCN}$$

$$\longrightarrow NC-(CH_2)_4-CN \xrightarrow[-2NH_3]{4HOH\,(H^+)} HOOC-(CH_2)_4-COOH$$

Adipin kislota polimer birikmalar olishda katta ahamiyatga ega U bilan geksametilendiaminning polikondensatlanishi asosida poliamid-6,6 olinadi:

$$n\,HOOC-(CH_2)_4-COOH + n\,H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \xrightarrow{-2nH_2O}$$

$$\longrightarrow \left[-CO-(CH_2)_4-CONH-(CH_2)_6-NH-\right]_n$$

poliamid-6,6

Poliamid-6,6 dan *anid* sintetik tolasi tayyorlanadi.

Adipin, pimelin, po'kak va boshqa murakkab dikarbon kislotalar glikollar bilan polikondensatlanish reaksiyasiga kirishib, poliefirlarni hosil qilish qobiliyatiga ega:

$$HO-(CH_2)_n-OH + HOOC-(CH_2)_m-COOH \xrightarrow{-nH_2O}$$

$$\longrightarrow -O-(CH_2)_n-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_m-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-$$

Asosiy atamalar

Dikarbon kislota – ikkita karboksil guruhini tutgan birikma.

Krum-Hraun va Loker sintezi – dikarbon kislotalar monoefirlari kaliyli tuzlarining suvdagi eritmalarini elektroliz qilish bilan dikarbon kislotalarning olinishi.

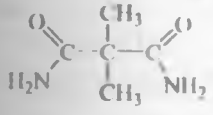
Savol va mashqlar

1. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing: a) α,α^1-dibromadipin kislota; b) α,γ-dixlorpo'kak kislota; d) β,β-dimetilpimelin kislota; e) 2,2,3-trixlorpentandi kislota.

2. Quyidagi birikmalarni nomlang:

a) $HOOC-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH$

b) $HOOC-CH_2-CH-CH-(CH_2)_3-COOH$
$\qquad\qquad\quad H_3C-CH_2\ \ CH_3$

d) 

e) $NC-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CN$

3. $C_5H_8O_4$ tarkibli dikarbon kislota izomerlarining tuzilish formulalarini yozing. Ularni ratsional va sistematik nomenklaturalarga binoan nomlang.

4. Quyidagi birikmalarni oksidlaganda qanday dikarbon kislotalar hosil bo'ladi: a) 3-gidroksibutan kislota; b) β-gidroksiizovalerian kislota; d) 3,3-dimetil-1,4-pentadiyen; e) 2,3-dimetil-1,4-butandiol?

5. Sintezlar sxemalarini tuzing:

a) 3-metil-1-buten → izopropilqahrabo kislota,

b) propen → metilqahrabo kislota,

d) n-butan → adipin kislotaning dietil efiri,

e) atsetilen → qahrabo angidrid.

6. Quyidagi dikarbon kislotalar qizdirilganda qanday birikmalar hosil bo'ladi: a) dimetilmalon kislota; b) metilqahrabo kislota; d) α-metilglutar kislota; e) β-etilglutar kislota?

7. Quyidagi moddalar reaksiya tenglamalarini yozing. Oraliq va oxirgi mahsulotlarni nomlang:

a) malon kislota $\xrightarrow{2\ n\text{-}C_3H_7OH\ (H^+),\ \Delta}$ A

h) oksalat kislota $\xrightarrow{2CH_3OH\,(H^+),\,\Delta}$ A $\xrightarrow{2NH_3}$ B

d) malon efir $\xrightarrow{C_2H_5ONa}$ A $\xrightarrow{C_2H_5Cl}$ B $\xrightarrow{2KOH}$ D $\xrightarrow{2HCl}$ E

8. Malon efiri va boshqa reagentlardan foydalanib, quyidagi karbon kislotalarni sintez qiling: a) 2-metilpropan kislota; b) etilmetilsirka kislota; d) glutar kislota; e) α,α′-dimetilqahrabo kislota.

9. Quyidagi o'zgarishlarning reaksiya tenglamalarini yozing va reaksiya mahsulotlarini nomlang:

malon efiri $\xrightarrow{Na}$ A $\xrightarrow{CH_3Br}$ B $\xrightarrow{Na}$ D $\xrightarrow{2H_2O\,(H^+)}$ E

10. Malon efiri va boshqa reagentlardan foydalanib, quyidagi to'yinmagan kislotalarni sintez qiling:

a) $H_3C-C(CH_3)=CH-COOH$ b) $H_3C-CH=CH-COOH$

16-BOB. TO'YINMAGAN MONO- VA DIKARBON KISLOTALAR

16.1. To'yinmagan monokarbon kislotalar

Molekulasida bir yoki bir nechta qo'sh bog' yoki uch bog' tutgan monokarbon kislotalarga to'yinmagan monokarbon kislotalar deyiladi. Bitta qo'sh bog' tutgan bir asosli kislotalarning umumiy formulasi $C_nH_{2n-1}COOH$ va ikkita qo'sh bog' tutganlariniki $C_nH_{2n-3}COOH$ va hokazo bo'ladi.

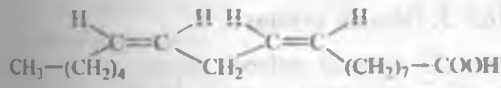
16.1.1. Nomlanishi

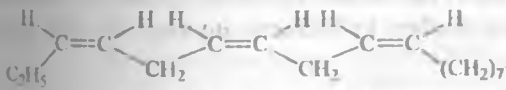
To'yinmagan monokarbon kislotalar tarixiy va sistematik nomenklaturalarga binoan nomlanadi:

$CH_2=CH-COOH$ akril kislota, 2-propen kislota

$CH_2=C(CH_3)-COOH$ metakril kislota, 2-metil-2-propen kislota

$H-C(=C-(CH_2)_7-CH_3)-H$ olein kislota,
$H-C(=C-(CH_2)_7-COOH)-H$ sis-9-oktadetsen kislota


linol kislota, sis-sis-9,12-oktadekadiyen kislota


linolen kislota, sis-sis-sis-9,12,15-oktadekatriyen kislota

$CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_3COOH$
araxidon kislota

$CH\equiv C-COOH$ propiol kislota, propin kislota

$CH_3-C\equiv C-COOH$ tiglin kislota, 2-butin kislota

16.1.2. Izomeriyasi

To'yinmagan monokarbon kislotalarning tuzilish izomeriyasi uglerod skeletining tuzilishi va qo'sh bog'larning holatiga bog'liq. To'yinmagan kislotalarda qo'sh bog' karboksilga nisbatan, ikki yoki undan ortiq qo'sh bog' tutgan kislotalarda esa qo'sh bog'lar karboksilga

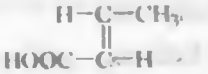
va bir-biriga nisbatan turli holatlarni egallashi mumkin. Masalan, $C_4H_6O_2$ tarkibli kislotaning uchta izomeri bor:

$H_2C=CH-CH_2-COOH$ — vinilsirka yoki 3-buten kislota

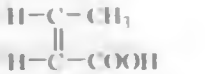
$H_3C-CH=CH-COOH$ — kroton yoki 2-buten kislota

$CH_2=C(CH_3)-COOH$ — metakril yoki 2-metilpropen kislota

Kroton kislota, bundan tashqari ikkita geometrik (*sis-*, *trans-*) izomer holida uchraydi:

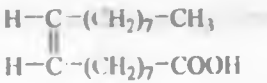


kroton kislota

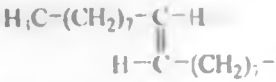


izokroton kislota

Xuddi shuningdek, olein kislotaning ham geometrik izomeri bor:



olein kislota, sis-9-oktadetsen kislota



elaidin kislota, trans-9-oktadetsen kislota

16.1.3. Olinish usullari

Molekulasida 12 tadan 22 tagacha uglerod atomi va bir yoki bir nechta qo'sh bog'i bor yuqori molekulali kislotalar lipidlarni gidrolizlab olinadi. To'yinmagan monokarbon kislotalarni quyidagi sintetik usullar bilan ham olish mumkin.

1. Qo'sh bog'i yoki uch bog'i bor birikmalardan olish:

A. Alkenlardan quyidagicha sintez qilinadi:

$$H_2C=CH-CH_3 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2,\ 500\text{-}600^0C} H_2C=CH-CH_2Cl \xrightarrow[-KCl]{KCN}$$

$$\longrightarrow H_2C=CH-CH_2CN + 2H_2O \xrightarrow[NH_3]{(H^+)} H_2C=CH-CH_2-COOH$$

B. To'yinmagan spirt va aldegidlarni yumshoq sharoitda selektiv oksidlash:

$$R-CH=CH-(CH_2)_n-CH_2OH \xrightarrow{[O]} R-CH=CH-(CH_2)_n-COOH$$
$$R-CH=CH-(CH_2)_n-CHO \xrightarrow{[O]} R-CH=CH-(CH_2)_n-COOH$$

$$R-C\equiv C-(CH_2)_n-CH_2OH \xrightarrow{[O]} R-C\equiv C-(CH_2)_n-COOH$$

D. *Karbonillash.* Metall karbonillari katalizatorligida alkinlar CO va suv bilan reaksiyaga kirishib, α,β-to'yinmagan monokarbon kislotalarni hosil qiladi (V. Reppe):

$$R-C\equiv C-R^1 \xrightarrow{HOH,\ CO;\ Ni(CO)_4} R-CH=\underset{\displaystyle R^1}{\underset{|}{C}}-COOH$$

2. Molekulasida karboksil guruhi bor birikmalarga qo'sh bog' yoki uch bog'ni kiritish:

A. *Galogenkarbon kislotalarni degidrogalogenlash* α-Galogenkarbon kislotalar oson degidrogalogenlanadi:

$$R-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-COOH \xrightarrow[-KBr,\ -H_2O]{KOH\ (spirt)} R-CH=CH-COOH$$

B. Qo'shni uglerod atomlarida galogen tutgan digalogenalmashingan karbon kislotalarni degalogenlash va degidrogalogenlash:

$$R-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-COOH + Zn \longrightarrow R-CH=CH-COOH + ZnBr_2$$

$$R-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-COOH \xrightarrow[-2NaBr,\ -2H_2O]{2NaOH\ (spirt)} R-C\equiv C-COOH$$

D. Gidroksikarbon kislotalar va ularning murakkab efirlaridan olish

$$R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH \xrightarrow[-H_2O]{\Delta} R-CH=CH-COOH$$

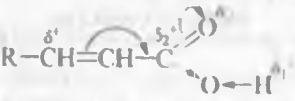
$$R-CH_2-\underset{\displaystyle OOCCH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH \xrightarrow[-CH_3COOH]{kat,\ \Delta} R-CH=CH-COOH$$

16.1.4. Fizikaviy xossalari va tuzilishi

To'yinmagan monokarbon kislotalar rangsiz suyuqliklar yoki past haroratda suyuqlanadigan qattiq moddalardir. Ularning quyi vakillari o'tkir hidli bo'lib, suvda eriydi. Yuqori vakillari esa suvda erimaydigan, hidsiz birikmalardir.

$R-CH=CH-(CH_2)_n-COOH$ yoki $R-C\equiv C-(CH_2)_n-COOH$ tipidagi to'yinmagan kislotalarda karboksil guruhi qo'sh bog' yoki uch bog'dan uzoqlashganligi uchun, tutash tizim hosil bo'lmaydi. Shuning uchun bunday kislotalar alkenlar va karbon kislotalar uchun xos bo'lgan reaksiyalarga kirishadi.

α,β-To'yinmagan karbon kislotalar molekulalarida esa C=C va C=O qo'sh bog'lar π,π-tutashish hosil qiladi. Buning natijasida C=C qo'sh bog'ning qutblanishi sodir bo'ladi:



16.1.5. Kimyoviy xossalari

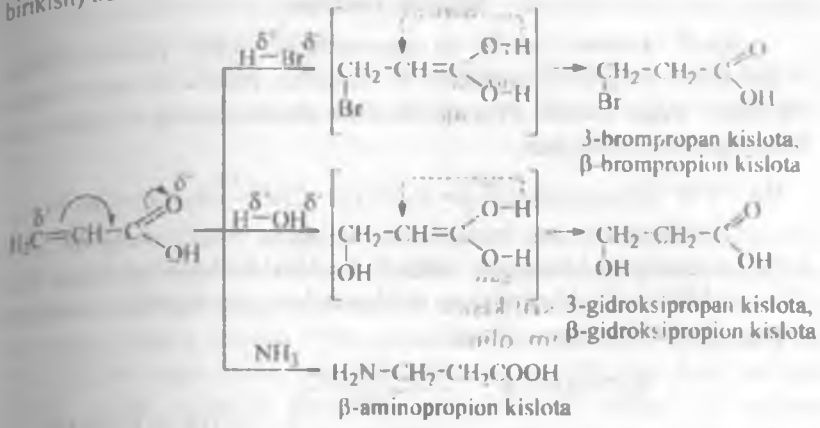
To'yinmagan monokarbon kislotalar tegishli to'yingan kislotalarga nisbatan kuchli kislotalardir. Chunki molekulaga kiritilgan qo'sh bog', ayniqsa, uch bog' o'zining -I-effekti ta'sirida kislota kuchini oshiradi. Karboksil guruhidan qo'sh bog' va uch bog' uzoqlashgani sari ularning o'zaro ta'siri kuchsizlanadi. Shuning uchun α,β- to'yinmagan kislotalarda -I-effekt eng kuchli namoyon bo'ladi. Taqqoslash uchun ba'zi kislotalarning pKa (H_2O) qiymatlarini keltiramiz:

	pKa		pKa
CH_3-CH_2-COOH	4,87	$CH_3-CH=CH-CH_2-COOH$	4,51
$CH_2=CH-COOH$	4,26	$CH_3-C\equiv C-COOH$	2,6
$H-C\equiv C-COOH$	1,86		

Boshqacha aytganda, molekulalarida π,π-tutashishning borligi va α-uglerod atomining sp^2- yoki sp-gibridlangan holatida bo'lganligi tufayli α,β-to'yinmagan kislotalar kuchli kislota xossalarini namoyon qiladi. Shu bilan bir qatorda, karboksil guruhi elektronlarning kuchli akseptori bo'lganligi sababli qo'sh bog'ning faolligi elektrofil birikish reaksiyalarida pasayib, nukleofil birikish reaksiyalarda ortadi.

To'yinmagan karbon kislotalar karboksil guruhi hisobidan tuz, galo-genangidrid, angidrid, murakkab efir va boshqa funksional hosilalarni, qo'sh bog' yoki uch bog' hisobiga esa alken va alkinlar singari birikish, oksidlanish, polimerlanish reaksiyalari mahsulotlarini hosil qiladi.

α,β-To'yinmagan karbon kislotalarga vodorod galogenidlar, suv, ammiak va spirtlarning birikishi Markovnikov qoidasiga teskari (1,4-birikish) boradi:



α,β-To'yinmagan kislotalarning hosilalari (ayniqsa, efirlari va nitrillari) Dils-Alder reaksiyalarida diyenofillar sifatida ishlatiladi (153-154-betga qarang).

To'yinmagan karbon kislotalar alkenlar singari oson oksidlanadi $KMnO_4$ ning suvdagi suyultirilgan eritmasi bilan oksidlaganda digidroksikislotalar, kuchli oksidlovchilar ta'sirida esa uglerod zanjiri qo'sh bog'idan uzilib, bir va ikki asosli to'yingan dikarbon kislotalar hosil bo'ladi:

$$CH_3-CH=CH-COOH \xrightarrow{[O]} H_3C-COOH + HOOC-COOH$$

To'yinmagan karbon kislotalarning xarakterli reaksiyalaridan biri galogenlashdir:

$$H_2C=CH-COOH \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{α,β-dibrompropion kislota}}{H_2C(Br)-CH(Br)-COOH}$$

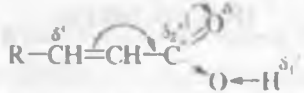
Kuchli asoslar ishtirokida qizdirilganda α, β- va β, γ-to'yinmagan kislotalar bir-biriga o'tadi, ya'ni qo'sh bog'larning siljishi sodir bo'ladi:

$$R-\overset{\gamma}{C}H=\overset{\beta}{C}H-\overset{\alpha}{C}H_2-COOH \xrightleftharpoons{NaOH} R-CH_2-\overset{\beta}{C}H=\overset{\alpha}{C}H-COOH$$

Ularning murakkab efirlari ($R-CH=CH-CH_2-COOR^1$) kislotalarning o'ziga nisbatan bunday qayta guruhlanish reaksiyalariga ko'proq moyildir.

$R-CH=CH-(CH_2)_n-COOH$ yoki $R-C\equiv C-(CH_2)_n-COOH$ (pastagi) to'yinmagan kislotalarda karboksil guruhi qo'sh bog' yoki uch bog'dan uzoqlashganligi uchun, tutash tizim hosil bo'lmaydi. Shuning uchun bunday kislotalar alkenlar va karbon kislotalar uchun xos bo'lgan reaksiyalarga kirishadi.

α,β-To'yinmagan karbon kislotalar molekulalarida esa C=C va C=O qo'sh bog'lar π,π-tutashish hosil qiladi. Buning natijasida C=C qo'sh bog'ning qutblanishi sodir bo'ladi:



16.1.5. Kimyoviy xossalari

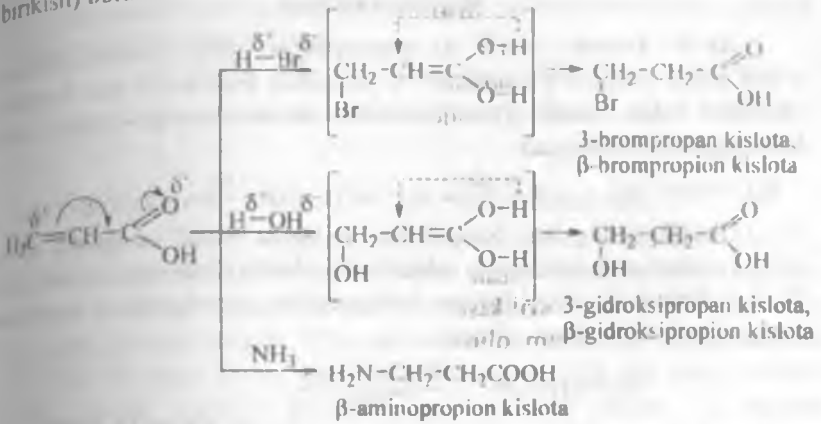
To'yinmagan monokarbon kislotalar tegishli to'yingan kislotalarga nisbatan kuchli kislotalardir. Chunki molekulaga kiritilgan qo'sh bog', ayniqsa, uch bog' o'zining –I-effekti ta'sirida kislota kuchini oshiradi. Karboksil guruhidan qo'sh bog' va uch bog' uzoqlashgani sari ularning o'zaro ta'siri kuchsizlanadi. Shuning uchun α,β- to'yinmagan kislotalarda –I-effekt eng kuchli namoyon bo'ladi. Taqqoslash uchun ba'zi kislotalarning pKa (H_2O) qiymatlarini keltiramiz:

	pKa		pKa
CH_3-CH_2-COOH	4,87	$CH_3-CH=CH-CH_2-COOH$	4,51
$CH_2=CH-COOH$	4,26	$CH_3-C\equiv C-COOH$	2,6
$H-C\equiv C-COOH$	1,86		

Boshqacha aytganda, molekulalarida π,π-tutashishning borligi va α-uglerod atomining sp^2- yoki sp-gibridlangan holatida bo'lganligi tufayli α,β-to'yinmagan kislotalar kuchli kislota xossalarini namoyon qiladi. Shu bilan bir qatorda, karboksil guruhi elektronlarning kuchli akseptori bo'lganligi sababli qo'sh bog'ning faolligi elektrofil birikish reaksiyalarida pasayib, nukleofil birikish reaksiyalarda ortadi.

To'yinmagan karbon kislotalar karboksil guruhi hisobidan tuz, galo-genangidrid, angidrid, murakkab efir va boshqa funksional hosilalarni, qo'sh bog' yoki uch bog' hisobiga esa alken va alkinlar singari birikish, oksidlanish, polimerlanish reaksiyalari mahsulotlarini hosil qiladi.

α,β-To'yinmagan karbon kislotalarga vodorod galogenidlar suv, ammiak va spirtlarning birikishi Markovnikov qoidasiga teskari (1,4-birikish) boradi:



α,β-To'yinmagan kislotalarning hosilalari (ayniqsa, efirlari va nitrillari) Dils-Alder reaksiyalarida diyenofillar sifatida ishlatiladi (153-154-betga qarang).

To'yinmagan karbon kislotalar alkenlar singari oson oksidlanadi. $KMnO_4$ ning suvdagi suyultirilgan eritmasi bilan oksidlaganda digidroksikislotalar, kuchli oksidlovchilar ta'sirida esa uglerod zanjiri qo'sh bog'idan uzilib, bir va ikki asosli to'yingan dikarbon kislotalar hosil bo'ladi:

$$CH_3-CH=CH-COOH \xrightarrow{[O]} H_3C-COOH + HOOC-COOH$$

To'yinmagan karbon kislotalarning xarakterli reaksiyalaridan biri galogenlashdir:

$$H_2C=CH-COOH \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{α,β-dibrompropion kislota}}{H_2C(Br)-CH(Br)-COOH}$$

Kuchli asoslar ishtirokida qizdirilganda α, β- va β, γ-to'yinmagan kislotalar bir-biriga o'tadi, ya'ni qo'sh bog'larning siljishi sodir bo'ladi:

$$R-\overset{\beta}{C}H=\overset{\alpha}{C}H-CH_2-COOH \xrightleftharpoons{NaOH} R-CH_2-\overset{\beta}{C}H=\overset{\alpha}{C}H-COOH$$

Ularning murakkab efirlari ($R-CH=CH-CH_2-COOR^1$) kislotalarning o'ziga nisbatan bunday qayta guruhlanish reaksiyalariga ko'proq moyildir.

Araxidon kislota hayvon yog'lari tarkibida uchraydi. U almashinmaydigan yog' kislotalari jumlasiga kiradi va linol, linolen kislotalar singari organizmlarning hayot faoliyati uchun juda katta ahamiyatga ega.

Tarkibida beshta, oltita va undan ortiq qo'sh bog' tutgan to'yinmagan monokarbon kislotalar baliqlar va dengiz hayvonlarining yog'lari tarkibida uchraydi. Ikkita va undan ortiq qo'sh bog'i bor to'yinmagan kislotalar glitseridlari tutgan o'simlik moylari havoda oksidlanib, tiniq plyonka (linoksin)ga aylanadi. Bunday moylar quriydigan moylar deyiladi. Aslini olganda moylar qurimaydi, balki kislorodni yutib, o'z-o'zidan oksidlanadi. Oksidlanishi natijasida dastlab gidroperoksidlar hosil bo'ladi:

$$-CH=CH-CH_2-CH=CH- \xrightarrow{O_2} -CH=CH-\underset{\displaystyle O-O-H}{\overset{|}{C}}H-CH=CH-$$

So'ngra to'yinmagan glitseridlarning molekulalari peroksid ko'prikchalari (–O–O–) yordamida o'zaro birlashib, polimerlarga aylanadi. Bunda material yuzasiga surtilgan moyning massasi 11-18 % ga ortadi. Tarkibida linol, linolen va elostearin kislotalarni tutgan tungo, zig'ir, ko'knor yong'oq va kanop moylari quriydigan moylardir. Moylarning qurish jarayoni maxsus tezlashtirgichlar (sikkativlar) ishtirokida yanada osonlashadi. Moylarni qo'rg'oshin, marganets va kobalt tuzlari bilan qizdirib oliflar olinadi. Oliflar qanday xomashyodan tayyorlangani va kimyoviy tarkibiga qarab tabiiy, sun'iy va sintetik oliflarga bo'linadi. Tabiiy oliflar quriydigan moylarga sikkativlarini qo'shib tayyorlanadi. Sun'iy oliflarni olish uchun o'simlik moylari shuningdek sopolimer va poliefirlarga sikkativlar qo'shiladi. Sintetik oliflar esa neft, ko'mir, slanetslarni qayta ishlash mahsulotlari, sintetik kauchuk sanoatining chiqindilari va boshqa xomashyodan tayyorlanadi.

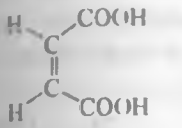
Oliflar va ulardan tayyorlanadigan moy bo'yoqlar metallarni korroziyadan, yog'ochni esa chirishdan asrash uchun plyonka hosil qiluvchi material sifatida keng ishlatiladi. Bunday materiallarga bo'lgan talab esa kundan-kunga ortib bormoqda. Keyingi yillarda muhim oziq-ovqat mahsuloti hisoblangan o'simlik moylarini texnik maqsadlarda ishlatish keskin qisqartirilib, plyonka hosil qiluvchi materiallar sifatida sintetik gliftal va pentaftal smolalar (ftal angidridning glitserin yoki pentaeritrit bilan sopolimerlanish mahsulotlari) keng qo'llanilmoqda.

16.2.To'yinmagan dikarbon kislotalar

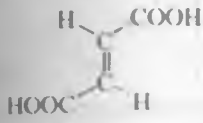
Molekulasida ikkita karboksil guruhi va qo'sh bog' yoki uch bog' tutgan kislotalarga *to'yinmagan dikarbon kislotalar* deyiladi.

16.2.1.Nomlanishi va izomeriyasi

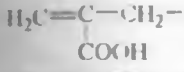
To'yinmagan dikarbon kislotalarni nomlashda tarixiy va sistematik nomenklatura ishlatiladi



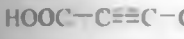
malein kislota, sis-butendi kislota,
sis-etilendikarbon-1,2 kislota



fumar kislota, trans-butendi kislota,
trans-etilendikarbon-1,2 kislota



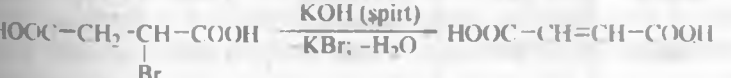
itakon kislota,
propen-2-dikarbon-1,2 kislota

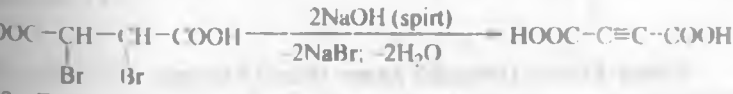


butindi kislota,
atsetilendikarbon kislota

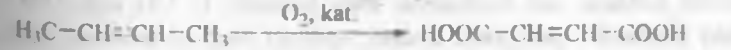
16.2.2.Olinish usullari

1. To'yingan dikarbon kislota molekulasiga qo'sh bog' yoki uch bog'ni kiritish orqali:





2. To'yinmagan birikmalarni oksidlash:

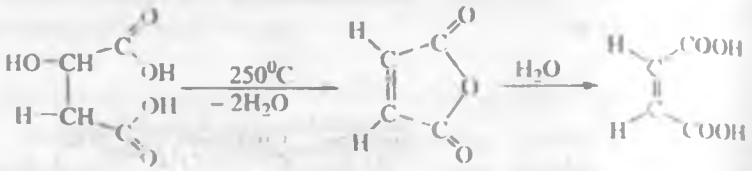


16.2.3. Xossalari, muhim vakillari

To'yinmagan dikarbon kislotalar to'yingan dikarbon kislotalarga nisbatan kuchli kislotalardir. Chunki ikkita karboksil guruhining bir-biriga ta'siri π - bog' orqali kuchliroq bo'ladi. Ba'zi to'yinmagan dikarbon kislotalarning pKa (H_2O) qiymatlarini keltiramiz:

Kislota	pKa, 1	pKa, 2
Malein	1,92	6,23
Fumar	3,02	4,32
Itakon	3,82	5
Atsetilendikarbon	1,73	4,40

To'yinmagan dikarbon kislotalaridan malein va fumar kislotalar yaxshi o'rganilgan (19-jadval). Malein kislota olma kislotani 250°C da degidratlash orqali olinadi. Bunday sharoitda dastlab malein angidridi hosil bo'ladi, so'ngra u suvni biriktirib, malein kislotaga aylanadi:

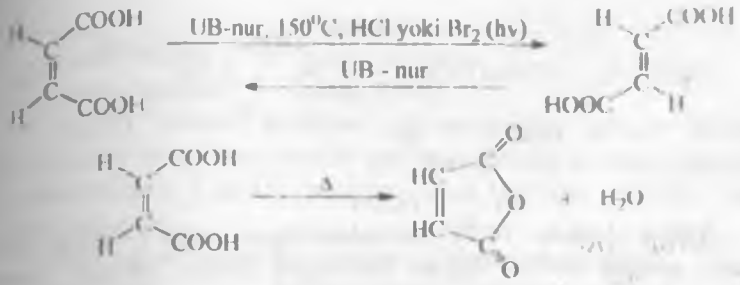


19-jadval

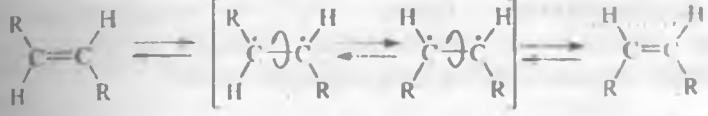
Malein va fumar kislotalarning fizikaviy doimiyliklari

Kislota	Suyuqlanish harorati,°C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, d_1^{20}	Ionlanish konstantasi	
				Ka_1	Ka_2
Malein	130	135 (angidridlanish)	1,590	$1{,}7\cdot10^{-2}$ (25°Cda)	$2{,}6\cdot10^{-7}$ (25°Cda)
Fumar	287	290	1,635	$9{,}3\cdot10^{-4}$ (18°Cda)	$1{,}9\cdot10^{-5}$ (18°Cda)

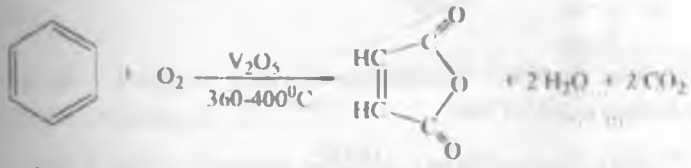
Fumar kislota (lotincha *fumo*–tutun) Fumaria afficinalis (shatara) o'simligidan ajratilgani uchun unga shunday nom berilgan. Malein kislota boshqa sis–birikmalar kabi beqaror. U UB nur, 150°C gacha uzoq qizdirish, galogenid kislota, quyosh nuri va brom ta'sirida fumar kislotaga o'tadi. Fumar kislota esa faqat UB–nur ta'siridagina qisman malein kislotaga aylanadi. Malein kislota karboksil guruhlarining fazoviy yaqinligi tufayli sirka angidrid bilan qizdirilganda degidratlanib, malein angidrid hosil qiladi. Fumar kislota esa halqali angidrid bermaydi:



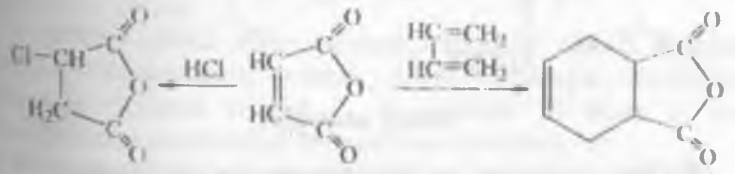
Sis- va *trans*-izomerlarning bir-biriga aylanishi biradikal bosqichi orqali (oddiy C–C bog' atrofida erkin aylanish natijasida) amalga oshadi. Biradikal esa qizdirish yoki nur ta'sirida hosil bo'ladi:



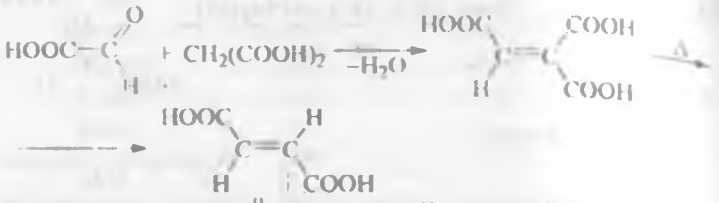
Malein angidrid sanoatda benzolni havo kislorodi bilan V_2O_5 ishtirokida gaz fazasida katalitik oksidlab olinadi:



Uni butan yoki butenlardan olish iqtisodiy jihatdan maqsadga muvofiq, lekin bunday texnologiya hali ishlab chiqilmagan. Malein kislotadan sanoatda o'ta chidamli plasstmassalar, qahrabo, olma va vino kislotalar olinadi. Malein angidrid qutbli reagentlar va diyenlarni oson biriktiradi:

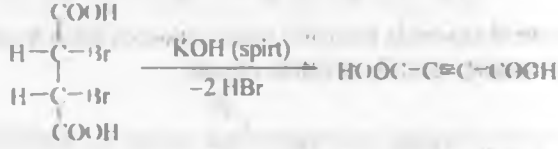


Fumar kislota ko'pchilik o'simlik va zamburug'larda uchraydi. Uni malein kislotaning termik izomerlanishidan, shuningdek, Knyovenagel reaksiyasi yordamida glioksil va malon kislotalardan olish mumkin:

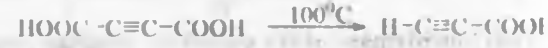


Itakon kislota 167^0C suyuqlanadigan, suvda eriydigan, rangsiz kristall modda bo'lib, limon kislotadan sintez qilinadi. Sanoatda glyukozadan Aspergillus terreus mog'or zamburug'lari ishtirokida fermentativ sintez usuli bilan olinadi. Itakon kislota sintetik smola, tola va sirt faol moddalar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

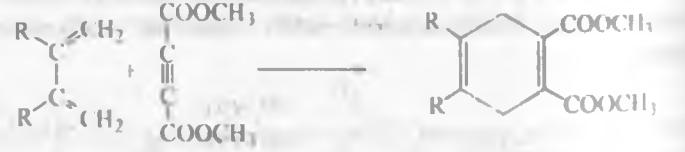
Atsetilendikarbon kislota 178^0C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda bo'lib, dibromqahrabo kislotani o'yuvchi kaliyning etanoldagi eritmasi bilan degidrogalogenlab olinadi:



Atsetilendikarbon kislotaning suvdagi eritmasi qaynatilganda propin kislota hosil bo'ladi:



Atsetilendikarbon kislotaning dimetil efiri Dils-Alder reaksiyalarida faol diyenofil sifatida ishlatiladi:



Asosiy atamalar

Moylar – glitserin va to'yinmagan karbon kislotalardan hosil bo'lgan murakkab triefirlar (triatsilglitserinlar).

Savol va mashqlar

1. Kimyoviy aylanishlarni amalga oshiring:
   a) propanol-1 → akril kislota

b) etanol → kroton kislota
d) izomoy kislota → metakril kislota
e) qahrabo kislota → fumar kislota

2. $C_4H_4O_4$ tarkibli moddani gidrogenlaganda qahrabo kislota, qizdirganda esa bromli suv va kaliy permanganatning suvdagi eritmasini rangsizlantiradigan $C_4H_2O_3$ birikma hosil bo'ladi. $C_4H_4O_4$ ning tuzilishini aniqlang.

3. Quyidagi moddalardan vinilsirka kislotani sintez qiling
a) allil bromididan; b) 3,4-dibrombutan kislotadan.

4. Dioleoillinoleoilglitserinni olish uchun glitserin bilan tegishli karbon kislotalar orasida boradigan eterifikatsiya reaksiyasi tenglamasini yozing.

5. 1-oleoil-2-palmitoil-3-stearoilglitserinni o'yuvchi natriy ishtirokida gidrolizlanish sxemasini yozing. Reaksiya mahsulotlarini nomlang.

6. Quyidagi reaksiyalarni amalga oshiring, oxirgi mahsulotlarni nomlang va ularning qaysilari geometrik izomerlar holida uchrashini ko'rsating:

a) 2,3-dimetil-1,3-butadiyen $\xrightarrow{Cl_2\,(1\ mol)}$ A $\xrightarrow{KCN}$ D $\xrightarrow{2H_2O\,(H^+)\,\Delta}$ F
B $\xrightarrow{KCN}$ E $\xrightarrow{2H_2O\,(H^+)\,\Delta}$ G

b) 1,4-pentadiyen $\xrightarrow{Br_2\,(1\ mol)}$ A $\xrightarrow{KCN}$ B $\xrightarrow{2H_2O\,(H^+)\,\Delta}$ D

7. Malon efir va boshqa reagentlardan foydalanib: a) kroton kislotani; b) 3-metil-2-buten kislotani sintez qilish reaksiyasi tenglamalarini yozing.

8. Malein kislota bilan quyidagi birikmalar orasida boradigan reaksiyalar tenglamalarini yozing. Hosil bo'ladigan birikmalarni nomlang: a) vodorod bromid; b) vodorod; d) brom, e) kaliy permanganatning suyultirilgan eritmasi bilan oksidlash.

9. Quyidagi birikmalarning kislotalik kuchini taqqoslang:
$H_2C{=}CH{-}COOH$, $H_2C{=}CH{-}CH_2{-}COOH$, $H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$

10. $H_2C{=}CH{-}CH_2{-}COOC_2H_5$ tarkibli murakkab efirga oz miqdorda kuchli asos ta'sir ettirilganda qanday birikma hosil bo'ladi?

17-BOB. NITROBIRIKMALAR

Nitrobirikmalar uglevodorodlarning bir yoki bir necha vodorod atomi nitro ($-NO_2$) guruhga almashingan hosilalaridir.

17.1.Sinflanishi, nomlanishi, izomeriyasi

Alifatik nitrobirikmalar molekulasidagi nitroguruhning soniga qarab ***mono-***, ***di-*** va ***polinitrobirikmalarga***, nitroguruh bilan bog'langan uglevodorod radikalining tuzilishiga qarab esa to'yingan va to'yinmagan nitrobirikmalarga bo'linadi.

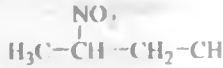
Mononitroalkanlarning umumiy formulasi $C_nH_{2n+1}NO_2$ yoki $R-NO_2$. Nitroguruhning birlamchi, ikkilamchi yoki uchlamchi uglerod atomi bilan bog'langanligiga qarab mononitroalkanlar birlamchi $R-CH_2-NO_2$, ikkilamchi R_2CH-NO_2 va uchlamchi R_3C-NO_2 bo'lishi mumkin.

Sistematik nomenklaturaga binoan nitroalkanlarning nomi tegishli alkan nomiga - **nitro** old qo'shimchasini qo'shish bilan hosil qilinadi

Bordi-yu uglerod zanjirida OH, NH_2, SO_3H, qo'sh bog', uch bog' yoki boshqa mavqei katta o'rinbosarlar bo'lmasa, nitroalkan uglerod atomlarini raqamlash nitroguruh zanjir chetiga turgan tomondan boshlanadi:

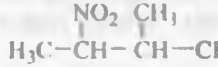


1-nitropropan

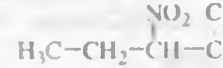


2-nitrobutan

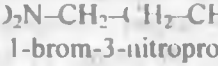
Alkil guruhlari, galogenlar va nitroguruh tutgan uglerod zanjiri alifbo tartibida raqamlanadi va nomlanadi:



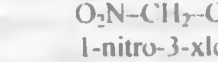
2-metil-3-nitrobutan



3-etil-4-nitrogeksan

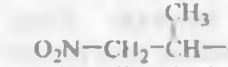


1-brom-3-nitropropan

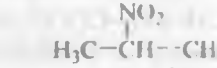


1-nitro-3-xlorpropan

Nitroalkenlarda uglerod atomlarini raqamlash zanjir chetiga qo'sh bog', nitrospirtlarda esa gidroksil guruhi yaqin turgan tomondan boshlanadi:



3-metil-4-nitrobuten-1



4-nitropentanol-2

Mononitroalkanlarning tuzilish izomeriyasi uglerod zanjirining tuzilishiga va nitroguruhning zanjirdagi holatiga bog'liq. Masalan,

$C_4H_9NO_2$ tarkibli nitrobirikmaning to'rtta (1-nitrobutan, 2-nitrobutan, 2-metil-1-nitropropan va 2-metil-2-nitropropan) izomerlari bor.

17.2. Olinish usullari

1. Alkanlarni 10-25%li nitrat kislota bilan kavsharlangan nayda 140-150^{0}C da suyuq fazali nitrolash (M.I. Konovalov reaksiyasi, 1889-yil)

$$R-H + HNO_3 \rightarrow R-NO_2 + H_2O$$

Bu reaksiyada alkanlardagi uchlamchi vodorodlar nitroguruhga eng oson, ikkilamchi vodorodlar qiyinroq, birlamchi vodorodlar esa eng qiyin almashinadi.

2. Sanoatda alkanlarni konsentrlangan nitrat kislotasi bilan gaz fazali nitrolab, nitroalkanlar olinadi (X. Gess, 1930-yil). Alkan va nitrat kislotaning bug'i maxsus reaktorlarda 420-480^{0}C gacha juda qisqa vaqt (0,2- 2 s) qizdiriladi va tez sovutiladi. Metan qiyin nitrolanadi:

$$CH_4 + HNO_3 \xrightarrow{475^0C;\ 0,2\ s} CH_3NO_2 + H_2O$$

Etan, propan, butan yoki pentanni nitrolaganda C–C bog'lari uzilib, mononitroalkanlar aralashmasi hosil bo'ladi:

$$H_3C-CH_2-CH_3 \xrightarrow{HNO_3,\ 420^0C;\ 1,7\ s} \begin{cases} \rightarrow CH_3NO_2 \\ \rightarrow CH_3CH_2NO_2 \\ \rightarrow CH_3CH_2CH_2NO_2 \\ \rightarrow H_3C-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \end{cases}$$

Reaksion aralashmadagi mononitroalkanlar haydash usuli bilan ajratiladi.

Alkanlarni bevosita nitrolash reaksiyasi radikal mexanizmda boradi. Erkin radikallar nitrat kislotaning termik parchalanishi natijasida hosil bo'ladi:

$$2\,HNO_3 \xrightarrow{\Delta} O_2NO^{\bullet} + {}^{\bullet}NO_2 + H_2O$$

$$R-H + {}^{\bullet}ONO_2 \rightarrow R^{\bullet} + HNO_3$$

$$R^{\bullet} + {}^{\bullet}NO_2 \rightarrow R-NO_2$$

17-BOB. NITROBIRIKMALAR

Nitrobirikmalar uglevodorodlarning bir yoki bir necha vodorod atomi nitro ($-NO_2$) guruhga almashingan hosilalaridir.

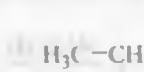
17.1.Sinflanishi, nomlanishi, izomeriyasi

Alifatik nitrobirikmalar molekulasidagi nitroguruhning soniga qarab ***mono-***, ***di-*** va ***polinitrobirikmalarga***, nitroguruh bilan bog'langan uglevodorod radikalining tuzilishiga qarab esa to'yingan va to'yinmagan nitrobirikmalarga bo'linadi.

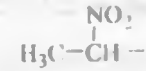
Mononitroalkanlarning umumiy formulasi $C_nH_{2n+1}NO_2$ yoki $R-NO_2$. Nitroguruhning birlamchi, ikkilamchi yoki uchlamchi uglerod atomi bilan bog'langanligiga qarab mononitroalkanlar birlamchi $R-CH_2-NO_2$, ikkilamchi R_2CH-NO_2 va uchlamchi R_3C-NO_2 bo'lishi mumkin.

Sistematik nomenklaturaga binoan nitroalkanlarning nomi tegishli alkan nomiga – **nitro** old qo'shimchasini qo'shish bilan hosil qilinadi

Bordi-yu uglerod zanjirida OH, NH_2, SO_3H, qo'sh bog'. uch bog' yoki boshqa mavqei katta o'rinbosarlar bo'lmasa, nitroalkan uglerod atomlarini raqamlash nitroguruh zanjir chetiga turgan tomondan boshlanadi:

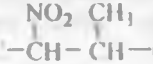


1-nitropropan

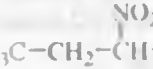


2-nitrobutan

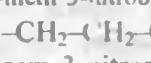
Alkil guruhlari, galogenlar va nitroguruh tutgan uglerod zanjiri alifbo tartibida raqamlanadi va nomlanadi:



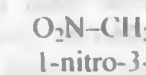
2-metil-3-nitrobutan



3-etil-4-nitrogeksan

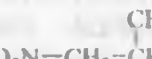


1-brom-3-nitropropan

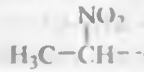


1-nitro-3-xlorpropan

Nitroalkenlarda uglerod atomlarini raqamlash zanjir chetiga qo'sh bog', nitrospirtlarda esa gidroksil guruhi yaqin turgan tomondan boshlanadi:



3-metil-4-nitrobuten-1



4-nitropentanol-2

Mononitroalkanlarning tuzilish izomeriyasi uglerod zanjirining tuzilishiga va nitroguruhning zanjirdagi holatiga bog'liq. Masalan,

$C_4H_9NO_2$ tarkibli nitrobirikmaning to'rtta (1-nitrobutan, 2-nitrobutan, 2-metil-1-nitropropan va 2-metil-2-nitropropan) izomerlari bor.

17.2. Olinish usullari

1. Alkanlarni 10-25%li nitrat kislota bilan kavsharlangan nayda 140-150^{0}C da suyuq fazali nitrolash (M.I. Konovalov reaksiyasi, 1889-yil):

$$R-H + HNO_3 \rightarrow R-NO_2 + H_2O$$

Bu reaksiyada alkanlardagi uchlamchi vodorodlar nitroguruhga eng oson, ikkilamchi vodorodlar qiyinroq, birlamchi vodorodlar esa eng qiyin almashinadi.

2. Sanoatda alkanlarni konsentrlangan nitrat kislotasi bilan gaz fazali nitrolab, nitroalkanlar olinadi (X. Gess, 1930-yil). Alkan va nitrat kislotaning bug'i maxsus reaktorlarda 420-480^{0}C gacha juda qisqa vaqt (0,2- 2 s) qizdiriladi va tez sovutiladi. Metan qiyin nitrolanadi:

$$CH_4 + HNO_3 \xrightarrow{475^0C;\ 0,2\ s} CH_3NO_2 + H_2O$$

Etan, propan, butan yoki pentanni nitrolaganda C–C bog'lari uzilib, mononitroalkanlar aralashmasi hosil bo'ladi:

$$H_3C-CH_2-CH_3 \xrightarrow{HNO_3,\ 420^0C;\ 1,7\ s} \begin{cases} \rightarrow CH_3NO_2 \\ \rightarrow CH_3CH_2NO_2 \\ \rightarrow CH_3CH_2CH_2NO_2 \\ \rightarrow H_3C-\underset{\displaystyle NO_2}{CH}-CH_3 \end{cases}$$

Reaksion aralashmadagi mononitroalkanlar haydash usuli bilan ajratiladi.

Alkanlarni bevosita nitrolash reaksiyasi radikal mexanizmda boradi. Erkin radikallar nitrat kislotaning termik parchalanishi natijasida hosil bo'ladi:

$$2\,HNO_3 \xrightarrow{\Delta} O_2NO^{\bullet} + {}^{\bullet}NO_2 + H_2O$$

$$R-H + {}^{\bullet}ONO_2 \rightarrow R^{\bullet} + HNO_3$$

$$R^{\bullet} + {}^{\bullet}NO_2 \rightarrow R-NO_2$$

3. Iod- yoki bromalkanlarga kumush nitritini ta'sir ettirganda nitroalkan va alkilnitritlar aralashmasi hosil bo'ladi (V. Meyer, 1872-yil):

$$2\,R{-}I + 2\,AgNO_2 \rightarrow R{-}NO_2 + R{-}ONO + 2Ag{-}I$$

Qimmat turadigan $AgNO_2$ ni KNO_2 yoki $NaNO_2$ bilan almashtirish maqsadida reaksiya aprotonli erituvchilar (dimetilsulfoksidlar yoki dimetilformamid)da olib boriladi (N. Kornblyum. 1947-yil):

$$R{-}X \quad NaNO_2 \xrightarrow[(CH_3)_2NCHO]{(CH_3)_2SO\ yoki} R{-}NO_2 + NaX$$

Bu reaksiyada asosan nitroalkan va juda oz miqdorda alkilnitritlar hosil bo'ladi.

4. Uchlamchi alkilaminlarni oksidlash (Bamberger usuli)

$$R{-}\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}NH_2 \xrightarrow{3\,O\,[CF_3COOOH]} R{-}\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}NO_2 + H_2O$$

Bu usul bilan asosan uchlamchi nitroalkanlar olinadi.

17.3. Fizikaviy xossalari va spektral tavsifi

Nitroalkanlarning quyi gomologlari suvda kam eriydigan, yuqori haroratda qaynaydigan suyuqliklardir. Ularning fizikaviy doimiyliklari 20-jadvalda keltirilgan. Nitroalkanlarning UB-spektrlarida 270-280 nm (ε = 10-15) va 200 nm (ε = 5000) sohalarda xarakterli yutilish bor. Ularning IQ-spektrlarida ikkita N–O bog'ning simmetrik va antisimmetrik valent tebranish chastotalari 1370 sm^{-1} va 1550 sm^{-1} sohalarda kuzatiladi.

20-jadval

Nitroalkanlarning fizikaviy doimiyliklari

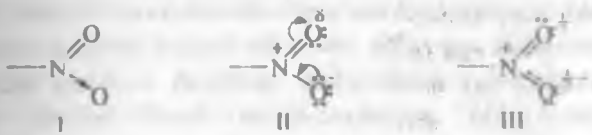
Birikma	Suyuqlanish harorati, ^0C	Qaynash harorati, ^0C	Zichligi, d_4^{20}
Nitrometan	-28,5	101,2	1,138
Nitroetan	-89,5	114,8	1,050
1 – nitropropan	-103,9	131,2	1,001
2 – nitropropan	-91,3	120,2	0,998
Tetranitrometan	13,0	125,7	1,6306

17.4. Kimyoviy xossalari

Nitrobirikmalarning xossalari nitroguruhga bog'liq. Nitroguruhda semipolyar bog' bor. Bu bog'ning hosil bo'lish tabiatini nitrozobirikmalarning oksidlanish reaksiyasi yordamida tushuntirish mumkin:



Azot-kislorod bog'i nitrozoguruh azotining umumlashmagan elektronlar jufti hisobidan hosil bo'ladi. Shuning uchun elektron juftini bergan azot musbat, uni biriktirgan kislorod esa manfiy qutblanadi. Kislorodning elektronlarga moyilligi azotga nisbatan katta bo'lganligidan N=O qo'sh bog'i qutblanadi va u nitroguruhdagi ikkinchi kislorodning erkin elektronlar jufti bilan tutashish hosil qiladi (ikkinchi kislorod atomi umumlashmagan elektron juftini beradi). Buni I, II va III formulalar bilan tasvirlash mumkin:

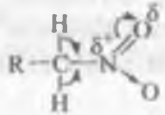


I II III

Shunday qilib, nitroguruhdagi har ikkala N–O bog'i tenglashadi va kislorod atomlarining elektron tuzilishi bir xil bo'lib qoladi:



Nitroguruhda elektronga moyilligi katta atomlar (N^+, O) borligi uchun, u kuchli elektronoakseptor effekt, -I- va -M-effektlarni namoyon qiladi. Nitroguruh kuchli elektrofil o'rinbosar bo'lib, σ,π- tutashish mexanizmi asosida α-holatdagi uglerod bilan bog'langan vodorod atomlarining harakatchanligini oshiradi.



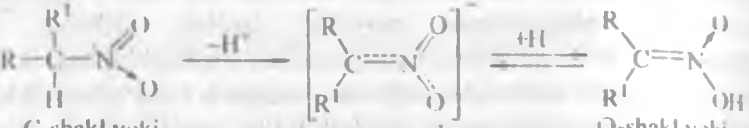
Nitroalkanlarning ko'p reaksiyalari nitroguruhga nisbatan α-holatda joylashgan metil, metilen va metin guruhlarining harakatchan vodorod atomlari ishtirokida boradi. Shuning uchun birlamchi va ikkilamchi nitroalkanlar CH-kislotalar hisoblanadi va ishqorlarda erib, tuzlarni hosil qiladi:

Nitroalkanlar	CH_3NO_2	$C_2H_5NO_2$	$H_2C(NO_2)_2$	$HC(NO_2)_3$
pKa	10,21	8,5	3,57	0,06

(H_2O 25^{0}C da)

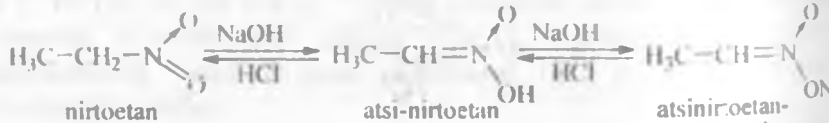
Nitroalkanlarning tautomeriyasi

Hech bo'lmaganda bitta α-H-atomi bor nitroalkanlar ikkita tautomer (C-shakl va O-shakl) holida uchraydi:



C-shakl yoki nitroshakl — mezomer anion — O-shakl yoki atsi-nitroshakl

O-shakl atsi-nitrobirikma yoki nitron kislota deyiladi. Bu birikma kislotali xossalarga ega (pKa =4-5) bo'lib, sof holda olingan emas. U ishqoriy muhitda tuz hosil qiladi. Kislotali muhitda teskari jarayon borib, oldin erkin atsi-nitrobirikma hosil bo'ladi, so'ngra u nitrobirikmaga izomerlanadi. Ishqor ta'sir ettirilganda o'ziga izomer bo'lgan kuchli kislota tuzini hosil qiladigan neytral moddalarga psevdokislotalar deyiladi.

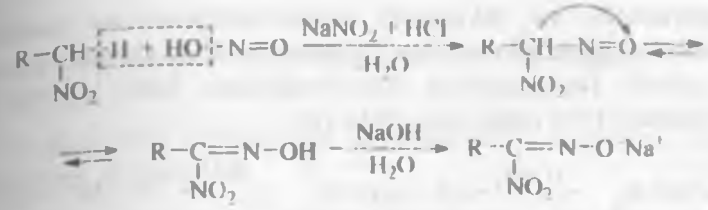


nirtoetan — atsi-nirtoetan — atsinirtoetan-ning tuzi

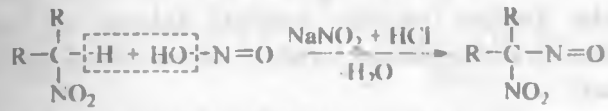
Nitroalkanlarning tuzlarini kristall holida ajratib olish mumkin. Ular kuchli qizdirilganda parchalanadi, ba'zan portlaydi.

Nitrit kislotaning ta'siri

Birlamchi va ikkilamchi nitroalkanlarning nitrit kislota bilan reaksiyasi ham harakatchan α-vodorod atomlari hisobidan boradi. Birlamchi nitroalkanlarga nitrit kislotani ta'sir ettirganda nitrol kislotalar hosil bo'ladi. Bu kislotalar esa ishqor ta'sirida to'q-qizil rangli tuzlarga aylanadi:



Bu reaksiya birlamchi nitroalkanlar uchun sezgir rangli sifat reaksiyasidir. Ikkilamchi nitroalkanlarga nitrit kislota ta'sir ettirganda psevdonitrollar (nitrozonitrobirikmalar) hosil bo'ladi. Psevdonitrollarning o'zi rangsiz, efir yoki xloroformdagi eritmasi esa zangori osmon rangli:

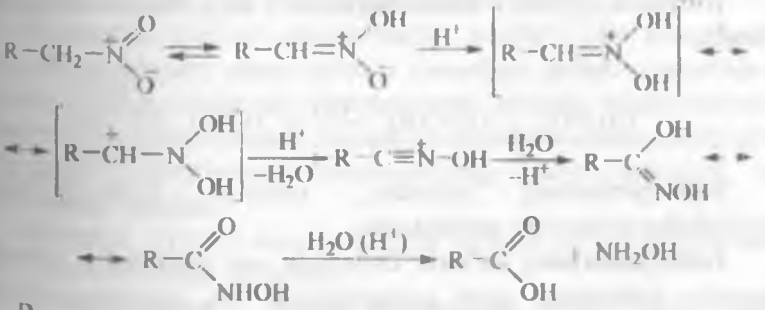


Uchlamchi nitroalkanlar nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishmaydi.

Gidrolizlanishi. Birlamchi nitroalkanlar yuqori haroratda ma'dan kislotalarning konsentrlangan eritmalari (masalan, 85% li H_2SO_4 yoki konsentrlangan HCl) ta'sirida gidrolizlanib, karbon kislota va gidroksilaminning tuzini hosil qiladi (V. Meyer, 1873-yil)

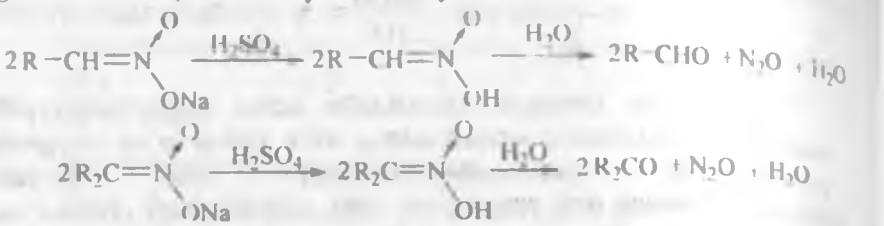


Bu reaksiyada atsi-nitrobirikma gidroksam kislotaga qayta guruhlanadi, so'ngra gidroksam kislota karbon kislota va gidroksilaminga gidrolizlanadi:

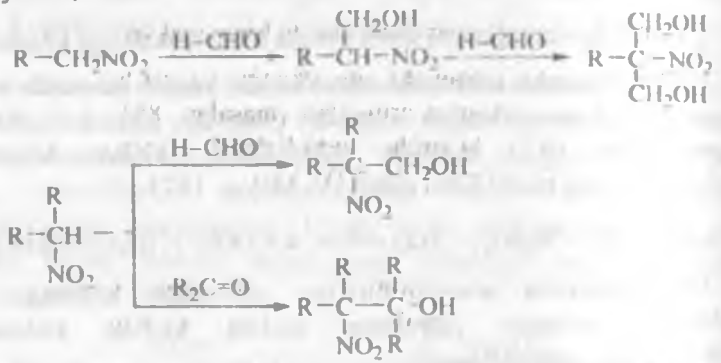


Bu reaksiya bilan sanoatda gidroksilamin va ba'zi karbon kislotalar olinadi.

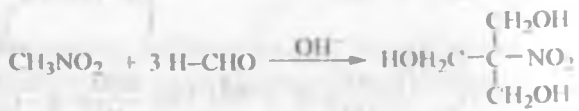
Birlamchi va ikkilamchi atsi-nitroalkanlarning tuzlari xona haroratida suyultirilgan ma'dan kislotalar ta'sirida aldegid va ketonlarni hosil qiladi. Bu jarayonda atsi-nitrobirikma hosil bo'lishi bilanoq gidrolizlanadi (Nef reaksiyasi, 1894-yil):



Karbonil birikmalarning ta'siri. Birlamchi va ikkilamchi nitroalkanlar kuchsiz ishqoriy muhitda aldegid va ketonlar bilan kondensatlanish reaksiyalariga kirishib, nitrospirtlarni hosil qiladi (Anri reaksiyalari):

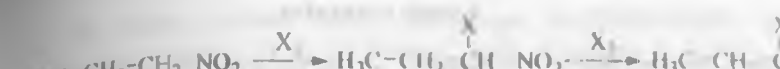


Nitrometan va formaldegiddan tri(gidroksimetil)nitrometan olinadi:



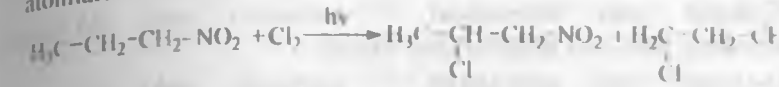
Nitrospirtlarning nitratlari, masalan $O_2N{-}C(CH_2ONO_2)_3$ qimmatbaho portlovchi moddalardir.

Galogenlarning ta'siri. Birlamchi va ikkilamchi nitroalkanlar ishqorlar ishtirokida oson galogenlanadi. Bu reaksiyada α-uglerod atomining vodorodlari ketma-ket almashinadi:

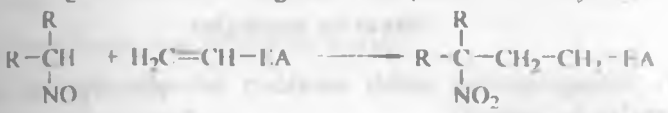


(X = Cl, Br, I)

Fotokimyoviy xlorlanganda nitroguruhdan uzoqlashgan vodorod atomlari ham almashinadi:



Faollashgan C=C bog'ga birikishi. Birlamchi va ikkilamchi nitroalkanlar elektronoakseptor (EA) o'rinbosarlar bilan faollashgan C=C qo'sh bog'i bor birikmalarga birikadi (Mixael reaksiyasi).



EA = $COOCH_3$, $COCH_3$, CHO, CN, NO_2

Qaytarish. Nitroalkanlarni katalizatorlar (Pt, Pd, Ni) ishtirokida vodorod bilan qaytarganda birlamchi aminlar hosil bo'ladi:



Nitrobirikmalarni kislotali muhitda qaytarganda karbon kislotalar hosil bo'ladi.

Muhim vakillari

Nitrometan 101^{0}C da qaynaydigan, suvda kam eriydigan, achchiq bodom hidli, rangsiz, zaharli suyuqlik. U sanoatda propanni 50–70% li HNO_3 bilan 400-700^{0}C da bug' fazada nitrolab olinadi.

Nitrometan reaktiv dvigatellarda yoqilg'i, nitroalkanlar va portlovchi moddalarni sintez qilishda xomashyo, polimer sanoatida esa erituvchi sifatida ishlatiladi. Nitrometanni xlorlab, trixlornitrometan (xlorpikrin) CCl_3NO_2 olinadi. Xlorpikrin dezinfeksiyalash uchun, g'alla saqlanadigan omborlardagi kemiruvchilarga qarshi kurashda, turli sintezlarda qo'llaniladi.

Nitroetan 114,8^{0}C da qaynaydigan suyuqlik bo'lib, gidroksilamin va sirka kislota olishda ishlatiladi.

Tetranitrometan – suvda erimaydigan, o'tkir hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib, sirka angidridga 100% li nitrat kislotani ta'sir ettirish bilan olinadi. U portlovchi aralashmalar va raketa yoqilg'ilarida oksidlovchi sifatida qo'llaniladi.

Asosiy atamalar

Anri reaksiyalari – birlamchi va ikkilamchi nitroalkanlar bilan aldegid va ketonlardan nitrospirtlarning olinish reaksiyalari.

Nitroalkan – bir yoki bir necha vodorod atomlari nitroguruhga almashingan alkan hosilasi.

C-shakl yoki nitroshakl – birlamchi yoki ikkilamchi nitroalkanning tautomer shakllaridan bittasi.

O-shakl yoki anti-shakl – birlamchi yoki ikkilamchi nitroalkanning kislotali muhitda hosil bo'ladigan tautomer shakllaridan bittasi.

Savol va mashqlar

1. Nitroguruhning qutbli xarakteri nitroalkanlarning xossalariga qanday ta'sir ko'rsatadi?

2. $C_5H_{11}NO_2$ tarkibli barcha nitroalkanlarning tuzilish formulalarini yozing va ularni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang. Asimmetrik uglerod atomi bor nitroalkanlar stereoizomerlarining konfiguratsiyasini (R yoki S) aniqlang.

3. Pentanni 400–475°C da konsentrlangan nitrat kislota bilan gaz fazali nitrolaganda qanday mononitroalkanlar hosil bo'lishi mumkin?

4. Quyidagi nitrobirikmalarning ishqordagi eritmasiga xlor ta'sir ettirilganda boradigan reaksiyalar sxemalarini yozing: a) nitrometan; b) 2-nitrobutan.

5. Nitrit kislota bilan quyidagi nitroalkanlar orasida boradigan reaksiyalarning sxemalarini keltiring: a) 2-nitrobutan; b) 2-metil-1-nitropropan; d) 2-metil-2-nitropropan. Qaysi nitroalkan bilan reaksiya bormaydi? Nima uchun?

6. Quyidagi nitroalkanlar qaytarilganda qanday birikmalar hosil bo'ladi? a) 1-nitropropan; b) 2-nitropropan; d) 2-metil-2-nitropropan.

7. Reaksiyalar sxemalarini oxirigacha yetkazing va mahsulotlarni nomlang:

a) $H_3C-\underset{\underset{NO_2}{|}}{C}H-CH_3 + H_3C-CH_2-CHO \xrightarrow{OH^-} \cdots$

b) $CH_3NO_2 + 3\,H-CHO \xrightarrow{OH^-} A \xrightarrow{3HNO_3\,(kons.)} B$

8. Nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishmaydigan, katalitik gidrogenlanganda $C_4H_{11}N$ birikmani hosil qiladigan $C_4H_9NO_2$ tarkibli moddaning tuzilishini aniqlang.

9. Quyidagi nitroalkanlarning qaysilari aldegid va ketonlar bilan Anri reaksiyalariga kirishmaydi?

a) $H_3C-CH_2-NO_2$ b) $H_3C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{NO_2}{|}}{C}}-CH-CH_3$ d) $H_3C-\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$

c) $H_3C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-NO_2$ d) $(H_3C)_3C-\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}-CH_3$

10. Reaksiyalar tenglamalarini yozing

a) nitroetan — Cl_2, OH^- → ... ; Cl_2, hv → ...

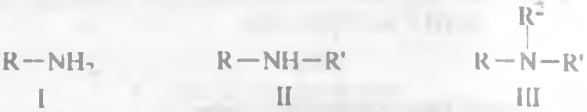
b) $(CH_3)_2CH-NO_2$ — $CH_2=CH-CN$ → ... ; $CH_2=CH-NO_2$ → ...

18-BOB. AMINLAR

Aminlar ammiakning vodorod atomlari uglevodorod radikallari (alkil guruhlari) ga almashingan hosilalaridir.

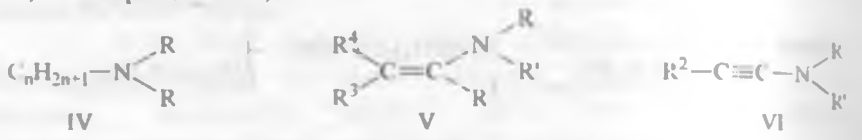
18.1. Sinflanishi, nomlanishi, izomeriyasi

Aminlar molekulasidagi alkil guruhlarining soniga qarab birlamchi (I), ikkilamchi (II) va uchlamchi (III) aminlarga, aminoguruhning soniga ko'ra esa mono-, di-, tri- va poliaminlarga bo'linadi:



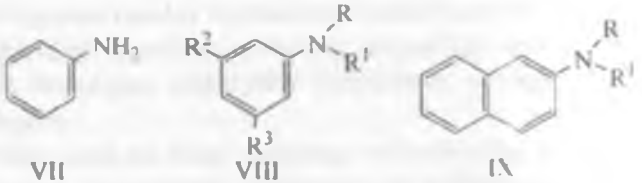
I II III

Aminlar to'yingan (IV) va to'yinmagan (V,VI), ochiq zanjirli (I-VI) va halqali (VII-IX) bo'ladi:



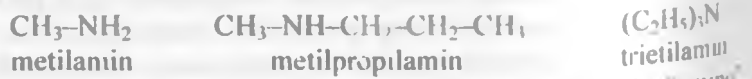
IV V VI

(R, R', R^2, R^3, R^4=H yoki alkil)



VII VIII IX

Ratsional nomenklaturaga binoan alifatik aminlarning nomlari azot atomi bilan bog'langan uglevodorod radikallari nomiga amin so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi:



metilamin metilpropilamin trietilamin

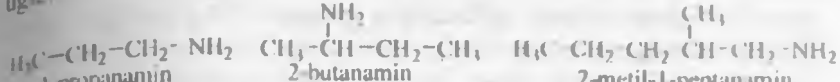
IUPAC nomenklaturasiga binoan aminlarni nomlashda "amino" old qo'shimchasi uglevodorod nomiga qoshib aytiladi:



1-aminopropan 3-amino-2-metilpentan

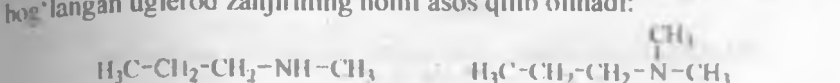
"Chemical Abstracts" jurnali aminlarni nomlashning yangi, juda

qulay tizimini kiritdi. Bu tizimda aminlar spirtlardek nomlanadi, yani uglevodorod nomiga amin so'zi qo'shiladi



1-propanamin 2-butanamin 2-metil-1-pentanamin

Azot atomi turli uglevodorod qoldiqlari bilan bog'langan ikkilamchi va uchlamchi aminlar alkanaminlarning N-almashingan hosilalaridek nomlanadi. Bunday nomlashda azot atomi bilan bevosita bog'langan uglerod zanjirining nomi asos qilib olinadi:



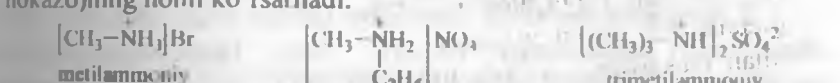
N-metil-1-propanamin N,N-dimetil-1-propanamin

Diaminlar quyidagicha nomlanadi:



trimetilendiamin, propandiamin-1,3 geksametilendiamin, geksandiamin-1,6

Aminlarning tuzlarini nomlash uchun aminlar nomidagi amin so'zini ammoniy so'ziga almashtiriladi va anion (xlorid, nitrat, sulfat va hokazo)ning nomi ko'rsatiladi:



metilammoniy bromidi etilmetilammoniy nitrati trimetilammoniy sulfati

Alkilaminlarning tuzilish izomeriyasi aminoguruhning uglerod zanjirida turlicha joylashishiga, uglevodorod radikallarining tabiati va soniga bog'liq. Masalan, $C_4H_{11}N$ tarkibli amin 8 ta izomer (butilamin, ikkilamchibutilamin, izobutilamin, uchlamchibutilamin, metilpropilamin, izopropilmetilamin, dimetiletilamin va dietilamin) holida uchraydi. Metilpropilamin va dietilamin esa bir-biriga metamerdir.

18.2. Olinish usullari

1. Azot tutgan birikmalarni qaytarish:

A. Nitrobirikmalar (nitrometan, nitroetan, nitropropan)ni nikel katalizatori ishtirokida, metanolda 40-50^{0}C va $6\cdot10^3$-$10\cdot10^3$ Pa.da qaytarganda 92-98% unum bilan aminlar hosil bo'ladi:

$$R{-}NO_2 + 3H_2 \rightarrow R{-}NH_2 + 2H_2O$$

B. Nitrillarni Ni yoki Co ishtirokida 100-130°C va 0,1-10 MPa da katalitik gidrogenlab, yuqori unum bilan birlamchi aminlar olinadi:

$$\underset{\text{nitril}}{R-C\equiv N} + H_2 \xrightarrow{Ni} R-CH=NH \xrightarrow{H_2} R-CH_2-NH_2$$

Bu reaksiyada qo'shimcha mahsulot sifatida ikkilamchi aminlar ham hosil bo'ladi:

$$R-CH=NH + R-CH_2-NH_2 \xrightarrow[-NH_3]{} R-CH=N-CH_2-R \xrightarrow{H_2} (R-CH_2)_2NH$$

Ikkilamchi aminlarni olish uchun izonitrillar qaytariladi:

$$\underset{\text{izonitril}}{R-\overset{\oplus}{N}\equiv\overset{\ominus}{C}:} \xrightarrow{[H]} R-NH-CH_3$$

D. Oksimlarni qaytarish. Oksimlarni $LiAlH_4$ yoki etanolda natriy bilan qaytarganda, shuningdek, katalitik gidrogenlaganda birlamchi aminlar hosil bo'ladi:

$$R-CH=N-OH \xrightarrow{4H} R-CH_2-NH_2$$

2. Spirtlarni aminlash *(ammiakni spirtlar bilan alkillash).* Spirtlar degidratlash katalizatorlari (Al_2O_3, SiO_2, ThO_2, alyumosilikatlar, metallarning fosfatlari) ishtirokida 300-500°C va 1-20 MPa.da ammiak bilan reaksiyaga kirishib, birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlar aralashmasini hosil qiladi:

$$R-OH \xrightarrow[-H_2O]{NH_3} R-NH_2 \xrightarrow[-H_2O]{ROH} R_2NH \xrightarrow[-H_2O]{ROH} R_3N$$

Reaksiya jarayonida bir vaqtning o'zida aminlarning disproporsionirlanishi ham boradi. Bu usul bilan sanoatda metil- va etilaminlar olinadi:

$$2R-NH_2 \rightarrow R_2NH + NH_3$$

$$R_2NH + R-NH_2 \rightarrow R_3N + NH_3$$

$$2R_2NH \rightarrow R_3N + R-NH_2$$

3. Galogenalkanlarni aminlash *(ammiak va aminlarni galogenalkanlar bilan alkillash).*

Galogenalkanlarni spirtli eritmada, ammiak bilan bosim ostida qizdirganda aminlar aralashmasi hosil bo'ladi (A.Gofman, 1849-yil)

Reaksiyaning birinchi bosqichida alkil guruhining ammiak azotiga birikishidan alkilammoniy tuzi hosil bo'ladi. Bu tuz ortiqcha ammiak ta'sirida alkilamin va ammoniy galogenidga parchalanadi. Alkilamin galogenalkan bilan reaksiyaga kirishib, dialkilammoniy, trialkilammoniy va nihoyat tetraalkilammoniy tuzlarini hosil qiladi. Ammiak mo'l olinganda asosan birlamchi amin hosil bo'ladi:

$$R{-}X + NH_3 \longrightarrow [RNH_3]X \xrightleftharpoons{NH_3\ (mo'l)} R{-}NH_2 + NH_4X$$

$$R{-}NH_2 + R{-}X \longrightarrow [R_2NH_2]X \xrightleftharpoons{NH_3\ (mo'l)} R_2NH + NH_4X$$

$$R_2NH + R{-}X \longrightarrow [R_3NH]X \xrightleftharpoons{NH_3\ (mo'l)} R_3N + NH_4X$$

$$R_3N + R{-}X \longrightarrow [R_4N]X$$

4. Birlamchi aminlar karbon kislota amidlarini ishqoriy muhitda brom bilan parchalab olinadi (A. Gofman, 1881-yil):

$$R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH_2 \xrightarrow[\Delta]{Br_2;\ NaOH} R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\overset{H}{\underset{Br}{N}} \xrightarrow[-H^+\ (-H_2O)]{+OH^-} \left[R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\overset{\ominus}{N}{-}Br\right] \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[-Br]{\text{qayta guruhlanish}} \underset{\text{izotsianat}}{O{=}C{=}N{-}R} \xrightarrow{H_2O} R{-}NH_2 + CO_2$$

Qayta guruhlanish C–C va N–Br bog'larining bir vaqtda uzilishi bilan sinxron boradi.

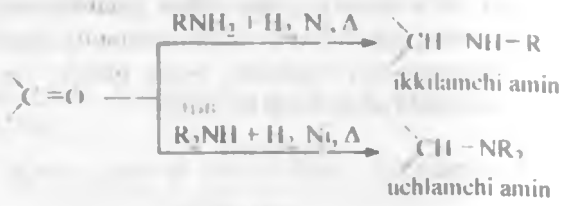
5. Aldegid yoki ketonlarni nikel ishtirokida ammiak va vodorod bilan bosim ostida qizdirganda birlamchi aminlar hosil bo'ladi:

$$R{-}\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}} + NH_3 \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{imin}}{\left[R{-}CH{=}NH\right]} \xrightarrow{H_2/Ni} R{-}CH_2{-}NH_2$$

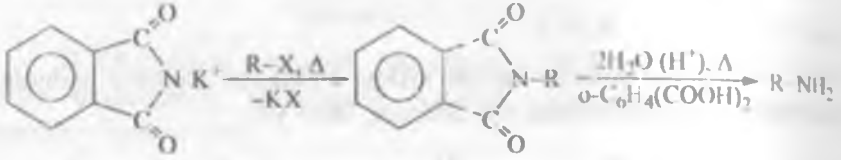
$$R{-}\underset{\underset{R^1}{|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}} + NH_3 \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{imin}}{\left[R{-}\underset{\underset{R^1}{|}}{C}{=}NH\right]} \xrightarrow{H_2/Ni} R{-}\underset{\underset{R^1}{|}}{CH}{-}NH_2$$

Bu reaksiyalarda ammiak mo'l olinadi. Aks holda aldegid yoki keton hosil bo'lgan birlamchi amin bilan reaksiyaga kirishib, ikkilamchi aminlarni hosil qilishi mumkin.

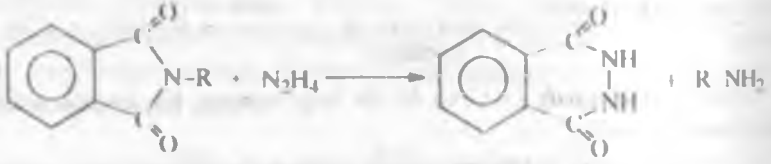
Karbonil birikmalardan ikkilamchi va uchlamchi aminlar quyidagicha olinadi:



6. Kaliy ftalimidini galogenalkanlar bilan qizdirganda N-alkilftalimidlar hosil bo'ladi. Ularni 20% li xlorid kislota bilan gidrolizlab, birlamchi aminlar olinadi. (Gabriel sintezi 1887-yil):



N-alkilftalimidlarni gidrazinoliz qilganda (gidrazingidrat bilan qizdirganda) reaksiyaning unumi yanada oshadi (Ing, 1926-yil):



18.3. Fizikaviy xossalari, tuzilishi va spektral tavsifi

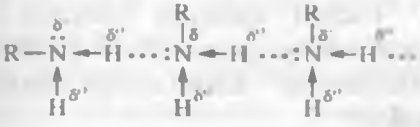
Metilamin, dimetilamin va trimetilamin suvda yaxshi eriydigan gazlar, qolgan quyi aminlar ammiak hidli suyuqliklar, yuqori aminlar esa suvda erimaydigan, hidsiz qattiq moddalardir. Ba'zi aminlarning fizikaviy doimiyliklari 21-jadvalda keltirilgan.

Aminlar molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qiladi, ammo N-H bog' O-H bog'ga nisbatan kuchsiz qutblanganligidan aminlardagi vodorod bog'lanish alkanollardagi vodorod bog'lanishga nisbatan kuchsizdir. Shuning uchun alkilaminlar tegishli alkanollarga nisbatan past haroratda qaynaydi:

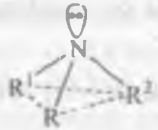
21-jadval

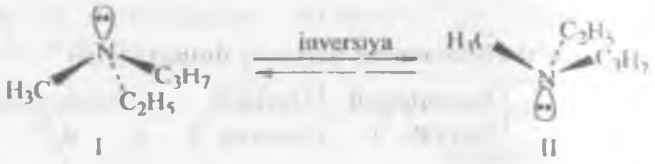
Ba'zi aminlarning fizikaviy doimiyliklari

Nomi	Suyuqlanish harorati, ^0C	Qaynash harorati, ^0C	Nisbiy zichligi, d_4^{20}
Metilamin	-92,5	-6,5	0,6620
Dimetilamin	-96	7,4	0,654
Trimetilamin	-124	3,5	0,6320
Etilamin	-80,6	16,6	0,689
Dietilamin	-50	55,8	0,7056
Trietilamin	-114,8	89,5	0,7293
n-Propilamin	-83	48,7	0,7190
n-Butilamin	-104,5	63	0,7246
n-Pentilamin	-55	104,4	0,7547
n-Geksilamin	-19	130	0,763



Aminlar ammiak singari uchida azot atomi bor uch qirrali piramida tuzilishga ega. Azot atomi bilan uchta turli xil alkil guruhlari bog'langan (umumlashmagan elektron juftini shartli ravishda "to'rtinchi o'rinbosar" deb hisoblasak) uchlamchi aminlar, masalan etilmetilpropilamin ikkita optik faol enantiomer (I va II) holida uchrashi lozim. Lekin bunday optik faol enantiomerlarni sof holda ajratib bo'lmaydi. Chunki etilmetilpropilamin molekulalari inversiya natijasida I konfiguratsiyadan II konfiguratsiyaga va aksincha juda tez (sekundiga ko'p marta) o'tib turadi. Demak, umumlashmagan elektron jufti haqiqiy to'rtinchi o'rinbosar o'rnini bosa olmaydi:

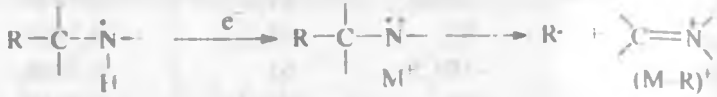




I II

Alkilaminlarning IQ-spektrlarida C-N valent tebranishlari 1020-1220 sm^{-1}, N–H bog'larga xos valent tebranishlar birlamchi alkilaminlar uchun 3380-3400 sm^{-1} va 3320-3360 sm^{-1} sohalarida kuzatiladi. PMR-spektrlarida aminlar N-H protonlarining kimyoviy siljishi δ 1-5 m.h. ni tashkil etadi.

Aminlar mass-spektrda spirtlardek parchalanishga moyil:



18.4. Kimyoviy xossalari

Aminoguruh –I-effekt namoyon qiladigan o'rinbosar bo'lib, aminlarning kimyoviy reaksiyalari asosan shu guruh hisobidan boradi.

1. Asosligi. Alkilaminlar – kuchli asoslar sifatida ma'dan kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi.

$$R-NH_2 + HCl \longrightarrow [\overset{+}{R}NH_3]\,Cl^-$$

alkilammoniy xlorid

Aminlarning tuzlari suvda eriydigan, hidsiz kristall moddalar bo'lib, ishqorlar ta'sirida aminlarga parchalanadi

$$[\overset{+}{R}NH_3]\,Cl^- + NaOH \longrightarrow NaCl + [\overset{+}{R}NH_3]\,OH^- \rightleftharpoons RNH_2 + H_2O$$

Aminlar Lyuis kislotalari (masalan, BF_3) ni biriktirib, kompleks birikmalarni hosil qiladi:

$$R_3N: + BF_3 \longrightarrow R_3N: \longrightarrow BF_3 \quad \text{yoki} \quad R_3\overset{+}{N}-\overset{-}{B}F_3$$

Aminlar suvda eriganda oz miqdorda ionli birikmalar (ammoniy asoslari) ham hosil bo'ladi:

$$R_3N: + HOH \rightleftharpoons R_3N:\cdots H-OH \rightleftharpoons [\overset{+}{R_3}NH]\,OH^-$$

trialkilammoniy gidroksid

Aminlarning suvdagi eritmalari ammiakning suvdagi eritmasiga nisbatan kuchliroq asos xossalariga ega. Azot atomida elektron zichligi

qanchalik katta bo'lsa amin shunchalik kuchli asos hisoblanadi. Alkil guruhlari +I-effekt namoyon qilib, azot atomidagi elektron zichligini oshirgani sababli alkilaminlar ammiakka nisbatan kuchli asosdir. Gaz fazasida va qutbsiz erituvchilarda aminlarning asos xossalari quyidagi tartibda kuchayib boradi:

$$RNH_2 < R_2NH < R_3N$$

Suvdagi eritmalarda esa bu tartib quyidagicha:

$$R_3N < RNH_2 < R_2NH$$

Suvdagi eritmalarda uchlamchi aminlarning birlamchi va ikkilamchi aminlarga nisbatan kuchsiz asos xossalarini namoyon qilishiga sabab solvatlanish effektidir. Uchlamchi aminlarda azot atomi atrofidagi fazo alkil guruhlari bilan band bo'lganligidan erituvchi molekulalarining azot atomidagi musbat zaryadni barqarorlashtirishi qiyin. Gaz fazasida esa erituvchi yo'qligi sababli uchlamchi aminlarda asos xossalarining ikkilamchi va birlamchi aminlarga nisbatan kuchli ekanligi yaqqol namoyon bo'ladi.

2. Kislotaligi. Birlamchi va ikkilamchi aminlar ammiakdan ham kuchsiz (pK≈33-35) NH-kislotalardir. Ularning kislota xossalari ishqoriy metallar va metallorganik birikmalar bilan reaksiyaga kirishganida namoyon bo'ladi:

$$2\,RNH_2 + 2Na \rightarrow 2\,RNHNa + H_2$$

$$R_2NH + R'Li \rightarrow R_2N^-Li^+ + R'H$$

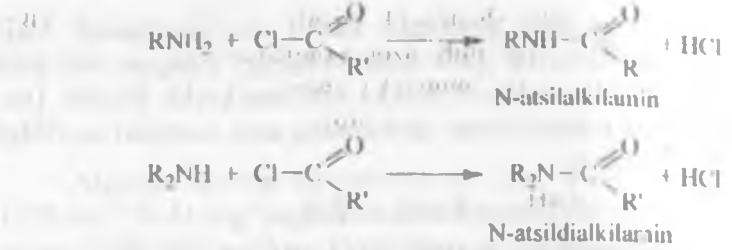
$$R_2NH + CH_3MgBr \rightarrow CH_4 + R_2NMgBr$$

Hosil bo'lgan tuzsimon amidlar suv ta'sirida gidrolizlanadi

$$R_2N^-Li^+ + HOH \rightarrow R_2NH + LiOH$$

3. Elektrofil reagentlarning ta'siri. Aminlar kuchli nukleofillar bo'lganligi uchun turli elektrofillar bilan reaksiyaga oson kirishadi.

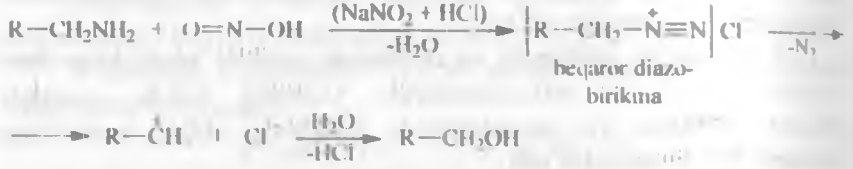
A. Atsillanishi. Birlamchi va ikkilamchi aminlar karbon kislotalar, ularning angidridlari, xlorangidridlari yoki murakkab efirlari bilan qizdirilganda atsillanib, N-almashingan amidlarni hosil qiladi.



N-atsilalkilamin

N-atsildialkilamin

B. Nitrit kislotaning ta'siri. Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlar nitrit kislota bilan turlicha reaksiyaga kirishadi. Birlamchi alkilaminlar nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishganida spirtlar, azot va suv hosil bo'ladi. Reaksiya beqaror alifatik diazobirikmalarning hosil bo'lishi va parchalanishi bilan boradi. Nitrit kislota erkin holda uchramaganligi sababli u reaksiya jarayonida natriy nitritning suvdagi eritmasiga ma'dan kislotaning suyultirilgan eritmasini ta'sir ettirib hosil qilinadi. Bu reaksiya birlamchi aminlar uchun xos bo'lgan sifat reaksiyasidir:



beqaror diazobirikma

Ikkilamchi aminlar nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishganda nitrozaminlar hosil bo'ladi:



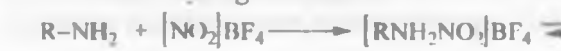
Bu reaksiya aminoguruhning umumlashmagan elektron juftiga nitrit kislotadan hosil bo'ladigan nitrozoniy-kationning hujumi bilan boshlanadi:



Nitrozaminlar suvda erimaydigan, kuchsiz asoslardir.

Uchlamchi aminlar nitrit kislota ta'sirida faqat protonlanadi va suvda eriydigan tuzlar hosil bo'ladi.

D. Nitroniy tuzlarining ta'siri. Aminlar nitroniy tuzlari bilan nitrolash reaksiyasiga kirishadi:

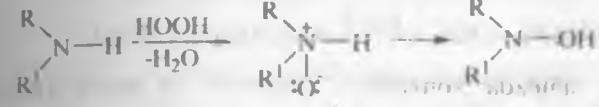


E. Galogenlarning ta'siri. Birlamchi va ikkilamchi aminlar kuchsiz ishqoriy muhitda galogenlar bilan N-galogenaminlarni hosil qiladi:

$$RNH_2 + X_2 \xrightarrow[-HX]{Na_2CO_3,\ H_2O} R-NH-X \xrightarrow[-HX]{X_2} R-NX_2$$

N-xlor-, N-brom- va N-iodaminlar ancha beqaror moddalardir. Ftor reaksiyaga shiddatli kirishadi va N-ftoraminlar maxsus usul bilan olinadi.

F. Oksidlanishi. Peroksidlar (HOOH, ROOH, ROOR) bilan yumshoq sharoitda oksidlaganda aminlarning N-oksidlari hosil bo'ladi. Birlamchi va ikkilamchi aminlarning N-oksidlari gidroksilamin hosilalariga qayta guruhlanadi:



$$R_3N + HOOH \longrightarrow R_3\overset{+}{N}-O: + H_2O$$

Qattiqroq sharoitda oksidlaganda iminlar hosil bo'ladi:

$$R-CH_2NH_2 \xrightarrow{[O]} \left| R-\dot{C}H_2\overset{+}{N}H_2 \right| \longrightarrow R-CH=NH$$

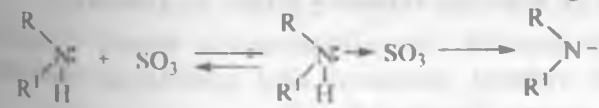
kation-radikal

Iminlar suvli muhitda gidrolizlanib, aldegidlarni hosil qiladi:

$$R-CH=NH + H_2O \rightarrow R-CHO$$

Demak, alkilaminlarni oksidlab, karbonil birikmalar va karbon kislotalarni olish mumkin.

G. Oltingugurt (VI)-oksidning ta'siri. Aminlar SO_3 bilan donor-akseptor komplekslarni hosil qiladi. Birlamchi va ikkilamchi aminlarning bunday komplekslari N-sulfon kislotalarga aylanadi:



Muhim vakillari

Metilamin – suvda yaxshi eriydigan, o'tkir hidli, rangsiz gaz bo'lib, bo'yoqlar, dorivor va sirt faol moddalarni sintez qilishda ishlatiladi. U sanoatda vodorod sianidni katalitik gidrogenlash bilan olinadi:

$$H{-}CN + 2H_2 \xrightarrow{kat,\ t} CH_3NH_2$$

Dimetilamin – suvda yaxshi eriydigan, badbo'y hidli gaz bo'lib, ammiakni metanol bilan katalitik alkillab olinadi:

$$CH_3OH + NH_3 \xrightarrow[bosim]{Al_2O_3;\ 450\ ^0C} CH_3{-}NH_2 + (CH_3)_2NH + (CH_3)_3N$$

Dimetilamin kauchukni vulkanlashda tezlashtirgich sifatida, erituvchilar (dimetilformamid) va dorilar olishda qo'llaniladi.

Trimetilamin bo'yoqlar va dorilar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Etilamin – to'qimalarni bo'yashda, tibbiyotda, raketa yoqilg'isining komponenti sifatida ishlatiladi.

Trietilamin – aminlarga xos hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib, sanoatda ammiakni etanol bilan katalitik alkillab olinadi:

$$3\,C_2H_5OH + NH_3 \xrightarrow{kat,\ t} (C_2H_5)_3N + 3H_2O$$

U organik sintezda xomashyo, erituvchi va asosli katalizator sifatida ishlatiladi.

Etilendiamin 117^0C da qaynaydigan, ammiak hidli suyuqlik bo'lib, dixloretan va ammiakdan olinadi:

$$Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl + 4NH_3 \longrightarrow H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2 + 2NH_4Cl$$

Undan sirt faol moddalar va fungitsidlar olinadi.

Geksametilendiamin 42^0C da suyuqlanadigan, suvda eriydigan kristall modda. U sanoatda adipin kislota dinitrilini katalitik gidrogenlash bilan olinadi:

$$N{\equiv}C{-}(CH_2)_4{-}C{\equiv}N + 4H_2 \xrightarrow{Ni} H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2$$

Undan poliamidlar va naylon sintetik tolasi olinadi.

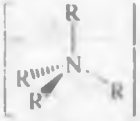
18.5. To'rtlamchi ammoniy tuzlari va asoslari

To'rtlamchi ammoniy (tetraalkilammoniy) tuzlari – ammoniy ionining to'rttala vodorod atomlarini alkil guruhlariga almashingan hosilalari bo'lib, umumiy formulasi $R_4N^+X^-$.

Tetraalkilammoniy tuzlari uchlamchi aminlarni galogenalkanlar bilan alkillab olinadi:

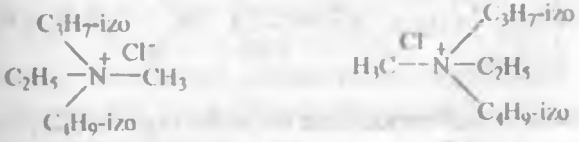
$$R_3N: + R{-}X \longrightarrow [R_3\overset{\delta+}{N}{-}R{-}\overset{\delta-}{X}] \longrightarrow R_4N^+X^-$$

Bu tuzlar suvda yaxshi eriydigan, rangsiz kristall moddalar bo'lib, kation tetraedrik tuzilishga ega:

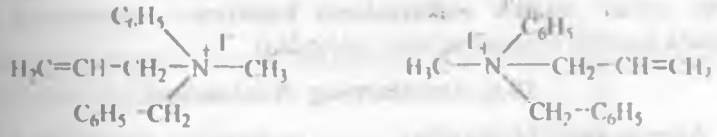


To'rtta turli xil guruh bilan bog'langan to'rtlamchi azot atomi bor tetraalkilammoniy tuzlari optik faol konfiguratsion enantiomerlar holida uchraydi.

Masalan:



(+) va (–) etilizobutilizopropilmetilammoniy xloridi



(+) va (–) alli benzilfenilmetilammoniy xloridi

Demak, bunday tuzlarning azot atomi xiral markaz bo'la oladi.

Bir yoki bir necha uzun zanjirli (C_4-C_{12}) uglevodorod radikallari bor to'rtlamchi ammoniy tuzlari sirt faol xossalarga ega bo'lib, organik erituvchilarda eriydi. Shuning uchun ular fazalararo katalizatorlar (masalan, nukleofil almashinish reaksiyalarida reagentlardan birini qattiq yoki suvli fazadan organik fazaga ko'chirish uchun) sifatida ishlatiladi.

Tetraalkilgalogenidlarga Ag_2O yoki tetraalkilsulfatga $Ba(OH)_2$ ta'sir ettirilsa tetraalkilammoniy gidroksidlari (to'rtlamchi ammoniy asoslari) hosil bo'ladi:

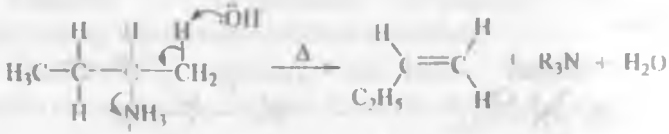
$$2R_4N^+X^- + Ag_2O + H_2O \rightarrow 2R_4N^+OH^- + 2AgX$$

Tetraalkilammoniy gidroksidlari o'yuvchi natriy yoki kaliy singari kuchli asoslar bo'lib, ulardan ba'zilarini kristall holida ajratib olish mumkin. Tetraalkilammoniy gidroksidlari suvdagi eritmalarida to'liq ionlangan bo'lib, kuchli ishqoriy muhitga ega.

Tetrametilammoniy gidroksidi qizdirilganda trimetilamin va metanolga parchalanadi (A. Gofman, 1881-yil):



Uglevodorod radikallari murakkabrok tuzilgan to'rtlamchi ammoniy asoslarining Gofman bo'yicha parchalanishidan uchlamchi amin, alken va suv hosil bo'ladi:



Bu reaksiya E_N2-mexanizmi bo'yicha regioselektiv boradi

Ba'zi tetraalkilammoniy gidroksidlari organik erituvchilarda erigani uchun organik reaksiyalarda katalizator, shuningdek, suvsiz titrlashda analitik reagent sifatida ishlatiladi.

18.6. Aminlarning N–oksidlari

Aminlarning N-oksidlari – uchlamchi aminlarning N^+–O semipolyar bog tutgan hosilalaridir. Ular uchlamchi aminlarning H_2O_2 bilan neytral muhitda oksidlab olinadi:

$$R_3N + H_2O_2 \rightarrow R_3N^+{-}O + H_2O$$

Aminlarning N-oksidlari kislorod atomidagi manfiy zaryad hisobidan uchlamchi aminlardan ko'ra kuchsizroq asos xossalariga ega bo'lib, suvda eriydi. Ular kislotalar bilan barqaror kristall tuzlarni hosil qiladi:

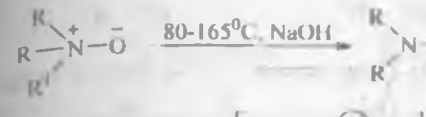
$$R_3\overset{+}{N}{-}\bar{O} + HX \longrightarrow [R_3NOH]^+X$$

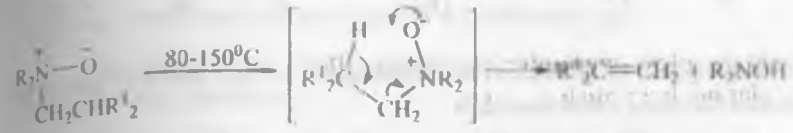
Aminlarning N-oksidlari quyidagicha atsillanadi:

$$(H_3C)_3\overset{+}{N}{-}\bar{O} + (CH_3CO)_2O \longrightarrow [(CH_3)_3N{-}OCOCH_3] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [(CH_3)_2NCOCH_3] + CH_2O$$

Aminlarning N-oksidlarini qizdirganda almashingan gidroksilaminlar (Mayzenxaymer qayta guruhlanishi) yoki alkenlar (Koup qayta guruhlanishi) hosil bo'ladi.





R = Alk, Ar; R^1 = $CH_2C_6H_5$, $CH(C_6H_5)_2$, $CH_2CH=CH_2$

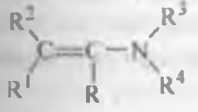
Aminlarning N-oksidlarini katalitik gidrogenlaganda uchlamchi aminlar hosil bo'ladi:



Aminlarning N-oksidlari polimerlanish ingibitorlari, sellyuloza erituvchilari, shuningdek, kosmetika va atir-upa mahsulotlari olishda sirt faol moddalar sifatida ishlatiladi.

18.7. Enaminlar

Barqaror enamin (vinilamin)larning tuzilishini quyidagi umumiy formula bilan ifodalash mumkin:

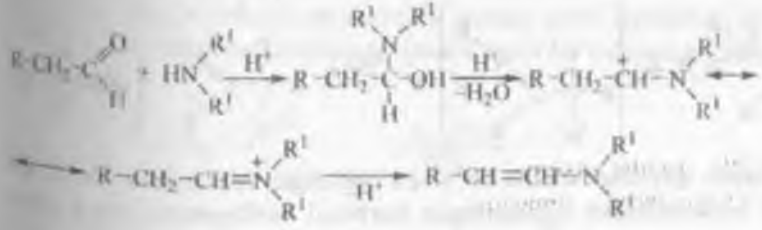


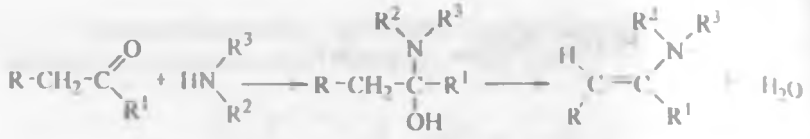
Bu yerda: R va R^1 = H yoki alkil
R^2, R^3 va R^4 = alkil

Azot bilan bog'langan vodorod atomi bor enaminlar beqaror bo'lib, tegishli iminlarga qayta guruhlanadi:

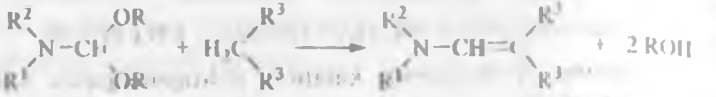


Enaminlar aldegid va ketonlarga kislotali katalizatorlar ishtirokida ikkilamchi aminlarni ta'sir ettirish bilan olinadi:

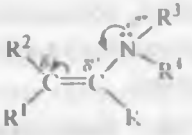




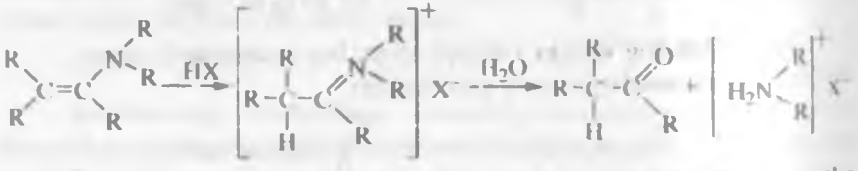
Shuningdek, enaminlarni amidatsetallar va faol metilen guruhi bor birikmalardan ham olish mumkin:



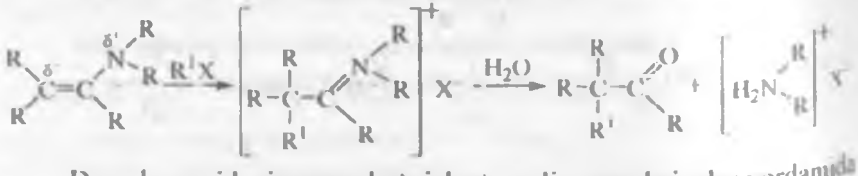
Enaminlar rangsiz suyuqlik yoki kristall moddalar bo'lib, ularning molekulasidagi azot atomining umumlashmagan elektron jufti bilan qo'sh-bog'ning π-elektronlari tutashish hosil qiladi:



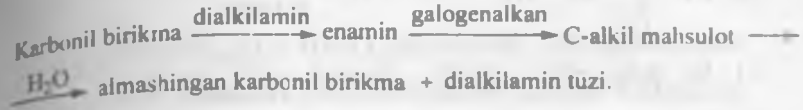
Enaminlarning barcha muhim reaksiyalari qutblangan C=C bog'i hisobiga boradi. Enaminlar alkilaminlarga nisbatan kuchsiz asoslar bo'lib, turli elektrofil reagentlar bilan reaksiyaga oson kirishadi. Ular ma'dan kislotalar bilan ammoniy tuzlarini hosil qiladi. Bu tuzlar suvdagi eritmalarida karbonil birikma va ikkilamchi aminga gidrolizlanadi:



Enaminlar galogenalkan yoki boshqa alkillovchi reagentlar ta'sirida β-alkillanadi. C-alkil mahsulotlar esa suvdagi eritmada oson gidrolizlanib, almashingan karbonil birikmalarni hosil qiladi:



Demak, quyidagi sxema bo'yicha boradigan reaksiyalar yordamida karbonil birikmalardan almashingan karbonil birikmalarni sintez qilish mumkin:



Bu reaksiyalar Stork reaksiyasi deyiladi. Enaminlar organik sintezda keng ishlatiladi.

Asosiy atamalar

Amin – ammiakning bitta, ikkita yoki uchta vodorod atomi alkil guruhiga almashingan hosilasi.

Iminlar – aldegid va ketonlar bilan ammiak va birlamchi aminlar orasida boradigan reaksiyalar mahsulotlari.

To'rtlamchi ammoniy yoki tetraalkilammoniy tuzlari – ammoniy ionining to'rttala vodorod atomi ham alkil radikallariga almashingan hosilalari.

Gabriel sintezi – ftalimidni alkillashda hosil bo'ladigan N-alkilftalimidni gidrolizlash orqali birlamchi aminlarning olinishi.

Savol va mashqlar

1. Birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:

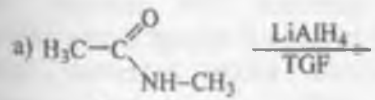
a) diikkilamchi butilneopentilamin;
b) N,N-dimetil-2-pentanamin;
d) 2-metil-4-geptanamin;
e) trimetilvinilammoniy gidroksidi.
f) N-etil-2-metil-2-butanamin;
g) 1,4-butandiamin;
h) N-metil-2-geptanamin;

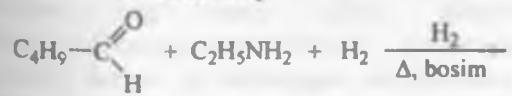
2. $C_5H_{13}N$ tarkibli birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlarning tuzilish formulalarini yozing va ularni nomlang.

3. Quyidagi birikmalar qaytarilganda qanday aminlar hosil bo'ladi?
a) nitroetan; b) 2-nitropentan; d) propannitril; e) butilizotsianid; f) atseton oksimi; g) propion aldegid oksimi.

4. $C_4H_{11}N$ tarkibli aminlarning qanday optik izomerlari bor?

5. Quyidagi reaksiyalar natijasida hosil bo'ladigan aminlarni nomlang:





d) $H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3 + NH_3 + H_2 \xrightarrow[\text{A, bosim}]{H_2}$

e) $Br-(CH_2)_4-Br + 2KCN \xrightarrow{\Delta} A \xrightarrow[\text{A, bosim}]{H_2/Ni} B$

6. Olti xil usul bilan (tegishli nitril, kislota amidi, aldegid, spirt, oksim va galogenalkandan) 1-propanaminni sintez qiling.

7. O'zgarishlarni amalga oshiring. Oxirgi mahsulotni nomlang:

a) etilen ⟶ 1,4-butandiamin

b) $(C_2H_5)_3N \xrightarrow{C_2H_5Cl} A \xrightarrow{Ag_2O;\ H_2O} B;$

d) 1,3-butadiyen $\xrightarrow{Cl_2}$ A $\xrightarrow{H_2/Ni}$ B $\xrightarrow{2KCN}$ D $\xrightarrow{H_2/Ni}$ E

8. $C_6H_{15}N$ modda kuchli kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi, nitrit kislota va sirka angidridi bilan reaksiyaga kirishmaydi. Uning PMR-spektrida ikkita singlet δ 1,0 m.h., δ 2,15 m.h. maydonida intensivlik nisbati 3:2 kabi signallar bor. Dastlabki moddaning tuzilishini aniqlang.

9. C_3H_9N tarkibli birlamchi va ikkilamchi aminlarga: a) CH_3Br, b) n-C_3H_7Li, d) $(CH_3CO)_2O$, e) C_2H_5-COCl ta'sir ettirilganda boradigan reaksiyalar tenglamalarini yozing.

10. $C_4H_{11}N$ tarkibli optik faol suyuqlikning xlorid kislota bilan reaksiyasidan $C_4H_{12}NCl$ modda hosil bo'ldi, nitrit kislota bilan reaksiyasi natijasida esa gaz pufakchalari ajraldi. Dastlabki moddaning tuzilishini aniqlang.

19-BOB. ELEMENTORGANIK BIRIKMALAR

19.1. Elementorganik birikmalar haqida tushuncha

Tarkibida uglerod-element kovalent bog'i tutgan organik birikmalarga elementorganik birikmalar deyiladi. Ularning umumiy formulasi R-E, R-E-R, R-E-X (E-element, X-galogen).

1837-1843-yillarda nemis olimi R. Bunzen organik birikmalar tarkibiga anorganik elementlar kiritish bo'yicha dastlabki ishlarni amalga oshirdi. Dimetilarsin xloridi (kakodil xloridi) ga karbonat angidridi muhitida rux metali ta'sirida tetrametildiarsin [$(CH_3)_2As–O–As(CH_3)_2$] oldi. 1849-yilda uning shogirdi Frankland etilrux iodidini sintez qildi:

$$\underset{\text{etil iodidi}}{C_2H_5I} + Zn \rightarrow \underset{\text{etilrux iodidi}}{C_2H_5ZnI}$$

1860-1870-yillarda A.M. Butlerov va uning shogirdlari (ayniqsa, A.M Zaytsev) ruxorganik birikmalar yordamida ko'plab spirtlar, uglevodorodlar va ularning izomerlarini sintez qildilar.

1899-yilda fransuz olimi P. Barbe, A.M. Zaytsev sintezlaridagi Zn o'rniga Mg elementini ishlatib, yangi yutuqlarga erishdi. Magniyorganik birikmalar asosida sintezlarni amalga oshirib, olamshumul kashfiyotlar qilgan olim Barbening shogirdi V. Grinyardir.

Bir valentli metallar sof, ikki va undan ortiq valentli metallar esa sof va aralash metallorganik birikmalarni hosil qiladi:

CH_3Na; $(CH_3)_2Zn$; CH_3ZnBr.

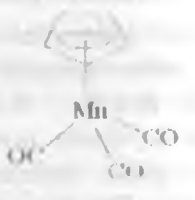
Oraliq elementlar (temir, kobalt, nikel, mis, marganets, xrom, vanadiy...) to'yinmagan uglevodorodlar bilan kompleks birikmalar hosil qilsa, halqali uglevodorodlar bilan "sendvich" (inglizcha-***sandwich***-buterbrod degani) tipidagi birikmalar hosil qiladi, ya'ni faqatgina lokallashgan σ-bog'lar emas, balki delokallashgan σ-, π-bog'lar tizimini hosil qiladi. Masalan, 300^0C haroratda siklopentadiyen bug'i temir kukuni ustidan o'tkazilganda ferrotsenni hosil qiladi. Bu birikmada Fe^{2+} kationi ikki tomondan ikkita siklopentadiyenil anionlari bilan koordinatsion bog' hosil qiladi. Shunday sendvichlardan siklopentadiyenil-marganetstrikarbonili (tetraetilqo'rg'oshin o'rniga) motor yoqilg'ilariga qo'shiladigan antidetonator sifatida ishlatiladi. Elementorganik birikmalar nazariy va sintetik kimyoda, ayniqsa

kimyoviy texnologiyada muhim o'rin tutadi. Ularning ko'pchiligi faol reagentlar, maxsus katalizatorlar va samaradorligi yuqori biofaol moddalar sifatida qo'llanilmoqda.

$$2\,C_5H_6 + Fe^{2+} \rightarrow (C_5H_5)_2Fe + H_2$$



ferrotsen



siklopentadiyenil-marganetstrikarbonili

19.2. Litiyorganik birikmalar

Elementlar davriy sistemasidagi birinchi guruh elementlaridan Ag, Cu, Au juda qiyinchilik bilan, ishqoriy metallar osonlik bilan metallorganik birikmalar hosil qiladilar. Bular orasidan litiyorganik birikmalar alohida ahamiyatga ega.

Bugungi kunda litiyning R-Li va Ar-Li kabi birikmalari keng qo'llanilmoqda. Metillitiy, etillitiy va arillitiylar odatda qattiq moddalar, boshqa alkillitiylar suyuqliklardir. Ular alkanlar, sikloalkanlar, benzol, efir kabi erituvchilarda barqaror eritmalar hosil qiladi. Litiyorganik birikmalarni turli usullar bilan sintez qilish mumkin:

a) alkilgalogenidlardan:

$$C_2H_5Cl + 2\,Li \rightarrow C_2H_5Li + LiCl$$

b) simoborganik birikmalardan:

$$Hg(C_3H_7)_2 + 2\,Li \rightarrow Hg + 2\,C_3H_7Li$$

d) almashinish reaksiyalari bilan

$$C_6H_5Br + CH_3Li \rightarrow C_6H_5Li + CH_3Br$$

Murakkab tuzilishli litiyorganik birikmalar RLi va diyen uglevodorod-larining o'zaro ta'siri natijasida olinadi. Hosil bo'lgan alkillitiy yangi izopren molekulalari bilan reaksiyaga kirishib, yuqori molekulyar birikmalar (YuMB) hisoblanadigan stereospetsifik izopren kauchuklari hosil qilishda faol qatnashadi:



Barcha RLi birikmalari havoda oson alangalanadi, suv va spirtlar ta'sirida parchalanadi:

$$CH_3Li + HOH \rightarrow CH_4 + LiOH$$

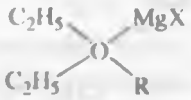
$$C_2H_5Li + CH_3OH \rightarrow C_2H_6 + CH_3OLi$$

19.3. Magniyorganik birikmalar

R-Mg-X (X–galogenlar) tipidagi birikmalar II guruh elementlarining organik birikmalari orasida juda muhim ahamiyat kasb etadi. Bu birikmalarni chuqur o'rgangani va ularni ko'p sonli sintezlarda qo'llagani uchun V. Grinyar 1912-yilda Nobel mukofotiga sazovor bo'ldi. Uning sharafiga bu birikmalar Grinyar reaktivlari deb aytiladi. Magniyorganik birikma (MgOB)lar havosiz joyda quruq efir yoki tetragidrofuran (TGF) muhitida alkilgalogenidlarga magniy metalini ta'sir ettirib olinadi:

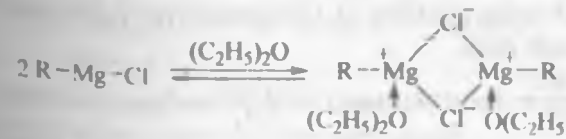


Reaksiya magniy sirtida C–X - bog'ini uzilishi va unga magniyning birikishi bilan boshlanadi. Bu reaksiyalarga iodalkanlar eng faol, xloralkanlar esa qiyinchilik bilan kirishadi. Ftoralkanlar bu reaksiyaga umuman kirishmaydi. Grinyarning fikricha, MgOB ning efir muhitida olinish jarayonida quyidagi tuzilishdagi oraliq modda molekulasi hosil bo'ladi:

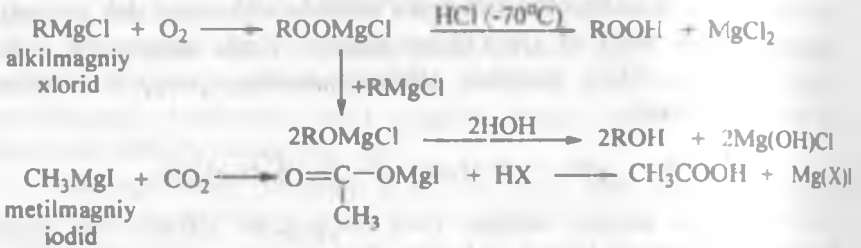


Sof magniyorganik birikmalar amalda keng qo'llanilmaydi. Ular eritmada Grinyar reaktivi bilan termodinamik muvozanatda bo'ladi va efir muhitida osonlik bilan assotsiatlar hosil qiladi:

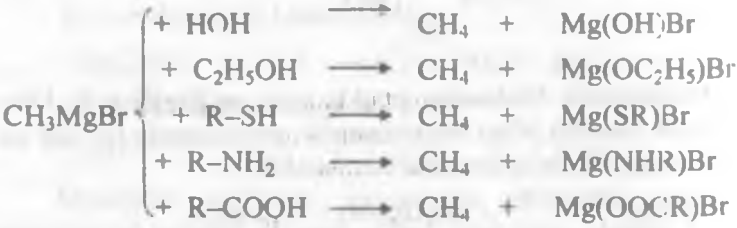




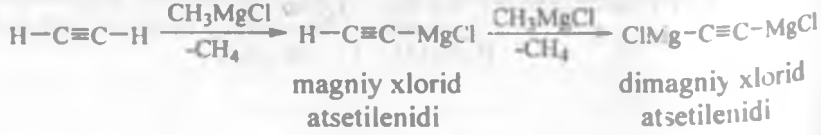
Efir eritmasidan bu moddalarni ajratib olish qiyin bo'lgani uchun erituvchi sifatida dioksan ishlatiladi. Chunki dietilmagniy dioksanda yaxshi eriydi va magniy galogenidi bilan Grinyar reaktivi cho'kmaga tushadi. Keyingi tadqiqotlar bunday assotsiatlar hosil qilish uchun TGF muhiti afzalroq ekanligini isbotladi. MgOB juda faol reagent bo'lgani uchun havodagi kislorod, namlik va hatto karbonat angidridi bilan reaksiyaga oson kirishadi. Shuning uchun ularning sintezi azot yoki inert gaz muhitida amalga oshiriladi. MgOB lar juda beqaror bo'lgani uchun eritmadan ajratib olinmaydi va bevosita tajribadan oldin sintez qilinadi. MgOB havo tarkibidagi kislorod va karbonat angidridi bilan reaksiyaga oson kirishib, peroksid, alkanol va karbon kislotalarini hosil qiladi:



Magniyorganik birikmalar tarkibida harakatchan vodorod atomi tutgan barcha organik reagentlar bilan reaksiyaga shiddatli kirishadi. Bu reaksiyalar natijasida ajralib chiqqan metan gazi hajmini o'lchab, reagent tarkibidagi harakatchan vodorod atomi tutgan guruhlar sonini osonlik bilan aniqlash mumkin:

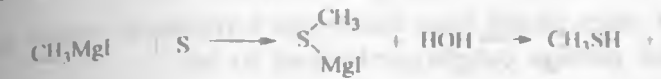


Grinyar reaktivining atsetilen va siklopentadiyen bilan reaksiyalari alohida ahamiyat kasb etadi.



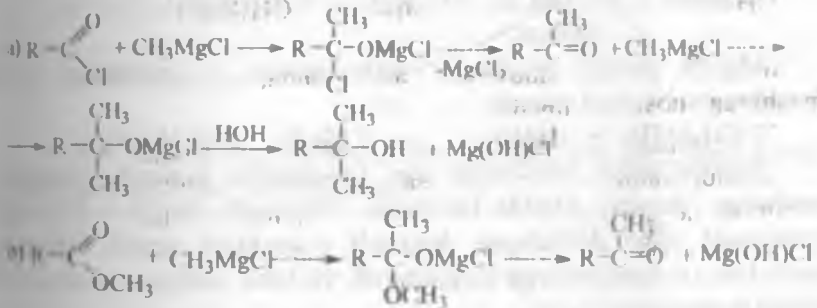


Grinyar reaktivi S, Se, Tl, As, NO, RNO, NOCl, metallarning tuzlari bilan ham reaksiyaga kirishib turli-tuman birikmalarni hosil qiladi:

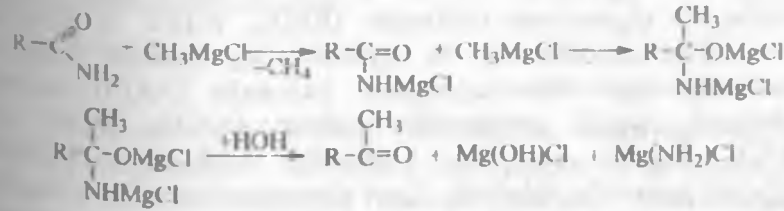


MgOB lar karbonil birikmalar bilan reaksiyaga kirishib, har xil spirtlar hosil qiladi. Reaksiya nukleofil o'rin olish mexanizmi bo'yicha amalga oshadi. Reaksiya uchun chumoli aldegidi olinganda birlamchi, boshqa aldegidlardan ikkilamchi, ketonlardan esa uchlamchi spirtlar hosil bo'ladi(218-betga qarang).

Magniyorganik birikmalar karbon kislotalarning angidridlari, xlorangidridlari va murakkab efirlari bilan ham reaksiyaga oson kirishadi:



Magniyorganik birikmalarning kislota amidlari bilan reaksiyalari dastlab amiddagi faol vodorod atomlari, so'ngra karbonil guruhi hisobidan boradi:

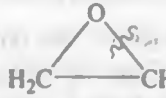


Grinyar reaktivlari kislota nitrillari bilan reaksiyaga kirishganda, dastlab keton va so'ngra spirtlar hosil qiladi:

$$R-C\equiv N + CH_3MgCl \longrightarrow R-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=N-MgCl \xrightarrow[-Mg(OH)Cl]{+HOH} R-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=NH$$

$$R-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=NH \xrightarrow{+HOH} R-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=O + NH_3$$

MgOB etilen oksidi bilan reaksiyaga kirishganda radikal zanjiri ikkita uglerod atomiga oshgan spirtlar hosil bo'ladi:



$$\xrightarrow{CH_3MgCl} H_3C-CH_2-CH_2-O-MgCl \xrightarrow[-Mg(OH)Cl]{HOH} n\text{-}C_3H_7OH$$

Grinyar reaktivi galogenalkanlar bilan reaksiyaga kirishganda oddiy va murakkab tuzilishdagi uglevodorodlar hosil qiladi:

$$R-X + CH_3MgCl \rightarrow CH_3-R + Mg(X)Cl$$

MgOB lar boshqa elementorganik birikmalar sintezida ham ishlatiladi:

$$CH_3MgCl + HgCl_2 \rightarrow MgCl_2 + CH_3HgCl$$

sulema

MgOB mo'l miqdorda ishlatilganda, simobning to'liq almashingan hosilasi olinadi:

$$2\,CH_3MgBr + HgBr_2 \rightarrow 2\,MgBr_2 + (CH_3)_2Hg$$

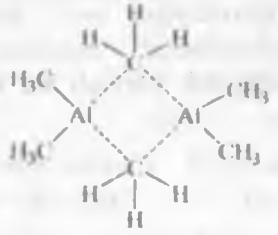
Simoborganik birikmalar esa fungitsidlar (lotincha *fungus* - zamburug' degani) sifatida ishlatiladi. Etilsimob xloridi - C_2H_5HgCl (granodan) bilan dorilangan dukkakli o'simliklar urug'i ekilgandan keyin har xil kasalliklarga chalinmaydi va unib chiqqan o'simlikning o'sishi tezlashadi.

19.4. Alyuminiyorganik birikmalar

Uchinchi guruh elementlaridan bor, alyuminiy, galliy, indiy va talliylar uch xil monomer birikmalar (RMX_2, R_2MX va R_3M) hosil qiladi. Bular orasida bor va alyuminiyning hosilalari juda katta ahamiyatga ega. Alyuminiyorganik birikmalar (AlOB) tarkibidagi metallning gidridli, galogenidli hosilalari {$RAlH_2$, R_2AlH, R_3Al, $RAlCl_2$, R_2AlCl, $Li[AlH_4]$, $Li[RAlH_3]$, $Li[R_2AlH_2]$, $Li[R_3AlH]$, $Li[R_4Al]$} juda ko'p ishlatiladi. Quyi alyuminiyalkillar ($R = CH_3$, C_2H_5) o'ta yuqori reaksion qobiliyatiga ega bo'lib, havoda oson alangalanadi. Ular beqaror bo'lgani uchun oson dimerlanadi va barqaror birikmaga o'tadi:

$$2\,Al(CH_3)_3 \rightleftharpoons Al_2(CH_3)_6$$

Dimerlarda uch markazli delokallashgan σ-bog' hosil bo'ladi va undagi reaksion markaz hisoblangan alyuminiy atomi monomerga nisbatan ekranlanadi. Demak, AlOB ning dimer va polimerlari monomerlariga nisbatan termodinamik barqarordir.



Alkilalyuminiylar yuqori reaksion qobiliyatga ega bo'lib, suv, spirt, kislotalar va karbonat angidridi bilan reaksiyaga oson kirishadi, ammo karbonat angidridining ikkinchi molekulasi faqat 200°C gacha qizdirilgandan keyin birikadi.

$$Al(C_2H_5)_3 + 3\,HOH \rightarrow 3\,C_2H_6 + Al(OH)_3$$

$$Al(CH_3)_3 + CO_2 \longrightarrow (H_3C)_2Al-O-C(=O)-CH_3$$

AlOB larning eng muhim xususiyatlaridan biri alkenlarga birikib, murakkab birikmalar hosil qilishidir.

$$R_3Al + 3CH_2=CH_2 \longrightarrow Al(CH_2-CH_2-R)_3$$

Bu reaksiyaning ochilishi K. V. Sigler nomi bilan bog'liq. U alkenlarga alyuminiy va vodorodni bevosita ta'sir ettirib, trialkilalyuminiylarni hosil qildi:

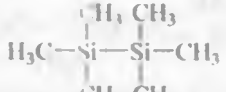
$$6\,CH_2=CH_2 + 3\,H_2 + 2\,Al \rightarrow 2\,Al(C_2H_5)_3$$

trietilalyuminiy

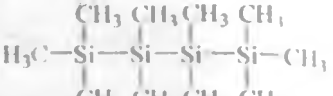
Trietilalyuminiy etilen bilan 100-120°C da reaksiyaga kirishib alyuminiy-ning turli xil birikmalari aralashmasini hosil qiladi. Bu reaksiya yordamida molekulyar massasi 5000 dan 3000000 gacha bo'lgan polietilen olinadi.

19.5. Kremniyorganik birikmalar

To'rtinchi guruh elementorganik birikmalaridan kremniyorganik birikmalar alohida o'rin tutadi. Kremniyning uglerod bilan hosil qilgan asosiy birikmalari $RSiH_3$, R_2SiH_2, R_3SiH, R_4Si (alkilsilanlar); $RSiCl_3$, R_2SiCl_2, R_3SiCl (alkilxlorsilanlar) va $Si(OCH_3)_3$, $R_2Si(OCH_3)_2$, $R_3Si(OCH_3)_3$ (alkilmetoksisilanlar) hisoblanadi. Bundan tashqari kremniyning uglevodorodlardek chiziqli va halqali birikmalari ham ma'lum:



geksametildisilan (GMDS)



dekametiltetrasilan

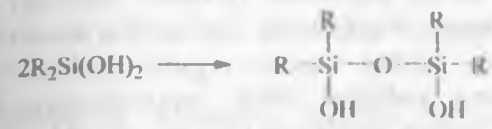
Sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan kremniyorganik birikmalar juda barqaror Si–O - bog'larni hosil qiluvchi siloksan va polisiloksanlardir. Polisiloksanlar maxsus kauchuklar va elektroizolyatsion materiallar olishda ishlatiladi. Metilsiloksan asosida olingan rezina -60°C dan +250°C gacha elastikligini yo'qotmaydi. Qog'oz, gazlama va yog'och materiallariga polisiloksan shimdirilganda bu jihozlar suvda bo'kmaydi va ho'llanmaydi. Ular quyidagicha olinadi:

$$2\ CH_3Cl + Si \rightarrow (CH_3)_2SiCl_2$$

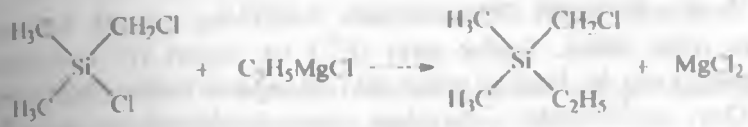
$$(CH_3)_2SiCl_2 + 2\ CH_3OH \rightarrow (CH_3)_2Si(OCH_3)_2 + 2\ HCl$$

Kremniy elektron tuzilishi jihatidan uglerodga o'xshaydi. Lekin ular xossalari bilan bir-biridan farq qiladi. Uglerod atomining 3d-orbitallari va uning valent elektronlari orbitallari energiyasi orasida katta farq bor. Kremniy atomining 3d-orbitallari energetik jihatdan 3s- va 3p-orbitallarga yaqin. U O, S, P, N kabi boshqa p- yoki d-donor atomlari bilan kimyoviy bog'larni oson hosil qiladi. Uglerod va kremniyning atom radiuslari (tegishli ravishda r = 0,077 nm va r=0,117 nm) orasidagi farq ularning turlicha xossalarga ega bo'lishiga olib keladi. Aslida Si-Si (318 kJ) va Si–H (318 kJ) bog'larining energiyasi kichik bo'lib, ularga nisbatan Si–O (450 kJ) va Si–C (380kJ) bog'lari energetik jihatdan ancha barqarorlashgan. Shuning uchun ham siloksanlar oson oksidlanadi va Si–H bog'lari oson, C–Si bog'lari esa qiyin uziladi. Tabiiy minerallarning mustahkamligini belgilaydigan –Si–O–Si– bog'lar ham barqarordir. $R_2C(OH)_2$ kabi beqaror birikmalarning

tezda parchalanib, ketonlar ($R_2C=O$)ga aylanishi ilgari qayd qilingan edi. Tegishli silandiollar [$R_2Si(OH)_2$] esa suvni ajratib, kremniyketon [$R_2Si=O$] larni hosil qilmaydi. Ular molekulalararo degidratlanib, yangi Si–O–Si-siloksan bog'larini hosil qiladi



Silan hosilalari magniyorganik birikmalar bilan quyidagicha reaksiyaga kirishadi:



Si–Cl-bog'ining qutbliligi ($\mu=4,26\cdot10^{-30}$ Kl m) C–Cl-bog'ining qutbliligidan ($\mu=6,23\cdot10^{-30}$ Kl m) kichik. Lekin Si–Cl-bog'i C–Cl-bog'iga nisbatan reaksiyaga oson kirishadi.

Silanlarning Si–H-bog'i turli organik reaksiyalarda qatnashib, Si–C-bog'ini oson hosil qiladi:

$$HSiCl_3 + CH_2=CH_2 \rightarrow C_2H_5SiCl_3$$

Alkilxlorsilanlardagi xlor atomi alkil va aril radikallari bilan almashinish reaksiyalariga oson kirishadi. Shuningdek, u spirtlar ta'sirida metoksi guruh. $Li[AlH_4]$ ta'sirida esa vodorod atomi bilan almashinadi:

$$2(CH_3)_2SiCl_2 + Li[AlH_4] \xrightarrow{efir} 2(CH_3)_2SiH_2 + Li[AlCl_4]$$

Xlor atomlari Grinyar reaktivi ta'sirida ham oson almashinadi.

$$\underset{\text{trixlorsilan}}{HSiCl_3} + 3\,ClMgC_2H_5 \rightarrow 3\,MgCl_2 + \underset{\text{trietilsilan}}{(C_2H_5)_3SiH}$$

Alkildisilanlar Vyurs reaksiyasiga o'xshash usul bilan olinadi:

$$2(CH_3)_3SiCl + 2\,Na \rightarrow (CH_3)_3Si\text{-}Si(CH_3)_3 + 2\,NaCl$$

Si–Si-bog'i beqaror bo'lganligi sababli bu birikmalar havo kislorodi va ishqorlar ta'sirida oson parchalanadi.

Kremniyorganik birikmalardan tetrametilsilan ($(CH_3)_4Si$ (TMS) va geksametildisilan ($(CH_3)_3Si–Si(CH_3)_3$ (GMDS) katta ahamiyatga ega

Ular molekulasidagi metil guruhlarining protonlari elektron va stereokimyoviy jihatdan ekvivalent bo'lganligi uchun YaMR spektroskopiyasida etalon sifatida ishlatiladi. TMS tarkibidagi 12 ta va GMDS molekulasidagi 18 ta proton magnit va tazoviy jihatdan o'zaro ekvivalent bo'lib, kuchli maydonda rezonans signallari beradi. Bu signallar o'rni spektrning δ-shkalasida nol million hissa (δ 0,00 m.h.) deb qabul qilingan. Boshqa barcha organik moddalar tarkibidagi vodorod atomlarining yadrolari PMR spektroskopiyasida etalonga nisbatan kuchsizroq magnit maydonida rezonans signal beradi.

19.6. Fosfororganik birikmalar

Beshinchi guruh elementlaridan fosforning organik birikmalari muhim o'rin tutadi. Fosfor quyi (P^{3+}) va yuqori (P^{5+}) oksidlanish darajalariga ega bo'lganligi uchun ikki xil organik birikma hosil qiladi.

Quyi alkilfosfinlar uchuvchan, oson oksidlanadigan va qo'lansa hidli birikmalar bo'lib, suvda erimaydi, organik erituvchilarda esa yaxshi eriydi. Ular HNO_3, Cl_2, Br_2 ta'sirida reaksiyaga oson kirishadi, havoda alangalanadi. RPH_2, R_2PH, R_3P lar kuchsiz asos xossalariga ega. Molekulasi tarkibidagi alkil radikallari sonining oshishi bilan ularning asosli xossalari kuchayib boradi:

$$PH_3 < CH_3PH < (CH_3)_2PH < (CH_3)_3P$$

Birlamchi va ikkilamchi fosfinlar alkil iodidlarni fosfoniy iodidi va rux oksidi bilan qizdirib olinadi:

$$2\,RI + 2\,PH_4I + ZnO \xrightarrow{150\text{–}200^\circ C} 2\,RPH_2 \cdot HI + ZnI_2 + HOH$$

$$2\,RI + PH_4I + ZnO \longrightarrow R_2PH \cdot HI + ZnI_2 + HOH$$

Simmetrik uchlamchi fosfinlar Grinyar reaktivi bilan fosfor(III) xloridining efir muhitida o'zaro ta'sirlashishi natijasida olinadi:

$$3\,CH_3MgBr + PCl_3 \rightarrow \underset{\text{trimetilfosfin}}{(CH_3)_3P} + 3\,MgBrCl$$

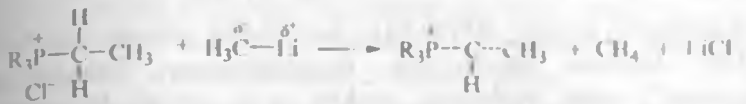
Fosfinlar suvda eriganda fosfoniy ionini hosil qiladi:

$$(CH_3)_3P + HOH \rightarrow [(CH_3)_3PH]^+ OH^-$$

Fosfoniy ioni metan molekulasi va ammoniy ioni kabi tetraedrik tuzilishga ega. Fosfoniy tuzlari kuchli asoslar bilan o'ziga xos

reaksiyaga kirishadi. Agar fosfor atomi bilan bog'langan uglerodda C–H bog'i bo'lsa, u uziladi va ichki tuz shakli (fosfoniy betaini) ga o'tadi:

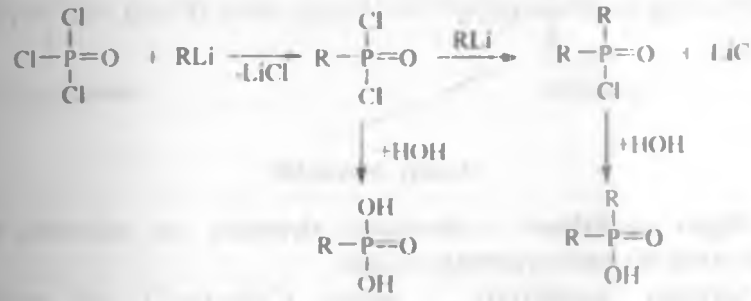
$$(CH_3)_3P + C_2H_5Cl \rightarrow (CH_3)_3P^+C_2H_5Cl^-$$



Birlamchi va ikkilamchi fosfinlar oksidlanganda alkilfosfon kislotalar hosil bo'ladi:



Alkilfosfon kislotalarini fosfor(V)-oksoxloridiga metallorganik birikmalar ta'sir ettirib ham olish mumkin:



alkilfosfon kislota alkilfosfin kislota

Fosfinoksidlar fosfinlarni oksidlash yoki $POCl_3$ ga Grinyar reaktivi ta'sir ettirib olinadi:

$$R_3P + O \rightarrow R_3P{=}O$$

$$3\ R{-}Mg\,Cl + POCl_3 \rightarrow R_3P{=}O + 3\ MgCl_2$$

Fosfinoksidlar quyidagicha olinadi:

$$3\ R\text{-}OH + I_2 + 2\ P \rightarrow R_3PI_2 + P(OH)_3$$

$$R_3PI_2 + HOH \rightarrow R_3P{=}O + 2\ HI$$

Fosfinoksidlar kuchsiz asos xossalariga ega, ancha barqaror birikmalar bo'lib, gidrolizlanmaydi, og'ir metallar bilan kompleks birikmalar hosil qiladi. Shuning uchun ularning suyuq vakillari

radioaktiv va siyrak-yer metallarini eritmadagi aralashmalardan ajratib olishda ekstragent sifatida ishlatiladi:

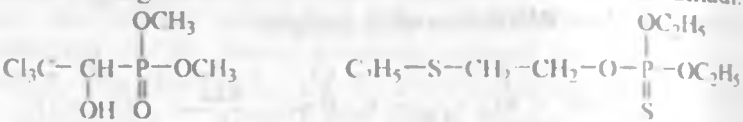
$$2\,R_3P{=}O: \;+\; M^{n+} \rightleftharpoons R_3P{=}O{\rightarrow}M^{n+}{\leftarrow}O{=}PR_3$$

Alkilfosfon kislota $RPO(OH)_2$ hosilalarini olishda A.E. Arbuzov va B.A. Arbuzov hamda ular shogirdlarining "Arbuzov qayta guruhlanishi" nomli reaksiyasi muhim o'rin tutadi. Bu reaksiyani amalga oshirish uchun fosfit kislotaning turli efirlariga galogenalkanlar ta'sir ettiriladi:

$$(C_2H_5O)_3P + CH_3I \longrightarrow [(C_2H_5O)_3PCH_3]^+I^- \xrightarrow{\Delta} (C_2H_5O)_2PCH_3 + C_2H_5I$$

Fosfororganik birikmalarning ko'pchiligi zaharli moddalardir.

Ayrim fosfororganik birikmalar insektitsidlar sifatida ishlatiladi:



xlorofos merkaptofos

Asosiy atamalar

Sigler reaksiyasi – alkenlarga alyuminiy va vodorodni ta'sir ettirib, trialkilalyuminiylarning olinishi.

Grinyar reaktivlari – suvsiz ("absolyut") efir muhitida alkilgalogenidlarga magniy metallini ta'sir ettirib, olinadigan aralash magniyorganik birikmalar.

Elementorganik birikmalar – molekulasida uglerod atomi vodorod, kislorod, azot, oltingugurt va galogenlardan boshqa element atomlari bilan bevosita bog'langan birikmalar.

Savol va mashqlar

1. Qanday birikmalarga elementorganik birikmalar deyiladi?

2. Quyidagi birikmalarning tuzilish va elektron formulalarini yozing: $(CH_3)_4Sn$; $(C_2H_5)_3P$; C_2H_5MgBr; $(C_5H_5)_2Fe$; $(CH_3)_3Si\text{-}Si(CH_3)_3$.

3. Quyidagi birikmalarining tuzilish formulalarini yozing: a) etil magniy iodid; b) butilsimob bromid, d) diizobutildixlorsilan; e) trifenilfosfin; f) tetraetil-qo'rg'oshin; g) dimetilfosfin.

4. Grinyar reaktividan foydalanib, birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirtlarning olinish reaksiyalari tenglamalarini yozing.

5. Quyidagi birikmalar qanday usullar bilan olinadi

a) CH_2=CH–MgBr; b) BrMg–C≡C–MgBr, d) CH≡C–MgCl?

6. Dimetilrux va boshqa reagentlardan foydalanib, a) etanol, b) 2-metilpropanol-2 d) 3-metilbutanol-2 ni sintez qiling

7. Sanoatda past bosimli polietilen olish qanday katalizatorlar ishtirokida amalga oshiriladi?

8. Metilmagniy iodid bilan a) suv, b) karbonat angidridi, d) atsetilen; e) sirka kislota; f) etilamin orasida boradigan reaksiyalar tenglamalarini yozing.

9. Tetrametilsilan va geksametildisilanning YaMR spektroskopiyasida etalon sifatida ishlatilish nimaga asoslangan?

10. Quyidagi fosfororganik birikmalarni asoslik xossasi kuchayib borish tartibida joylashtiring: a) $(C_6H_5)_3P$; b) $(C_2H_5)_2PH$; d) $(C_2H_5)PH_2$;

20-BOB. OLTINGUGURTLI ORGANIK BIRIKMALAR

Oltingugurtli organik birikmalardan tiospirt, tioefir, sulfoksid va sulfonlar bilan tanishamiz.

20.1. Tiospirtlar (tiollar)

Tiospirtlarni molekulasidagi bitta vodorod atomi uglevodorod radikaliga almashingan vodorod sulfidning hosilalari deb qarash mumkin. Tiospirtlar, boshqacha ***merkaptanlar*** yoki ***tiollar*** deb ataladi.

Tiospirtlarning umumiy formulasi R-SH bo'lib, -SH tiol guruhi deyiladi.

Nomenklaturasi. Tiospirtlarning ratsional nomenklatura bo'yicha nomlari molekulasidagi alkil nomiga merkaptan so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi. Sistematik nomenklaturaga binoan nomlashda tegishli alkan nomiga *-tiol* qo'shimchasini qo'shib aytiladi va uglerod zanjiridagi tiol guruhining holati ko'rsatiladi:

$CH_3–SH$	metantiol, metilmerkaptan
$CH_3–CH_2–SH$	etantiol, etilmerkaptan
$CH_3–CH_2–CH_2–SH$	1-propantiol, propilmerkaptan
$H_3C–\underset{\displaystyle SH}{\underset{\vert}{CH}}–CH_3$	2-propantiol, izopropilmerkaptan

Tiospirtlarning izomeriyasi uglerod zanjirining tuzilishiga bog'liq bo'ladi.

Olinishi. 1. Spirtlarga H_2S ta'sir ettirish bilan:

$$H_3C–CH_2–OH + H_2S \xrightarrow{Al_2O_3,\ 400^oC} H_3C–CH_2–SH + H_2O$$

2. Galogenalkanlar yoki dialkilsulfatlarga kaliy yoki natriy bisulfid ta'sir ettirish bilan:

$$R–X + NaSH \longrightarrow R–SH + NaX$$



3. Alkansulfokislotalar yoki ularning xlorangidridlarini qaytarish bilan:

$$R–SO_3H \xrightarrow{[H]} R–SH + 4\,H_2O$$

Xossalari. Metilmerkaptan odatdagi sharoitda gaz, etilmerkaptandan boshlab suyuqliklardir. Merkaptanlar organik birikmalar orasida eng qo'lansa hidli moddalar hisoblanadi. Ularning molekulalari vodorod sulfidiga o'xshab deyarli assotsilanmagan, ya'ni molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilishga moyilligi kam. Shuning uchun tiospirtlarning qaynash harorati tegishli alkanollarnikidan ancha past. Masalan, etil spirt 78,4°C da, etantiol 37°C da qaynaydi. Tiospirtlarning kislotali xossalari spirtlarga nisbatan kuchli bo'lib, kuchsiz kislotalarga yaqinlashadi. Shuning uchun ham merkaptanlar faqat ishqoriy metallar bilan emas, balki ishqorlar bilan ham reaksiyaga kirishib, ***merkaptidlar*** yoki ***tiolyatlar*** deb ataladigan tuzsimon birikmalar hosil qiladi:

$$C_2H_5-SH + NaOH \rightarrow \underset{\text{natriy etil merkaptid}}{C_2H_5-S-Na^+} + H_2O$$

Merkaptanlar og'ir metallarning oksidlari bilan, jumladan, simob oksid bilan reaksiyaga kirishib, erimaydigan merkaptidlar hosil qiladi.

$$2\,R-SH + HgO \rightarrow (RS)_2Hg + H_2O$$

Merkaptan so'zi lotincha ***corpusmercurio aptum*** dan olingan bo'lib, simob bilan birikishga qobiliyatli demakdir. Tiospirtlar spirtlarga nisbatan ancha oson oksidlanadi. Ular kuchsiz oksidlovchi moddalar, hatto havodagi kislorod ta'sirida oksidlanib, dialkildisulfid hosil qiladi:

$$2\,C_2H_5SH \xrightarrow{O} \underset{\text{dietildisulfid}}{C_2H_5-S-S-C_2H_5} + H_2O$$

Merkaptanlar iod ta'sirida ham osongina dialkildisulfidlarga aylanadi:

$$2\,R-SH + I_2 \rightarrow R-S-S-R + 2\,HI$$

Dialkildisulfidlar oson qaytarilib yana tiospirtlarga aylanishi mumkin:

$$R-S-S-R + 2\,H \rightarrow 2\,R-SH$$

Kuchli oksidlovchilar merkaptanlarni sulfokislotalargacha oksidlaydi:

$$C_2H_5-SH \xrightarrow{[O]} C_2H_5-SO_3H$$

Merkaptanlarning ba'zilari amaliy ahamiyatga ega. Quyi merkaptanlarning yoqimsiz qo'lansa hidi juda oz konsentratsiyada ham sezilarlidir. Shuning uchun ham izoamilmerkaptan oz miqdorda deyarli hidsiz bo'lgan tabiiy gazga qo'shiladi. Qo'shilgan izoamilmerkaptanni hididan gaz quvurlarining shikastlangan joylari aniqlanadi.

Dodetsilmerkaptan $C_{12}H_{25}SH$ sintetik kauchuk ishlab chiqarishda emulsion polimerlanishning regulyatori sifatida ishlatiladi. Metilmerkaptan chorvachilikda qo'llaniladigan metionin olishda ishlatiladi.

$$H_3C-S-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}-NH_2$$

20.2. Tioefirlar yoki sulfidlar

Tioefirlarni molekulasidagi ikkita vodorod atomi alkillarga almashingan vodorod sulfid hosilalari deb qarash mumkin. Ularning umumiy formulasi R–S–R yoki R–S–R^1.

Tioefirlar quyidagicha nomlanadi:

CH_3-S-CH_3 dimetilsulfid, metiltiometan

$CH_3-CH_2-S-CH_2-CH_3$ dietilsulfid, etiltioetan

$CH_3-CH_2-S-CH_2-CH_2-CH_3$ etilpropilsulfid, 1-etiltiopropan

Olinishi. 1. Galogenalkanlarga kaliy yoki natriy sulfid ta'sirida:

$$2\,R-X + K_2S \rightarrow R-S-R + 2\,KX$$

2. Merkaptanlarga galogenalkanlar ta'sir ettirish:

$$R-S-Na + I-R \rightarrow R-S-R + Na\,I$$

3. Nosimmetrik alkenlarga vodorod sulfidning birikishi Markovnikov qoidasiga asosan boradi. Reaksiya natijasida tiospirtlarning tioefirlar bilan aralashmasi hosil bo'ladi:

$$H_3C-\overset{\delta^-}{C}H=\overset{\delta}{C}H_2 + \overset{+}{H}-\overset{-}{S}H \longrightarrow \underset{\displaystyle SH}{\underset{|}{H_3C-CH-CH_3}} + \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{H_3C-CH}}-S-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

izopropil merkaptan — diizopropil sulfid

Bu reaksiya peroksid va UB nur ta'sirida Markovnikov qoidasiga teskari boradi.

Tioefirlar tegishli oddiy efirlarga nisbatan ancha yuqori haroratda (masalan, dietil efir 34°C da, dietilsulfid 92°C da) qaynaydigan qo'lansa hidli, suvda erimaydigan suyuqlik. Sulfidlar neytral moddalar bo'lib, kislotalar bilan reaksiyaga kirishmaydi. Sulfidlar oltingugurt atomidagi umumlashmagan elektron jufti hisobiga alkil galogenidlar (ayniqsa, metil iodid), shuningdek, aprotonli kislotalar bilan reaksiyaga oson kirishib, ***sulfoniy*** (*tioniy*) tuzlarini hosil qiladi.



trimetiltioniy iodid

$$(CH_3-CH_2)_2S + BF_3 \longrightarrow (CH_3-CH_2)_2S^+ B F_3$$

dietiltioniy bortriltorid

Bu reaksiyalarda sulfidlarning nukleofil xossalari namoyon bo'ladi.

20.3. Sulfoksid va sulfonlar

Sulfoksidlar dialkilsulfidlarning vodorod peroksid ta'sirida oksidlanishi natijasida hosil bo'ladi

$$H_3C-S-CH_3 + H_2O_2 \longrightarrow H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{S}-CH_3 + H_2O$$

dimetilsulfoksid

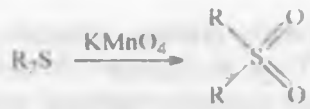
Sulfoksidlardan eng muhim vakili dimetilsulfoksid (DMSO)dir. U qutbli erituvchi sifatida keng miqyosda ishlatiladi.

Sulfoksidlar sulfidlar singari metiliodid bilan reaksiyaga kirishib, sulfoksoniy tuzlarini hosil qiladi:



trimetilsulfoksoniy iodid

Sulfidlar kaliy permanganat yoki konsentrlangan nitrat kislota ta'sirida oksidlanganda sulfonlar hosil bo'ladi:



Sulfonlar qiyin qaytariladigan juda barqaror kristall moddalardir. Ba'zi bir sulfonlar tibbiyotda tinchlantiruvchi dori sifatida ishlatiladi.

Asosiy atamalar

Tiol – vodorod sulfidning bitta vodorod atomi alkil guruhiga almashingan hosilasi.

Sulfid – vodorod sulfidning har ikkala vodorod atomi alkil guruhlariga almashingan hosilasi.

Savol va mashqlar

1. a) 2-pentantiol; b) 2-metil-1-butantiol; d) 1-propantiol; e) metilpropil-sulfid; f) geptil-(1,1-dimetil)etilsulfid; g) 3-metil-(1-metiltio)pentan; h) 1-(izopropiltio)pentan

2. a) $C_4H_{10}S$ va $C_5H_{12}S$ tarkibli izomer tiospirtlarning; b) $C_5H_{12}S$ va $C_8H_{18}S$ tarkibli izomer tioefirlarning tuzilish formulalarini yozing va ularni nomlang.

3. Etantiolga: a)HgO; b) KOH; d) CH_3COOH; e) CH_3-COCl; f) $Pb(OCOCH_3)_2$; g) O_2 (havo); h) I_2; i) konsentrlangan HNO_3ni ta sir ettirilganda boradigan reaksiyalar tenglamalarini yozing. Hosil bo'ladigan moddalarni nomlang.

4. a) propilen $\xrightarrow{CH_3SH}$ A $\xrightarrow{N_2O_4}$ B

$\xrightarrow{H_2O_2\ (CH_3COOH)}$ D

b) $(CH_3-CH_2-CH_2)_2O \xrightarrow{P_2S_5}$ ...

O'zgarishlar tenglamalarini yozing.

5. a) $(CH_3)_2CHCl$ + KSH ⟶ e) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH \xrightarrow[300\text{-}400^0C]{Al_2O_3}$

b) $(CH_3)_3CCl$ + NaSH ⟶ f) $H_3C-CH_2O-S(=O)-O$ + NaSH ⟶

d) $(CH_3)_3C-CH_2Cl$ + NaSH ⟶ $H_3C-CH_2O-S(=O)-O$

reaksiya tenglamalarini oxirigacha yozing va hosil bo'ladigan asosiy mahsulotlarni nomlang.

6. Quyidagi reaksiyalar natijasida hosil bo'ladigan elementorganik birikmalarni nomlang:

a) $(CH_3)_2CH-Br + Mg \xrightarrow{\text{abs efir}}$

b) $CH_2=CH-Br + Mg \xrightarrow{\text{tetragidrofuran}}$

d) $CH_3-CH_2-Br + Mg \xrightarrow{(CH_3CH_2O)_4Si\,(\text{benzol})}$

e) $CH_3-(CH_2)_3-Cl + 2Li \xrightarrow{\text{geksan}\,(-10^\circ C,\ N_2)}$

f) $(CH_3)_2Hg + 2K \xrightarrow{\text{benzol}}$

7. Quyidagi elementorganik birikmalarning olinish reaksiyalari tenglamalarini yozing:

a) $(CH_3)_2CH-HgCl$; b) CH_3-CH_2-ZnI; d) $Cl-CH=CH-HgCl$;
e) $(CH_3)_2CH-AlCl_3$; f) $[(CH_3)_2CH]_2AlCl$; g) $(C_2H_5)_2SiCl_2$;
h) $C_2H_5-PCl_2$; i) $(C_2H_5)_3SiCl$; j) $HC\equiv C-MgBr$;
k) $BrMg-C\equiv C-MgBr$

8. a) *n*- C_3H_7Cl, b) *n*- C_3H_7Br; d) *n*- C_3H_7I larni absolyut efirda magniy bilan reaksiyaga kirishish qobiliyatining o'sib borish tartibida joylashtiring.

9. Quyidagi galogenalkanlarni Grinyar reaksiyasiga kirishish qobiliyatining oshib borishi tartibida joylashtiring:

C_2H_5F, C_2H_5Cl, C_2H_5Br, C_2H_5I

21-BOB. GIDROKSI- VA OKSOKISLOTALAR

21.1. Gidroksikislotalar

Molekulasida ham karboksil, ham gidroksil guruhlarini tutgan aralash funksiyali organik birikmalarga gidroksikislotalar deyiladi. Ularning umumiy formulasi $(COOH)_n-R-(OH)_m$

21.1.1. Sinflanishi, nomlanishi, izomeriyasi

Gidroksikislotalar molekulasidagi karboksil guruhlarining soniga qarab bir, ikki, uch va hokazo asosli, gidroksil guruhlarining soniga qarab (karboksillarning gidroksillari ham hisobga olinadi) esa ikki, uch, to'rt va hokazo atomli bo'ladi.

Karboksil va gidroksil guruhlarining bir-biriga nisbatan joylashishiga qarab, α-, β-, γ-, δ-, ε- va hokazo gidroksikislotalar farqlanadi.

Gidroksikislotalar tarixiy, ratsional va sistematik nomenklaturalarda nomlanadi:

$HO-CH_2-COOH$ — glikol kislota (T), gidroksisirka kislota (R), gidroksietan kislota (S)

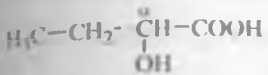
$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COOH$ — sut kislota, α–gidroksipropion kislota, 2-gidroksipropan kislota

$HOOC-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COOH$ — olma kislota, gidroksiqahrabo kislota, 2-gidroksibutandi kislota

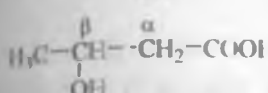
$HOOC-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COOH$ — vino kislota, α,α'-digidroksiqahrabo kislota, 2,3-digidroksibutandi kislota

$HOOC-CH_2-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-COOH$ — limon kislota, β-gidroksikarbalil kislota, 2-gidroksipropan-1,2,3-trikarbon kislota

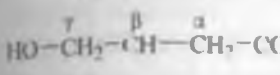
Gidroksikislotalarda uglerod skeletining tuzilishi hamda karboksil va gidroksil guruhlarining bir-biriga nisbatan joylashishi bilan farq qiladigan izomerlar uchraydi. Masalan, to'rtta uglerod atomi bor gidroksikislota beshta tuzilish izomeri holida uchraydi:



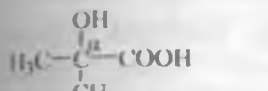
α-gidroksimoy kislota
2-gidroksibutan kislota



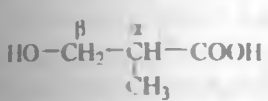
β-gidroksimoy kislota,
3-gidroksibutan kislota



γ-gidroksimoy kislota,
4-gidroksibutan kislota



α-gidroksiizomoy kislota,
2-gidroksi-2-metilpropan kislota

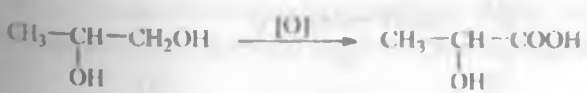


β-gidroksiizomoy kislota,
3-gidroksi-2-metilpropan kislota

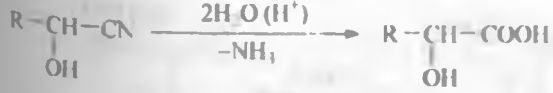
Tuzilish izomeriyasidan tashqari ko'pchilik gidroksikislotalar uchun fazoviy izomeriya ham xos. Izomeriyaning bu turi bilan ayrim vakillari misolida tanishamiz.

21.1.2. Olinish usullari

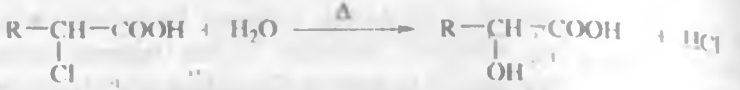
1. Glikollarni oksidlash:



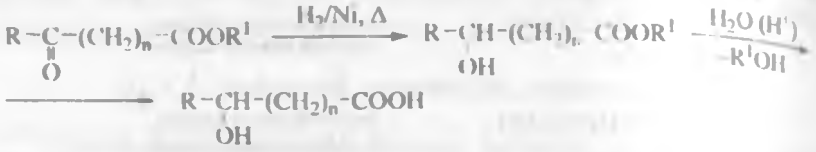
2. Siangidrinlarni gidrolizlash



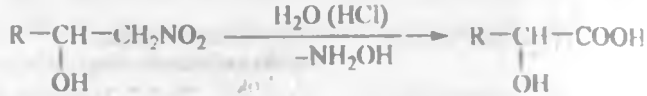
3. Galogenkarbon kislotalarni gidrolizlash:



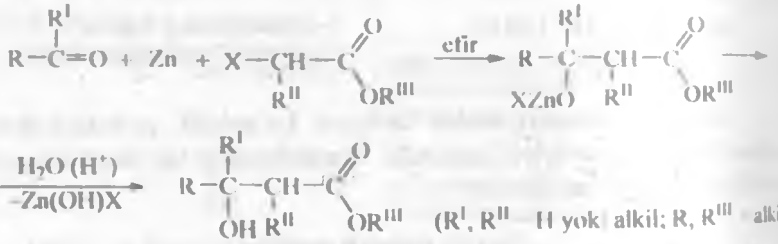
4. Oksokarbon kislotalar murakkab efirlarini gidrogenlash



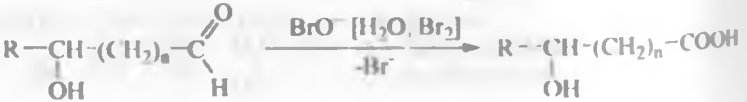
5. α-Nitrospirtlarni gidrolizlash (V.V. Perekalin):



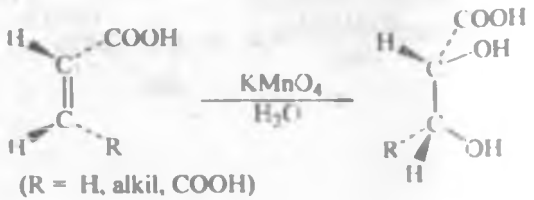
6. α-Galogenkarbon kislotalarning murakkab efirlariga rux ishtirokida karbonil birikmalarni ta'sir ettirish (Reformatskiy reaksiyasi, 1887-yil):



7. Gidroksialdegidlarni turli oksidlovchilar ta'sirida gidroksikislotalargacha oksidlash:



8. To'yinmagan karbon kislotalar qo'sh bog'ini $KMnO_4$ yoki H_2O_2 bilan oksidlash



(R = H, alkil, COOH)

$KMnO_4$ bilan oksidlash *sis*-birikish singari stereoselektiv boradi.

9. α,β-To'yinmagan kislotalarni gidratlash (363-bet).

10. Aminokislotalarga nitrit kislota ta'siri.



21.1.3. Xossalari

Gidroksikislotalar suvda eriydigan, nordon ta'mli, rangsiz suyuqlik yoki kristall moddalardir.

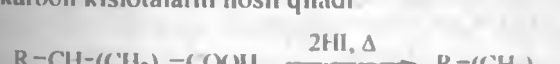
Kislota xossalari

Gidroksil guruhining -I-effekti tufayli barcha gidroksikislotalar tegishli karbon kislotalarga nisbatan kuchli kislotalardir. Gidroksil karboksilga qanchalik yaqin joylashgan bo'lsa, gidroksikislota shunchalik kuchli bo'ladi. Masalan, glikol kislotaning dissotsilanish konstantasi sirka kislotanikidan 8,5 marta katta.

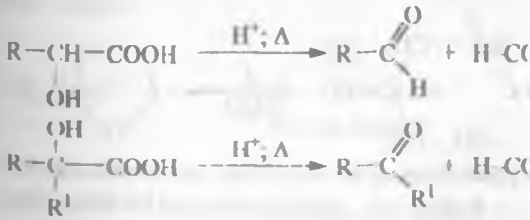
Gidroksikislotalar karbon kislotalar singari tuz, murakkab efir, amid, galogenangidridlarni, spirtlar singari esa alkogolyat, oddiy efir, galogenli hosila, oksidlanish mahsulotlarini hosil qiladi.

Faqat gidroksikislotalar uchun xos bo'lgan (karboksil va gidroksil guruhlari birgalikda ishtirok qiladigan) quyidagi reaksiyalar ham bor:

A. Gidroksikislotalar vodorod iodid ta'sirida oson qaytarilib, tegishli karbon kislotalarni hosil qiladi:

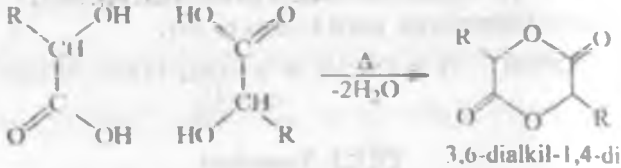


B. α-Gidroksikislotalarni suyultirilgan sulfat yoki xlorid kislotalar bilan qizdirganda aldegid yoki keton va chumoli kislota hosil bo'ladi:



D. Barcha gidroksikislotalar qizdirilganda suvni oson ajratib chiqaradi. Hosil bo'lgan mahsulotlarning xarakteriga qarab tegidratlangan gidroksikislotalarning tuzilishi to'g'risida fikr yuritish mumkin.

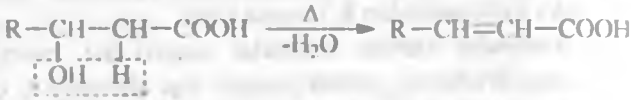
α-Gidroksikislotalar qizdirilganda halqali murakkab efirlar — *laktidlar* hosil bo'ladi:



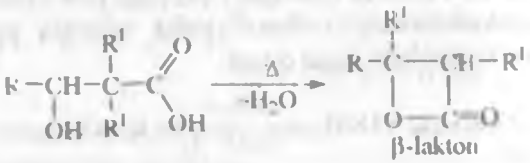
3,6-dialkil-1,4-di-oksandion-2,5 (laktid)

Birinchi marta sut kislotasidan olingani uchun *laktid* deb nom berilgan. α-Gidroksikislotalardan barqaror α-laktonlar hozirgacha olingan emas.

β-Gidroksikislotalar qizdirilganda degidratlanib, α, β-to'yinmagan karbon kislotalarga aylanadi:

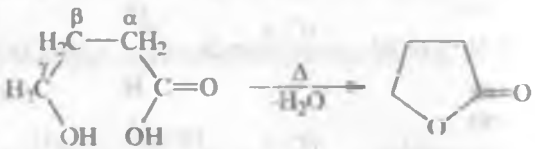


β-Gidroksikislotalardan faqat maxsus usullar bilan β-laktonlar olish mumkin:



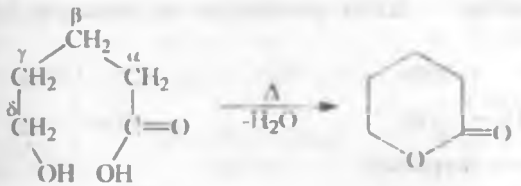
β-lakton

γ- va δ- gidroksikislotalar barqaror γ- va δ-laktonlarni juda oson hosil qiladi:



γ-gidroksimoy kislota

γ-butirolakton (1,4-butanolid)



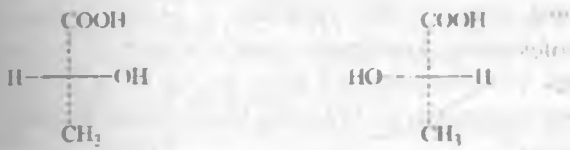
δ-gidroksivalerian kislota

δ-valerolakton (1,5-pentanolid)

Muhim vakillari va ularning fazoviy kimyosi

Glikol kislota suvda yaxshi eriydigan, rangsiz modda bo'lib, tabiiy mahsulotlar (pishmagan uzum, qand lavlagi va shakarqamish) tarkibida uchraydi. U organik sintezda qo'llaniladi.

Sut kislota ikkita optik izomer va bitta ratsemat holida uchraydi.



D (–)-sut kislota yoki R (–)-sut kislota

L (+)-sut kislota yoki S (+)-sut kislota

R(–)- va S(+)- sut kislotalarning teng miqdordagi aralashmasi optik faolmas ratsemat yoki R,S (±)-sut kislota deyiladi.

R(–)- va S(+)-sut kislotalar 26^0C da suyuqlanadigan qattiq moddalar, R,S-sut kislota esa 18^0C da qaynaydigan qovushqoq suyuqlikdir. Sut kislotaning tuzlariga ***laktatlar*** deyiladi.

S(+)- sut kislota (go'sht-sut kislota) mushak to'qimasida uchraydi. R,S-sut kislota sanoatda laktoza, maltoza yoki glyukozani sut kislotali bijg'itish bilan olinadi:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 4CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H-COOH$$

R,S-sut kislota

Sut kislota oziq-ovqat sanoatida ba'zi mahsulotlarga nordon ta'm berishda, mahsulotlarni konservalashda, ko'nchilikda charmga ishlov berishda, to'qimachilik sanoatida, gazlamalarni bo'yashda, o'zi va tuzlari dori-darmon sifatida ishlatiladi.

Olma kislota – ikkita enantiomer va ratsemat holida uchraydi:

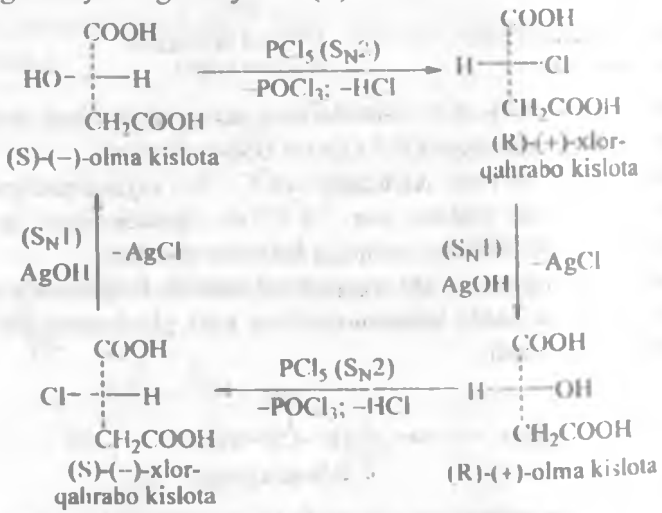


(R)-(+)-olma kislota (S)-(–)-olma kislota

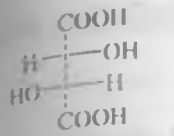
(S)-(–)-olma kislota olma, uzum, nok, ryabina, malina, tamaki, g'o'za bargi tarkibida uchraydi.

(R)-(+)- va (S)-(–)-olma kislotalar 100,5^{0}C da, ratsemat esa 128,5^{0}C da suyuqlanadigan kristall moddalardir. Olma kislotaning tuzlariga ***malatlar*** deyiladi.

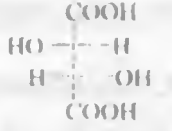
1896-yilda Valden olma kislotalardan foydalanib, bir fazoviy izomerni boshqasiga aylantirish usulini kashf qildi. Bu aylanishlar Valdenning aylanma jarayoni deb yuritiladi. (–)-olma kislotaga PCl_5 ta'sir qilinsa, molekulaning konfiguratsiyasi o'zgarib, (+)-xlorqahrabo kislota hosil bo'ladi. (+)-xlorqahrabo kislota ga AgOH ta'sir ettirilganda esa konfiguratsiya o'zgarmaydi va (+)-olma kislota hosil bo'ladi:



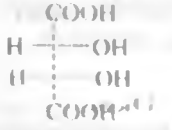
Vino kislotalar molekulasida bir xil o'rinbosarlar bilan bog'langan ikkita asimmetrik uglerod atomi bor. Shuning uchun ular (+) – vino kislota, (–)-vino kislota, mezovino kislota va ratsemat (uzum kislota) kislota holida uchraydi:



(2R, 3R)-(+)-vino kislota



(2R, 3R)-(+)-vino kislota



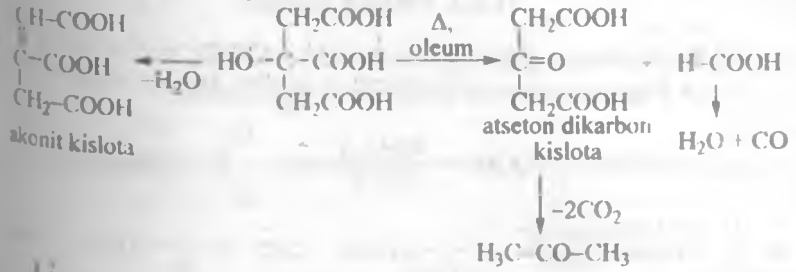
(2R, 3R)-(+) vino kislota (mezovino kislota)

(2R, 3R)-(+) va (2S, 3S)-(−)- vino kislotalarning teng miqdordagi aralashmasi (±)-vino kislota (uzum kislota) deyiladi. (2R, 3R)-(+)- vino kislota va (2S, 3S)-(−)-vino kislota bir-biriga enantiomer (optik antipod), (2R,3R)-(+)- va (2S,3S)-(−)- vino kislotalar mezovino kislotaga diastereomerdir.

(2R, 3R)-(+)-vino kislota erkin holda va nordon kaliyli tuzi shaklida uzumda bo'ladi. Uzumdan vino tayyorlash jarayonida bu tuz vino toshi ko'rinishida cho'kmaga tushadi. (2R, 3R)-(+)- vino kislota va tabiatda uchramaydigan (2S, 3S)-(−)- vino kislota 180 ^{0}Cda, (2R,3S)- yoki mezovino kislota 140^{0}C da, uzum kislota esa 206^{0}Cda suyuqlanadi. Vino kislota tuzlariga *tartratlar* deyiladi.

(2R, 3R)-(+)-vino kislota yaxna ichimliklarga qo'shiladi. (2R, 3R)-(+) -kaliy natriy tartrat $NaKC_4H_4O_6{\cdot}4H_2O$ Segnet tuzi nomi bilan yuritiladi va Feling reaktivini tayyorlash uchun ishlatiladi.

Limon kislota 153^{0}C da suyuqlanadigan kristall modda bo'lib, uni 1784-yil Sheele limondan ajratib oldi. U smorodina, gilos, olcha, lavlagi, malina va boshqa mevalarda, tamaki va g'o'za bargida, shuningdek, sut va qonda uchraydi. Limon kislota moddalar almashinuvi jarayonlarida hal qiluvchi rol o'ynaydi. Uni mono- va disaxaridlardan limon kislotali bijg'itish orqali olinadi. Limon kislotani 175^{0}C gacha qizdirganda akonit (propen-1,2,3-trikarbon) kislota, tutovchi sulfat kislota ta'sirida esa atsetondikarbon (3-oksopentandi) kislota hosil bo'ladi:



Limon kislota to'qimalarni bo'yashda, alkogolsiz ichimliklar ishlab chiqarishda, qandolatchilikda, tibbiyotda qon plazmasini

tayyorlashda, temirli tuzi kam qonli bemorlarga beriladigan preparat sifatida ishlatiladi.

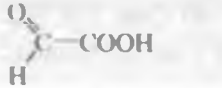
21.2. Oksokislotalar

Oksobirikmalar - molekulasida karboksil va karbonil guruhlarini tutgan aralash funksiyali birikmalardir.

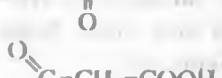
21.2.1. Sinflanishi, nomlanishi

Oksokislotalar karboksil va karbonil guruhlarining bir-biriga nisbatan joylashishiga qarab, α-, β-, γ- δ- va hokazo oksobirikmalarga bo'linadi. Oksobirikmalarning har bir guruhi o'z navbatida aldegid- va ketokislotalarga bo'linadi. Aldegidkislotalar molekulasida aldegid va karboksil, ketokislotalar esa keto- va karboksil guruhlarini tutadi.

Aldegid- va ketokislotalar tarixiy, ratsional va sistematik nomenklaturalarga binoan nomlanadi:

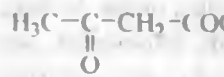


glioksil kislota, 2-oksoetan kislota

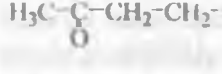


pirouzum kislota, α-ketopropion kislota, 2-oksopropan kislota

malonaldegid kislota, formilsirka kislota, 3-oksopropan kislota



atsetosirka kislota, β-ketomoy kislota, 3-oksobutan kislota

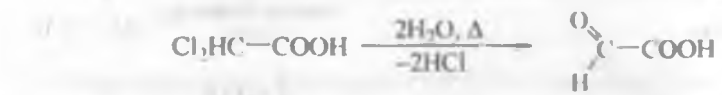


levulin kislota, γ-ketovalerian kislota, 4-oksopentan kislota

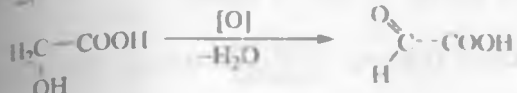
21.2.2. Olinish usullari

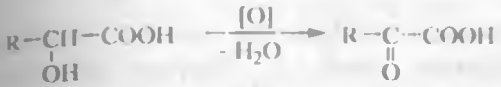
α-Oksokislotalar quyidagi usullar bilan olinadi.

1. α,α-Digalogenkarbon kislotalarni gidrolizlash

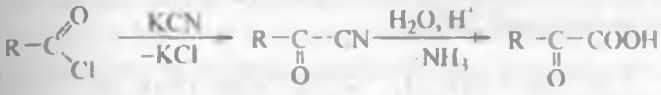


2. α-Gidroksikislotalarni oksidlash

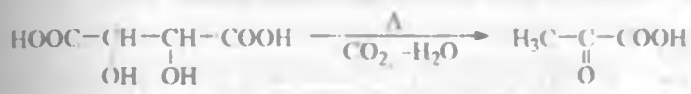




3. Atsilgalogenidlardan olinadigan α-oksonitrillarni gidrolizlash:



4. α-Ketopropion kislota uzum kislotani piroliz qilib olingani uchun unga pirouzum kislota deb nom berilgan:

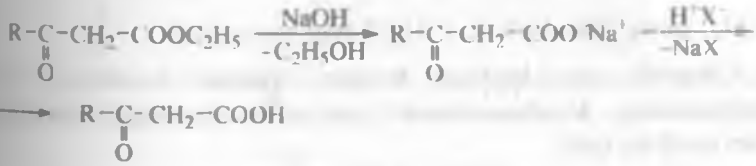


β-Oksokislotalarning olinishi:

1. Diketenga suv ta'sirida:

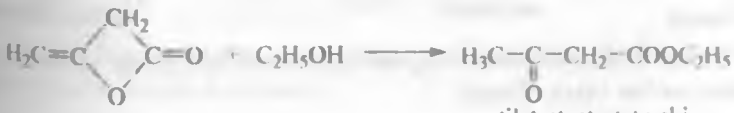


2. β-Oksokislotalar murakkab efirlarini gidrolizlash:



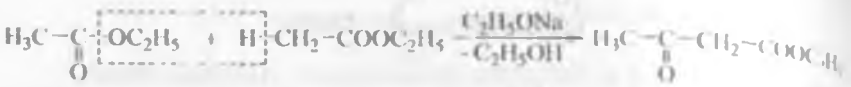
β-Ketoefirlar quyidagi usullar bilan olinadi:

1. Diketenga etil spirtini ta'sir ettirish:



etilatsetoatsetat yoki
atsetosirka efir

2. Sirkaetil efirni natriy, natriy etilat yoki natriy amidi ishtirokida qizdirish:



L. Klayzen tomonidan ochilgan bu reaksiya murakkab efir kondensatlanish reaksiyasiga kiradi. L. Klayzen reaksiyasi yoki kondensatlanishi quyidagi mexanizmda boradi:

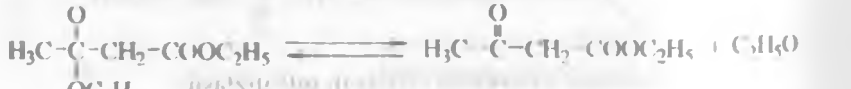
Birinchi bosqichda kuchli asos (masalan, C_2H_5ONa) ta'sirida etilatsetat anioni hosil bo'ladi:



Kuchli nukleofil bo'lgan bu karbanion etilatsetatning ikkinchi molekulasidagi karbonil uglerodiga hujum qiladi:

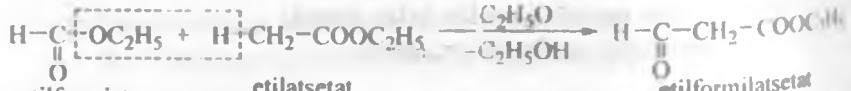


Oxirgi bosqichda etilat-ion (katalizator) ajralib chiqadi va atsetosirka kislota etil efiri hosil bo'ladi:



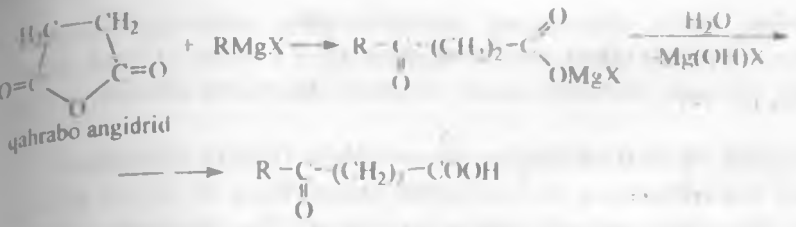
$C_2H_5O^-$ natriy bilan birikib, C_2H_5ONa ni hosil qiladi.

Chumoli va boshqa karbon kislota murakkab efirlari aralashmasining kondensatlanishi natijasida β-aldegidokislotalarning efirlari hosil bo'ladi:



etilformiat etilatsetat etilformilatsetat

γ- va δ-oksokislotalar tegishli gidroksikislotalarni oksidlash yoki maxsus usullar bilan olinadi:

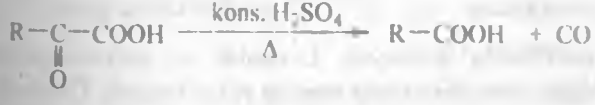


21.2.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

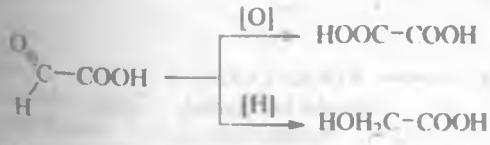
A. α-Oksokislotalar – suvda eriydigan, rangsiz suyuqliklar bo'lib, karbon kislota va karbonil birikmalar uchun xos bo'lgan reaksiyalarga kirishadi. Karboksil va karbonil guruhlarining o'zaro induktiv ta'siri bu guruhlarning reaksiyaga kirishish qobiliyatini oshiradi. Masalan, pirouzum kislota keton sifatida odatdagi ketonlardan faol, kislota sifatida esa sirka kislotadan kuchlidir. α-Oksokislotalar hatto α-gidroksikislotalarga nisbatan ham kuchli kislotalardir. Qizdirilganda ular oddiy karbon kislotalarga nisbatan oson dekarboksillanadi:



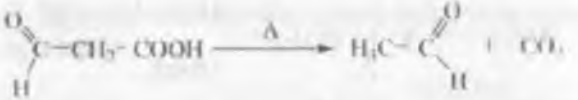
α-Ketokislotalar konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida qizdirilganda dekarbonillanadi:

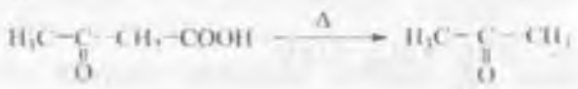


Aldegidkislotalar oksidlanganda dikarbon kislotalar, qaytarilganda esa gidroksikislotalar hosil bo'ladi:



B. β-Oksokislotalar – rangsiz, termik beqaror birikmalar bo'lib, qizdirilganda dekarboksillanadi:





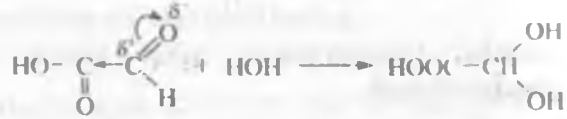
D. γ- va δ-oksokislotalar karbon kislotalar va karbonil birikmalarning barcha xossalarini namoyon qiladi. Karboksil guruhining karbonilga birikishi hisobiga ichki molekulyar halqalanish reaksiyalariga ham kirishadi:



(n = 1,2)

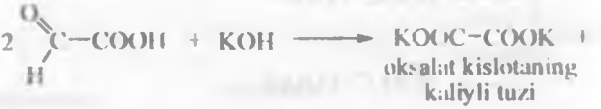
Muhim vakillari. Atsetosirka efir

Glioksil(glioksal) kislota 98°C da suyuqlanadigan gidrat holida mavjud bo'ladigan yagona α-aldegidkislotadir:



glioksil kislota — glioksil kislota gidrati

U xom mevalarda uchraydi. O'simlik va mikroorganizmlarda boradigan moddalar almashinuvida muhim rol o'ynaydi. Glioksil kislota molekulasidagi aldegid guruhi qo'shni karboksil ta'sirida kuchli qutblangan. Shuning uchun u gidrat hosil qiladi va Kannitssaro reaksiyasiga kirishadi:



oksalat kislotaning kaliyli tuzi — glikol kislotaning kaliyli tuzi

Faol aldegid guruhi borligi tufayli glioksil kislota organik sintezda qo'llaniladi.

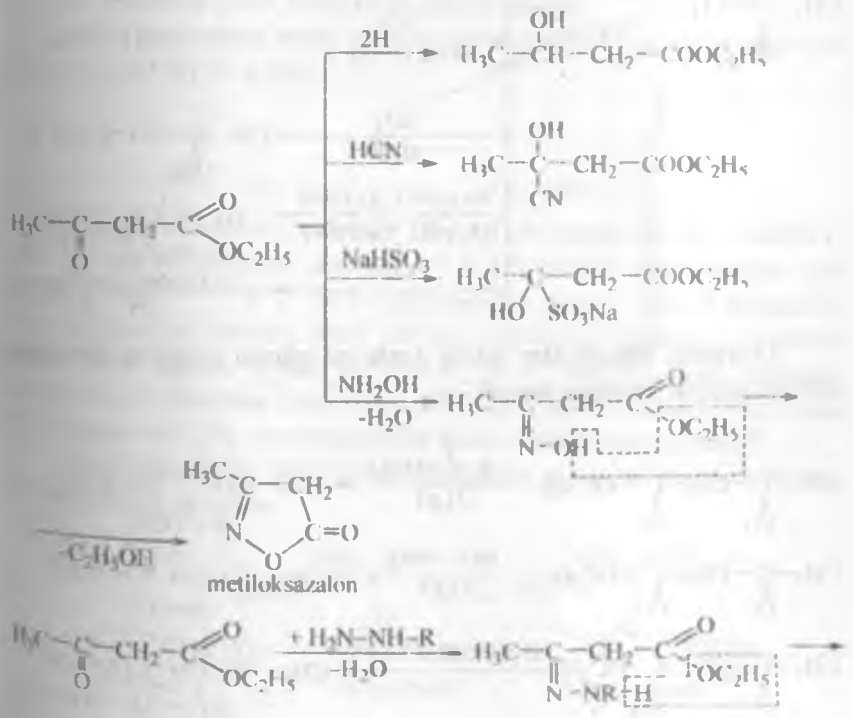
Pirouzum kislota 165 °C da qaynaydigan, suvda eriydigan, sirka kislota hidli, rangsiz suyuqlikdir. U organizmning barcha to'qimalarida uchraydi va turli biokimyoviy jarayonlarda ishtirok qiladi. Sut kislotali

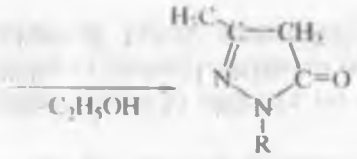
va spirtli bijg'ishda, aminokislotalar biosintezida oraliq mahsulot sifatida hosil bo'ladi va katta biologik rol o'ynaydi. U uzum kislotani kaliy gidrosulfat ishtirokida qizdirish va sut kislotani oksidlash orqali olinadi.

Atsetosirka kislota suvda yaxshi eriydigan, beqaror siropsimon suyuqlik bo'lib, sal qizdirilganda atseton va CO_2 ga parchalanadi. Uning etil efiri (atsetosirka efir) nazariy va amaliy jihatdan katta ahamiyatga ega.

Atsetosirka efir 181^0C da qaynaydigan, yoqimli hidli, rangsiz suyuqlikdir. Uning tuzilishi ko'p olimlarning diqqatini tortdi va ilmiy bahslashuvlarga olib keldi. Chunki u ikki moddaning aralashmasidek ya'ni β-ketokislota (keton shakli) va to'yinmagan gidroksikislotadek (yenol shakli) reaksiyaga kirishadi.

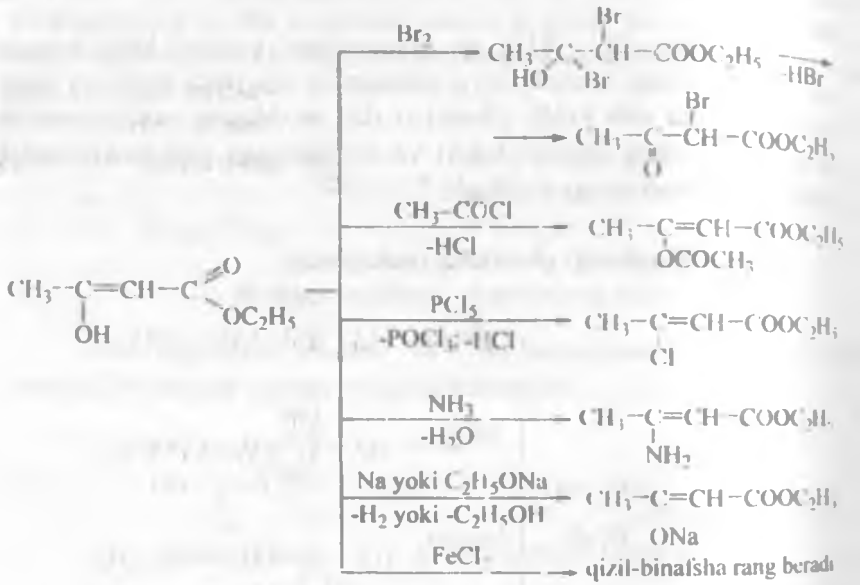
Keton (dikarbonil) shaklning reaksiyalari:



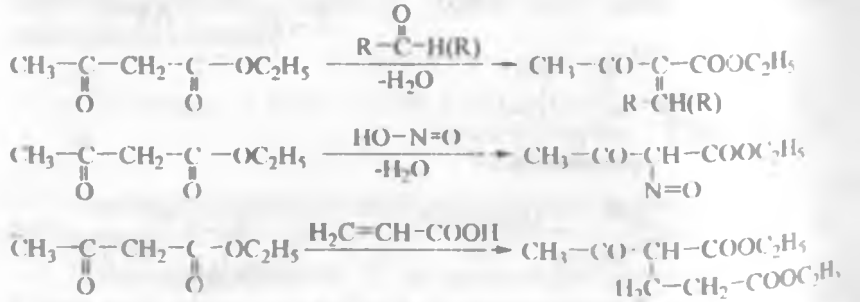


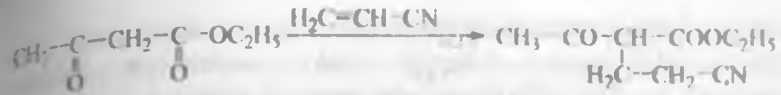
R-metilpirazolon

Yenol shaklining reaksiyalari:

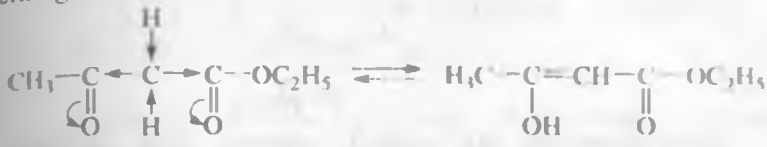


Quyidagi reaksiyalar ikkita karbonil guruhi ta'sirida faollashgan metilen guruhi hisobiga boradi:





Demak, atsetosirka efir bir-biriga aylana oladigan ikkita izomerning aralashmasi ekan:



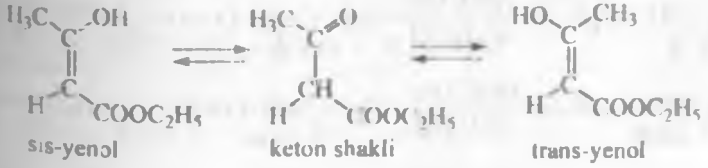
Xona haroratida atsetosirka efir 92,3% keton va 7,7% yenol shaklida bo'ladi. Bir-biriga o'z-o'zidan o'ta oladigan izomer shakllar tautomerlar, bu hodisa esa tautomeriya (yunoncha ***tauto*** – o'shaning o'zi va ***meros*** – qism) deyiladi. Tautomeriya atamasini fanga 1885-yilda Laar kiritdi. Keto-yenol tautomeriya prototrop tautomeriyaga mansub, chunki u protonning ko'chishi bilan amalga oshadi.

Ikkita karbonil ta'sirida metilen guruhining vodorodi harakatchan (pKa = 10,68) bo'lib qoladi:

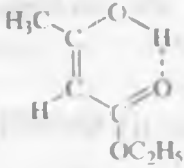


Atsetosirka efirning petroley efirdagi eritmasini kuchli sovutish (-78°C gacha) orqali keton shaklini sof holda ajratib olish mumkin. Bu tautomer shakl -39°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall moddadir. Natriyatsetosirka efirning dietil efirdagi eritmasiga gazsimon vodorod xlorid ta'sir ettirish orqali moysimon yenol shaklini olish mumkin. Lekin vaqt o'tishi bilan xona haroratida ularning har ikkalasi ham yana 92,3% keton va 7,7% yenol shaklidan iborat aralashmaga aylanadi.

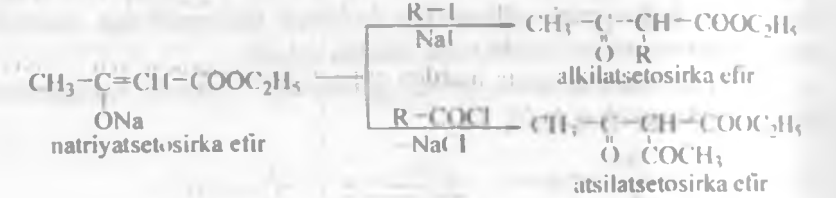
Yenol shaklining tuzilishiga qaraganda u sis- va trans-izomerlar holida uchrashi mumkin:



Lekin odatdagi sharoitda atsetosirka efirning faqat sis-yenol shakli mavjudligi isbotlangan. Chunki ichki molekulyar vodorod bog'lanishning hosil bo'lishi sis-yenolni barqaror qiladi:

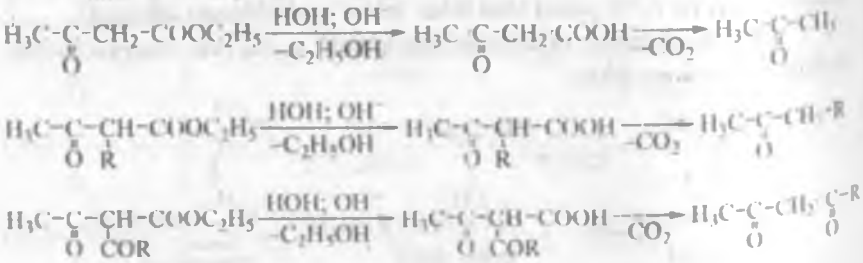


Natriyatsetosirka efir organik sintezda keng ishlatiladi. Uni alkillash va atsillash reaksiyalari reaksion markazining ko'chishi bilan boradi (A.N. Nesmeyanov). Natijada kutilgan O-alkil yoki O-atsilli hosilalar emas, balki tegishli C-hosilalari (alkil- va atsilatsetosirka efirlar) hosil bo'ladi:

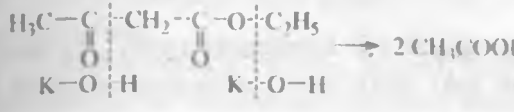


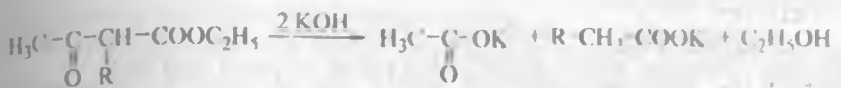
Alkil- va atsilatsetosirka efirlar sintezlarda dastlabki moddalar sifatida ishlatiladi.

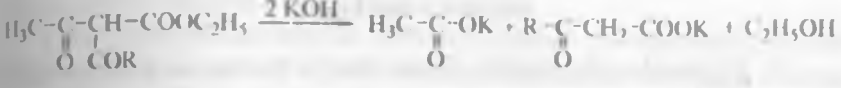
Atsetosirka efir, shuningdek, alkil- va atsilatsetosirka efirlarning ketonli va kislotali parchalanish reaksiyalari katta ahamiyatga ega. Ularning ketonli parchalanishi kislota yoki ishqorlarning suyultirilgan eritmasi ta'sirida amalga oshadi. Bunda dastlab efir sovunlanadi, so'ngra hosil bo'lgan β-ketokislota dekarboksillanib, metilketonlar hosil bo'ladi:



Atsetosirka efir va uning alkilli va atsilli hosilalarining kislotali parchalanishi ishqorning spirtdagi konsentrlangan eritmasi ta'sirida boradi va turli karbon kislotalar hosil bo'ladi.

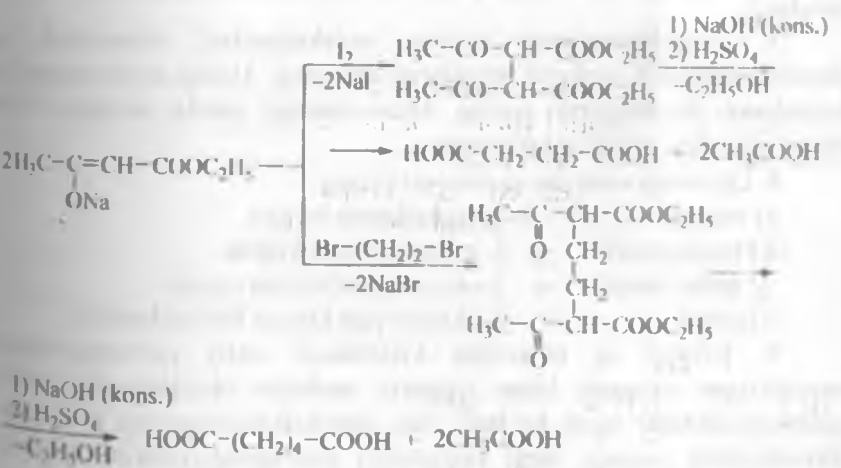






Shunday qilib, atsetosirka efir va uning alkilli va atsilli hosilalarining ketonli va kislotali parchalanishi natijasida atseton va uning gomologlari, diketonlar, ketokislotalar, sirka kislota va uning gomologlari va hokazolarni sintez qilish mumkin.

Endi natriyatsetosirka efir va boshqa reagentlardan foydalanib ayrim dikarbon kislotalarning sintezi sxemalarini keltiramiz:



Asosiy atamalar

Reformatskiy reaksiyasi – aldegid va ketonning rux ishtirokida α-galogenefir bilan reaksiyasi natijasida β-gidroksikarbon kislotasining olinishi.

Klayzenning murakkab efir kondensatlanishi – murakkab efirni natriy, natriy epoksid yoki natriy amid ishtirokida qizdirish bilan β-ketoefirning olinishi.

Tautomerlar – bir-biriga o'z-o'zidan o'ta oladigan izomer shakllar (masalan, atsetosirkaefirning keton va yenol shakllari).

Savol va mashqlar

1. Birikmalarning tuzilish formulalarini yozing: a) gidroksimalein kislota; b) α-gidroksi-β-xlorpropion kislota; d) α-gidroksi-β-xlorqahrabo kislota; e) α-metil-β-ketovalerian kislota; f) α-etil-β-ketomoy kislota; g) 4,6-dioksogeksan kislota.

2. $C_4H_6O_3$ tarkibli barcha izomer aldegid- va ketokislotalarning tuzilish formulalarini yozing. Xiral markazi bor stereoizomerlarning proyeksion formulalarini keltiring va konfiguratsiyalarini (R,S) aniqlang.

3. Trigidroksiglutar kislota molekulasidagi asimmetrik va psevdoasimmetrik uglerod atomlarini aniqlang. Uning stereoizomerlari proyeksion formulalarini yozing. *Mezo*-shakllari qanday xossalari bilan bir-biridan farq qilishini ko'rsating.

4. Quyidagi sintezlar sxemasini tuzing.

a) propen → 3- gidroksibutan kislota

b) propannitril → 2- gidroksibutan kislota

d) etilen oksid → 3-oksopropan kislota oksimi

e) keten → 2-oksopropan kislota fenilgidrazoni.

5. Kroton va izokroton kislotalarni kaliy permanganatning suyultirilgan eritmasi bilan ishqoriy muhitda oksidlaganda qanday gidroksikislotalar hosil bo'ladi? Bu gidroksikislotalarning proyeksion formulalarini yozing, xiral markazlari konfiguratsiyalarini aniqlang. Ularning qaysilari *eritro*- va qaysilari *treo*-izomerlar?

6. $C_5H_{10}O_3$ tarkibli izomer gidroksikislotalarning oksidlanishidan qanday aldegid- va ketokislotalar hosil bo'ladi?

7. $C_5H_{10}O_3$ tarkibli optik faol modda ko'k lakmusni qizartiradi, HCl bilan reaksiyaga kirishib, $C_5H_9O_2Cl$ tarkibli moddani. PCl_5 ta'sirida $C_5H_8OCl_2$ birikmani, suyultirilgan sulfat kislota bilan qizdirilganda esa C_4H_8O tarkibli aldegidni hosil qiladi. $C_5H_{10}O_3$ tarkibli moddaning tuzilishini aniqlang.

8. Dialkilatsetosirka efirning ketonli parchalanishidan 3-etil-2-pentanon hosil bo'ldi. Bu efirning tuzilishini aniqlang va uning kislotali parchalanish reaksiyasi tenglamasini yozing.

9. Atsetosirka efir atsilli hosilasining ketonli parchalanishidan geksandion-2,4 hosil bo'ldi. Uning tuzilishini aniqlang va kislotali parchalanish reaksiyasi tenglamasini yozing.

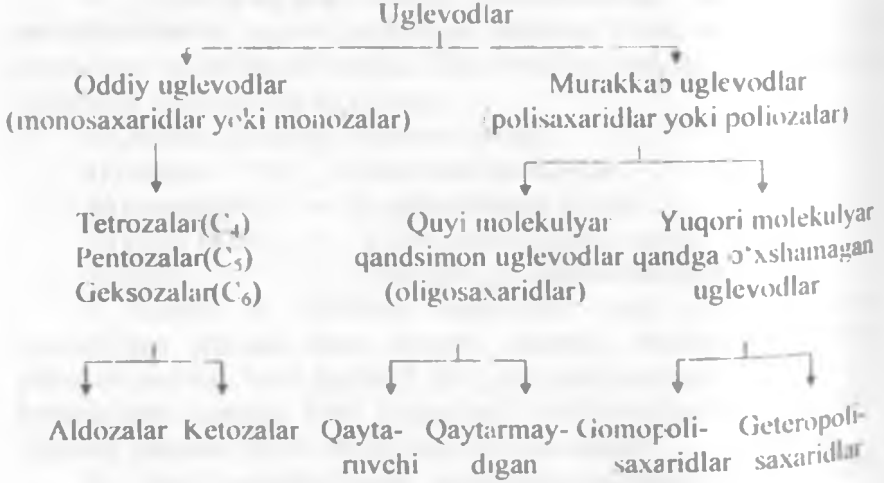
10. Monoalkilatsetosirka efirning kislotali parchalanishidan sirka va *n*-moy kislotalar hosil bo'ldi. Monoalkilatsetosirka efirning tuzilishini aniqlang va uning ketonli parchalanish reaksiyasi tenglamasini yozing

22-BOB. UGLEVODLAR

Uglevodlar tirik tabiatda keng tarqalgan organik birikmalardir. O'simliklar quruq massasining 80 foizini, tirik organizmlar quruq massasining esa 20 foizini uglevodlar tashkil etadi. Ular oqsillar, nuklein kislotalar va lipidlar singari tirik hujayraning tarkibiy qismi bo'lib, muhim biologik funksiyalarni bajaradi. Organizmlarning hayot faoliyati jarayonlarini boshqaradigan ayrim proteidlar, nuklein kislotalar va boshqa moddalar o'z tarkibida uglevodlar molekulalarining qoldiqlarini tutadi.

XIX asrda bu birikmalarning birinchi vakillari (riboza $C_5H_{10}O_5$, glyukoza $C_6H_{12}O_6$, saxaroza $C_{12}H_{22}O_{11}$, kraxmal $(C_6H_{10}O_5)_n$ va hokazo) o'rganilganda, ularning tarkibi $C_n(H_2O)_m$ umumiy formulaga muvofiq kelishi aniqlandi. Shuning uchun ular uglerod va suvning birikmalari (uglerodning gidratlari) deb hisoblandi va uglevodlar (K. Shmidt, 1844-yil) deb nomlandi. Keyinchalik tarkibi $C_n(H_2O)_m$ formulasiga muvofiq kelmaydigan vakillari (masalan, dezoksipentozalar $C_5H_{10}O_4$, ramnoza va fukoza $C_6H_{12}O_5$, metilgeksozalar $C_7H_{14}O_6$ va hokazo) topilgan bo'lsada, ***uglevodlar*** atamasi fanda saqlanib qoldi.

Uglevodlarning sinflanishini quyidagicha tasvirlash mumkin:



Monosaxaridlar – gidrolizga uchramaydigan oddiy uglevodlar bo'lib, molekulasidagi uglerod atomlari soniga qarab tetrozalar (C_4),

pentozalar (C_5), geksozalar (C_6) va hokazolarga bo'linadi. Aldegid guruhini tutgan monosaxaridlar **aldozalar** (aldegidspirtlar) sinfiga, keton guruhini tutganlar esa **ketozalar** (ketospirtlar) sinfiga kiritiladi.

Polisaxaridlar gidrolizlanib, monosaxaridlarni hosil qiladigan uglevodlardir. Polisaxaridlarning molekulalari monosaxaridlarning n ta molekulalaridan n-1 ta suv molekulalarining ajralib chiqishidan hosil bo'ladi. Polisaxaridlar o'z navbatida oligosaxarid va polisaxaridlarga bo'linadi.

Oligosaxaridlar (yunoncha "*oligos*" – ko'p emas) – ikki-o'nta bir xil yoki turli xil monosaxarid qoldiqlaridan tuzilgan, suvda eriydigan, shirin ta'mli moddalardir. Molekulalaridagi monosaxaridlar qoldiqlari soniga qarab, oligosaxaridlar disaxarid, trisaxarid, tetrasaxarid va hokazolarga bo'linadi. Ulardan eng oddiysi va ahamiyatlisi disaxaridlardir:

$$\underbrace{C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6}_{\text{monosaxaridlar}} \underset{+H_2O}{\overset{-H_2O}{\rightleftharpoons}} \underbrace{C_{12}H_{22}O_{11}}_{\text{disaxarid}}$$

Polisaxaridlar – o'ntadan ortiq (mingtagacha va undan ham ko'p) bir xil yoki turli xil monosaxarid qoldiqlaridan tuzilgan, suvda erimaydigan shirin ta'mga ega bo'lmagan murakkab uglevodlardir. Bu geterozanjirli biopolimerlar polikondensatlanish jarayonida monosaxaridlardan hosil bo'ladi:

$$n\,C_5H_{12}O_6 \underset{+(n-1)H_2O}{\overset{-(n-1)H_2O}{\rightleftharpoons}} (C_6H_{10}O_5)_n \quad \text{yoki} \quad (-C_6H_{10}O_4-O-)_n$$

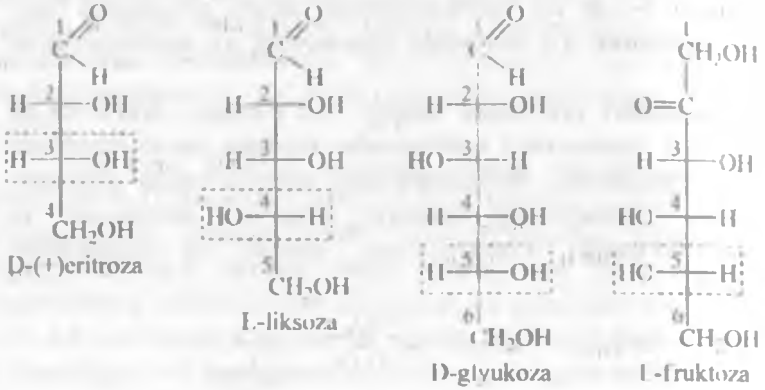
Bir xil monosaxarid qoldiqlaridan tuzilgan polisaxaridlarga gomopolisaxaridlar, turli monosaxaridlarning qoldiqlaridan iborat polisaxaridlarga esa geteropolisaxaridlar deyiladi.

22.1. Monosaxaridlar

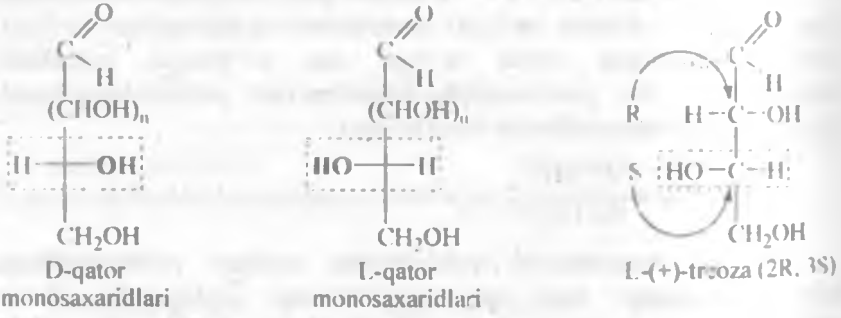
22.1.1. Tuzilishi, stereokimyosi, tautomeriyasi

Tuzilishiga ko'ra monosaxaridlar poligidroksialdegidlar yoki poligidroksiketonlardir. Monosaxaridlarning *-oza* qo'shimchasi bor trivial nomlari ko'p ishlatiladi. Masalan, D-(–)-eritroza, L-(+)-treoza va hokazo. D- va L-harflari ayni monosaxaridning D- yoki L-qatorga mansubligini, (–) va (+) belgilari esa qutblangan nur tekisligini tegishli ravishda chapga va o'ngga burishini ko'rsatadi.

Fisherning proyeksion formulalarida gidroksil guruhi oxirgi asimmetrik uglerod atomi (tetrozalarda uchinchi, pentozalarda to'rtinchi, geksozalarda esa beshinchi uglerod atomi) ning o'ng tomonida joylashgan bo'lsa, bunday monosaxaridlar D-qatorga, chap tomonida joylashgan bo'lsa, L-qatorga kiritiladi:

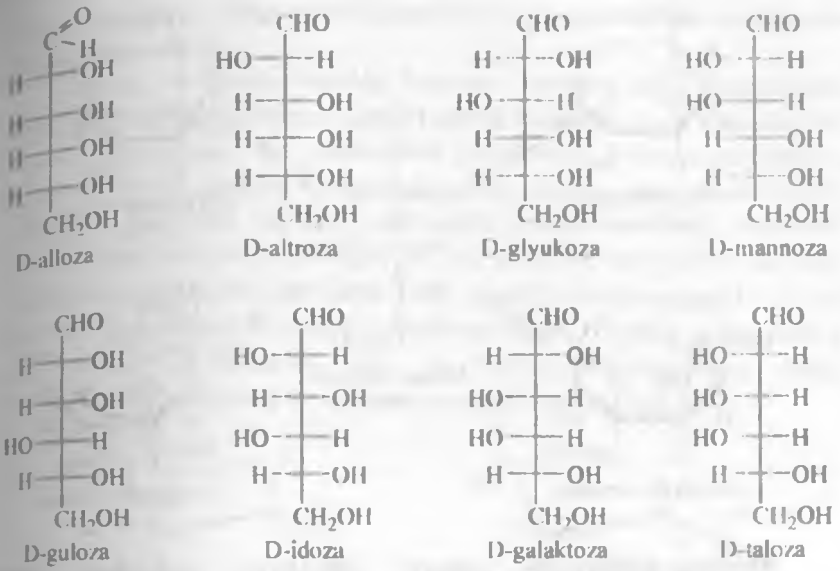


Umumlashtirib yozsak:



Monosaxaridlar molekulalaridagi asimmetrik uglerod atomlarining konfiguratsiyalari R yoki S bilan belgilanadi.

$N=2^n$ (n-monosaxarid molekulasidagi asimmetrik uglerod atomlarining soni) formulaga asosan aldopentozalarning 8 ta, aldogeksozalarning 16 ta, ketopentozalarning 4 ta, ketogeksozalarning esa 8 ta stereoizomeri bor. Aldogeksozalarning 16 ta (8 juft) stereoizomer (diastereomer) laridan 8 tasi D- qatorga, 8 tasi esa L-qatorga mansub:



L-qator aldogeksozalari proyeksion formulalarini o'zingiz yozing.

Aldogeksozalarning 16 ta diastereomeri ham tabiiy mahsulotlardan ajratib olindi yoki Fisher tomonidan sintez qilindi.

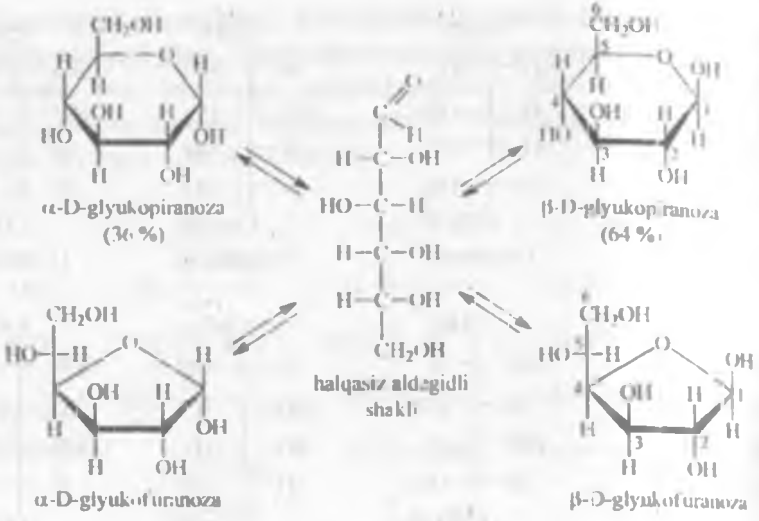
Tetragidrofuran halqasi tutgan monosaxaridlarga ***furanozalar***, tetragidropiran halqasi borlariga esa ***piranozalar*** deyiladi.



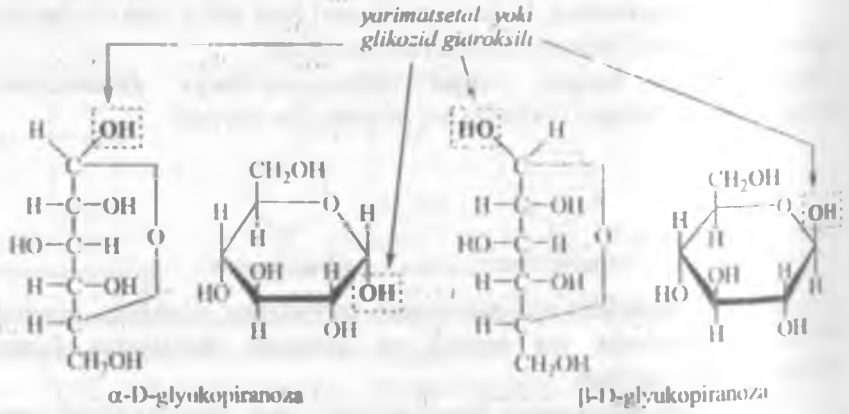
Kristall holatida aldogeksozalar piranozalar shaklida mavjud bo'ladi. Eritmalarda esa halqali va aldegidli shakllardan iborat aralashma hosil bo'ladi.

Har bir aldogeksozaning furanoza shakli ham, piranoza shakli ham o'z navbatida α- va β- ***anomerlar*** holida uchraydi.

Monosaxaridlar suvdagi eritmalarda bir necha tautomer shakllarda (halqa-zanjirli yoki okso-gidroksi tautomeriya) uchraydi. Masalan, D-glyukozaning quyidagi tautomer shakllari bor:



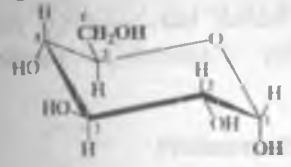
Monosaxaridlarning halqali shakllarini tasvirlash uchun Tollensning proyeksion formulalari va Xeuorzsning tekis perspektiv formulalaridan foydalanish mumkin:

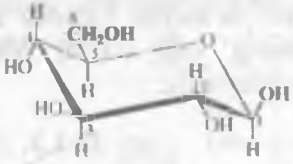


Tollens formulasida uglerod zanjirining chap tomonida joylashgan o'rinbosarlarni Xeuorzs formulasida shartli tekis halqaning ustida, o'ng tomonida joylashgan o'rinbosarlarni esa shu halqaning ostida joylashtiriladi. Uglerod zanjiridagi oxirgi CH_2OH- guruhi D-qator

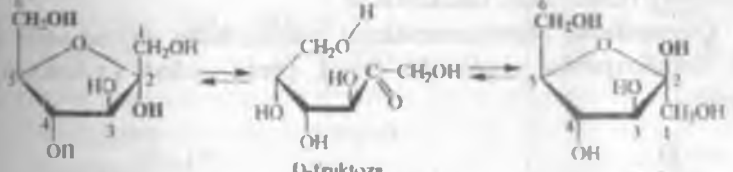
monosaxaridlarida halqa tekisligining ustida, L-qator monosaxaridlarida esa pastida yoziladi.

Demak, α-anomerlarning Xeuorzs formulalarida yarimatsetal gidroksil va zanjir oxiridagi CH_2OH-guruh halqaning turli tomonlarida, β-anomerlarda esa bir tomonida joylashadi. Monosaxaridlarning rengentstruktura tadqiqi piranozalarning ***kreslo*** konformatsiyasida uchrashini ko'rsatdi. Hajmli o'rinbosarlar (CH_2OH va OH) ekvatorial holatni qanchalik ko'p egallagan bo'lsa, piranoza shunchalik barqaror bo'ladi. Aldogeksozalardan faqat β-D(+)-glyukopiranozada CH_2OH va barcha OH guruhlari ekvatorial holatni egallaydi. Shuning uchun ham u eng barqaror hisoblanadi. α-D- va β-D-glyukopiranozalar uchun Rivzning konformatsion formulalari quyidagicha yoziladi:


α-D-glyukopiranoza

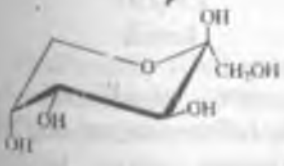

β-D-glyukopiranoza

Ketogeksozalar ham furanozali va piranozali shakllarda uchraydi:


α-D-fruktofuranoza

D-fruktoza (ketoshakli)

β-D-fruktofuranoza


β-D-fruktopiranoza


α-D-fruktopiranoza

D-fruktozaning tautomer shakllari

Eslatma: Rivz formulalarida faqat –OH va –CH_2OH larni yozib, halqa uglerodi bilan bevosita bog'langan vodorod atomlarini yozmasa ham bo'ladi.

Furanozalarning β-anomerlarida glikozid gidroksili va beshinchi uglerоddagi CH_2OH guruhi sis-, α-anomerlarda esa bu guruhlar trans-holatda joylashadi.

α- va β-Anomerlar fizikaviy xossalari (eruvchanligi, suyuqlanish harorati, optik burishi) jihatidan bir-biridan farq qiladi. α- va β-anomerlar bir-biriga optik antipodlar emas, balki ***diastereoizomerlardir.***

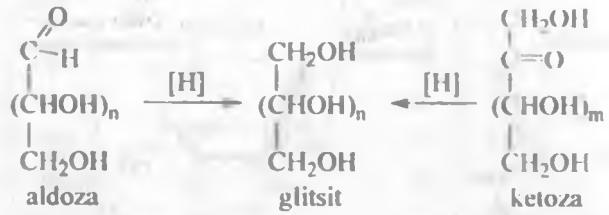
α- va β-D-glyukozalar toza tayyorlangan suvdagi eritmalarining burish burchagi tegishli ravishda $[\alpha]_D = +106^\circ$ va $+22,5^\circ$ ga teng. Vaqt o'tishi bilan α- D-glyukoza eritmasining burish burchagi kamayadi ($+106^\circ \rightarrow +52,5^\circ$), β-D-glyukoza eritmasining burish burchagi esa ortadi ($+22,5^\circ \rightarrow +52,5^\circ$).

Burish burchagi doimiy kattalik ($52,5^\circ$) ga etgandan so'ng o'zgarish to'xtaydi. Qandlar eritmasi burish burchagining yoki optik faolligining vaqt o'tishi bilan bunday o'zgarishiga ***mutarotatsiya*** hodisasi deyiladi.

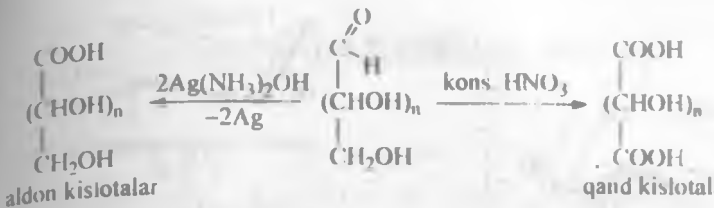
22.1.2. Xarakterli xossalari

Monosaxaridlar uchun karbonil birikmalar va ko'p atomli spirtlarning reaksiyalari xarakterlidir.

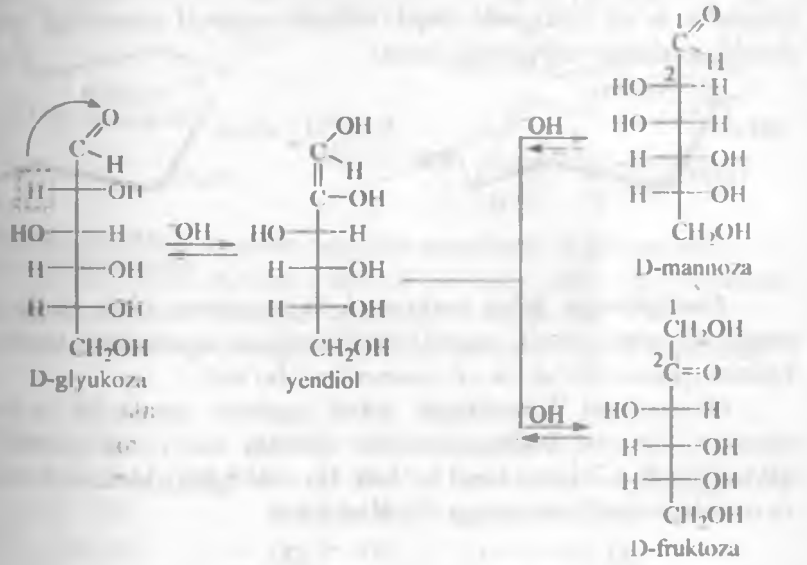
Qaytarilishi. Monosaxaridlarni $NaBH_4$ bilan qaytarganda tegishli ko'p atomli spirtlar – glitsitlar (tetrit, pentit, geksit va hokazo) hosil bo'ladi:



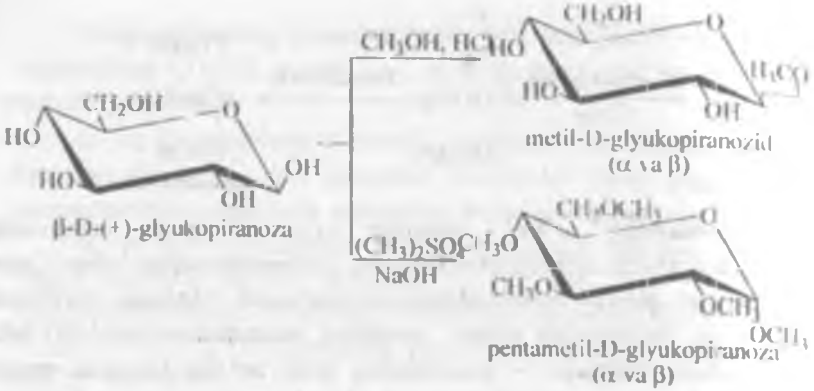
Oksidlanishi. Monosaxaridlar oson oksidlanadi. Kuchsiz oksidlovchilar (bromli suv, gipoxloritlar, Tollens reagent $Ag(NH_3)_2OH$) ta'sirida aldon kislotalar, konsentrlangan nitrat kislota bilan oksidlaganda qand kislotalar hosil bo'ladi:



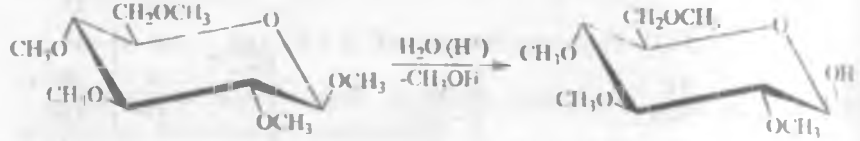
Ishqorlarning ta'siri. Ishqorlar ta'sirida barcha monozalar birinchi va ikkinchi uglerod atomlarining konfiguratsiyalari bilan o'zaro farq qiladigan qandlar aralashmasiga izomerlanadi. Masalan, glyukoza, mannoza va fruktozadan uchta qandning aralashmasi hosil bo'ladi. Jarayon oraliq mahsulot – yendiolning hosil bo'lish bosqichi orqali boradi. Uchinchi, to'rtinchi va beshinchi uglerod atomlarining konfiguratsiyalari bir xil bo'lgan geksozalar ***epimerlar*** deyiladi:



Alkillanishi. Alkillaganda monozalar halqali tautomer shakllarda reaksiyaga kirishadi. Glikozid gidroksili kimyoviy faol bo'lgani uchun quruq vodorod xlorid ishtirokida metil spirti bilan oson reaksiyaga kirishib, α- va β-glikozidlar aralashmasini hosil qiladi. Qolgan gidroksil guruhlarini alkillash uchun kuchliroq alkillovchi reagentlar (dimetil sulfat va o'yuvchi natriy yoki kumush oksidi ishtirokida alkilgalogenidlar) ishlatiladi:

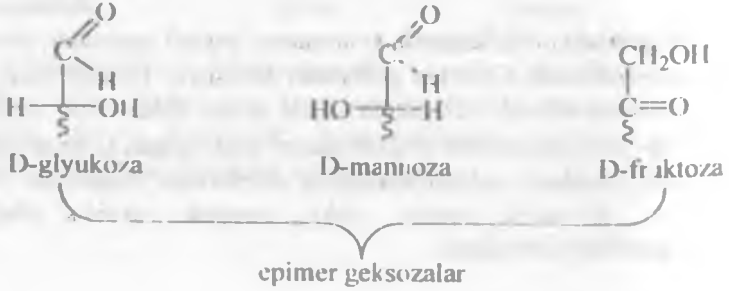


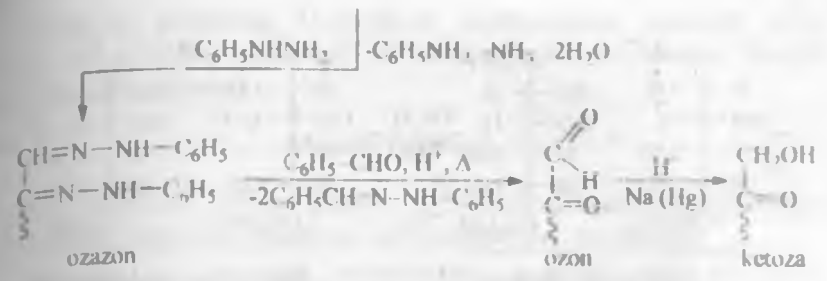
To'liq alkillangan monosaxaridlarga suyultirilgan ma'dan kislotalar ta'sir ettirganda faqat birinchi uglerod atomidagi metoksil guruhi (yarimatsetal) gidrolizlanadi:



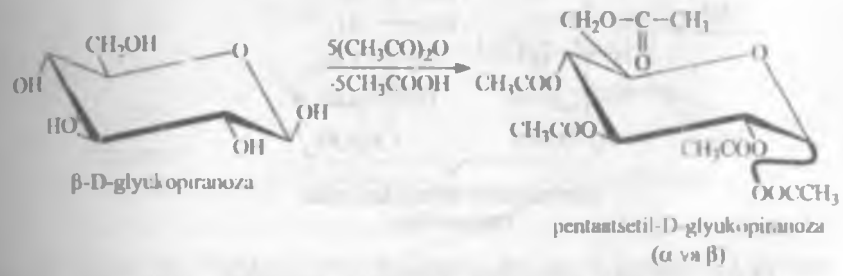
Fenilgidrazin bilan reaksiyasi. Fenilgidrazin bilan qizdirilganda geksozalar sariq rangli, yaxshi kristallanadigan ozazonlarni hosil qiladi. Epimer geksozalardan bir xil ozazon hosil bo'ladi.

Ozazonlarni benzaldegid bilan qizdirib ozonlarga aylantirish mumkin. Ozonlar kuchsiz kislotali muhitda natriy amalgamasi bilan qaytarilganda ketozalar hosil bo'ladi. Bu usul bilan aldozalardan ozazon va ozonlar orqali ketozalarga o'tish mumkin.





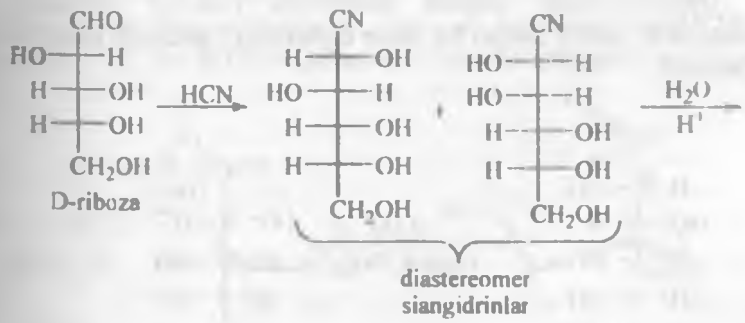
Atsillanishi. Kislotalarning angidridlari yoki galogenangidridlari ta'sirida monozalarning murakkab efirlari hosil bo'ladi:

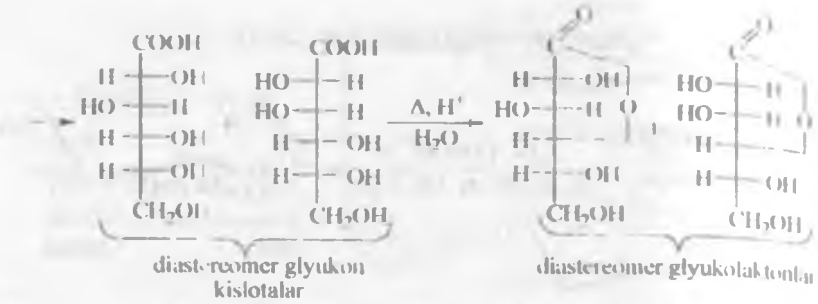


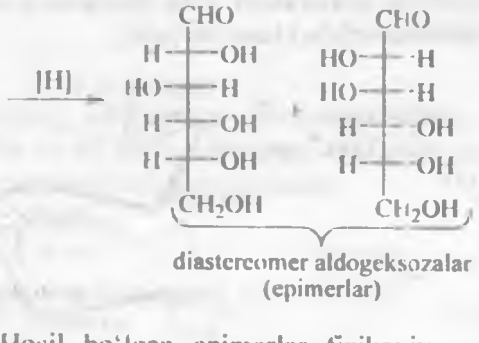
Monosaxaridlar uglerod zanjirini uzaytirish va qisqartirish

Oksinitril sintezi (Kiliani, 1886-yil va Fisher, 1890-yil) yordamida monosaxarid zanjirini bitta uglerodga uzaytirish mumkin.

D-ribozani aldogeksozaga aylantirish sxemasini ko'rib chiqamiz:

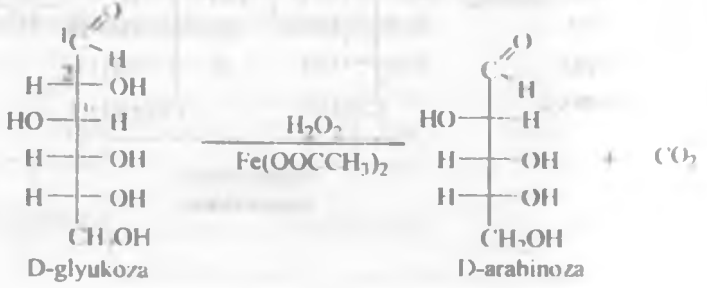






Hosil bo'lgan epimerlar fizikaviy xossalari bilan farq qilgani uchun, ularni bir-biridan ajratish mumkin. Lekin uglevodlarni tozalash qiyin bo'lganligidan, reaksiyaning diastereomer mahsulotlarini kislotalar hosil bo'lish bosqichida (ularning bariyli yoki kalsiyli tuzlarini olish orqali) ajratish ancha qulay hisoblanadi

Aldozani temir atsetati ishtirokida vodorod peroksidi bilan oksidlaganda, uning zanjiri bir atom uglerodga kamayadi (Ruff bo'yicha parchalash):

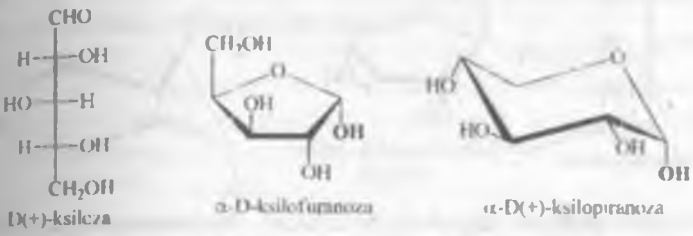


Reaksiya natijasida D-glyukoza karbonilining uglerodi CO_2 ko'rinishida ajraladi, zanjirdagi ikkinchi uglerod atomi esa aldegid guruhigacha oksidlanadi.

Muhim vakillari

Pentozalardan ksiloza, riboza va 2-dezoksiriboza, geksozalardan esa glyukoza, mannoza, galaktoza va fruktoza bilan tanishamiz.

D-ksiloza - suvdagi eritmalarida tautomer (α- va β-D-ksilofuranoza, α- va β-D-ksilopiranoza hamda aldegidli) shakllarda mavjud bo'ladi:

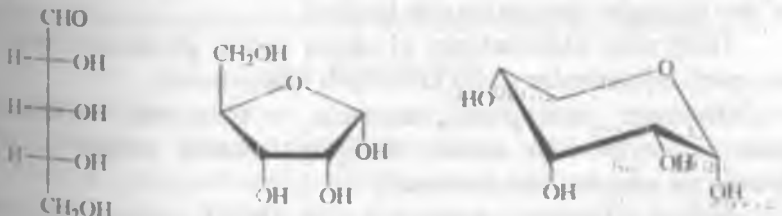


D(+)-ksiloza α-D-ksilofuranoza α-D(+)-ksilopiranoza

Tabiatda D(+)-ksiloza keng tarqalgan bo'lib, u tarkibida ksilozan polisaxaridi bor xomashyo (yog'och, somon, kungaboqar po'chog'i, makkajo'xori so'tasi)ni gidroliz qilganda hosil bo'ladi.

α-D(+)-ksilopiranoza 145°C da suyuqlanadigan, suvda eriydigan rangsiz kristall modda. Ksilozani sulfat kislotaning suvdagi eritmasi bilan qizdirib sanoatda furfurol olinadi.

D-riboza suvdagi eritmalarida uch xil tautomer (α- va β-D-ribofuranoza, α- va β-D-ribopiranoza hamda aldegidli) shakllarda uchraydi.

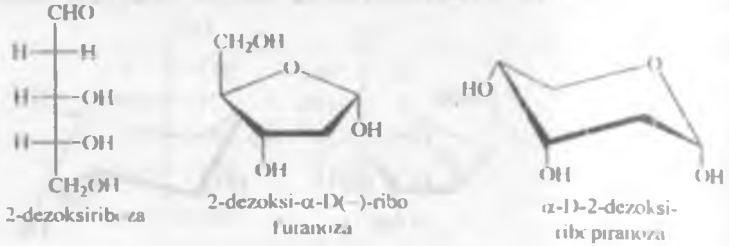


D-riboza α-D-ribofuranoza α-D-ribopiranoza

D-riboza ribonuklein kislotalar va boshqa ayrim biologik muhim birikmalar tarkibiga kiradi. U arabinozani epimerlash va ribonuklein

kislotalarni gidroliz qilish bilan olinadi. Kristall holidagi D-riboza β-D(−)-ribofuranoza shaklida mavjud bo'ladi. β-D(−)-ribofuranoza 87°C da suyuqlanadigan, suvda yaxshi eriydigan kristall modda. Riboza nukleotidlarni sintez qilishda ishlatiladi.

2-dezoksiriboza – D-ribozaning ikkinchi uglerod atomida gidroksil guruhi yo'q hosilasi bo'lib, suvdagi eritmalarida tautomer [2-dezoksi-α-D(−)-ribofuranoza, 2-dezoksi-β-D(−)-ribofuranoza, α- va β-D-2-dezoksiribopiranoza, hamda aldegidli] shakllarda mavjud bo'ladi:



2-dezoksiriboza — 2-dezoksi-α-D(−)-ribofuranoza — α-D-2-dezoksiribopiranoza

2-dezoksiriboza dezoksiribonuklein kislotalarni gidroliz qilib olinadi. Kristall holidagi 2-dezoksiriboza furanoza shaklida mavjud bo'ladi. 2-dezoksiriboza nukleozidlar sintezida qo'llaniladi.

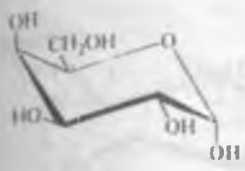
D(+)-glyukoza (uzum qandi, dekstroza) – tabiatda juda keng tarqalgan monosaxarid bo'lib, erkin holda uzum va boshqa shirin mevalarning sharbatida, oz miqdorda odam va hayvonlar organizmida uchraydi. U disaxaridlar (saxaroza, laktoza, maltoza, sellobioza) va polisaxaridlar (kraxmal, sellyuloza, glikogen, dekstrinlar) molekulalari tarkibiga kiradi.

Glyukoza sanoatda asosan kraxmal va sellyulozani gidroliz qilib olinadi. Kraxmalning gidrolizi yuqori bosim va 150°C da suyultirilgan ma'dan kislotalar ishtirokida olib boriladi.

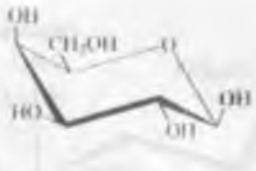
Tibbiyotda ishlatiladigan glyukoza texnik glyukozani suvli yoki suv-spirtli eritmalardan qayta kristallash bilan olinadi.

Glyukoza oziq-ovqat sanoatida, tibbiyotda, to'qimachilik sanoatida qaytaruvchi sifatida keng qo'llaniladi. Undan etil spirti, glyukon va askorbin kislota olinadi.

D(+)-galaktoza – tabiatda erkin holda, shuningdek, glikozidlar, laktoza, polisaxaridlar (galaktanlar, agar-agar, o'simlik elimlari) holida uchraydi. α-D(+)-galaktopiranoza va β-D(+)-galaktopiranozalar kristall holida olingan:



α-D(+)-galaktopiranoza



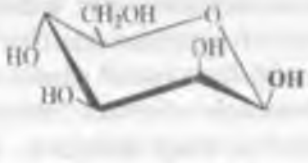
β-D(+)-galaktopiranoza

Galaktoza asosan laktozadan gidroliz qilib olinadi. Galaktoza qaytarilganda dultsit spirti, oksidlaganida esa oldin bir asosli galakton kislota, so'ngra ikki asosli shilliq (galaktar) kislota hosil bo'ladi

D(+)-mannoza – tabiatda kam tarqalgan. U arpada va apelsin po'chog'ida bo'ladi. Mannoza zamburug'lar tarkibida uchraydigan mannan polisaxaridini gidrolizlab olinadi



α-D(+)-mannopiranoza



β-D(+)-mannopiranoza

Mannoza qaytarilganda mannit spirti, oksidlanganda esa bir asosli mannon kislota hosil bo'ladi.

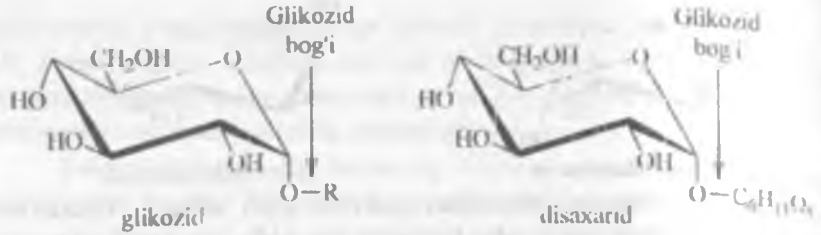
D(–)-fruktoza (meva qandi, levulaza) – erkin holida mevalarda, asalda (50% gacha) bo'ladi. U saxaroza disaxaridi, inulin polisaxaridi va boshqa murakkab qandlar molekulalari tarkibiga kiradi.

Fruktoza saxarozani gidrolizlash, D-glyukozani ishqor ta'sirida epimerlash bilan olinadi. Kristall holidagi tabiiy fruktoza β-piranoza shaklida mavjud bo'ladi. β-D(–)-fruktopiranoza 102-104^{0}C da suyuqlanadi. Fruktoza barcha qandlar ichida eng shirinidir. U saxarozadan bir yarim marta, glyukozadan esa uch marta shirin. Fruktoza tibbiyotda qimmatli ovqat mahsuloti sifatida ishlatiladi.

22.2. Disaxaridlar

Disaxaridlar meva va sabzavotlarda uchraydigan, polisaxaridlarning qisman gidrolizlanishidan hosil bo'ladigan tabiiy birikmalardir. Disaxaridlarning sintetik olinish usullari ham bor. Barcha disaxaridlar ma'dan kislota yoki fermentlar ishtirokida gidrolizlanib, ikki molekula monosaxaridni hosil qiladi.

Disaxaridlarni glikozid (glikozid gidroksili ishtirokida hosil bo'lgan oddiy efir) lar deb qarash mumkin:

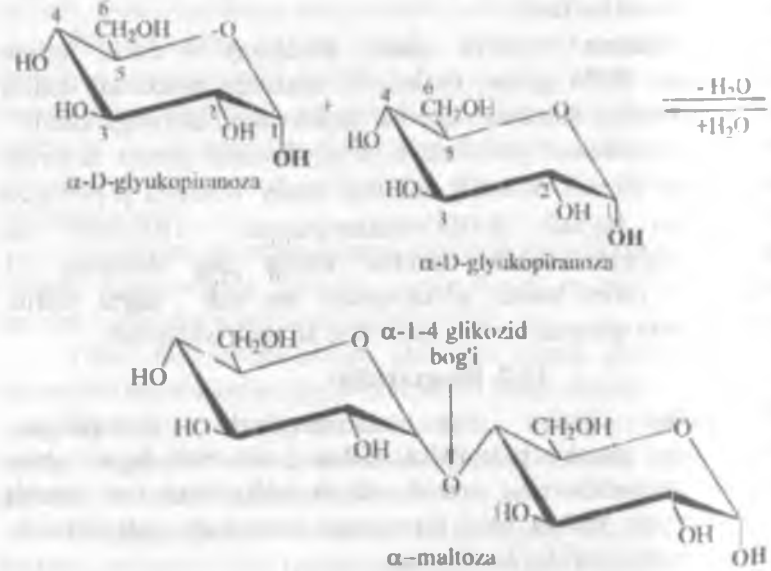


Disaxaridlar o'z navbatida qaytaruvchi va qaytarmaydigan disaxaridlarga bo'linadi.

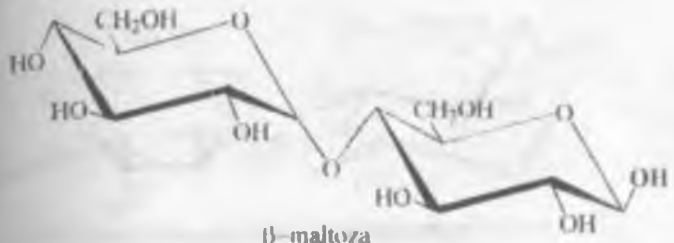
Qaytaruvchi disaxaridlar (masalan maltoza, laktoza, sellobioza) da glikozid bog' bir monosaxaridning glikozid gidroksili va ikkinchi monosaxaridning spirt (odatda 4-uglerod atomi bilan bog'langan OH) gidroksili hisobidan hosil bo'ladi.

Maltoza (solod qandi) - oz miqdorda ayrim o'simliklarda bo'ladi. U kraxmalni diastaza fermenti ishtirokida qisman gidrolizlab olinadi. Kristall holidagi maltoza α- va β-shakllarda (α- va β-anomerlar holida) mavjud bo'ladi.

Maltozaning tuzilishini quyidagicha tasvirlash mumkin:

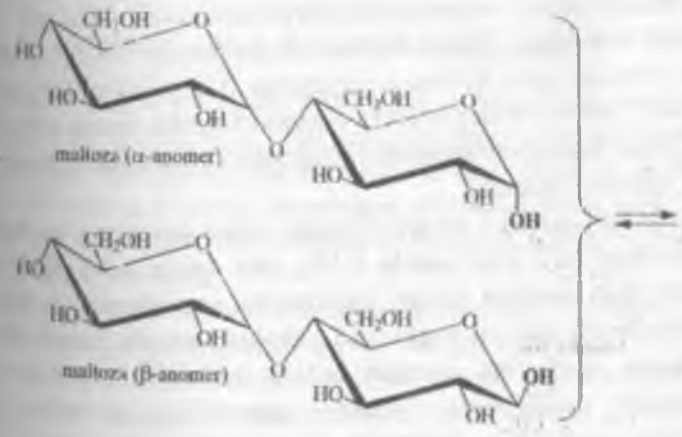


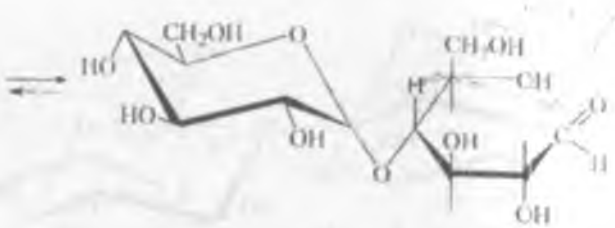
α–maltoza
4-(α-D-glyukopiranozido-)-
-α-D-glyukopiranoza



β–maltoza
4-(α-D-glyukopiranozido-)-
-β-D-glyukopiranoza

α-Maltoza 108^0C da, β-maltoza esa 102^0C da suyuqlanadi. Ularning solishtirma burish burchaklari tegishli ravishda $[\alpha]_D=+173^0$ va $[\alpha]_D=+111,7^0$. Maltoza suvda yaxshi eriydi va suvdagi eritmalarida mutarotatsiya tugaganidan so'ng $[\alpha]_D=136^0$ bo'ladi. Maltozaning shirinligi saxarozaga nisbatan 40% cha kam. Maltoza vino va pivo ishlab chiqarishda oraliq mahsulot hisoblanadi. U maltaza fermenti ishtirokida D-glyukozagacha parchalanadi. Maltoza odam organizmida glyukozagacha fermentativ parchalanadi. Erkin glikozid gidroksili borligi uchun maltoza qaytaruvchi xossalarini namoyon qiladi (Feling suyuqligini qaytaradi, gidrazon va ozazon hosil qiladi), chunki uning glikozid gidroksili bor halqasi ochiq zanjirli oksikarbonilli shaklga o'tadi, ya'ni siklo-oksotautomeriya hodisasi ro'y beradi:

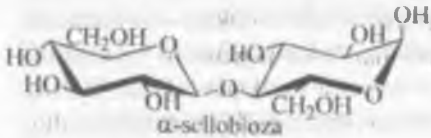




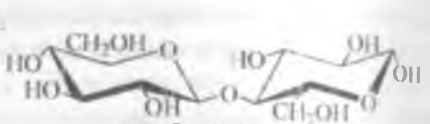
maltozaning gidroksikarbonilli shakli

Maltozaning oksikarbonilli shakli gidroksillar va aldegid guruhi hisobidan reaksiyalarga kirishadi.

Sellobioza 225°C da suyuqlanadigan suvda yaxshi eriydigan, rangsiz kristall modda bo'lib, sellyulozaning gidrolizlanishidan hosil bo'ladi. Sellobiozada ikkita β-D-glyukopiranoza qoldiqlari β-1,4-glikozid bog' bilan bog'langan va halqalar bir-biriga nisbatan 180° ga burilgan:



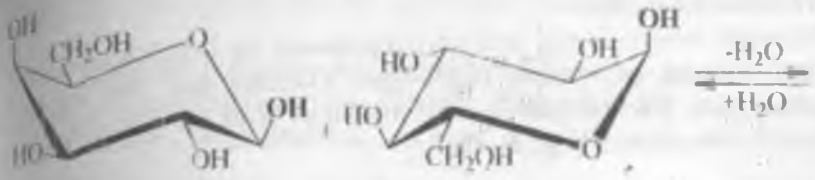
α-sellobioza
4-(β-D-glyukopiranozido)-
-α-D-glyukopiranoza



β-sellobioza
4-(β-D-glyukopiranozido)-
-β-D-glyukopiranoza

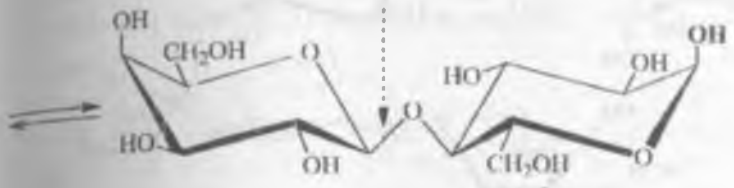
Sellobioza odam organizmida parchalanmaydi. Shuning uchun undan ovqat mahsuloti sifatida foydalanib bo'lmaydi. Sellobioza faqat sellyulaza fermenti yoki kislota ta'siridagina β-D-glyukopiranozagacha parchalanadi. Sellobioza qaytaruvchi disaxaridlarning barcha xossalarini namoyon qiladi. Uning eritmalarida mutarotatsiya kuzatiladi ($[\alpha]_D$+14.2° dan +34,6° gacha o'zgaradi).

Laktoza (sut qandi) – sutdan olingani uchun shunday nom berilgan (lotincha *lactum–sut*). Sigir sutida 4-5%, ona sutida 5,5-8,4% laktoza bor. Laktoza ham maltoza singari qaytaruvchi xossalarga ega. Demak, uning molekulasida bitta erkin glikozid gidroksili bor. Bu gidroksil α-D-glyukopiranoza qoldig'iga mansub bo'lib, kislorod ko'prikchasi β-galaktopiranoza qoldig'ining birinchi uglerod atomi bilan α-D-glyukopiranoza qoldig'ining to'rtinchi uglerod atomini bog'laydi:



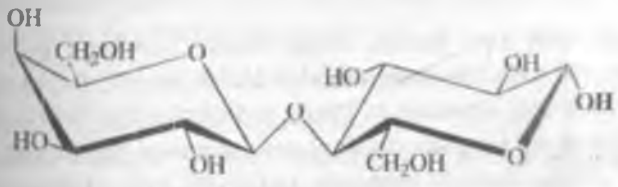
β-D-galaktopiranoza α-D-glyukopiranoza

β 1-4 glikozid bog'i



α-laktoza

4-(β-D-galaktopiranozido)-α-D-glyukopiranoza



β-laktoza

4-(β-D-galaktopiranozido)-β-D-glyukopiranoza

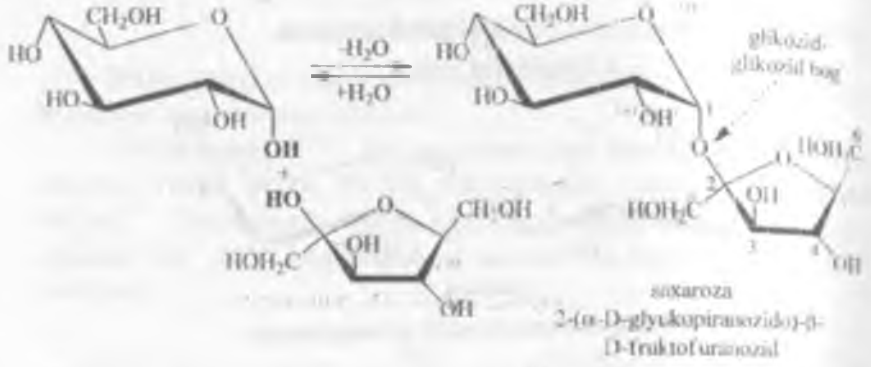
Laktozaning eritmalarida mutarotatsiya kuzatiladi. Mutarotatsiya tugaganidan so'ng $[\alpha]_D=+52,2^0$ bo'ladi. Laktozaning α- va β-anomerlari kristall holida ajratilgan. Laktoza suvda yomon eriydi, u gigroskopik emas. Laktozaning shirinligi saxarozaga nisbatan 5 marta kam. Laktoza farmatsevtik preparatlar tayyorlashda va emizikli bolalar uchun asosiy oziqat sifatida ishlatiladi.

Qaytarmaydigan disaxaridlardan saxaroza bilan tanishamiz.

Saxaroza (shakarqamish yoki lavlagi qandi) 185^0C da suyuqlanadigan, suvda yaxshi eriydigan shirin ta'mli kristall modda bo'lib, qadimdan (Hindistonda eramizdan 3000 yil oldin, Yevropada esa 1500 yildan) ma'lum. Saxaroza o'simliklar dunyosida keng tarqalgan. Qand lavlagida 16-20%, shakarkamishda 14-26%, palma daraxti (palma shirasi)da, makkajo'xorida, o'rik, shaftoli, nok, ananas va boshqa

mevalarda, shuningdek, o'simliklarning barglari va urug'larida ma'lum miqdorda saxaroza uchraydi.

Saxaroza molekulasida α-D-glyukopiranoza va β-fruktofuranoza qoldiqlari glikozid bog' orqali bog'langan. Glikozid bog' har ikkala monosaxaridning glikozid gidroksillari hisobidan hosil bo'ladi. Bunday bog'ga glikozid-glikozid bog' deyiladi:



saxaroza
2-(α-D-glyukopiranozido)-β-
D-fruktofuranozid

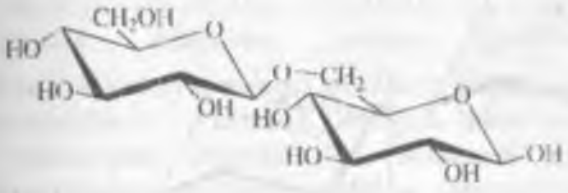
Saxaroza optik faol bo'lib, uning burish burchagi $[\alpha]_D=+66,5^0$. Uning suvdagi eritmalarida mutarotatsiya kuzatilmaydi. D-(+)-Saxaroza kislotalar va invertaza fermenti ta'sirida gidrolizlanib, D-(+)-glyukoza va D-(–)-fruktozaning teng miqdordagi aralashmasini hosil qiladi. D-(–)-fruktozaning chapga burish burchagi $[\alpha]_D=-92^0$, D-(+)-glyukozaning o'ngga burish burchagi $[\alpha]_D=+52,5^0$ dan katta bo'lganligi uchun gidrolizlangan saxaroza eritmasi ham chapga buradi. Demak, gidrolizlanishi jarayonida saxaroza eritmasining o'ngga burish burchagi $[\alpha]_D=+66,5$ dan o'zgarib, chapga buradigan bo'lib qoladi. Shuning uchun saxarozaning gidrolizi inversiya (lotincha *inversia* – *qayta burilish*), hosil bo'lgan D-(+)-glyukoza va D-(–)-fruktozaning aralashmasiga esa inversiyalangan yoki invert qand deyiladi. Asal tabiiy invert qandga misol bo'la oladi, chunki uning asosiy tarkibi teng miqdordagi glyukoza va fruktozadan iborat.

Saxaroza odam va hayvonlar organizmida fermentativ oson parchalanadi. Qaytaruvchi disaxaridlardan farqli ravishda saxaroza faqat ko'p atomli spirtlardek oddiy va murakkab efirlar hosil qilish reaksiyalarigagina kirishadi. U qaytaruvchi xossalariga ega emas (kumush ko'zgu reaksiyasini bermaydi), chunki molekulasida erkin

glikozid gidroksili yo'qligidan ochiq aldegidli shaklga o'tish imkoniyati bo'lmaydi.

Saxaroza sanoatda shakarqamish va qand lavlagidan olinadi. U muhim oziq-ovqat mahsuloti sifatida, shuningdek, etil spirtini olishda farmatsevtik preparatlarning ta'mini yaxshilovchi vosita sifatida ishlatiladi.

Gensiobioza [6-(β-D-glyukopiranozido-)-D-glyukopiranoza] – tabiatda uchramaydigan disaxarid bo'lib, uni 1926-yilda Helferix sintetik usul bilan oldi. U quyidagicha tuzilgan:



Raffinoza (D-galaktozido-D-glyukozido-D-fruktozid) trisaxaridlarning vakili bo'lib, qand lavlagida bo'ladi.

22.3. Polisaxaridlar

Polisaxaridlar makromolekulalari ko'plab monosaxarid qoldiqlaridan tuzilgan yuqori molekulali biopolimerlardir. Ulardan kraxmal va sellyuloza katta ahamiyatga ega.

Kraxmal – yashil o'simliklarning barglarida fotosintez natijasida hosil bo'ladi. U barglarda oligo- va disaxaridlarga parchalanib, tuganak hamda donlarga o'tadi va qaytadan kraxmalga aylanadi. Guruchda 62-82%, makkajo'xori donida 65-75%, bug'doy donida 57-75%, kartoshka tuganaklarida esa 12-24% kraxmal bor.

Kraxmal unga o'xshash oq amorf kukun bo'lib, tarkibida 10-20% suv saqlaydi. U sovuq suvda erimaydi, qaynoq suvda esa kolloid eritma (kleyster) hosil qiladi. Uning eritmasi qutblanish tekisligini o'ngga buradi. $[\alpha]_D=+195^0$.

Kraxmal bir jinsli modda emas. U molekulasi zanjirining tuzilishi bilan bir-biridan farq qiladigan ikkita polisaxarid (amiloza va amilopektin)ning aralashmasidir.

Ko'p o'simliklarning kraxmali 15-25% amiloza va 75-85% amilopektindan iborat. Ularni bir-biridan butil spirti va boshqa erituvchilar yordamida, shuningdek xromatografik adsorbsiya usuli bilan ajratish mumkin. Masalan, 80° li qaynoq suvda kraxmaldagi amiloza

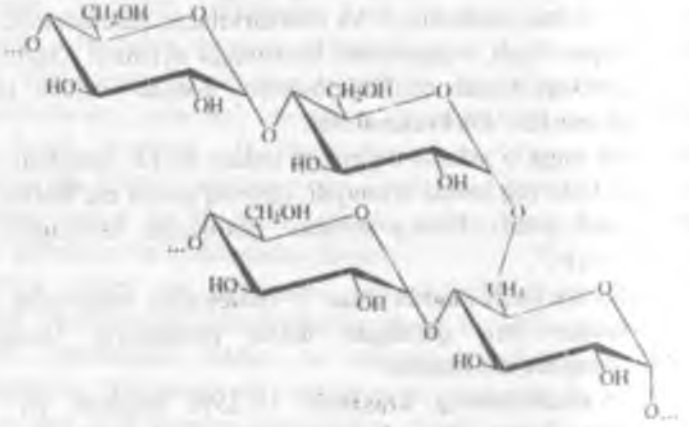
eriydi, amilopektin esa faqatgina bo'kib, suvga o'tmaydi. Suvli eritmani bug'latib, amilozani ajratib olish mumkin.

Amiloza makromolekulalari asosan tarmoqlanmagan, ya'ni ipsimon tuzilishga ega polisaxariddir. Kartoshka amilozasining o'rtacha molyar massasi 400000, makkajo'xori va guruchniki esa 100000-200000 g/mol ga teng.

Amiloza iod bilan ko'k rang beradi. Amiloza makromolekulasi 1→4 holatda glikozid bog' bilan bog'langan α-D-glyukopiranoza qoldiq (zveno)laridan tuzilgan:



Amilopektin makromolekulalari 600–6000 ta α-D-glyukopiranoza qoldiqlaridan iborat (molyar massasi 100000-1000000 g/mol ga teng) tarmoqlangan tuzilishli polisaxariddir.



Amilopektinda ko'pchilik α-D-glyukopiranoza qoldiqlari, amilozadagidek α-1,4-glyukozid bog'lar bilan, tarmoqlanish nuqtalarida

esa 1,6-glyukozid bog' bilan bog'langan. Tarmoqlanish har 18-27 monosaxarid qoldig'idan keyin bo'ladi va u ko'p marta takrorlanadi. Amilopektin iod bilan binafsha rang beradi. Amiloza va amilopektin makromolekulalaridagi ko'p sonli α-D-glyukopiranoza qoldiqlaridan faqatgina bittasida erkin glikozid gidroksili bor. Shuning uchun bu poliozalar qaytaruvchi xossalariga ega emas. Kraxmalning kislotalar yoki maxsus fermentlar ishtirokida gidrolizi quyidagi sxema bo'yicha boradi:

$$(C_6H_{10}O_5)_n \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_x \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow C_6H_{12}O_6$$

kraxmal dekstrinlar maltoza glyukoza

Dekstrinlar – molekulyar massasi kraxmalga nisbatan kichik ($x<n$) bo'lgan polisaxaridlardir. Yumshoq sharoitda gidrolizning oraliq mahsulotlari (dekstrinlar, oligosaxaridlar, maltoza)ni ajratib olish mumkin. Non pishirganda un kraxmali qisman dekstrinlarga aylanadi. Dekstrinlar suvda yaxshi erigani uchun oson hazm bo'ladi.

Glikogen yoki hayvon kraxmali $(C_6H_{10}O_5)n$ – zaxira polisaxarid bo'lib, hayvon organizmining barcha hujayralarida uchraydi. Jigarda (10–20%) va ayniqsa muskul to'qimasida uning miqdori (40% gacha) ko'p. Glikogen hayvon organizmi uchun muhim energiya manbalaridan biridir. Barcha biologik jarayonlar glikoliz (glikogenning parchalanishi va sut kislotaning hosil bo'lishi) bilan boradi. Glikogen – suvda erib kolloid eritmalarni hosil qiladigan, oq amorf kukun. Kislotalar va fermentlar ta'sirida u oson gidrolizlanib, oraliq mahsulotlar sifatida dekstrinlar va maltozani, to'liq gidrolizlaganda esa D-glyukozani hosil qiladi.

Glikogen kimyoviy tuzilishi bilan amilopektinni eslatadi. Lekin uning makromolekulasi amilopektinga nisbatan ko'p tarmoqlangan. Tarmoqlanish α-D-glyukopiranozaning har 8-14 qoldig'idan keyin takrorlanadi. Glikogenning molyar massasi 5000000-15000000 g/mol gacha etadi. Uning eritmasi qutblanish tekisligini o'ngga buradi, $[\alpha]_D = +196^0$.

Inulin $(C_6H_{10}O_5)_m$. Inulin ba'zi o'simliklarning ildiz qismida ko'p bo'ladi. U glikogen singari suvda yaxshi eriydi va kolloid eritma hosil qiladi. Iod ta'sirida rangi o'zgarmaydi. Inulinning kislota va fermentlar ta'sirida to'liq gidrolizlanishidan D-fruktoza hosil bo'ladi.

Sellyuloza $(C_6H_{10}O_5)_n$. Sellyuloza yoki kletchatka barcha o'simliklar tarkibiga kiradi va ularning hujayra qobig'ini hosil qiladi.

Lotincha sellula (ruscha klctka) – hujayra demakdir. Paxta, zig'ir va kanop tolalari, filtr qog'ozi asosan sellyulozadan iborat. Toza paxtada 92-96%, yog'ochda esa 40-50% sellyuloza bor.

Sellyuloza kislotali yoki fermentativ gidrolizlanganda oraliq mahsulotlar sifatida oligosaxaridlar (sellobioza, sellotrioza, sellotetroza va hokazo), oxirgi mahsulot sifatida esa β-D-glyukoza hosil bo'ladi. Demak, sellyulozaning chiziqsimon makromolekulasi o'zaro β-1,4-bog'lar bilan bog'langan β-D-glyukopiranoza qoldiqlaridan tuzilgan:



Sellyulozada o'rtacha polimerlanish darajasi n=6000-12000 ga, molyar massasi esa 1000000-2000000 g/mol ga teng. Sellyuloza makromolekulasidagi har bir β-D-glyukopiranoza qoldig'ida uchtadan erkin OH guruhi bor. Shuning uchun uning formulasini $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ ko'rinishida ham yozish mumkin. Sellyuloza makromolekulalari bir-biriga nisbatan parallel joylashgan va o'zaro molekulalararo vodorod bog'lar hisobidan tola hosil qiladi. Shuning uchun kraxmaldan farqli o'laroq sellyuloza suvda bo'kmaydi va erimaydi. U ba'zi erituvchilardagina (masalan, *Shveytser reaktivi* – mis gidroksidning konsentrlangan ammiakdagi eritmasida, 41-42% li xlorid kislotada, konsentratsiyasi 72% dan yuqori bo'lgan sulfat kislotada, rux xloridining xlorid kislotadagi eritmasida) eriydi.

Sellyuloza ko'p atomli spirtlardek reaksiyaga kirishib, alkogolyat va efirlarni hosil qiladi. Masalan, unga natriy metalini ta'sir ettirib, sellyuloza trinatriyalkogolyati $[C_6H_7O_2(ONa)_3]_n$ ni olish mumkin.

Quyi spirtlardan farqli ravishda sellyuloza ishqorlarning konsentrlangan eritmasi ta'sirida bo'kadi va alkalitsellyulozaga aylanadi:

$$[C_6H_7O_2(ON)_3]_n + n\,NaOH \rightarrow [C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_n + H_2O$$

Bu jarayon (merserizatsiya) paxtadan tayyorlangan to'qimalarning bo'yalishini osonlashtirish va tashqi ko'rinishini yaxshilash maqsadida keng qo'llaniladi. Sellyulozaning oddiy efirlarini olish uchun alkalitsellyulozaga alkilgalogenidlar yoki alkilsulfatlar ta'sir ettiriladi

$$[C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_n \xrightarrow{n C_2H_5Cl} [C_6H_7O_2(OH)_2OC_2H_5]_n + n\,NaCl$$

$$[C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_n \xrightarrow{n(CH_3)_2SO_4} [C_6H_7O_2(OH)_2OCH_3]_n + n\,CH_3SO_3ONa$$

Sellyulozaning oddiy efirlaridan metil-, etil- va benzilsellyulozalar texnikada keng qo'llaniladi. Uning murakkab efirlaridan nitro-, atsetil- va ksantogenatsellyulozalar katta ahamiyatga ega.

Nitrotsellyulozani olish uchun sellyuloza konsentrlangan nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi bilan nitrolanadi. Nitrat kislotaning miqdori va reaksiyaning sharoitiga qarab, sellyulozaning mono-, di va trinitratlari (mononitro-, dinitro- va trinitrotsellyulozalar) hosil bo'ladi:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \xrightarrow[-n\,H_2O]{n HNO_3\,(H_2SO_4)} [C_6H_7O_2(OH)_2ONO_2]_n \xrightarrow[-n\,H_2O]{n HNO_3\,(H_2SO_4)}$$

$$[C_6H_7O_2(OH)(ONO_2)_2]_n \xrightarrow[-n\,H_2O]{n HNO_3\,(H_2SO_4)} [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$$

Mononitrotsellyuloza va dinitrotsellyuloza aralashmasiga kolloksilin deyiladi. U nitrolak, nitrobo'yoq, nitrolinoleum va selluloid plastmassasini olishda qo'llaniladi.

$[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$ formulasiga asosan trinitrotsellyuloza tarkibida 14,1% azot bo'lishi kerak. Amalda esa 12,5-13,5% azoti bor mahsulot olinadi va u texnikada piroksilin deb yuritiladi. Piroksilin tutunsiz porox olishda va boshqa maqsadlarda ishlatiladi.

Sellyulozaga sirka angidrid yoki H_2SO_4 ishtirokida sirka kislota ta'sir ettirilganda atsetilsellyuloza hosil bo'ladi:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n\,(CH_3CO)_2O \rightarrow [C_6H_7O_2\,(OCOCH_3)_3]_n + 3nCH_3COOH$$

Triatsetilsellyuloza va diatsetilsellyulozadan atsetat ipagi, yonmaydigan kino va fotoplyonkalari, plastmassalar, maxsus laklar olinib chiqariladi.

Sellyulozaga CS_2 va ishqor ta'sir ettirilganda ksantogen kislota efirining natriyli tuzi – sellyuloza ksantogenati hosil bo'ladi:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + n\,NaOH + n\,CS_2 \longrightarrow \left[C_6H_7O_2(OH)_2O-C\begin{matrix}\nearrow S\\ \searrow S^-\,Na^+\end{matrix}\right]_n + n\,H_2O$$

Sellyuloza ksantogenati ishqorlarda eriydi va bunday eritmaga viskoza (lotincha ***viskozus*** — ***yelim***) deyiladi. Viskoza eritmasi fileralardan o'tkazilib, sulfat kislotali vannaga tushirilsa, viskoza ipagi hosil bo'ladi. Viskoza eritmasidan hosil qilingan tiniq plyonka sellofan deb ataladi.

Asosiy atamalar

Anomer uglerod atomi – uglevodning halqali shaklidagi yarimatsetal (yoki yarim ketal) uglerod atomi.

Anomerlar – uglevodning gidroksi va aldegid (yoki oksо-) guruhlari orasidagi ichki molekulyar reaksiya natijasida hosil bo'ladigan diastereomerlar.

Disaxaridlar – ikkita monosaxarid fragmentidan tuzilgan uglevodlar.

Fisher formulasi – monosaxarid ochiq shaklining formulasi.

Mutorotatsiya – qand eritmasi optik faolligining vaqt o'tishi bilan o'zgarishi.

Oligosaxaridlar – 2-10 ta monosaxarid fragmentidan tuzilgan uglevodlar.

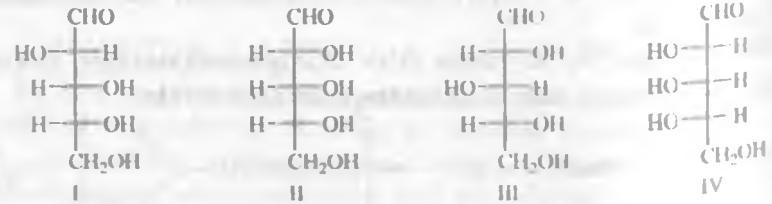
Tollens formulasi – monosaxarid halqali (yarimatsetal) shaklining formulasi.

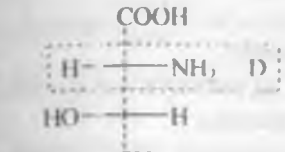
Polisaxaridlar – o'ntadan ortiq monosaxarid fragmentidan tuzilgan uglevodlar.

Savol va mashqlar

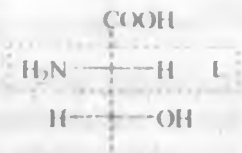
1. Aldotetrozalarning nechta stereoizomer shakllari bor? Ularning proyeksion formulalarini yozing.

2. Quyidagi diastereomerlarning qaysilari bir-biriga epimer hisoblanadi?

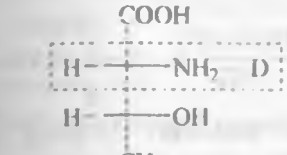




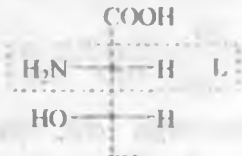
D-treonin
[(2R,3S)-2-amino-
3-gidroksibutan kislota]



L-treonin
[(2S,3R)-2-amino-
3-gidroksibutan kislota]

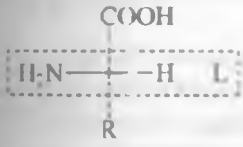


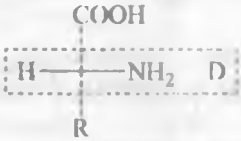
D-allo-treonin
[(2R,3R)-2-amino-
3-gidroksibutan kislota]



L-allo-treonin
[(2S,3S)-2-amino-
3-gidroksibutan kislota]

Barcha tabiiy α-aminokislotalar L-qatorga (S-konfiguratsiya) mansub bo'lib, quyidagi fazoviy tuzilishga ega. D-qator aminokislotalari (R-konfiguratsiya) tabiatda juda ham kam uchraydi.

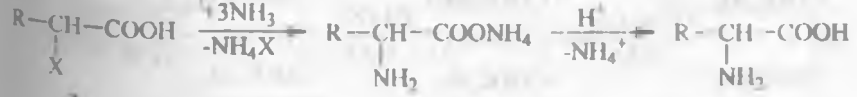




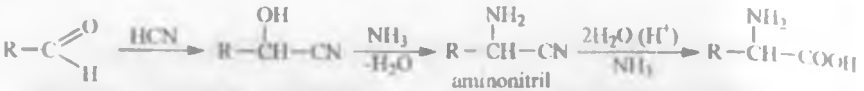
23.1.2. Olinish usullari

*1. **Oqsillarning gidrolizi.*** Oqsillarni ferment, kislota yoki ishqor ishtirokida gidroliz qilganda α-aminokislotalarning murakkab aralashmasi hosil bo'ladi. Bu aralashmadan ayrim aminokislotalarni sof holda ajratib olish usullari ishlab chiqilgan.

*2. **α-Galogenkarbon kislotalarni aminlash*** (U. Perkin, 1858-yil). α-Galogenkarbon kislotalar mo'l olingan ammiak bilan reaksiyaga kirishganda α-aminokislotaning ammoniyli tuzi hosil bo'ladi:

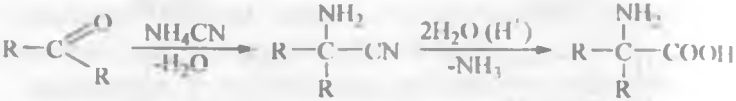


*3. **α-Gidroksinitrillarga ammiakni ta'sir ettirish*** (siangidrin usuli):

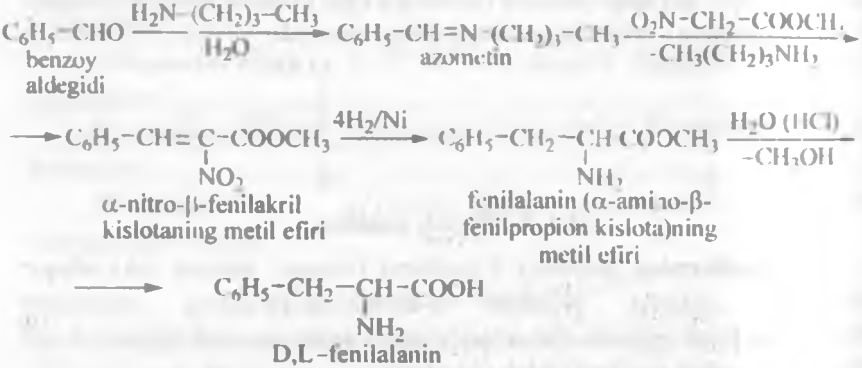


Shtrekker sintezi deb yuritiladigan bu reaksiya yordamida aldegid va ketonlardan aminokislotalarga o'tish mumkin.

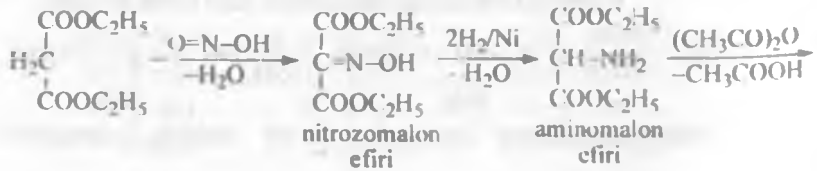
N.D. Zelinskiy usulida α-aminokislotalarni olish uchun aldegid yoki ketonlarga kaliy sianid bilan ammoniy xloridning suvdagi eritmalarini aralashtirganda hosil bo'ladigan ammoniy sianid ta sir ettiriladi:

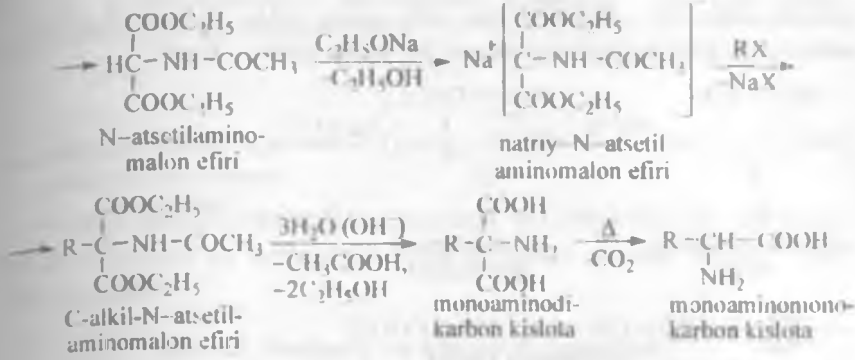


4. Nitrosirka efir ishtirokidagi sintezlar. Organik asoslar ishtirokida nitrosirka efirni aldegidlar bilan kondensatlab, α-nitroalkenkarbon kislotalarning efirlari olinadi. Bu efirlarni avval qaytarib, so'ngra gidroliz qilinsa, α-aminokarbon kislotalar hosil bo'ladi. Masalan, fenilalaninning sintezi quyidagi sxema bo'yicha boradi:

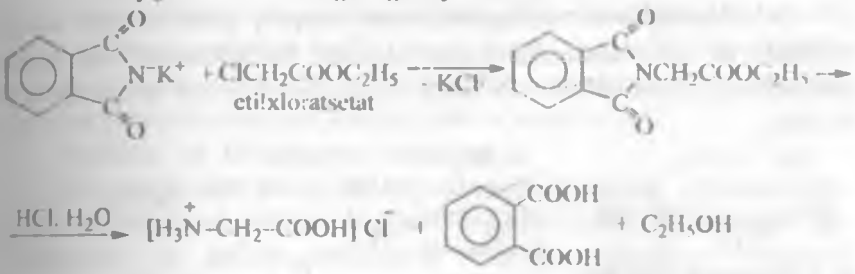


5. Malon efiridan sintez qilish. Quyidagi sxema bo'yicha boradigan reaksiyalar yordamida malon efiridan monoaminokarbon kislotalar olinadi:

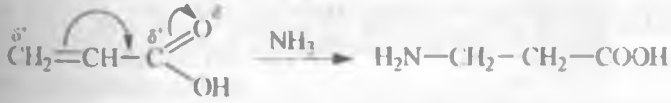




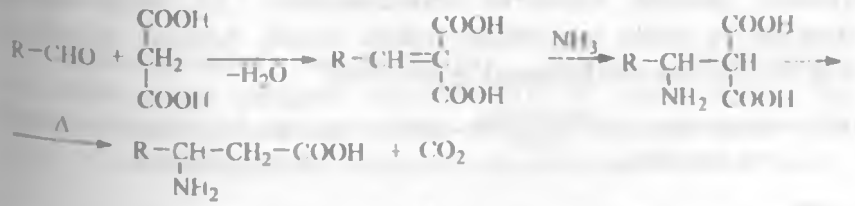
6. Kaliy ftalimidi va α-galogenefirlardan:



7. α,β-To'yinmagan karbon kislotalarga ammiak yoki aminlarning birikishidan β-aminokislotalar hosil bo'ladi. Ammiakning birikishi Markovnikov qoidasiga teskari boradi:

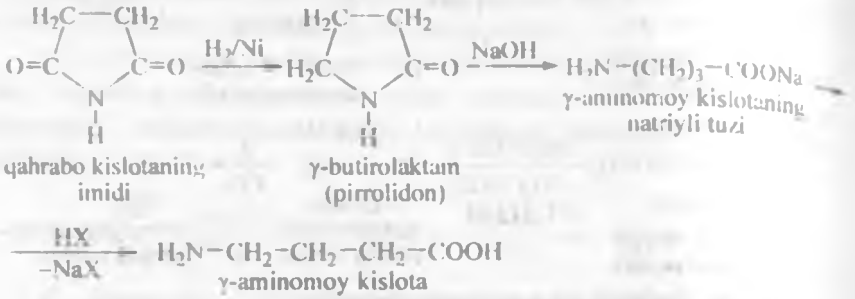


8. Aldegidlarga ammiak ishtirokida malon kislotani ta'sir ettirganda (V.M. Rodionov usuli, 1926-yil) ham β-aminokislotalar hosil bo'ladi:

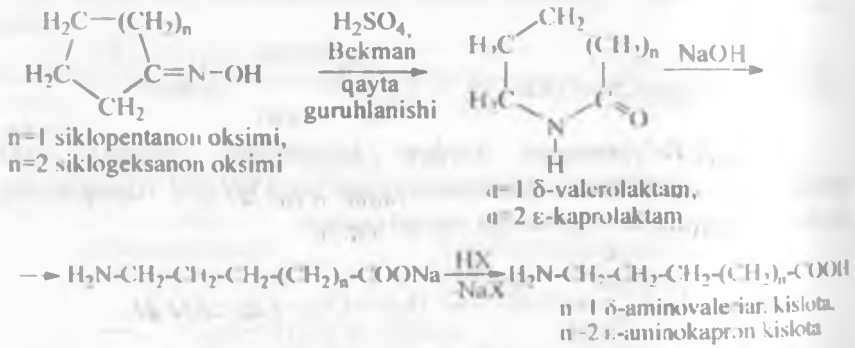


9. Laktamlar gidrolizi. γ-, δ-, ε- va ω-aminokislotalarni olish uchun tegishli laktamlar (aminokislotalarning halqali amidlari) ishqoriy

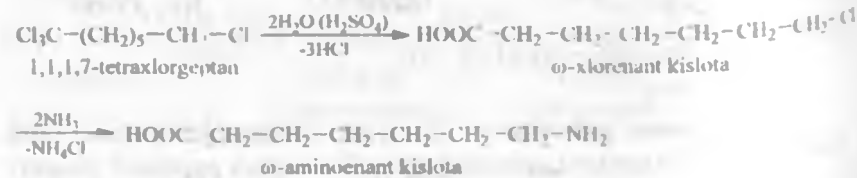
gidroliz qilinadi. Laktamlar esa turli usullar bilan olinadi. Masalan, γ-aminomoy kislota quyidagi sxema bo'yicha sintez qilinadi:



δ-Valerolaktam va ε-kaprolaktamni ishqoriy gidroliz qilib, tegishli ravishda δ- va ε-aminokislotalar olinadi. Bu laktamlar esa halqali ketonlarning oksimlaridan Bekman qayta guruhlanishi natijasida hosil bo'ladi:



ω-aminoenant, ω-aminopelargon va ω-ammoundekan kislotalar etilen va uglerod tetraxloridning telomerlanish mahsulotlaridan sintez qilinadi. Masalan, telomerlar aralashmasidan 1,1,1,7-tetraxlorgeptan ajratiladi va undan ω-xlorenant kislota olinadi. Ammiak ta'sirida bu kislota ω-aminoenant kislotaga aylantiriladi:



10. Nitroarenkarbon kislotalarni qaytarish. Bu usul bilan aminoarenkarbon kislotalari olinadi:



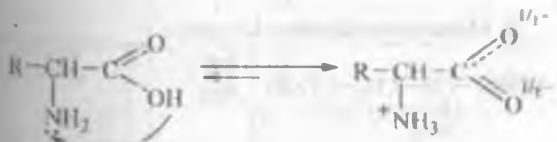
Ayrim aminokislotalar (D,L-metionin, D,L-triptofan, D,L-glutamin kislota, D,L-lizin va boshqalar) arzon va qulay maxsus usullar bilan sintez qilinadi.

23.1.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Aminokislotalar yuqori haroratlarda suyuqlanadigan (22-jadval), rangsiz, kristall moddalar bo'lib, suvda yaxshi, organik erituvchilarda esa yomon eriydi. Ko'p hollarda D-qator aminokislotalari shirin ta'mli, L-qator aminokislotalari esa achchiq yoki ta'msiz bo'ladi.

Tuzilishi va kislota-asos xossalari

Aminokislotalar molekulalarida kimyoviy tabiati jihatidan bir-biriga qarama-qarshi ikkita funksional guruh (asos xossalariga ega aminoguruh va kislota xossalarini namoyon qiladigan karboksil guruh)ning borligi ichki tuzlarning hosil bo'lishi uchun imkoniyat yaratadi. Shuning uchun monoaminomonokarbon kislotalar kristall va suvdagi eritmalarida ichki tuzlar (biqutbli yoki svitter-ionlar) holida mavjud bo'ladi. Bu ichki tuzlar aminokislota molekulasidagi karboksil protonining aminoguruhga o'tishi natijasida hosil bo'ladi:



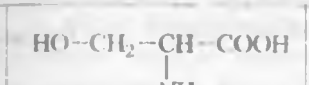
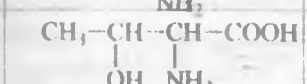
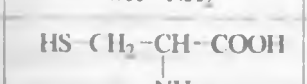
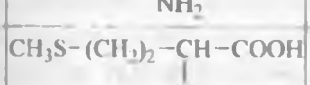
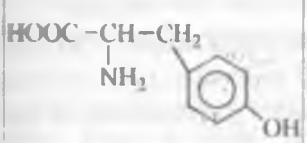
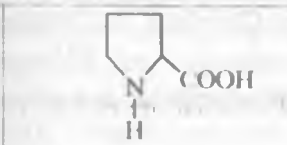
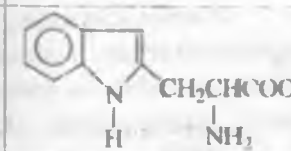
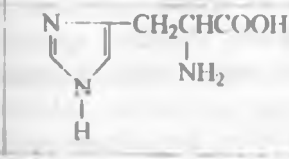
Aminokislotaning konsentratsiyasi biqutbli ion-betainning konsentratsiya-siga qaraganda nihoyatda (10^5-10^6 marta) kichik. Shu sababdan aminokislotalarning neytral eritmalari IQ-spektrlarida erkin amino- va karboksil guruhlari uchun xos tebranish chastotalari yo'q

22-jadval

Muhim tabiiy α-aminokislotalarning fizikaviy doimiyliklari

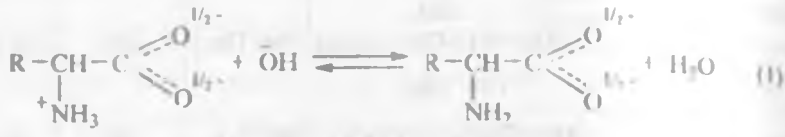
Nomi	Formulasi	Qisqartirilgan o'zbekcha va lotincha nomi	Suyuqlanish harorati, °C	Eritmaning solishtirma burilish [α]$_D^{20}$ (H$_2$O)
1	2	3	4	5
I. Monoaminomonokarbon kislotalar				
Glitsin, glikokol (aminosirka k-ta)	H_2NCH_2COOH	Gli; Gly	292	
α-Alanin (α-aminopropion kislota)	$CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOH$	Ala; Ala	297	1,8
Valin (γ-aminoizovalerian kislota)	$CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOH$	Val; Val	315	5,6
Leysin (α-amino-γ-metilvalerian kislota	$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOH$	Ley; Leu	337	-11
Izoleysin (α-amino-β-metilvalerian kislota)	$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOH$	Ile, Ile	284	12,4
Fenilalanin (α-amino-β-fenilpropion kislota)	$C_6H_5-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOH$	Fal; Phen	278	-34,5
II. Monoaminodikarbon kislotalar				
Asparagin kislota (aminoqahrabo kislota)	$HOOC-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-COOH$	Asp; Asp	251	5,0
Glutamin kislota (α-aminoglutar kislota)	$HOOC-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-(CH_2)_2-COOH$	Glu; Glu	248	12,6
III. Diaminomonokarbon kislotalar				
Lizin(α,ε-diaminokapron kislota)	$H_2N-(CH_2)_4-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOH$	Liz; Lys	224	13,5

22-jadval davomi

1	2	3	4	5
IV. Gidroksi- va tioloaminokislotalar				
Serin (α-amino-β-gidroksipropion kislota)		Ser; Ser	228	-7,5
Treonin (α-amino-β-gidroksimoy kislota)		Tre; Thr	251	-28,5
Sistein (α-amino-β-tiopropion kislota)		Sis; Cys	178	16,5
Metionin (α-amino-γ-metiltiomoy kislota		Met; Met	283	-9,8
Tirozin (α-amino-β-(n-gidroksifenil) propion kislota)		Tir; Tyr	290-295 (sekin qizdir.) 340 (tez qizdir.)	-10 (5M NS1)
V. Geterosiklik aminokislotalar				
Prolin (α-pirrolidinkarbon kislota)		Pro; Pro	205	-86,2
Triptofan (α-amino-β-indolilpropion kislota)		Tri; Try	382	-33,7
Gistidin (α-amino-β-imidazolilpropion kislota)		Gis; His	286	-38,5

Lekin bu eritmaga kislota qo'shilsa karboksil guruhi uchun xos tebranishlar, ishqor qo'shilganda esa aminoguruhga tegishli tebranishlar paydo bo'ladi.

Biqutbli ion ishqoriy muhitda aminokarboksilat anioniga (1-reaksiya), kislotali muhitda esa ammoniyli tuz kationiga (2-reaksiya) aylanadi:



(1)

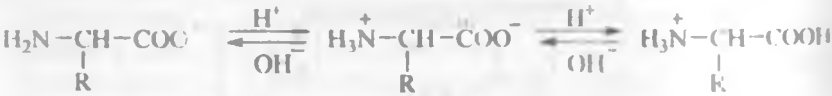
aminokarboksilat anioni



(2)

ammoniyli tuz kationi

Ammoniyli tuzlarning kationlari kuchli OH-kislota (pKa=1-5), biqutbli ionlar esa kuchsiz NH-kislotalar (pKa=9-10)dir. Erkin NH_2-guruhi bor anion va erkin –COOH guruhini tutgan kation biqutbli ion bilan muvozanatda bo'ladi:



Shuning uchun aminokislotalar aminlar va karbon kislotalarga xos reaksiyalarni namoyon qiladi.

β-, γ-, δ-, ε- va ω-aminokislotalar, shuningdek, diaminomonokarbon va monoaminodikarbon kislotalar ham ichki tuzlarni hosil qiladi. Lekin diaminomonokarbon va monoaminodikarbon kislotalarning ichki tuzlari ikkinchi amino- yoki karboksil guruhi hisobiga tegishli ravishda asos yoki kislota xossalarini namoyon qiladi. Shuning uchun diaminomonokarbon kislotalar ammiak tengi asoslar, monoaminodikarbon kislotalar esa sirka kislotadan kuchliroq kislotalardir.

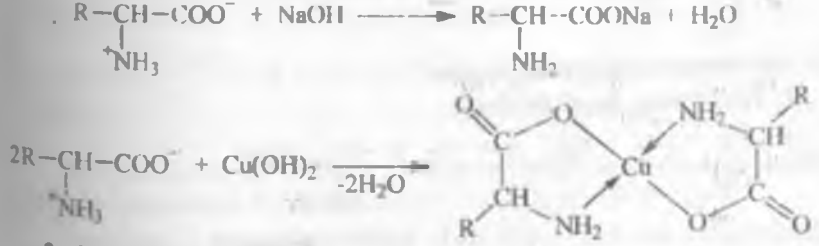
Muvozanatdagi biqutbli ionning konsentratsiyasi ammoniyli tuz kationi va karboksilat anioni konsentratsiyasiga nisbatan eng maksimal bo'lgan pH qiymati aminokislotaning ***izoelektrik nuqtasi*** deyiladi va u pH*i* bilan belgilanadi. α-Aminokislotalar uchun pH*i* = 6,1. Izoelektrik

nuqtada α-aminokislotaning suvda eruvchanligi eng minimal bo'ladi, pH*i* kattaliklari aminokislota eritmasining elektr o'tkazuvchanligini turli pH qiymatlarida o'lchash bilan aniqlanadi. Izoelektrik nuqtada elektroneytral biqutbli ion elektr maydonida katodga ham, anodga ham intilmaydi. Ya'ni u elektr toki ta'siriga indifferentdir. Shuning uchun aminokislota eritmasida biqutbli ionning konsentratsiyasi qanchalik katta bo'lsa, uning elektr o'tkazuvchanligi shunchalik kichik bo'ladi. pH > pH*i* bo'lsa aminokislota ammoniyli tuz kationi holida katodga, pH < pH*i* bo'lganda esa aminokarboksilat anioni shaklida anodga qarab intiladi. Izoelektrik nuqtada aminokislotalar eritmalaridagi anion va kationlarning konsentratsiyalari teng bo'ladi.

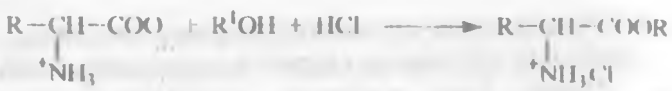
Xulosa qilib aytganda, aminokislotalar alifatik aminlardan kuchsiz asoslar, karbon kislotalardan esa kuchsiz kislotalardir. Masalan, aminosirka kislotaning kislotalik konstantasi $K_a = 1{,}6\cdot10^{-10}$, asoslik konstantasi $K_b = 2{,}5\cdot10^{-12}$ ga teng bo'lgani holda, ko'pchilik karbon kislotalar va alifatik aminlar uchun bu konstantalar tegishli ravishda 10^{-5} va 10^{-4} ga teng. Aminokislotalar amfoter birikmalar bo'lib, kislotali eritmalarda asoslardek, ishqoriy eritmalarda esa kislotalardek reaksiyaga kirishadi.

Karboksil guruhining reaksiyalari

*1. **Tuzlarning hosil bo'lishi.*** Aminokislotalar asoslar bilan odatdagi tuzlarni, og'ir metallar, masalan, mis(II) ionlari bilan esa kompleks birikmalarni hosil qiladi. Bu kompleks tuzlarda mis(II) ioni va azot atomlari semipolyar bog' bilan bog'langan. Komplekslar ochiq ko'k rangli xelat birikmalar bo'lib, ishqoriy muhitda barqarordir:



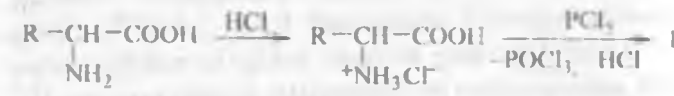
*2. **Eterifikatsiya.*** Ma'dan kislotalar ishtirokida α-aminokislotalar va spirtlardan murakkab efirlarning tuzlari hosil bo'ladi. So'ngra bu tuzlardan erkin efirlar olinadi:



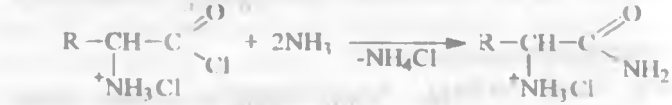


Aminokislotalarning metil va etil efirlari vakuumda oson haydaladigan suyuqliklardir. Shuning uchun bu reaksiya aminokislotalar aralashmasini ajratish uchun ishlatiladi.

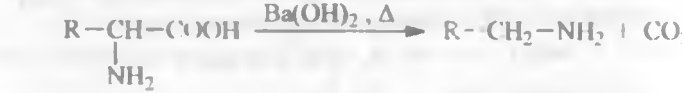
3. α-Anunoatsilxloridlarning hosil bo'lishi. α-Aminoatsilxloridlarni olish uchun kislotali muhitda aminokislotaga PCl_5 ta'sir ettiriladi, chunki uning aminoguruhi protonlangandan so'ng α-aminokislota PCl_5 bilan reaksiyaga kirishadi:



α-Aminoatsilxloridlarning tuziga ammiak ta'sir ettirganda aminokislota amidining tuzi hosil bo'ladi:

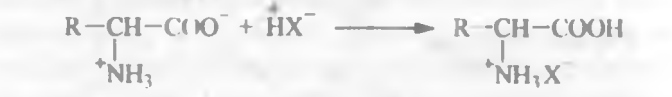


4. Dekarboksillanish. Kristall holidagi aminokislotalar yuqori haroratda qaynaydigan erituvchilar yoki baritli suv bilan qizdirilganda dekarboksillanib tegishli birlamchi aminlarni hosil qiladi:



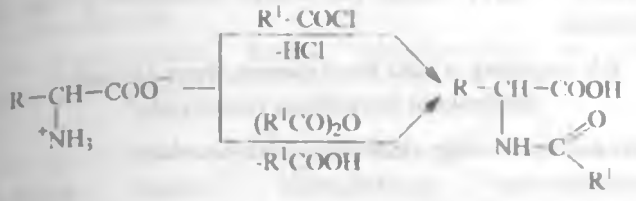
Aminoguruhning reaksiyalari

1. Tuzlarning hosil bo'lishi:



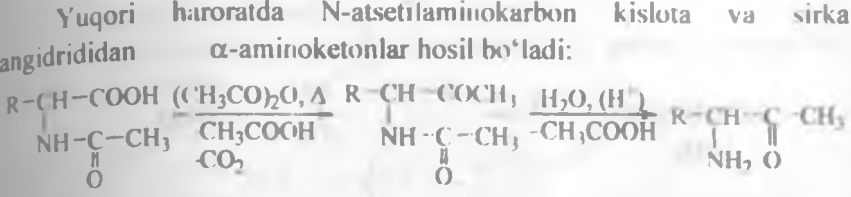
α-aminokislotaning
gidrogalogenidli tuzi

2. Atsillanishi. Aminokislotalarning aminoguruhi hatto xona haroratida ham xlorangidrid va angidridlar bilan atsillanadi:

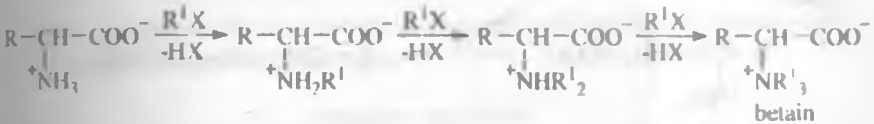


N-atsilaminokarbon kislota

Yuqori haroratda N-atsetilaminokarbon kislota va sirka angidridan α-aminoketonlar hosil bo'ladi:



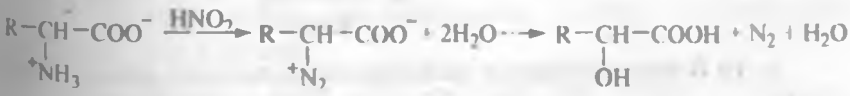
3. Alkillanishi. Aminokislotalarni galogenalkanlar bilan alkillab, N-mono-, N, N-di- va N,N,N-trialkilhosilalar olinadi. Trialkilhosilalar (to'rtlamchi ammoniy asoslar) ning ichki tuzlariga ***betainlar*** deyiladi:



betain

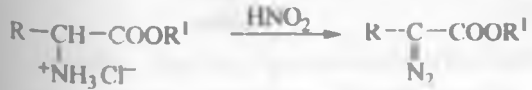
Bir qator alkillangan aminokislotalar peptidlar sintezida va oqsillarning birlamchi tuzilishini o'rganishda qo'llaniladi.

4. Nitrit kislotaning ta'siri. Aminokislotalar nitrit kislota ta'sirida oldin diazotirlanadi, keyin diazoniy tuzining parchalanishidan gidroksikislota hosil bo'ladi va azot ajraladi:



Bu reaksiyada ajraladigan azotdan eritmalarda α-aminokislotalarni miqdoriy aniqlashda foydalaniladi (D. Van Slayk, 1910-yil).

α-Aminokislotalar murakkab efirlarining tuzlarini diazotirlaganda diazoefirlar hosil bo'ladi:

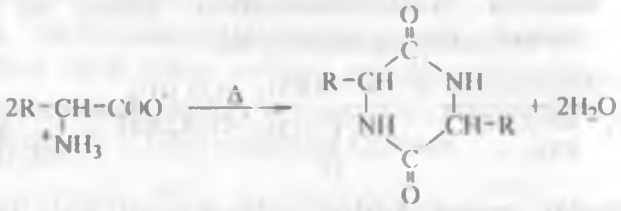


Diazoefirlar sariq rangli, portlovchi moddalar bo'lib, organik sintezda ishlatiladi.

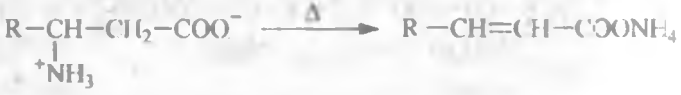
Bir vaqtning o'zida ham amino, ham karboksil ishtirokida boradigan reaksiyalar

1. Aminokislotalarning qizdirishga munosabati:

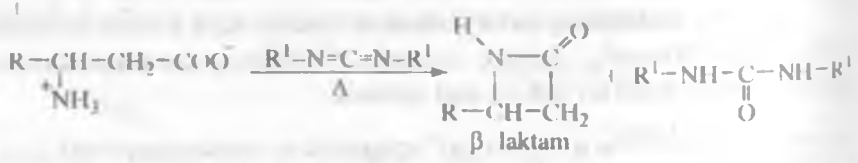
α-Aminokislotalar qizdirilganda halqali amidlar diketopiperazinlar hosil bo'ladi:



β-Aminokislotalar termik beqaror bo'lib, qizdirilganda ammiakni ajratadi va to'yinmagan karbon kislotalarning ammoniyli tuzini hosil qiladi:

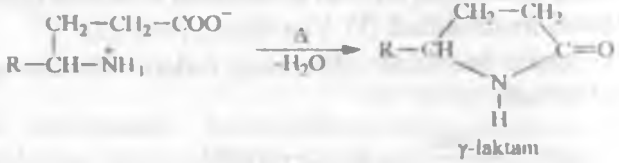


Maxsus reagentlar (masalan, karbodiimidlar) ni qo'llab, β-aminokislotalarni β-laktamlarga aylantirish mumkin:



β-laktam

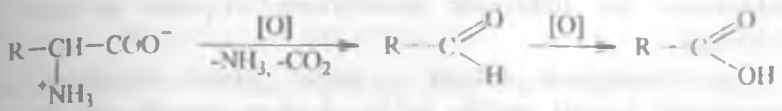
γ- va δ-Aminokislotalar qizdirilganda laktamlarni juda oson hosil qiladi:



γ-laktam

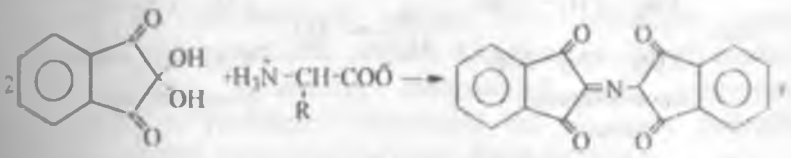
2. Oksidlanishi

α-Aminokislotalar kuchli oksidlovchilar ta'sirida karbon kislotalarni hosil qiladi:



3. Ningidrin reaksiyasi

α-Aminokislotalar ningidrin (indantrion-1,2,3 gidrati) bilan ko'k-binafsha rang beradi:



Bu α-aminokislotalar uchun xos sezgir reaksiya bo'lib, ularni sifat va miqdoriy aniqlashda ishlatiladi.

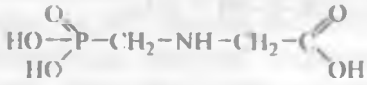
Muhim vakillari

Glitsin - (yunoncha ***glykos*** – shirin, ***kolla*** – elim yoki glikokol) rangsiz kristall modda bo'lib, oqsillar tarkibida boshqa aminokislotalarga nisbatan eng ko'p uchraydi. Masalan, ipak oqsili (fibroin) gidrolizlanganda juda ko'p miqdorda (dastlabki modda massasining 36 % gacha) glitsin olinadi.

U xlorsirka kislota va ammiakning suvdagi konsentrlangan eritmasidan sintez qilinadi:



Glitsin peptidlarning sintezida va boshqa maqsadlarda ishlatiladi. Ulardan eng muhimi ***raundan*** (glifosfat) gerbitsididir:

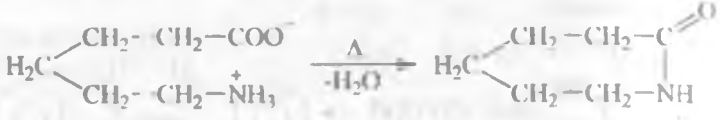


α-Alanin – barcha organizmlarda erkin holda va oqsillar tarkibida uchraydigan, suvda eriydigan, kristall modda bo'lib, α-xlorpropion kislotani ammonoliz qilib olinadi:



L-alanin peptidlar sintezida, uning boshqa aminokislotalar bilan aralashmasi esa tibbiyotda kasallarning ovqatiga qo'shish uchun ishlatiladi.

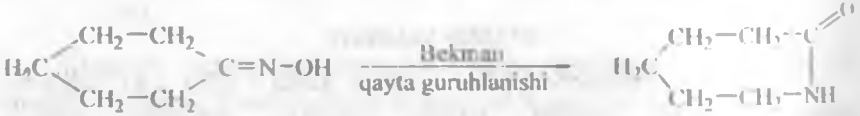
ε-Aminokapron kislota – suvda yaxshi eriydigan, rangsiz gigroskopik kristall modda bo'lib, kapron sintetik tolasini olishda muhim xomashyodir. Uning degidratlanishidan ε-kaprolaktam hosil bo'ladi:



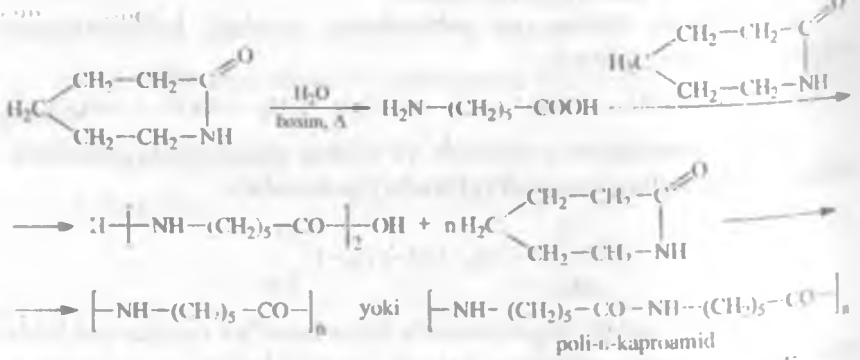
ε-aminokapron kislota

ε-kaprolaktam

ε-Kaprolaktam 68^0C da suyuqlanadigan, suvda eriydigan, rangsiz kristall modda bo'lib, ko'p miqdorda ishlab chiqariladi. U 20-25% li oleum ishtirokida siklogeksanon oksimining Bekman qayta guruhlanishi bilan olinadi:

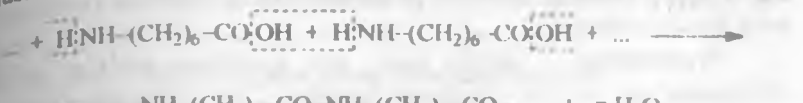


ε-Kaprolaktamning 240–270^{0}C da suv initsiatorligida polimerlanishi yoki ε-aminokapron kislotaning polikondensatlanishi natijasida poli-ε-kaproamid hosil bo'ladi



Poli-ε-kaproamiddan kapron sintetik tolasi ishlab chiqariladi.

*ω-Aminoenant kislota*ning polikondensatlanish reaksiyasi natijasida hosil bo'ladigan polimerdan enant tolasi olinadi



Kapron, enant va boshqa poliamidlar kimyoviy barqarorligi, yuqori chidamliligi tufayli to'qimalar, lentalar, to'rlar va hokazolarni tayyorlashda keng qo'llaniladi.

o-Aminobenzoy (antranil) kislota bo'yoqlar va dorilar (masalan, anestezin va novokain) sintezida, oziq-ovqat sanoatida ishlatiladi.

Sintetik va mikrobiologik usullar bilan olinadigan ayrim aminokislotalar turli sintezlarda, analitik kimyoda, ba'zilari (masalan, lizin va glutamin kislotaning mononatriyli tuzi) oziq-ovqat mahsulotlarining to'yimliligini oshiruvchi, hid va maza beruvchi qo'shimchalar sifatida hamda boshqa maqsadlarda ishlatiladi.

23.2. Oqsillar

Oqsillar – yuqori molekulyar biopolimerlar bo'lib, organizmlardagi biokimyoviy jarayonlarning amalga oshishida muhim rol o'ynaydi. Ularsiz hayotni tasavvur etib bo'lmaydi.

23.2.1. Sinflanishi

Oqsillar oddiy va murakkab oqsillarga bo'linadi.

Oddiy oqsillar (proteinlar) molekulasi faqat α-aminokislotalar qoldiqlaridan tuzilgan. ***Murakkab oqsillar*** (proteidlar) molekulasida esa oddiy oqsildan tashqari oqsil bo'lmagan qism – prostetik guruh (uglevod, nuklein kislota, yog', bo'yoq modda, fosfat kislota va hokazo) bo'ladi.

Har xil erituvchilarda eruvchanligiga qarab proteinlar kichik guruhlarga bo'linadi.

Albuminlar – suvda yaxshi eriydigan, molekulyar massasi uncha katta bo'lmagan oqsillar bo'lib, ularning ko'pchiligi kristall holida olingan. Suvdagi eritmalariga ammoniy sulfatning konsentrlangan eritmasini ta'sir etganda albuminlar cho'kmaga tushadi. Albuminlar tuxumning oqida (tuxum albumini), qon zardobida (zardob albumini), sutda (sut albumini) bo'ladi.

Globulinlar – suvda erimaydigan, osh tuzining 10% li issiq eritmasida esa eriydigan, eng keng tarqalgan oqsillardir. Ular sutda, qon zardobida, tuxumda, mushak to'qimalarida, o'simliklar (kanop, no'xat) urug'larida uchraydi.

Prolaminlar – suvda kam, etil spirtining suvdagi 60-80% li eritmasida esa yaxshi eriydigan oqsillar. Ular gidrolizlanganda prolin aminokislotasi hosil bo'ladi. Prolaminlar g'alladoshlar donida ko'p uchraydi.

Protenoidlar – ipak, soch, tirnoq, shox tarkibiga kiruvchi, oltingugurt tutgan oqsillar bo'lib, suvda, tuzlarda, kislota va ishqor eritmalarida erimaydi.

Protaminlar – tarkibida oltingugurt tutmagan, kuchli asos xossalariga ega oqsillar bo'lib, faqat baliqlar sutida topilgan.

Glyutelinlar – bug'doy, makkajo'xori va guruch donlarida uchraydigan, ishqorning 0.2% li eritmasida eriydigan oqsillardir.

Proteidlar prostetik guruhining tarkibiga qarab guruhlarga bo'linadi.

Xromoproteidlar – oddiy oqsil va rangli moddaga gidrolizlanadigan murakkab oqsillar bo'lib, ularning muhim vakili gemoglobindir. Gemoglobin organizmda kislorod tashuvchi oqsil sifatida muhim rol o'ynaydi. U globin oqsili va bo'yoq modda – gemdan iborat. Gem murakkab tuzilishga ega bo'lib, u to'rtta pirrol halqalari tutgan porfirin skeletining temir(II) ioni bilan hosil qilgan ichki kompleks birikmasidir. Bu modda gemoxromogen deb ataladi. Gemoxromogen oqsil molekulalari bilan birgalashib gemoglobin hosil qiladi.

Nukleoproteidlar – hujayra yadrolari tarkibiga kirib, oddiy oqsillar (odatda protamin yoki giston) va nuklein kislotalarga gidrolizlanadi.

Glikoproteidlar – suvda erimaydigan, ishqorlarning suyultirilgan eritmalarida esa eriydigan proteidlar bo'lib, oddiy oqsillar va uglevodlarga gidrolizlanadi.

Lipoproteidlar – oqsil va lipidlarga gidrolizlanadi.

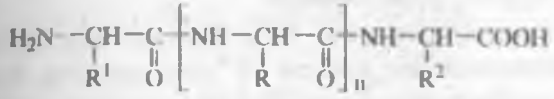
Oqsillar molekulasining shakliga ko'ra ***tolali*** (fibrillyar) va ***globulyar*** oqsillarga bo'linadi. Tolali oqsillar (masalan, jundagi keratin, mushaklardagi miozin)ning molekulalari uzun ipsimon shaklda bo'ladi.

Albuminlar, globulinlar, proteidlar globulyar oqsillar bo'lib, molekulalari sharsimon shaklga ega. Globulyar oqsillar molekulalari

fibrillyar oqsillarning molekulalariga qaraganda ancha murakkab tuzilgan va ular organizmda muhimroq va murakkabroq funksiyalarni bajaradi.

23.2.2. Peptid va oqsillarning tuzilishi

Peptid va oqsillar bir-biridan faqat o'lchami bilangina farq qiladigan, o'xshash tuzilishli birikmalardir. Peptidlar ham, oqsillar ham α-aminokislotalar qoldiqlarining peptid bog' (–CO–NH–) orqali bog'lanishidan hosil bo'lgan poliamidlar bo'lib, quyidagi umumiy formulaga ega:



Odatda poliamid tarkibidagi aminokislotalar qoldiqlarining soni 50dan kam bo'lsa peptidlar, ortiq bo'lsa oqsillar deb ataladi.

Peptidlar molekulasidagi aminokislotalar qoldig'ining soniga qarab di-, tri-, oligo- va polipeptidlarga bo'linadi. Polipeptidlar tautomer (keto- va yenol-) shakllarda mavjud bo'ladi:



Peptid bog'lanishlarda yenol shaklining mavjudligi polipeptid zanjirining reaksion qobiliyatini kuchaytiradi. Peptid va oqsillar molekulalarida peptid bog'idan tashqari disulfid (–S–S–), vodorod va boshqa bog'lar ham mavjud.

So'nggi yillarda oqsil molekulasining birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi tuzilishi aniqlandi.

Oqsillarning ***birlamchi tuzilishi*** deganda, polipeptid zanjiridagi aminokislotalar qoldiqlarining soni va joylashish tartibi tushuniladi. Bu tartib irsiy belgilangan bo'lib, avloddan avlodga o'zgarmasdan o'tadi.

1958-yilda F. Zanger 51 aminokislota qoldig'i tutgan insulin oqsilida aminokislotalarning umumiy ketma-ketligini (joylashgan tartibini) aniqlagani uchun Nobel mukofotini oldi.

Peptid zanjirining erkin α-aminoguruhi bor chap tomoni uning N-uchi, erkin α-karboksil guruhi bor o'ng tomoni esa C-uchi deyiladi.

Globulinlar – suvda erimaydigan, osh tuzining 10% li issiq eritmasida esa eriydigan, eng keng tarqalgan oqsillardir. Ular sutda, qon zardobida, tuxumda, mushak to'qimalarida, o'simliklar (kanop, no'xat) urug'larida uchraydi.

Prolaminlar – suvda kam, etil spirtining suvdagi 60-80% li eritmasida esa yaxshi eriydigan oqsillar. Ular gidrolizlanganda prolin aminokislotasi hosil bo'ladi. Prolaminlar g'alladoshlar donida ko'p uchraydi.

Protenoidlar – ipak, soch, tirnoq, shox tarkibiga kiruvchi, oltingugurt tutgan oqsillar bo'lib, suvda, tuzlarda, kislota va ishqor eritmalarida erimaydi.

Protaminlar – tarkibida oltingugurt tutmagan, kuchli asos xossalariga ega oqsillar bo'lib, faqat baliqlar sutida topilgan.

Glyutelinlar – bug'doy, makkajo'xori va guruch donlarida uchraydigan, ishqorning 0.2% li eritmasida eriydigan oqsillardir.

Proteidlar prostetik guruhining tarkibiga qarab guruhlarga bo'linadi.

Xromoproteidlar – oddiy oqsil va rangli moddaga gidrolizlanadigan murakkab oqsillar bo'lib, ularning muhim vakili gemoglobindir. Gemoglobin organizmda kislorod tashuvchi oqsil sifatida muhim rol o'ynaydi. U globin oqsili va bo'yoq modda – gemdan iborat. Gem murakkab tuzilishga ega bo'lib, u to'rtta pirrol halqalari tutgan porfirin skeletining temir(II) ioni bilan hosil qilgan ichki kompleks birikmasidir. Bu modda gemoxromogen deb ataladi. Gemoxromogen oqsil molekulalari bilan birgalashib gemoglobin hosil qiladi.

Nukleoproteidlar – hujayra yadrolari tarkibiga kirib, oddiy oqsillar (odatda protamin yoki giston) va nuklein kislotalarga gidrolizlanadi.

Glikoproteidlar – suvda erimaydigan, ishqorlarning suyultirilgan eritmalarida esa eriydigan proteidlar bo'lib, oddiy oqsillar va uglevodlarga gidrolizlanadi.

Lipoproteidlar – oqsil va lipidlarga gidrolizlanadi.

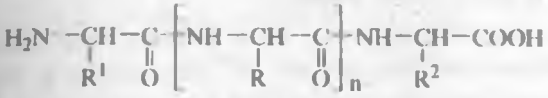
Oqsillar molekulasining shakliga ko'ra ***tolali*** (fibrillyar) va ***globulyar*** oqsillarga bo'linadi. Tolali oqsillar (masalan, jundagi keratin, mushaklardagi miozin)ning molekulalari uzun ipsimon shaklda bo'ladi.

Albuminlar, globulinlar, proteidlar globulyar oqsillar bo'lib, molekulalari sharsimon shaklga ega. Globulyar oqsillar molekulalari

fibrillyar oqsillarning molekulalariga qaraganda ancha murakkab tuzilgan va ular organizmda muhimroq va murakkabroq funksiyalarni bajaradi.

23.2.2. Peptid va oqsillarning tuzilishi

Peptid va oqsillar bir-biridan faqat o'lchami bilangina farq qiladigan, o'xshash tuzilishli birikmalardir. Peptidlar ham, oqsillar ham α-aminokislotalar qoldiqlarining peptid bog' (–CO–NH–) orqali bog'lanishidan hosil bo'lgan poliamidlar bo'lib, quyidagi umumiy formulaga ega:



Odatda poliamid tarkibidagi aminokislotalar qoldiqlarining soni 50dan kam bo'lsa peptidlar, ortiq bo'lsa oqsillar deb ataladi.

Peptidlar molekulasidagi aminokislotalar qoldig'ining soniga qarab di-, tri-, oligo- va polipeptidlarga bo'linadi. Polipeptidlar tautomer (keto- va yenol-) shakllarda mavjud bo'ladi:



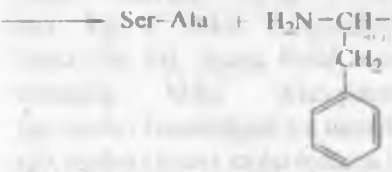
Peptid bog'lanishlarda yenol shaklining mavjudligi polipeptid zanjirining reaksion qobiliyatini kuchaytiradi. Peptid va oqsillar molekulalarida peptid bog'idan tashqari disulfid (–S–S–), vodorod va boshqa bog'lar ham mavjud.

So'nggi yillarda oqsil molekulasining birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi tuzilishi aniqlandi.

Oqsillarning ***birlamchi tuzilishi*** deganda, polipeptid zanjiridagi aminokislotalar qoldiqlarining soni va joylashish tartibi tushuniladi. Bu tartib irsiy belgilangan bo'lib, avloddan avlodga o'zgarmasdan o'tadi.

1958-yilda P. Zanger 51 aminokislota qoldig'i tutgan insulin oqsilida aminokislotalarning umumiy ketma-ketligini (joylashgan tartibini) aniqlagani uchun Nobel mukofotini oldi.

Peptid zanjirining erkin α-aminoguruhi bor chap tomoni uning N-uchi, erkin α-karboksil guruhi bor o'ng tomoni esa C-uchi deyiladi.

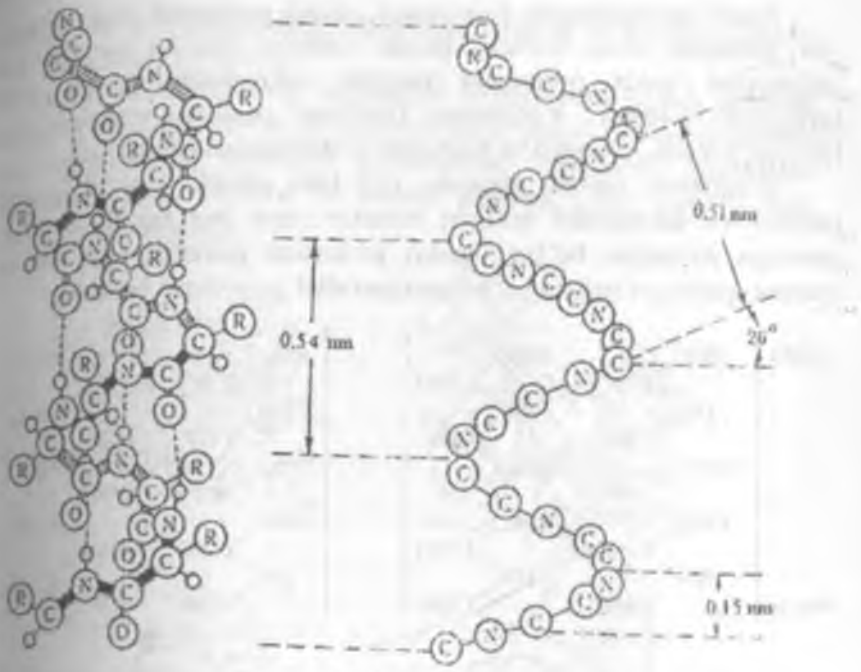


Tripeptidning N- va C-uchlaridagi aminokislotalar ma'lum bo'lgach, bu zanjirdagi aminokislotalarning joylashish tartibini aniqlash qiyin emas.

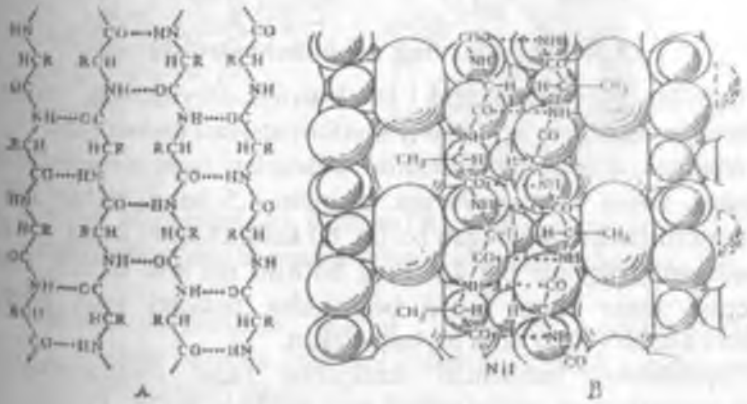
23.2.3. Oqsillarning ikkilamchi tuzilishi

Oqsillarning birlamchi tuzilishi ularning barcha xossalarini tushuntirib bera olmaydi. Polipeptid zanjirning fazoda joylashishi alohida ahamiyat kasb etadi. Valent burchaklarga va aminokislota qoldiqlarining o'zaro joylashishiga mos ravishda polipeptid zanjir odatda spiralsimon buralgan bo'ladi. Spiral o'ramlar vodorod bog'lar orqali bir-biriga tortilib turadi. Natijada pishiq va mustahkam tuzilish hosil bo'ladi. Vodorod bog'lar tufayli hosil bo'ladigan polipeptid zanjirning spiral konfiguratsiyasi oqsil tuzilishining ikkilamchi tartibi yoki oqsillarning ikkilamchi tuzilishi deyiladi. Oqsillar molekulasining ikkilamchi strukturasi hosil bo'lishida >C=O va >N-H guruhlar o'rtasida vodorod bog'lar hosil bo'ladi. Vodorod bog'lar kovalent bog'ga nisbatan ancha kuchsiz bo'lsa ham, ular sonining ko'pligi hosil bo'lgan spiralning mustahkamligini ta'minlaydi.

Polipeptid zanjir α-spiral va β-struktura ko'rinishida bo'lishini 1950-yilda AQSH olimlari L.Poling va R. Korilar rentgenstrukturaviy analizi yordamida aniqladilar. Polipeptid zanjirning α-spirallanishida har bir aylanishiga 3,6ta aminokislota qoldig'i to'g'ri keladi. Spiral qismining to'liq takrorlanishi 18ta aminokislota qoldig'idan keyin ro'y beradi. Ularning uzunligi muvofiq ravishda 0,54 nm va 2,7 nmga teng. Unda har bir aminokislota qoldig'iga to'g'ri keladigan masofa 0,15 nmga teng(34-rasm). Deyarli hamma oqsillar α-strukturali spirallanishga ega. Lekin ularning spirallanish darajasi har xil. Spirallanish darajasi paramiozinda (shartli ravishda) -100%, mioglobinda - 70% ribonukleazada - 50%, pepsinda - 28%, ximotripsinogenda - 11% bo'ladi. Tuxum oqsillaridan biri lizotsimda spirallanish 42%ni tashkil etadi, ya'ni uning molekulasidagi 129 ta aminokislota qoldig'idan faqat 55 tasi spiral hosil bo'lishida ishtirok etadi.



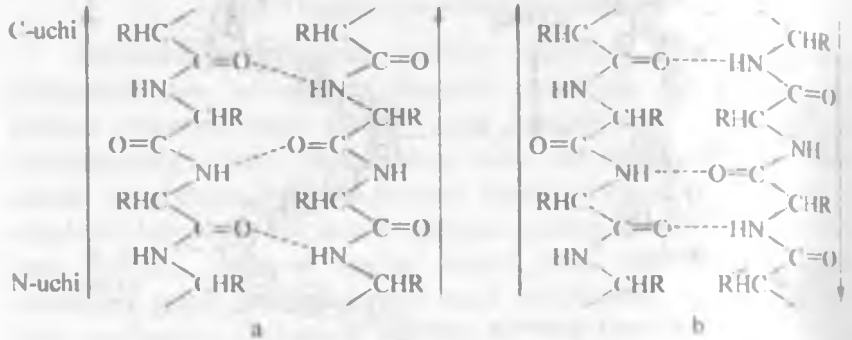
34-rasm. Polipeptid zanjirning α-spirallanishi



35-rasm. Oqsillarning β-strukturasi
A – β-strukturaning hosil bo'lishi
B – ipak fibroinining tuzilishi

Oqsil molekulalarida β-struktura, odatda polipeptid zanjiri yonma-yon kelganda hosil bo'ladi. Bunda vodorod bog'lar parallel yoki antiparallel holda polipeptid zanjirlar takrorlanib qat-qat bo'lib joylashadi(35-rasm). Ko'pincha fibrillyar oqsillar, masalan, ipak fibroini, keratin, kollagen va boshqalar β-strukturaga ega bo'ladi.

β-struktura qatlam varaqcha deb ham ataladi. Ular ikki turda parallel va antiparallel bo'lishi mumkin: agar har ikkala zanjir bir tomonga yo'nalgan bo'lsa, bunday joylashish **parallel**, agar zanjirlar qarama-qarshi yo'nalgan bo'lsa, **antiparallel** joylashgan bo'ladi.



36-rasm. β-struktura: parallel (a) va antiparallel (b) zanjirlar

23.2.4. Oqsillarning uchlamchi strukturasi

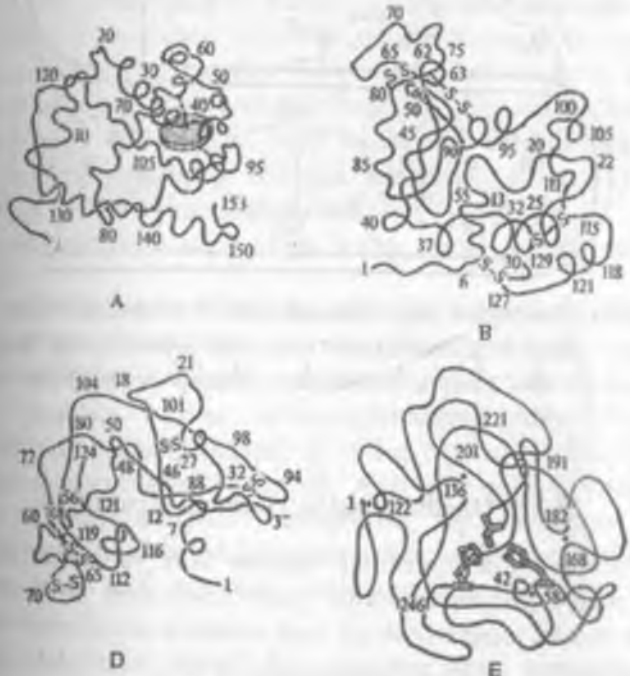
Oqsillarning **uchlamchi strukturasi** deyilganda, polipeptid zanjirining ixcham (yig'iq) fazoviy konformatsiyasi tushuniladi.

Masalan, qon zardobi albumini molekulasi faqat α-spiraldan iborat bo'lganda, uning uzunligi 90 nm, diametri 1,5 nm.ni tashkil etar edi. Bularning nisbatan b/a olingan bo'lsa, 60 kelib chiqishi kerak edi. Lekin tajribada aniqlanganda b/a 4ga teng bo'lishi ma'lum bo'ladi. Demak, polipeptid zanjir spiral holda bo'lishidan tashqari yana qandaydir tartibda tiklanib yoki o'ralib joylashar ekan.

Oqsillarning uchlamchi strukturasi faqat rentgenstrukturaviy analizi sezgirligining ortishi tufayli aniqlanadigan bo'ldi. Hozirgi vaqtda uning sezgirligi 0,15-0,2 nm.ni tashkil etadi. Ingliz olimlari D. Kendryu, M. Peruts, D. Fillips va boshqalar oqsillar struktura tuzilishini mazkur usulda aniqlashga muvaffaq bo'ldilar. Hozirgi vaqtda 200dan ortiq oqsillarning uchlamchi strukturasi aniqlangan. Ulardan, ayniqsa insulin,

ribonukleaza, ximotripsinogen, mioglobin, lizotsim va boshqalar ancha to'liq o'rganilgan (37-rasm).

Oqsil molekulalarining uchlamchi strukturasini saqlab turishda kovalent (disulfid) bog'lar hal qiluvchi rol o'ynaydi. Lekin polipeptid zanjir qismlarining bir-biriga yaqinlashishi bilan kelib chiqadigan radikallararo (ion, vodorod va boshqa tartibdagi) bog'lanishlar ham muhim ahamiyatga ega.

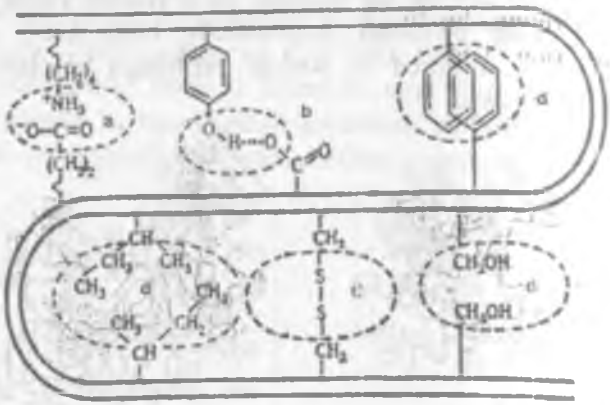


37-rasm. Mioglobin (A), lizotsim (B), ribonukleaza (D) va ximotripsinogen (E) oqsillarining uchlamchi strukturasi

38-rasmda ko'rsatilgan bog'lar ishtirokida spiral holidagi polipeptid zanjirlar fazoda ma'lum shaklni egallab oqsillarning uchlamchi tuzilishini hosil qiladi.

Oqsillarning uchlamchi strukturasi dinamik holatda bo'lib, muhitning ta'siriga qarab o'zgarib turishi mumkin. Ulardagi chuqur o'zgarishlar oqsil molekulasining faolligining butunlay yo'qolishiga olib kelishi mumkin. Keyingi vaqtda tekshirishlar funksiyasi bir-biriga yaqin

bo'lgan oqsillarning uchlamchi strukturasi ham o'xshash bo'lishini ko'rsatmoqda. Bunday o'xshashlikni mioglobin va gemoglobinda degidrogenazalarda ko'rish mumkin.



38-rasm. Polipeptid zanjirdagi aminokislotalar radikallari o'rtasidagi bog'lanish tiplari: a - elektrostatik bog'lanish; b vodorod bog'lanish; d – gidrofob o'zaro ta'sir; e - disulfid bog'lanish

23.2.5. Oqsillarning to'rtlamchi strukturasi

Ma'lumki, yirik molekulali oqsillar ikki va undan ortiq, ayrim hollarda yuzlab polipeptid zanjir, past molekulyar birikmalar, metall ionlaridan tashkil topgan biologik faol struktura holatda bo'ladi. Undagi har bir polipeptid zanjir protomer yoki kichik birlik deb ataladi. Ana shunday kichik birliklardan tashkil topgan oqsil molekulalarining fazoviy konfiguratsiyasiga oqsillarning to'rtlamchi strukturasi deyiladi. Oqsillarning to'rtlamchi strukturasi bevosita elektron mikroskopda kuzatib o'rganilgan. Uni RSA usulida ham aniqlash mumkin. Lekin bu juda qiyin jarayon hisoblanadi. Hozirgi vaqtda 500dan ortiq oqsilning to'rtlamchi strukturasi aniqlangan. Oqsillarning to'rtlamchi strukturasi tashkil topishida asosan ion, vodorod va gidrofob bog' lar ishtirok etadi.

23.2.6. Oqsillar denaturatsiyasi

Turli kimyoviy va fizikaviy ta'sirlar natijasida oqsil molekulalarining tabiiy tuzilishi va biologik xossalarini yo'qotishi oqsil denaturasiyasi deyiladi.

Oqsillar yuqori harorat (50-60°Cdan yuqori), bosim, ionlashtiruvchi nurlanish, ultratovush singari fizik ta'sirlar, shuningdek, kuchli ishqoriy yoki kislotali muhit, og'ir metallarning tuzlari, organik erituvchilar va boshqalar ta'sirida denaturatsiyaga uchraydi. Oqsil denaturatsiyasi jarayonida uning birlamchi tuzilishi saqlanib, ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi tuzilishlari buziladi. Natijada ma'lum fazoviy konfigurasiyaga ega bo'lgan oqsil molekulasi tartibsiz shaklga kelib qoladi, bu esa oqsilning biologik xossalari, ayniqsa, fermentativ faolligining yo'qolishiga sabab bo'ladi.

Denaturatsiya ta'sir kuchiga ko'ra qaytar va qaytmas bo'lishi mumkin.

Yuqori harorat, og'ir metallarning tuzlari, radiatsiya ta'sirida sodir bo'ladigan denaturatsiya qaytmas denaturatsiya bo'ladi. Bunda oqsil biologik faolligini yo'qotadi. Denaturatsiya juda kam hollarda qaytar bo'ladi. Masalan, oqsillar eritmasiga neytral tuzlar (NaCl, KCl, $(NH_4)_2SO_4$ va boshqa moddalar) qo'shilsa, oqsillar cho'kadi (tuzlanish) va ayrim xususiyatlarini yo'qotadi. Agar suv qo'shib eritmadagi bu moddalar konsentratsiyasi kamaytirilsa, oqsil eritmaga o'tadi va xossalari qaytadan tiklanadi. Shuning uchun tuzlanish orqali cho'ktirish usuli oqsillarni turli moddalar aralashmasidan ajratib olishda keng qo'llaniladi.

23.2.7. Biologik funksiyalari

Oqsillar tirik organizmlar uchun xos xilma-xil funksiyalarni bajaradi. Ular bajaradigan funksiyalar faqat oqsil molekulalari uchun xos bo'lib, aksariyati takrorlanmasdir.

1. Oqsillarning eng muhim funksiyalaridan biri **fermentativ faolligidir**. Ular tirik organizmlarda boradigan kimyoviy reaksiyalarda katalizatorlik qiladi. Hozirgi vaqtda mingdan ortiq fermentlar ishtirokida boradigan reaksiyalar ma'lum.

2. Oqsillar **zaxira oziq moddasi** sifatida qonda, ba'zi to'qimalarda, o'simliklar donida, tuxumda, sutda muayyan miqdorda bo'lib, zarur bo'lganda sarflanadi.

3. Transport funksiyasi. Oqsillar organizmda turli moddalarning organlarga tashilishida qatnashadi. Gemoglobin, gomosianin oqsillari kislorod va karbonat angidridni tashiydi. Proteinlar qonda lipidlar, ba'zi gormonlar, vitaminlar, metall ionlari bilan kompleks hosil qilib, ularni tegishli to'qimalarga yetkazadilar.

4. Himoya funksiyasi. Barcha immun tanalar — oqsillardir. Organizmlarning immunologik tizimi tanaga kirgan bakteriyalarni, yot oqsillarni yuksak spetsifiklik bilan bog'laydi, parchalaydi va zararsizlantiradi. Qon plazmasidagi fibrinogen va trombin oqsillari qon quyuqlashishida ishtirok etib, organizmning turli jarohatlanishlar vaqtida qon yo'qotishdan saqlaydi.

5. Qisqarish funksiyasi. Mushaklarning qisqarishi oqsillar ishtirokida kechadi. Aktin va miozin kabi oqsillar qisqaruvchi mushak tolalarini tashkil qiladilar. Shuningdek, miozin fermentlik faoliyatga ham ega.

6. Oqsil-gormonlar. Bir qator ichki sekretsiya bezlarining mahsulotlari (insulin, o'sish gormoni va hokazo) peptid va oqsil tabiatga ega. Gormonlar yuqori biologik faollikka ega bo'lib, organizmda moddalar almashinuvida ishtirok etadi.

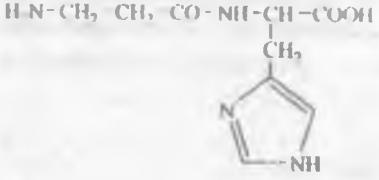
7. Struktura funksiyasi. Oqsillarning eng muhim funksiyasidan biri struktura hosil qilishidir. Teri, suyak, tirnoq, soch, tuyoqlar asosan α-keratin va kollagen oqsillaridan tashkil topgan.

Yuqorida ko'rsatib o'tilgan asosiy funksiyalardan tashqari, oqsillar yana juda ko'p biologik faol moddalarning tuzilishida va funksiyasida ishtirok etadilar.

Hozirgi vaqtda kimyoviy yo'l bilan istalgan uzunlikdagi peptidlarni, hatto ayrim oqsillarni sintez qilish mumkin. Buning uchun qattiq fazali va suyuq fazali maxsus usullar ishlab chiqilgan. Bu usullarning mohiyati shundan iboratki, masalan, qattiq fazali usulda aminokislota polistirol smolasining birorta molekulasiga ulanib reaksion kameraga joylashtirib qo'yiladi. Keyin ma'lum sharoitda aminokislotalar birin-ketin ulanaveradi. Bu jarayon juda murakkab bo'lib, maxsus apparatda (peptidlar sintezatorida) avtomatik tarzda amalga oshiriladi. Masalan, xuddi ana shunday sintezatorlarda 124 ta aminokislota qoldig'idan iborat bo'lgan oqsil-ribonukleazaning sintezi 11931 bosqichli 369 reaksiyadan iborat bo'lib, uch hafta davom etgan.

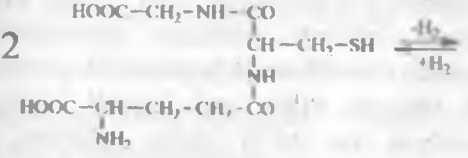
23.2.8. Biologik muhim vakillari

Karnozin. Bu dipeptid bo'lib tarkibi β-alanin va α-gistidin qoldig'idan iborat. Uning tuzilishi quyidagicha:

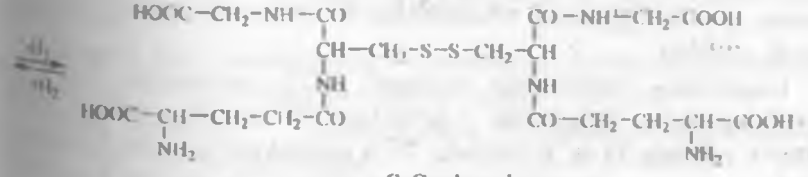


Karnozin odam va hayvonlar mushagida uchraydi. U mushak shirasining bufer sig'imi o'zgarmasdan saqlanib turishida alohida ahamiyatga ega. Shuningdek, u mushaklarda uglevodlarning fosforlanib parchalanishini, ya'ni ularning energiya manbai sifatida oksidlanishini muvofiqlashtiradi.

Glutation(γ-glutaminilsisteinilglitsin). Uning tarkibi glutamin, sistein va glitsin qoldig'idan iborat. U hujayrada keng tarqalgan peptidlardan biri bo'lib, ikki xil holatda, ya'ni oksidlangan va qaytarilgan holatda bo'lishi mumkin. Ba'zan qaytarilgan shakli SH-glutation, oksidlangani S-S-glutation deb ataladi. Ular bir-biriga oson aylanishi mumkin. Oksidlanganda glutation dimerlanadi. Ularning tuzilishi quyidagicha:



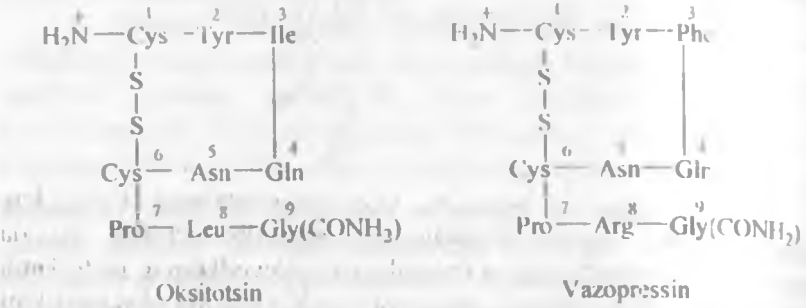
SH-glutation



S-S-glutation

Glutation ba'zi fermentlarning faol guruhi bo'lib, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida ishtirok etadi.

Oksitotsin va vazopressin. Ikkala gormon ham nonapeptid bo'lib, tarkibi 9ta aminokislota qoldig'idan iborat (V.Dyu Vino, 1953-yil). Ularning tuzilishini sxemada quyidagicha tasvirlash mumkin:



Oksitotsin Vazopressin

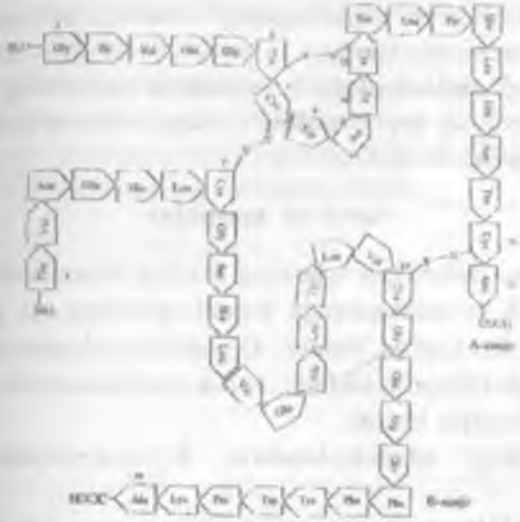
Oksitotsin va vazopressinning birlamchi strukturasi o'zaro o'xshash, faqat ikkita aminokislota qoldiqlari bilan bir-biridan farq qiladi. Oksitotsindagi izoleysin(3) va leysin(8) aminokislota qoldiqlari o'rniga vazopressin gormonida fenilalanin(3) va arginin (8) qoldiqlari joylashgan. Aminokislotalar ketma-ketligidagi ana shu farq ularning biologik funksiyalarida ham kuzatiladi. Oksitotsin gormoni faqat ayol organizmida uchrab, sut bezlari atrofi hamda bachadon mushaklarining qisqarishini boshqaradi. Shuning uchun bu peptid tug'ishning normal kechishini ta'minlaydi. Vazopressin esa ham ayol, ham erkak organizmida uchrab, mineral moddalar almashinuvi va suyuqlik balansini boshqarishda ishtirok etadi (antidiuretik gormon).

Insulin. U birinchi marta sof kristall holda ajratib olinib, strukturasi o'rganilgan va sun'iy sintez qilingan oqsil-gormondir. Insulinning asosiy biologik funksiyasi uglevodlar almashinuvida, xususan, qondagi glyukoza miqdorining bir me'yorda saqlanib turishida ishtirok etishidir.

Insulinning molekulyar massasi 5727, molekulyar formulasi $C_{259}H_{377}N_{65}O_{75}S_6$. Molekulasi 2 ta polipeptid zanjirdan tashkil topgan bo'lib, A zanjirda 21 ta, B zanjirda 30 ta aminokislota qoldig'i muayyan tartibda joylashgan. Polipeptid zanjirlar o'zaro 2 ta disulfid bog' orqali birikkan. Bundan tashqari, A zanjirdagi 6- va 11-sistein aminokislotalari ham bir-biri bilan bog'langan (39-rasm). Ko'pchilik hayvonlarning oshqozon osti bezidan ajratib olingan insulin A zanjiridagi 8-10 o'rinda joylashgan ayrim aminokislotalar qoldig'i bilan farq qiladi. Masalan,

odam insulinida bu ketma-ketlikda Thr-Ser-Ile, ho'kizda Ala-Ser-Val, qo'yda Ala-Gly-Val, otda Thr-Gly-Ile uchraydi.

Shuningdek, ular B zanjirning C-uchki aminokislota qoldig'i bilan ham farq qilishi mumkin. Masalan, odam insulinida bu o'rinda treonin, quyonda serin bo'ladi. Lekin ko'pchilik hayvonlardan ajratib olingan insulin C-uchida alanin aminokislotasi joylashgan.



39 -rasm. Insulinning tuzilishi

Asosiy atamalar

Almashinmaydigan aminokislotalar – odam organizmi sintez qilib bilmaydigan 8 ta α-aminokislota.

Aminokislota – o'rinbosar sifatida aminoguruh tutgan karbon yoki sulfon kislota.

Biqutbli ion – aminokislota molekulasidagi karboksil protonining aminoguruhga o'tishi natijasida hosil bo'ladigan ichki tuz.

Oqsil (protein) – α-aminokislota fragmentlari amid (peptid) bog'lari bilan bog'langan polimer.

Oligopeptid – molekulasida 3-10 ta α-aminokislota fragmenti peptid bog'lar bilan birikkan oligomer.

Peptid bog' – ikkita aminokislota fragmentini bog'laydigan amid bog'.

Polipeptid - 10 tadan ko'p α-aminokislota fragmenti peptid bog'lari bilan birikkan polimer.

α-Spiral peptidning polipeptid zanjiri spiral hosil qiladigan konformatsiyasi.

Dipeptid ikkita aminokislota fragmenti peptid bog' bilan birikkan birikma

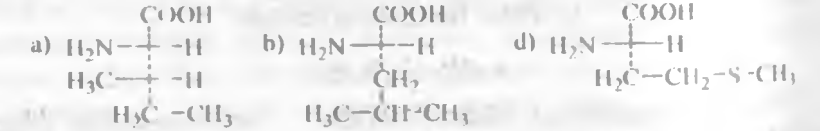
C-uchidagi aminokislota – polipeptid zanjirining uchida erkin karboksil guruhi bor va peptid qoldig'i bilan o'zining aminoguruhi orqali bog'langan aminokislota.

N-uchidagi aminokislota – polipeptid zanjirining uchida erkin aminoguruhi bor va peptid qoldig'i bilan o'zining karboksil guruhi orqali bog'langan aminokislota.

Savol va mashqlar

1. Quyidagi aminokislotalarning tuzilish formulalarini yozing va ularni sistematik nomenklaturaga binoan nomlang: a) α-aminoglutar kislota; b) γ-amino-kapron kislota; d) α-aminoizokapron kislota; e) α-amino-β,γ,δ-trimetilkapron kislota; f) α,ε-diaminokapron kislota; g) δ-amino-α-metilvalerian kislota.

2. Quyidagi aminokislotalarni R,S-nomenklaturaga binoan nomlang:



3. $C_5H_{11}O_2N$ tarkibli aminokislotaning strukturaviy va fazoviy izomerlarining tuzilish formulalarini yozing. Optik faol izomerlarini R,S-nomenklaturada nomlang.

4. V.M. Rodionov usuli bilan β-aminovalerian va β-aminoenant kislotalarni sintez qiling. Reaksiyalar tenglamalarini yozing.

5. Shtreker reaksiyasi yordamida α-aminomoy va α-aminoizovalerian kislotalarni qaysi aldegidlardan olish mumkin? Reaksiya tenglamalarini yozing.

6. $C_6H_{11}O_2N$ tarkibli aminokislota qizdirilganda $C_{10}H_{20}O_2N_2$ tarkibli birikma hosil bo'ldi. Aminokislota va undan hosil bo'lgan moddaning tuzilishini aniqlang.

7. Peptidlarning tuzilish formulalarini yozing: a) H-Ala-Ser-Met-OH; b) alanilglitsilserilfenilalanin; d) serilalanilglitsilfenilalanilvalin.

8. α-Aminopropion kislota bilan quyidagi reagentlar orasida boradigan reaksiyalarning tenglamalarini yozing: a) xlorid kislota; b) o'yuvchi natriyning suvdagi eritmasi; d) atsetil xlorid; e) CH_3Br; f) $NaNO_2 + HCl$; g) $Cu(OH)_2$; h) $C_5H_5OH + HCl$.

9. Tripeptid to'liq gidrolizlanganda serin, fenilalanin va alanin, qisman gidrolizlanganda esa fenilalanilserin va serilalanin hosil bo'ldi. Tripeptidning tuzilishini aniqlang.

10. Amfoter xossalarga ega bo'lgan $C_4H_9O_2N$ tarkibli birikma nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishganida azot ajralib chiqadi, metanol bilan $C_5H_{11}O_2N$ moddani, qizdirilganda esa $C_8H_{14}O_2N_2$ birikmani hosil qiladi. $C_4H_9O_2N$ birikmaning tuzilishini aniqlang.

KARBOTSIKLIK BIRIKMALAR

Karbotsiklik (izotsiklik) birikmalar molekulasida faqat uglerod atomlaridan iborat bitta yoki bir nechta halqa tutgan birikmalardir. Karbotsiklik birikmalar o'z navbatida alitsiklik va aromatik birikmalarga bo'linadi.

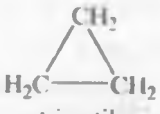
24-BOB. ALITSIKLIK BIRIKMALAR

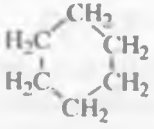
Alitsiklik birikmalar xossalari bilan alifatik qator birikmalarga o'xshash bo'lgan halqali birikmalardir.

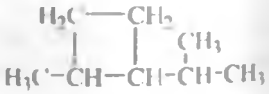
24.1. Sinflanishi, nomlanishi va izomeriyasi

Alitsiklik birikmalar halqasidagi uglerod atomlarining soniga qarab *uch-* , *to rt-*, *besh-* va hokazo (halqasida 34 ta uglerod atomi bor keton olingan) a'zoli bo'ladi. Uch va to'rt a'zoli sikllar – kichik, besh, olti va yetti a'zolilar – odatdagi, sakkiz-o'n bir – o'rta, o'n bittadan ko'p a'zolilar esa ***makrotsikllar*** deyiladi. Alitsikllar to'yingan (sikloalkanlar C_nH_{2n}) va to'yinmagan (sikloalkenlar C_nH_{2n-2}, sikloalkadiyenlar C_nH_{2n-4}, sikloalkatriyenlar C_nH_{2n-6} va hokazo), shuningdek, bir-, ikki-, uch- va hokazo halqali bo'lishi mumkin.

Ratsional nomenklaturada sikloalkanlar ***polimetilenlar*** deb aytiladi va ularni halqadagi metilen guruhlarining soniga (tri, tetra, penta, geksa va hokazo) qarab nomlanadi. Agar halqada o'rinbosar bo'lsa, uning nomi asosiy halqa nomidan oldin aytiladi:


trimetilen


geksametilen


α–metil-β–izopropil-tetrametilen

Sistematik nomenklaturaga binoan ***sikloalkanlarning*** nomi *siklo* old qo'shimchasi va tegishli alkan nomidan hosil qilinadi:


siklopentan


siklogeksan


siklooktan

To'yinmagan monotsiklik uglevodorodlarning nomlari tegishli sikloalkan nomidagi *-an* qo'shimchasini *-yen*, *-diyen* va hokazoga

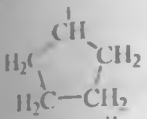
almashtirish bilan hosil qilinadi. Qo'sh bog'larning holati iloji boricha eng kichik raqamlar bilan belgilanadi:

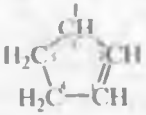

siklopenten

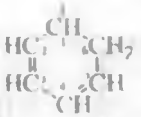

1,3-siklogeksadiyen


1,3,5,7-siklooktatetrayen

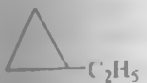
Sikloalkanlarning bir valentli radikallari *-il*, to'yinmagan monotsiklik uglevodorodlarning bir valentli radikallari esa *-yenil*, *-dienil* va hokazo qo'shimchalarga ega:

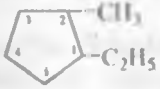

siklopentil


2-siklopenten-1-il


2,4-siklogeksadiyen-1-il

Almashingan alitsikllar quyidagicha raqamlanadi va nomlanadi:


etilsiklopropan


1-etil-2-metil-siklopentan


3-etilsiklopenten


5-vinil-1,3-siklogeksadiyen

Alitsiklik uglevodorodlarning gomologlari va hosilalari uchun strukturaviy izomeriyaning quyidagi turlariga xos:

1. Halqaning katta-kichikligiga bog'liq izomeriya:

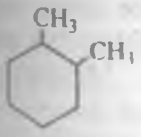

propilsiklopropan

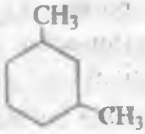

etilsiklobutan


metilsiklopentan


siklogeksan

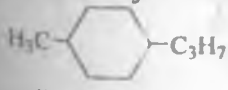
2. Halqadagi o'rinbosarlarning holati bilan bog'liq izomeriya:


1,2-dimetilsiklogeksan


1,3-dimetilsiklogeksan

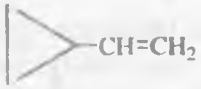

1,4-dimetilsiklogeksan

3. Yon zanjirlar izomeriyasi:

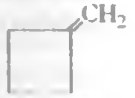

1-metil-4-propilsiklogeksan


1-metil-4-izopropilsiklogeksan

4. Qo'sh bog'ning holati bilan bog'liq izomeriya:



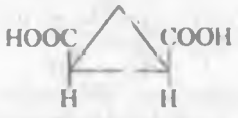
vinilsiklopropan



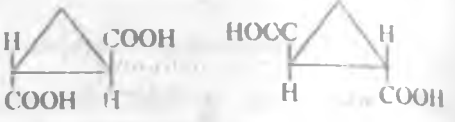
metilensiklobutan

Monoalmashingan, shuningdek, 1,1-dialmashingan sikloalkanlar stereoizomer hosil qila olmaydi. Halqasida ikkita bir xil asimmetrik uglerod atomi bor alitsiklik birikmalar uchta konfiguratsion izomer holida uchraydi:

ko'zgu

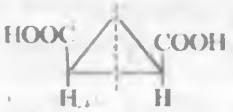


(1R, 2S)-siklopropan-1,2-dikarbon kislota (sis-izomer)



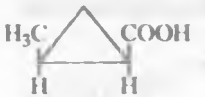
(1R, 2R)- va (1S, 2S)-siklopropan-1,2-dikarbon kislotalar (trans-izomerlar)

Sis-izomerlarda ham ikkita asimmetrik uglerod atomi borligiga qaramasdan ular disimmetrik birikmalar hisoblanmaydi va ikkita enantiomer holida mavjud bo'la olmaydi. Sis-izomerlar tuzilishiga qarasangiz, molekulalarning birinchi yarmi ikkinchi yarmining ko'zgudagi tasviri ekanligini ko'rasiz:

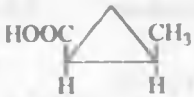




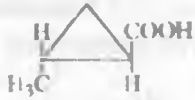
Shuning uchun sis-izomerlar mezo-birikmalar bo'lib, optik faol emas. Trans-izomerlar esa disimmetrik birikmalardir. Ular ikkita enantiomer holida mavjud bo'ladi. Bu enantiomerlarning har biri individual holda optik faol bo'lib, ularni ajratib olish mumkin. Molekulasida ikkita turli xil asimmetrik uglerod atomi bor alitsiklik birikmalar (masalan, 2-metilsiklopropankarbon kislota) to'rtta konfiguratsion izomer holida mavjud bo'ladi:



(1R, 2S)-
I



(1S, 2R)-
II



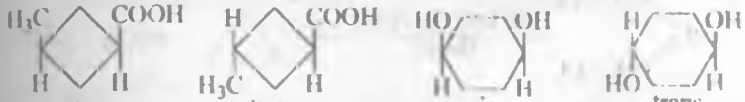
(1R, 2R)-
III



(1S, 2S)-
IV

I va II sis-, III va IV esa trans-2-metiltsiklopropankarbon kislotalardir. I va II, shuningdek, III va IV bir-biriga enantiomer, I bilan III va IV, shuningdek, II bilan III va IV bir-biriga diastereomerlardir.

Ikkita bir xil yoki turli xil o'rinbosarlari bor 1,3-dialmashingan siklobutanlar, 1,4-dialmashingan siklogeksanlar, 1,5-dialmashingan sikllooktanlar singari alitsiklik birikmalar molekulasida asimmetrik uglerod atomi yo'qligi uchun ularning sis-izomerlari ham, trans-izomerlari ham enantiomerlar holida mavjud bo'la olmaydi. Unday sis- va trans-izomerlar bir-biriga diastereomerlar hisoblanadi:



3-metilsiklobutankarbon kislota siklogeksandiol-1,4

Sis- va trans-dekalinlar (bitsiklo-[4.4.0] dekanlar) ham molekulasida asimmetrik uglerod atomi yo'q diastereomerlarga misol bo'la oladi:



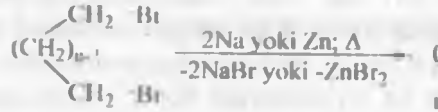
sis- trans-

24.2. Olinish usullari

Ba'zi neftlar tarkibida ko'p miqdorda (Boku neftida 80% gacha) sikloalkanlar (siklopentan, siklogeksan va ularning gomologlari), oz miqdorda bu uglevodorodlarning karbon kislotalari (naften kislotalar) uchraydi. Shuning uchun sanoatda kerakli siklogeksan va metilsiklogeksan neftdan fraksiyalab haydash usuli bilan olinadi. Sikloalkanlarning sintetik olinishi umumiy va maxsus usullarga bo'linadi.

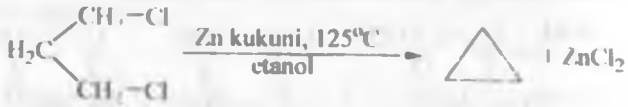
Umumiy usullar

1. Digalogenlarni natriy (Freynd, 1882-yil) yoki rux (G. G. Gustavson, 1887-yil) bilan degalogenlash:



n=3 siklopropan
n=4 siklobutan
n=5 siklopentan
n=6 siklogeksan

Siklopropan sanoatda 1,3-dixlorpropanni degalogenlash bilan olinadi:

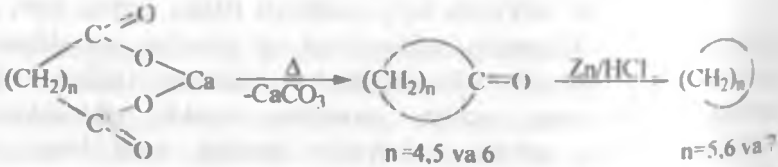


2. Siklobutan va siklopentanni olish uchun 1,4- va 1,5-dibromalkanga litiy amalgamasi ta'sir ettiriladi (Konner, Uilson, 1967-yil):



n=4 1,4-dibrombutan — n=4 siklobutan
n=5 1,5-dibrompentan — n=5 siklopentan

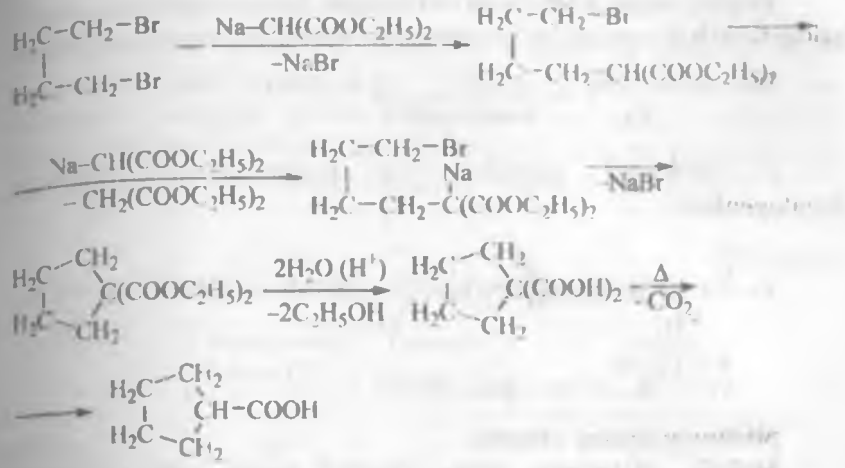
3. Besh, olti va yetti a'zoli alitsiklar dikarbon kislotalar kalsiyli va bariyli tuzlarini piroliz qilish bilan olinadi (Vislitsenus, 1893-yil). Hosil bo'lgan halqali keton tegishli uglevodorodgacha qaytariladi:



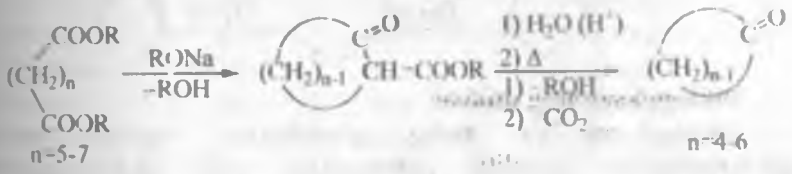
n=4,5 va 6 — n=5,6 va 7

Rujichka 1928-yilda dikarbon kislotalarning toriyli va seriyli tuzlarini piroliz qilib, katta (30 va undan ortiq uglerodi bor) sikllarni ham sintez qildi.

4. Uch-, to'rt-, besh- va olti a'zoli sikllarni olish uchun natriymalon efiriga tegishli ravishda 1,2-, 1,3-, 1,4- va 1,5-digalogenalkan ta'sir ettiriladi (Perkin, 1883-yil):



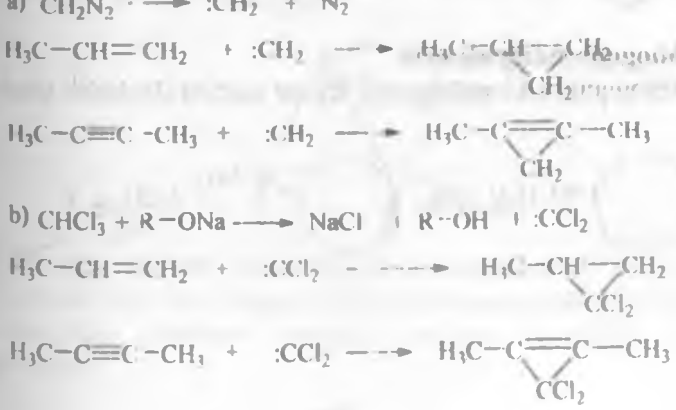
5. Besh-, olti- va yetti a'zoli halqali ketonlar tegishli dikarbon kislotalar murakkab efirlarining alkogolyatlar ta'sirida boradigan kondensatsiyasi (Dikman, 1901-yil) natijasida hosil bo'ladi:



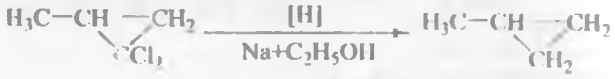
Maxsus usullar

Siklopropanlarning olinishi

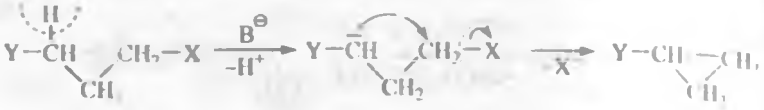
1. Alken yoki alkinlarga karbenlarning birikishi (siklobirikish):



Yuqori unum bilan hosil bo'ladigan galogenalkilsiklopropan va galogenalkilsiklopropenlar qaytarilganda alkilsiklopropanlarga aylanadi:



2. Elektrofil guruhlari bor β-almashingan birikmalarni degalogenlash:



X= –Cl, –Br
Y= –COR, –COOR, –C≡N, $–NO_2$

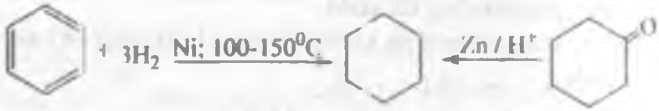
Siklopentanning olinishi

Sintetik siklopentan uning kislorod tutgan yoki to'yinmagan hosilalaridan olinadi:



Siklogeksanning olinishi

Siklogeksan va uning gomologlari tegishli aromatik uglevodorodlarni katalitik gidrogenlash yoki siklogeksanonlarni qaytarish bilan olinadi:



Siklogeptanning olinishi

Siklogeptan siklogeptanonni Kijner usulida qaytarish bilan olinadi



24.3. Fizikaviy xossalari

Sikloalkanlar gomologik qatorning birinchi va ikkinchi vakili (siklopropan va siklobutan) – gaz, 5 tadan 10 tagacha uglerodli bor birikmalar – suyuqlik, yuqori sikloalkanlar esa qattiq moddalardir. Sikloalkanlarning solishtirma og'irligi tegishli alkanlarnikiga nisbatan katta, qaynash va suyuqlanish harorati esa yuqoridir. (23-jadval).

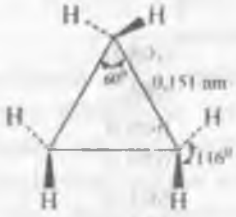
23-jadval

Sikloalkanlarning fizikaviy doimiyliklari

Nomi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, d_4^{20}
Siklopropan	-126,9	-33	0,688(qaynash haroratida)
Siklobutan	-80	13	0,7038
Metilsiklopropan	177,2	0,7	0,6912
Siklopentan	94,4	49,3	0,7460
Metilsiklobutan	-149,3	36,8	0,6931
Etilsiklopropan	-149,4	34,5	0,6770
Siklogeksan	6,5	80,7	0,7781
Metilsiklopentan	-142,2	71,9	0,7488
Etilsiklobutan	-142	71,5	0,7450
Propilsiklopropan	-	68,5	0,7120 (16,7°C)

24.4. Tuzilishi

Siklopropan teng tomonli uchburchak tuzilishiga ega yagona tekis karbotsikl bo'lib, halqasi oson uziladi:



Siklopropan halqasi beqarorligining sabablaridan biri qo'shni uglerod atomlari bilan bog'langan vodorodlarning tekislikning ustida va ostida energetik jihatdan noqulay bo'lgan to'silgan holatda joylashganligidir.

Siklopropan C–C bog'larining hosil bo'lishida sof sp - yoki sp^3-gibridlanmagan atom orbitallar bir-birining yadrolarini birlashtiruvchi to'g'ri chiziq yo'nalishida emas, balki undan tashqarida qisman qoplaydi. Buning natijasida o'z tabiati va mustahkamligiga ko'ra σ- va π-bog'lar oralig'idagi holatni egallagan, qisman to'yinmagan xarakterga ega, egik "banan bog'lari" hosil bo'ladi va bog'lar orasidagi burchaklar 60^0 dan 106^0 gacha kattalashib, kuchlanish kamayadi (40-rasm)



a) b)

40-rasm. Siklopropanning tuzilishi (a) va "Banan bog'lari" (b)

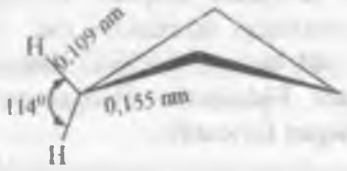
Siklopropanning bitta metilen guruhi uchun hisoblangan yonish issiqligi va zahira energiyasi siklogeksanning yonish issiqligi va zahira energiyasiga nisbatan eng katta (24-jadval). Shuning uchun siklopropanning C–C bog'lari siklogeksanning C–C bog'lariga nisbatan eng kam energiyaga ega bo'lib, oson uziladi.

24-jadval

Sikloalkanlarning yonish issiqligi

Sikloalkan	Bitta metilen guruhi uchun hisoblangan yonish issiqligi, kJ/mol	Siklogeksanga nisbatan ortiqcha energiya, kJ/mol
Siklopropan	698,0	38,5
Siklobutan	686,7	27,2
Siklopentan	666,4	5,5
Siklogeksan	659,5	0,0
Siklogeptan	663,3	3,8
Siklooktan	664,5	5,0
Siklononan	664,4	5,5
Siklodekan	664,5	4,6

Siklobutanda vodorod atomlari o'rtasida ichki molekulyar o'zaro itarilish kuchlari borligidan halqadagi to'rtta uglerod atomi bir tekislikda yotmaydi. Siklobutan halqasining notekis tuzilganligi rentgenografiya, elektronografiya, diyelkometriya, YaMR spektroskopiya va boshqa usullar yordamida aniqlangan:



Siklobutanning valent burchaklari kamroq kuchlangan bo'lib, atom orbitallari bir-birini to'liqroq qoplaydi. Shuning uchun ham u siklopropanga nisbatan barqarorroq bo'lib, reaksiyaga kirishish xususiyati jihatidan alkanlarga o'xshaydi.

Siklopentan molekulasi tekis tuzilganda edi,' barcha vodorod atomlari to'silgan holatda joylashardi. Bunday konformer energetik noqulay bo'lgani sababli siklopentan va uning hosilalari notekis tuzilgan. Vodorod atomlari orasida itarilish kuchlari borligi tufayli siklopentandagi C–C bog'lar (0,155 nm) alkanlardagi C–C bog'larga nisbatan biroz uzunroq, bog'lanmagan uglerod atomlari orasidagi masofa (0,244 nm) esa, normal alkanlardagi (0,255 nm) ga nisbatan qisqa. Almashingan siklopentanlar konvert va yarim kreslo yoki tvist konformatsiyalarda mavjud bo'lishi mumkin:



konvert



yarim kreslo yoki tvist

Konvert konformatsiyada bitta uglerod atomi qolgan to'rtta uglerod atomi hosil qilgan tekislikdan tashqarida joylashgan. Yarim kreslo yoki tvist konformatsiyada esa ikkita qo'shni uglerod atomidan bittasi qolgan uchta uglerod atomi yotgan tekislikning ustida, ikkinchisi esa ostida joylashgan. Bu ikkala konformatsiyadan qaysi birining energetik qulayroq bo'lishi o'rinbosarlarga bog'liq. Masalan, xlorsiklopentanda xlor psevdoekvatorial holatni egallagan konformer energetik qulayroq:

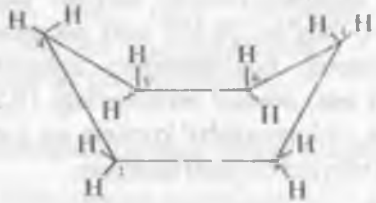


Siklogeksan molekulasi tekis tuzilganda edi, uning barcha vodorod atomlari energetik noqulay to'silgan holatda joylashgan, uglerod atomlari orasidagi burchaklar esa, 120^0 ga teng bo'lar edi. Tabiiyki, bunday sikl beqaror bo'ladi. Haqiqatda olti a'zoli sikl eng barqaror hisoblanadi. Tadqiqotlar siklogeksanni kreslo, vanna va tvist shakllarda mavjudligini ko'rsatdi:



kreslo vanna tvist

Bu konformerlardagi valent burchaklari 109^028^1 ga teng. Demak, ularda kuchlanish yo'q. Vanna konformatsiyasida to'rtta (2,3,5,6) uglerod atomlari bir tekislikda, ikkitasi (1 va 4) esa boshqa tekislikda joylashgan:

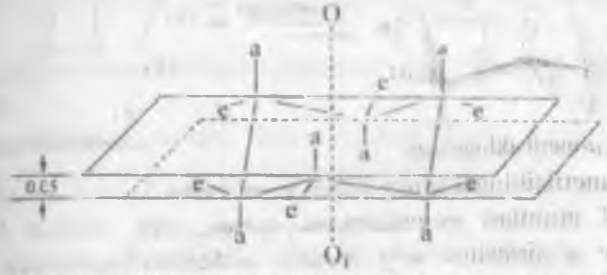


Vanna va tvist shakllarida 1- va 4-uglerod atomlari bilan bog'langan vodorodlar orasida Van-der-Vaals itarish kuchlari bor. Shuning uchun kreslo shakliga nisbatan vannada 29,8 kJ/mol, tvist shaklida esa 22,2 kJ/mol energiya ko'p.

Vanna shakli harakatchan bo'lib, tvist shakliga o'tadi. Chunki, tvist shaklida to'liq to'silgan konformatsiyalar yo'qligidan, u vannaga nisbatan energetik birmuncha qulay (6,7 kJ/mol kam energiya saqlaydi).

Kreslo konformatsiyasida qo'shni uglerod atomlari bilan bog'langan vodorod atomlari bir-biriga nisbatan tormozlangan holatda joylashganligi sababli, xona haroratida siklogeksan molekulalarining 99,9 % shu konformatsiyada mavjud bo'ladi. Ya'ni, kreslo shaklidagi mingta molekulaga vanna shaklidagi bitta molekula to'g'ri keladi.

Kreslo konformatsiyasida uglerod atomlari uchtadan ikkita parallel tekislikda joylashgan bo'lib, tekisliklar orasidagi masofa 0,05 nm ga teng (41-rasm):



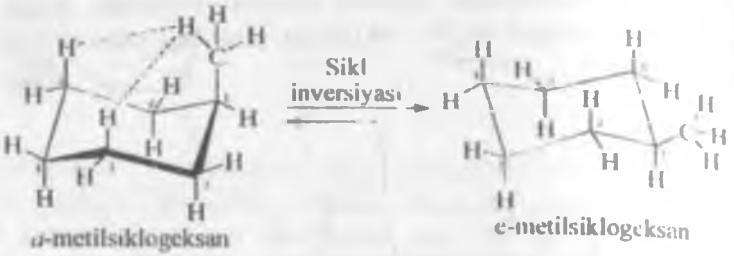
41- rasm. Siklogeksanning kreslo konformatsiyasi

Kreslo konformatsiyasida siklogeksan molekulasidagi 12 ta C–H bog'ining 6 tasi bir-biriga va uchinchi tartibli simmetriya o'qiga parallel bo'lib, halqadan yuqoriga va pastga yo'nalgan. Bu bog'lar aksial (a) bog'lar deyiladi. Qolgan 6 tasi halqaning yon tomonlariga yo'nalgan bo'lib, ekvatorial (e) bog'lar deyiladi. Siklogeksan molekulasi bir-biriga ekvivalent bo'lgan ikkita kreslosimon konformatsiya holida mavjud bo'lishi mumkin. Kresloning bir konformatsiyasidan boshqasiga o'tganda (bunday o'tish harakatchan vanna konformatsiyasi orqali amalga oshadi) aksial va ekvatorial vodorod atomlarining o'rni almashinadi.



Bunday aylanish kreslo shaklining inversiyasi deyiladi va u juda tez (sekundiga 10^6 marta aylanish) amalga oshadi. Inversiya jarayonida kimyoviy bog'lar uzilmaydi va yangidan hosil bo'lmaydi, faqatgina konformatsiya o'zgaradi, xolos.

Monoalmashingan siklogeksanlar (masalan, metilsiklogeksan)ning ikkita kreslosimon konformatsiyasi teng qiymatli emas. Chunki metil guruhi ularning birida aksial, ikkinchisida esa ekvatorial holatni egallaydi:



a-metilsiklogeksan e-metilsiklogeksan

a-metilsiklogeksanda metil guruh bilan 3- va 5-holatlardagi aksial vodorod atomlari yaqinlashgani uchun, ular orasida fazoviy (1,3-diaksial) ta'sirlashuv ro'y beradi. e-Metilsiklogeksanda esa bunday ta'sirlashuv yo'q. Shuning uchun ham bu konformatsiyalar orasidagi energetik farq 6,7 kJ/mol ga teng bo'lib, 25^0C da metilsiklogeksan molekulalarining 95 % ekvatorial konformatsiyada, faqat 5 % aksial konformatsiyada mavjud bo'ladi. Siklogeksan, metilsiklogeksan va boshqa almashingan siklogeksanlaruing konformatsiyalari molekulalarning yakka holda ajratib bo'lmaydigan geometrik shakllaridir.

Siklododekan notekis to'rtburchak, siklotridekan esa notekis beshburchak shakliga ega:



siklododekan



siklotridekan

12 tadan ko'p a'zoli alitsikllar katta konformatsion harakatchanlikka ega. C–C bog'lar atrofida aylanishning deyarli erkinligi natijasida bu makrotsikllarda sis-trans-izomerlar mavjud bo'la olmaydi, bularda muayan konformatsiyalarni aniqlash ham qiyin.

24.5. Kimyoviy xossalari

Sikloalkanlar uchun asosan halqaning ochilishi, halqaning torayishi va kengayishi, shuningdek, vodorod atomlarining almashinishi bilan boradigan reaksiyalar xos.

Katalitik gidrogenoliz. Vodorodning katalitik birikishi alitsiklning barqarorligiga qarab turli sharoitda boradi:



$$+ H_2 \xrightarrow{Ni;\ 80^oC \text{ yoki } Pt;\ 20^oC} CH_3{-}CH_2{-}CH_3$$




$$+ H_2 \xrightarrow{Ni;\ 200^0C \text{ yoki } Pt;\ 50^0C} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$

$$+ H_2 \xrightarrow{Pt;\ 250\text{-}300^0C} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

Siklogeksandan boshlab siklanlar gidrogenoliz reaksiyasiga kirishmaydi.

Galogenlarning ta'siri. Brom siklopropanga kislorod va nur ishtirokida, siklobutanga esa qizdirilganda birikadi:




$$+ Br_2 \xrightarrow{O_2,\ h\nu,\ 18^0C} Br-(CH_2)_3-Br$$

$$+ Br_2 \xrightarrow{\Delta} Br-(CH_2)_4-Br$$

Siklopropan va siklobutanni xlorlaganda vodorod atomlari almashinadi:




$$+ Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{h\nu}$$



$$+ Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{h\nu}$$



Siklopentan va yuqori sikloalkanlarni galogenlaganda faqat vodorod atomlari almashinadi:



$$+ Br_2 \xrightarrow{h\nu}$$



$$+ HBr$$

bromsiklopentan

Gidrogalogenlash. Siklopropan vodorod galogenidlarni oson, siklobutan esa qiyin biriktiradi:




$$+ HX \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-X \quad (X=Cl, Br, I)$$

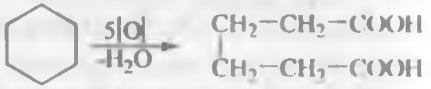
$$HX \xrightarrow{\Delta} H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-X$$

Vodorod galogenidlar siklopropanning gomologlariga V.V. Markovnikov qoidasiga muvofiq ionli mexanizmda birikadi.



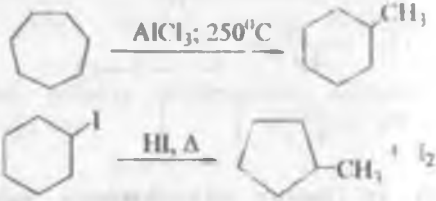
Siklopentan, siklogeksan va yuqori sikloalkanlar vodorod galogenidlarni biriktirmaydi.

Oksidlanishi. Sikloalkanlarning oksidlanish reaksiyalari halqaning tuzilishi va oksidlovchining tabiatiga qarab turli yo'nalishda boradi. Sikloalkanlar, hatto siklopropan va siklobutan ham oksidlovchilar ta'siriga chidamli. Kuchli oksidlovchilar bilan yuqori haroratda oksidlanganda halqa uzilib, tegishli dikarbon kislotalar hosil bo'ladi:

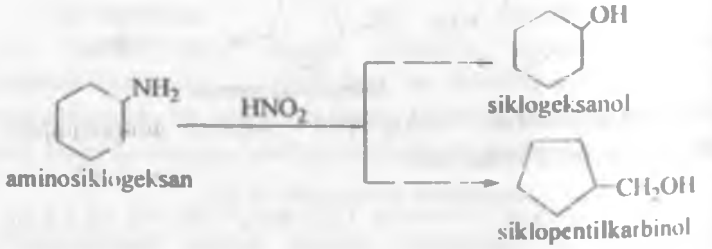


adipin kislota

Alitsikllarning torayishi va kengayishi. $AlCl_3$ yoki HI bilan qizdirilganda sikl torayadi:



Nitrit kislota ta'sirida ham sikl torayadi:

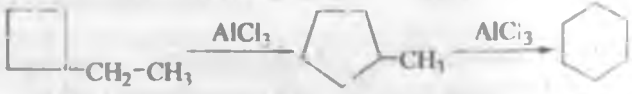


aminosiklogeksan

siklogeksanol

siklopentilkarbinol

Siklning kengayishi $AlCl_3$ ishtirokida sovuqda boradi:



Muhim vakillari

Siklopropan. -34^{0}C da qaynaydigan rangsiz gaz, tibbiyotda umumiy anesteziya uchun narkotik modda sifatida ishlatiladi.

Siklobutan. -12,5^{0}C da qaynaydigan rangsiz gaz, organik sintezda qo'llaniladi.

Siklopentan. 49,5^{0}C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik, laboratoriyada siklopentadiyenni gidrogenlash bilan olinadi. U organik sintezda ishlatidadi.

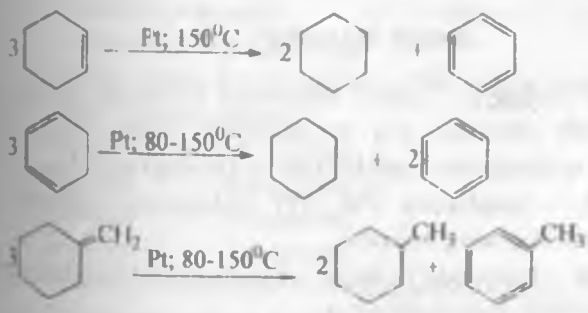
Siklopenten. 44,2^{0}C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik, siklopentanolni degidratlash yo'li bilan olinadi. U organik sintezda siklopentan hosilalarini olishda ishlatiladi.

Siklopentadiyen. 41^{0}C da qaynaydigan, o'ziga xos hidli suyuqlik, insektitsid, organik sintezda ferrotsen va boshqa metallotsenlarni olishda ishlatiladi.

Siklogeksan. 80,7^{0}C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik, benzolni katalitik gidrogenlash bilan olinadi. U erituvchi sifatida, kaprolaktam va adipin kislotani olishda xomashyo sifatida ishlatiladi.

Siklogeksen. 83^{0}C da qaynaydigan, o'tkir hidli rangsiz suyuqlikdir. U siklogeksanolni degidratlash bilan olinadi. Siklogeksen alkenlarga xos reaksiyalarga kirishadi.

Siklogeksen, siklogeksadiyen va ularning gomologlari platina yoki palladiy ishtirokida qizdirilganda vodorod atomlarini qayta taqsimlash (disproporsionirlash) xossasiga ega:



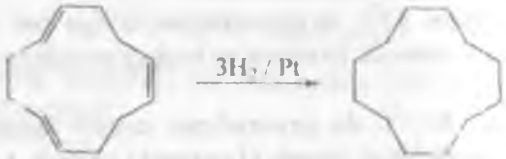
Siklogeksan, benzol va ularning gomologlaridan siklogeksen, siklogeksadiyen va ularning gomologlarini olib bo'lmaydi. Shuning uchun ham N. D. Zelinskiy 1911-yilda bunday reaksiyalarni qaytmas kataliz deb atadi.

Siklogeptan. 119^0C da qaynaydigan, suvda erimaydigan, o'ziga xos hidli, rangsiz suyuqlikdir. Siklogeptan va uning gomologlari kimyoviy xossalari bilan alkanlarni eslatadi. U organik sintezda ishlatiladi.

Siklooktan. 145^0C da qaynaydigan, kamfora hidli, rangsiz suyuqlik, siklooktatetrayenni katalitik gidrogenlash bilan olinadi. U organik sintezda ishlatiladi.

Siklooktatetrayen. 142^0C da qaynaydigan, oson polimerlanadigan, sariq rangli suyuqlikdir. U atsetilendan olinadi.

Siklododekan. Siklododekatriyen-1,5,9 ni katalitik gidrogenlash bilan olinadi:



Siklododekan poliamidlar sintezida xomashyo sifatida ishlatiladi.

Dekalinlar. Naftalinni katalitik gidrogenlaganda sis- va trans-dekalinlar aralashmasi hosil bo'ladi. Sis-dekalin $194,6^0$C trans-dekalin esa $185,5^0$C da qaynaydigan, o'ziga xos hidli, suvda erimaydigan, rangsiz suyuqliklardir. Dekalinlar kimyoviy xossalari bilan siklogeksanga o'xshaydi. Sis- va trans- dekalinlar aralashmasi erituvchi sifatida ishlatiladi.

Asosiy atamalar

Banan bog' (τ-bog') – atom orbitallari bir-birini ikkala atom yadrolarini bog'lab turuvchi o'q yo'nalishida emas, balki undan tashqarida qisman qoplashidan hosil bo'lgan σ-tipidagi egik bog'.

Gidrogenoliz – katalizator (Ni, Pt) ishtirokida vodorod ta'sir ettirilganda kovalent bog'ning uzilishi.

Sikloalkanlar – halqasida faqat *sp* -gibridlangan holatdagi uglerod atomlari bor karbosiklik uglevodorodlar.

Sis-izomer – sikloalkan molekulasidagi turli uglerod atomlari bilan bog'langan ikkita o'rinbosar sikl tekisligining bir tomonida joylashgan izomer.

Trans-izomer – sikloalkan molekulasidagi turli uglerod atomlari bilan bog'langan ikkita o'rinbosar sikl tekisligining turli tomonlarida joylashgan izomer.

Savol va mashqlar

1. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing.

a) sis-1-izopropil-3-metilsiklogeksan;
b) trans-1- izopropil-3-metilsiklogeksan;
d) sis-1-etil-4-uchlamchibutilsiklogeksan;
e) sis-1,1,3,4-tetrametilsiklogeksan;
f) sis-1,2-siklopentandiol;
g) trans-1,4-dixlorsiklogeksan.

2. C_7H_{16} tarkibli sikloalkanlar nechta strukturaviy izomer holida uchrashi mumkin? Ularning tuzilish formulalarini yozing va nomlang.

3. Quyidagi birikmalarning qaysilari enantiomerlar holida mavjud bo'la olmaydi?

a) 1,1-dibromsiklobutan; b) trans-1,2-dibromsiklopropan;
d) sis-1,2-dixlorsiklopentan; e) sis-1,4-dibromsiklogeksan;
f) trans-1,4-dibromsiklogeksan. g) trans-1,3-dibromsiklobutan;
h) trans-1,2-dixlorsiklopentan.

4. Quyidagi birikmalarga rux ta'sir ettirganda qanday sikloalkanlar hosil bo'ladi?

a) 1,4-dibrompentanga; b) 1,3-dibrombutanga;
d) 1,3-dibrompentanga; e) 1,4-dibrom-2,3-dimetilbutanga;
f) 1,4-dibrom-2-metilpentanga.

5. a) siklopentan; b) siklogeptan olish uchun qanday kislotalarning kaltsiyli tuzlari piroliz qilinadi?

6. Sintezlar sxemasini tuzing:

a) atsetilen → siklopropan
b) atsetilen → siklogeksan
d) atsetilen → siklopentan
e) 1-brom-3-xlorpropan → siklopropan karbon kislota
f) siklopropan karbon kislota → siklopropen
g) natriy etilan → siklopentan

7. Sintezlar sxemasini tuzing:

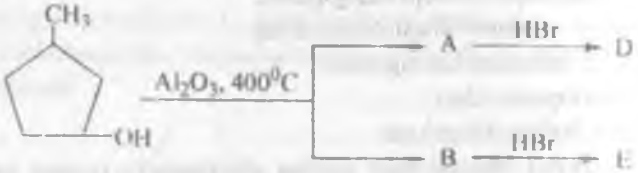
a) 1,3-dibrompropan → siklobutankarbon kislota
b) 1,3-dibrompropan → 1,3-siklogeksandikarbon kislota

d) 1,7-dibromgeptan → siklooktan

8. Atsetilen, siklogeksan va noorganik moddalardan metilsiklogeksilkar-binolni sintez qilish sxemasini tuzing. Bu spirtni oksidlanganda qanday birikma hosil bo'ladi?

9. Siklogeksanon bilan: a) sianid kislota. b) gidroksilamin; d) PCl_5; e) etilmagniy bromid orasida boradigan reaksiyalar tenglamalarini yozing.

10. Quyidagi sxema bo'yicha boradigan reaksiyalar tenglamalarini tuzing:



11. Metilsiklopropan bilan: a) bromid kislota; b) triftorsirka kislota orasida boradigan reaksiyalar tenglamalarini yozing. Siklogeksan bu kislotalarni biriktiradimi?

25-BOB. AROMATIK BIRIKMALAR

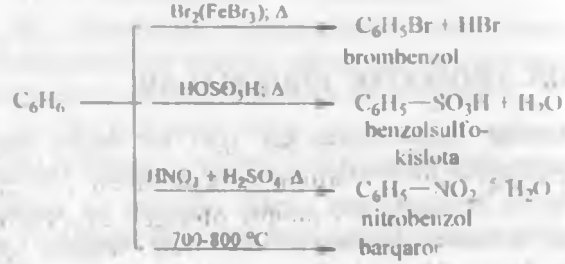
Aromatik birikmalar molekulasida bir yoki bir necha benzol yadrosini saqlagan karbotsiklik birikmalarning katta guruhidir. Dastlabki vakillari tabiiy smola va balzamlardan ajratib olingani va xushbo'y bo'lgani uchun ularga "***Aromatik birikmalar***" deb nom berilgan. Lekin ko'p aromatik birikmalar xushbo'y bo'lmasa ham, bu tarixiy atama fanda saqlanib qolindi. Aromatik uglevodorodlarga ***arenlar*** deyiladi. Arenlar molekulasidagi sikllarning soniga qarab, mono- va polisiklik arenlarga bo'linadi.

25.1. Benzol

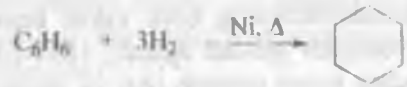
Aromatik uglevodorodlarning bosh vakili benzoldir. Uni 1825-yilda M. Faradey yoritgich gazdan ajratdi. 1834-yilda E. Mitcherlix benzolni benzoy kislota tuzini qizdirib oldi va uning elementar tarkibi C_6H_6 ekanligini aniqladi. 1845-yilda A. Gofman benzolni toshko'mir smolasidan ajratdi. Keyinchalik Y. Libix bu moddaga ***benzol*** deb nom berdi.

25.1.1. Benzolning tuzilishi

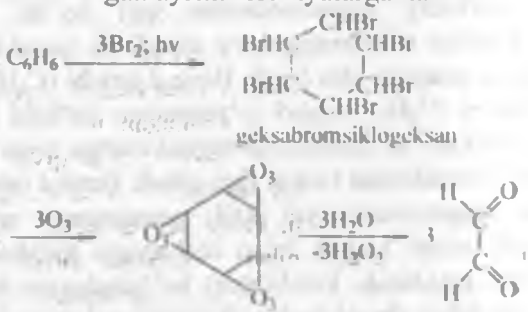
Benzolning tuzilishini o'rganish uzoq yillar davomida organik kimyoning markaziy muammolaridan biri bo'ldi. Benzol kashf qilingandan boshlab olimlarning ko'p avlodi bu murakkab va qiziqarli muammo ustida tadqiqot olib bordi. Benzol tarkibi (C_6H_6)ga qaraganda, u xuddi atsetilen (C_2H_2) singari to'yinmagan bo'lishi kerak. Lekin u barqarorligi, birikish va oksidlanish reaksiyalariga qiyin kirishishi bilan to'yinmagan birikmalardan keskin farq qiladi. Benzol odatdagi sharoitda bromli suvni rangsizlantirmaydi, kaliy permanganat eritmasi ta'sirida oksidlanmaydi, sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishmaydi. U faqat maxsus sharoit (qizdirish, katalizator) bo'lgandagina brom, sulfat va nitrat kislotalari bilan almashinish reaksiyalariga kirishadi:



Benzolning barqarorligi birikish va oksidlanish reaksiyalariga qiyin, almashinish reaksiyalariga esa oson kirishishi, va boshqa o'ziga xos xususiyatlari uning "aromatik" xossalari yoki tabiati deb yuritiladi. Benzolning "aromatik" tabiati, molekulasining elektron tuzilishidan kelib chiqadi. Katalitik gidrogenlanganda siklogeksanning hosil bo'lishi, benzolning halqali tuzilishidan dalolat beradi. (Sabate):

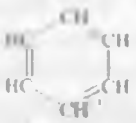


Tarixiy jihatdan benzolning halqali tuzilishini ko'p bosqichli sintezlar yordamida A. Bayer va R. Vilshtetterlar isbotladilar. Monoalmashingan benzol hosilalari (brombenzol, nitrobenzol va hokazo) ning faqat bitta izomeri borligi, boshqa izomerlari olinmaganligi benzol molekulasidagi oltita vodorod atomining teng qiymatli ekanligini ko'rsatadi. Shu bilan bir qatorda benzol to'yinmagan birikmalar uchun xos bo'lgan ayrim reaksiyalarga ham kirishadi:



Benzol katalitik gidrogenlash, bromlash va ozonlash reaksiyalarida uchta qo'sh bog'i bor to'yinmagan uglevodorod xossalarini namoyon qiladi. Shularga o'xshash eksperimental dalillarga asoslanib, A Kekule 1865-yilda benzolni uchta qo'sh bog'i bor olti a'zoli halqa tuzilishiga

ega degan fikrni maydonga tashladi va uni teng tomonli oltiburchak bilan tasvirladi:



Lekin tez orada Kekule formulasining talabga to'liq javob bermasligi aniqlandi. Chunki agar bu formula to'g'ri bo'lganda edi benzolning nosimmetrik 1,2-dialmashingan hosilalari ikkita (I va II) izomer shaklida mavjud bo'lishi kerak edi:



I II

Ikkala izomer qo'sh bog'larning holati bilan farq qilishi lozim. Lekin haqiqatda bitta *o*-izomer mavjud. Kekule bu noaniqlikni tushuntirish uchun halqadagi qo'sh bog'lar o'rnini to'xtovsiz o'zgartirib turadi, boshqacha aytganda qo'sh bog'lar ostillyatsiyasi sodir bo'lib, bu ikkala izomer bir-biriga tez o'tib turadi degan fikrni ilgari surdi:



Benzol tuzilishini ifodalash uchun XIX asrning ikkinchi yarmida boshqa olimlar ham qator formulalarni taklif qildilar. Masalan:



Klaus formulasi (1867-y.)



Dyuar benzoli yoki bitsiklo [2,2,0]-geksadiyen-2,5 (1867-y.)



Armstrong (1887-y) va Bayer (1888-y) formulasi



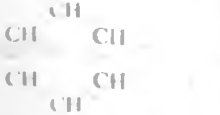
Ladenburg benzoli (prizman) (1869-y.)



Xyukkel benzoli (benzvalen)

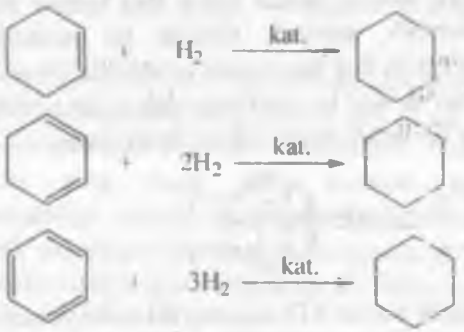


Tile formulasi (1889-y.)



Tomson, Kermak va Robinsonlarning uch elektronli bog' tutgan formulasi

Bu formulalarning birortasi ham benzol xossalarini to'liq tushuntira olmadi. Endi *benzol halqasi nega barqaror* degan savolga javob beraylik. Kekule formulasiga ko'ra benzol siklogeksatriyendir. Lekin uning tajribada topilgan gidrogenlanish, yonish va hosil bo'lish issiqligi nazariy hisoblangan qiymatidan 150,8-159,2 kj/mol miqdoriga kam. 1 mol to'yinmagan modda gidrogenlanganida ajraladigan issiqlik miqdori gidrogenlanish issiqligi deyilishi va uning miqdori ko'p hollarda bitta qo'sh bog' uchun 117,3-125,7 kj/mol ga teng bo'lishini eslatmoqchimiz. Masalan:



Demak, siklogeksatriyenning gidrogenlanish issiqligi 208,6 kj bo'lishi kerak. Haqiqatda esa benzolniki 359,4-208,6=150,8 kj kam.

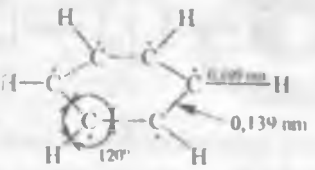
Benzolning yonish reaksiyasining issiqlik effekti quyidagicha:

$$2C_6H_6(gaz) + 15O_2(gaz) \rightarrow 12CO_2(gaz) + 6H_2O\ (suyuq)\quad \Delta H = -3305,9\ kj$$

Bog'larning o'rtacha energiyasi bo'yicha nazariy hisob anganda bu qiymat 3465,1 kj/mol bo'lib, farqi 3465,1-3305,9=159,2 kj. Endi benzolning bog' energiyalari yig'indisini hisoblaymiz. Kekule formulasi bo'yicha benzolda uchta C–C oddiy bog', uchta C=C qo'sh bog', oltita oddiy C–H oddiy bog' bor. Bog'larning energiyasi asosida hisoblasak:

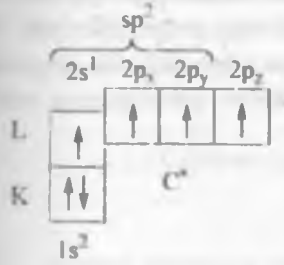
$$3 \cdot 339,5 + 3 \cdot 615,9 + 6 \cdot 414,8 = 5354,9\ kJ/mol$$

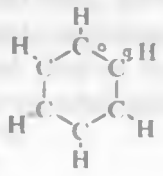
Tajribada topilgan qiymat 5505,7 kJ/mol. Farqi 5505,7–5354,9= 150,8 kJ/mol. Yuqoridagi uch xil usul bilan topilgan 150,8 kj/mol benzolning rezonans (delokallanish yoki barqarorlik) energiyasi deb yuritiladi. Demak, benzol molekulasining hosil bo'lishida 150,8 kj/mol energiya ko'p ajraladi ya'ni, benzolning hosil bo'lishi energetik jihatdan qulay. Benzol molekulasini parchalashda kimyoviy bog'larni uzish uchun talab qilinadigan energiyadan tashqari yana 150,8 kj energiya sarf qilish kerak. Shuning uchun ham benzol barqaror moddadir. Rentgenostruktur tahlil yordamida benzoldagi yadrolar orasidagi masofaning bir xilligi aniqlandi. Demak, undagi barcha C–C va C–H bog'lari teng qiymatlidir:



C–C bog'lar uzunligining 0,139 nm ga tengligi, benzol molekulasida na haqiqiy C=C qo'sh bog', na haqiqiy C–C oddiy bog'lar borligini ko'rsatadi. Benzolning dipol momenti nolga teng. Demak, uning molekulasi qutbsiz. Chunki unda elektronlar buluti tekis tarqalgan.

Valentlikning elektron nazariyasi kvant mexanikasi nuqtai nazaridan qaytadan ko'rib chiqilgach, benzolning haqiqiy tuzilishi muammosini to'g'ri hal qilish imkoniyati tug'ildi. Valentlikning kvant nazariyasi esa 30-yillarda asosan L. Poling va E. Xyukkelning ishlari natijasida yaratildi. Benzol molekulasida 6 ta uglerod atomining tashqi qavatidagi jami 24 ta elektronlardan 6 ta C–C va 6 ta C–H σ-bog'larni hosil qilish uchun 18 tasi sarf bo'ladi. Benzolning uglerod atomlari sp^2-gibridlangan:



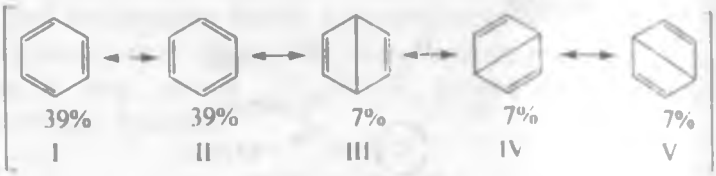


Qolgan 6 ta gibridlanmagan p_z-elektron 6 ta uglerod atomi maydonida harakat qiladi. Shu oltita p_z-elektronning tabiati qanday? – degan savol tug'iladi. Kvant kimyosi bu muammoni yechish uchun ikki xil usuldan foydalanadi.

1. Valent bog'lar (lokallashgan juftlar, rezonans strukturalar, valent sxemalar) nazariyasi.

2. Molekulyar orbitallar usuli (MOU)

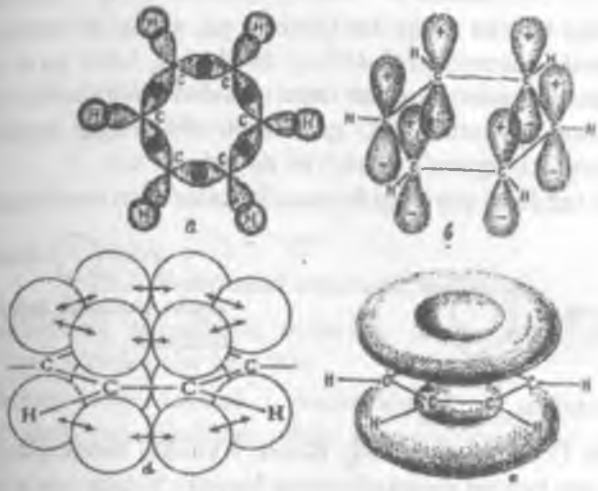
Poling tomonidan rivojlantirilgan valent bog'lar usuliga ko'ra 6 ta p_z-elektronlar yadroning uglerod atomlariga taqsimlanadi va benzolni quyidagi rezonans strukturalarning gibridi deb qarash mumkin:



I-V rezonans yoki kanonik strukturalar alohida olinganda real emas, mustaqil mavjud bo'la olmaydi. Benzol molekulasining energiyasi bu strukturalarning energiyasidan kam. Demak, benzol molekulasining haqiqiy holati I-V rezonans strukturalarning oralig'ida bo'ladi.

Rezonans strukturalar benzoldagi C–C bog'larni qo'sh bog'ga yaqinlashish darajasini hisoblash imkonini beradi. Benzoldagi har bir C–C bog' Kekulening ikkita strukturasidan bittasida va Dyuarning uchta strukturasidan bittasida qo'sh bog' hisoblanadi. Demak, benzolning har bir bog'i 46% (39%+7%) ga qo'sh bog'dir. Etanda bog' tartibini 1 ga, etilenda 2 ga, atsetilenda 3 ga teng deb olsak, benzoldagi uglerod-uglerod bog'ining tartibi 1,46 ga teng bo'ladi.

E. Xyukkel tomonidan ishlab chiqilgan molekulyar orbitallar usuliga ko'ra benzoldagi 6 ta gibridlanmagan. p_z-elektron (p_z-AO) molekulaning yassi tuzilgan σ-skeletiga perpendikulyar, bir-biriga esa parallel joylashgan. Ularning o'zaro qoplanishidan yagona π-elektronli bulut hosil bo'ladi. Molekula σ-skeleti tekisligining ustida va ostida bulut zichligi katta bo'ladi.

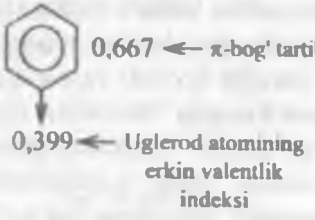


42-rasm. ***Benzol molekulasining tuzilishi.***

a) σ-bog'lari sxemasi b) delokallashgan π-molekulyar orbitallari d) π-bog'ni hosil qiluvchi p-orbitallarning qoplanishi e) halqa tekisligining ustida va ostida joylashgan π-bulut.

Demak, benzolda 6π-elektrondan tashkil topgan barqaror, yopiq tizim hosil bo'ladi. Uning barqarorligi va yopiqligi barcha π-elektronlarning bog'lovchi molekulyar orbitallarda joylashganligidan kelib chiqadi. Yangi elektronlarni qabul qilish ham, bor elektronlarni berishi ham energiya sarfini talab qiladi. Bu jihatdan benzolning π-elektron tizimi inert gazlarning elektron qavatiga o'xshaydi.

MOU dan foydalanib, benzoldagi bog'lar tartibi va uglerod atomlarining bog'langanlik darajasini ko'rsatuvchi erkin valentlik indeksi (molekulyar diagrammasi) aniqlangan:



0,399 – uglerod atomining erkin valentlik indeksi. Benzoldagi 6 ta uglerod atomining barchasi bir xil erkin valentlik indeksiga ega.

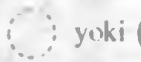
0,667 - π-elektronlar hosil qiluvchi bog' tartibi. Benzol molekulasidagi barcha σ-bog'lar tartibi 1 ga, π-bog'lar tartibi esa 0,667 ga teng. Demak, benzoldagi C–C bog' tartibi esa, 1,667 ga to'g'ri keladi.

Benzolning valent bog'lar nazariyasidan foydalanib, hisoblangan bog' tartibining qiymati MOU ga asosan chiqarilgan qiymatdan farq qilsa-da, ularning o'zgarish xususiyati deyarli bir xil.

Benzol tuzilishi quyidagi formulalar bilan ham tasvirlanadi:



Robinson formulasi — yoki — Poling formulasi



yoki 6π-elektronli yopiq aromatik sekstetni bildiradi

Kekule, Dyuar, Ladenburg, Klaus, Xyukkel formulalari singari bu formulalar ham benzol molekulasining haqiqiy holatini va ayniqsa uning turli-tuman xossalarini tasvirlay olmaydi.

25.1.2. Xyukkelning aromatiklik qoidasi

1931-yilda Xyukkel kvant-mexanikaviy hisoblashlar asosida o'zining quyidagi qoidasini maydonga tashladi.

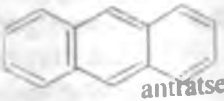
Birikma yassi tuzilishga ega bo'lib, (4n+2) – π-elektronli halqa saqlagandagina aromatik xossalarni namoyon qila oladi (n=0,1,2,3 va hokazo). Bu qoidaga asosan 2,6,10,14.18,22,26 va hokazo π-elektron saqlagan tizimlar aromatik hisoblanadi. Masalan:



(n=1; 4·1+2=6)



naftalin (n=2; 4·2+2=10)



antratsen (n=3; 4·3+2=14)

Aromatik bo'lishi uchun halqali birikma molekulasi yassi bo'lishi shart, chunki shunday bo'lgandagina π-bog'larni hosil qiluvchi p-elektronlar orbitallari parallel bo'ladi va bir-birini qoplaydi. Aks holda tutashish buziladi, p-elektronlar bir-birini qoplay olmaydi va tizim aromatik xossalarini yo'qotadi. Masalan: siklooktatetrayen molekulasi yassi bo'lmaganligi uchun uning p-elektronlari tutashish hosil qila olmaydi va birikma aromatik xossalarga ega bo'la olmaydi:



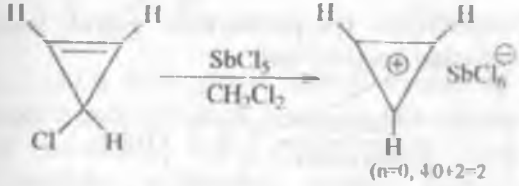
Aromatik halqada π,π-tutashishda uzilish bo'lganda ham aromatiklik yo'qoladi. Masalan:



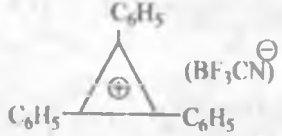
25.2. Nobenzoid aromatik birikmalar

Xyukkelnmg aromatiklik qoidasiga javob beradigan nobenzoid aromatik ion va birikmalar ham bor.

Siklopropeniliy kationi – ikkita π-elektron saqlagan, aromatik xossalarni namoyon qiladigan, oddiy aromatik ion bo'lib, quyidagicha olinadi:



Siklopropeniliy kationining birinchi hosilasi trifenilsiklopropeniliy kationi 1957-yilda R. Breslou tomonidan olindi:



trifenilsiklopropeniliy bortriftorsianidi

Bu birikma barqaror bo'lib, birikish va halqaning uzilishi bilan boradigan reaksiyalarga kirishmaydi.

Siklopentadiyenil anioni – oltita π-elektronli yopiq bulut tutgan aromatik ion bo'lib, uning tuzilishini quyidagicha tasvirlash mumkin:



(n=1; 4·1+2=6)

Siklopentadiyenil anioni ishqoriy va ishqoriy-yer metallarining tuzlari holida mavjud bo'ladi. Bu tuzlarni olish uchun siklopentadiyenga metallar (masalan, natriy yoki kaliy) ta'sir ettiriladi:

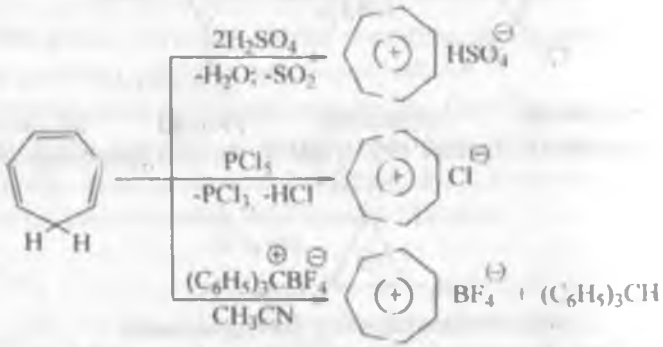


Siklopentadiyenil anioni aromatik xossalarga ega bo'lib, elektrofil reagentlar bilan reaksiyaga oson kirishadi.

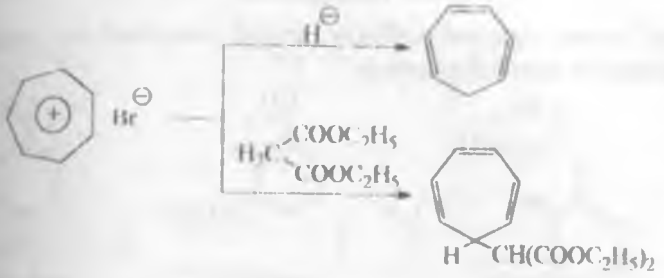
Siklogeptatriyeniliy (tropiliy) kationi – 1891-yilda olingan bo'lib, uning tuzilishi 1954-yilda aniqlandi:



1,3,5-siklogeptatriyen (propiliden)dan gidrid ionining ajralishi natijasida tropiliy tuzlari hosil bo'ladi:



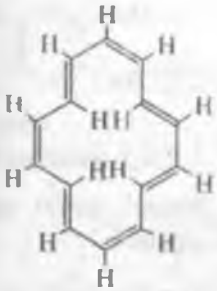
Tropiliy tuzlari (masalan, xloridlari, bromidlari, yodidlari) kristall moddalar bo'lib, ularda tropiliy kationi galogen bilan ionli bog'langan. Benzol qatori birikmalaridan farqli o'laroq, tropiliy kationi elektrofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishmaydi (masalan, nitrolanmaydi, sulfolanmaydi). Tropiliy kationi nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishadi. Masalan, u gidrid-ionining donori hisoblangan litiyalyuminiy yoki natriyborgidrid ta'sirida siklogeptatriyenga aylanadi, metilen guruhida harakatchan vodorodi bor birikmalar (malon efiri, atsetosirka efiri va hokazo) bilan reaksiyaga kirishadi:



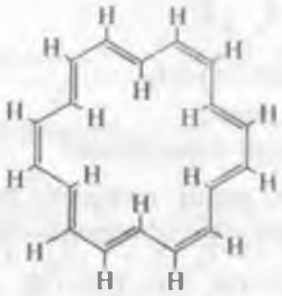
10 ta π-elektron tutgan azulen molekulasida tropiliy kationi va siklopentadiyenil anioni yadrolari kondensirlangan:



Azulen – to'q ko'k rangli kristall modda bo'lib, aromatik xossalarni yaqqol namoyon qiladi. 14π- va 18π-elektronli annulenlar ham aromatik xossalarga ega. Lekin halqa ichidagi vodorod atomlarining itarilishi molekulani notekis qilib, barqarorligini kamaytiradi:



[14]-annulen

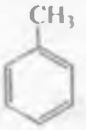


[18]-annulen

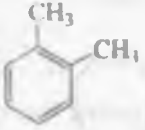
25.3. Benzol qatori uglevodorodlari

25.3.1. Nomlanashi

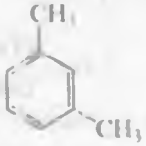
Benzol qatori uglevodorodlarini trivial, ratsional va sistematik nomenklaturalarda nomlash mumkin:



toluol,
metil-
benzol



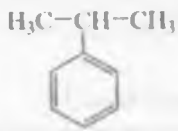
o–ksilol,
o-dimetilbenzol,
1,2-dimetilbenzol



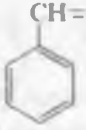
m–ksilol ,
m-dimetilbenzol,
1,3-dimetilbenzol



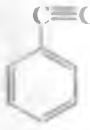
p–ksilol ,
p-dimetilbenzol,
1,4-dimetilbenzol



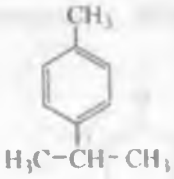
kumol,
izopropilbenzol



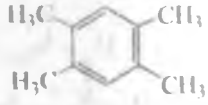
stirol,
vinilbenzol,
feniletilen



etinilbenzol,
fenilatsetilen

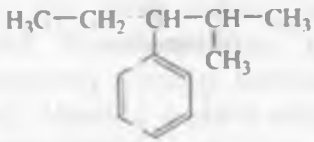


simol,
1-izopropil-4-metilbenzol

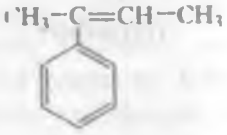


durol,
1,2,4,5-tetrametilbenzol

Yon zanjiri murakkab tuzilgan benzol qatori uglevodorodlari atsiklik uglevodorodlarning hosilasi deb qaraladi:

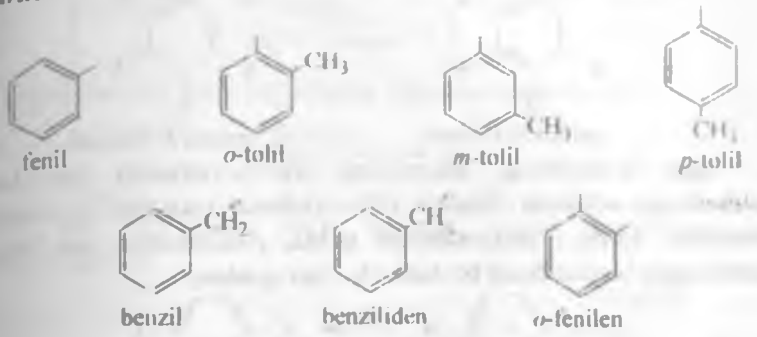


3-fenil-2-metilpentan



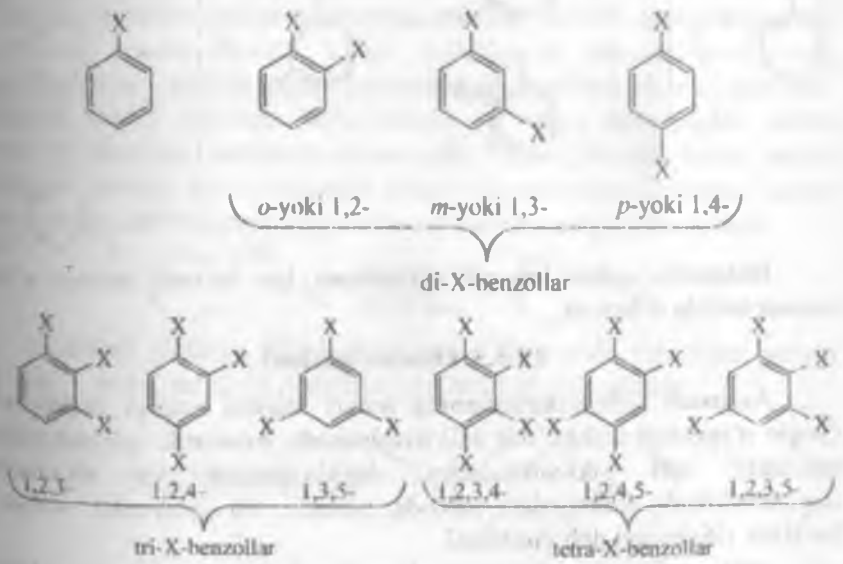
2-fenil-2-buten

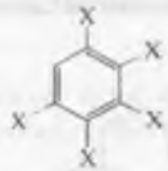
Bir valentli radikallarga ***arillar***, ikki valentli aromatik radikallar esa ***arilenlar*** deyiladi:



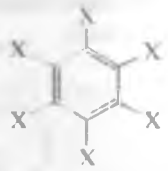
25.3.2. Izomeriyasi

Benzolning bir xil o'rinbosarlar (masalan X) tutgan bir, besh- va olti almashingan hosilalarining bittadan, ikki, uch va to'rt almashingan hosilalarining esa uchtadan izomeri bor:



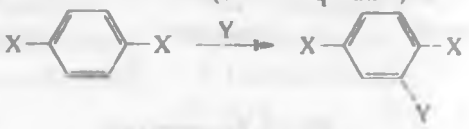


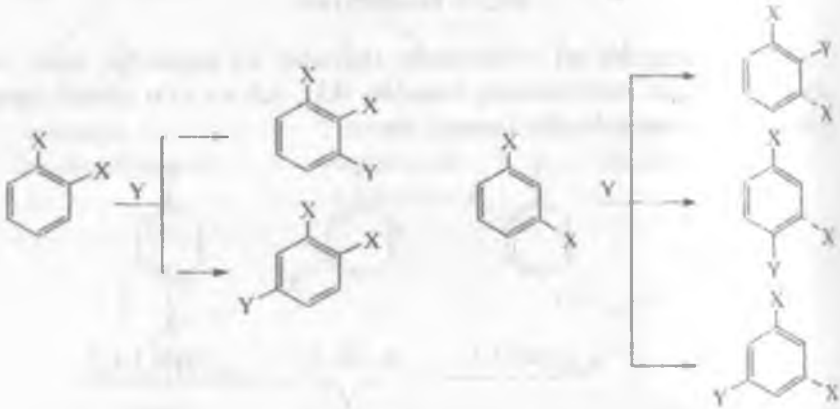
penta-X-benzol



geksa-X-benzol

Agar benzolning ikkita bir xil o'rinbosari bor hosilasi molekulasiga uchinchi (boshqa xil) o'rinbosar (masalan Y) kiritilsa o-izomerdan ikkita, ***m***-izomerdan uchta, ***p***-izomerdan esa bitta uch almashingan izomer hosil bo'ladi. (Kerner qoidasi):





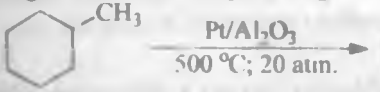
Halqasida uchta har xil o'rinbosari bor benzol hosilasi o'nta izomer holida uchraydi.

25.3.3. Olinish usullari

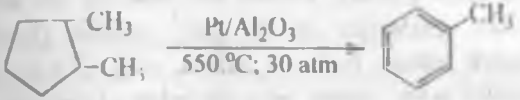
Aromatik uglevodorodlarning asosiy manbai hozirgi vaqtda neft (yaqin o'tmishda toshko'mir edi) hisoblanadi. Aromatik uglevodorodlar sanoatda neft sikloalkanlarini degidrogenlash va alkanlarini degidrosikllash reaksiyalari asosida olinadi. Bu jarayonlar neftning katalitik riformingi deb yuritiladi.

Neft uglevodorodlarining benzin fraksiyasi bilan vodorod aralashmasi 450-550^{0}C harorat va 10-40 atm. bosimda Pt/Al_2O_3 ustidan o'tkazilganda quyidagi uch tip reaksiya borib, aromatik uglevodorodlar hosil bo'ladi.

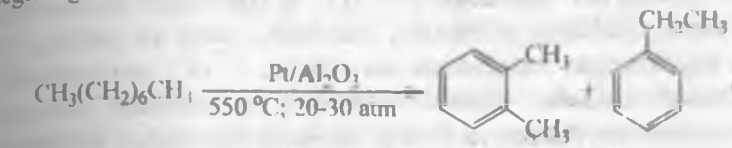
1) siklogeksan va uning gomologlarini degidrogenlanishi:



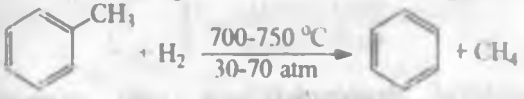
2) siklopentan gomologlarining degidroizomerlanishi:



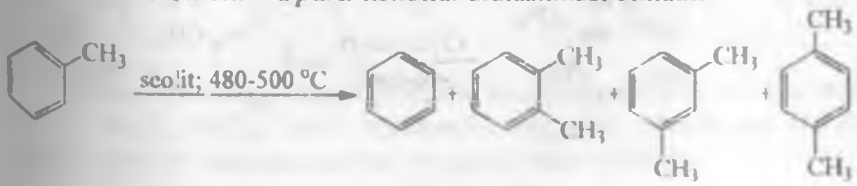
3) olti va undan ko'p uglerod atomi bor alkanlarning degidrogenlanishi:



Yuqori haroratda olib boriladigan katalitik riformingda aromatik uglevodorodlar bilan bir qatorda hosil bo'ladigan koks katalizatorni zaharlaydi. Shuning uchun katalitik riforming vodorod bosimi ostida olib boriladi. Neft xomashyosida arenlar 10-15% dan oshmaydi. Katalitik riforming natijasida ularning miqdori 50-65% gacha ko'payadi. Individual arenlar (benzol, toluol, ksilollar va hokazolar) riforming mahsulotlarini rektifikatsion kolonnalarda haydash bilan ajratiladi. Hozirgi vaqtda sanoatda 90% benzol va uning gomologlari neftni katalitik riformingi natijasida olinmoqda. Bugungi kunda toluol sanoat talabiga nisbatan ko'p miqdorda ishlab chiqarilmoqda. Shuning uchun uning muayyan miqdorini degidrodemetillab benzolga aylantiriladi:



Kislotali tabiatga ega katalizatorlar ishtirokida toluoldan benzol hamda *orto-*, *meta-* va *para*-ksilollar aralashmasi olinadi:



o-, *m-* va *p*-ksilollar haydash bilan ajratiladi.

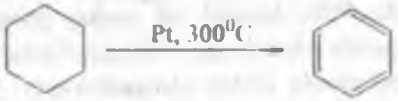
Keyingi o'ttiz yilda toshko'mirdan aromatik uglevodorodlarni olish keskin (10-20%gacha) qisqardi. Shunga qaramay toshko'mirni

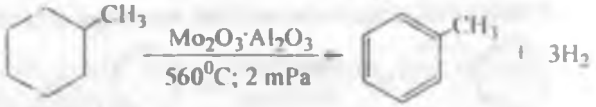
kokslash aromatik uglevodorodlarning muhim manbai bo'lib qolmoqda. Ayrim aromatik uglevodorodlar sanoatda faqatgina shu yo'l bilan olinadi.

Toshko'mirni koks pechlarida havoni kiritmasdan 1000-1200°Cda qizdirganda koks, koks gazlari, toshko'mir smolasi va ammiakli suv hosil bo'ladi. Koks gazlarida 30-40 g/m³ arenlar (benzol, toluol, ksilollar), shuningdek metan, vodorod, etilen, azot, CO va CO_2 bo'ladi. Hozirgi kunda toshko'mirni quruq haydash bilan olinadigan benzolning qariyb 90 foizi koks gazlaridan, qolgani esa toshko'mir smolasidan ajratiladi. Toshko'mir smolasini 80-170°C da fraksiyalab haydash bilan benzol, toluol, ksilollar, etilbenzol, mezitilen, stirol va piridin, 170-250°Cda haydaladigan fraksiyadan esa naftalin, 1- va 2-metilnaftalinlar, bifenil, fenol krezollar olinadi. 270-360°Cda antratsen, fenantren, tetratsen, atsenaften, fluoren va boshqa aromatik birikmalar, shuningdek, geterosiklik birikmalar (indol, xinolin, izoxinolin) haydaladi. Qoldig'ini vakuumda haydash bilan xrizen, piren, akridin, karbazol va boshqa polisiklik birikmalar ajratib olinadi. Toshko'mir smolasida 500 ga yaqin birikma borligi aniqlangan, lekin ularning soni 10 mingga yetadi deb taxmin qilinadi.

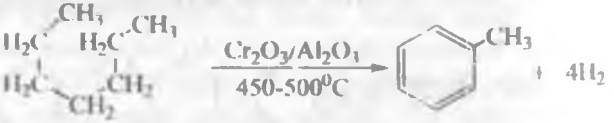
Sintetik usullar

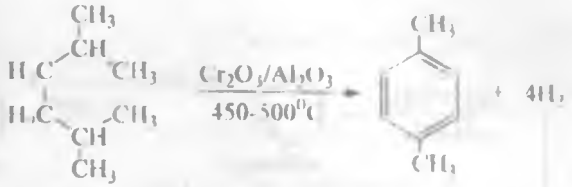
1. Gidroaromatik uglevodorodlarni katalitik degidrogenlash:





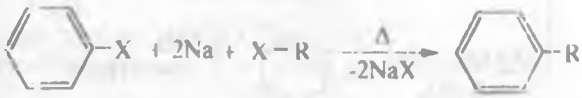
2. Alkanlarni degidrotsikllash yoki aromatlash (R. L. Moldavskiy, B.A. Kazanskiy, B. A. Plate):





3. Vyurs-Fittig reaksiyasi (1863-yil).

Galogenbenzol va galogenalkanlarga natriyni ta'sir ettirib, alkilbenzollar olinadi:

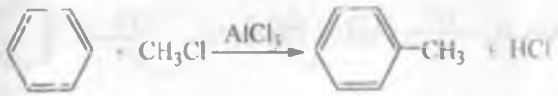


Bu reaksiyada qo'shimcha mahsulotlar sifatida bifenil va alkanlar hosil bo'ladi, lekin ularni alkilarenlardan oson ajratish mumkin.

4. Vyurs-Grinyar reaksiyasi. Fenilmagniygalogenidlarga galogenalkanlar-ni ta'sir ettirganda benzol gomologlari hosil bo'ladi:

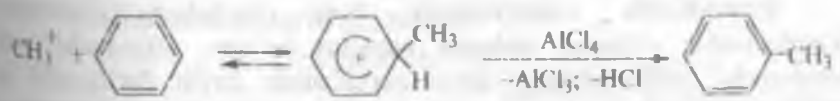


5. Fridel-Krafts reaksiyasi (1877-yil). Arenlar alyuminiy xlorid ishtirokida galogenalkanlar bilan alkillash reaksiyasiga kirishadi:

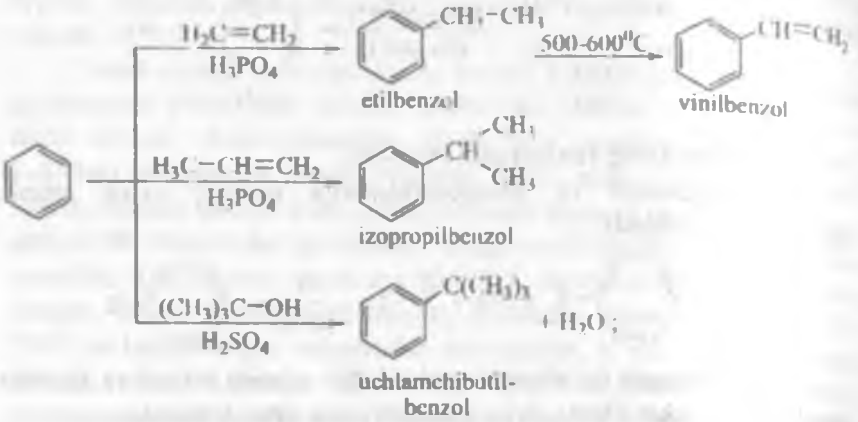


Bu S_E reaksiyada CH_3^+ elektrofil reagentdir.

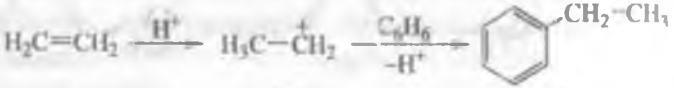


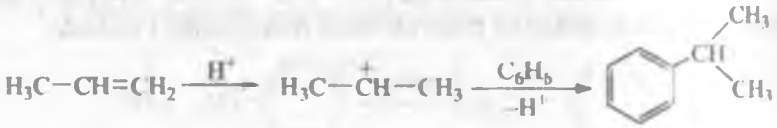


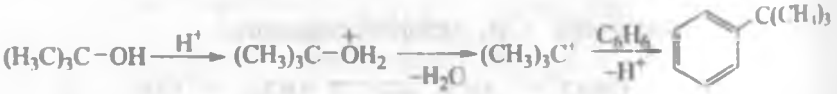
Fridel-Krafts bo'yicha alkillashda katalizator sifatida $AlCl_3$ o'rnida $AlBr_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$ alkillovchi reagentlar sifatida esa H_3PO_4, H_2SO_4 yoki HF ishtirokida alken va spirtlar ham ishlatiladi.



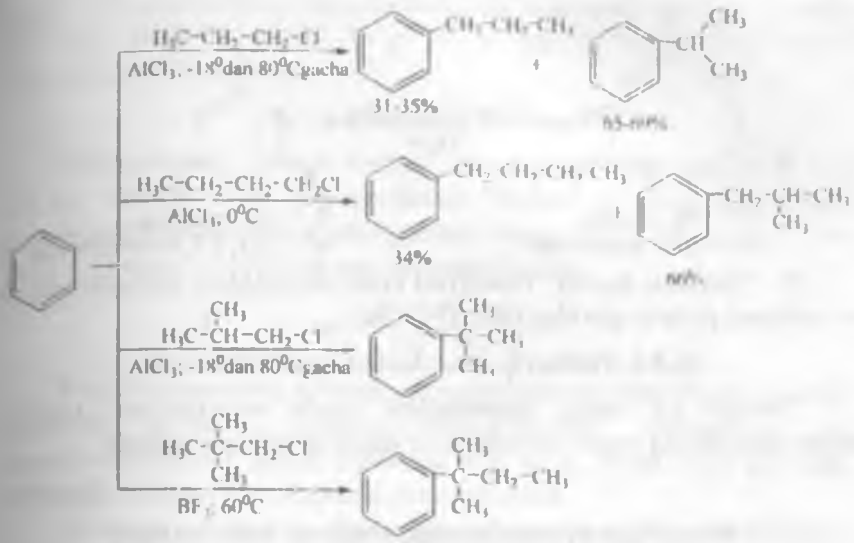
Bu reaksiyalarda ham alken va spirtga kislota protonining birikishidan hosil bo'ladigan karbkation, aromatik halqaga hujum qiladi:



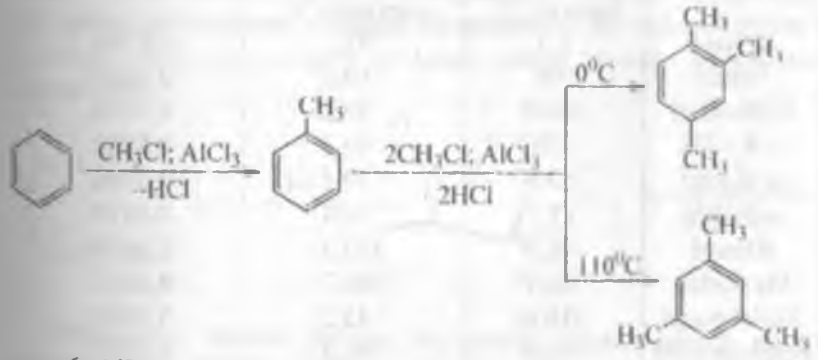




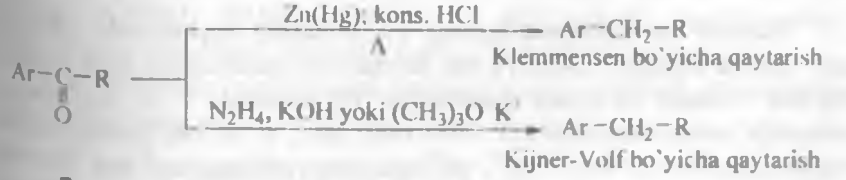
Fridel-Krafts reaksiyalarida hosil bo'ladigan birlamchi karbkationlar o'zlariga nisbatan barqaror bo'lgan ikkilamchi yoki uchlamchi karbkationlarga qayta guruhlanadi, keyin ikkilamchi va uchlamchi karbkationlar aromatik halqani alkillaydi. Buni quyidagi reaksiyalar mahsulotlarining unumidan bilsa bo'ladi:



Benzol toluol va ksilollarga nisbatan qiyin alkillanadi. Alkillash reaksiyalarida ko'pincha di va trialkilbenzollar ham hosil bo'ladi:



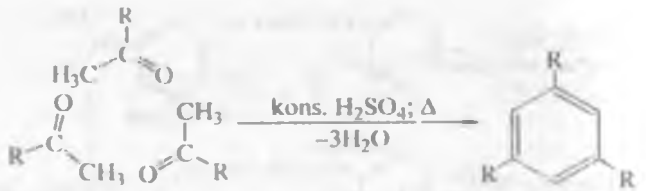
6. Alkilarilketonlarni qaytarish:



7. Aromatik kislotalar tuzlaridan olish:

$$C_6H_5-COONa + NaOH \xrightarrow{\Delta} C_6H_6 + Na_2CO_3$$

8. $R-CO-CH_3$ tipidagi ketonlardan sintez qilish:



R = CH_3 atseton, R = C_6H_5 atsetofenon

R = CH_3 mezitilen, R = C_6H_5 1,3,5-trifenilbenzol

9. "Qaytmas kataliz" reaksiyasi bilan siklogeksen, siklogeksadiyen va ularning gomologlaridan olish (513-bet).

25.3.4. Fizikaviy xossalari va spektral tavsifi

Benzol va uning gomologlari suvda erimaydigan, organik erituvchilarda esa yaxshi eriydigan, o'ziga xos hidli suyuqlikdir.

25-jadval

Benzol qatori arenlarining fizikaviy doimiyliklari

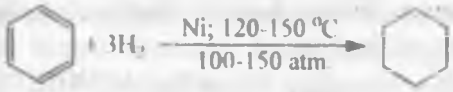
Nomi	Suyuqlanish harorati, ^0C	Qaynash harorati, ^0C	d_4^{20}
Benzol	5,5	80,1	0,8790
Toluol	-95	110,6	0,8669
Etilbenzol	-94,9	136,2	0,8670
o-Ksilol	-29	144,4	0,8802
m-Ksilol	-53,6	139,1	0,8641
p-Ksilol	13,2	138,4	0,8610
Kumol	-96,9	152,4	0,8618
Mezitelen	-52,7	164,7	0,8651
Vinilbenzol	-30,6	145,2	0,9090
Fenilatsetilen	-44,8	142,4	0,9295

Benzol va alkilbenzollarning ultrabinafsha spektrlarida 170-210 nm sohada intensiv, 240-270 nm sohada esa intensivligi kam yutilish bo'ladi. Benzol va uning gomologlar IQ spektrida C=C bog'larning aromatik valent tebranishlari 1500-1600 sm^{-1}, C–H bog'larning valent tebranishlari 3000-3050 sm^{-1}, deformatsion tebranishlari esa 700-900 sm^{-1} sohada kuzatiladi. PMR spektrlarida benzol halqasi protonlarining signallari kuchsiz maydonda (δ=6,5-8,5 m.h.) kuzatiladi. Benzol va uning gomologlari mass-spektrlarida molekulyar ion intensiv cho'qqi

beradi. Alkilbenzolning mass-spektrlarida maksimal cho'qqi tropiliy ioni $C_7H_7^+$ (m/b 77, 65, 53, 50 va 39) bo'lgan ionlarning fragmentlari ham xarakterli hisoblanadi.

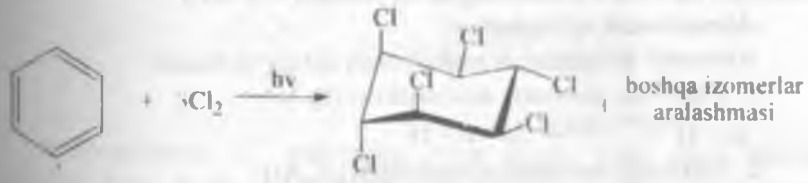
25.3.5. Kimyoviy xossalari

Gidrogenlash. Benzol halqasi alken qo'sh bog'i va alkin uch bog'iga nisbatan qiyin gidrogenlanadi. Benzol va uning hosilalarini siklogeksan hosilalarigacha gidroganlash Reney nikeli ishtirokida, 120-150^{0}C haroratda va 100-150 atm. bosimda boradi:



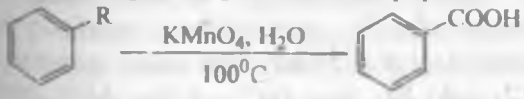
Benzol halqasining katalitik gidrogenlanishini birinchi va ikkinchi bosqichda to'xtatib, qisman gidrogenlangan siklogeksen va siklogeksadiyenlarni ajratib olishning iloji yo'q, chunki ular aromatik birikmaga nisbatan katta tezlikda gidrogenlanadi.

Xlorning birikishi. Benzolga xlorning radikal birikishidan geksaxlortsiklogeksan hosil bo'ladi. Bu birikmaning sakkizta fazoviy izomeri bo'lib, ulardan bittasi geksaxlorandir. Izomerlar aralashmasida 18% gacha geksaxloran (lindan, gammeksan) bo'ladi. U odam va hayvonlar uchun juda zaharli bo'lgani sababli, hozirgi kunda ishlab chiqarilmaydi:



Oksidlash. Benzol halqasi ko'pchilik oksidlovchilar ta'siriga chidamli, lekin alkilbenzollarning alkil guruhlari $Na_2Cr_2O_7+H_2SO_4$, CrO_3+CH_3COOH, $KMnO_4$, 20-40% li HNO_3 kabi oksidlovchilar ta'sirida oson oksidlanib, aromatik karbon kislotalarni hosil qiladi.

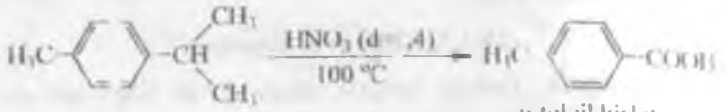
Alkilbenzollar yon zanjirini karboksilgacha oksidlash uchun kaliy permanganatning suvdagi eritmasi ko'p qo'llaniladi;



benzoy kislota (60-80%)

R=CH_3, C_2H_5, izo-C_3H_7, n-C_3H_7 va hokazo.

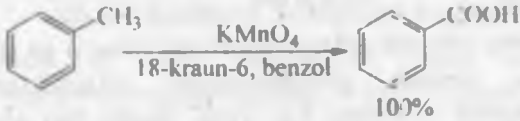
Suyultirilgan nitrat kislota alkilbenzollarning yon zanjirini tanlab oksidlaydi:



p-toluil kislota

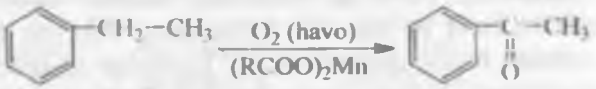
50%

Qattiq kaliy permanganatning benzolda 18-kraun-6-poliefir ishtirokida qisman erishidan hosil bo'ladigan eritmada alkilbenzollarni oksidlashda keng qo'llaniladi:



100%

Etilbenzol havo kislorodi va marganets tuzlari katalizatorligida oksidlansa atsetofenon hosil bo'ladi:



Benzol halqasini oksidlash uchun qattiq sharoit talab qilinadi. Masalan, benzolni V_2O_5 katalizatorligida havo kislorodi bilan yuqori haroratda oksidlab, malein angidridi olinadi(369-bet.).

Almashinish reaksiyalari.

Aromatik almashinish reaksiyalari uchga bo'linadi:

1. Elektrofil aromatik almashinish ($S_E Ar$):

$$Ar{-}H + E^+ \longrightarrow Ar{-}E + H^+$$

2. Nukleofil aromatik almashinish ($S_N Ar$):

$$Ar{-}H + Nu^- \longrightarrow Ar{-}Nu + :H^-$$

3. Radikal aromatik almashinish ($S_R Ar$):

$$Ar{-}H + R\cdot \longrightarrow Ar{-}R + H\cdot$$

Aromatik birikmalar uchun elektrofil almashinish reaksiyalari eng xarakterli bo'lib, ularning mexanizmlari va organik sintezda qo'llanilishi har tomonlama o'rganilgan. Elektrofil reagentlarni oddiylik uchun E^+ bilan belgilasak-da, ularda zaryadning bo'lishi shart emas. zaryadlanmagan elektrondefitsitli elektrofillar (masalan, SO_3, $Hg(OCOCH_3)_2$ va hokazo) ham bor. Elektrofillar shartli ravishda kuchli (nitroniy ioni NO_2^+, Cl_2 yoki Br_2 ning $FeCl_3$, $AlBr_3$, $AlCl_3$, $SbCl_5$ va boshqa Lyuis kislotalari bilan komplekslari, H_2OCl^+, H_2OBr^+, RSO_2^+

HSO_3^-, $H_2S_2O_7$); o'rtacha kuchdagi (alkilgalogenidlar yoki atsilgalogenidlarning Lyuis kislotalari bilan komplekslari $RCl{\cdot}AlCl_3$, $RCOCl{\cdot}AlCl_3$) va kuchsiz (diazoniy $Ar{-}N^+{\equiv}N$, iminiy $CH_2{=}^+NH_2$ va nitrozoniy NO^+ kationlari, CO_2) elektrofillarga bo'linadi.

Kuchli elektrofillar halqasida elektrodonor o'rinbosari bor benzol hosilalari bilan ham, shuningdek, elektronakseptor o'rinbosarlarni tutgan benzol qatori birikmalari bilan ham reaksiyaga kirisha oladi. O'rtacha kuchdagi elektrofillar halqasida elektrondonor (faollashtiruvchi) o'rinbosar va halqa faolligini bir muncha kamaytiradigan galogen atomlarini tutgan benzol hosilalari bilan reaksiyaga kirishadi, lekin $-NO_2$, $-SO_3H$, $-C^{\prime}OR$, $-CN$ kabi kuchli elektronakseptor o'rinbosarlarni tutgan benzol hosilalari bilan reaksiyaga kirishmaydi. Kuchsiz elektrofillar esa faqat juda kuchli elektrondonor o'rinbosarlar ($-OH$, $-OR$, $-NH_2$, $-NR_2$, $-O^-$ va hokazo)ni tutgan benzol hosilalari bilangina reaksiyaga kirisha oladi.

25.3.6. Elektrofil aromatik almashinish mexanizmi

Aromatik qatorda elektrofil almashinish reaksiyalari (S_EAr) bir necha bosqichda boradi. Dastlab, elektrofil reagent aromatik birikmaning delokallashgan π-orbitallari bilan o'zaro ta'sirlashib π-kompleksni hosil qiladi:



π-kompleks

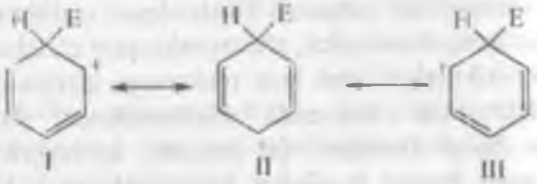
π-Kompleksda E^+ yadroning biror atomi bilan ham haqiqiy kimyoviy bog' hosil qilmaydi. E^+ ni yadrodagi oltita elektronning umumiy manfiy zaryadi tortib turadi. π-Kompleks ma'lum miqdor energiyani yutib, σ-kompleksga o'tadi:



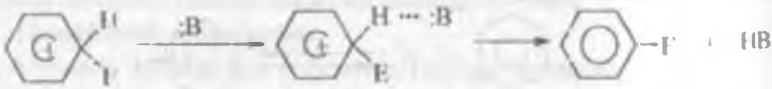
σ-kompleks

σ-Kompleksda E^+ bilan yadroning bitta uglerod atomi o'rtasida haqiqiy C–E kovalent bog'i vujudga keladi. Bu bog' aromatik yadrodagi oltita umumiy elektronning bir jufti hisobidan hosil bo'ladi va buning natijasida aromatik holat (umumiy 6π-elektronli tizim) buziladi. σ-Kompleksda musbat zaryad beshta uglerod atomida delokallashgan,

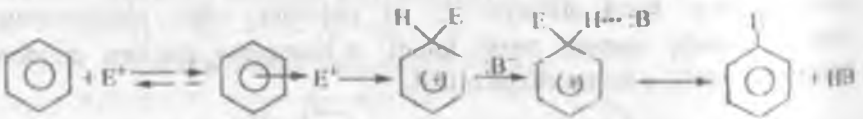
oltinchi uglerod atomi esa sp^3-gibridlangan holatda bo'lib, tutashishda ishtirok qilmaydi. σ-Kompleksda elektronlar zichligining taqsimlanishini quyidagi uchta rezonans struktura bilan ham tasvirlash mumkin:



I, II va III strukturalar bir-biridan qo'sh bog'larning va musbat zaryadning holati bilangina farq qiladi. Musbat zaryad bitta uglerod atomida lokallashgan emas, balki butun molekulada taqsimlangan (I ga nisbatan *orto-* va *para-* holatlarda ko'proq) bo'ladi. Musbat zaryadning rezonans tufayli butun molekulada taqsimlanganligi σ-kompleksning lokallashgan musbat zaryadli ionga nisbatan barqaror bo'lishiga olib keladi. Navbatdagi bosqichda σ-kompleksdan uzoqlashayotgan proton bilan reaksiya muhitidagi anion-asos orasida oraliq holati hosil bo'ladi. Nihoyat oraliq holatidan proton ajralib chiqadi va aromatik birikma hosil bo'ladi:



Endi elektrofil almashinish jarayonini bitta sxema bilan tasvirlaymiz:



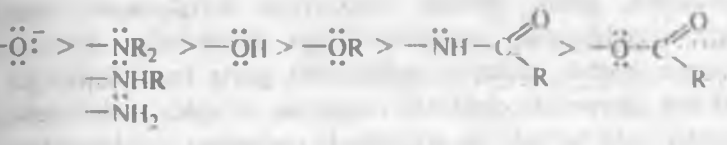
π-kompleks δ-kompleks oraliq holati (karbkation)

Benzol va alkilbenzollarning galogenlash, nitrolash, sulfolash, alkillash, atsillash reaksiyalari ham yuqoridagi mexanizm bo'yicha boradi. Ular bilan keyingi mavzularda tanishamiz.

25.3.7. Elektrofil almashinish reaksiyalari uchun yo'naltirish (orientatsiya) qoidalari

Benzol halqasiga o'rinbosar kiritilganda π-elektronlar bulutining simmetriyasi buziladi va elektronlar buluti o'rinbosar xarakteriga qarab ma'lum bir tomonga siljiydi. Benzol halqasi faolligini oshirish yoki kamaytirish va yangi elektrofil o'rinbosarni yo'naltirish ta'siriga ko'ra o'rinbosarlar uch guruhga bo'linadi.

1. Aromatik halqaning faolligini oshirib, *orto-* va *para-* holatlarga yo'naltiruvchi o'rinbosarlar (*orto*-va *para-* orientantlar) guruhiga quyidagilar kiradi:



> R (alkillar) > $-C_6H_5$ > $-CH_2COOH$

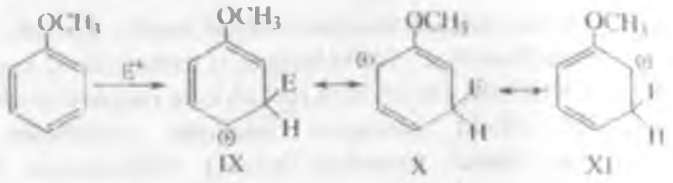
Aromatik halqani faollash ta'sirining kuchsizlanib borishi tartibida joylashtirilgan bu o'rinbosarlardan $-\ddot{O}:^-$, $-\ddot{N}R_2$, $-\ddot{N}HR$, $-\ddot{N}H_2$ va $-\ddot{O}H$ kuchli faollashtiradigan, $-\ddot{O}R$, $-NHCOR$, $-OCOR$ o'rtacha faollashtiradigan, R (alkillar), C_6H_5 (arillar) va CH_2COOH esa kuchsiz faollashtiradigan o'rinbosarlardir. Bu o'rinbosarlar aromatik yadroning barcha holatlarini (ayniqsa *orto-* va *para-* holatlarini) benzolning o'zidagiga nisbatan faollashtiradi va yangi elektrofil reagentni asosan *orto-* va *para*-holatlariga yo'naltiradi.

2. Aromatik halqaning faolligini kamaytirib, *orto-* va *para*-holatlarga yo'naltiruvchi o'rinbosarlar (*orto-* va *para*-orientantlar). Bu guruhga kiruvchi o'rinbosarlarni aromatik halqa faolligini kamaytirish ta'sirining kuchsizlanib borish tartibida quyidagicha joylashtirish mumkin:

$-\ddot{F}: > -\ddot{Cl}: > -\ddot{Br}: > -\ddot{I}:$

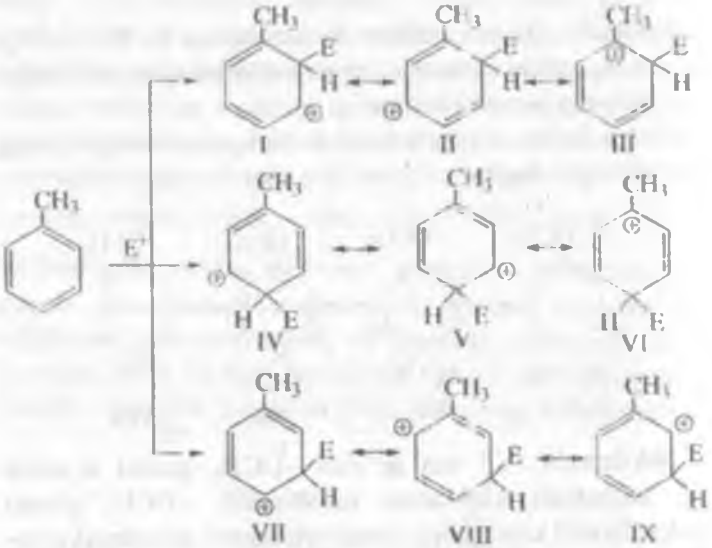
Bu o'rinbosarlar yadroning barcha holatlarini (ayniqsa *meta*-holati) faolligini benzol yadrosidagiga nisbatan kamaytiradi va elektrofil reagentni asosan *orto-* va *para*-holatlarga yo'naltiradi.

3. Aromatik halqa faolligini kamaytirib, *meta*-holatga yo'naltiruvchi o'rinbosarlar (*meta*-orientantlar). Halqa faolligini kamaytirish ta'sirining kuchsizlanib borishi tartibida bu guruh o'rinbosarlarini quyidagicha joylashtirish mumkin:



IX-XI formulalarda $-OCH_3$ guruhi bilan bevosita bog'langan uglerod atomi musbat zaryadlanmaganligi sababli, ularning birortasi ham barqaror emas. Aksincha, $-OCH_3$ guruhining -I-effekti ularni siklogeksadiyenil kationiga nisbatan beqaror qiladi. Aromatik halqada $-OCH_3$ o'rnida $-NR_2$, $-NH_2$, $-OH$ $-NH-CO-R$, $-O-CO-R$ kabi boshqa +M-effektni namoyon qiladigan o'rinbosar bo'lganda ham yuqoridagiga o'xshash holat kuzatiladi.

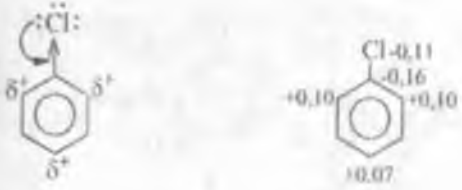
Toluolga elektrofil reagent hujum qilganda hosil bo'ladigan σ-komplekslar quyidagicha tuzilishga ega bo'lishi mumkin:



Orto- va *para*-almashinganda hosil bo'ladigan I, II, IV va V rezonans strukturalar ikkilamchi karbokationlar, III va VI esa metil guruhi bilan giperkonyugatsiya (σ,π-tutashish) hisobiga barqarorlashgan uchlamchi karbkationlardir. Bundan tashqari I va VI rezonans strukturalarini metil guruhining +I-effekti ham barqaror qiladi. *Meta*-almashinganda hosil bo'ladigan VII-IX rezonans strukturalarning

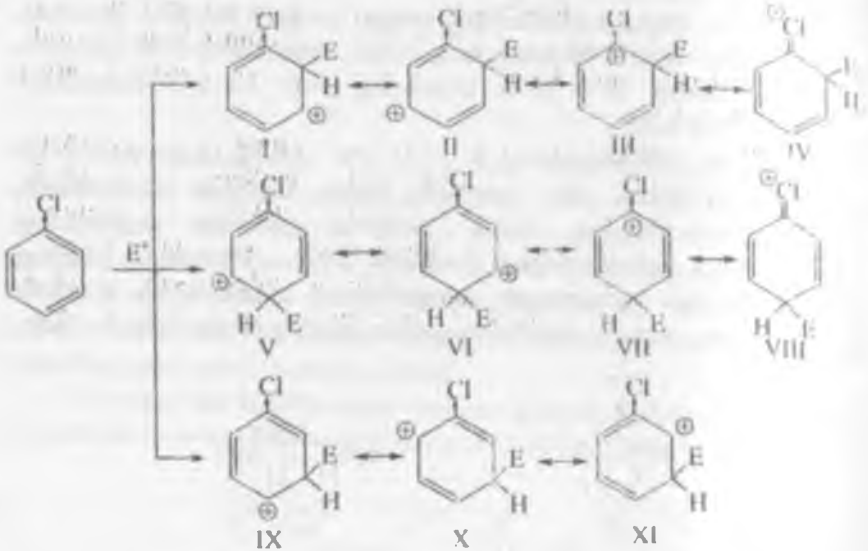
uchalasi ham ikkilamchi karbkationlar bo'lib, ularm metil guruhining +I-effekti *orto-* va *para*-holatlaridagi singari unchalik barqaror qilmaydi. Shuning uchun ham toluolning *meta*-holati almashinish reaksiyalarida benzolga nisbatan faol, lekin toluolning *orto-* va *para*-holatlariga nisbatan faolligi kam.

II-guruh o'rinbosarlari (–F, –Cl, –Br, –I)ning elektromanfiyligi katta bo'lganligidan, ular aromatik yadro faolligini kamaytiradi. Galogen benzollarning statik holatida elektron zichligining taqsimlanishiga galogenlarning –I-effekti ta'sir ko'rsatadi. Shuning uchun reaksiyaga kirishmagan galogenbenzol molekulasida aromatik halqaning *orto-* va *para*-holatlarida qisman musbat zaryad hosil bo'ladi:



-I > +M

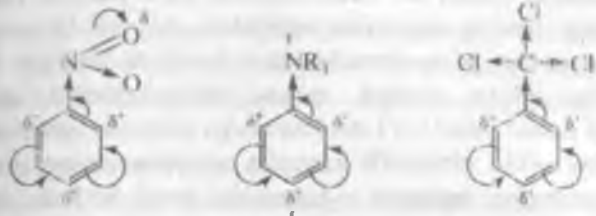
Demak, reaksiyaga kirishmagan xlorbenzol molekulasida elektron zichligining taqsimlanishi *orto-* va *para*-elektrofil almashinish uchun qulay emas. Lekin reaksiya vaqtida xlorning +M (p,π-tutashish)-effekti hal qiluvchi ahamiyatga ega bo'ladi. Tutashish tufayli galogenning umumlashmagan elektron jufti σ- kompleks (+)-zaryadning delokallanishida ishtirok etadi. Xlorbenzolning *orto-* va *para-* va *meta*-holatlariga elektrofil reagentlar hujum qilganda hosil bo'ladigan σ-komplekslarning rezonans strukturalarini taqqoslaylik:



I-III va V-VI strukturalar benzolga E^+ hujum qilganda hosil bo'ladigan σ-kompleksga nisbatan beqaror, chunki ularda $C^{\delta+}$–$Cl^{\delta+}$ bog'i dipolining musbat qutbi bilan karbkation markazi orasida elektrostatik ta'sirlashuv bor. III va VI strukturalarda musbat zaryad xlor bilan bog'langan uglerod atomida lokallashgan... Xlor bu atomdan elektronlarni kuchli tortganligi sababli bu strukturalar ayniqsa beqarordir. IV va VIII strukturalar α-xloralmashingan kation tuzilishiga ega bo'lib, xlor atomidagi musbat zaryad tufayli barqarorlashgan. Shuning uchun ham bu strukturalarning *orto*- va *para*-almashinishida hosil bo'ladigan σ-komplekslarning real strukturasiga qo'shadigan hissasi katta. X va XI strukturalar esa eng beqarordir, chunki ularda $C^{\delta+}$–$Cl^{\delta+}$ dipolning musbat qutbi bilan karbkation markazi orasida kuchli elektrostatik ta'sirlashuv mavjud.

Shunday qilib, elektrofil reagent xlorbenzolning *meta*-holatiga hujum qilganda beqaror σ-kompleks, *orto*- va *para*-holatlariga hujum qilganda esa unga unga nisbatan barqaror δ-kompleks hosil bo'ladi. Shuning uchun galogenlar benzol halqasi faolligini kamaytirsa ham, elektrofil reagentlarni *orto*- va *para*-holatlarga yo'naltiradi.

III guruh o'rinbosarlarining aromatik yadro bilan ta'sirlashuvi +I va –M- effektlar hisobiga amalga oshadi:

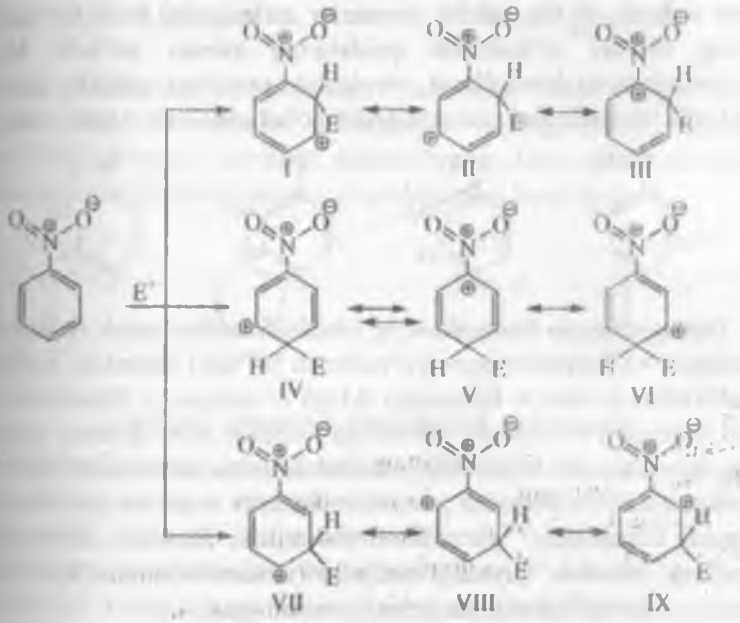


I; -M (π, π-)

-I
trialkil-
fenilammoniy

-I
trixlormetil-
benzol

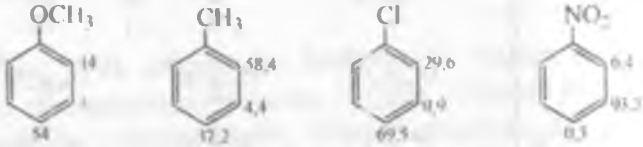
Nitrobenzol molekulasiga elektrofil reagent hujum qilganda hosil bo'ladigan σ-komplekslarning tuzilishini ko'rib chiqamiz va ularning barqarorligini taqqoslaymiz:



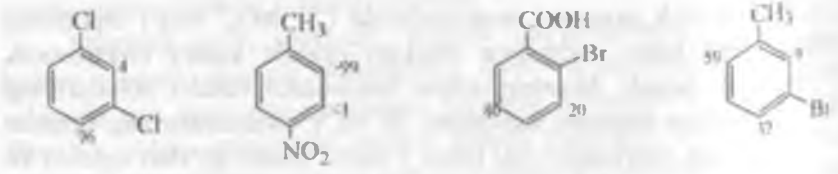
Barcha I-IX rezonans strukturalarida $C^{\delta+}$–$NO_2^{\delta-}$ bog'i dipolining musbat qutbi bilan karbkation markazi orasida kuchli elektrostatik itarilish ro'y beradi. Shuning uchun nitrobenzol barcha holatlarining faolligi benzolga nisbatan kamaygan. III va V strukturalar eng beqaror bo'lib, ularning mavjudligi real emas. Chunki ularda qo'shni uglerod va azot atomlari musbat zaryadlangan. Demak, *orto-* va *para-* almashinishda faqat ikkitadan (I, II va IV, VI) strukturalar mavjud

bo'lishi mumkin. Lekin bu strukturalarda ham musbat zaryad ikkita uglerod atomi orasida taqsimlanganligidan ular VII-IX strukturalarga nisbatan beqarordir. *Meta*-almashinishda hosil bo'ladigan VIII va IX strukturalarda ikkita musbat zaryad bitta uglerod atomi bilan ajratilganligi uchun bular I-VI strukturalarga nisbatan barqarordir.

Shunday qilib, elektrofil zarracha nitrobenzolning *meta*-holatiga hujum qilgandagina barqaror σ-kompleks hosil bo'ladi. σ-Kompleks qanchalik barqaror bo'lsa, u shunchalik oson hosil bo'lishini oldingi mavzulardan bilasiz. Shuning uchun ham nitrobenzolga elektrofil reagentlar ta'sir ettirilganda asosan uning *meta*-almashingan izomerlari hosil bo'ladi. Elektrofil almashinish reaksiyalari uchun yo'naltirish qoidalari nisbiy xarakterga ega bo'lib, faqatgina reaksiyaning asosiy yo'nalishini ko'rsatadi, xolos. Odatda, almashinish reaksiyalarida hosil bo'lish imkoniyati bor barcha izomerlar aralashmasi hosil bo'ladi, lekin ularning nisbati yo'naltirish qoidalariga asosan bo'ladi. Masalan, monoalmashingan benzollarni nitrolashda quyidagi natijalar (izomerlar unumi foiz hisobida halqaning tegishli holatlarida keltirilgan) olingan



Dialmashingan benzollarning elektrofil almashinish reaksiyalarida kelishilgan va kelishilmagan yo'naltirish bo'lishi mumkin. Kelishilgan yo'naltirishda aromatik halqadagi ikkala o'rinbosar uchinchisini asosan bir xil holatga yo'naltiradi. Bir-biriga nisbatan *meta*-holatda joylashgan ikkita *orto*- va *para*-oriyentant yoki ikkita *meta*-oriyentant, shuningdek, bir-biriga nisbatan *orto*- va *para*-holatda bitta *orto*- va *para*-oriyentant bo'lganda kelishilgan yo'naltirish kuzatiladi. Masalan, dialmashingan benzollarni nitrolab, quyidagi natijalar (izomerlar unumi foiz hisobida halqaning tegishli holatlarida keltirilgan) olingan:



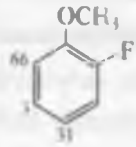
Aromatik halqadagi ikkita o'rinbosarning yo'naltirish ta'siri turlicha bo'lganda, ularni uch sinfga bo'lish maqsadga muvofiqdir:

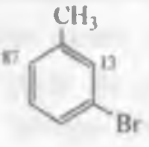
1) kuchli faollashtiradigan *orto*- va *para*-oriyentantlar (NR_2, NHR, NH_2; OH; OR);

2) alkil guruhlari va galogenlar;

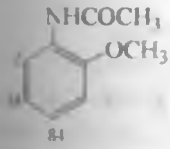
3) halqa faolligini kamaytiradigan *meta*-orientantlar.

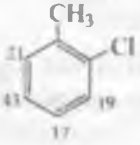
Ikkita o'rinbosar turli sinflarga mansub bo'lganda, doimo *orto*- va *para*-oriyentantning yo'naltirish effekti *meta*-oriyentantga nisbatan katta bo'ladi. Masalan, nitrolashda:

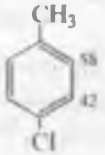


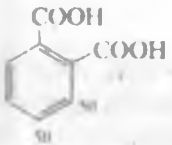


Kelishilmagan yo'naltirishda yadrodagi bitta sinfga mansub bo'lgan ikkita o'rinbosar uchinchisini boshqa-boshqa holatlarga yo'naltiradi. Masalan, quyidagi dialmashingan benzollarni nitrolaganda izomer mahsulotlarining murakkab aralashmasi hosil bo'ladi:







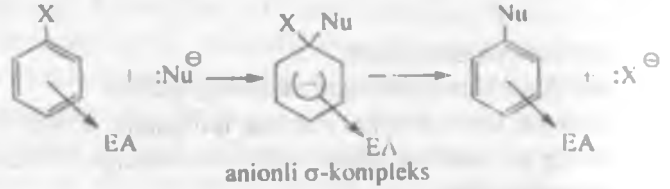


Nukleofil aromatik almashinish reaksiyalari

Nukleofil almashinish aromatik uglevodorodlar uchun xarakterli emas. Almashinmagan benzol nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishmaydi. Benzol halqasida elektron zichligini oshiruvchi elektrodonor o'rinbosarlar bo'lsa, nukleofil almashinish yanada qiyinlashadi. Halqasida π-elektronlarni tortib, zichlikni kamaytiradigan elektronakseptor o'rinbosarlarni tutgan aromatik birikmalargina nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishadi. Aromatik substratning tabiatiga qarab nukleofil almashinish turli mexanizmlarda borishi mumkin.

Nukleofil reagentning birikishini osonlashtiruvchi bitta, ikkita yoki uchta kuchli elektronoakseptor o'rinbosari (EA) bor birikmalar ***birikish–ajralish bimolekulyar mexanizmida*** reaksiyaga kirishadi. Anionli σ-kompleks (Meyzengeymer kompleksi)ning hosil bo'lish bosqichi orqali

boradigan bu jarayon faollashtirilgan aromatik nukleofil almashinish reaksiyalari deb yuritiladi va S_NAr bilan belgilanadi (Bannet, 1958-yil)



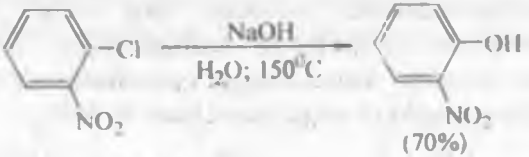
anionli σ-kompleks

Bunda X – ajralib chiquvchi (nukleofug) guruh

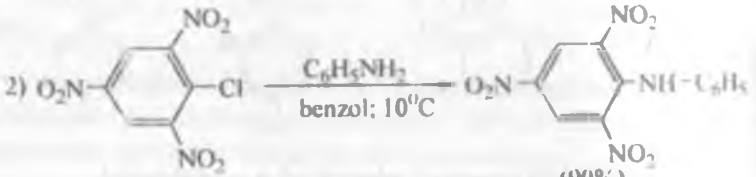
EA = $-\overset{+}{N}\equiv N$, $-NO_2$, $-NO$, $-CN$, $-RSO_2$ va hokazo

:Nu = $\bar{O}H$, $\bar{O}R$, $\bar{S}R$, RNH_2, R_2NH, NH_2NH_2 va boshqalar

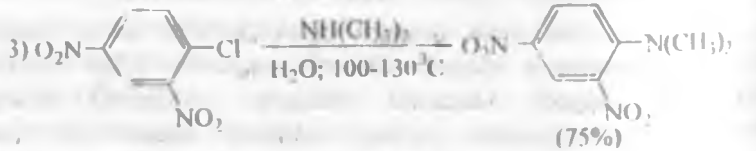
Turli nukleofil agentlar ta'sirida boradigan S_NAr reaksiyalariga misollar keltiramiz:

1) 

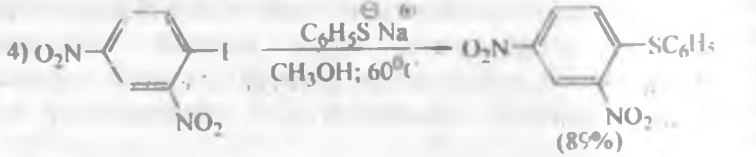
(70%)

2) 

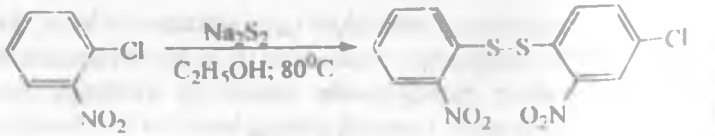
(90%)

3) 

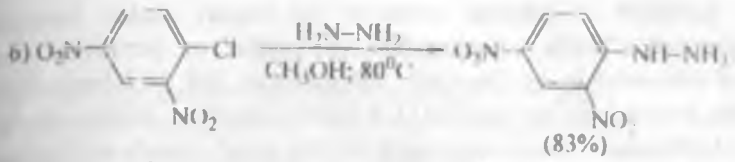
(75%)

4) 

(89%)

5) 

(58-66%)



Kuchli elektronoakseptor o'rinbosari yo'q (faollashmagan) aromatik birikmalar kuchli nukleofillar bilan ajralish-birikish (arin) mexanizmida reaksiyaga kirishadi (aril-galogenidlarning kimyoviy xossalariga qarang).

Aromatik yadroda radikal almashinish

Bu reaksiyalar quyidagi mexanizm bilan boradi:



radikalli σ-kompleks

Radikalli σ-komplekslar beqaror bo'lib, ularni sof holda ajratib olishning iloji yo'q.

Muhim vakillari

Benzol – o'ziga xos hidli, suvda deyarli erimaydigan, rangsiz suyuqlik bo'lib, toshko'mirni quruq haydash va neftni qayta ishlash bilan olinadi. U etilbenzol, stirol, izopropilbenzol, xlorbenzol, nitrobenzol, sulfobenzol, siklogeksan, malein angidridi, feniletil spirti va boshqa birikmalarni olishda, shuningdek erituvchi sifatida keng qo'llaniladi.

Toluol – suvdan yengil rangsiz suyuqlik bo'lib, toshko'mirni quruq haydash va geptanni degidrotsikllash bilan olinadi. U benzoy kislota, benzaldegid, benzil xloridi, nitrotoluollar olishda, portlovchi moddalar, bo'yoqlar, sintetik yuvish vositalari, dorivor moddalar, kaprolaktam ishlab chiqarishda, shuningdek erituvchi sifatida qo'llaniladi.

Ksilollar. Toshko'mirni quruq haydash va oktanlarni degidrotsikllash bilan *o*-, *m*- va *p*-ksilollar aralashmasi olinadi. Izomerlar aralashmasini past haroratda kristallash, keyin fraksiyalab haydash bilan sof ksilollarga ajratiladi.

Ksilollar aralashmasi erituvchi va yuqori oktanli benzinlarning komponenti sifatida, nitroksilollar, bo'yoqlar va portlovchi moddalar ishlab chiqarishda qo'llaniladi. *o*-Ksiloldan ftal (1,2-benzoldikarbon) kislota, *p*-ksiloldan esa tereftal (1,4-benzoldikarbon) kislota olinadi.

Etilbenzol – rangsiz suyuqlik bo'lib, stirol olishda qo'llaniladi.

Izopropilbenzol (kumol) – rangsiz suyuqlik bo'lib, benzolni propen bilan alkillab olinadi. Kumolni oksidlab fenol va atseton olinadi.

Stirol (vinilbenzol) – suvda erimaydigan, xushbo'y, rangsiz suyuqlik bo'lib, etilbenzolni katalizator ishtirokida degidrogenlab olinadi. U polistirol va butadiyenstirolli kauchuk olishda ishlatiladi.

Asosiy atamalar

Aren – aromatik uglevodorod.

Aromatiklik – aromatik birikmalar uchun xarakterli bo'lgan yuqori barqarorlik hamda o'ziga xos fizikaviy va kimyoviy xossalar.

Faollashtiruvchi guruh – elektrofil almashinish reaksiyalarida benzol (yoki boshqa aren) halqasining reaksiyaga kirishish qobiliyatini almashinmagan benzol (aren)dagiga nisbatan oshiradigan o'rinbosar.

***meta*-Izomer** – molekulasida ikkita o'rinbosar 1- va 3-holatlarda joylashgan dialmashingan benzol.

***orto*-Izomer** – molekulasida ikkita o'rinbosar 1- va 2-holatlarda joylashgan dialmashingan benzol.

***para*-Izomer** – molekulasida ikkita o'rinbosar 1- va 4-holatlarda joylashgan dialmashingan benzol.

π-Kompleks – elektrofil aromatik almashinish reaksiyalari jarayonida hosil bo'ladigan, elektrofilni yadrodagi oltita elektronning umumiy manfiy zaryadi tortib turadigan, elektrofil bilan aren orasida haqiqiy kovalent bog'i yo'q oraliq birikma.

σ-Kompleks – elektrofil aromatik almashinish reaksiyalari jarayonida hosil bo'ladigan, elektrofil bilan aren orasida σ-bog'i bor oraliq birikma.

***meta*-Oriyentant** – elektrofil reagent hujumini benzol halqasining asosan meta-holatida yo'naltiruvchi o'rinbosar.

***orto*-, *para*-Oriyentant** – elektrofil reagent hujumini benzol halqasining asosan *orto*- va *para*-holatlariga yo'naltiruvchi o'rinbosar.

Savol va mashqlar

1. Quyidagi arenlarni tuzilish formulalarini yozing:
a) 1,2-dimetil-3-propilbenzol; b) 1-vinil-4-propilbenzol;
d) allilbenzol; e) *o*-butiltoluol; f) *p*-etilstirol

2. Quyidagi radikallarning tuzilish formulalarini yozing:
a) *p*-tollil; b) *o*-fenilen; d) mezitil; e) *o*-kumenil; f) 2-metil-5-propilfenil.

3. Butilpropilmetilbenzolning barcha izomerlari tuzilish formulalarini yozing va ularni nomlang.

4. a) toluol; b) *p*-ksilol; d) *o*-ksilol va etilbenzol qanday alkanlarning degidrotsiklanishidan hosil bo'ladi?

5. a) 1,3,5-trimetilbenzol; b) geksametilbenzol qanday alkinlarning siklotrimerlanishidan hosil bo'ladi? Bu reaksiyalar qanday sharoitda kechadi?

6. Vyurs-Fittig reaksiyasidan foydalanib, quyidagi arenlarni hosil qiling:
a) 1-izopropil-4-uchlamchibutilbenzol; b) 1-ikkilamchibutil-4-metilbenzol;
v) 1,4-dietilbenzol.

7. Quyidagi reaksiyalarni oxirigacha yetkazing va mahsulotlarni nomlang:

a) C_6H_6 + 1-xlorpropan $\xrightarrow[-18^0C\text{ dan }80^0C\text{ gacha}]{AlCl_3}$ ...

b) C_6H_6 + 1-xlorbutan $\xrightarrow[0^0C]{AlCl_3}$ ...

d) $C_6H_6 + 2H_3C{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2Cl \xrightarrow[-18^0C\text{ dan }80^0C\text{ gacha}]{AlCl_3}$ ...

e) C_6H_6 + neopentil spirti $\xrightarrow[60^0C]{BF_3}$ ...

8. Reaksiyalarni oxirigacha yetkazing:

a)  $+ CH_3Cl \xrightarrow[0^0C]{AlCl_3}$ ...

b)  $+ CH_3Cl \xrightarrow[80^0C]{AlCl_3}$ ...

d)  $+ CH_3COCl \xrightarrow[80^0C]{AlCl_3} \cdots$

9. $KMnO_4$ bilan oksidlaganda benzoy kislotani hosil qiladigan C_8H_6 tarkibli alkilbenzolning tuzilishini aniqlang.

10. Stirol bilan quyidagi reagentlar orasida boradigan reaksiyalar tenglamalarini yozing:

a) H_2, Ni, 20^0C, 2-3 atm b) H_2, Ni, 125^0C, 110 atm

d) H_2O_2, HCOOH e) $KMnO_4$, Δ.

11. Quyidagi reaksiyalarni oxirigacha yetkazing:

a) toluol + $KMnO_4$ + $H_2O \xrightarrow{\Delta} \cdots$

b) 1,3,5-trimetilbenzol $\xrightarrow[H_2O,\,\Delta]{KMnO_4} \cdots$

d) allilbenzol $\xrightarrow{HCl} \cdots$

e) fenilatsetilen $\xrightarrow{Cu(NH_3)_2OH} \cdots$

f) stirol $\xrightarrow[[CCl_4]]{Br_2} \cdots$

12. 15,6 g benzol $AlBr_3$ ishtirokida 64 g brom bilan reaksiyaga kiritildi. Agar brom to'liq sarflangan bo'lsa, qanday birikmalar hosil bo'ladi?

13. Etilbenzolni: a) xona haroratida katalizator (qaysi) ishtirokida xlorlaganda qanday moddalar hosil bo'ladi? b) katalizatorsiz qizdirish yoki yoritish bilan xlorlagandachi?

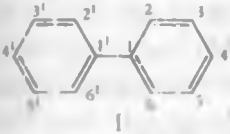
14. Quyidagi arenlar molekulalarida yon zanjirlar sonini va holatini qanday aniqlash mumkin? a) 1-butil-4-etilbenzol; b) *m*-ksilol. d) 1,3-dimetil-5-propilbenzol.

26-BOB. KONDENSIRLANMAGAN (TUTASHMAS) BENZOL HALQALI KO'P YADROLI AROMATIK BIRIKMALAR

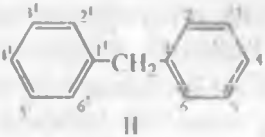
Molekulasida ikki va undan ortiq benzol halqasini tutgan birikmalarga *ko'p yadroli aromatik birikmalar* deyiladi.

Halqalarinmg bog'lanish xarakteriga qarab ular kondensirlanmagan (tutashmas) va kondensirlangan (tutash) benzol halqali ko'p yadroli aromatik birikmalarga bo'linadi.

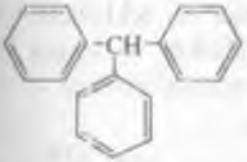
Difenil (I), difenilmetan (II), trifenilmetan (III), difeniletilen (IV) kabi uglevodorodlar hamda ularning hosilalari kondensirlanmagan benzol halqali ko'p yadroli aromatik birikmalardir:



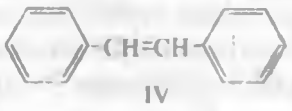
I



II



III



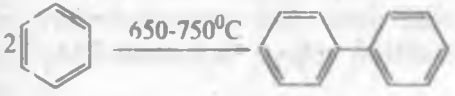
IV

Bulardan difenil va trifenilmetan bilan tanishamiz.

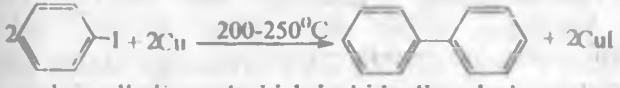
26.1. Difenil. Difenil hosilalarining atropoizomeriyasi

Difenil 71^0C da suyuqlanib, 254^0C da qaynaydigan o'ziga xos hidli, suvda erimaydigan rangsiz kristall modda. U quyidagi usullar bilan olinadi:

1. Benzolni piroliz qilib olish (Bertlo, 1867-yil):



2. Yodbenzolni mis kukuni ishtirokida qizdirish (Ulman reaksiyasi, 1903 yil).



3. Benzolni palladiy tuzlari ishtirokida dimerlash:

$$2C_6H_6 + PdX_2 \longrightarrow C_6H_5{-}C_6H_5 + Pd + 2HX$$

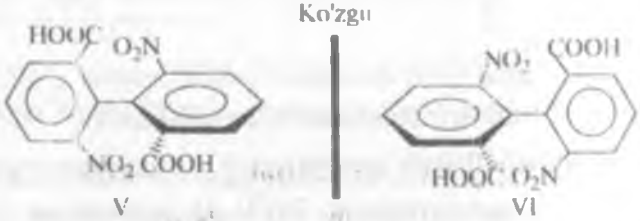
4. Fenildiazoniy tuzining ishqordagi eritmasiga benzolni ta'sir ettirish (Gomberg-Baxman reaksiyasi, 1924-yil):

$$[C_6H_5-N\equiv N]^+X^- \xrightarrow[NaX]{NaOH} C_6H_5-\ddot{N}=\ddot{N}-OH \xrightarrow[-N_2;\ -OH]{} C_6H_5^{\bullet} \xrightarrow{C_6H_6} C_6H_5-C_6H_5$$

Difenil molekulasi yassi tuzilishga ega bo'lib, ikkala halqa bir tekislikda joylashgan:



Difenil molekulasidagi ikkala halqa C–C (1-1') bog' atrofida erkin aylana oladi. Lekin 2, 2', 6 va 6' holatlarda hajmli o'rinbosarlari bor difenil hosilalarida, masalan 6,6'-dinitrodifenildikarbon-2,2' kislotada 1-1' bog' atrofida erkin aylanish imkoniyati yo'q. Chunki fazoviy to'siq tufayli bir halqadagi nitroguruh ikkinchi halqadagi nitroguruh yoki karboksil guruhi qarshisiga kela olmaydi. Boshqacha aytganda *o*- va *o'*-holatlaridagi nitro- va karboksil guruhlari 1-1' bog' atrofida erkin aylanishga xalaqit beradi. Natijada halqalar bir tekislikda emas, balki bir-biriga perpendikulyar tekisliklarda joylashib, molekula xiral bo'lib qoladi va ikkita enantiomer (V-VI) holida mavjud bo'ladi:



V VI

Oddiy bog' atrofida erkin aylanishning yo'qligidan kelib chiqadigan fazoviy izomeriyaning bu turiga atropoizomeriya (yunoncha *"tropos"* - aylanish, *a* - inkor) deyiladi.

Difenil qatorining optik faol atropoizomerlari molekulalaridagi o'ziga xos fazoviy sharoit tufayli barqarorlashgan aylanma izomer (konformer)lardir.

Atropoizomeriyaning namoyon bo'lishi difenil molekulasidagi *o*- va *o'*- o'rinbosarlarning o'lchamiga ham bog'liq. Van-der-vaals radiuslari yig'indisi 0,290 nm gacha bo'lgan *o*-holatlaridagi o'rinbosarlar 1-1' bog' atrofida erkin aylanishga xalaqit bera olmaydi. Natijada difenilning bunday hosilalari (VII) notekis tuzilishga ega bo'la olmaydi va atropoizomerlar holida uchramaydi:



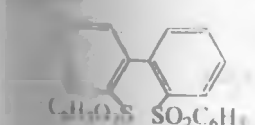
VII

VII birikmada ikkita *orto*-ftor atomlarining radiuslari yig'indisi 0,139·2=0,278 nm ga teng.

6,6[1]-dinitrodifenildikarbon-2,2[1] kislotada ikkita nitroguruh radiuslari yig'indisi 192·2=0,384 nm, ikkita karboksil guruhiniki 0,156·2=0,312 nm, nitro- va karboksil guruhlari radiuslari yig'indisi esa 0,192+0,156=0,348 nm ga teng. Shuning uchun ham bu birikma optik faol enantiomerlar (V va VI) holida mavjud bo'ladi. Turli atom va guruhlarning radiuslari quyida keltirilgan:

Atom yoki guruh	radius, nm	Atom yoki guruh	radius, nm
H	0,094	CH_3	0,173
F	0,139	Cl	0,189
OH	0,145	NO_2	0,192
COOH	0,156	Br	0,211
NH_2	0,156	I	0,220

Difenil qatorining optik faol atropoizomerlari *orto*-holatlarida to'rtta yoki uchta hajmli o'rinbosar saqlashi shart emas. Atropoizomeriyaning namoyon bo'lishi uchun (VIII va IX) ba'zan hatto bitta (X) juda katta hajmli *o*-o'rinbosar ham yetarli:



VIII

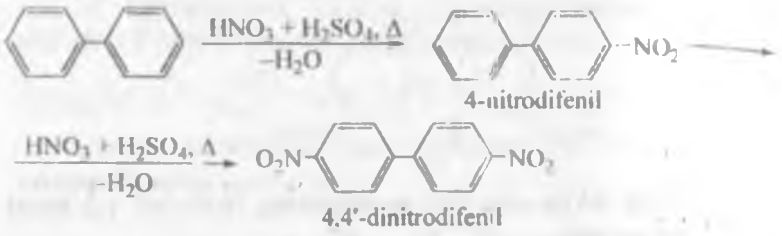


IX



X

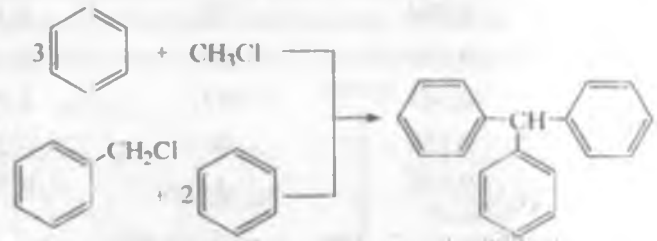
Difenil kimyoviy xossalari bilan benzolga o'xshaydi. U nitrolash, galogenlash va boshqa elektrofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi. Bu reaksiyalar asosan 4-va 4[1]-holatlarda boradi:



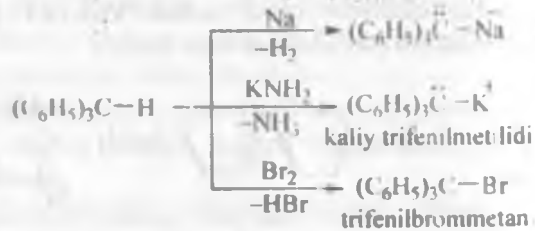
Difenil bilan difenil efirning aralashmasi (dauterm) kimyoviy reaktorlar va boshqa qurilmalarni isitishda yuqori haroratga chidamli issiq o'tkazuvchi sifatida, benzidin esa bo'yoqlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

26.2. Trifenilmetan

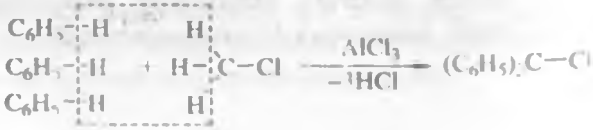
Trifenilmetan , 92,5°C da suyuqlanib, 360°C da qaynaydigan rangsiz kristall modda. U Fridel-Krafts reaksiyasi bilan benzol va xloroform yoki benzil xloridan olinadi:



Trifenilmetanning harakatchan vodorodi metallarga va galogenlarga oson almashinadi:



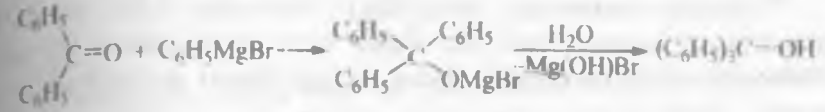
Benzol bilan tetraxlormetan Fridel-Krafts reaksiyasiga kiritilsa trifenilxlormetan hosil bo'ladi:



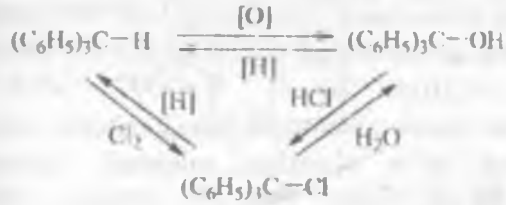
Trifenilxlormetan 113°C da suyuqlanadigan kristall modda bo'lib, suv ta'sirida trifenilkarbinolni hosil qiladi:

$$(C_6H_5)_3C{-}Cl + H_2O \longrightarrow (C_6H_5)_3C{-}OH + HCl$$

Trifenilkarbinol 162,5°C da suyuqlanadigan, rangsiz kristall modda. U quyidagicha olinadi.



Trifenilmetan, trifenilxlormetan va trifenilkarbinol bir-biriga oson o'tadi:



Bu reaksiyalar trifenilmetan guruhining H, OH va Cl bilan hosil qilgan bog'lari mustahkam emasligidan dalolat beradi

Barqaror trifenilmetil erkin radikallari va ionlari

Trifenilmetil guruhi bilan bog'langan atom va guruhlarning bunday harakatchanligiga sabab C–X (X=H, Cl, Br, OH va hokazo) bog'ining dissotsialanishidan hosil bo'ladigan trifenilmetil erkin radikali yoki ionining nisbatan barqarorligidir:

$$(C_6H_5)_3C{:}X \rightleftharpoons (C_6H_5)_3C^{\cdot} + X^{\cdot}$$

$$(C_6H_5)_3C{-}X \rightleftharpoons (C_6H_5)_3C^{+} + X^{-}$$

$$(C_6H_5)_3C{-}X \rightleftharpoons (C_6H_5)_3C^{-} + X^{+}$$

Markaziy uglerod atomidagi toq elektron (ionlarda zaryad)ning uchta benzol halqasi π-elektron tizimi bilan tutashish hosil qilib, delokallanishi bu erkin radikal va ionlarni barqaror bo'lishiga olib keladi:



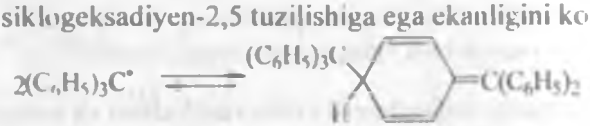
Trifenilxlormetanning benzoldagi eritmasiga CO_2 yoki N_2 atmosferasida kumush, rux yoki simob ta'sir ettirilganda sariq rangli trifenilmetil erkin radikali va uning rangsiz dimeri aralashmasi hosil bo'ladi:

$$2(C_6H_5)_3C{-}Cl + 2\,Ag \xrightarrow[-2\,AgCl]{80^0C} 2(C_6H_5)_3C^{\bullet} \rightleftharpoons \text{dimer}$$

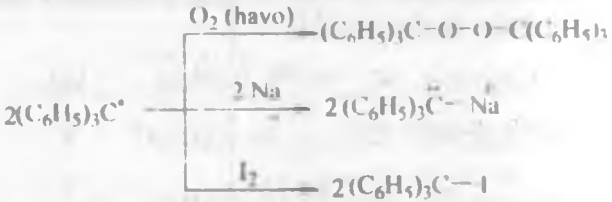
1900-yilda trifenilmetil radikalining hosil bo'lganligini isbotlagan Gomberg dimerni geksafeniletan tuzilishiga ega deb hisobladi:

$$2(C_6H_5)_3C^{\bullet} \rightleftharpoons (C_6H_5)_3C{-}C(C_6H_5)_3$$

Hozirgacha sintez qilinmagan geksafeniletan individual birikma sifatida mavjud bo'la olmasligi aniqlandi. Keyingi tadqiqotlar (Lankamp, 1968-yil, Gutri, 1969-yil) dimerni 1-difenilmetilen-4-trifenilmetilsiklogeksadiyen-2,5 tuzilishiga ega ekanligini ko'rsatdi:



Trifenilmetil radikali kislorod bilan reaksiyaga kirishganda rangsiz trifenilmetil peroksidi, natriy bilan qizil-g'isht rangli natriy trifenilmetilidi, iod bilan esa trifeniliodmetan hosil bo'ladi:

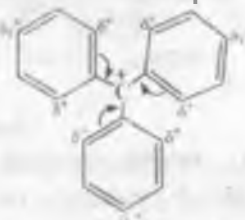


Trifenilxlormetan suyuq SO_2 va $AlCl_3$ ishtirokida yoki trifenilkarbinolni kons. H_2SO_4 da ionlanishidan qizil-sarg'ish rangli trifenilmetil kationi hosil bo'ladi:

$$(C_6H_5)_3C{-}Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons (C_6H_5)_3C^{+}AlCl_4^{-}$$

$$(C_6H_5)_3C{-}OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons (C_6H_5)_3C^{+}HSO_4^{-} + H_2O$$

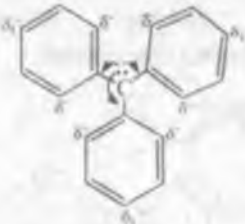
Katta tutashish tiziniga egaligi va musbat zaryadining delokallashgani trifenilmetil kationini barqaror qiladi



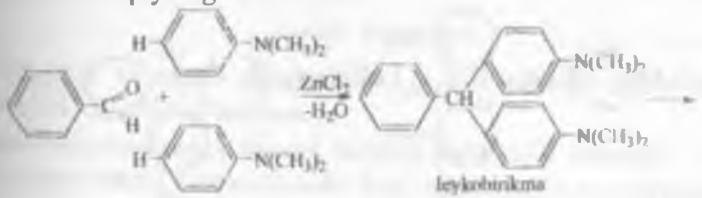
Trifenilmetan suyuq ammiak eritmasida natriy amidi bilan reaksiyaga kirishib, qizil rangli trifenilmetanid-ionni hosil qiladi:

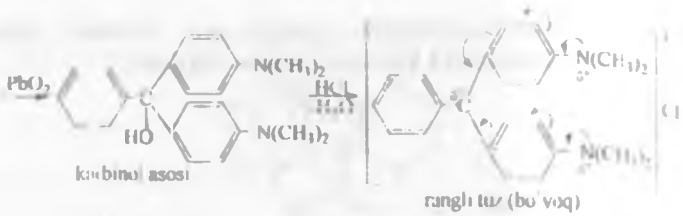
$$(C_6H_5)_3CH + NaNH_2 \rightleftharpoons (C_6H_5)_3\bar{C}:\ Na^+ + NH_3$$

Trifenilmetanid-ionda markaziy uglerod atomi sp^2-gibridlangan holatida bo'lib, elektron jufti delokallashgan:



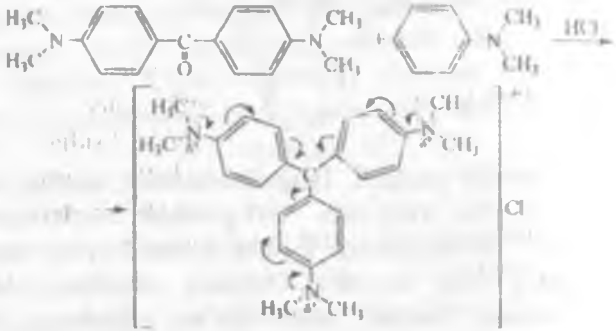
Trifenilmetan bo'yoqlari. Trifenilmetanning benzol halqalarida, $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-N(C_2H_5)_2$ yoki $-OH$ guruhlari bor hosilalari rangsiz moddalar bo'lib, bo'yoqlarning leykobirikmalari yoki leykoasoslari (yunoncha ***leukos*** –oq) deyiladi. Ularning oksidlanishidan rangsiz karbinollar (karbinol asoslar) hosil bo'ladi. Karbinol asoslarning kislotalar bilan hosil qilgan rangli tuzlari esa bo'yoqlardir. Ipak, jun va paxtani bo'yashda ishlatiladigan malaxit yashili bo'yog'i benzaldegid va dimetilanilindan quyidagicha olinadi:



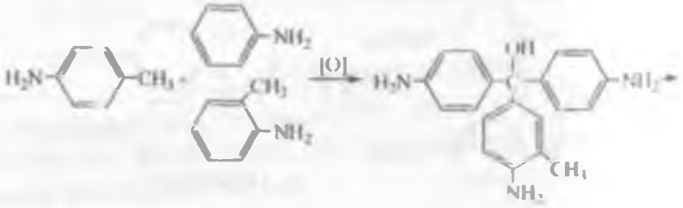


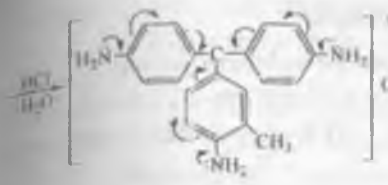
Bu bo'yoqlarda musbat zaryadli kation xromofor guruh hisoblanadi. Musbat zaryad uglerod va azot atomlari orasida taqsimlanganligi uchun tutashish tizimi bor bu kation barqarordir. Bo'yoqga ko'proq kislota qo'shib, $-N(CH_3)_2$ guruhlari tutashishdan chiqarilsa, rang yo'qoladi. Bo'yoqga ishqor qo'shganda sekin neytrallanish borib, rangsiz karbinol ajraladi. Malaxit yashilining to'rtta metil guruhi o'rnida to'rtta etil guruhi bor gomologi ***brilliant yashili*** deyiladi. U bo'yoq, shuningdek, tibbiyotda antiseptik sifatida ishlatiladi.

Kristall binafsha bo'yog'i Mixler keloni (n,n^1,N,N^1-tetrametildiamino-benzofenon) dan olinadi:

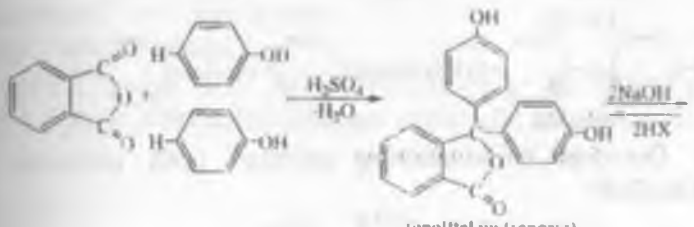


Trifenilmetan bo'yoqlaridan sanoat miqyosida birinchi marta ***fuksin*** olindi. U *o*- va *p*-toluidinlar bilan anilin aralashmasini oksidlab olinadi:

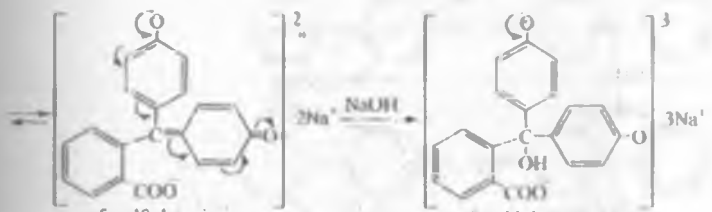




Molekulasida gidroksil guruhlari tutgan anionli trifenilmetan bo'yoqlariga fenolftalein misol bo'la oladi. Uni olishda ftal angidridining fenol bilan kondensatsiyasi kons. H_2SO_4 ishtirokida olib boriladi (Bayer, 1871-yil)



fenolftalein (rangsiz)



fenolftaleinning dinatriyli tuzi (qizil)

fenolftaleinning uch natriyli tuzi (rangsiz)

Fenolftaleinning dinatriyli tuzida anion rang tashuvchi hisoblanadi. Ortiqcha ishqor ta'sirida uch zaryadli karbinol asosi hosil bo'ladi va qizil rang yo'qoladi.

Asosiy atamalar

Politsiklik aromatik uglevodorod – molekulasida ikki yoki bir nechta benzol halqasi bor birikma.

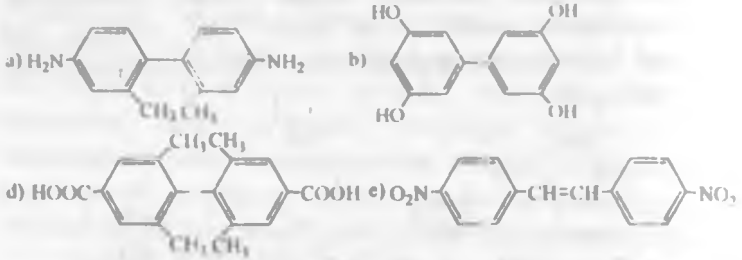
Kondensirlanmagan benzol halqali politsiklik arenlar – ikkita yoki bir nechta benzol halqalari oddiy bog' bilan bog'langan birikmalar.

Savol va mashqlar

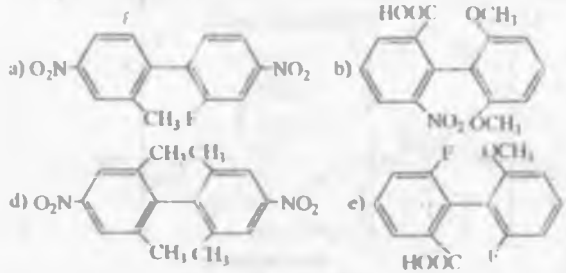
1. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarni yozing

a) 3,4^1-diaminodifenil; b) 4,4^1-dibrom-2,2^1-dinitrodifenil;
d) 2,4,2^1,4^1-tetragidroksidifenilmetan; e) tri-(*n*-nitrofenil) metil erkin radikali

2. Quyidagi birikmalarni nomlang:



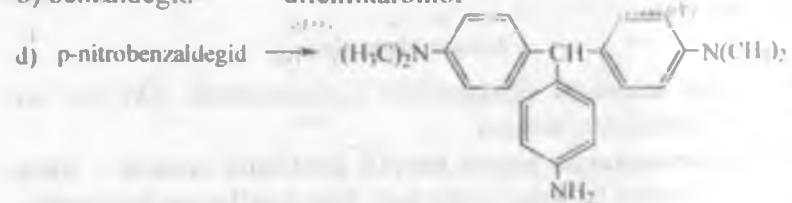
3. Quyidagi birikmalarning qaysilari optik antipodlar holida mavjud bo'ladi''



4. Istalgan reagentlardan foydalanib, quyidagi sintezlarni amalga oshiring :

a) *p*-bromtoluol → 4,4^1-diaminodifenil

b) benzaldegid → difenilkarbinol



e) benzol → α,α^1-dixlordifenilmetan

5. Quyidagi aylanishlarni amalga oshiring :

a) gidrazobenzol → difenil

b) toluol → 4-gidroksidifenilmetan

d) toluol → 3,3'-dimetilbenzidin (o-tolidin)

6. Istalgan reagentlardan foydalanib, quyidagi sintezlarni amalga oshiring :

a) benzol → 4-nitro-4'-aminodifenil

b) benzol → 4-brom-4'-nitrodifenil

7. Brombenzol, benzoy kislotaning etil efiri va boshqa reagentlardan foydalanib, trifenilxlormetanni sintez qiling.

8. Benzol, sirkaetil efiri va boshqa reagentlardan foydalanib difenilmetilkarbinolni sintez qilish sxemasini yozing.

9. Quyidagi sintez sxemasini yozing :

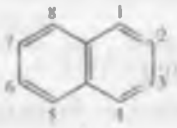
Gidrazobenzol → qizil kongo

10. Trifenilmetanga

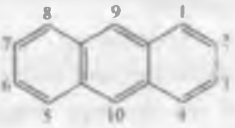
a) Br_2 (CCl_4 . yorug'lik); b) $KMnO_4$ (H_2O); d) CH_3Na; e) HNO_3 (H_2SO_4) ni ta'sir ettirganda boradigan reaksiyalar tenglamalarini yozing

27-BOB. KONDENSIRLANGAN (TUTASH) BENZOL HALQALI KO'P YADROLI AROMATIK BIRIKMALAR

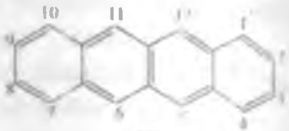
Naftalin (I), antratsen (II), naftatsen (III), fenantren (IV) va boshqa arenlar hamda ularning hosilalari kondensirlangan (tutash) benzol halqali ko'p yadroli aromatik birikmalardir:



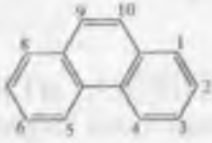
I



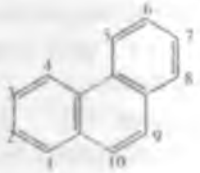
II



III



yoki

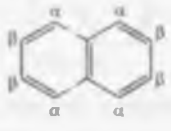


IV

Naftalin, antratsen va naftatsenda benzol halqalari o'zaro chiziqsimon, fenantrenda esa angulyar tutashgan.

27.1. Nomlanishi

Ratsional nomenklaturada naftalin yadrosidagi o'rinbosarlarning holati α- va β- bilan belgilanadi:



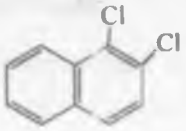


α-nitronaftalin

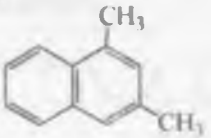


β-bromnaftalin

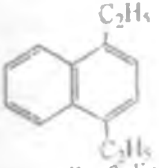
Bordi-yu, naftalin halqalarining bittasida ikkita o'rinbosar bo'lsa, ularning holati *o* -, *m* -, *p*- bilan belgilanadi:



o–dixlornaftalin

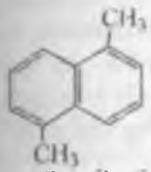


m–dimetilnaftalin

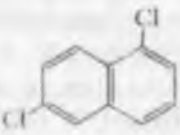


p–dietilnaftalin

Ikkita o'rinbosar naftalinning ikkita halqasida joylashgan bo'lsa *1,5*-holatlar ***ana***, ***1,6-epi***, ***1,7-kata***, ***1,8-peri***, ***2,6-amfi***, *2,7*-holatlar esa - ***pros*** deyiladi:



ana-dimetilnaftalin



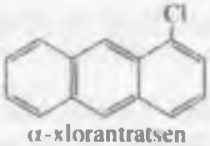
epi- dixlornaftalin



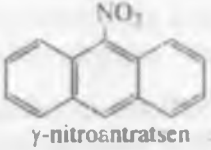
pros-dinitronaftalin

Antratsen halqasidagi o'rinbosarlarning holati α-, β-, γ- bilan belgilanadi:





α-xlorantratsen



γ-nitroantratsen

Sistematik nomenklaturaga binoan kondensirlangan benzol halqali ko'p yadroli arenlarning nomlari *-en* – qo'shimchasiga ega (naftalin bundan mustasno).

Besh va undan ortiq benzol yadrolari chiziqsimon tutashgan aromatik uglevodorodlar (atsenlar)ning nomlari yunon sonlari va *-atsen* – qo'shimchasidan hosil qilinadi:



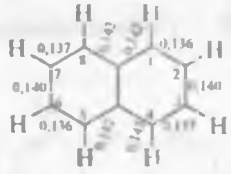
geksatsen

27.2. Naftalin

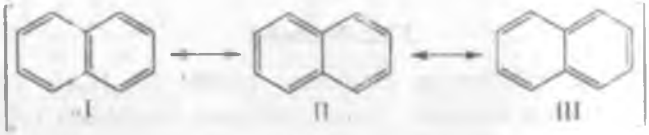
Tuzilishi. Naftalinning elementar tarkibi ($C_{10}H_8$)ni 1835-yilda A.A. Voskresenskiy aniqladi. Uning tuzilishini aniqlashda Erlenmeyer, ayniqsa Girebening xizmati katta. Naftalin molekulasi ikkita umumiy *o*-uglerod atomlariga ega bo'lgan ikkita benzol halqasidan tuzilgan. Uning molekulasi yassi tuzilishga ega. Xyukkelning aromatiklik qoidasiga asosan naftalindagi 10 ta π-elektron bog'lovchi molekulyar orbitallarda joylashgan. Naftalinning tajribada topilgan mezomeriya energiyasi 61 kkal/molga teng. Agar bitta π-elektron uchun hisoblaganda (61:10), bu qiymat taxminan benzoldagidek (36:6) bo'ladi. Shunga qaramasdan naftalin benzolga nisbatan ancha beqaror, uning reaksiyaga kirishish qobiliyati esa kuchliroqdir. Chunki naftalin halqalaridan bittasining aromatikligini buzish uchun kamroq (25 kkal), ikkinchisining aromatikligini buzish uchun esa ko'proq (36 kkal) energiya sarflash

kerak. Shuning uchun naftalin faqat almashingan benzol hosil bo'lish bosqichigacha ya'ni bitta halqaning aromatikligi buzilguncha benzolga nisbatan oson oksidlanadi va qaytariladi. Okidlanish va qaytarilish reaksiyalarining ikkinchi bosqichi esa benzol singari qiyin boradi.

Rentgenostruktur tahlil naftalin C–C bog'larining uzunligi (nm da) bir xil emasligini ko'rsatdi:



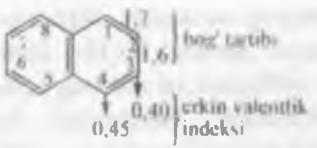
Naftalin molekulasidagi π-elektronlar buluti benzoldagi singari simmetrik tarqalgan emas. Shuning uchun bog'larning tengligi buzilgan. 1-2, 3-4, 5-6, 7-8 C–C bog'larning elekron zichligi esa benzolning C–C bog'lari elektron zichligidan kichik. Naftalinning α-holatlari β-holatlariga nisbatan faol. Shuning uchun birik sh va elektrofil almashinish reaksiyalari β-holatlariga nisbatan α-holatlarda oson boradi. Naftalin molekulasidagi 10 ta π-elektron delokallashib, ikkala halqa uchun ham energetik jihatdan qulay bo'lgan molekulyar orbitalni hosil qiladi. 10 π-elektronli yopiq, bir-butun bulut bitta halqa uchun emas, balki ikkala halqa uchun umumiydir. Valent bog'lar usuliga ko'ra naftalin I-III rezonans strukturalarning gibridi deb qaraladi:



Naftalinning bir butun (ikkala halqa uchun umumiy) π-elektronlar buluti borligini ko'rsatadigan tuzilishini A formula bilan emas, balki B formula bilan tasvirlash to'g'ridir, chunki naftalinda ikkita mustaqil benzol tizimi yo'q:

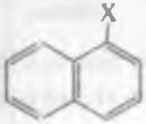


Naftalinning molekulyar diagrammasi quyidagicha:

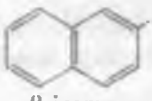


Naftalinda bog' tartibi har xil. Naftalin molekulasidagi α- va β-uglerod atomlarini bog'lab turadigan 1-2, 3-4, 5-6 va 7-8 C–C bog'lar C=C' qo'sh bog'iga yaqin. Naftalinda erkin valentlik indeksi ham bir xil emas. α-Uglerod atomlarining erkin valentlik indeksi β-atomlar va benzol uglerod atomlari erkin valentlik indeksiga nisbatan yuqori.

Izomeriyasi. Naftalindagi α- va β-uglerod atomlarining kimyoviy tabiati bir xil emasligi uchun naftalinning monoalmashingan hosilalari ikki xil (α- va β-) holida uchraydi:



α-izomer



β-izomer

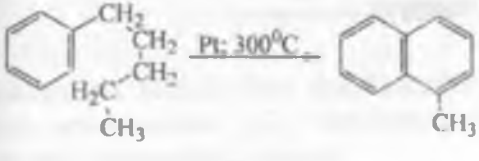
Naftalinning ikkita bir xil o'rinbosar tutgan dialmashingan hosilalari 10 xil (1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,3-, 2,6-va 2,7-) izomer holida uchraydi.

Olinishi. Naftalinning asosiy manbai toshko'mir smolasidir. Smolada ~5% naftalin bor. U neftning pirolizi mahsulotlaridan ham olinadi. Naftalin va uning hosilalarini sintetik usullar bilan ham olish mumkin:

1. Atsetilen 400°C da pista ko'mir ustidan o'tkazilganda benzol bilan bir qatorda naftalin ham hosil bo'ladi. (N. D. Zelinskiy, B.A. Kazanskiy):

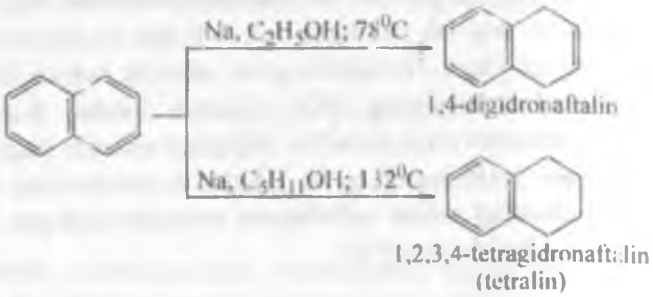


2. Yon zanjirida to'rtta va undan ortiq uglerod atomlari bor benzol gomologlarini degidrosiklanishidan:

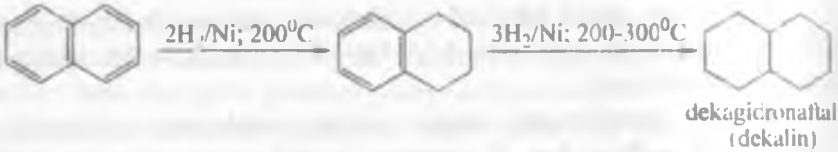


Fizikaviy va kimyoviy xossalari. Naftalin 80°C da suyuqlanadigan o'ziga xos hidli kristall modda bo'lib, hatto xona haroratida ham uchuvchandir. U sublimatlanadi va suv bug'i bilan haydaladi.

a.Birikish reaksiyalari. Benzoldan farqli o'laroq naftalinni kimyoviy qaytaruvchilar bilan qaytarish mumkin:



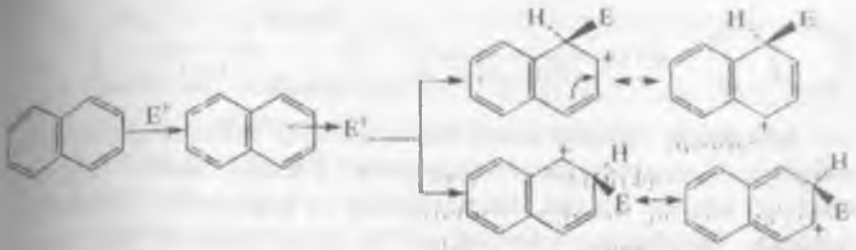
Tetralinni benzolning hosilasi deb qarash mumkin. Shuning uchun u benzolning boshqa hosilalari singari qiyin (katalizator ishtirokida) gidrogenlanadi:



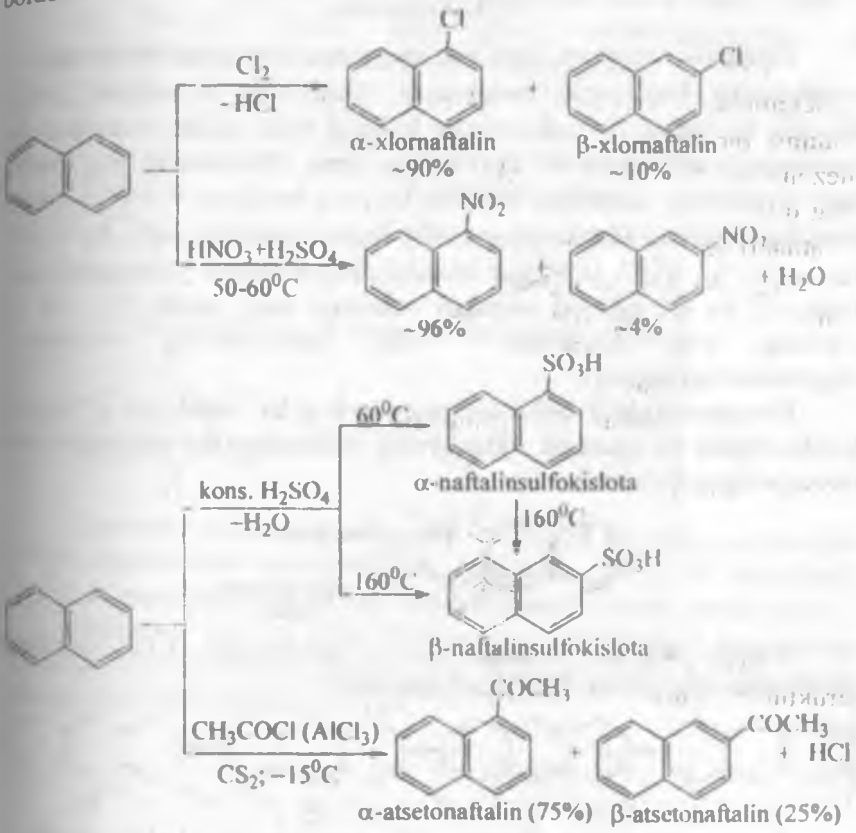
Tetralin va dekalin sanoat miqyosida ishlab chiqariladi. Ular avtomobil yoqilg'ilariga qo'shiladi va yaxshi erituvchi hisoblanadi.

Naftalin xlorni ham benzolga nisbatan oson biriktiradi.

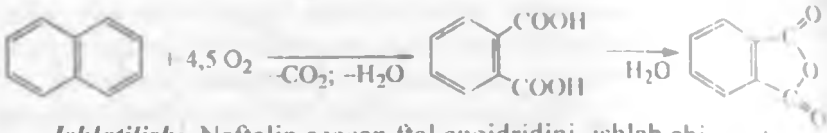
b. Elektrofil almashinish reaksiyalari. Naftalin elektrofil almashinish reaksiyalariga benzol va uning gomologlariga nisbatan oson kirishadi. Chunki u benzol va uning gomologlariga nisbatan kuchli elektrodonor xossalarga egaligidan π-komplekslarni oson hosil qiladi. Bu reaksiyalarda elektrofil reagent ko'pincha α-holatni egallaydi. Chunki α-holatda boradigan almashinishda hosil bo'ladigan σ-kompleks, β-holatda boradigan almashinishda hosil bo'ladigan σ-kompleksga nisbatan barqaror:



Naftalinning elektrofil almashinish reaksiyalari quyidagicha boradi:



d. ***Oksidlanishi.*** Naftalin turli oksidlovchilar ta'sirida oksidlanadi. Havo-naftalin aralashmasini V_2O_5 katalizatori ustida 350-450°C da oksidlab. sanoatda ftal angidridi olinadi:

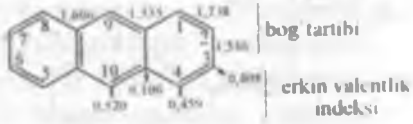


Ishlatilishi. Naftalin asosan ftal angidridini ishlab chiqarish uchun sarflanadi. U insektitsidlar va repelentlar, 2-naftol, sintetik oshlovchi moddalar, tetralin, dekalin, xlornaftalinlar va bokazolarni olishda ham ishlatiladi. Naftalinning gomologlari va ayrim hosilalari ham amaliy ahamiyatga ega.

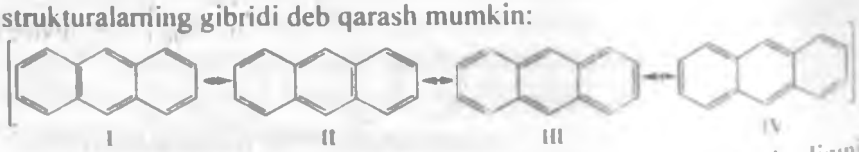
27.3. Antratsen

Tuzilishi. Antratsen yassi tuzilishga ega. Uning molekulasidagi 14 π-elektronlar bog'lovchi molekulyar orbitallarda joylashgan bo'lib, umumiy bir butun 14 π-elektronlar bulutini hosil qiladi. Antratsenning mezomeriya energiyasi 84 kkal/mol ga teng. Antratsenda bog'larning teng qiymatliligi naftalinga nisbatan ko'proq buzilgan. 9- va 10-*(mezo-*holatdagi) uglerod atomlarining nisbiy to'yinmaganligi α-(1-, 4-, 5-, 8-,) va β- (2-, 3-, 6-, 7-,)-uglerod atomlarining nisbiy to'yinmaganligidan katta. C_1 va C_2 uglerod atomlari orasidagi bog' tartibi, C_2 va C_3 orasidagi bog tartibidan katta (antratsenning molekulyar diagrammasiga qarang).

Rentgenostruktur tahlil antratsenda bog'lar uzunligining tenglgi buzilganligini va aromatik halqalarning oltiburchaklari deformatsiyaga uchraganligini ko'rsatdi.



Valent bog'lar usuliga ko'ra antratsenni I-IV rezonans strukturalarning gibridi deb qarash mumkin:



Antratsenning bir butun 14 π-elektronlar buluti borligini ko'rsatadigan tuzilish formulasini A formula bilan emas, B formula bilan tasvirlash to'g'ridir:



A

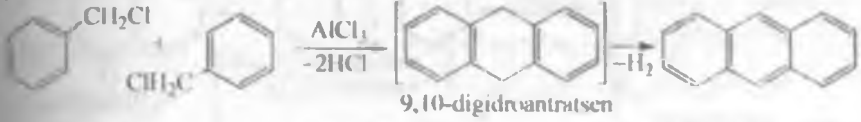


B

Izomeriyasi. Antratsendagi α-(1-, 4-, 5-, 8-,), β-(2-, 3-, 6-, 7-,) va γ-(9-, 10-) uglerod atomlarining kimyoviy tabiati bir xil emasligi uchun antratsenning monoalmashingan hosilalari uch xil (α-, β-, va γ-) izomer holida uchraydi.

Olinishi. Dyuma va Loran 1832-yilda antratsenni toshko'mir smolasidan ajratib oldilar. Smolada 0,25-0,5% antratsen bo'ladi. Antratsen va uning gomologlari quyidagi sintetik usullar bilan olinadi.

1. Benzol, uning gomologlari, arilalkilgalogenlar va poligalogenalkanlarni Fridel-Krafts bo'yicha alkillash:



9,10-digidroantratsen

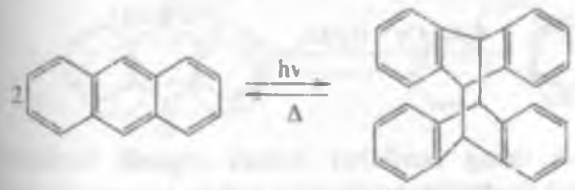


2. 9, 10-antraxinon va uning hosilalarini qaytarish:

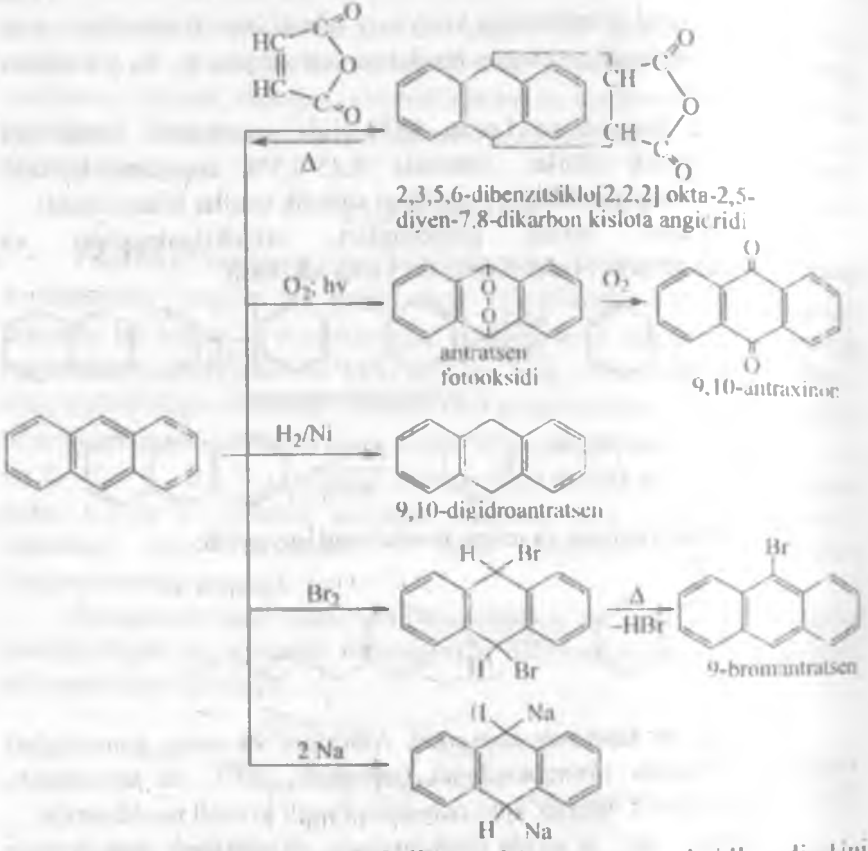


Fizikaviy va kimyoviy xossalari. Antratsen va uning gomologlari yuqori haroratlarda suyuqlanadigan (antratsen 217^{0}C da suyuqlanib, 351^{0}C da qaynaydi), rangsiz yoki och-sariq rangli kristall moddalardir.

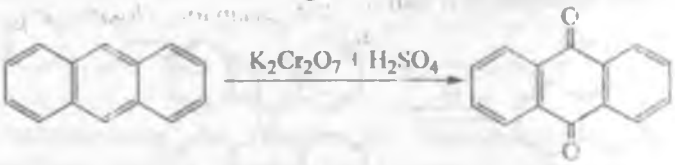
Antratsen nur ta'sirida fotokimyoviy siklobirikish reaksiyasiga kirishadi va dimerlanib diantratsenga aylanadi. Hosil bo'lgan dimer qo'ng'ida yana antratsenga o'tadi:



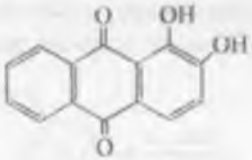
Antratsen naftalinga nisbatan birikish reaksiyalariga oson kirishadi. Unga malein angidridi va boshqa diyenofillar, kislorod, natriy, brom, xlor va vodorodning birikish ikkita benzol halqasi ta'sirida faollashgan 9- va 10-(*mezo*-) holatlar hisobiga boradi:



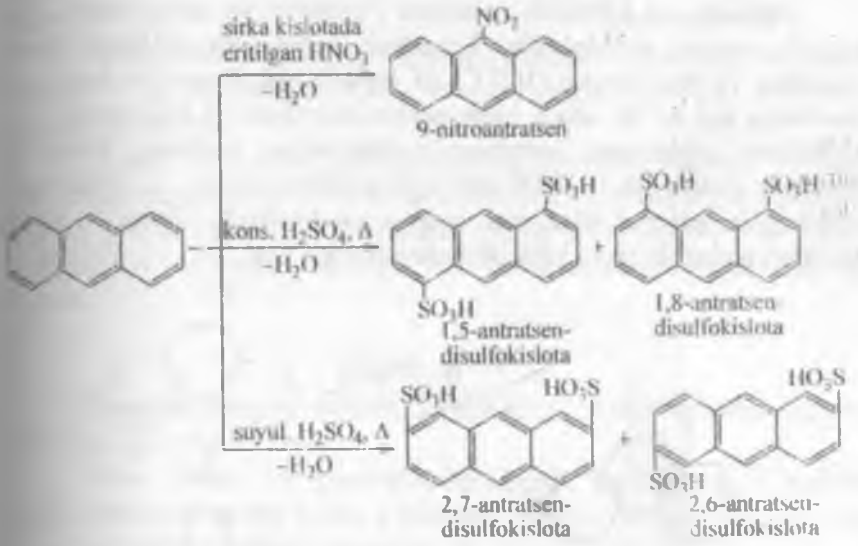
Antratsen benzol va naftalinga nisbatan oson oksidlanadi. Uni xromli aralashma bilan oksidlaganda 9,10-antraxinon hosil bo'ladi:



Antraxinon va uning hosilalari muhim organik birikmalardir. Masalan, 1,2-digidroksiantraxinon (alizarin) muhim bo'yoq hisoblanadi.



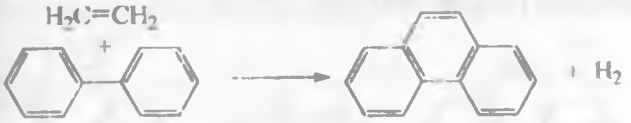
Antratsen nitrolash va sulfolash reaksiyalariga oson kirishadi:



27.4. Fenantren

Izomeriyasi. Fenantrenning monoalmashingan hosilalari beshta (1-, 2-, 3-, 4- va 9-) izomer holida uchraydi.

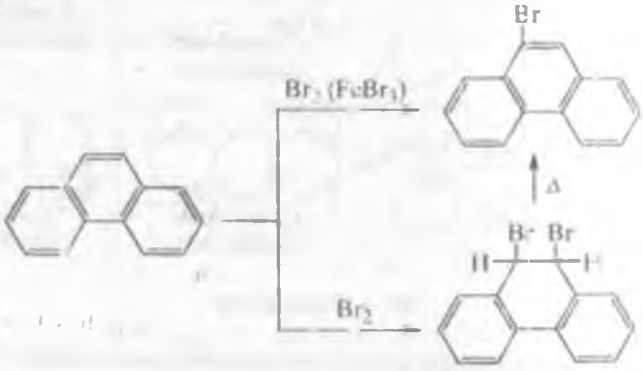
Olinishi. Antratsenga izomer bo'lgan fenantren toshko'mir smolasidan ajratib olinadi. Difenil bilan etilen aralashmasi cho'g'langan nay orqali o'tkazilganda fenantren hosil bo'ladi:



Fenantren va uning gomologlari o,o'-dialkildifenillar yoki 1,2 difeniletan hosilalarini degidrotsikllash bilan ham sintez qilinadi:

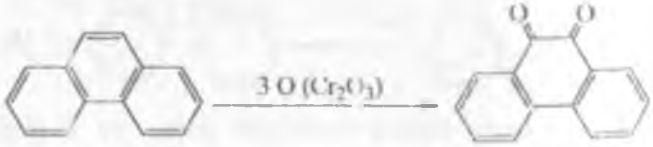


Fizikaviy va kimyoviy xossalari. Fenantren va uning gomologlari rangsiz kristall moddalardir. Fenantren antratsenga nisbatan yaxshi eruvchan va past harorat (100^0C) da suyuqlanadi. Fenantren ham yassi tuzilishga ega bo'lib, uning mezomeriya energiyasi 92 kkal/molga teng. Fenantren molekulasi antratsen molekulasiga nisbatan birmuncha barqaror, reaksiyaga kirishish qobiliyati esa kuchsizroq. Fenantren elektrofil reagentlar bilan reaksiyaga oson kirishadi. Uning 9- va 10-holatlari almashinish va birikish reaksivalariga faol:

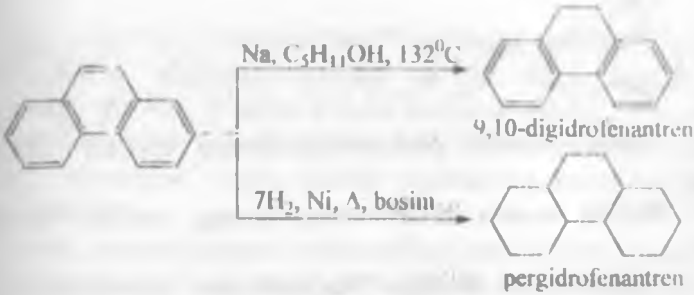


9,10-dibrom-9,10-digidrofenantren

Fenantrenni oksidlaganda 9,10-fenantrexinon, gidrogenlaganda esa 9,10- digidrofenantren (yuqori bosim va haroratda katalitik gidrogenlaganda pergidrofenantren) hosil bo'ladi:



9,10-fenantrexinon



Ishlatilishi. Fenantren organik sintezda (masalan, bo'yoqlar sintezida qo'llaniladigan 9,10- fenantrexinonni olishda) xomashyo sifatida ishlatiladi.

Qisman yoki to'liq gidrogenlangan fenantren skeletini saqlagan birikmalar hayvonot va o'simliklar dunyosida keng tarqalgan. Fenantren skeleti steroid spirtlari, o't kislotalari, jinsiy gormonlar, morfin guruhi alkaloidlari va boshqa biologik faol birikmalar molekulasi tarkibiga kiradi.

Asosiy atamalar

Kondensirlangan benzol halqalari – ikkita umumiy uglerod atomiga ega benzol halqalari.

***Orto-, meta-* va *para*-dialmashingan naftalinlar** – naftalin halqalarining bittasida ikkita o'rinbosar tegishli ravishda 1,2-, 1,3- va 1,4-holatlarda joylashgan izomerlar.

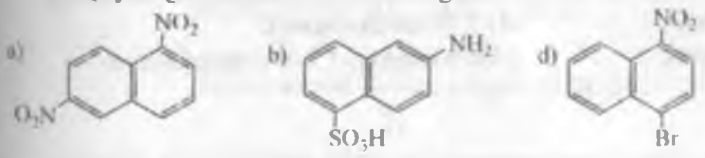
Savol va mashqlar

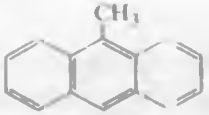
1. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:

a) β-bromnaftalin; b) α-etilnaftalin, d) 2-bromnaftalin-4-karbon kislota;

e) 2-naftilamin-4,8-disulfokislota; f) 2-metil-1,4-naftoxinon; g) pergidrofenantren.

2. Quyidagi birikmalarni nomlang



e)  f)  g) 

3. Barcha izomer dixlornaftalinlarning tuzilish formulalarini yozing.

4. Barcha izomer bromfenantrenlarning tuzilish formulalarini yozing.

5. Naftalin va boshqa reagentlardan foydalanib, quyidagi birikmalarni sintez qiling:

a) β-bromnaftalin; b) 5-brom-1-nitronaftalin ;

d) α-yodnaftalin; e) α-naftoy kislota (naftalin-1 - karbon kislota);

6) Quyidagi reaksiyalarda qanday mahsulotlar hosil bo'ladi?

a) 1,2,3,4-tetragidronaftalin $\xrightarrow{Pd/C,\ \Delta}$

b) 1,3-dimetildekalin $\xrightarrow{S,\ \Delta}$

d) 9,10-digidrofenantren $\xrightarrow{Se,\ \Delta}$

7. Quyidagi reaksiyalarda qanday mahsulotlar hosil bo'ladi?

a) 1-metilnaftalin + Br_2 $\xrightarrow[[CCl_4]]{\text{qorong'ida}}$

b) 1-nitronaftalin + HNO_3 $\xrightarrow[0^0C]{H_2SO_4}$

d) 2-naftalinsulfokislota + HNO_3 $\xrightarrow{H_2SO_4}$

8. Benzol, naftalin va antratsenning aromatik xossalarini taqqoslang. Ularning birikish, elektrofil almashinish va oksidlanish reaksiyalari qanday sharoitda boradi?

9. Quyidagi xinonlar qanday birikmalarning oksidlanishidan hosil bo'ladi?

a) 2-metil-1,4-naftoxinon; b) 2,6-naftoxinon;

d) 9,10-antraxinon; e) 9,10-fenantrenxinon.

10. Naftalin va boshqa reagentlardan foydalanib sintez qiling:

a) antratsenni; d) 9,10-antraxinonni;

b) fenantrenni; e) 4,8-dibrom-1,5-diyodnaftalinni

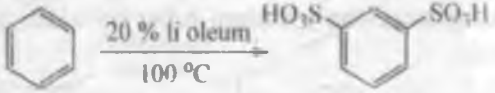
$$Ar{-}H + HOSO_3H \rightleftharpoons Ar{-}SO_3H + H_2O$$

Sulfolovchi reagentlar sifatida 98-100 % li sulfat kislota (monogidrat), 92-94% li sulfat kislota (kuporos moyi), 20% dan 60% gacha sulfat angidridi bor oleum, SO_3 ning SO_2 va metilen xlorididagi eritmalari, xlorsulfon kislota (sulfat kislotaning monoxlorangidridi) $ClSO_3H$ ishlatiladi.

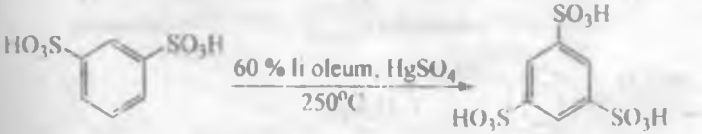
Arenlar konsentrlangan sulfat kislota yoki oleum ta'sirida oson sulfolanadi. Masalan, benzolni 92-94% li sulfat kislota bilan 40-50^{0}C da qizdirganda 90-96% unum bilan benzolsulfokislota hosil bo'ladi:



Sulfoguruh halqaga ikkinchi sulfoguruhning kiritilish tezligini 10^4 marta kamaytiradi. Shuning uchun *m*-benzoldisulfokislotalarni olish uchun benzol mo'l olingan 20% li oleum bilan 100^{0}C da yoki 60% li oleum bilan 60-80^{0}C da qizdiriladi:



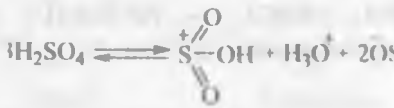
m-Benzoldisulfokislotani 1,3,5-trisulfokislotagacha sulfolash simob sulfati ishtirokida 60% li oleum bilan 250^{0}C da amalga oshiriladi:



Sulfolash mexanizmi borasida yagona fikr yo'q, chunki u nitrolash va galogenlash mexanizmlaridek yaxshi o'rganilmagan.

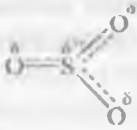
Sulfolovchi reagent sifatida 100% li yoki konsentrlangan sulfat kislota ishlatilganda molekulalarning ozaro ta'sirlashuvidan faol elektrofil zarrachalar – sulfat angidridi va gidrosulfoniy kationi hosil bo'ladi:

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_3 + H_3O^+ + OSO_3H$$

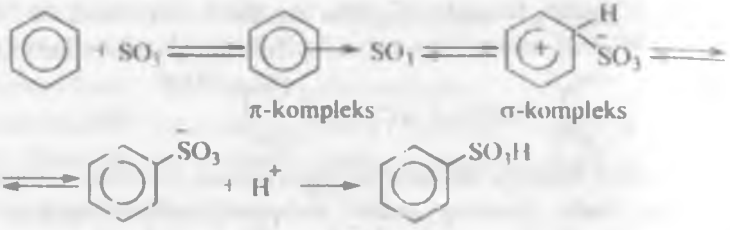


Tutovchi sulfat kislota bilan sulfolaganda asosiy sulfolovchi agent SO_3 dir. Reaksiyaga kirishish qobiliyati sulfat kislotaga nisbatan kuchli

bo'lgan SO_3 molekulasida oltingugurt atomi qisman musbat zaryadlangan:

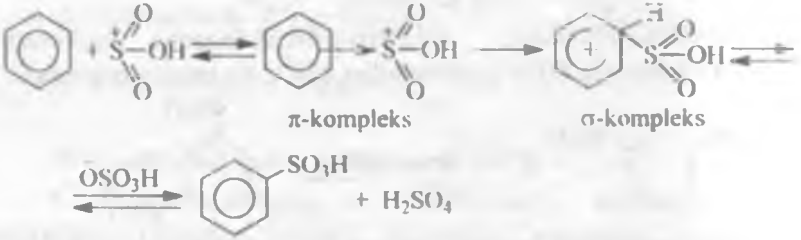


Benzolni SO_3 bilan sulfolash mexanizmi quyidagicha:



SO_3 bilan sulfolashda hosil bo'lgan σ-kompleks boshqa S_E2-reaksiyalaridagidek σ-kompleks kation emas, balki qutbli aniondir.

Benzolni gidrosulfoniy kationi bilan sulfolash quyidagi mexanizm bo'yicha boradi:



Sulfat angidridi va vodorod xlorididan olinadigan xlorsulfon kislota arenlarni samarali sulfolovchi reagent hisoblanadi:



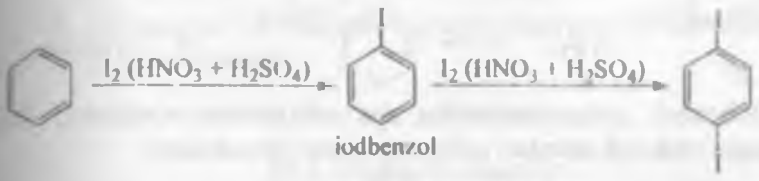
Arenlar tionil xloridi ishtirokida xona haroratida sulfolanadi (Bredli,1960-yil):

$$Ar\text{–}H + H_2SO_4 + SOCl_2 \rightarrow Ar\text{–}SO_3H + SO_2 + 2HCl$$

Toluol benzolga nisbatan oson sulfolanadi:

Iod arenlar bilan to'g'ridan-to g'ri reaksiyaga kirishmaydi. Shuning uchun arenlarni iodlash oksidlovchilar (HgO, HIO_3, HNO_3 + H_2SO_4, H_2O_2) ishtirokida olib boriladi. Oksidlovchilar iod molekulasini iod kationiga aylantiradi, I^+ esa kuchli elektrofildir:

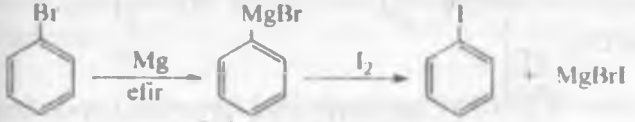
$$I_2 \xrightarrow{HNO_3 + H_2SO_4} I^+ + HSO_4$$



iodbenzol

p-diiodbenzol

Benzol halqasi faollashgan arenlarni iod xloridi ICl bilan iodlash mumkin. Iodbenzol brombenzoldan quyidagicha olinadi:

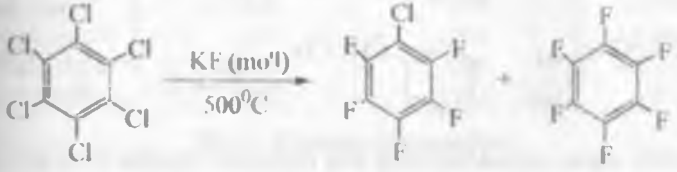


fenilmagniy bromid

Ftorarenlarni olish uchun xlorarenlarga yuqori harorat va bosimda KF ta'sir ettiriladi:

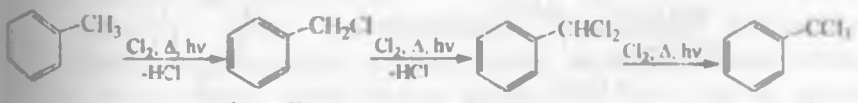
$$Ar{-}Cl + KF \xrightarrow[\text{bosim}]{\text{yuqori } t^\circ} Ar{-}F + KCl$$

xloraren ftoraren



28.2.2. Alkilarenlar yon zanjirini galogenlash

1. Alkilarenlar yon zanjirini galogenlash katalizatorsiz yuqori harorat va UB nur ta'sirida boradi:

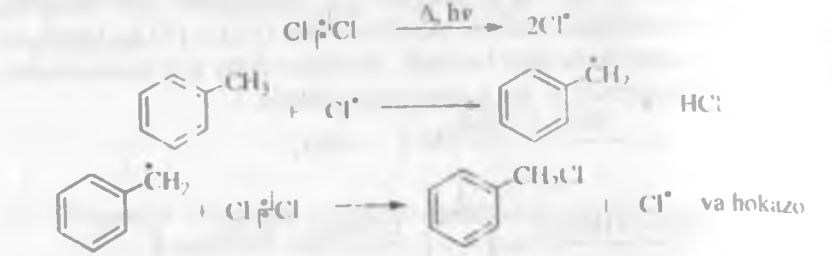


benzil-xlorid

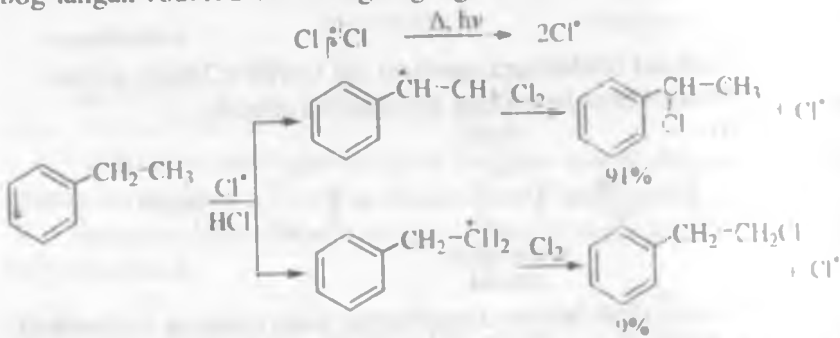
benziliden xlorid

benzotri-xlorid

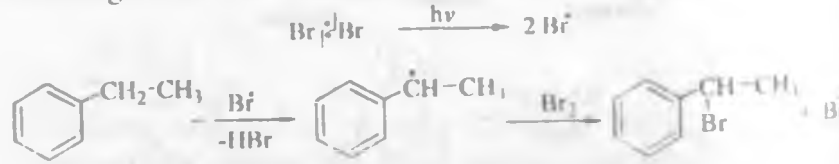
Reaksiya S_R mexanizmi bo'yicha boradi:



Etilbenzol galogenlanganda yon zanjirning α-uglerodi bilan bog'langan vodorod atomlari galogenga oson almashinadi:



Bromning selektivligi katta bo'lganligi uchun etilbenzol bromlanganda bitta mahsulot hosil bo'ladi:



Benzil erkin radikallarining toq elektroni tutashish tufayli halqada delokallashgan. Shuning uchun ular barqaror va oson hosil bo'ladi:



2. Xlormetillash (Blan reaksiyasi). $ZnCl_2$ ishtirokida arenlar formaldegid va vodorod xloridi bilan reaksiyaga kirishganida yadro vodorodi xlormetil $-CH_2Cl$ guruhiga almashinadi:

$$C_6H_6 + CH_2O + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} C_6H_5CH_2Cl + H_2O$$

3. Toluol va CCl_4 dan olish (Y. A. Oldekop):

$$C_6H_5CH_3 + CCl_4 \xrightarrow{225\text{-}235^0C} C_6H_5CH_2Cl + CHCl_3$$

4. Alkilarenlar yon zanjirini ftorlash uchun tegishli xloridlarga SbF_3, AgF ta'sir ettiriladi:

$$C_6H_5CCl_3 + SbF_3 \xrightarrow{\Delta} C_6H_5CF_3 + SbCl_3$$

28.3. Fizikaviy xossalari

Benzol qatorining galogenli hosilalari – suvda erimaydigan og'ir suyuqlik yoki kristall moddalardir. Arilgalogenidlar kuchsiz aromatik hidga, arilalkilgalogenidlar esa ko'zdan yosh oqizuvchi o'ziga xos hidga ega. (26-jadval).

26- jadval

Benzol qatori galogenli hosilalarining fizikaviy doimiyliklari

Nomi	Suyuqlanish harorati, ^0C	Qaynash harorati, ^0C	Zichligi, d_4^{20}
Ftorbenzol	- 39,2	85,2	1,024
Xlorbenzol	- 45,2	132,2	1,106
Brombenzol	- 30,6	156,2	1,495
Iodbenzol	- 31,6	185,5	1,831
Benzil xlorid	- 43,0	179	1,1026 (18^0C)
Benzil bromidi	- 4,0	198	1,4380 (22^0C)
Benziliden xlorid	- 16,0	207	1,2557 (14^0C)
Benzotrixlorid	- 22,0	214,0	1,3803

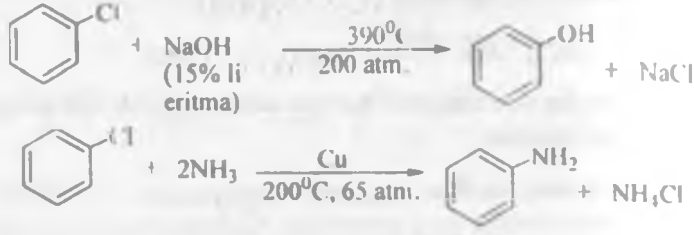
28.4. Kimyoviy xossalari

Galogenning umumlashmagan elektron jufti yadroning π-elektronlari bilan p,π-tutashish hosil qilganligi tufayli arilgalogenlarning uglerod-galogen bog'i galogen-alkanlar uglerod-galogen bog'idan qisqa va mustahkam, galogen esa inert.

Shunung uchun galogenalkanlar reaksiyaga kirishadigan sharoitlarda arilgalogenidlar o'yuvchi natriy, ammiak, kumush tuzlari, natriy alkogolyatlari, sianid kislota tuzlari yoki natriy sulfidi singari nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishmaydi.

Xlor va brombenzollar o'yuvchi ishqorlar bilan 300^0C va undan yuqori haroratda, ammiak bilan esa 200^0C da, mis yoki bir valentli mis

tuzlari katalizatorligida reaksiyaga kirishadi. Masalan, fenol va anilin sanoat miqyosida xlorbenzoldan quyidagicha olinadi:

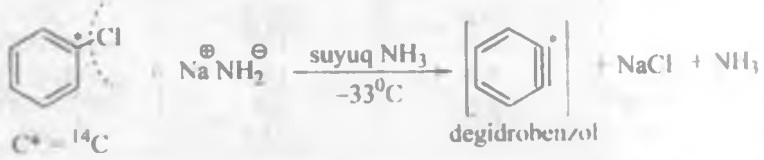


Iodarenlar boshqa galogenli arenlarga nisbatan reaksiyalarga oson kirishadi.

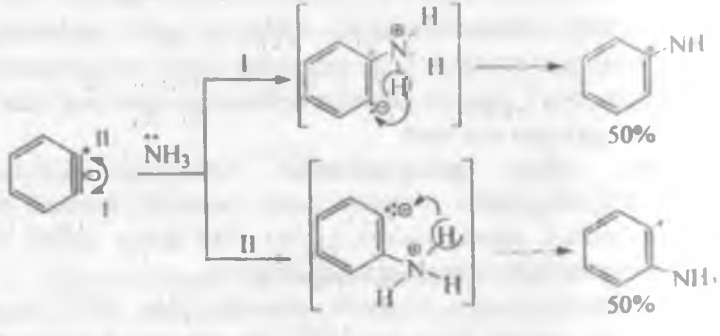
Arilgalogenidlarning nukleofil almashinish reaksiyalari turli mexanizmlarda boradi.

Ajralish-birikish-(arin) mexanizmi. Faollashmagan (*o*- va *p*-holatlarda elektronoakseptor guruhlari yo'q) arilgalogenidlar kuchli nukleofil reagentlar bilan ikki bosqichli ajralish-birikish (arin mexanizmi bo'yicha) reaksiyasiga kirishadi.

I (ajralish) bosqichida kuchli nukleofil reagent ta'sirida arilgalogeniddan vodorod galogenid ajralib, reaksiyaga kirishish qobiliyati juda kuchli bo'lgan oraliq mahsulot (intermediat)-degidrobenzol (benzin) hosil boladi.

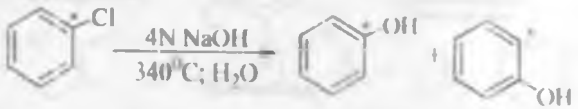


II (birikish) bosqichida degidrobenzolga nukleofil reagent birikadi:



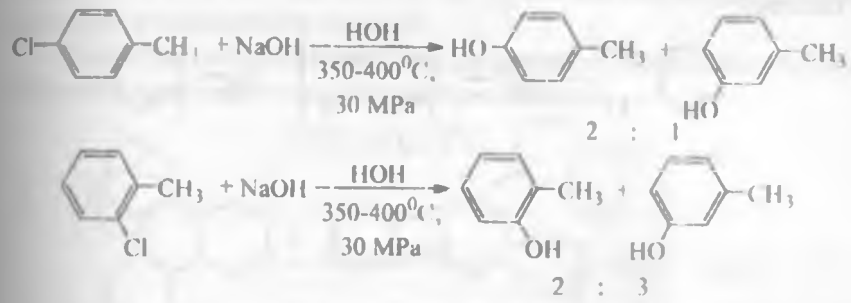
Quyidagi misollar arin mexanizmini isbotlaydi:

a) sanoatda xlorbenzoldan fenol olish jarayoni ham degidrobenzol bosqichi orqali boradi:

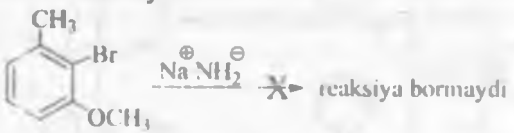


58% 42%

b) *p*-Xlortoluolni o'yuvchi natriyning suvdagi 15% li eritmasi bilan bosim ostida qizdirganda *para*- va *meta*-krezollarning 2:1 nisbatdagi aralashmasi hosil bo'ladi. Shunday sharoitda *o*-xlortoluoldan esa *orto*- va *meta*-krezollarning 2:3 nisbatdagi aralashmasi hosil bo'ladi:

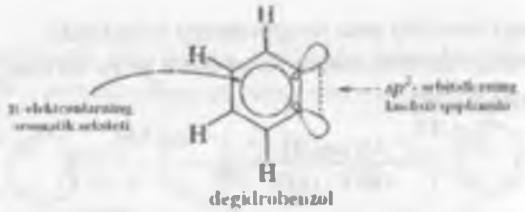


d) 2,6-dialmashingan galogen benzollardan degidrobenzol hosil bo'la olmaydi. Shuning uchun 2-brom-3-metoksitoluolning bromi aminoguruhga almashinmaydi:



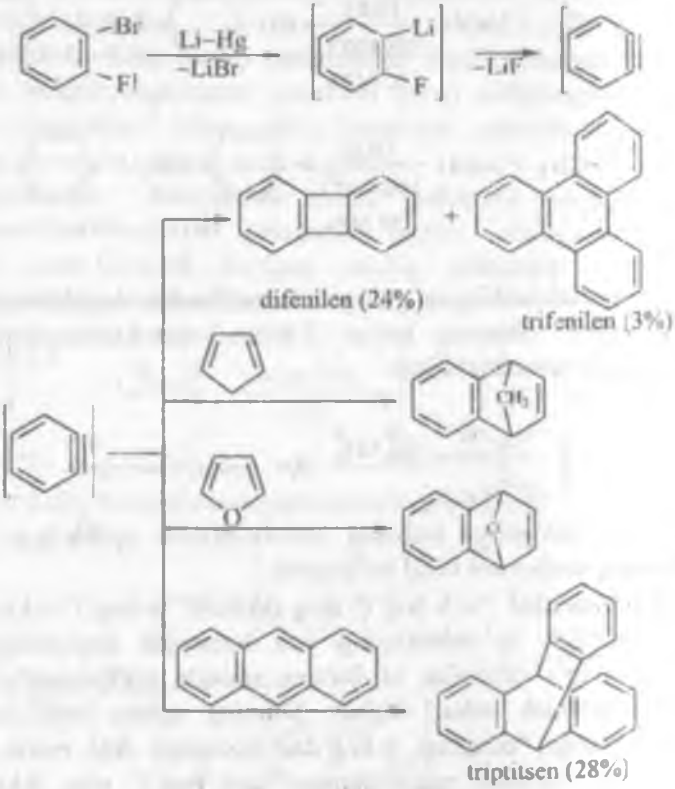
Demak galogenga nisbatan *orto*-holatlarda ajraladigan vodorod bo'lmasa degidrobenzol hosil bo'lmaydi

Degidrobenzol "uch bog'i" ning ikkinchi "π-bog'i" ikkita qo'shni uglerod atomlari sp^2-orbitalining yon tomonida qoplanishida hosil bo'ladi. Bu sp^2- orbitallar bir-biridan uzoqda joylashganligi sababli ularning qoplanish sohasi kichik. Shuning uchun hosil bo'ladigan ikkinchi "π-bog' "odatdagi π-bog'dan taxminan ikki marta kuchsiz, degidrobenzol birikish reaksiyalariga "uch bog'i" ning ikkinchi "π-bog'i" hisobiga kirishadi



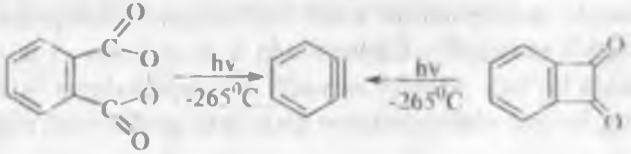
degidrobenzol

1-brom-2-ftorbenzolga litiy amalgamasini ta'sir ettirganda hosil bo'ladigan degidrobenzol dimer (difenilen) va trimer (trifenilenga aylanadi. Agar shu reaksiya siklopentadiyen-1,3 va furan kabi faol diyenlar bilan yoki antratsen ishtirokida olib borilsa, hosil bo'ladigan degidrobenzol faol diyenofil sifatida Dil's -Alder reaksiyalariga kirishadi:



1973-yilda ftaloilperoksid yoki benzsiklobuten-1,2-dion qattiq argon matritsasida -265^{0}C da fotoliz qilinganida degidrobenzol

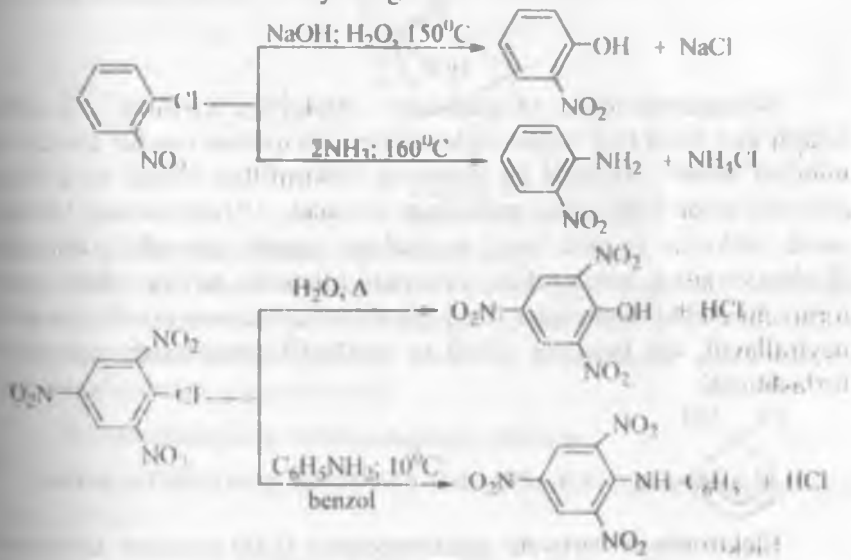
individual birikma sifatida hosil bo'lishi aniqlandi. U -230^0 C da furanga oson birikadi.



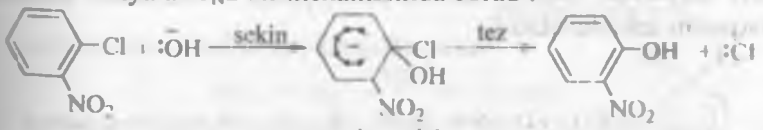
Birikish-ajralish bimolekulyar mexanizmi (S_N2Ar)

Yadrosida galogenga nisbatan *orto-* va *para-* holatlarda joylashgan bitta, ikkita yoki uchta kuchli elektronoakseptor o'rinbosarlar (-NO_2, -NO_3, -N_2^+, -CHO, -COOH, -CN, -SO_3H va hokazo) bor arilgalogenidlar faollangan arilgalogenidlar deyiladi.

Faollangan arilgalogenidlarning galogen atomi harakatchan bo'lib, nukleofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi:



Bu reaksiyalar S_N2 Ar mexanizmida boradi:

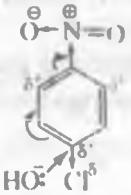


σ-kompleks
(karbanion)

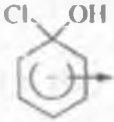
I (birikish) bosqichida hosil bo'ladigan manfiy zaryadli σ-kompleks (karbanion) aromatik qatorda boradigan elektrofil almashinish reaksiyalarida hosil bo'ladigan σ-kompleks (karbkation) ning anionli analogidir. Karbanionda 6 ta elektron 5 ta uglerod atomi maydonida bo'ladi. Manfiy zaryadli σ-komplekslarga nisbatan beqaror bo'lsa-da, ba'zan ularni reaksion massadan ajratib olish mumkin.

S_N2 Ar reaksiyalarida elektronoakseptor guruhlarning roli

Reaksiyaga kirishmagan molekulada galogen (xlor) va elektronoakseptor (NO_2) guruh ta'sirida benzol halqasi π-elektron zichligining simmetriyasi buziladi (statik omil):

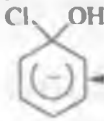


Nitroguruhning –M-mezomer effekti va xlorning –I-effekti tufayli xlor bilan bog'langan uglerod atomida qisman musbat zaryadning miqdori oshadi. Natijada bu atomning elektrofilligi oshadi va u hujum qiluvchi anion bilan oson reaksiyaga kirishadi. O'rinbosarning tabiatiga qarab reaksiya vaqtida hosil bo'ladigan manfiy zaryadli π-kompleks (karbanion)ning barqarorligi o'zgaradi (dinamik ta'sir). Elektronlarni tortuvchi elektronoakseptor (EA) guruhlar karbaninon manfiy zaryadini neytrallaydi, uni barqaror qiladi va nukleofil almashinish reaksiyasini tezlashtiradi:



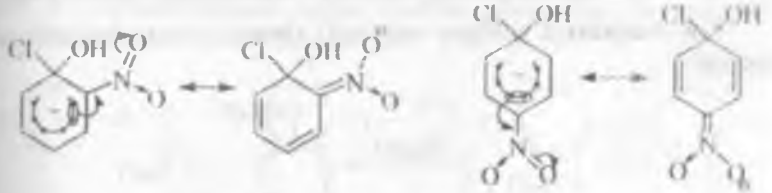
EA = NO_2, NO, COOH, CN, SO_3H, CHO va hokazo

Elektronlarni beruvchi elektronodonor (ED) guruhlar karbaninon manfiy zaryadini oshirib, uni barqaror qiladi va nukleofil almashinish reaksiyasini sekinlashtiradi:

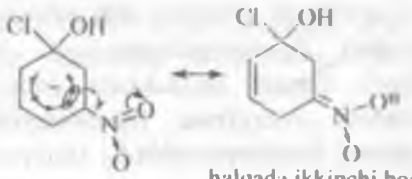


ED = NH_2, NHR, NR_2, OH, OR, OCOR va hokazo

Elektronoakseptor o'rinbosarlar galogenga nisbatan *orto-* va *para*-holatlariga kiritilgandagina galogenning harakatchanligi keskin ortadi. Tutashish tufayli manfiy σ-kompleks barqarorlashadi



Orto- va *para*-holatlardagi nitroguruh yoki boshqa elektronoakseptor o'rinbosar σ-kompleks manfiy zaryadini aromatik yadrodan tortib, uni barqaror qiladi. Demak nitroguruh tutashish tufayli σ-kompleks manfiy zaryadini delokallanishida ishtirok etadi. Nitroguruh meta-holatda bo'lganida σ-kompleks manfiy zaryadini delokallanishida ishtirok qila olmaydi:



halqada ikkinchi bog'ni joylashtirib bo'lmaydi

B. Elektrofil almashinish reaksiyalari

Galogen atomlari benzol yadrosining elektron zichligini kamaytirib, *orto-* va *para*-holatlarga yo'naltiradi (545-546-betlar). Shuning uchun arilgalogenidlar elektrofil almashinish reaksiyalariga benzolga nisbatan qiyin kirishadi:

D. Metallorganik birikmalarning olinishi

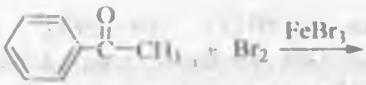
Grinyar reaktivlari arilbromid yoki ariliodid bilan magniydan oson hosil bo'ladi:

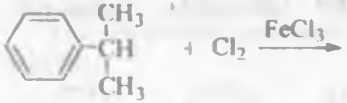
$$C_6H_5Br + Mg \xrightarrow{efir} \underset{\text{fenilmagniybromid}}{C_6H_5MgBr}$$

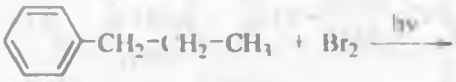
Arilmagniyxloridlar quyidagicha olinadi:

$$ArCl + Mg \xrightarrow{TGF} ArMgCl$$

Litiyning arilli hosilalari xlor- yoki bromarenlarga litiyni to'g'ridan-to'g'ri ta'sir ettirish bilan olinadi:

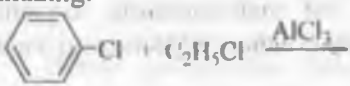
a) 

b) 

d) 

e) 

3. Quyidagi elektrofil almashinish reaksiyalarini oxirigacha yetkazing:

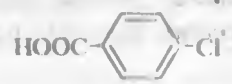
a) 

b) 

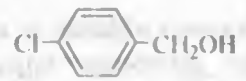
d) 

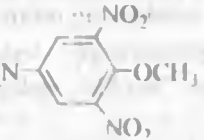
e) 

4. Benzol va boshqa reagentlardan foydalanib quyidagi birikmalarni sintez qiling:

a) 

b) 

d) 

e) 

5 Quyidagi birikmalarni sintez qilish sxemalarini tuzing:

a) *p*-nitroxlorbenzolni; b) *m*-nitroxlorbenzolni;

d) *m*-xlorbenzotrixloridni; e) 2,5-dixlornitrobenzolni.

6. Quyidagi birikmalarni sintez qilish sxemasini tuzing:

a) *o*-nitroxlorbenzolni; b)) 2,4-dinitroxlorbenzolni;

d) *p*-xlorbenzotrixloridni; e) 2,5-dinitroxlorbenzolni

7. Quyidagi reaksiyalar oraliq va oxirgi mahsulotlari tuzilish formulalarini yozing:

a) $C_6H_6 \xrightarrow[FeBr_3]{Br_2} A \xrightarrow[efir]{Mg} B \xrightarrow{CO_2} D \xrightarrow[HOH]{HCl} E \xrightarrow[FeBr_3]{Br_2} F$

b) $C_6H_6 \xrightarrow[AlCl_3]{CH_3Cl} A \xrightarrow[FeCl_3]{Cl_2} B \xrightarrow{KMnO_4,\ \Delta} D \xrightarrow[FeCl_3]{Cl_2} E$

8. Quyidagi reaksiyalar oraliq va oxirgi mahsulotlari tuzilish formulalarini yozing:

a) $C_6H_6 \xrightarrow[FeBr_3]{Br_2} A \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} B \xrightarrow[AlCl_3]{CH_3Cl} D \xrightarrow[efir]{Mg} E \xrightarrow{CO_2} F \xrightarrow[HOH]{HCl} G$

b) $C_6H_6 \xrightarrow[FeCl_3]{Cl_2} A \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} B \xrightarrow[FeCl_3]{Cl_2} D \xrightarrow[1\ mol]{NaOH + H_2O} E$

9. Quyidagi birikmalarning gidroliz reaksiyalari sxemalarini yozing:

a) *p*-bromtoluolning; b) 2,4-dinitrobrombenzolning;

d) 1-brom-1-fenilpropanning.

Qaysi birikmaning gidrolizi oson boradi?

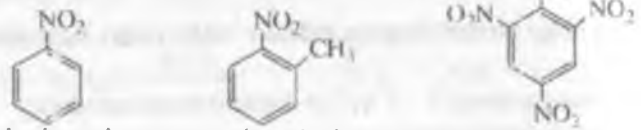
10. S_E2 Ar reaksiyalarda galogen *orto*- va *para*-oriyentant bo'la turib, nega benzol yadrosi faolligini kamaytiradi?

29-BOB. AROMATIK NITROBIRIKMALAR

Benzol qatori nitrobirikmalari benzol yadrosida yoki yon zanjirida nitroguruh tutgan birikmalardir.

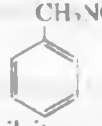
29.1. Nomlanishi

Benzol qatori nitrobirikmalarining nomlari benzol yoki uning monoalmashingan hosilasi nomiga **nitro** old qo'shimchasini qo'shish bilan hosil qilinadi. Zarur bo'lganda benzol yadrosi bilan bog'langan o'rinbosarlarning holati *o*-, *m*-, *p*- bilan (ratsional) yoki raqam bilan (sistematik) nomenklaturada belgilanadi:



nitrobenzol o-nitrotoluol 2,4,6-trinitrotoluol

Ba'zan benzol halqasini uglerod skeletidagi o'rinbosar deb qaraladi va uni **fenil** old qo'shimchasi bilan belgilanadi:



fenilnitrometan

Nitroguruh benzol halqasi uglerodi bilan bevosita bog'langan aromatik nitrobirikmalar katta amaliy ahamiyatga ega. Ular bo'yoqlar, portlovchi va xushbo'y moddalar, erituvchilar va boshqa organik birikmalarni ishlab chiqarishda keng ishlatiladi.

29.2. Olinish usullari

Aromatik nitrobirikmalar olishning asosiy usuli – nitrolashdir:

$$ArH + \overset{+}{N}O_2 \longrightarrow ArNO_2 + H^+$$

Aromatik birikma vodorodini nitroguruh bilan to'g'ridan-to'g'ri almashtirish nitrolovchi reagentlar yordamida amalga oshiriladi. Nitrolovchi reagentlar sifatida turli konsentratsiyali nitrat kislota, nitrolovchi aralashma (konsentrlangan nitrat va sulfat kislotalarning aralashmasi), sulfat kislota ishtirokida ishqoriy metallarning nitratlari va azot oksidlari qo'llaniladi. Aromatik birikmalarning laboratoriyada va sanoatda nitrolash uchun ko'pincha nitrolovchi aralashmadan

foydalaniladi. Nitrolovchi aralashma bilan aromatik birikmalarni nitrolash elektrofil almashinish reaksiyasi bo'lib, uning mexanizmi har tomonlama o'rganilgan. Bu reaksiyada nitroniy kationi NO_2^+ elektrofil reagent bo'lib, u nitrat va sulfat kislotalardan quyidagicha hosil bo'ladi:

$$HO-NO_2 + HOSO_3H \rightleftharpoons H-\overset{+}{O}(H)-NO_2 + \bar{O}SO_3H \text{ yoki } HSO_4^-$$

$$H-\overset{+}{O}(H)-NO_2 \rightleftharpoons H_2O + \overset{+}{N}O_2$$

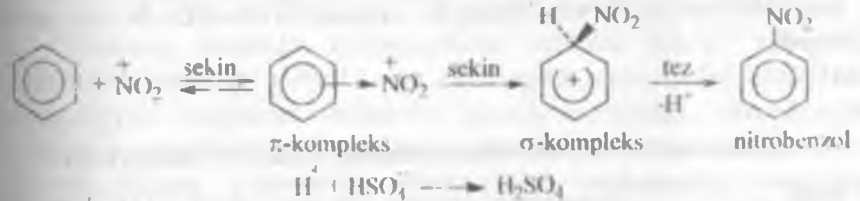
$$H_2O + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3\overset{+}{O} + \bar{O}SO_3H \text{ yoki } H\bar{S}O_4$$

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons \overset{+}{N}O_2 + H_3\overset{+}{O} + 2\,\bar{O}SO_3H \text{ yoki } 2HSO_4^-$$

Bu reaksiyada kuchli sulfat kislota – kislota, unga nisbatan kuchsiz nitrat kislota esa asos rolini o'ynaydi. Nitroniyning ayrim barqaror tuzlari (masalan nitroniy perxlorat $[NO_2]^+ClO_4^-$, nitroniy tetraftorborat $[NO_2]^+BF_4^-$) ham nitrolovchi agentlar hisoblanadi. Ular nitrometan yoki sirka kislota muhitida aromatik birikmalarni hatto xona haroratida ham yaxshi nitrolaydi (G. Ola):

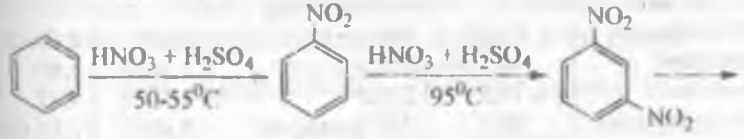
$$ArH + [NO_2]^+BF_4^- \rightleftharpoons Ar\text{-}NO_2 + BF_3 + HF$$

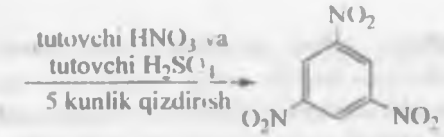
Nitrolash S_E2 mexanizmi bo'yicha boradi:



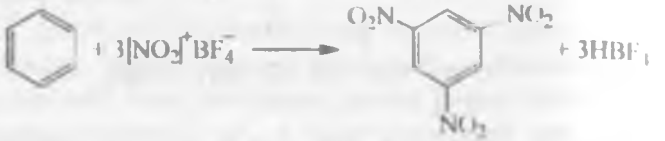
$$H^+ + HSO_4^- \longrightarrow H_2SO_4$$

Nitroguruh benzol halqasi elektron zichligini kamaytirgani uchun (547-bet) ikkinchi nitroguruhni kiritish yuqori haroratda konsentrlangan kislotalar ishtirokida amalga oshiririladi. Uchinchi nitroguruhni esa juda qiyinchilik bilan *meta*-holatga kiritish mumkin. To'rtinchi nitroguruhni esa halqada to'g'ridan-to'g'ri kiritib bo'lmaydi.





Benzolni nitroniy tetraftorborat bilan nitrolaganda 1,3,5-trinitrobenzol hosil bo'ladi:



Benzolning gomologlari uning o'ziga nisbatan oson nitrolanadi. Toluolni nitrolash xona haroratida boradi:

Fenilnitrometan toluolni suyultirilgan nitrat kislota bilan 100-150°C da nitrolab olinadi:

$$C_6H_5{-}CH_3 + HO{-}NO_2 \longrightarrow C_6H_5{-}CH_2NO_2 + H_2O$$

Benzil xloridga kumush nitritni ta'sir ettirib ham fenil nitrometanni olish mumkin:

$$C_6H_5{-}CH_2Cl + AgNO_2 \longrightarrow C_6H_5{-}CH_2NO_2 + AgCl$$

29.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Benzol qatorining nitrobirikmalari suyuq, ko'pchiligi sariq kristall moddalar bo'lib, suvda erimaydi, organik erituvchilarda esa yaxshi eriydi.

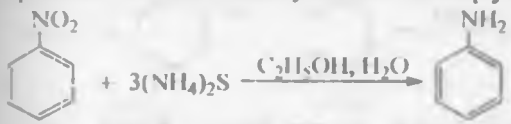
(27-jadval)

Benzol qatori nitrobirikmalarining fizikaviy doimiyliklari

Nomi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, d_4^{20}	Dipol momenti, benzolda, 20°C
Nitrobenzol	5,7	210,9	1,2030	3,97
1,2-dinitrobenzol	118	319 (773 mm sim. ust. bosimida)	1,565	5,98
1,3-dinitrobenzol	89,57	303 (770 mm sim. ust. bosimida)	1,571	3,78
1,4-dinitrobenzol	173,5	299	1,625	0,00
2-nitrotoluol	-4,1	222,3	1,1630	3,69
3-nitrotoluol	15,5	231,0	1,1571	4,17
2,4,6-trinitrotoluol	80,7	240 (portlaydi)	1,654	1,15 (15°C da)

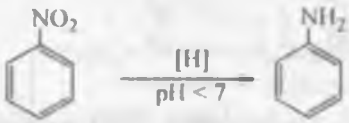
Nitroarenlar qaytarilish, elektrofil almashinish hamda nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishadi.

Nitroguruhning qaytarilishi. N.N. Zinin 1842-yilda nitrobenzolni suv-spirtli eritmada ammoniy sulfidi bilan qaytarib, anilin sintez qildi:



$$+ 3(NH_4)_2S \xrightarrow{C_2H_5OH,\ H_2O} \quad + 6NH_3 + 3S + 2H_2O$$

Nitroarenlarning qaytarilishida reaksiya muhitining ta'siri katta. Nitroarenlar kislotali muhitda birdaniga aromatik aminlargacha qaytariladi:



$$\xrightarrow[pH < 7]{[H]} \quad + 2H_2O$$

Kislotali muhitda qaytaruvchilar sifatida temir, qalay yoki rux va xlorid kislota ishlatiladi. Sanoatda nitroarenlar arzon temir qirindilari bilan xlorid kislota yoki Reniy nikeli ishtirokida molekulyar vodorod bilan qaytariladi.

$$4C_6H_5NO_2 + 9Fe + 4H_2O \xrightarrow{HCl} 4C_6H_5NH_2 + 3Fe_3O_4$$

$$C_6H_5NO_2 + 3H_2 \xrightarrow{\sim 350^0C;\ 1.5\ atm.} C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

Ishqoriy muhitda qaytaruvchilar sifatida natriy gidroksidi ishtirokida ammoniy sulfidi va rux, shuningdek natriy sulfidi iahlatiladi. Qaytaruvchi reagentlar neytral va ishqoriy eritmalarda nitrobenzolni kislotali eritmalardagi singari faol qaytarmaydi. Masalan, rux mo'l xlorid kislota ishtirokida nitrobenzolni anilingacha, ammoniy xloridning bufer ta'sirida esa N-fenilgidroksilamingacha qaytaradi:

$$C_6H_5NO_2 + 3Zn + 6HCl \xrightarrow{H_2O} C_6H_5NH_2 + 3ZnCl_2 + 2H_2O$$

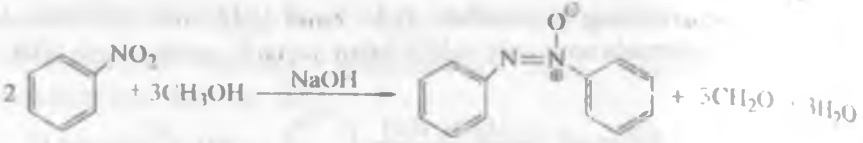
$$C_6H_5NO_2 + 2Zn + 4NH_4Cl \xrightarrow{H_2O} C_6H_5NHOH + 2Zn(NH_3)_2Cl_2 + H_2O$$

Nitrobenzolni to'g'ridan-to'g'ri qaytarish bilan nitrozobenzolni olib bo'lmaydi, chunki u behad oson qaytariladi. Shuning uchun nitrozobenzol N-fenilgidroksilaminni oksidlash bilan olinadi:

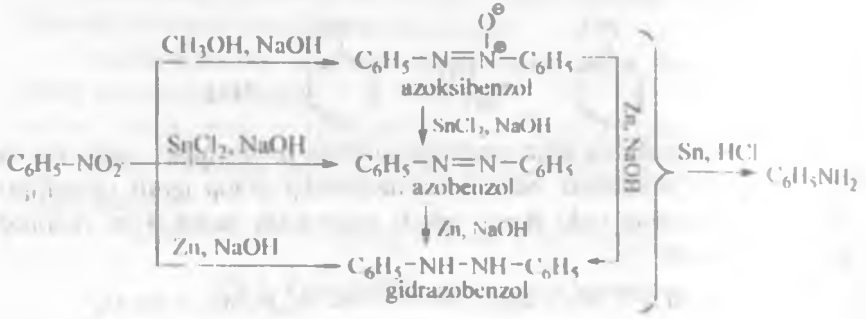
$$C_6H_5NHOH \xrightarrow[0^0C]{K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4} C_6H_5-N=O$$

Nitrobenzolni o'yuvchi natriy ishtirokida metanol bilan qaytarganda azoksibenzol hosil bo'ladi. Ishqoriy muhitda metanol rux

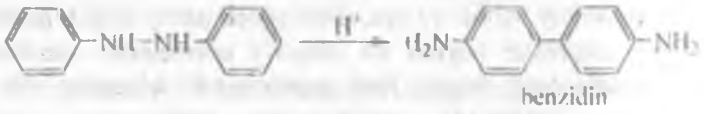
va xlorid kislota singari kuchli qaytaruvchi reagent emasligi uchun nitrobenzolni anilingacha emas, balki azoksibenzolgacha qaytaradi:



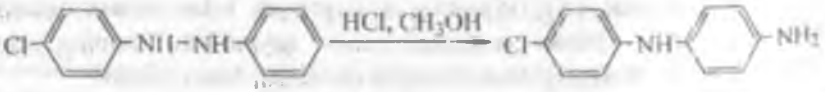
Metanolga nisbatan kuchli qaytaruvchilar ($SnCl_2$, Zn) ishqor ishtirokida nitrobenzolni azobenzol va gidrazobenzolga aylantiradi. Azobenzol va gidrazobenzolni azoksibenzoldan ham olish mumkin:



Ma'dan kislotalar ta'sirida gidrazobenzolning benzidinga aylanishi benzidin qayta guruhlanishi deyiladi:



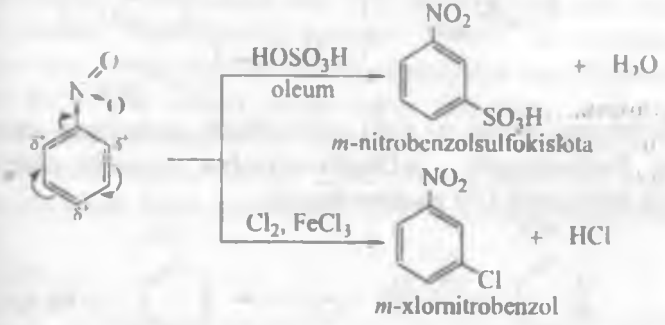
Agar gidrazobenzol yadrolaridan birining *para*-holati o'rinbosar bilan band bo'lsa, semidin qayta guruhlanishi boradi. Masalan *p*-xlorgidrazobenzol vodorod xlorid ta'sirda 4-amino-4-xlordifenilaminga qayta guruhlanadi:



Elektrofil almashinish reaksiyalari. Nitroguruh kuchli elektronakseptor o'rinbosar bo'lib, –I- va M-effektlar ta'sirida yadroning elektron zichligini (ayniqsa *orto*- va *para*-holatlarda)

benzolning o'zidagiga nisbatan kamaytiradi, elektrofil almashinish reaksiyalarining borishini qiyinlashtiradi.

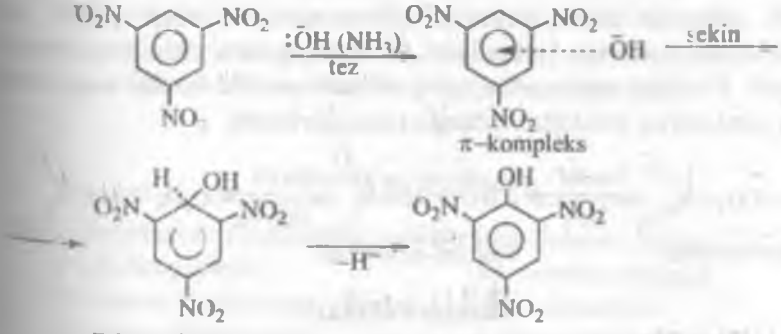
Shuning uchun nitrobenzolni sulfolash yuqori haroratda oleum ta'sirida, xlorlash esa katalizator ishtirokida boradi. Nitroguruh elektrofil o'rinbosarlarni asosan *meta*-holatga yo'naltiradi.



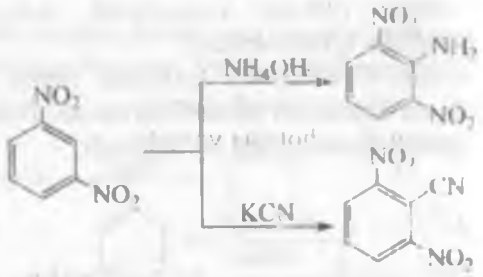
Nukleofil almashinish reaksiyalari. Mononitroarenlar kuchsiz elektronakseptorlar bo'lib, faqat kuchli nukleofillar bilangina reaksiyaga kirishadi. Nitroguruh nukleofil reagentlarni *o*- va *p*-holatlarga yo'naltiradi. Nitrobenzol kukun holidagi KOH bilan qizdirilganda *o*- va *p*-nitrokaliyfenolyatlar hosil bo'ladi.



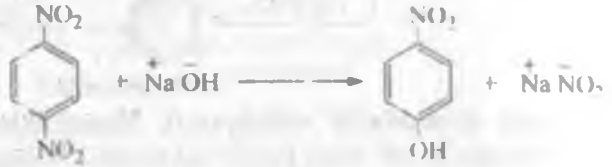
1,3,5-trinitrobenzol ammiakning suvdagi eritmasida ishqorlar bilan S_N2- mexanizmda reaksiyaga kirishadi:



m-Dinitrobenzolni aminlash va sianlash reaksiyalarida tegishli ravishda 2,6- dinitroanilin va 2,6-dinitrobenzonitril hosil bo'ladi.



Dinitroarenlardagi *o*- yoki *p*-holatlarda joylashgan nitroguruhlar bir-birini faollashtiradi. *p*-Dinitrobenzolga o'yuvchi natriyni ta'sir ettirganda nitroguruh OH ga almashinadi:

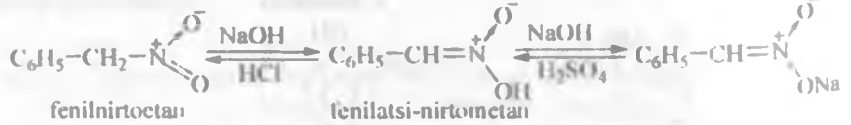


Yon zanjirida nitroguruhi bor nitrobirikmalarning xarakterli xossalari

Yon zanjirida nitroguruhi bor aromatik nitrobirikmalar suvda yomon eriydigan suyuqlik yoki qattiq moddalardir. Ular turli usullar bilan tegishli aminlargacha qaytariladi:

$$C_6H_5CH_2NO_2 \xrightarrow{[H]} C_6H_5{-}CH_2NH_2 + 2H_2O$$

Benzol yadrosida nitroguruhi bor nitrobirikmalardan farqli o'laroq yon zanjirida nitroguruh saqlagan birikmalar kuchli CH-kislotalar bo'lib, ishqorlar bilan atsi-nitrobirikma tuzlarini hosil qiladi. Atsi-nitrobirikma tuzlariga kislotalarni ta'sir ettirganda atsi-nitrobirikmalar ajraladi. Fenilatsi-nitrometan sariq kristall modda bo'lib, vaqt o'tishi bilan yana suyuq fenilnitrometanga tautomerlanadi.



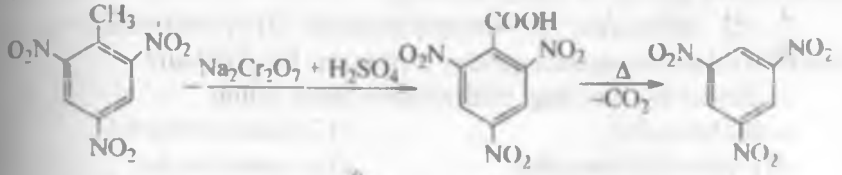
Muhim vakillari

Nitrobenzol 210°C da qaynaydigan, suvda erimaydigan, achchiq bodom hidli, rangsiz, zaharli suyuqlikdir. U ko'p miqdorda benzolni

nitrolash bilan olinadi. Nitrobenzol asosan anilin ishlab chiqarishda, shuningdek, organik sintezda qo'llaniladi.

Nitrotoluollar. *o*-Nitrotoluol 222^0C da qaynaydigan, och sariq rangli suyuqlik. *p*-Nitrotoluol esa 52^0C da eriydigan och-sariq rangli kristall modda. Nitrotoluollar toluolni 30-40^0C da nitrolash bilan olinadi. *o*- va *p*-nitrotoluollar amaliy ahamiyatga ega. Nitrotoluollarni qaytarib bo'yo'qlar sintezi uchun zarur toluidinlar, metal guruhini oksidlab,nitrobenzaldegidlar va nitrobenzoy kislotalar olinadi.

1,3,5-Trinitrobenzol (TNB) -- juda kuchli portlovchi modda. Uni benzolni nitrolash bilan olish qiyin. TNB 2,4,6-tinitrotoluoldan sintez qilinadi:



2,4,6-trinitrotoluol $80,6^0$C da suyuqlanadigan, sarg'ish rangli kristall modda. U nitrotoluolni 100% li nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi bilan nitrolab olinadi. Trinitrotoluol (trotil, tol) keng tarqalgan, muhim portlovchi moddadir.

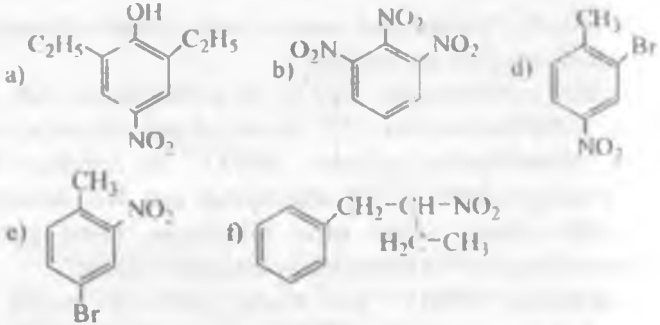
Asosiy atamalar

Aromatik nitrobirikma – aren yadrosida yoki yon zanjirida nitroguruhi bor birikma.

Zinin reaksiyasi – aromatik nitrobirikmalarni ammoniy sulfidi ta'sirida aminlargacha qaytarilishi. Bu reaksiya bilan birinchi marta anilin, 2-naftilamiular, *m*-aminobenzoy kislota olingan edi

Savol va mashqlar

1. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:
a) 2,4-dinitrofenol; b) *m*-etilnitrobenzol
d) 3-brom-4-nitrobenzoy kislota e) *m*-nitroanilin
f) fenilmetilnitrometan g) benzildimetilnitrometan
2. Quyidagi birikmalarni nomlang:



3. $C_6H_5NO_2$ tarkibli izomer aromatik nitrobirikmalar tuzilish formulalarini yozing va ularni nomlang.

4. a) etilbenzol; b) izopropilbenzol; d) brombenzol; e) *m*-dixlorbenzol nitrolanganda qanday birikmalar hosil bo'ladi?

5. Benzoldan quyidagi birikmalarni sintez qiling

a) *p*-nitroanilin; b) 2,4-dinitrofenolni

d) *p*-nitrovinilbenzolni; e) *p*-aminofenolni;

f) *o*-bromnitrobenzolni; g) 4-nitro-2-xlortoluolni

6. Quyidagi sxemalar bo'yicha boradigan reaksiyalardagi oraliq va oxirgi moddalar tuzilish formulalarini yozing :

a) $C_6H_6 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} A \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} B \xrightarrow{Cl_2,\ (FeCl_3)} D$

b) $C_6H_6 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} A \xrightarrow[AlCl_3]{C_2H_5Cl} B \xrightarrow{Cl_2,\ h\nu} D \xrightarrow[HOH]{NaOH} E$

d) $C_6H_6 \xrightarrow[AlCl_3]{CH_3Cl} A \xrightarrow[\Delta,\ bosim]{suyul.\ HNO_3} B \xrightarrow{[H]} D$

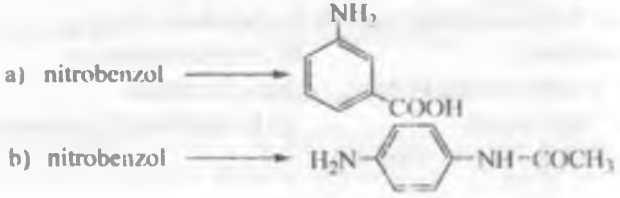
7. Quyidagi kimyoviy aylanishlarni amalga oshiring:

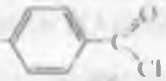
a) nitrobenzol → benzidin

b) nitrobenzol → *p*-nitroatsetanilid

d) xlorbenzol → *p*-xloranilin

8. Quyidagi kimyoviy aylanishlarni amalga oshiring:



d) toluol → 

9. Nukleofil almashinish reaksiyalarini oxiriga yetkazing:

a) o-xlornitrobenzol $\xrightarrow[\Delta]{2NH_3}$

b) *p*-dinitrobenzol $\xrightarrow[NaOH+\ HOH,\ \Delta]{^{-}OH}$

c) *o*-xlornitrobenzol $\xrightarrow[Na_2CO_3]{HOH,\ \Delta}$

10. *p*-xlornitrobenzol bilan quyidagi birikmalar reaksiyaga kirishganda qanday moddalar hosil bo'ladi?

a) 130^0C da Na_2CO_3 ning suvdagi eritmasi,

b) $2NH_3$ (160^0C da)

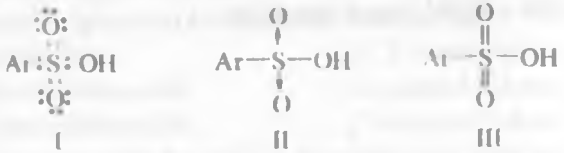
d) CH_3OH + KOH (suv ishtirokida)

30-BOB. AROMATIK SULFOKISLOTALAR (SULFON KISLOTALAR)

Aromatik sulfokislotalar halqasida yoki yon zanjirida bir yoki bir necha sulfoguruh SO_3H tutgan birikmalardir.

30.1. Tuzilishi

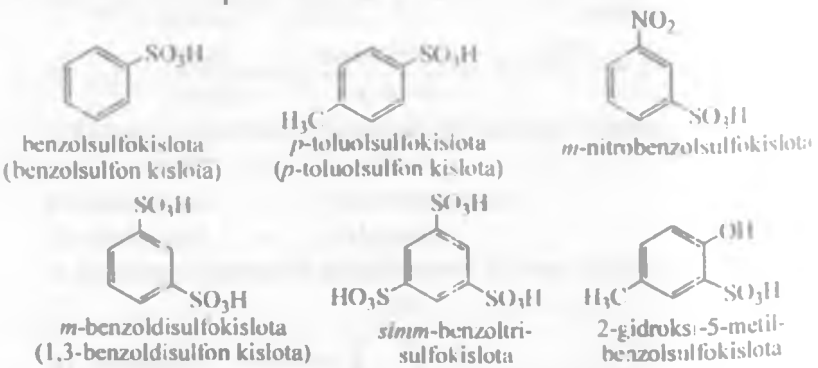
Oktet formulasiga ko'ra sulfoguruhda ikkita kovalent va ikkita semipolyar bog bor. Semipolyar bog'lar faqat oltingugurt atomining elektronlari ishtirokida hosil bo'ladi (I.II). Lekin sulfokislotalar uchun oltita kovalent (ikkita oddiy va ikkita qo'sh) bog'ga ega formula (III) ham ishlatilishi mumkin. Chunki oltingugurt atomlari bo'sh 3d orbitallarga ega bo'lib, ularda ham elektronlar joylashishi mumkin. Oltingugurt atomining haqiqiy holati II va III formulalar oralig'idagi bir holatdir:



I II III

30.2. Nomlanishi

Benzol qatori sulfokislotalarining nomlari aromatik birikma nomiga **sulfokislota** (sistematik nomenklaturada sulfon kislota) so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi:



benzolsulfokislota (benzolsulfon kislota)

p-toluolsulfokislota (*p*-toluolsulfon kislota)

m-nitrobenzolsulfokislota

m-benzoldisulfokislota (1,3-benzoldisulfon kislota)

simm-benzoltri-sulfokislota

2-gidroksi-5-metil-benzolsulfokislota

30.3. Olinish usullari

Benzol qatori sulfokislotalari arenlar yoki ularning hosilalarini sulfolash bilan olinadi:

28-BOB. AROMATIK GALOIDBIRIKMALAR

Aromatik galoidbirikmalar tuzilishi, xossalari va olinish usullariga qarab ikki guruhga bo'linadi:

1) Yadrosida galogen tutgan birikmalar (arilgalogenidlar yoki galogenarenlar),

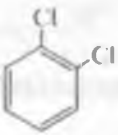
2) Yon zanjirida galogen tutgan birikmalar (arilalkilgalogenidlar)

28.1. Nomlanishi

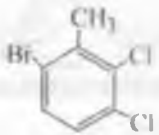
Arilgalogenidlarning nomlari galogen nomiga benzol (ba'zan toluol) so'zini yoki boshqa monoalmashingan aren nomini qo'shish bilan hosil qilinadi. Galogen atomining halqadagi holati *o-*, *m-*, *p-* (ratsional nomenklaturada) yoki raqam bilan (sistematik nomenklaturada) belgilanadi. Arilalkilgalogenidlarning nomi aromatik radikal va galogen nomidan hosil qilinadi:



ftorbenzol



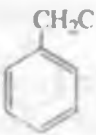
1,2-dixlorbenzol, *o*-dixlorbenzol



1-brom-2-metil-3,4-dixlorbenzol



1-brom-4-yodbenzol



benzilxloridi



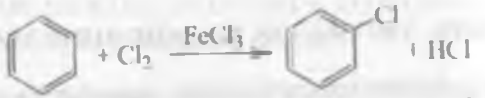
benzotrixlorid

28.2. Olinish usullari

28.2.1. Arilgalogenidlarning olinishi

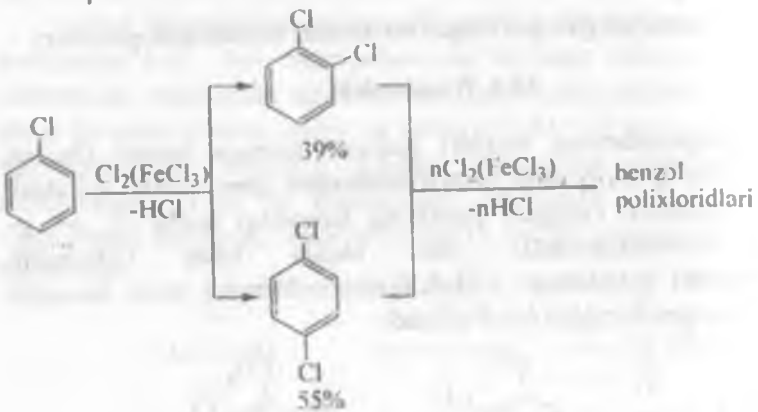
1. Benzol va uning gomologlarini to'g'ridan-to'g'ri galogenlash xlor-, brom- va iodarenlar olinishning asosiy usulidir.

Katalizatorlar (Fe, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $SbCl_3$, $SbCl_5$, I_2) ishtirokida benzol juda oson xlorlanadi:

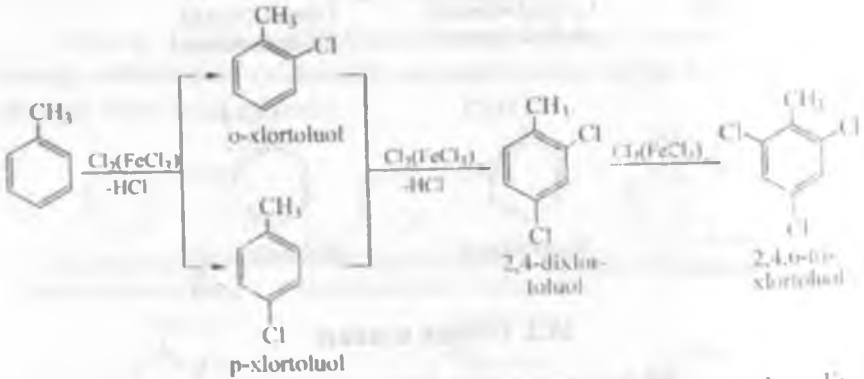


Reaksiya S_E2 aromatik mexanizm bo'yicha boradi.

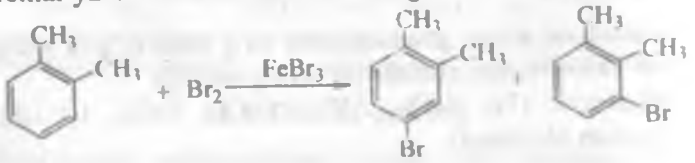
Xlorbenzol benzolga nisbatan qiyin xlorlanadi. Harorat oshganda benzol polixloridlari hosil bo'ladi.

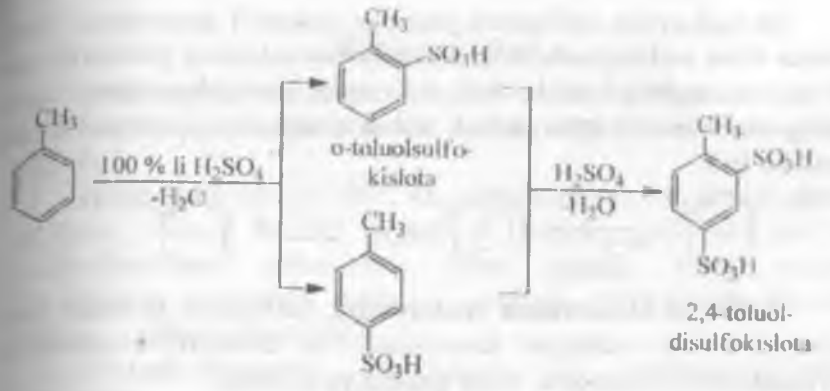


Toluol yadrosi katalizatorlar ishtirokida benzoldan ham oson xlorlanadi:

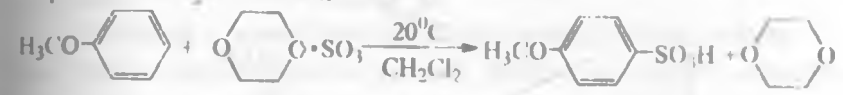


Arenlar yadrosini bromlash xlorlashga nisbatan qiyinroq boradi:





Yadrosida elektronodonor o'rinbosarlar tutgan aromatik birikmalarni sulfolashda sulfat angidridining piridin yoki dioksan bilan kompleksidan foydalaniladi:



30.4. Xossalari

Benzol qatori sulfokislotalari suvda yaxshi eriydigan, rangsiz, gigroskopik kristall moddalardir. Ular suvdagi eritmalarida to'la ionlangan bo'ladi

$$Ar\text{-}SO_3H + H_2O \rightleftharpoons Ar\text{-}SO_3^- + H_3O^+$$

Tuzlar hosil qilishi. Arensulfokislotalar kuchli kislotalar (benzolsulfo-kislota uchun $pK \cong 0{,}4$) bo'lib, ishqoriy va ishqoriy-yer metallar gidroksidlari bilan tuz (sulfonat) lar hosil qiladi

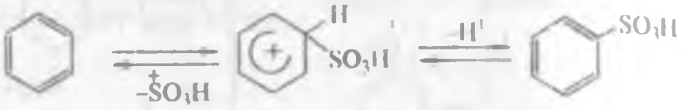
$$C_6H_5\text{-}SO_3H + NaOH \rightarrow C_6H_5\text{-}SO_3Na + H_2O$$

Tegishli sulfatlardan farqli o'laroq kalsiy, bariy, va qo'rg'oshin(II) sulfonatlari suvda yaxshi eriydi.

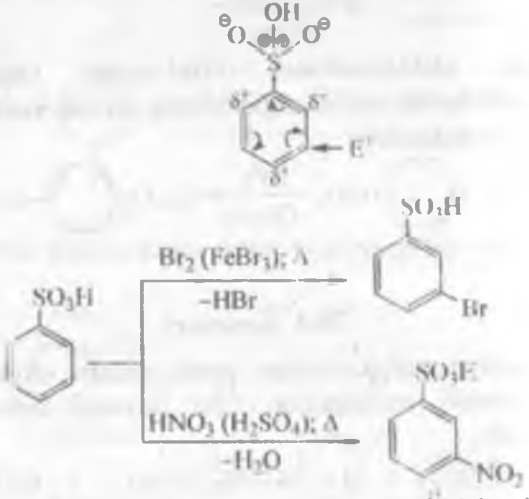
Desulfolanishi (gidrolizi). Arensulfokislotalarning gidrolizi arenlarni sulfat kislota bilan sulfolash reaksiyasiga teskari bo'lgan reaksiyadir:

$$Ar\text{–}SO_3H + H_2O \xrightleftharpoons{H^+,\,\Delta} Ar\text{–}H + H_2SO_4$$

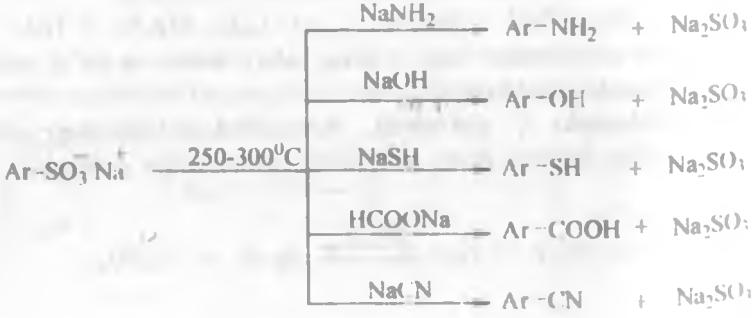
Bu reaksiyada sulfoguruh protonga elektrofil almashinadi. Sulfat kislota bilan sulfolaganda ham, arensulfokislotalarning gidrolizida ham bir xil σ-kompleks hosil bo'ladi. σ-Kompleksdan gidrosulfonil kationi ajralganda aromatik uglevodorod, proton ajralganda esa arensulfokislota hosil bo'ladi:



Elektrofil almashinish reaksiyalari. Sulfoguruh aromatik yadro elektron buluti zichligini kamaytiradi va elektrofil almashinishni qiyinlashtirib, o'rinbosarni *meta*-holatga yo'naltiradi:



Nukleofil almashinish reaksiyalari. Sulfokislotalarda aromatik yadroning qisman musbat zaryadlanganligi nukleofil reagent hujumini va sulfoguruhning sulfit-ion holida ajralishini osonlashtiradi:



Muhim vakillari

Benzolsulfokislota suvda va spirtda yaxshi eriydigan, 171-172°C da suyuqlanadigan kristall modda. Uning natriyli tuzi fenol olishda ishlatiladi.

p-Toluolsulfokislota 104°C da suyuqlanadigan, suvda juda yaxshi eriydigan, rangsiz kristall modda. U toluolni sulfolash yoki n-toluolsulfoxloridni gidrolizlash bilan olinadi. Ko'p organik erituvchilarda eriganligi uchun u organik reaksiyalarda kislotali katalizator sifatida ishlatiladi.

p-Toluolsulfoxlorid (tozilxlorid) tozil guruhini kiritishda qo'llaniladi.

Asosiy atamalar

Aromatik sulfokislotalar – $ArSO_3H$ umumiy formulali birikmalar.

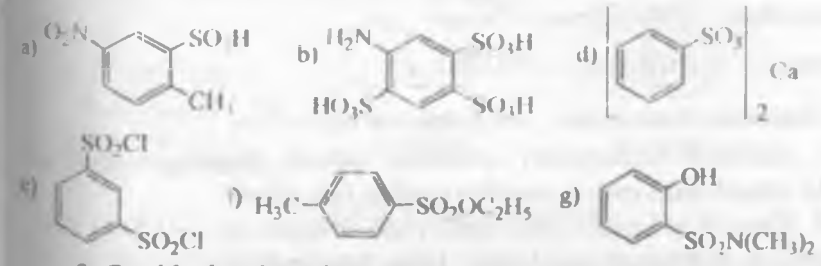
Sulfolash – organik birikma molekulasiga C–S bog'ini hosil qilish bilan sulfoguruh (sulfon guruhi) $-SO_3H$ yoki $-SO_2OH$ ni kiritish reaksiyasi.

Savol va mashqlar

1. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:

a) 3-etilbenzolsulokislota; b) natriy *m*-brombenzolsulfonat;
d) metil-*p*-toluolsulfonat (metiltozilat); e) nitrobenzoldisulfokislota-3,5;
f) bariy *m*-xlorbenzolsulfonati; g) 2-metil-5-xlorbenzolsulfamid

2. Quyidagi birikmalarni nomlang.



3. Quyidagi reaksiyalarni oxirigacha yetkazing:

a) m-fenolbenzolsulfokislota $\xrightarrow[\Delta]{\text{kons. } H_2SO_4}$ b) fenol $\xrightarrow{\text{mol } HOSO_2Cl}$

d) *p*-krezol $\xrightarrow{\text{kons. } H_2SO_4}$

e) *m*-xlortoluol $\xrightarrow{SO_3}$

4. Benzoldan quyidagi birikmalarni sintez qiling:

a) *p*-toluolsulfokislota; b) *p*-xlorbenzolsulfokislota;

d) 2-metil-5-nitrobenzolsulfokislota; e) *p*-toluolsulfoxlorid;

f) 3-brom-5-nitrobenzolsulfokislota;

5. Quyidagi sxemalarni to'ldiring

a) $C_6H_6 \xrightarrow{\text{kons. } H_2SO_4} A \xrightarrow{H_2SO_4,\ SO_3} B \xrightarrow{2NaOH} D$

b) $C_6H_5OH \xrightarrow[o\text{-izomer}]{\text{kons. } H_2SO_4} A \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} B \xrightarrow[HOH]{KOH} D \xrightarrow{KCN} E \xrightarrow[H^+]{2HOH}$

d) $C_6H_6 \xrightarrow[H^+]{H_2C=CH_2} A \xrightarrow[p\text{-izomer}]{H_2SO_4} B \xrightarrow[FeBr_3]{Br_2} D$

e) $C_6H_5\text{-}CH_3 \xrightarrow[p\text{-izomer}]{H_2SO_4} A \xrightarrow[AlCl_3]{CH_3Cl} B \xrightarrow{2KMnO_4} D \xrightarrow{HOSO_2Cl}$

6. Quyidagi birikmalarni oson sulfolanish tartibida joylashtiring:

a) etilbenzol; b) xlorbenzol; d) benzol; e) *m*- benzoldisulfokislota;

7. Kimyoviy aylanishlarni amalga oshiring.

a) benzol → *p*-toluolsulfokislotaning monoxloramidi

b) benzol → benzolsulfodixloramid $C_6H_5\text{-}SO_2\text{-}NCl_2$

d) *p*-xlornitrobenzol → 2- gidroksid-3,5-dinitrobenzolsulfokislota

e) benzolsulfokislota → *m*-krezol

8. Quyidagi reaksiyalarni oxirigacha yetkazing:

a) xlorbenzol + 100% li H_2SO_4 $\xrightarrow{100^0C}$

b) *p*-nitrotoluol + 20% li oleum $\xrightarrow{60^0C}$

d) nitrobenzol + 60% li oleum $\xrightarrow{80\text{-}100^0C}$

e) 2,4-dimetilbenzolsulfokislota + o'ta qizigan suv bug'i $\xrightarrow{H^+}$

9. Sulfolash reaksiyalari aromatik qatorda boradigan boshqa elektrofil almashinish reaksiyalaridan qanday farq qiladi?

10. Xlorsulfon kislota bilan reaksiyaga kirishganida $C_7H_8SO_2Cl$ ni, sulfat kislota ishtirokida suv bug'i bilan haydaganda C_7H_8 ni, KOH bilan 300-350^{0}C gacha qizdirilganda esa *para*-gidroksitoluolni hosil qiladigan $C_7H_8O_3S$ tarkibli moddaning tuzilishini aniqlang. Tegishli reaksiyalar tenglamalarini yozing.

31-BOB. AROMATIK UGLEVODORODLARNING GIDROKSILLI HOSILALARI

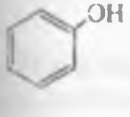
Aromatik uglevodorodlarning gidroksilli hosilalari (gidroksibirikmalar) fenollar va aromatik spirtlarga bo'linadi. Biz ulardan fenollar va naftollarni ko'rib chiqamiz.

31.1. Fenollar

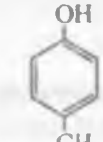
Molekulasida aromatik yadro bilan bevosita bog'langan bir yoki bir necha gidroksil guruhi bor organik birikmalarga ***fenollar*** deyiladi. Gidroksil guruhining soniga qarab fenollar bir-, ikki-, uch- va ko'p atomli bo'ladi.

31.1.1. Nomlanishi

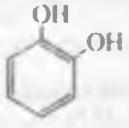
Fenollarning trivial nomlari ko'p ishlatiladi. Sistematik nomenklaturada fenollarning nomi tegishli arenlar nomi va *-ol* qo'shimchasidan hosil qilinadi. Raqamlash gidroksil guruhi bilan bog'langan uglerod atomidan boshlanadi. Ba'zan gidroksil guruhining borligi ***gidroksi-(oksi)*** old qo'shimchasi bilan belgilanadi:



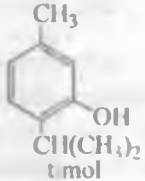
fenol
(gidroksibenzol))



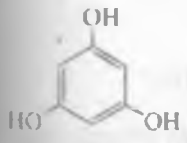
p-krezol
(p-metilfenol,
4-metilfenol)



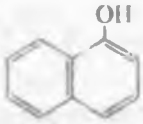
pirokatexin
(benzendiol-1,2
1,2-digidroksibenzol)



timol
(2-izopropil-
5-metilfenol)



floroglyutsin
(benzentriol-1,3,5;
1,3,5-trigidroksibenzol)



α-naftol
(1-naftol)



β-naftol
(2-naftol)

31.1.2. Olinish usullari

Fenol va uning gomologlari toshko'mir smolasidan, shuningdek, sintetik usullar bilan olinadi. Fenollarni sintez qilishda aromatik yadrodagi sulfoguruh, galogenlar, aminoguruh, diazoguruh va ba'zan vodorod atomlari gidroksil guruhiga almashtiriladi.

1. Arensulfokislotalar tuzlarini ishqor bilan qizdirish:

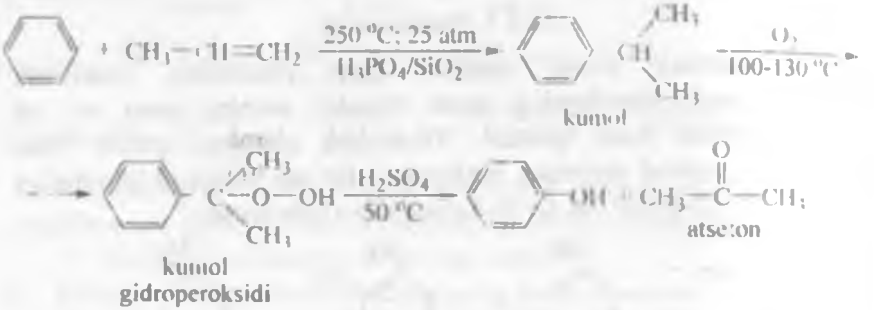
$$C_6H_5\text{-}SO_3Na + NaOH \xrightarrow{320^0C} C_6H_5\text{-}ONa + Na_2SO_3$$

Naftalinsulfokislotalar tuzlarini ishqor bilan qizdirganda naftollar hosil bo'ladi:



2. Arilgalogenidlarni yuqori harorat va bosimda ishqoriy gidrolizlash (683-bet).

3. Kumol (izopbenzol)dan olish (P.G. Sergeev, B.D. Krujalov, P.Yu. Udris, M.E. Nemsev, 1949-yil) Xomashyo sifatida benzol va propilen ishlatiladi:



kumol

kumol gidroperoksidi

atseton

Reaksiya natijasida ikkita muhim mahsulot (fenol va atseton) hosil bo'ladi.

4. To'g'ridan-to'g'ri gidroksillash. Fe(II), Cu(II) yoki Ti(III) tuzlari katalizatorligida arenlarga vodorod peroksidini ta'sir ettirganda vodorod atomi gidroksil guruhiga almashinadi:



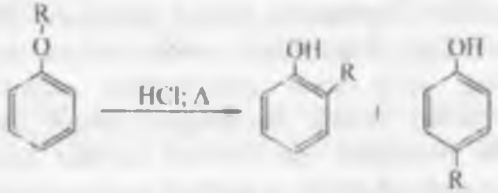
5. Aminoguruhni diazoniy tuzlari orqali gidroksilga almashtirish

$$C_6H_5\text{-}NH_2 \xrightarrow[-NaCl;\ -2H_2O]{NaNO_2 + 2HCl} \left[C_6H_5\text{-}N_2\right]^+Cl^- \xrightarrow[-N_2;\ -HCl]{H_2O,\ \Delta} C_6H_5\text{-}OH$$

6. Fenol gomologlarini yuqoridagi usullar bilan benzol gomologlarining sulfo-, galogenli- yoki aminoguruhlardan olish mumkin. Lekin fenol yadrosiga alkil guruhini kirinish usullari ham bor. Fenollarni alkillash benzol va uning gomologlarini alkillashga nisbatan oson boradi. Katalizator sifatida rux xloridni, alkillovchi reagent sifatida esa spirtlarni qo'llash mumkin:



Fenollarning efirlari kislotalar ishtirokida qizdirilganda ham *orto*- va *para*-almashingan fenollar olinadi:

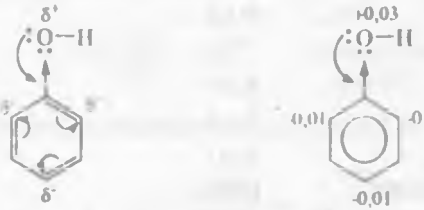


31.1.3. Fizikaviy xossalari va spektral tavsifi

Fenollar – o'ziga xos hidli, suvda qiyin eriydigan, suv bug'i bilan haydaladigan, kristall moddalardir. Ular zaharli bo'lib, teriga tegsa kuydiradi (yara paydo qiladi). Naftollar fenollarning barcha xarakterli xossalariga ega bo'lib, suvda qiyin, o'yuvchi ishqorlarda esa yaxshi eriydi. Fenollarning IQ spektrlarida O–H guruhining valent tebranishlari 3200-3600 sm^{-1} sohada kuzatiladi. PMR spektrlarida OH guruhi protoni signali δ= 4,5-7,5 (CCl_4 dagi eritmasi) m.h. sohalarda kuzatiladi.

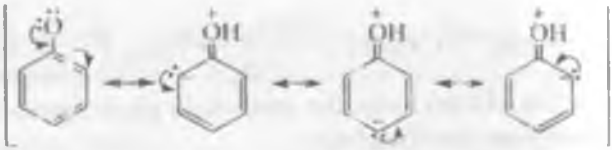
31.1.4. Kimyoviy xossalari

Fenolning π-elektron tizimiga 8 ta (benzol halqasining 6 ta, kislorod atomidan 2 ta) elektron kiradi. Gidroksil guruhining musbat mezomer effekti ta'sirida halqaning *o*- va *p*-holatlarida elektron zichligi ortadi, kislorod atomida esa kamayadi:



+M (p,π) > -I

Fenollardagi C–O bog'i sof σ-bog' emas. U p,π-tutashish tufayli muayyan miqdordagi π-elektron zichligiga ham ega bo'ladi. Buni fenolning mukammal strukturalari yordamida quyidagicha tasvirlash mumkin:



Shuning uchun fenollarning benzol halqasidan kislorod atomini ajralishi bilan boradigan reaksiyalarni amalga oshirish juda qiyin

Fenollarning ko'p sonli reakstiyalari gidroksil guruhining elektronodonor ta'siri tufayli faollashgan benzol halqasida boradi Gidroksil guruhi hisobidan esa fenollar kuchsiz kislota xossalarini namoyon qiladi hamda alkillash va atsillash reaksiyalariga kirishadi.

1.Kislotalilik xususiyatlari. Fenollar alkanollarga nisbatan kuchli, lekin karbon kislotalar va hatto karbonat kislotadan ham kuchsiz OH– kislotalardir. Fenollar ishqoriy metallar va ishqorlarning suvdagi eritmalari bilan reaksiyaga kirishib, fenolyatlarni hosil qiladi

$$2Ar{-}OH + 2Na \longrightarrow 2[ArO]^- Na^+ + H_2$$

$$Ar{-}OH + NaOH \longrightarrow [ArO]^- Na^+ + H_2O$$

Fenollar natriy karbonatdan CO_2 ni siqib chiqara olmaydi. Karbonat kislota esa fenolyatlar eritmalaridan fenollarni siqib chiqaradi :

$$[ArO]^- Na^+ + CO_2 + H_2O \longrightarrow ArOH + NaHCO_3$$

Aromatik yadro bilan bog'langan elektronoakseptor o'rinbosarlar fenol gidroksil guruhi kislotaliligini oshiradi. Ba'zi fenollarning pKa qiymatlari quyida keltirilgan:

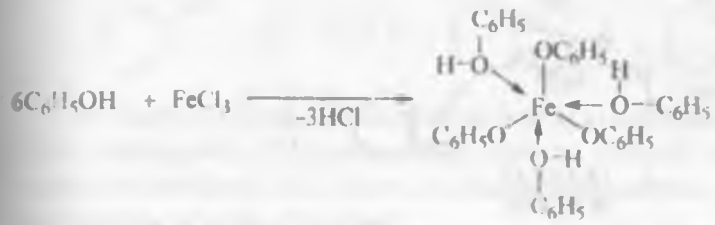
Fenollar	pKa
Fenol	9,98
2- uitrofenol	7,23
3-nitrofenol	8,40
4-nitrofenol	7,15
2,4- nitrofenol	4,03
2,4,6 – trinitrofenol	0,20

Fenollarning kislotalik xossalarini alkanollarnikiga nisbatan kuchliligi ikki xil omilga bog'liq. Birinchidan, gidroksil guruhining musbat mezomer effekti tufayli fenollar kislorodida elektron zichligi kamayadi. Buning natijasida fenollar gidroksilining protoni alkanollar gidroksilidagi protonga nisbatan harakatchan bo'lib qoladi. Ikkinchidan, fenolyat anionining hosil bo'lishi alkogolyat anionining hosil bo'lishiga qaraganda energetik qulay, chunki fenolyat anionda tutashish tufayli

manfiy zaryad delokallashgan. Alkogolyat-anionda esa bunday tutashish imkoniyati yo'q.



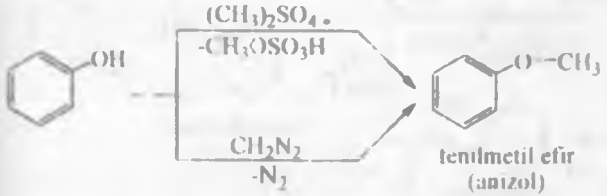
2. $FeCl_3$ ning ta'siri. Fenol suvdagi yoki spirtdagi suyultirilgan eritmalarda $FeCl_3$ bilan binafsha rangli kompleks tuz beradi:



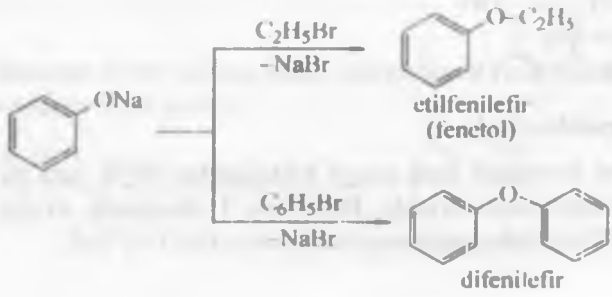
Bu fenolga xos sifat reaksiyasidir.

α-Naftol $FeCl_3$ bilan binafsha cho'kma, β-naftol esa dastlab yashil rang, so'ngra rangsiz cho'kma beradi.

3. Oddiy efirlarning olinishi. Fenollar dimetilsulfat yoki diazometan bilan reaksiyaga kirishganda fenilmetil efirlar hosil bo'ladi:

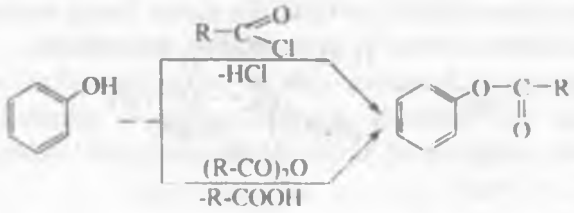


Oddiy efirlar fenolyatlardan ham oson hosil bo'ladi:



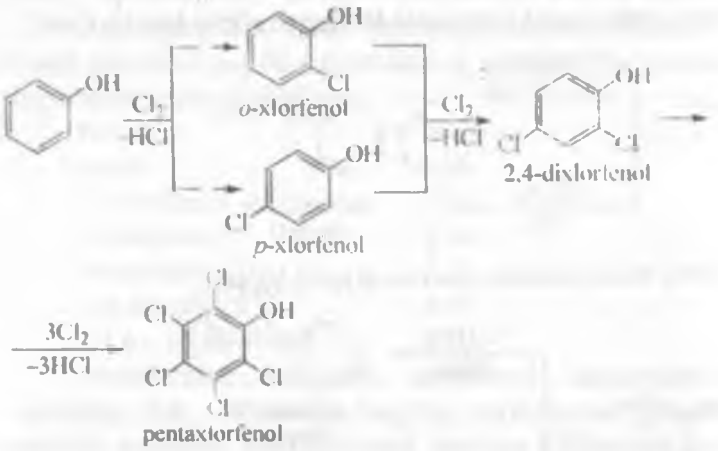
Naftollar ham efirlarni oson hosil qiladi. Masalan, β-naftolning metil efiri ($C_{10}H_7OCH_3$) atir-upachilikda xushbo'y modda (neroli) sifatida qo'llaniladi.

4 . Murakkab efirlarning olinishi. Fenollar sulfat kislota ishtirokida karbon kislotalar bilan eterifikatsiya reaksiyasiga kirishganda hosil bo'ladigan murakkab efirlarning unumi juda kam bo'ladi. Shuning uchun fenollarning murakkab efirlarini olish uchun fenollar yoki fenolyatlarga karbon kislotalarning angidridlari yoki galogenangidridlar ta'sir ettiriladi:

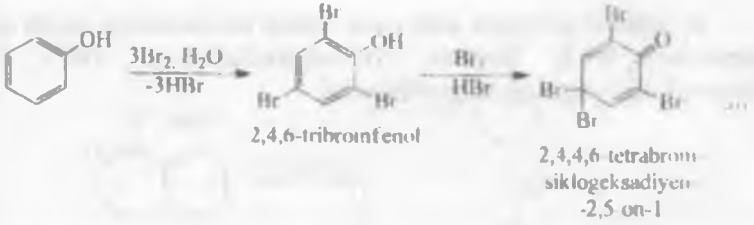


5. Elektrofil reagentlarning ta'siri. Fenollar elektrofil reagentlar bilan benzol va uning gomologlariga nisbatan reaksiyalarga oson kirishadi.

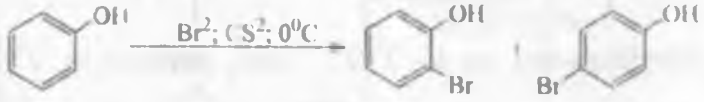
a) fenollarning galogenlanishi katalizatorsiz ham oson boradi:



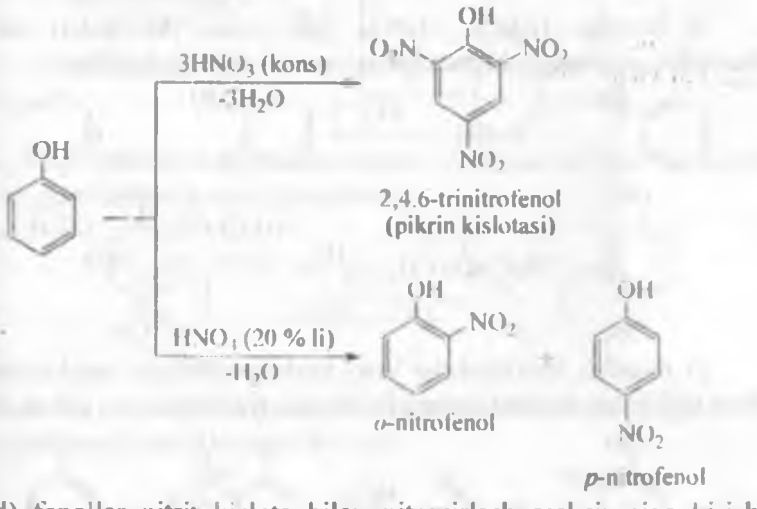
Fenolni bromlash juda sezgir reaksiya bo'lib, u juda suyultirilgan eritmalarda ham oson boradi. Brom mo'l olinganda oxirgi mahsulot sifatida 2,4,4,6-tetrabromsiklogeksadiyenon hosil bo'ladi:



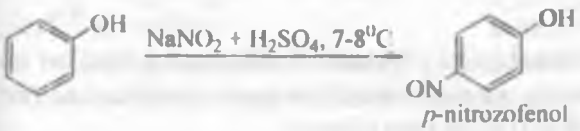
2- yoki 4-bromfenollarni sintez qilish uchun bromlash 0^0C da uglerod sulfidida olib boriladi:



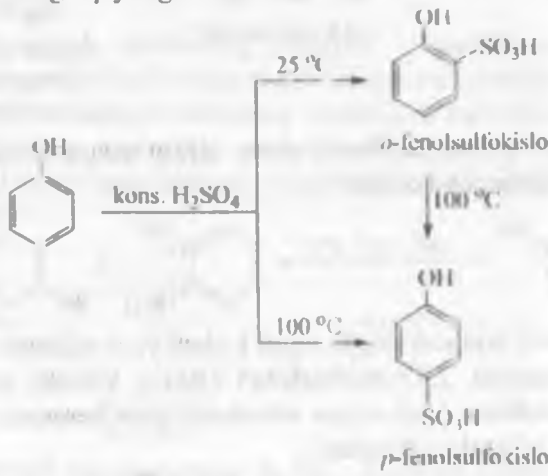
b) fenolni konsentrlangan nitrat kislota yoki nitrolovchi aralashma bilan nitrolaganda 2,4,6-trinitrofenol (pikrin kislota) hosil bo'ladi. Mononitrofenollarni olish uchun nitrolashni past haroratda suyultirilgan nitrat kislota ta'sirida o'tkaziladi:



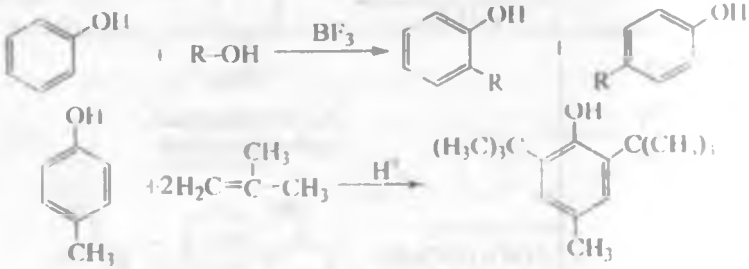
d) fenollar nitrit kislota bilan nitrozirlash reaksiyasiga kirishib, nitrozofenollarni hosil qiladi:



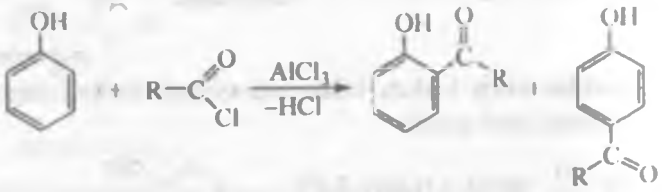
e) fenolni sulfolash juda oson boradi va haroratga qarab *o*- yoki *p*-izomerlar hosil bo'ladi. *o*-Fenolsulfokislota 100°C da *p*-fenolsulfokislotaga qayta guruhlanadi:



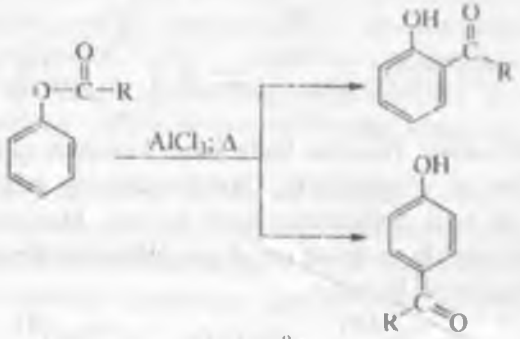
f) fenollar H_2SO_4, H_3PO_4 yoki Lyuis kislotalari ishtirokida alkanollar va alkenlar bilan alkillash reaksiyalariga kirishadi:



g) fenollar atsilxloridlar yoki karbon kislotalar angidridlari bilan Lyuis kislotalari ishtirokida atsillash reaksiyalariga oson kirishadi:

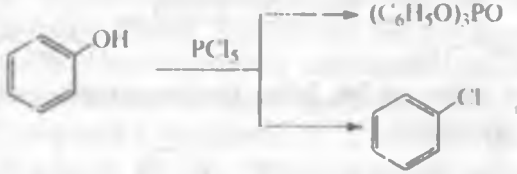


o- va *p*-atsilfenol (*o*-va *p*-gidroksifenilketon)lar fenollar murakkab efirlarining alyuminiy xloridi ishtirokida qayta guruhlanishi (Fris qayta guruhlanishi, 1908-yil) bilan ham olinadi:

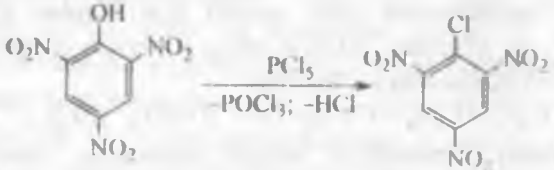


60^0C da ko'proq *para*-, 160^0C da esa *orto*-atsilfenollar hosil bo'ladi.

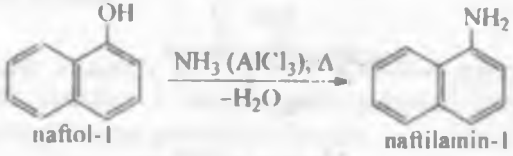
6. Gidroksil guruhining nukleofil almashininshi. Fenol PCl_5 bilan reaksiyaga kirishganda asosiy mahsulot sifatida trifenilfosfat va oz miqdorda xlorbenzol hosil bo'ladi:



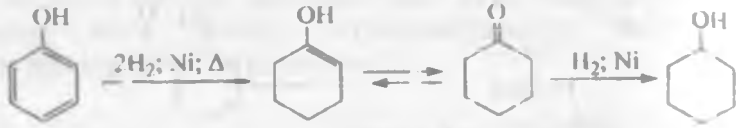
o- va *p*-holatlarda elektronoakseptor o'rinbosarlari bor fenolarning gidroksil guruhi xlorga oson almashinadi:



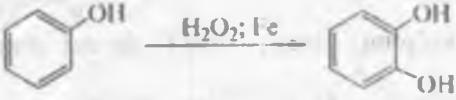
Fenollar va naftollarni ammiak va alyuminiy xloridi bilan 400^{0}C gacha qizdirganda aminlar hosil bo'ladi:



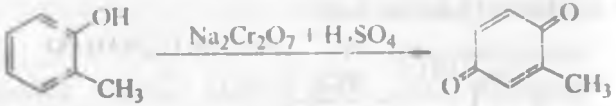
7. Gidrogenlanishi. Fenolni katalitik gidrogenlaganda siklogeksanol (oraliq mahsulot sifatida siklogeksanon) hosil bo'ladi.



8. Oksidlanishi. Fenollar hatto havo kislorodi ta'sirida ham oson oksidlanib, rangini o'zgartiradi. Oksidlovchining tabiati va reaksiya sharoitiga qarab turli mahsulotlar hosil bo'ladi. Masalan, fenolni temir katalizatori ishtirokida vodorod peroksidi bilan oksidlaganda kam unum bilan pirokatexin hosil bo'ladi:



Fenollarni xromli aralashma bilan oksidlaganda xinonlar hosil bo'ladi:



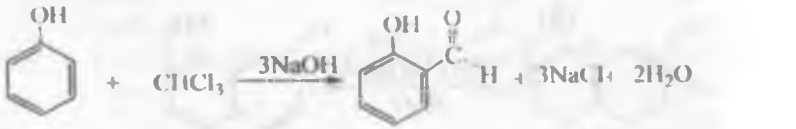
9. Fenol etilen oksidi bilan kondensatlanib, polietilenglikolning fenil efirini hosil qiladi:



Fenol molekulasida alkil guruhi bor bunday efirlar sirt-faol xossalarga ega. Masalan, oktilfenolning polietilen efirlari to'qimachilik materiallarini tozalashda qo'llaniladi:

$$C_8H_{17}-C_6H_4-O-CH_2-CH_2-[O-CH_2-CH_2]_{n-1}-OH$$

10. Natriy fenolyatiga ishqor ishtirokida xloroformni ta'sir ettirganda halqa vodorodi aldegid guruhiga almashinadi (Reymer-Timan reaksiyasi):



Muhim vakillari

Fenol (benzen yoki karbol kislota) 43° C da suyuqlanadigan, suvda yomon eriydigan kristall modda. Dunyo miqyosida har yili 1,5-2 mln. tonna fenol ishlab chiqariladi. Shu miqdor fenolning 90 foizi

sintetik usullar bilan, 10 foizi esa toshko'mir smolasidan olinadi. Fenol - organik sintezning muhim mahsulotidir. U fenolformaldegid smolalari, polimerlar, bo'yoqlar, dori preparatlari, portlovchi moddalar, pestitsidlar, kaprolaktam, polimerlar stabilizatorlari, yuvish vositalari, antiseptik moddalar, pikrin kislota va boshqa kimyoviy mahsulotlarni olishda ishlatiladi.

***o*-, *m*- va *p*-krezollar** (*o*-, *m*- va *p*-metilfenollar) toshko'mir, torf va yonuvchi slanetslarni quruq haydash mahsulotlaridan shuningdek, sintetik usullar bilan toluoldan olinadi. *o*-, *m*- va *p*-krezollarning olingan aralashmasini tarkibiy qismlarga ajratish yoki ajratmasdan ishlatish mumkin.

Toza krezollardan bo'yoqlar, dori preparatlari, antioksidantlar, antiseptik moddalar, krezollar aralashmasidan esa krezolformaldegid smolalari olinadi

Ksilenollar (dimetilfenollar) ning oltita izomeri bor. Toshko'mir , qo'ng'ir ko'mir va yonuvchi slanetsni quruq haydash mahsulotlaridan ksilenollar aralashmasi olinadi. Aralashmani tarkibiy qismlarga ajratish qiyin. Shuning uchun toza ksilenollar aralashmasi olinadi. Ksilenollar aralashmasidan sintetik smolalar ishlab chiqariladi.

Timol (2-izopropil-5-fenilfenol) 51^0 C da suyuqlanadigan kristall modda. Efir moylarida bo'ladi. Stomatologiyada antiseptik sifatida ishlatiladi.

4,4'-Digidroksidifenilpropan 156-157^0C da suyuqlanadigan kristall modda bo'lib, fenol va atsetondan olinadi. U turli sintetik smolalar, antioksidantlar va gerbetsidlarni olishda ishlatiladi.

Naftollar. Naftolning ikkita (α- va β-) izomeri bor. α-Naftol 96^0C da , β- naftol esa 123^0C da suyuqlanadigan, o'ziga xos hidli kristall moddalar bo'lib, naftolinsulfokislotalarni ishqor bilan qizdirib olinadi. Naftollar fenollar kirishadigan reaksiyalarga kirishadi. Ulardan bo'yoqlar sintez qilinadi

Asosiy atamalar

Aromatik spirtlar – molekulasida gidroksil guruhi yon zanjir uglerodi bilan bog'langan gidroksibirikmalar.

Fenollar - molekulasida gidroksil guruhi aromatik sikl bilan bog'langan gidroksibirikmalar.

Reymer-Timan reaksiyasi — ishqoriy eritmada fenollarga xloroformni ta'sir ettirib, benzol qatori aldegidlarining olinishi.

Savollar va mashqlar

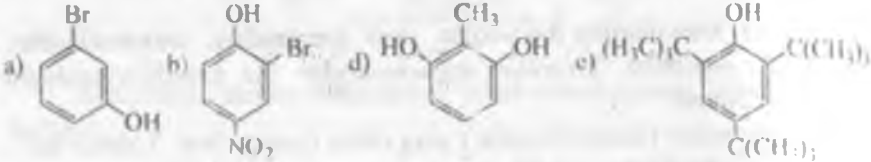
1. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:

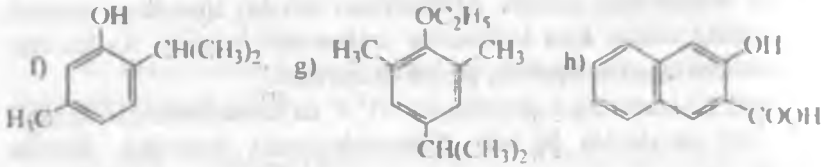
a) 2-izopropil-5-metilfenol; b) 2,5-dimetil-1-gidroksibenzol

d) fenoldisulfokislota-1,4; e) *p*-metoksifenol;

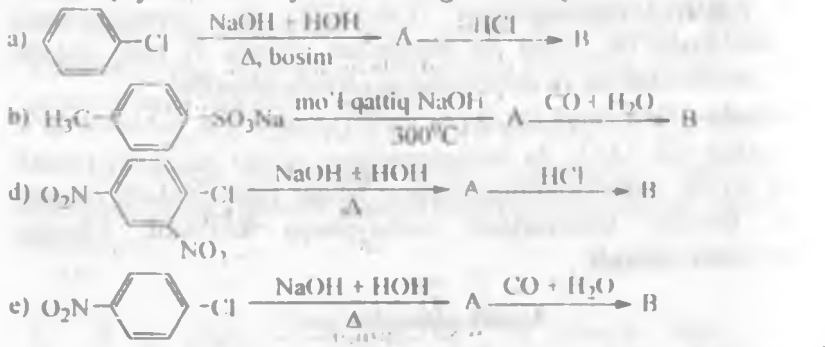
f) 4-allil-2-metoksifenol.

2. Quyidagi birikmalarni nomlang:



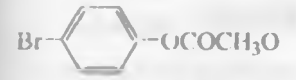


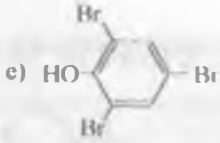
3. Quyidagi reaksiyalarni amalga oshiring:

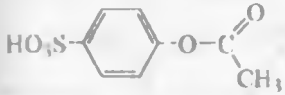


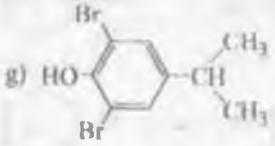
4. Benzoldan quyidagi birikmalarni sintez qilish reaksiya tenglamalarini yozing:



d) 

e) 

f) 

g) 

5. Quyidagi sintezlar sxemasini tuzing:

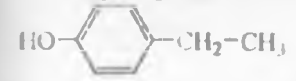
a) toluol → *o*- krezol;

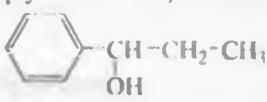
b) toluol → floroglyutsin;

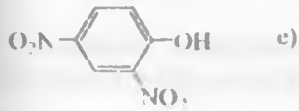
d) izopropilbenzol → 2,6-dibrom-4-izopropilfenol;

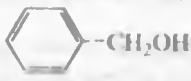
e) fenilmagniy bromid → fenol

6. Quyidagi birikmalarning qaysilari $FeCl_3$ bilan rang beradi?

a) 

b) 

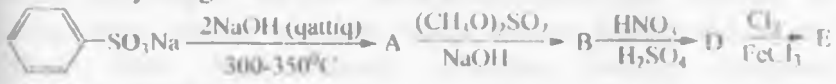
d) 

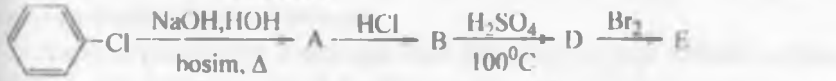
e) 

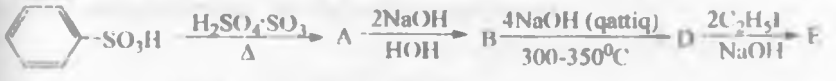
7. Quyidagi birikmalarni kislotalik xossalarining kuchayib borishi tartibida joylashtiring:

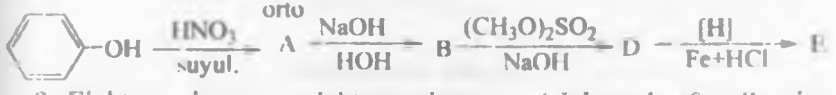
a) pikrin kislota b) fenol; d) *o*-krezol; e) *p*- nitrofenol; f) 3,4-dinitrofenol;

8. Quyidagi sxemalardagi oraliq va oxirgi mahsulotlar tuzilish formulalarini yozing:

a) 

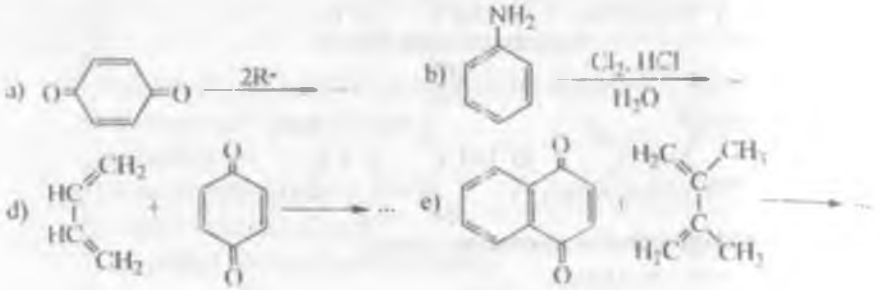
b) 

d) 

e) 

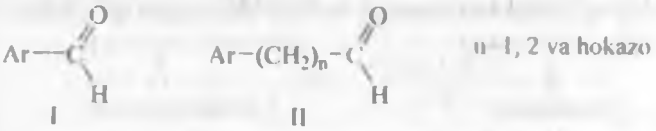
9. Elektronodonor va elektronoakseptor o'rinbosarlar fenollarning kislotaligiga qanday ta'sir ko'rsatishini misolar bilan tushuntiring

10. Quyidagi reaksiyalarni oxirigacha yetkazing:



32-BOB. AROMATIK ALDEGID VA KETONLAR

Aromatik aldegidlarda aldegid guruhi aromatik halqa bilan (I) yoki yon zanjir uglerodi bilan (II) bog'langan :



I II n=1, 2 va hokazo

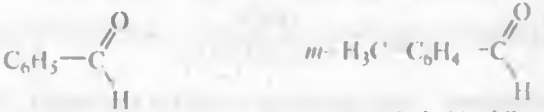
Aromatik ketonlar sof aromatik va alkilarilketonlarga bo'linadi. Sof aromatik ketonlar (III) da karbonil guruhi ikkita aromatik radikal bilan, alkilarilketonlar (IV) da esa aromatik va alifatik radikallar bilan bog'langan bo'ladi:



III IV

32.1. Nomlanishi

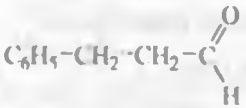
Aromatik aldegidlarning trivial nomlari, ular oksidlanganda hosil bo'ladigan tegishli aromatik kislotalarning nomlaridan olingan:



benzoy aldegidi *m*-toluil aldegidi

Sistematik nomenklaturaga ko'ra aldegid guruhi halqa bilan bevosita bog'langan vakillari arenkarbaldegidlar deb yuritiladi va ularning nomi tegishli aromatik halqa nomiga karbaldegid so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi. Masalan, benzoy aldegidini benzenkarbaldegid deb nomlanadi.

Aldegid guruhi yon zanjir uglerodi bilan bog'langan vakillari ochiq zanjirli aldegidlarning hosilalaridek nomlanadi:



β-fenilpropion aldegidi,
3-fenilpropanal

Aromatik ketonlarning nomlari karbonil bilan bog'langan radikallar nomidan hosil qilinadi:



fenilmetilketon, atsetofenon

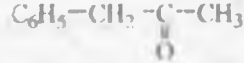


difenilketon, benzofenon

Sistematik nomenklaturaga ko'ra nomlashda aromatik radikal va tegishli atsiklik uglevodorod nomiga -on qo'shimchasi qo'shiladi:



feniletanon



1-fenilpropanon-2

32.2. Olinish usullari

1. Alkilarenlar, diarilmetanlar va aromatik spirtlarni oksidlab olish:

a) alkilarenlarni katalizatorlar (V_2O_5, CrO_3 yoki kobalt va marganets tuzlari) ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlash:





b) difenilmetanni suyultirilgan nitrat kislota ta'sirida oksidlab, sanoatda benzofenon olinadi:



Diarilmetanlarni oksidlovchilar ($KMnO_4$, MnO_2, CrO_3) bilan oksidlaganda ham diarilketonlar hosil bo'ladi.

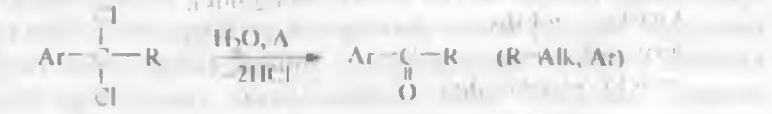
d) aromatik spirtlarni oksidlash





2. Digalogenalkilarenlarni gidroliztash:

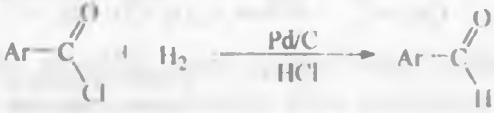




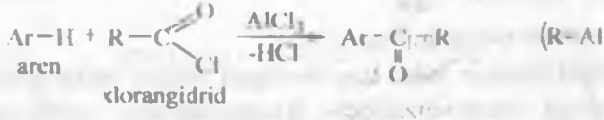
3. Arenlarni CO va HCl aralashmasi bilan $AlCl_3$ va CuCl ishtirokida formillash (Gatterman-Kox reaksiyasi, 1897-yil):



4. Arenkarbon kislotalar xlorangidridlarini palladiy katalizatori ishtirokida vodorod bilan qaytarish:



5. Arenlarni $AlCl_3$ yoki Lyuisning boshqa kislotalari ishtirokida atsilxloridlar bilan Fridel-Krafts usulida atsillash.

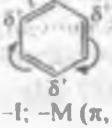


32.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Aromatik aldegidlar — suvda erimaydigan, achchiq bodom hidli suyuqliklar.

Aromatik ketonlar — suvda erimaydigan, suyuqlik yoki qattiq moddalar bo'lib, ko'pchiligi yoqimli hidga ega.

Aromatik aldegid va ketonlar molekulasidagi elektronoakseptor karbonil guruhi benzol halqasi bilan π,π-tutashish hosil qilib, *orto*- va *para*-holatlar elektron zichligini kamaytiradi. Aldegid va karbonil guruhlari –I- va –M-effektlarni namoyon qiladigan o'rinbosarlardir:



R=H, alkil

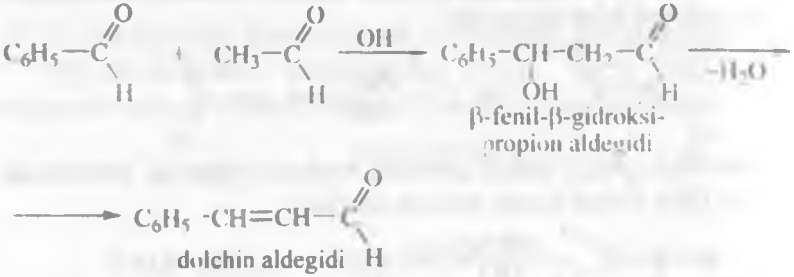
–I; –M (π, π-)

Aromatik aldegid va ketonlar to'yingan alifatik qator karbonillariga xos bo'lgan ko'pchilik reaksiyalarga kirishadi. Lekin aromatik aldegid va ketonlarda (ayniqsa, diarilketonlarda) karbonil

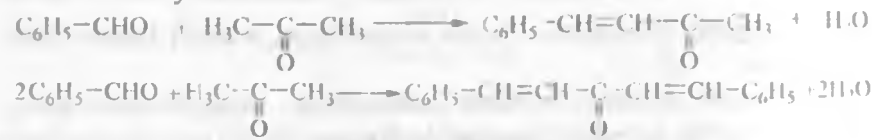
uglerodidagi musbat zaryad alifatik aldegid va ketonlardagiga nisbatan kamaygan. Shuning uchun ularning nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishish qobiliyati ancha pasaygan. Alifatik aldegidlardan farqli o'laroq aromatik aldegidlar aldol kondensatlanish reaksiyasiga kirishmaydi, chunki ularda aldegid guruhi faol metil yoki metilen guruhi bilan bog'lanmagan.

Aromatik aldegid va ketonlar uchun xos reaksiyalar bilan tanishamiz:

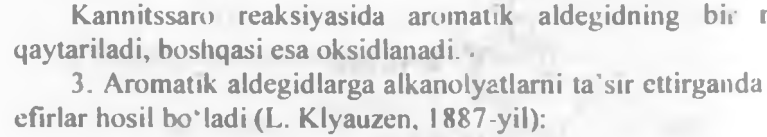
1. Aromatik aldegidlar alifatik aldegidlar bilan aldol va kroton kondensatsiyasiga kirishadi:



Benzaldegid atseton bilan suyultirilgan ishqor ishtirokida kroton kondensatlanishiga oson kirishadi. Reagentlarning nisbatiga qarab benzalatseton yoki dibenzalatseton hosil bo'ladi:

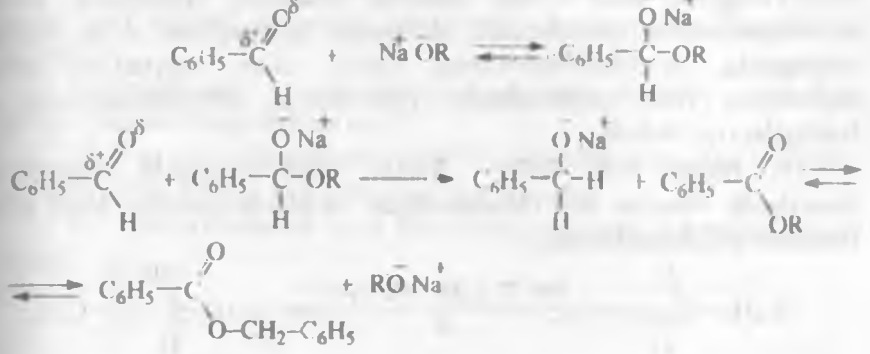


2. Aromatik aldegidlar ishqoriy yoki ishqoriy-yer metallarining gidroksidlari ishtirokida arenkarbon kislota tuzi va arilmetanolga aylanadi (Kannitssaro reaksiyasi, 1853-yil):



Kannitssaro reaksiyasida aromatik aldegidning bir molekulasi qaytariladi, boshqasi esa oksidlanadi.

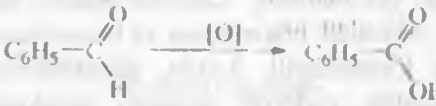
3. Aromatik aldegidlarga alkanolyatlarni ta'sir ettirganda murakkab efirlar hosil bo'ladi (L. Klyauzen, 1887-yil):



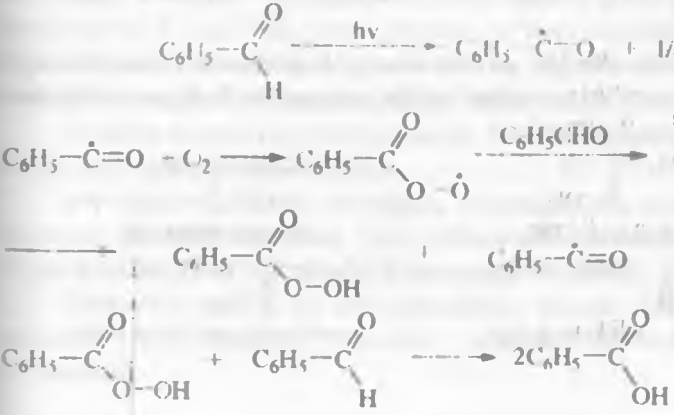
4. Aromatik aldegidlar natriy atsetat, natriy propionat va hokazo ishtirokida kislotalarning angidridlari bilan reaksiyaga kirishib, α, β-to'yinmagan aromatik kislotalarni hosil qiladi (Perkin kondensatlanish reaksiyasi):



5. Aromatik aldegidlar havo kislorodi ta'sirida o'z-o'zidan juda oson oksidlanadi (autooksidlanish)

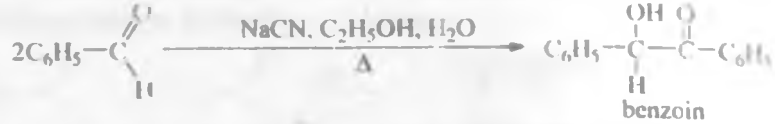


Oksidlanish zanjirli radikal mexanizmda barqaror benzoil radikalining hosil bo'lishi bilan boradi:



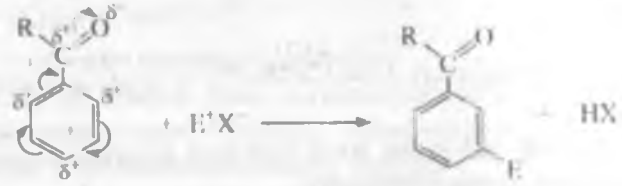
Yorug'lik yoki ayrim metallar (masalan, temir)ning tuzlari tooksidlanishni tezlashtiradi. Aromatik aldegidlarni uzoq muddat ılaganda, autooksidlanishining oldini olish maqsadida ularga ibitorlar yoki antioksidantlar (gidroxinon, alkilpirokatexinlar va shqalar) qo'shiladi.

6. Natriy yoki kaliy sianidi katalizatorligida benzaldegid merlanib, benzoin deb nomlanadigan α-gidroksiketonni hosil qiladi enzoin kondensatlanishi):



benzoin

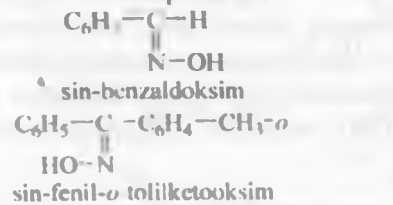
7. Aromatik aldegid va ketonlar aren halqasida boradigan elektrofil mashinish reaksiyalariga arenlarga nisbatan qiyin kirishadi. Elektrofil mashinish asosan *meta*-holatda boradi



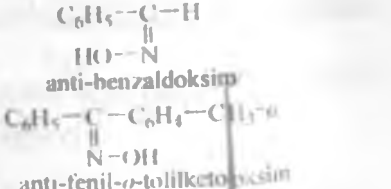
8. Aromatik ketonlarning karbonil guruhi alifatik ketonlardagi ıngari faol emas. Masalan, atsetofenon va benzofenon natriy gidrosulfiti ilan reaksiyaga kirishmaydi. Lekin, alkilarilketonlardagi metil va ıetilen guruhlarining vodorod atomlari harakatchan bo'lib, oson lmashinadi:



9. Aromatik aldegid va ketonlar gidroksilamin bilan reaksiyaga .irishib, *sin-* va *anti*-izomerlar holida mavjud bo'ladigan *aldoksim* va :etoksimlarni hosil qiladi:



sin-benzaldoksim



anti-benzaldoksim

sin-fenil-*o*-tolilketooksim

anti-fenil-*o*-tolilketooksim

Sin-izomerlarda gidroksil guruhi va nisbatan murakkab bo'lmagan atom yoki radikal *sis*-holatda joylashadi. *Anti*-izomerlar barqarorroq bo'ladi.

Geometrik *sin*- va *anti*-izomerlar xossalari jihatidan o'zaro farq qiladi. Ular bir-biriga aylana oladi.

10. Yon zanjirida aldegid guruhi bor aromatik aldegidlar kimyoviy xossalari bilan alifatik aldegidlardan farq qilmaydi.

11. Alkilarilketonlar oson oksidlanib, aromatik kislotalarni hosil qiladi:

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{[O]} C_6H_5-COOH$$

12. Atsetofenon metil guruhining harakatchan α-vodorodlari hisobidan kroton kondensatlanish reaksiyasiga kirishganda *dipnon* va *trifenilbenzol* hosil bo'ladi:



13. Sof aromatik ketonlar yuqori haroratda konsentrlangan ishqor ta'sirida parchalanmaydi:

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 + NaOH \longrightarrow C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-ONa + C_6H_6$$

Muhim vakillari

Benzaldegid 179 ^{0}C da qaynaydigan, achchiq bodomu hidli, rangsiz suyuqlik. Sanoatda u toluolni to'g'ridan-to'g'ri oksidlash yoki benzalxlorid $C_6H_5CHCl_2$ gacha xlorlab, so'ngra kislotali gidroliz qilish bilan olinadi. Benzaldegid benzoil xlorid, trifenilmetan bo'yoqlari va boshqa birikmalarni sintez qilishda dastlabki modda sifatida ishlatiladi.

*Dolchin aldegidi (*3-fenilpropenal*)* 252^{0}C da qaynaydigan suyuqlik bo'lib, atir-upachilikda ishlatiladi.

Atsetofenon 20^{0}C da eriydigan, yoqimli hidli, rangsiz modda. U sanoatda benzolni atsetillash yoki etilbenzolni oksidlash bilan olinadi. Organik sintezda va atir-upachilik sanoatida ishlatiladi.

Benzofenon 49^{0}C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda. U sanoatda difenilmetanni oksidlab olinadi va organik sintezda qo'llaniladi.

Asosiy atamalar

Aromatik aldegid – Ar-CHO umumiy formulali, formil guruhi bor birikma.

Bekman qayta guruhlanishi – kuchli kislotalar ta'sirida ketoksimlarning karbon kislotalar amidlariga aylanishi.

Savol va mashqlar

1. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:

a) 2-fenilpropanal ; b) fenilatseton;

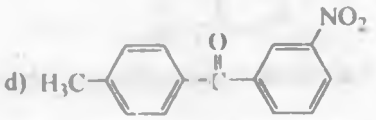
d) 2-fenil-2-metilpropanal; e) *o*-gidroksibenzaldegid (salitsil aldegid);

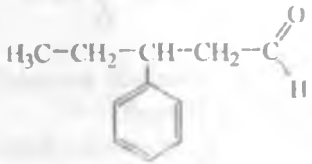
f) α-metildolchin aldegid ; g) 4-formilbenzolsulfokislota.

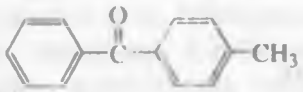
2. Birikmalarni nomlang:

a) $C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-CH_3$

b) 

d) 

e) 

f) 

g) $C_6H_5-CH_2-C(=O)-C_6H_5$

3. C_8H_8O tarkibli izomer aromatik aldegid hamda ketonlarning tuzilish formulalarini yozing va ularni nomlang.

4. Quyidagi spirtlar oksidlanganda hosil bo'ladigan birikmalarni nomlang:

a) benzilmetilkarbinol; b) *m*-gidroksibenzil spirt

d) fenilpropilkarbinol e) *p*-brombenzil spirt.

5. Reaksiyalar tenglamalarini yozing. Hosil bo'ladigan oraliq va oxirgi mahsulotlarni nomlang.

a) $C_6H_6 \xrightarrow[FeCl]{Cl_2} A \xrightarrow[efir]{Mg} B \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ CO_2} D \xrightarrow{SOCl_2} E \xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_6} F$

b) $C_6H_5-CH_3 \xrightarrow[H_2O,\ \Delta]{KMnO_4} A \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} B \xrightarrow{PCl_5} D \xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_6} E$

6. Benzaldegid bilan quyidagi birikmalar orasida boradigan reaksiyalar tenglamalarini yozing. Hosil bo'ladigan organik moddalarni nomlang:

a) gidrazin; b) $NaHSO_3$; d) gidroksilamin;

e) $LiAlH_4$; f) H_2, Ni, Δ, bosim

7. Benzaldegid bilan quyidagi birikmalar orasida boradigan reaksiyalar sxemalarini yozing . Hosil bo'ladigan organik moddalarni nomlang :

a) Br_2, $FeBr_3$; b) $(C_2H_5CO)_2$, C_2H_5-COONa, Δ

d) HNO_3, H_2SO_4, Δ; e) nitrometan;

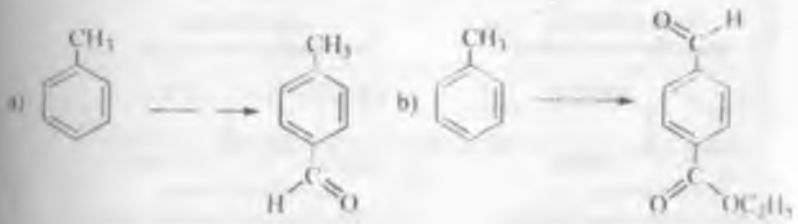
f) malon kislota dinitrili; g) etilmetilketon;

8. C_9H_8O tarkibli modda bromli suvni rangsizlantiradi, kumush ko'zgu reaksiyasini beradi, kaliy permanganati bilan oksidlanganda benzoy kislota hosil bo'ladi. C_9H_8O moddaning tuzilishini aniqlang

9. Quyidagi aromatik aldegidlar kaliy sianidi ishtirokida benzoin kondensatsiyasiga kirishganda qanday birikmalar hosil bo'ladi?

a) *m*-xlorbenzaldegid; b) *p*-metoksibenzaldegid va *p*-xlorbenzaldegid aralashmasi; d) *p*-toluil aldegid va n-nitrobenzaldegid aralashmasi.

10. Quyidagi sintezlar sxemalarini tuzing:



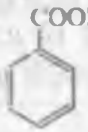
33-BOB. AROMATIK KARBON KISLOTALAR

Aromatik karbon kislotalar molekulasida bir yoki bir necha karboksil guruhi benzol halqasi yoki yon zanjir uglerodi bilan bog'langan bo'ladi.

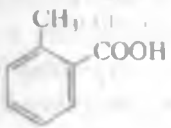
33.1. Sinflanishi va nomlanishi

Aromatik karbon kislotalar molekulasidagi karboksil guruhining soniga qarab arenmonokarbon, arendikarbon va arenpolikarbon kislotalarga bo'linadi. Yon zanjiri to'yingan va to'yinmagan, shuningdek, almashingan aromatik (galogenbenzoy, nitrobenzoy, sulfobenzoy, gidroksibenzoy, aminobenzoy) kislotalar bo'ladi.

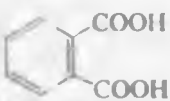
Karboksil guruhi benzol halqasi bilan bevosita bog'langan aromatik kislotalarning trivial, shuningdek, tegishli aren nomi va karbon kislota so'zlaridan hosil qilinadigan nomlari ishlatiladi:



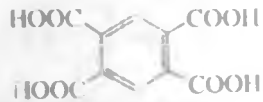
benzoy kislota,
benzolkarbon kislota



o-toluil kislota,
o-toluolkarbon kislota

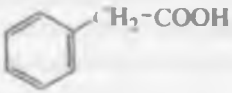


ftal kislota,
1,2-benzoldikarbon kislota

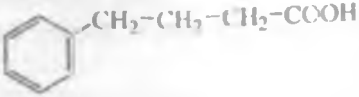


piromellit kislota,
1,2,4,5-benzoltetrakarbon kislota

Yon zanjirida karboksil guruhi bor aromatik kislotalarning trivial va sistematik nomlari tegishli alifatik kislotalarning trivial va sistematik nomlaridan hosil qilinadi:



α-fenilsirka kislota,
2-feniletan kislota



γ-fenilmoy kislota,
4-fenilbutan kislota

33.2. Arenmonokarbon kislotalar

33.2.1. Olinish usullari

Alifatik monokarbon kislotalarning barcha umumiy olinish usullari bilan arenmonokarbon kislotalarni ham olish mumkin. Ko'p qo'llaniladigan maxsus usullar bilan tanishamiz.

1. Alkilarenlarni $KMnO_4$, CrO_3 yoki CO va Mn tuzlari ishtirokida kislorod bilan oksidlash:

$$Ar-CH_3 \xrightarrow{[O]} Ar-COOH + H_2O$$

2. Arilmetilketonlarni gipoxloritlar bilan oksidlash:

$$Ar-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 4\,NaOCl \longrightarrow Ar-COOH + 4NaCl + H_2O + CO_2$$

3. Aromatik nitrillarni gidroliz qilish:

$$Ar-CN + 2H_2O \dashrightarrow Ar-COONH_4 \begin{cases} \xrightarrow[\text{muhitda}]{\text{kislotali}} Ar-COOH + \underset{\text{tuzi}}{\text{ammoniy}} \\ \xrightarrow[\text{ishtirokida}]{NaOH} Ar-COONa + NH_3 \end{cases}$$

4. Geminal trigalogenli hosilalarni gidrolizlab olish:

$$C_6H_5-CCl_3 \xrightarrow[-3HCl]{3HOH} \left[C_6H_5-\overset{OH}{\underset{OH}{\overset{|}{C}}}-OH \right] \xrightarrow{H_2O} C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$$

5. Aromatik metallorganik birikmalar va CO_2 dan olish:

$$Ar-MgBr \xrightarrow{CO_2} Ar-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OMgBr \xrightarrow[-MgBrCl]{HCl} Ar-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$$

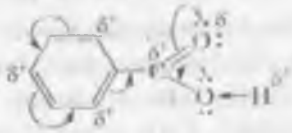
6. Fridel-Krafts reaksiyasi bilan arenlar va fosgendan sintez qilish:

$$Ar-H + Cl-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow[-HCl]{AlCl_3} Ar-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow[-HCl]{H_2O} Ar-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$$

33.2.2. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Arenmonokarbon kislotalar suvda yomon eriydigan (benzoy kislota qaynoq suvda yaxshi eriydi), rangsiz kristall moddalardir. Ular tegishli (molekulasida shuncha uglerod atomi bor) alifatik qator kislotalariga nisbatan yuqori haroratda suyuqlanadi va qaynaydi.

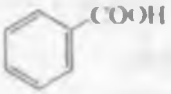
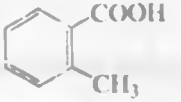
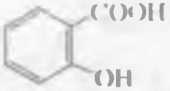
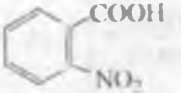
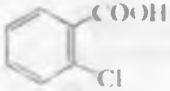
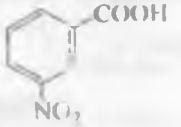
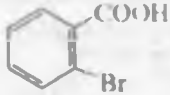
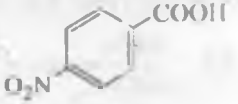
Karboksil guruhi aren halqasi bilan bevosita bog'langan arenmonokarbon kislotalarda tutashish tizimi bor



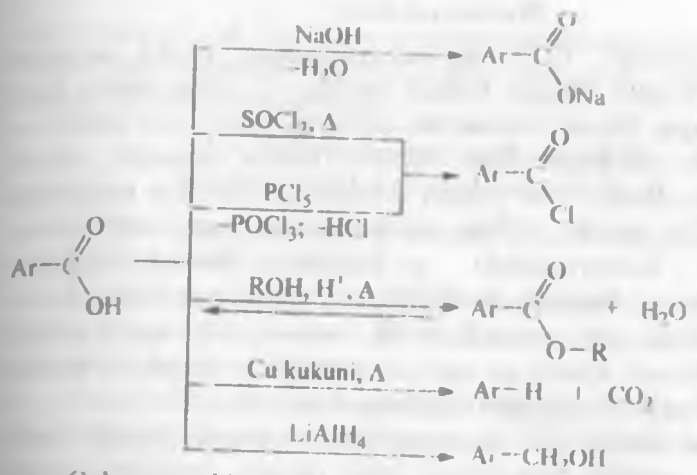
Aromatik kislotalar alifatik qator kislotalari uchun xos bo'lgan barcha asosiy reaksiyalarga kirishadi

Kislota xossalari. Arenmonokarbon kislotalar alifatik analoglariga nisbatan kuchli kislotalardir. Masalan, benzoy kislotaning pK_a qiymati 4,20 ga, sirka kislotaning pK_a qiymati esa 4,75 ga teng.

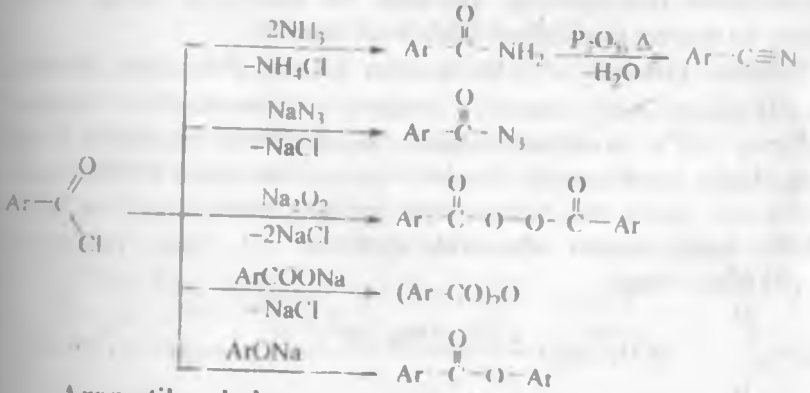
Almashingan benzoy kislotalarning kuchi halqadagi o'rinbosarlarning tabiatiga va uning karboksilga nisbatan joylashgan holatiga bog'liq. Taqqoslash uchun ba'zi almashingan benzoy kislotalarning pK_a qiymatlarini keltiramiz:

Kislota	pK_a	Kislota	pK_a
	4,20		4,08
	2,98		2,17
	2,94		3,45
	2,85		3,43

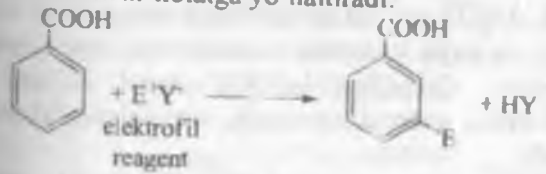
Karboksil guruhi reaksiyalari. Arenmonokarbon kislotalar karboksil guruhi hisobidan tuzlar, murakkab efirlar, galogenangidridlar, aromatik spirtlar va boshqa birikmalarni hosil qiladi:



Galogenangidridlardan arenmonokarbon kislotalarning boshqa hosilalarini olish mumkin:



Aromatik halqa reaksiyalari. Arenmonokarbon kislotalar elektrofil reagentlar bilan elektrofil almashinish (galogenlash, nitrolash, sulfolash) reaksiyalariga kirishadi. Karboksil guruhi elektrofil o'rinbosarlarni *m*-holatga yo'naltiradi:



$E^+ = \overset{+}{N}O_2$, SO_3H, $\overset{+}{Cl}$, $\overset{+}{Br}$ va boshqa elektrofillar

Muhim vakillari

Benzoy kislota 122^0C da suyuqlanadigan, kuchli antiseptik ta'sirga ega bo'lgan rangsiz kristall modda. U erkin holida ba'zi smolalar (ayniqsa, benzoy smolasi)da uchraydi, benzil efiri holida esa peruan balzami tarkibiga kiradi. Benzoy kislota sanoatda toluolni oksidlash bilan olinadi. U bo'yoqlar, xushbo'y va dorivor moddalarni olishda dastlabki modda sifatida, natriy benzoati esa oziq - ovqat mahsulotlarini konservalashda qo'llaniladi. Benzoy kislotaning muhim hosilasi – **benzoil xloridi**dir. U o'ziga xos hidli, kuchli lakrimator ta'siriga ega suyuqlik bo'lib, benzoillovchi agent sifatida qo'llaniladi. Benzoil xloridi va natriy peroksididan olinadigan ***benzoil peroksidi*** polimerlanish initsiatori sifatida ishlatiladi.

Fenilsirka kislota 77^0C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda bo'lib, benzil sianidini gidrolizlash bilan olinadi. Fenilsirka kislota metilen guruhining harakatchan vodorodlari hisobidan turli kondensatlanish reaksiyalariga kirishadi. Bu kislota va uning efirlari xushbo'y va dorivor moddalarni olishda qo'llaniladi.

Dolchin kislotasi – (3-fenilpropen kislota, β-fenilakril kislota) C_6H_5–CH=CH–COOH asosan barqaror *trans*-shaklida mavjud bo'ladigan, 133^0C da suyuqlanadigan, rangsiz kristall modda. U suvda yomon, efirda yaxshi eriydi. Dolchin kislotasi murakkab efirlari holida efir moylari, smola va balzamlarda bo'ladi. Benzaldegid va sirka angidridni natriy atsetati ishtirokida qizdirish (U. Perkin reaksiyasi, 1868-yil) bilan olinadi:



Uni benzilidenxlorid bilan natriy atsetatni 180-200^0C gacha qizdirish, shuningdek, benzilidenatsetonni HClO bilan oksidlab ham olish mumkin.

Dolchin kislotasi 150^0C da dekarboksillanib stirolga aylanadi, oksidlanganida benzoy va sirka kislotalar aralashmasi, qaytarilganida esa gidrodolchin kislota $C_6H_5CH_2CH_2COOH$ hosil bo'ladi. U galogenlarni oson biriktiradi, yadrosi nitrolanib, nitrodolchin kislotalar aralashmasi hosil bo'ladi.

Dolchin kislotasidan β-bromstirol, fenilatsetaldegid hamda xushbo'y moddalar va oziq-ovqat essensiyalari sifatida qo'llaniladigan

ayrim efirlar olinadi. Bu kislota antibakterial va zamburug'larga qarshi ta'sirga ega, zaharsiz bo'lgani uchun oziq-ovqat mahsulotlarining konservanti sifatida qo'llaniladi.

33.3. Almashingan arenmonokarbon kislotalar (Aromatik aminokislotalar)

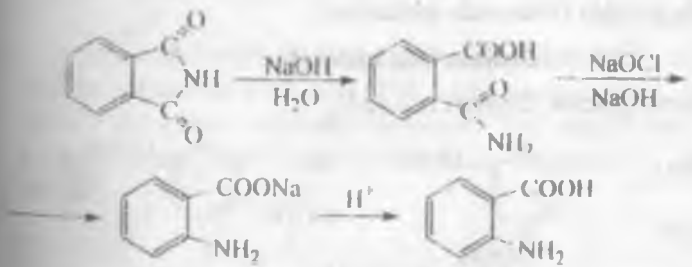
Almashingan arenmonokarbon kislotalardan aromatik aminokislotalar bilan tanishamiz.

Aromatik aminokislotalar benzol halqasida yoki yon zanjirida amino va karboksil guruhlari bor birikmalardir. Amino va karboksil guruhlari benzol halqasida joylashgan aminokislotalar (ayniqsa, *orto*- va *para*-aminobenzoy kislotalar) katta ahamiyatga ega. *o*-, *m*- va *p*-aminobenzoy kislotalar tegishli nitrobenzoy kislotalarni qaytarish bilan olinadi:

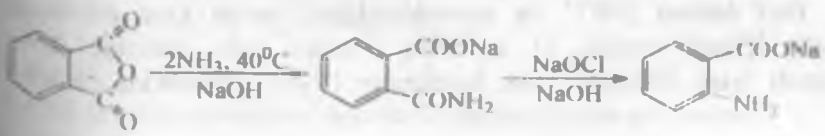


Antranil (*o*-aminobenzoy) kislota 145°C da suyuqlanadigan, rangsiz kristall modda bo'lib, sanoatda quyidagicha olinadi:

1. Ftalimidga ishqoriy muhitda natriy gipoxloritni ta'sir ettirish (Gofmanning gipogalogenid reaksiyasi) bilan:

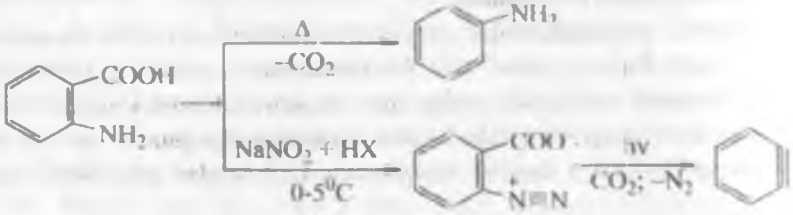


2. Ftal angidridiga 40°C da ammiakning suvdagi eritmasini ta'sir ettirish va olingan ftalimin kislotaning natriyli tuzini NaOCl eritmasi bilan 60°C da Gofman bo'yicha parchalash:



Antranil kislotasi xona haroratida suvda, etanolda, benzolda va efirda kam, qaynoq xloroform, etanol va piridinda esa yaxshi eriydi. U amfoter bo'lib, ishqoriy metallar va ma'dan kislotalar bilan hosil qilgan tuzlari suvda yaxshi eriydi.

Antranil kislotasini qizdirganda dekarboksillanib anilinga aylanadi, diazotirlaganda esa oldin *o*-diazobenzoy kislotasi (ichki tuz) hosil bo'ladi, so'ngra u UB nur ta'sirida degidrobenzolni hosil qiladi:



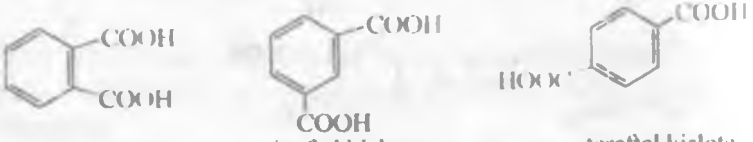
Antranil kislotasi indigo va boshqa azobo'yoqlar sintezida oraliq mahsulot hisoblanadi. Uning hosilalari azobo'yoqlar va xushbo'y moddalar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

m-Aminobenzoy kislota ham bo'yoqlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

p-Aminobenzoy kislota suvda eriydigan vitaminlar guruhiga kiradi. Uning anestezin (*p*-aminobenzoy kislotaning etil efiri) va novokain (dietilaminoetil efir xlorgidrati) singari hosilalari og'riqni qoldiruvchi vosita sifatida tibbiyotda ishlatiladi.

33.4. Arendikarbon kislotalar

Bu kislotalarning uchta izomeri mavjud:

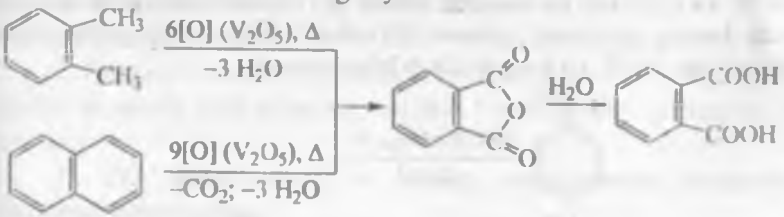


ftal kislota izoftal kislota tereftal kislota

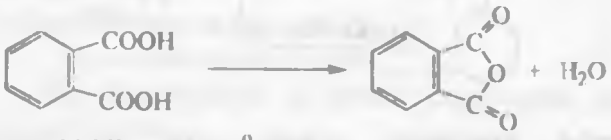
Arendikarbon kislotalar arenmonokarbon kislotalarga nisbatan kuchli kislotalardir.

Ftal kislota 200°C da suyuqlanadigan, suvda kam eriydigan rangsiz kristall modda. U sanoatda *o*-ksilol yoki naftalinni havo kislorodi bilan 400-450°C da, katalizator (V_2O_5) ishtirokida oksidlab

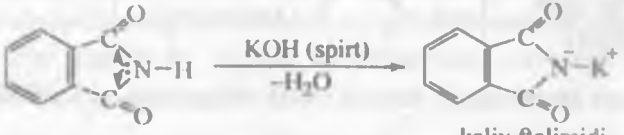
olinadi. Reaksiya sharoitida oldin ftal angidrid hosil bo'ladi, so'ngra u suvni oson biriktirib ftal kislotaga aylanadi:



Ftal kislota suyuqlanish haroratida (200°C da) angidridga aylanadi:

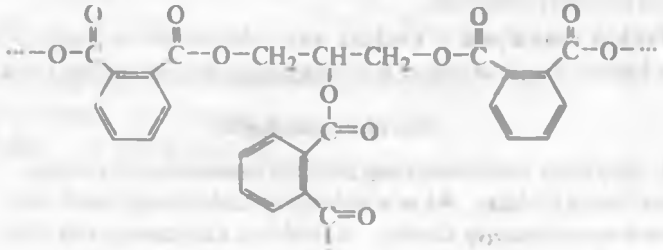


Ftal angidridi 130-131°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda bo'lib, organik sintezda keng ishlatiladi. Ftalimid azotining umumlashmagan elektron jufti karbonil guruhlari bilan tutashishda bo'lgani uchun >N–H vodorodi harakatchan va u metallarga oson almashinadi:



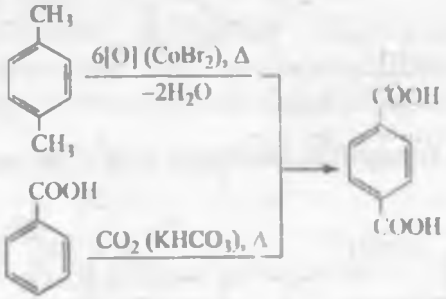
kaliy ftalimidi

Kaliy ftalimidi Gabriel sintezi bilan birlamchi alifatik aminlarni olishda ishlatiladi (386-bet). Ftal kislotaning dimetil, dietil va dibutil efirlari repelentlar sifatida ishlatiladi. Ftal angidridini glitserin bilan polikondensatsiyalab makromolekulyar birikmalar – **gliftal smolalar** olinadi:

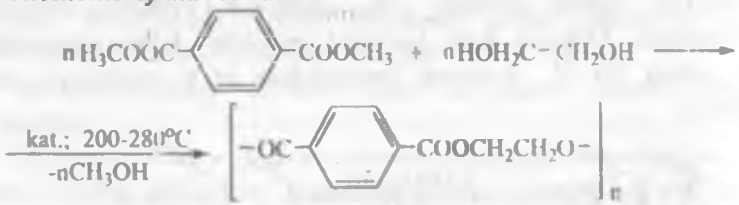


Gliftal smolalar texnikada plyonka va laklar sifatida qo'llaniladi.

160^0C va $0,5\text{-}1\cdot10^6$ Pa bosimda kobalt (II) bromid ishtirokida oksidlash yoki benzoy kislotani uglerod (IV)-oksidi bilan kaliy gidrokarbonat ishtirokida 340^0C da karboksillash bilan olinadi



Tereftal kislotaning dimetil efiri va etilenglikoldan ***polietilentereftalat*** olinadi:



Bu polimer ***lavsan*** sun'iy tolasini ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Asosiy atamalar

Aromatik karbon kislotalar – benzol halqasi yoki yon zanjir bilan bog'langan bir yoki bir necha karboksil guruhi bor birikmalar.

Karboksillash – organik modda molekulasiga karboksil (COOH) guruhini kiritish reaksiyasi.

Perkin reaksiyasi – kuchsiz asos ishtirokida aromatik aldegid va karbon kislota angidrididan α,β-to'yinmagan kislotalarning olinishi.

Savol va mashqlar

1. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:

a) 3-fenilbutan kislota; b) *m*-xlorbenzoy kislotaning metil efiri;
d) *p*-atsetoaminobenzoy kislota; e) dolchin kislotaning etil efiri;
f) *p*-nitrodolchin kislota; g) izoftal kislotaning diamidi;

d) *p*-atsetoaminobenzoy kislota; e) dolchin kislotaning etil efiri;
f) *p*-nitrodolchin kislota; g) izoftal kislotaning diamidi;
h) β-fenilpropion kislotaning etil efiri; i) 3,5-dinitrobenzoil xlorid

2. Halqasida va yon zanjirida karboksil guruhi bor $C_9H_{10}O_2$ tarkibli barcha aromatik kislotalarning tuzilish formulalarini yozing va ularni nomlang.

3. CO, H_2, benzol va boshqa reagentlardan *o*-xlorbenzoy kislotasini sintez qiling.

4. Benzol, diazometan va boshqa reagentlardan fenilsirka kislotasini sintez qiling.

5. Quyidagi sintezni amalga oshiring.

Toluol → 2,4,6-trinitrobenzoy kislota

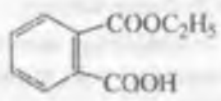
6. Anilin, sirka angidridi va boshqa reagentlardan *p*-nitrobenzoy kislotasini sintez qiling.

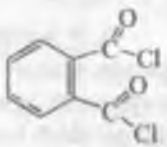
7. Quyidagi sintezlarni amalga oshiring.

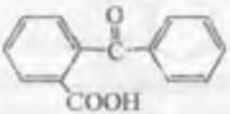
a) *p*-metilbenzoy kislotasi → 2-nitro-5-xlortoluol;
b) benzoy kislotasi → benzilatsetat

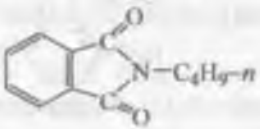
8. Benzoy, salitsil, *p*-gidroksibenzoy va 2,6-digidroksibenzoy kislotalarning pK_a qiymatlari tegishli ravishda 4,20; 2,98; 4,58; 1,30 ga teng. Bu qiymatlarning bir-biridan farq qilish sabablarini tushuntiring.

9. Ftal kislota va boshqa reagentlardan quyidagi birikmalarni sintez qiling:

a) 

b) 

d) 

e) 

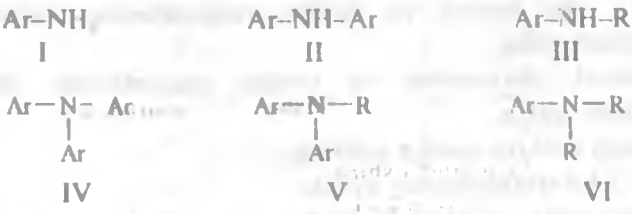
10. Quyidagi sintezlarni amalga oshiring.

a) ftal kislotasi → lavsan;
b) naftalin → gliftal smola.

34-BOB. AROMATIK AMINLAR (ARILAMINLAR)

34.1. Sinflanishi

Aromatik aminlar azot bilan bog'langan radikallarning soniga qarab birlamchi (I), ikkilamchi (II, III) va uchlamchi (IV,V,VI) bo'ladi:



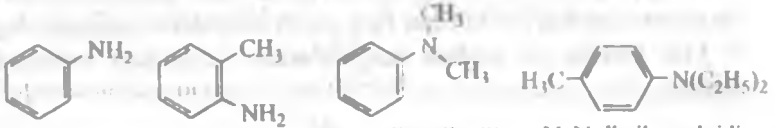
I II III

IV V VI

Aromatik aminlar sof aromatik va alkilaromatik aminlarga bo'linadi. Sof aromatik aminlar (I, II, IV) da azot atomi faqat aromatik radikallar bilan, alkilaromatik aminlar (III, V, VI) da esa aromatik va alifatik radikallar bilan bog'langan.

34.2. Nomlanishi va izomeriyasi

Aromatik aminlarning trivial nomlari keng qo'llaniladi:



anilin *o*-toluidin N, N-dimetilanilin N, N-dietil-*p*-toluidin

Sistematik nomenklaturaga binoan aromatik aminlarning nomlari ***amino*** old qo'shimchasi va aromatik uglevodorod nomidan yoki radikal nomiga amin (diamin) so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi:



aminobenzol, fenilamin 4-aminotoluol *o*-fenilendiamin

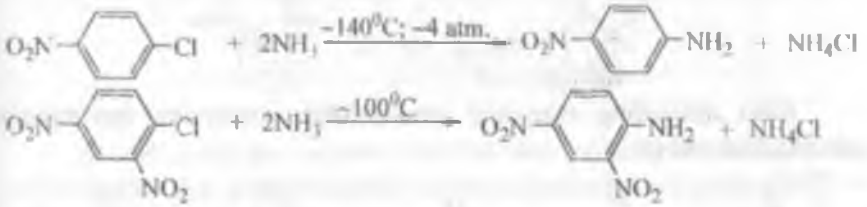
C_7H_9N tarkibli aromatik amin 5 ta izomer (benzilamin, N-metilanilin, *o* – *m* - va *p*-toluidinlar) holida uchraydi

34.3. Olinish usullari

1. Nitroarenlarni qaytarish (642-644-betlar).

2. Galogenarenlarni aminlash. Galogenarenlar ammiak va aminlar bilan yuqori harorat va bosimda, katalizatorlar (mis va uning birikmalari) ishtirokida reaksiyaga kirishadi (584-bet).

Agar galogenaren molekulasida galogenga nisbatan *o*- va *p*-holatlarda joylashgan kuchli elektronoakseptor guruhlar (NO_2, CN, COR) bo'lsa, galogen atomining nukleofil almashinishi osonlashadi:



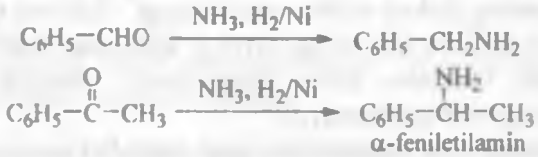
3. Gofman reaksiyasi bilan amidlardan olish:



4. Aromatik nitrillarni qaytarish:



5. Aromatik aldegid va ketonlarni ammiak ishtirokida katalitik qaytarish:



34.4. Fizikaviy xossalari va spektral tavsifi

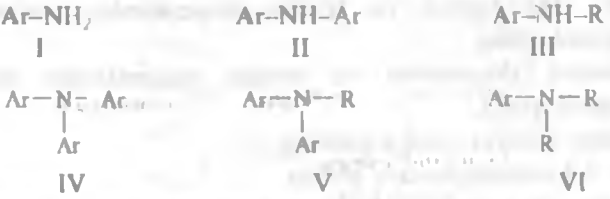
Arilaminlar – o'ziga xos hidli, rangsiz suyuqlik yoki qattiq moddalar bo'lib, suvda yomon eriydi. Molekulasida aminoguruh sonining oshishi bilan ularning eruvchanligi yaxshilanadi. Di- va triaminlar suvda yaxshi eriydi.

Anilinning IQ spektrida C-N bog'ining valent tebranishlari 1180-1360 sm^{-1}, N–H bog'ining valent tebranishlari esa 3200–3500 sm^{-1} sohalarda kuzatiladi. PMR spektrida N–H protonining signallari $\delta = 1\text{-}5$ m.h. maydonida rezonanslashadi.

34-BOB. AROMATIK AMINLAR (ARILAMINLAR)

34.1. Sinflanishi

Aromatik aminlar azot bilan bog'langan radikallarning soniga qarab birlamchi (I), ikkilamchi (II, III) va uchlamchi (IV,V,VI) bo'ladi



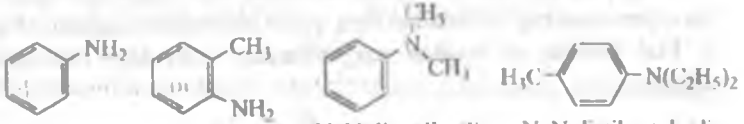
I II III

IV V VI

Aromatik aminlar sof aromatik va alkilaromatik aminlarga bo'linadi. Sof aromatik aminlar (I, II, IV) da azot atomi faqat aromatik radikallar bilan, alkilaromatik aminlar (III, V, VI) da esa aromatik va alifatik radikallar bilan bog'langan.

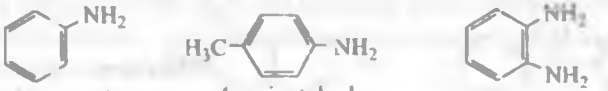
34.2. Nomlanishi va Izomeriyasi

Aromatik aminlarning trivial nomlari keng qo'llaniladi.



anilin *o*-toluidin N, N-dimetilanilin N, N-dietil-*p*-toluidin

Sistematik nomenklaturaga binoan aromatik aminlarning nomlari ***amino*** old qo'shimchasi va aromatik uglevodorod nomidan yoki radikal nomiga amin (diamin) so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi:



aminobenzol, fenilamin 4-aminotoluol *o*-fenilendiamin

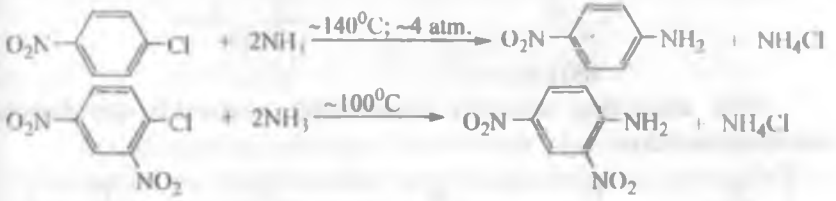
C_7H_9N tarkibli aromatik amin 5 ta izomer (benzilamin, N-metilanilin, *o* - *m* - va *p*-toluidinlar) holida uchraydi

34.3. Olinish usullari

1. Nitroarenlarni qaytarish (642-644-betlar)

2. Galogenarenlarni aminlash. Galogenarenlar ammiak va aminlar bilan yuqori harorat va bosimda, katalizatorlar (mis va uning birikmalari) ishtirokida reaksiyaga kirishadi (584-bet).

Agar galogenaren molekulasida galogenga nisbatan *o*- va *p*-holatlarda joylashgan kuchli elektronoakseptor guruhlar (NO_2, CN, COR) bo'lsa, galogen atomining nukleofil almashinishi osonlashadi:



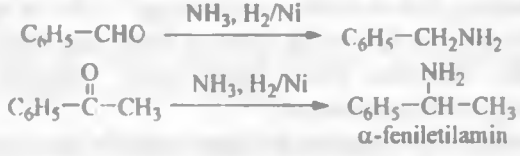
3. Gofman reaksiyasi bilan amidlardan olish:



4. Aromatik nitrillarni qaytarish:



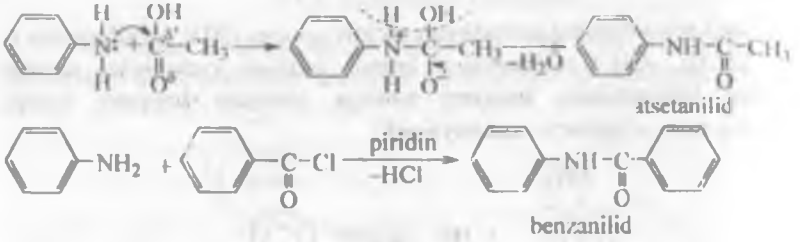
5. Aromatik aldegid va ketonlarni ammiak ishtirokida katalitik qaytarish:



34.4. Fizikaviy xossalari va spektral tavsifi

Arilaminlar – o'ziga xos hidli, rangsiz suyuqlik yoki qattiq moddalar bo'lib, suvda yomon eriydi. Molekulasida aminoguruh sonining oshishi bilan ularning eruvchanligi yaxshilanadi. Di- va triaminlar suvda yaxshi eriydi.

Anilinning IQ spektrida C-N bog'ining valent tebranishlari 1180-1360 sm^{-1}, N–H bog'ining valent tebranishlari esa 3200–3500 sm^{-1} sohalarda kuzatiladi. PMR spektrida N–H protonining signallari δ = 1-5 m.h. maydonida rezonanslashadi.



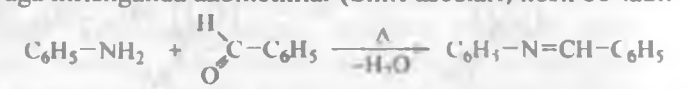
Atsillash reaksiyalarining tezligi arilaminlarning asosligi va atsillovchi reagentning faolligiga bog'liq. Reagentlarning faolligi qatorda quyidagi tartibda oshib boradi:

Karbon kislota < karbon kislota < karbon kislota
angidridi xlorangidrid

Anilidlar kislotali va ishqoriy muhitda qizdirilganda gidrolizlanadi:



Azometinlar olish. Arilaminlar aromatik aldegidlar bilan reaksiyaga kirishganda azometinlar (Shiff asoslari) hosil bo'ladi:



Azometinlar suyultirilgan kislotalar ta'sirida amin va aldegidga parchalanadi.

Izonitrillarning hosil bo'lishi. Birlamchi aromatik aminlar xloroform va ishqorning spirtdagi eritmasi bilan qizdirilganda badbo'y izonitrillar hosil bo'ladi (izonitril reaksiyasi, A.Gofman, 1868-yil):



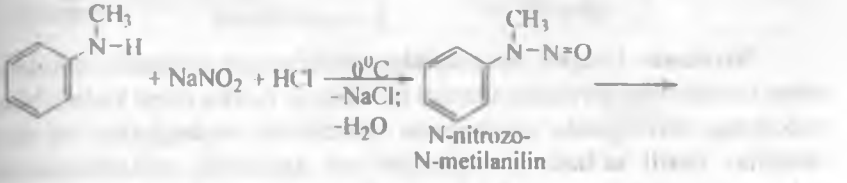
Bu reaksiyadan birlamchi aminlarni sifat jihatidan aniqlashda (ajraladigan izonitrillarning hididan) foydalaniladi.

Nitrit kislotaning ta'siri. Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aromatik aminlar nitrit kislota bilan turlicha reaksiyaga kirishadi.

Birlamchi aromatik aminlar nitrit kislota bilan diazotirlash reaksiyasiga kirishib, arendiazoniy tuzlarini hosil qiladi:

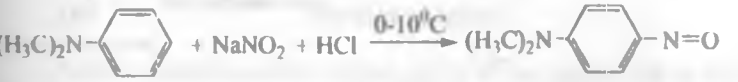


Ikkilamchi aromatik aminlar nitrit kislota ta'sirida N-nitrozoaminlarni hosil qiladi. Ma'dan kislotalar bilan qizdirilganda N-nitrozoaminlarning nitrozo guruhi yadroning *p*-holatiga o'tadi (Fisher-Xepp qayta guruhlanishi):



p-nitrozo-N-metilanilin

Uchlamchi dialkilaromatik aminlar nitrit kislota ta'sirida *p*-nitrozo-birikmalarni hosil qiladi:

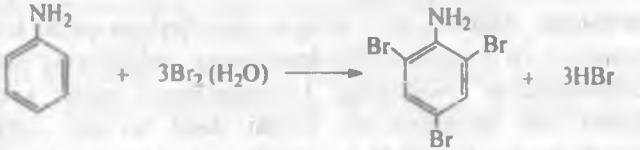


p-nitrozo-N,N-dimetilanilin

Aromatik aminlar halqasida boradigan elektrofil almashinish reaksiyalari

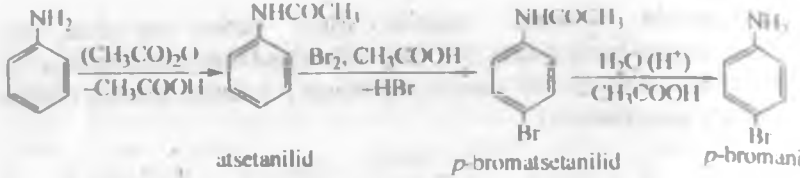
$-NH_2$, $-NHR$ va $-NR_2$ guruhlari aromatik halqa faolligini keskin oshirib, elektrofil o'rinbosarlarni *orto*- va *para*-holatlarga yo'naltiradi.

Galogenlash. Aromatik aminlarni galogenlash nihoyatda tez boradi. Anilinga hatto bromli yoki xlorli suv ta'sir ettirilganda ham galogen atomlari halqaning barcha *orto*- va *para*-holatlarini egallaydi:

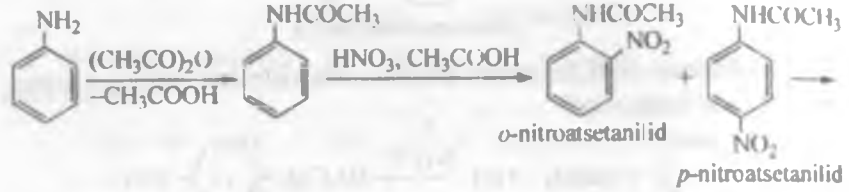


2,4,6-tribromanilin

Monogalogenalmashingan arilaminlarni olish uchun oldin amino guruhni atsetillash bilan himoya qilinadi. So'ngra amid guruhini gidrolizlab, kerakli amin olinadi:



Nitrolash. Halqasi oksidlanishga juda sezgir aromatik aminlarni nitrat kislota bilan bevosita nitrolab bo'lmaydi. Anilin nitrat kislota bilan reaksiyaga kirishganda smolasimon oksidlanish mahsulotlari va azot oksidlari hosil bo'ladi. Bu oksidlar esa anilinning oksidlanmasdan qolgan qismini diazotirlaydi. Shuning uchun anilin oldin atsetillanadi, so'ngra hosil bo'lgan anilid nitrolanadi:

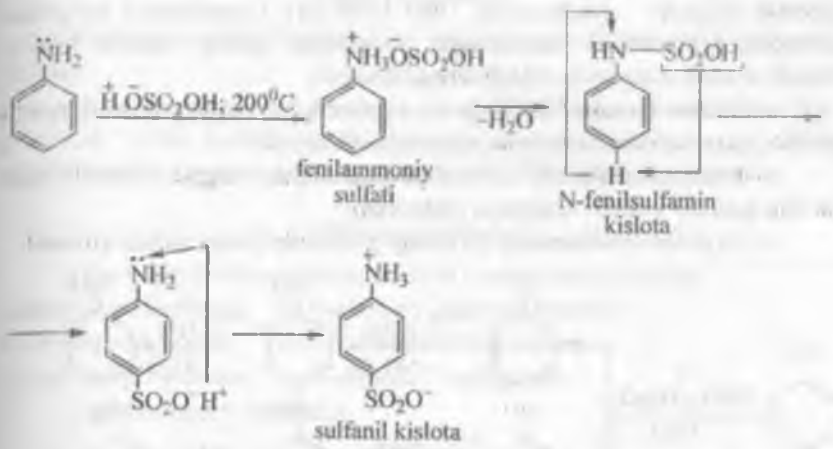




Bu reaksiyada asosan *para*-izomerlar hosil bo'ladi.

Atsetillashdan bunday foydalanish ko'pincha amino guruhini himoyalash deb ataladi. Haqiqatda bu usul bilan butun molekula oksidlanishidan himoya qilinadi.

Sulfolash. Anilinni mo'l olingan suyultirilgan sulfat kislota bilan sulfolaganda *o*- va *p*-anilinsulfokislotalarning aralashmasi hosil bo'ladi. Uni ekvimolekulyar miqdordagi konsentrlangan sulfat kislota bilan sulfolaganda esa fenilammoniy sulfati hosil bo'ladi. 200^{0}C gacha qizdirilganda bu tuz dastlab N-fenilsulfamin kislotaga aylanadi. so'ngra u *p*-anilinsulfokislota (sulfanil kislotaga) qayta guruhlanadi (sulfanil qayta guruhlanishi):



Sulfanil kislota biqutbli ion holida mavjud bo'ladi.

Muhim vakillari

Anilin (arabcha *anil-indigo*) 184,4^{0}C da qaynaydigan, o'ziga xos hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib, suvda oz eriydi. Anilinni birinchi marta 1826-yilda O.Unferdorben indigoni ohak bilan haydab oldi. 1842-yilda N.N.Zinin nitrobenzolni $(NH_4)_2S$ ta'sirida qaytarib anilin oldi. Hozirgi vaqtda dunyoda bir million tonnadan ziyod anilin ishlab chiqariladi. U sanoat miqyosida asosan quyidagi usullar bilan olinadi.

1. Nitrobenzolni 250-350^{0}C da NiS/Al_2O_3 yoki Cu/SiO_2 ustida vodorod bilan katalitik qaytarish:

$$C_6H_5NO_2 + 3H_2 \rightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O + 443{,}8\ kJ/mol$$

2. 300-600^0 C va 1 MPa dan yuqori bosimda fenolni katalizator (Al_2O_3 yoki alyumosilikat) ishtirokida ammonolizlash :

$$C_6H_5OH + NH_3 \rightarrow C_6H_5NH_2 + H_2O$$

Anilin bo'yoqlar, vulkanlash tezlashtirgichlari, poliuretanlar, dori vositalari, pestitsidlar, antioksidantlar va hokazolarni ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

N,N-dimetilanilin 194^{0}C da qaynaydigan, o'ziga xos hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib, suvda kam eriydi. U anilinni metanol bilan sulfat kislota ishtirokida alkillab olinadi. N,N-dimetilanilin bo'yoqlar va portlovchi moddalar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

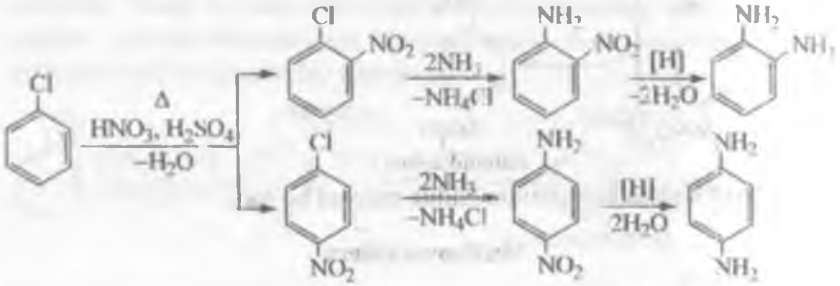
β-Naftilamin 113^{0}C da suyuqlanadigan, rangsiz kristall modda. U β-naftolni ammiak va sulfit angidridi bilan 130-150^{0}C da suv muhitida

qizdirib olinadi (X.Buxerer, 1903-1904-yil). β-naftilamin bo'yoqlar sintezida qo'llaniladi. Kanserogen xossalarga egaligi sababli hozirgi vaqtda u keng miqyosda ishlab chiqarilmaydi.

***o*-Fenilendiamin** 102^0C da suyuqlanadigan, rangsiz kristall modda bo'lib, geterotsiklik birikmalar sintezida ishlatiladi.

***p*-Fenilendiamin** 147^0C da suyuqlanadigan, rangsiz kristall modda bo'lib, azin bo'yoqlari sintezida ishlatiladi.

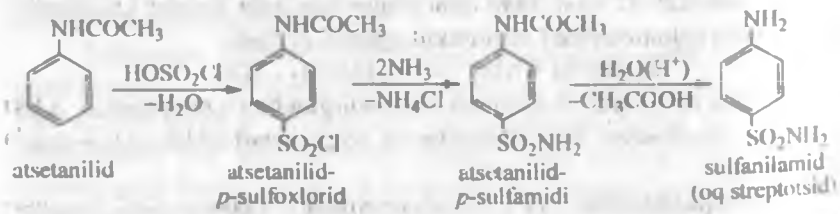
o- va *p*-fenilendiaminlar quyidagi sxema bo'yicha sintez qilinadi:



***p*-Toluidin** 45^0C da suyuqlanadigan kristall modda, *o*- va *m*-toluidinlar esa suyuqliklardir.Toluidinlar bo'yoqlar sintezida qo'llaniladi.

Sulfanil kislota 290^0C da suyuqlanadigan, suvda oz eriydigan, rangsiz kristall modda bo'lib, anilin va sulfat kislotadan olinadi. U azobo'yoqlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Sulfanil kislotaning amidi (oq streptotsid) tibbiyotda samarali antibakterial vosita sifatida ishlatiladi. Oq streptotsidni quyidagi sxema bo'yicha sintez qilish mumkin:



Sulfanilamidning sulfidin, disulfan, norsulfazol, sulfadimezin kabi bir necha hosilalari ham turli yuqumli kasalliklarni davolashda qo'llaniladi.

Asosiy atamalar

Azometinlar (Shiff asoslari) - aromatik aminlardan hosil bo'lgan iminlar.

Aminoguruhni nitrolash – aromatik aminlarni oksidlovchilar (masalan, nitrat kislota) ta'siridan himoya qilish uchun, ular oldin atsetillanadi, so'ngra hosil bo'lgan anilid nitrolanadi.

Savol va mashqlar

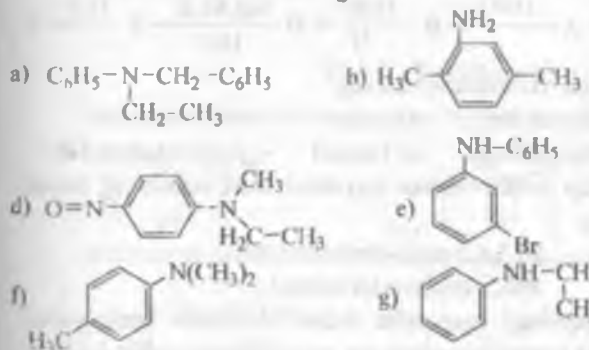
1.Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:

a) benzilfenilamin; b) 4-amino-1,2-dimetilbenzol;

d) N-izopropilanilin; e) 4,4'-dimetildifenilamin;

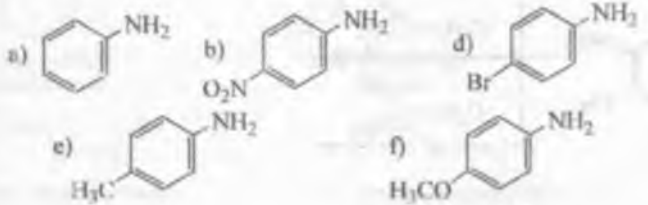
f) γ-*m*-tolilpropilamin; g) 5-amino-2-fenilgeksan:

2. Birikmalarni nomlang:



3. $C_9H_{13}N$ tarkibli izomer aromatik aminlarning tuzilish formulalarini yozing va ularni nomlang. Sof arilaminlar va alkilarilaminlarni ko'rsating.

4. Quyidagi birikmalarni asos xossalarining kuchsizlanib borishi tartibida joylashtiring:



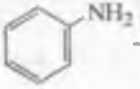
5. Quyidagi sxemalarda oraliq va oxirgi mahsulotlarning tuzilish formulalarini yozing:

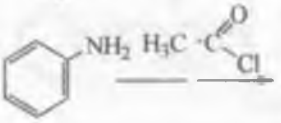
a)  $\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ A $\xrightarrow[FeCl_3]{Cl_2}$ B $\xrightarrow[\Delta,\ bosim]{NH_3}$ D $\xrightarrow[\Delta,\ kat]{3H_2}$ E

b)  $\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ A $\xrightarrow[FeCl_3]{Cl_2}$ B $\xrightarrow{Sn + HCl}$ D

d)  $\xrightarrow[AlCl_3]{CH_3Cl}$ A $\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ B $\xrightarrow{KMnO_4}$ D $\xrightarrow{Fe + HCl}$ E

6. Quyidagi sxemalarda oraliq va oxirgi mahsulotlarning tuzilish formulalarini yozing:

 $\xrightarrow[\Delta,\ bosim]{CH_3OH,\ Al_2O_3}$ A $\xrightarrow[\Delta,\ bosim]{CH_3OH,\ Al_2O_3}$ B $\xrightarrow[H^+]{HNO_2}$ D



7. Quyidagi sintezlar sxemalarini tuzing:

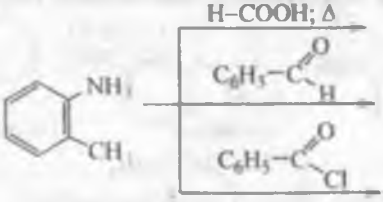
a) benzol → *p*-aminoatsetanilid; b) toluol → *m*-bromanilin;
d) toluol → *o,o*^{1}-diaminodifenil; e) benzol → *p*-xloratsetanilid

8. Anilin va boshqa reaktivlardan quyidagi birikmalarning sintez qilish sxemalarini tuzing:

a) *p*-dixlorbenzol; b) 3,4,5-triyodnitrobenzol;
d) *p*-aminoatsetanilid; e)3,5-dinitroxlorbenzol.

9. Anilinning quyidagi reagentlar bilan oksidlash reaksiyalari sxemalarini yozing: a) natriy bixromat va suyultirilgan sulfat kislota; b) kaliy permanganat; d) Karo kislotasi (H_2SO_5).

10. Quyidagi reaksiyalar natijasida hosil bo'ladigan organik birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:



35-BOB. AROMATIK DIAZO- VA AZOBIRIKMALAR

35.1. Aromatik diazobirikmalar

Arildiazoniy tuzlari (I), diazogidratlar (II), diazotatlar (III), diazosianidlar (IV) va boshqa shularga o'xshash birikmalar aromatik diazobirikmalar deyiladi:

$[Ar-N\equiv N]^+X^-$ yoki $Ar-N_2^+X^-$

($X^- = Cl^-, Br^-, NO_3^-, HSO_4^-, BF_4^-, ClO_4^-$ va boshqa anionlar)

I

$Ar-N=N-OH$

II

$Ar-N=N-O^-M^+$ (M=metall)

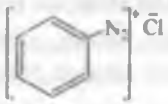
III

$Ar-N=N-CN$

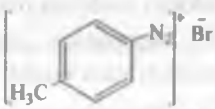
IV

35.1.1. Nomlanishi

Aromatik diazobirikmalar quyidagicha nomlanadi:



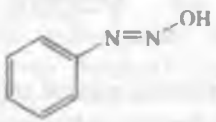
fenildiazoniy xloridi



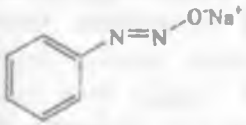
p-tolildiazoniy bromidi



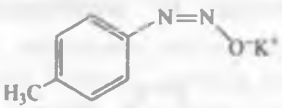
p-nitrofenildiazoniy borftoridi



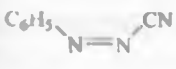
benzol-anti-diazogidroksid



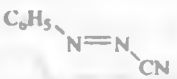
natriy benzol-antidiazotati



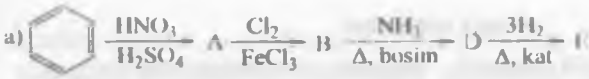
kaliy p-toluol-sin-diazotati

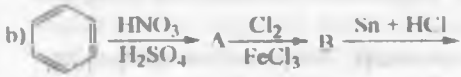


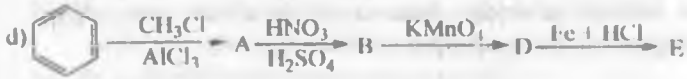
sin-fenildiazosianid



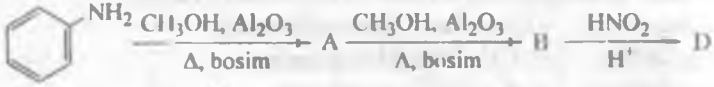
anti-fenildiazosianid

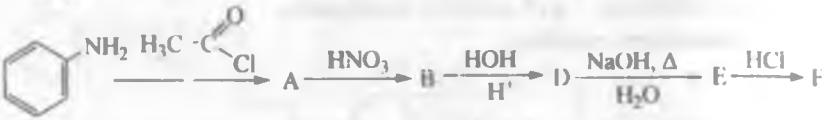
a) 

b) 

d) 

6. Quyidagi sxemalarda oraliq va oxirgi mahsulotlarning tuzilish formulalarini yozing:





7. Quyidagi sintezlar sxemalarini tuzing:

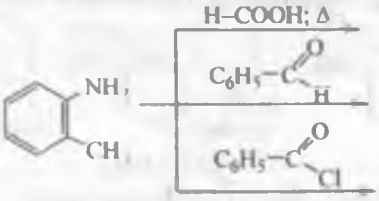
a) benzol → *p*-aminoatsetanilid; b) toluol → *m*-bromanilin;
d) toluol → *o,o*'-diaminodifenil; e) benzol → *p*-xloratsetanilid

8. Anilin va boshqa reaktivlardan quyidagi birikmalarning sintez qilish sxemalarini tuzing:

a) *p*-dixlorbenzol; b) 3,4,5-triyodnitrobenzol;
d) *p*-aminoatsetanilid; e)3,5-dinitroxlorbenzol.

9. Anilinning quyidagi reagentlar bilan oksidlash reaksiyalari sxemalarini yozing: a) natriy bixromat va suyultirilgan sulfat kislota; b) kaliy permanganat; d) Karo kislotasi (H_2SO_5).

10. Quyidagi reaksiyalar natijasida hosil bo'ladigan organik birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:



35-BOB. AROMATIK DIAZO- VA AZOBIRIKMALAR

35.1. Aromatik diazobirikmalar

Arildiazoniy tuzlari (I), diazogidratlar (II), diazotatlar (III), diazosianidlar (IV) va boshqa shularga o'xshash birikmalar aromatik diazobirikmalar deyiladi:

$\left[Ar-N\equiv N\right]^{+}X^{-}$ yoki $Ar-N_2^{+}X^{-}$

(X^{-}=Cl^{-}, Br^{-}, NO_3^{-}, HSO_4^{-}, BF_4^{-}, ClO_4^{-} va boshqa anionlar)

I

$Ar-N=N-OH$

II

$Ar-N=N-O^{-}M^{+}$ (M=metall)

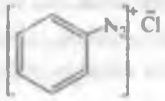
III

$Ar-N=N-CN$

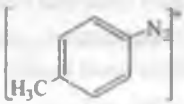
IV

35.1.1. Nomlanishi

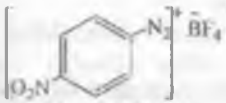
Aromatik diazobirikmalar quyidagicha nomlanadi:



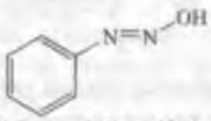
fenildiazoniy xloridi



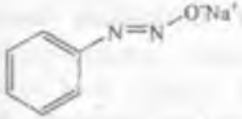
p-tolildiazoniy bromidi



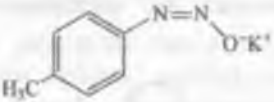
p-nitrofenildiazoniy borftoridi



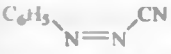
benzol-anti-diazogidroksid



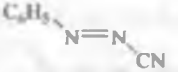
natriy benzol-antidiazotati



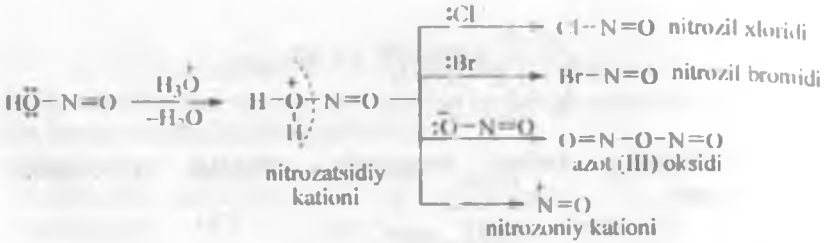
kaliy p-toluol-sin-diazotati



sin-fenildiazosianid



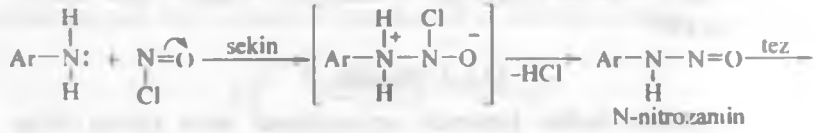
anti-fenildiazosianid

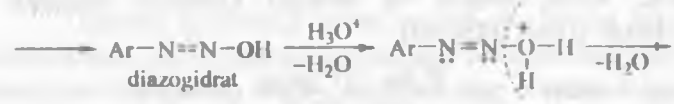


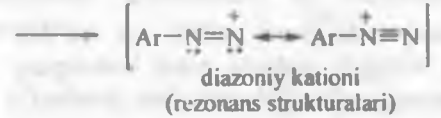
Diazotirlashni xlorid kislotada olib borilganda asosiy elektrofil reagent nitrozil xloridi, suyultirilgan sulfat kislotada nitroatsidiy kationi, suvli muhitda esa azot(III) oksididir. Faol reagent hisoblangan nitrozoniy kationi faqat konsentrlangan sulfat kislota muhitidagina mavjud bo'ladi:

$$HNO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons \overset{+}{N}O + H_3\overset{+}{O} + 2\overset{-}{O}SO_3H$$

Diazotirlash reaksiyasining mexanizmi to'liq o'rganilgan. Reaksiya elektrofil reagentlarning erkin elektron juft bor azot atomiga hujumi bilan boshlanadi. Birlamchi arilaminlarni nitrozil xloridi bilan diazotirlash quyidagi sxema bo'yicha boradi:







Reaksiyaning birinchi bosqichida hosil bo'ladigan N-nitrozamin faqat -70°C da barqaror bo'lib, diazogidratga tez aylanadi. Diazogidratning gidroksil guruhi kislotali muhitda protonlanadi. Protonlangan diazogidratdan suv ajralib, diazoniy kationi hosil bo'ladi. Diazotirlash reaksiyasi kuchli kislotali muhitda sovutish bilan olib

boriladi. Mo'l olingan kislota natriy nitritidan nitrit kislotani ajratish, faol nitrozirlovchi agentni hosil qilish va qo'shimcha reaksiya (diazoaminobirikmalar hosil bo'lishi)ning oldini olish uchun kerak. Bundan tashqari mo'l ma'dan kislota diazoniy tuzlari barqarorligini oshiradi. Ma'dan kislotaning konsentratsiyasi diazotirlanadigan aminning asosligiga mos kelishi kerak. Asosligi yuqori va o'rtacha bo'lgan aminlar (anilin va uning gomologlari, naftilaminlar, benzidin, mononitroanilinlar, aminlarning sulfohosilalari va boshqalar)ni suvli muhitda diazotirlashda 1 mol amindan 2,5-3 mol ma'dan kislota olinadi. Asosligi past bo'lgan aminlar faqat faol diazotirlovchi agentlar bilangina reaksiyaga kirishishi mumkin. Shuning uchun ular konsentrlangan sulfat kislotada diazotirlanadi. Diazobirikmalar va reaksion aralashmadagi nitrit kislota termik beqaror bo'lib, harorat oshganda parchalanadi. Shuning uchun diazotirlash reaksiyasi past haroratda (odatda 0 dan $+5^0$C gacha) o'tkaziladi. Reaksion aralashmada ma'dan kislotaning meyoridan kamligi va reaksiya haroratining oshishi qo'shimcha reaksiyalarning borishi uchun sharoit yaratadi. Reaksiya harorati oshganda, diazoniy tuzlari va nitrit kislota parchalanadi:

$$[Ar{-}N{\equiv}N]^+X^- + H_2O \longrightarrow Ar{-}OH + N_2 + HX$$

$$2HNO_2 \longrightarrow NO_2 + NO + H_2O$$

Nitrit kislotaning parchalanishi diazotirlovchi reagentning yetishmasligiga va reaksiyaning oxirigacha bormasligiga olib keladi.

35.1.4. Xossalari

Arildiazoniy tuzlari suvda eriydigan, quruq holida oson portlab parchalanadigan, rangsiz kristall moddalardir. Shuning uchun ularni suvdagi eritmalaridan ajratmasdan keyingi reaksiyalar uchun ishlatiladi. $[ArN_2]^+BF_4^-$ tipidagi tuzlar ancha barqaror bo'lib, ularni oylab saqlash mumkin. Arildiazoniy tuzlari – reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli bo'lgan birikmalardir. Ular kirishadigan reaksiyalar azotning ajralishi va ajralmasligi bilan boradi.

Azot ajralishi bilan boradigan reaksiyalar

Bu reaksiyalarda diazoguruh turli atom va guruhlar (F, Cl, Br, I, CN, OH, H, Ar, NO_2, OR, SH, SR, NCS, NCO, PO_3H_2, AsO_3H_2 va hokazo) ga almashinadi.

1. Arildiazoniy tuzlarining kislotali eritmalari qaynatilganda azot ajraladi va fenollar hosil bo'ladi:

$$[Ar{-}N_2]^+O\,SO_3H + :\underset{\underset{H}{|}}{\overset{+}{O}}{-}H \xrightarrow[-N_2;\ -O\,SO_3H]{S_N1} Ar{-}\underset{\underset{H}{|}}{\overset{+}{O}}{-}H \xrightarrow[-H^+]{} Ar{-}O{-}H$$

Fenollar arildiazoniy gidrosulfatlari va tetraftorboratlaridan olinadi. Arildiazoniy galogenidlaridan olinganda esa, qo'shimcha mahsulotlar sifatida arilgalogenidlar ham hosil bo'ladi.

2. Arildiazoniy xloridlariga natriy yoki kaliy iodidini ta'sir ettirilganda, ariliodidlar hosil bo'ladi. Bu reaksiya aromatik yadroga iodni kiritishning qulay usuli bo'lib, erkin radikalli mexanizmda boradi:

$$\left[Ar{-}N{\equiv}N\right]^+Cl^- + K^+I^- \xrightarrow[-KCl]{\Delta} Ar{-}N{=}N^{\bullet} + I^{\bullet}$$

$$\downarrow -N_2$$

$$Ar^{\bullet} + I^{\bullet} \longrightarrow ArI$$

3. Diazoguruhning xlor, brom, $-CN$, $-NO_2$, $-SCN$ va boshqa guruhlarga almashinishi katalizatorlar – bir valentli mis tuzlari ishtirokida boradi. (Zandmeyer reaksiyasi, 1884-yil):

$$[Ar{-}N_2]^+Cl^- \xrightarrow{Cu_2Cl_2,\ \Delta} Ar{-}Cl + N_2$$

$$[Ar{-}N_2]^+Cl^- \xrightarrow{KBr\ (Cu_2Br_2),\ \Delta} Ar{-}Br + N_2 + KCl$$

$$[Ar{-}N_2]^+Cl^- \xrightarrow{KCN\ [Cu_2(CN)_2],\ \Delta} Ar{-}CN + N_2 + KCl$$

$$[Ar{-}N_2]^+Cl^- \xrightarrow{KSCN\ (CuSCN),\ \Delta} Ar{-}SCN + N_2 + KCl$$

$$[Ar{-}N_2]^+Cl^- \xrightarrow{KSH,\ \Delta} Ar{-}SH + N_2 + KCl$$

$$[Ar{-}N_2]^+Cl^- \xrightarrow{NaNO_2,\ (CuNO_2),\ \Delta} Ar{-}NO_2 + N_2 + NaCl$$

Bu reaksiyalar mis kukuni katalizatorligida ham boradi (Gatterman reaksiyasi).

4. Arildiazoniy tuzlariga HBF_4 yoki $NaBF_4$ ta'sir ettirilganda arildiazoniy tetraftorborat cho'kmaga tushadi. Cho'kma qizdirilganda arilftorid, azot va bor ftoridiga parchalanadi (Shiman reaksiyasi):

$$[Ar{-}N_2]^+Cl^- \xrightarrow[-HCl]{HBF_4} [Ar{-}N_2]^+BF_4^- \downarrow \xrightarrow[-N_2;\ -BF_3]{\Delta} ArF$$

Shiman reaksiyasi aromatik halqaga ftor kiritishning qulay usulidir.

5. Turli qaytaruvchilar (masalan, chumoli kislota) ta'sirida diazoguruh vodorodga almashinadi:

$$[Ar{-}N_2]^+X^- \xrightarrow{\Delta} Ar^{\cdot} + N_2 + X^{\cdot}$$

$$Ar^{\cdot} + H{-}C(=O){-}O{-}H \longrightarrow ArH + CO_2 + {:}H^-$$

Gipofosfit kislota ta'sirida ham diazoguruh vodorodga oson almashinadi:

$$[Ar{-}N_2]^+X^- + H_3PO_2 + H_2O \longrightarrow Ar{-}H + H_3PO_3 + HX + N_2$$

6. Arildiazoniy va simob galogenidlardan olinadigan qo'sh tuzlarning mis kukuni ishtirokida parchalanishidan simohorganik birikmalar hosil bo'ladi (A.N.Nesmeyanov, 1929-yil):

$$[C_6H_5N_2]^+Cl^- + HgCl_2 \longrightarrow C_6H_5N_2Cl \cdot HgCl_2$$

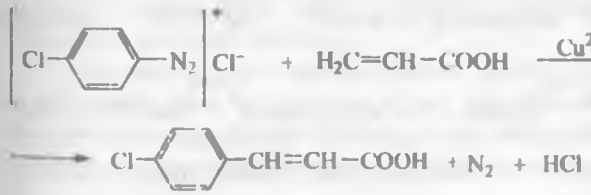
$$C_6H_5N_2Cl \cdot HgCl_2 + 2Cu \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{fenilsimob xloridi}}{C_6H_5HgCl} + N_2 + 2CuCl$$

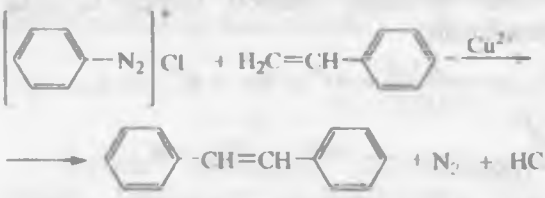
A.N.Nesmeyanov usuli bilan qalay-, vismut-, surma- va titanorganik birikmalar olindi, shuningdek, diazoniy tuzlari bilan erkin metallar orasidagi reaksiyalar amalga oshirildi.

7. Kuchsiz ishqoriy muhitda arildiazoniy tuzlarini arenlar yoki ularning hosilalari bilan qizdirilganda, diazoguruh arilga almashinadi:

$$[Ar{-}N_2]^+X^- + Ar^1{-}H \xrightarrow[CH_3COONa]{H_2O} Ar{-}Ar^1 + \text{boshqa mahsulotlar}$$

8. Arildiazoniy tuzlari mis tuzlari ishtirokida faol qo'sh bog'i bor birikmalar bilan *arillash* reaksiyasiga kirishadi (X. Meerveyn, 1939-yil):



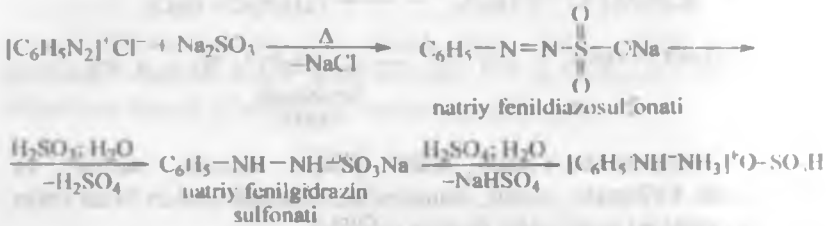


Azot ajralmasdan boradigan reaksiyalar

Arildiazoniy tuzlari yumshoq sharoitda ($SnCl_2$ ning xlorid kislotadagi eritmasi yoki sirka kislotada rux bilan) qaytarilganda arilgidrazinlarning tuzlari hosil bo'ladi:



Fenilgidrazin sanoat miqyosida quyidagicha olinadi:



Arilgidrazinlar ba'zi bo'yoq va dori vositalarini olishda, shuningdek, aldegid va ketonlar uchun reagentlar sifatida ishlatiladi.

Azobirikish reaksiyalari

Halqasida kuchli elektronodonor guruh (ED) tutgan aromatik birikmalar (fenollar va arilaminlar) diazoniy tuzlari bilan *azobirikish* reaksiyasiga kirishib, azobirikmalarni hosil qiladi. Bu reaksiyada fenol yoki amin aromatik halqasining vodorodi Ar–N=N– guruhiga almashinadi:

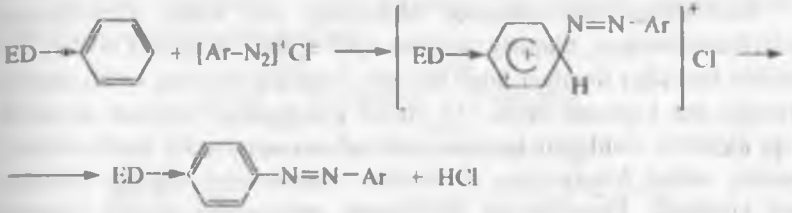


ED = $-O^-$, –OH, –OR, $-NH_2$, –NHR, $-NR_2$

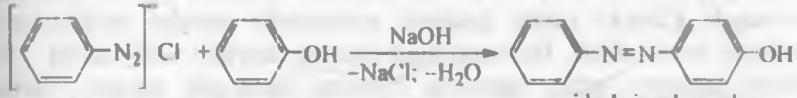
Diazoniy tuzlari kuchsiz elektrofillar bo'lgani uchun, kuchli +M-effekt namoyon qiladigan o'rinbosarlari bor fenollar va aminlar bilan reaksiyaga kirishadi.

Azobirikish reaksiyalarida almashinish odatda elektronodonor guruhga nisbatan *para*-holatda, agar u band bo'lsa, *orto*-holatda boradi.

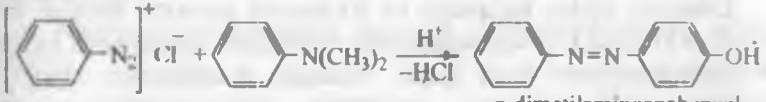
Azobirikish o'z mexanizmiga ko'ra aromatik yadroda boradigan elektrofil almashinish reaksiyalariga kiradi. Diazoniy kationi $Ar-N_2^+$ esa musbat zaryadi tufayli elektrofil zarracha vazifasini bajaradi.



Azobirikish reaksiyalari fenollar bilan kuchsiz ishqoriy muhitda, arilaminlar bilan esa kuchsiz kislotali muhitda boradi:



p-gidroksiazobenzol

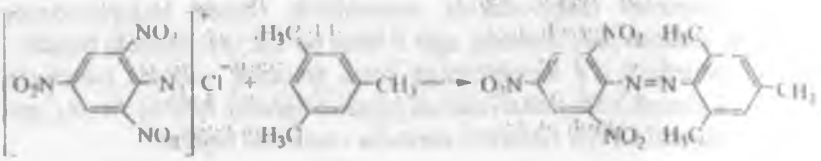


p-dimetilaminoazobenzol

Azobirikish reaksiyalariga kirishadigan fenollar va arilaminlar **azokomponentlar** yoki **azotashkil etuvchilar,** diazoniy tuzlari esa **diazokomponentlar** yoki **diazotashkil etuvchilar** deyiladi.

Azokomponentlar yadrosida elektron zichligi qanchalik katta bo'lsa, azobirikish reaksiyalariga ular shunchalik faol qatnashadi. Shuning uchun ko'p atomli fenollar, poliaminlar, aminofenollar reaksiyaga juda oson kirishadi.

Aromatik yadrosida diazokation musbat zaryadini oshiradigan elektronoaktseptor o'rinbosarlari bor diazokomponentlar azobirikish reaksiyalarida juda faoldir. Shuning uchun diazotirlangan pikramid hatto mezitilen uglevodorodi bilan ham azobirikish reaksiyasiga kirishadi:



Azobirikish reaksiyalarida muhitning roli katta. Fenollarning azobirikishi kuchsiz ishqoriy muhitda (pH 9 dan 10 gacha) boradi. Bu muhitda fenoldan fenolyat hosil bo'ladi. Fenolyat-ionning to'liq manfiy zaryadga ega kislorod atomi –O , fenol gidroksiliga nisbatan aromatik halqa elektron zichligini ko'proq oshiradi va uni kuchli faollashtiradi. Shuning uchun fenolyat-ion azobirikish reaksiyasiga fenolga nisbatan oson kirishadi. Fenollarning azobirikish reaksiyalari kuchli ishqoriy muhitda bormaydi. Chunki kuchli ishqoriy eritmalarda diazoniy tuzlari azobirikish reaksiyalariga kirisha olmaydigan arildiazotatlarga aylanadi.

Aminlarning azobirikish reaksiyalari kuchli kislotali muhitda bormaydi. Chunki kuchli kislotali eritmalarda aminlar arilammoniy tuzlarini hosil qiladi. Bu tuzlarning musbat zaryadli ioni kuchli –I-effekt namoyon qilib, halqadan elektron zichligini tortadi, halqa faolligini behad pasaytiradi.

Diazoniy tuzlari birlamchi va ikkilamchi aromatik aminlar bilan neytral va kuchsiz kislotali eritmalarda azobirikish reaksiyasiga kirishib. **1,3-*diariltriazenlarni*** hosil qiladi. Masalan, fenildiazoniy xloridi va anilindan natriy atsetati ishtirokida diazoaminobenzol (1,3-difeniltriazen) hosil bo'ladi:

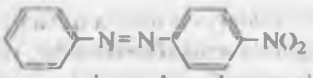
$$[C_6H_5N_2]^+Cl^- + C_6H_5NH_2 \xrightarrow[-HCl]{CH_3COONa} C_6H_5{-}N{=}N{-}NH{-}C_6H_5$$

35.2. Azobirikmalar

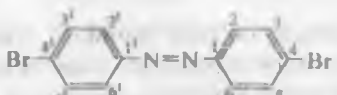
Azobirikish reaksiyalari natijasida hosil bo'ladigan organik moddalar azobirikmalar sinfiga kiritiladi. Azobirikmalar molekulasida azoguruh –N=N– ikkita aromatik radikal bilan bog'langan.

35.2.1. Nomlanishi

Unchalik murakkab bo'lmagan azobirikmalar azobenzolning hosilalari deb qaraladi:

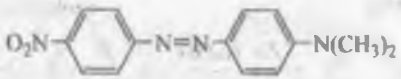


p-nitroazobenzol

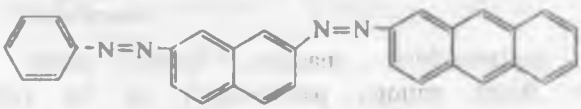


4,4'-dibromazobenzol

Tuzilishi murakkab azobirikmalarni nomlashda arilazoguruh Ar–N=N– o'rinbosar deb qaraladi:



p-(p-nitrofenilazo)-N,N-dimetilanilin



2-(7-fenilazo-2-naftilazo)-antratsen

35.2.2. Olinishi

1. Aromatik diazobirikmalarning asosiy olinish usuli azobirikishdir (662-664 -betlar).

2. Birlamchi arilaminlarga aromatik nitrozobirikmalarni ta'sir ettirish:

$$Ar{-}N{=}O \;+\; Ar^{1}{-}NH_2 \xrightarrow{\text{asos}} Ar{-}N{=}N{-}Ar^{1} \;+\; H_2O$$

3. Nitro- va nitrozobirikmalarni qaytarish:

$$Ar{-}NO_2 \xrightarrow{[H]} Ar{-}N{=}N{-}Ar \;+\; H_2O$$

$$Ar{-}N{=}O \xrightarrow{[H]} Ar{-}N{=}N{-}Ar \;+\; H_2O$$

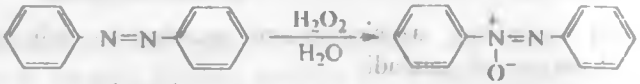
4. Birlamchi arilaminlarni oksidlash:

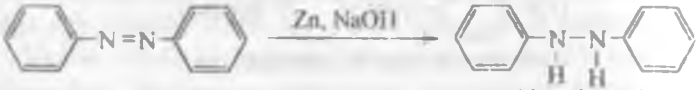
$$Ar{-}NH_2 \xrightarrow{[O]} Ar{-}N{=}N{-}Ar \;+\; H_2O$$

35.2.3. Xossalari

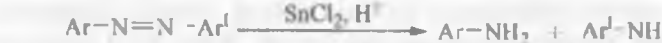
Aromatik azobirikmalarning oddiy vakili *azobenzoldir*. U 68°C da suyuqlanadigan, suvda erimaydigan, etanol, efir, benzol va xloroformda eriydigan, qizil-pushti rangli kristall modda. Azobirikmalar molekulasining tuzilishiga qarab sariq, qizil-pushti, qizil, ko'k, hatto

yashil rangda bo'lishi mumkin. Azobirikmalarni yumshoq sharoitda, masalan, vodorod peroksidi bilan oksidlaganda ***azoksibirikmalar***, rux va o'yuvchi natriy bilan qaytarganda esa ***gidrazobirikmalar*** hosil bo'ladi





Kuchli qaytaruvchilar, masalan, qalay(II)-xlorid ta'sirida azobirikmalar ikkita aminga parchalanadi va bu reaksiyadan azobirikmalar tuzilishini aniqlashda foydalaniladi:



35.2.4. Azobo'yoqlar

Azobo'yoqlar juda keng tarqalgan va arzon sintetik bo'yoqlar bo'lib, ular azobenzolning hosilalaridir. Sanoatda qo'llaniladigan bo'yoqlarning taxminan yarmi azobo'yoqlar hisoblanadi. Ular o'simlik, hayvon va sintetik to'qimalarni, plastmassa, rezina, yog'och, teri va oziq ovqat mahsulotlarini bo'yashda, laklar va poligrafiya bo'yoqlari tayyorlashda, shuningdek, indikatorlar sifatida ishlatiladi.

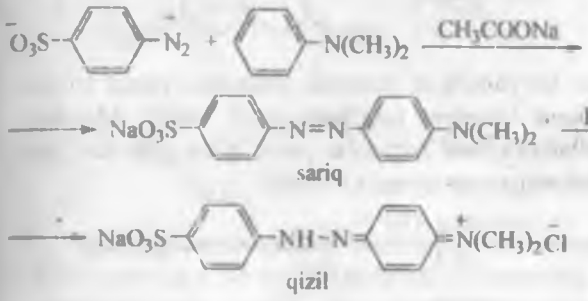
Rangli organik moddalar molekulasida ***xromofor*** (yunoncha ***chroma*** – rang, ***phoros*** – tashuvchi) guruhlar (–N=N–, –N=O,



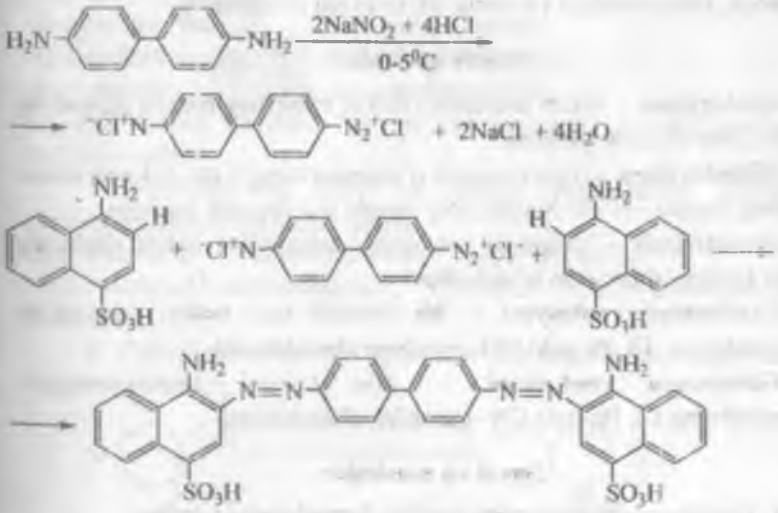
va hokazo) bo'ladi.

Lekin faqat xromofor guruhi bor rangli moddalar bo'yoq bo'la olmaydi. Masalan, qizil-pushti rangli azobenzolda azoguruh bo'lgani bilan u boshqa predmetlarni, masalan, to'qimalarni bo'yash xususiyatiga ega emas. Rangli organik modda bo'yoq bo'lishi uchun uning molekulasida xromofor guruhdan tashqari ***auksoxrom*** (yunoncha *auxsano* – ko'paytiraman) guruhlar ham bo'lishi kerak. Auksoxromlar ($-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, -OH, $-SO_3H$, -COOH va hokazo) moddalarga xromoforlarsiz rang bera olmaydi, lekin xromoforlar bo'lganda rangni

kuchaytiradi va o'zgartiradi. Azobo'yoqlar molekulasidagi azoguruhning soniga qarab mono-, bis- va poliazobo'yoqlarga bo'linadi. *p*-dimetilaminoazobenzol, natriy dimetilaminoazo-benzol sulfonati (geliantin, metiloranj) monoazobo'yoq-lardir. Diazosulfanilkislota va dimetilanilindan olinadigan metiloranj kislota-asosli indikator sifatida keng ishlatiladi. U ishqoriy muhitda sariq (benzoidli shakli), kislotali muhitda esa qizil (xinoidli shakli) rangga bo'yaladi:

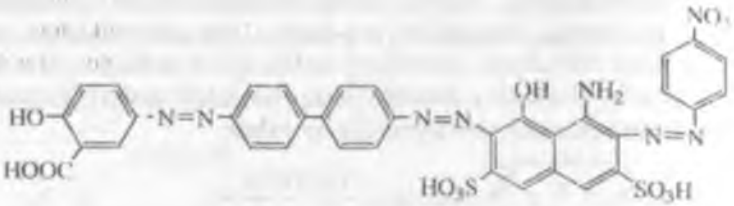


Bis-azobo'yoqlarga misol qilib ***qizil kongoni*** ko'rsatish mumkin. Uni olishda diazotirlangan benzidin 2 mol naftion kislota bilan azobirikish reaksiyasiga kiritiladi:

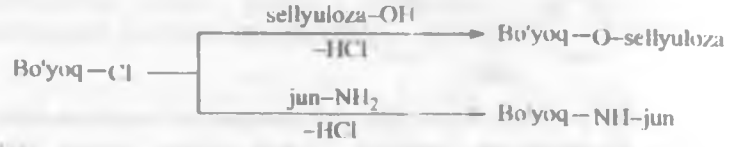


Qizil kongo kislota-asosli indikator xossalariga ega bo'lib, kislota qo'shganda ko'karadi.

Poliazobo'yoqlarga quyidagi yashil rangli bo'yoq misol bo la oladi:



Faol azobo'yoqlar bo'yaladigan material (masalan, paxta va jun tolalari) bilan mustahkam kovalent bog'larni hosil qiladi. Masalan, harakatchan xlor atomlari bor faol bo'yoqlar paxta bilan gidroksil, jun bilan esa aminoguruh hisobiga reaksiyaga kirishadi:



Faol azobo'yoqlar bilan bo'yalgan materiallar ochiq rangli bo'lib, yuvilishga, ishqalanishga va yorug'lik ta'siriga chidamlidir.

Asosiy atamalar

Azobirikma – ikkita aromatik radikal bilan bog'langan azoguruhi (–N=N–) bor organik birikma.

Diazobirikma – uglevodorod o'rinbosarining bitta uglerod atomi bilan bog'langan –N=N–X yoki $=N_2$ guruhi bor organik birikma.

Diazotirlash – birlamchi aromatik amin bilan natriy nitritning ma'dan kislota ishtirokida ta'sirlashuvi.

Zandmeyer reaksiyasi – bir valentli mis tuzlari ishtirokida diazoguruhning Cl, Br yoki CN–guruhiga almashinishi.

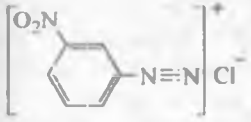
Gatterman reaksiyasi – mis kukuni katalizatorligida diazoguruhning Cl, Br yoki CN–guruhiga almashinishi.

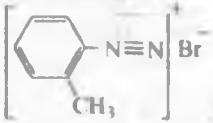
Savol va mashqlar

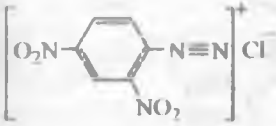
1. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:
a) *o*-xlorfenildiazoniy xlorid;
b) *p*-metoksifenildiazoniy iodid;

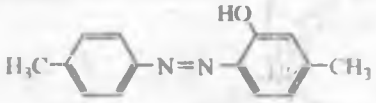
d) *p*-sulfofenildiazoniy gidrosulfat;
e) 4-(*p*-dimetilaminofenilazo)-benzosulfokislota;
f) 1-(*o*-tolilazo-1)-2-oksi-4-metilbenzol.

2. Quyidagi birikmalarni nomlang:

a) 

b) 

d) 

e) 

3. Quyidagi diazoniy tuzlarini fenol bilan reaksiyaga kirishish qobiliyatining o'sib borishi tartibida joylashtiring
a) fenildiazoniy xloridi; b) *p*-nitrofenildiazoniy xloridi;
d) *m*-tolildiazoniy xloridi; e) *p*-sulfofenildiazoniy xloridi

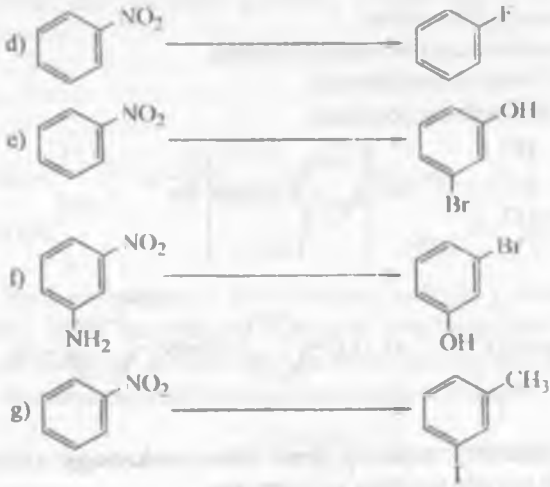
4. Quyidagi aminlarning diazotirlash reaksiyalari sxemalarini yozing :
a) sulfanil kislota; b) *p*-metoksianilin;
d) 2,4-dinitroanilin; e) 2,4,6-trinitroanilin;
f) *p*-toluidin; g) *o* - karboksianilin.
Bu aminlarning qaysilari "to'g'ri" va qaysilari "teskari" usul bilan diazotirlanadi?

5. *p*-tolildiazoniy xlorid va boshqa reagentlardan foydalanib, quyidagi birikmalarni sintez qiling:
a) *p*-iodtoluol; b) *p*-toluilnitril; d) *p*-ftortoluol;
e) 2,4-dioksi-4'-metilazobenzol ; f) 4-metil-4'-(N, N-dimetilamino) azobenzol.

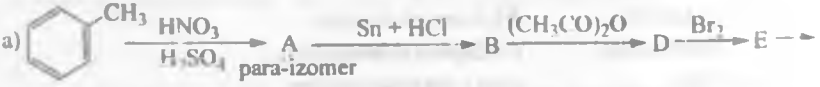
6. Diazobirikmalar reaksiyalaridan foydalanib, quyidagi sintezlar sxemalarini tuzing:

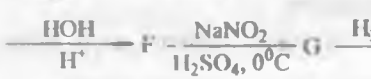
a) 

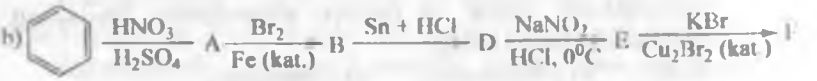
b) 

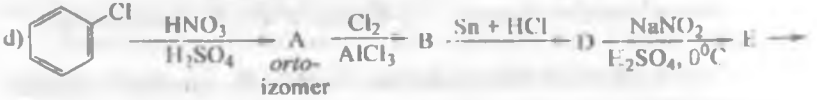


7. Diazobirikmalar reaksiyalaridan foydalanib, quyidagi sxemalardagi oraliq va oxirgi mahsulotlarning tuzilish formulalarini yozing:

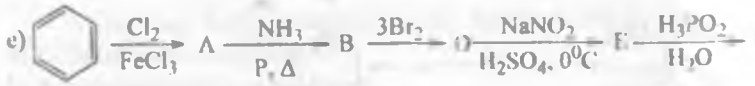
a) 



b) 

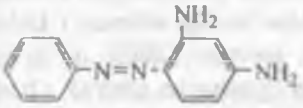
d) 

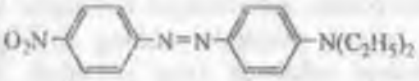


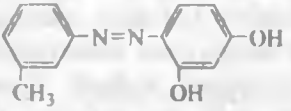
e) 

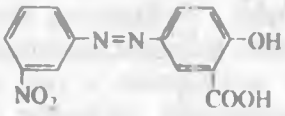
8. Azobirikish reaksiyalarida ko'p ishlatiladigan diazo va azokomponentlarga misollar keltiring.

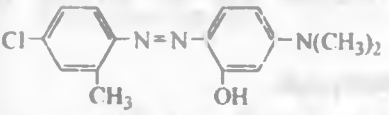
9. Quyidagi azobo'yoqlarning olinish sxemalarini yozing. Bu bo'yoqlardagi diazo- va azotashkil etuvchilarni ko'rsating:

a) 

b) 

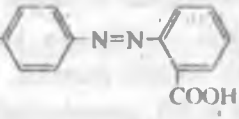
d) 

e) 

f) 

10. Benzol va boshqa reagentlardan foydalanib, quyidagi bo'yoqlarni sintez qilish sxemalarini yozing:

a) qizil kongo

b) 

Bu bo'yoqlarning kislota-asosli indikatorlar sifatida ishlatilishini tushuntiring.

36-BOB. GETEROHALQALI BIRIKMALAR

Molekulasida uglerod va boshqa element atomlaridan tuzilgan halqa (sikl)lari bor yopiq zanjirli birikmalarga *geterohalqali birikmalar* deyiladi. Halqa tarkibiga kirgan ugleroddan boshqa element (kislorod, azot, oltingugurt, fosfor, vismut, kremniy, germaniy, qalay, qo'rg'oshin, simob va hokazo) atomlari ***geteroatomlar*** (yunoncha ***geteros*** – boshqa, har xil, turli) deb yuritiladi. Ko'pchilik geterohalqali birikmalar katta amaliy ahamiyatga ega. Ular bo'yoq sanoatida, qishloq xo'jaligida, biologiyada, tibbiyotda va boshqa sohalarda keng ishlatiladi. Qon gemini, yashil o'simliklarning xlorofili, nuklein kislotalar, alkaloidlar, dori vositalari, bo'yoqlar, insektitsidlar va boshqa katta ahamiyatga ega birikmalar molekulasida u yoki bu geterohalqani saqlaydi. Shuning uchun geterohalqali birikmalar kimyosi juda tez sur'atlar bilan rivojlanmoqda.

36.1. Sinflanishi

Geterohalqali birikmalar turli-tumandir. Kamida ikki valentli har bir element atomi nazariy jihatdan olganda halqa hosil qilishda qatnasha oladi. Geterohalqalar to'yingan va to'yinmagan, uch, to'rt, besh, olti va hokazo a'zoli , oddiy va kondersirlangan, bir, ikki, uch va ko'p geteroatomli bo'lishi mumkin. Bulardan bir va ikki geteroatomli besh hamda olti a'zoli geterohalqali birikmalar yaxshi o'rganilgan bo'lib, katta ahamiyatga ega. Geterohalqali birikmalarning muhim guruhlari va ularga kiradigan vakillariga misollar keltiramiz:

Besh a'zoli geterotsikllar:

A. Bir geteroatomli :



furan

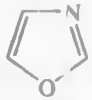


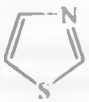
tiofen

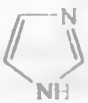


pirrol

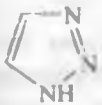
D. Ikki geteroatomli:

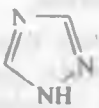

oksazol

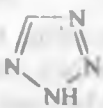

tiazol


imidazol

E. *Uch va undan ortiq geteroatomli :*


1,2,3-triazol


1,2,4-triazol

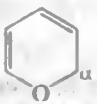

1,2,3,5-tetrazol

Olti a'zoli geterotsikllar:

A. Bir geteroatomli:

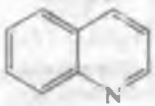

piridin


γ-piran

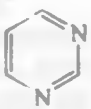

α-piran


tiopiran

B. Benzol yadrosi bilan kondensirlangan bir geteroatomli:


xinolin
α,β-benzopiridin

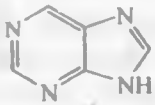
D. Ikki geteroatomli


pirimidin
(1,3-diazin)


pirazin
(1,4-diazin)


tiazin

Bitsiklik geterotsikllar:

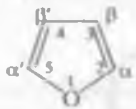


purin
(imidazopirimidin)

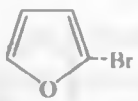
36.2. Nomlanishi

Odatda geterotsiklik birikmalarning yuqorida keltirilgan trivial nomlari keng ishlatiladi. Bir getercatomli geterotsiklik birikmalarni ratsional nomenklaturaga ko'ra nomlashda ham tegishli geterotsikllarning trivial nomlari asos qilib olinadi.

Besh a'zoli geterotsikllarda o'rinbosarlarning holati raqam yoki α, α', β, β' harflari bilan belgilanadi:



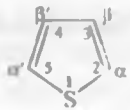
furan



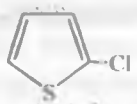
α-bromfuran,
2-bromfuran



α, α'-dimetilfuran,
2,5-dimetilfuran



tiofen



α-xlortiofen,
2-xlortiofen

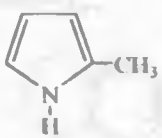


α,α'-dibromtiofen,
2,5-dibromtiofen

Azot atomi bilan bog'langan o'rinbosarlar oldiga N harfi qo'yiladi:



pirrol



α-metilpirrol,
2-metilpirrol

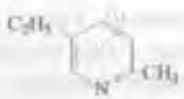


N–metilpirrol

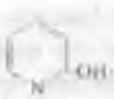
Piridin yadrosidagi uglerod atomlari α, α', β, β', va γ, xinolindagi atomlar esa α, β, γ va *o, m, p, a* (ana) harflari bilan belgilanadi:



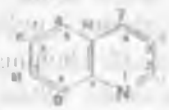
piridin



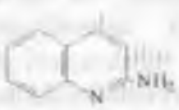
α-metil-β-etilpiridin,
2-metil-5-etilpiridin



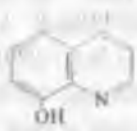
α-gidroksipiridin,
2-gidroksipiridin



xinolin

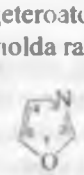


α - aminoxinolin,
2-aminoxinolin



o- gidroksixinolin,
8-gidroksixinolin

Agar geterotsiklik birikmalarda bir necha har xil geteroatom bo'lsa, raqamlash kislorod atomidan boshlanadi, so'ngra oltingugurt va azot atomlariga o'tiladi. Geterotsikllarda NH va uchlamchi azot bo'lganda 1 raqami bilan NH belgilanadi. Demak, ikki va undan ortiq har xil geteroatomlari bor geterotsikllar O, S, NH, N tartibiga rioya qilingan holda raqamlanadi :



oksazol



tiazol



imidazol

1957-yilda **IUPAC** geterotsiklik birikmalarning nomenklaturasini ishlab chiqdi. Bunda ham besh va olti a'zoli geterosikllar trivial nomlar bilan ataladi.

36.3. Bir geteroatomli besh a'zoli geterotsikllar

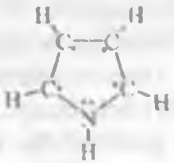
36.3.1. Tuzilishi

Bir geteroatomli besh a'zoli geterotsiklik birikmalarning eng oddiy vakillari furan, tiofen va pirroldir (672-bet). Ulardan furan diyen va oddiy efir, tiofen diyen va sulfid, pirrol esa diyen va amin xossalariga ega bo'lishi kerak. Haqiqatda esa ular kutilgan xossalarni namoyon qilmaydi. Tiofen sulfidlardan farqli o'laroq, odatdagi sharoitda oksidlanmaydi, pirrol esa aminlarining aksicha asos xossalariga deyarli ega emas. Bu geterotsikllar xuddi benzol kabi birikish reaksiyalariga qaraganda nitrolash, sulfolash, galogenlash va boshqa elektrofil

almashinish reaksiyalariga oson kirishadi. Furan, tiofen va pirrolning aromatik xossalari ular molekulasining o'ziga xos elektron tuzilishi bilan tushuntiriladi. Shuning uchun ulardan birining, masalan pirrolning elektron tuzilishini qarab chiqamiz.

Pirrol molekulasi tekis tuzilishga ega bo'lib, halqadagi uglerod atomlari ham sp^2-gibridlangan. Har qaysi uglerod atomi uchta sp^2-gibrid orbitalidan ikkitasini uglerod-uglerod va bittasini uglerod-vodorod σ-bog'larini hosil qilish uchun sarflaydi. Xuddi shuningdek, azot atomining uchta sp^2-orbitalidan ikkitasi azot-uglerod , bittasi esa azot-vodorod σ bog'ini hosil bo'lishi uchun sarflanadi.

Halqadagi har bir uglerod atomida bittadan, azot atomida esa ikkita (jami oltita) sof p-elektron qoladi:



Bu p-elektronlarning bulutlari halqa tekisligining ustiga va ostiga qarab yo'naladi va bir-birini qoplaydi. Natijada, benzol molekulasidagi singari molekula tekisligiga perpendikulyar bo'lgan umumiy olti π-elektronli bulut boshqacha aytganda yopiq π-elektronli aromatik sekstet hosil bo'ladi (43- rasm):

43-rasm. Pirrolning tuzilishi

π-Elektronlarning bunday delokallashishi geterotsiklni barqaror qiladi. Furan va tiofenning tuzilishi ham pirrolga o'xshaydi. Ularda ham ikkita qo'sh bog'ning to'rtta elektroni va geteroatomning ikkita umumlashmagan p-elektroni hisobidan yopiq π-elektronli sekstet hosil

bo'ladi. Demak, yuqorida keltirilgan I, II va III formulalar furan, tiofen va pirrolning haqiqiy tuzilishini tasvirlay olmaydi. Ularning tuzilishini quyidagicha tasvirlasa to'g'ri bo'ladi:



furan tiofen pirrol

Furan, tiofen va pirrolda geteroatom p-elektronlarining halqa π-elektronlari bilan o'zaro mezomer ta'sirlashuvga kirishish qobiliyati geteroatomning elektromanfiyligiga bog'liq. Geteroatomning elektromanfiyligi qanchalik kichik bo'lsa uning halqa π-elektronlari bilan mezomer ta'sirlashuvi shunchalik kuchli bo'ladi. Shuning uchun ham bunday mezomer ta'sirlashuv tiofenda eng kuchli (oltingugurtning elektromanfiyligi 2,5 ga teng), furanda esa eng kuchsizdir (chunki kislorodning elektromanfiyligi 3,5 ga teng hamda u oltingugurt va azotga nisbatan o'z elektronlarini kuchli saqlab turadi). Shuning uchun tiofenning mezomeriya (rezonans, delokallashish yoki barqarorlik) energiyasi (130,2 kJ/mol) benzolnikiga (150,8 kJ/mol) yaqin va barcha besh a'zoli geterotsikllardan o'z xossalari bilan benzolga eng yaqin turadigani ham tiofendir. Aksincha, furanning mezomeriya energiyasi (92,4 kJ/mol) benzolnikidan ancha kam. Shuning uchun ham u ba'zi reaksiyalarda aromatik birikmalardan ko'ra alifatik diyen xossalarini ko'proq namoyon qiladi. Pirrolning mezomeriya energiyasi 109,2 kJ/mol ga teng.

Benzoldan farqli o'laroq, bu geterotsikllar dipol momentiga ega. Furanning dipol momenti 0,70 D, tiofenniki 0,55 D, pirrolniki esa 1,80 D ga teng. Geteroatom dipolning musbat qutbi, geteroatom p-elektronlarini o'ziga tortgan geterotsiklning uglevodorod qismi esa manfiy qutbidir.

Pirrolda dipolning musbat qutbi azot atomida emas, balki N–H guruhining elektromanfiyligi kichik bo'lgan vodorod atomida to'plangan. Shuning uchun pirrolning dipol momenti katta bo'lib, undagi N–H guruh vodorodi ishqorlar ta'sirida metallga almashina oladi. Benzoldan farqli ravishda geterotsiklik birikmalarda elektron bulutining zichligi bir tekisda tarqalmagan. Bir geteroatomli besh a'zoli geterotsikllarda elektron bulutining zichligi geteroatomdan halqaga

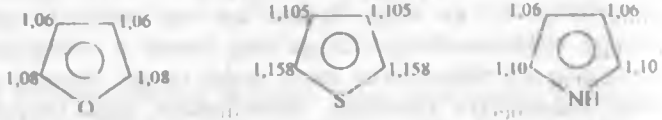
tomon siljigan bo'lib, α-holatda joylashgan uglerod atomlarida ko'proq to'plangan. Shuning uchun furan, tiofen va pirrol halqalari benzolga nisbatan katta elektron zichligiga ega va ular elektrofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi. Geteroatomga nisbatan α-holatda joylashgan uglerod atomlarida elektron zichligi katta, shuning uchun elektrofil almashinish reaksiyalari α-uglerod atomlarida amalga oshadi:



X= O, S, NH

$\delta > \delta'$

Furan, tiofen va pirrolda π-elektron zichligi quyidagicha taqsimlangan:



Geteroatom umumlashmagan elektron jufti bilan halqa π-elektronlari orasidagi p, π- tutashish bog'larning uzunligiga ta'sir qiladi. Shuning uchun furan, tiofen va pirrol bog'lari odatdagi C–C, C–O, C–C, C–N bog'laridan qisqa, C=C qo'sh bog'iga nisbatan esa uzun.

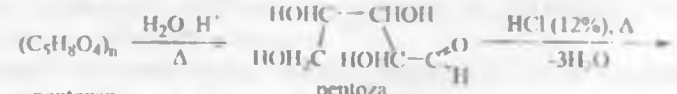
36.3.2. Furan va uning hosilalari

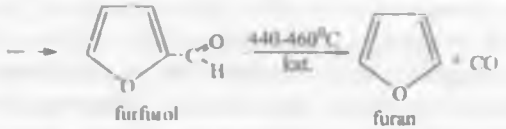
Furan xloroform hidli, rangsiz, harakatchan suyuqlikdir. U 31^0C da qaynaydi, suvda erimaydi, havoda oksidlanib qorayadi.

Olinish usullari . 1. Piroshilliq (furan-2-karbon) kislotani mis katalizatori ishtirokida dekarboksillab olish:

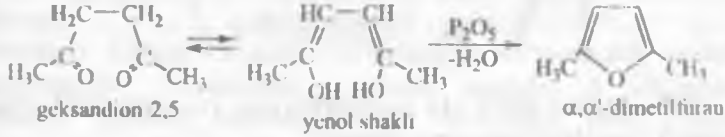


2. Furfurol 440-460^{0}C da, katalizator (rux va temir xromitlari, marganets, xrom va rux oksidlari aralashmasi) ishtirokida dekarbonillanib furanga aylanadi:



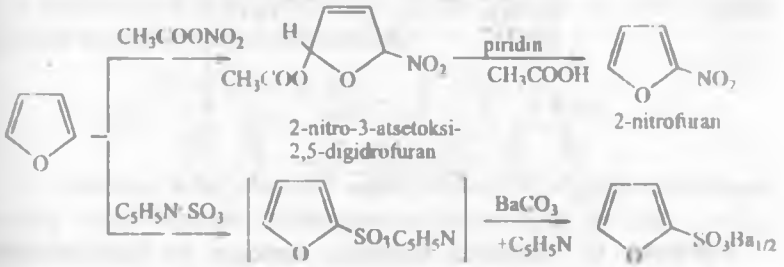


3. Furan gomologlari 2,5-diketonlarni $ZnCl_2$, P_2O_5 yoki H_2SO_4 ishtirokida degidratlash bilan olinadi:



Kimyoviy xossalari. Furan elektrofil almashinish va birikish reaksiyalariga, shuningdek, halqaning ochilishi hamda kislorodning almashinishi bilan boradigan reaksiyalarga kirisha oladi.

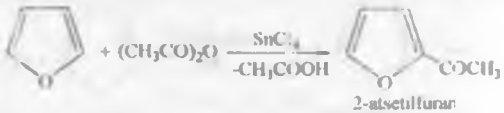
Furan halqasi ishqorlar ta'siriga chidamli, ma'dan kislotalar ta'sirida esa oson parchalanadi. Shuning uchun ham furanni nitrolashda nitrat kislota o'rniga atsetilnitrat, sulfolashda esa sulfat kislota o'rniga piridinsulfotrioksid ishlatiladi:



Furanni galogenlash nitrolash singari oraliq birikish mahsulotlarining hosil bo'lishi orqali boradi:

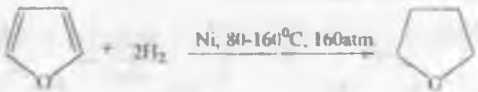


Furanni atsetillash $SnCl_4$, $ZnCl_2$, BF_3, I_2, HI, $HClO_4$ yoki $Mg(ClO_4)_2$ ishtirokida oson boradi:



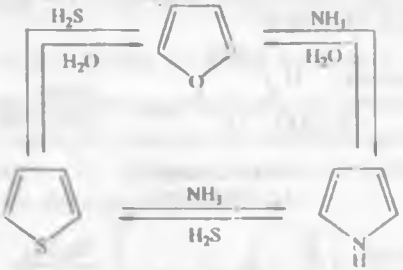
2-atsetilfuran

Furanni katalitik gidrogenlaganda tetragidrofuran (TGF) hosil bo'ladi:



TGF – alifatik oddiy efir xossalariga ega. Furandan farqli o'laroq, u aromatik xossalarni namoyon qilmaydi.

Furan 400-450°C da Al_2O_3 ishtirokida vodorod sulfid bilan reaksiyaga kirishib tiofen, ammiak bilan esa pirrol hosil qiladi. Bu reaksiyalarda halqadagi kislorod oltingugurt va azotga almashinadi. Furan, tiofen va pirrolning yuqori haroratda Al_2O_3 ishtirokida bir-biriga aylanishi quyidagi sxema bo'yicha boradi (Y. K. Yuryev reaksiyasi):



Furfurol. U sanoatda tarkibida pentozan bo'lgan xomashyo (yog'och, kepak, somon, kungaboqar po'chog'i, makkajo'xori so'tasi va boshqa qishloq xo'jaligi mahsuloti chiqindilari) suyultirilgan H_2SO_4 yoki H_3PO_4 ishtirokida kislotali gidroliz qilib olinadi.

Furfurol - yangi yopilgan non hidli suvda yomon eriydigan rangsiz suyuqlik. 162°C da qaynaydi, havoda oson oksidlanadi va qora smolaga

aylanadi. U furanning eng muhim hosilasi bo'lib, kimyoviy xossalari jihatdan benzoy aldegidga o'xshaydi.

Furan birikmalarining amaliy ahamiyati. Furan birikmalari neftni qayta ishlash va oziq-ovqat sanoatida keng qo'llaniladi. TGF sellyuloza efirlari, sintetik smolalar, sintetik kauchuklar va polivinilxloridning inert erituvchisi sifatida, shuningdek, naylon va kapron ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Furan birikmalari bilan malein angidridi yoki butadiyen-1,3 dan samarali ta'sir qiladigan repellentlar (zararli hasharotlarga qarshi ishlatiladigan vositalar) olinadi. Ayrim furan birikmalarining simobli va bisulfitli hosilalari begona o'tlarga qarshi kurashda ishlatiladi.

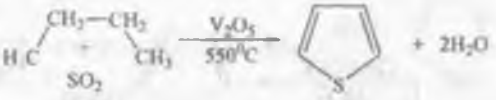
Furan qatorining bir necha nitrohosilalari kuchli bakteritsid ta'siriga ega.

Furfurol surkov moylarini to'yinmagan va aromatik tabiatli qo'shimchalardan tozalashda, baliqlar jigaridan A vitaminini ekstraktsiya qilishda, erituvchi sifatida, shuningdek, furan qatori birikmalari, adipin kislota, geksametilendiamin va boshqa moddalarni olishda xomashyo sifatida ishlatiladi.

36.3.3. Tiofen va uning hosilalari

Tiofen 84°C da qaynaydigan, benzol hidli, suvda erimaydigan rangsiz suyuqlik.

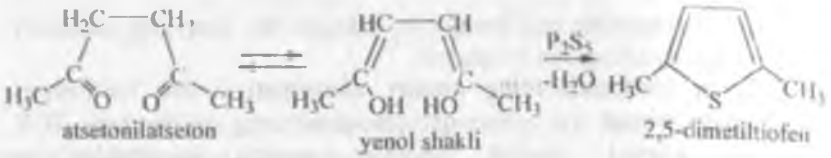
Olinish usullari. 1. Sanoatda tiofen butan va sulfit angidrid bug'ini katalizator (Cr_2O_3, Mo_2O_3, V_2O_5) to'ldirilgan va 550°C gacha qizdirilgan naydan o'tkazish bilan olinadi:



2. Atsetilen bilan vodorod sulfid 400-450°C gacha qizdirilgan alyuminiy oksid ustidan o'tkazilganda tiofen hosil bo'ladi (A.E. Chichibabin):

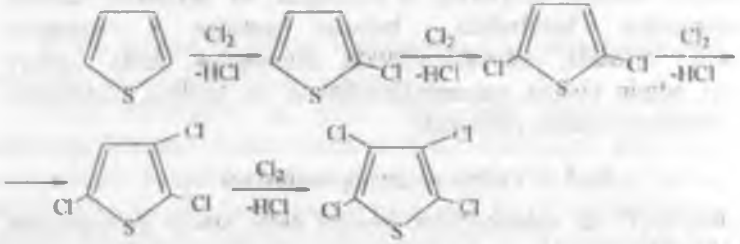


3. Tiofen va uning gomologlarini sintez qilish uchun 2,5-dikarbonil birikmalar P_2S_5 bilan qizdiriladi:

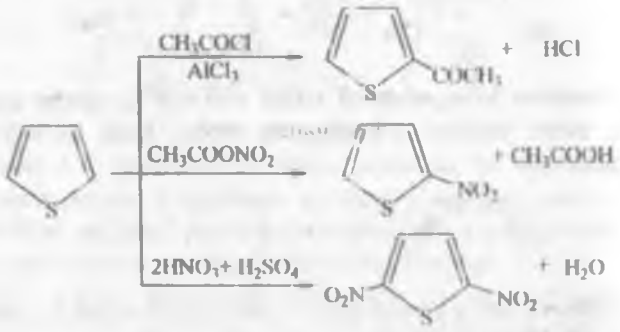


Kimyoviy xossalari. Tiofen furandan farqli o'laroq havoda o'zgarmaydigan, kislotalar va oksidlovchilar ta'siriga chidamli, xossalari jihatdan benzolga eng yaqin barqaror aromatik birikmadir. U elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishish xususiyati jihatdan furan bilan benzol oralig'idagi holatni egallaydi. Tiofen bu reaksiyalarga benzolga nisbatan bir necha marta tez kirishadi. U oson galogenlanadi.

Qo'llaniladigan xlorning miqdoriga qarab, mono-, di-, tri- va tetraxlortiofenlar aralashmasi hosil bo'ladi:



Tiofen $SnCl_4$, $AlCl_3$ yoki VF_3 katalizatorligida kislotalarning angidridlari yoki xlorangidridlari bilan Fridel-Krafts bo'yicha atsillash, nitrolovchi aralashma yoki atsetilnitrat bilan esa nitrolash reaksiyalariga kirishadi:



Tiofen hosilalari tioindigo va boshqa bo'yoqlar, plastifikatorlar, analitik reagentlar, insektitsidlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi

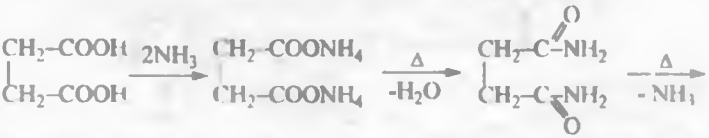
36.3.4. Pirrol va uning hosilalari

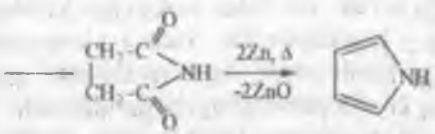
Pirrol 130°C da qaynaydigan, suvda erimaydigan, rangsiz suyuqlik. U havoda tez oksidlanib, smolaga aylanadi. Pirrol toshko'mir smolasi va suyak moyi (suyakni quruq haydab olinadi) tarkibida bo'ladi.

Xlorid kislota bilan ho'llangan archa cho'pini pirrol bug'i qizil rangga bo'yagani uchun, unga pirrol (yunoncha ***pir*** – ***olov*** demakdir) deb nom berilgan.

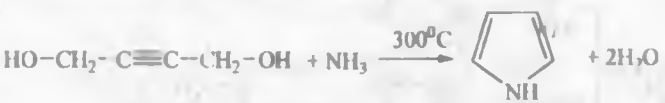
Olinish usullari. 1. Sanoatda pirrol furan va ammiak bug'larini 400°C gacha qizdirilgan alyuminiy oksidi ustidan o'tkazish (Y. K. Yuryev reaksiyasi) bilan olinadi (680-bet).

2.Qahrabo kislota va ammiakdan olish:

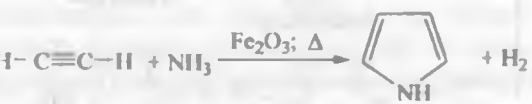




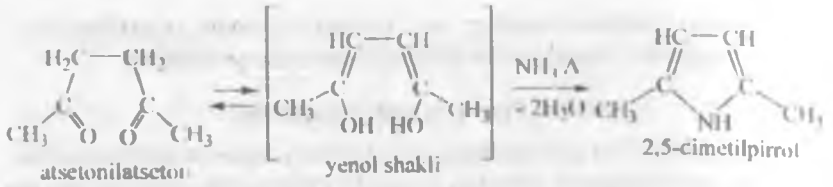
3. Katalizator (alyuminiy va toriy oksidlari aralashmasi) ishtirokida butin-2-diol-1,4 va ammiakdan olish:



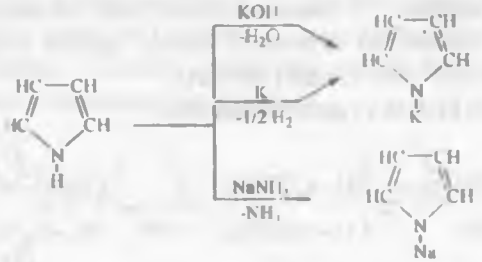
4. Atsetilen va ammiakni qizdirilgan Fe_2O_3 ustidan o'tkazish bilan olish:



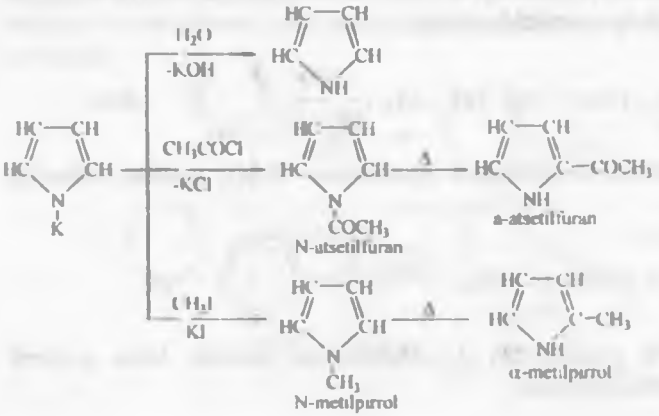
5. Pirrol gomologlari 2,5-diketonlarni ammiak bilan qizdirib (Paal-Knorr sintezi) olinadi:



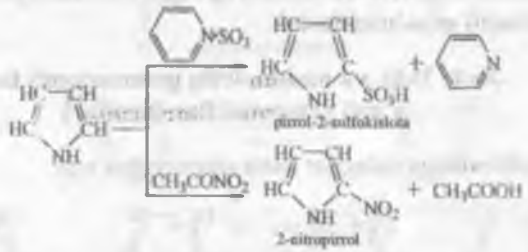
Kimyoviy xossalari. Pirrol asos xossalarini deyarli namoyon qilmaydi. Uning *imino* guruhi vodorodi juda kuchsiz kislota xossalariga ega bo'lib, kaliy, natriy, litiy singari metallarga almashinadi va pirrolning tuzlari hosil bo'ladi:



Pirrolkaliy qattiq modda bo'lib, suv bilan reaksiyaga kirishganida pirrol, galogenalkanlar bilan – N-alkilpirrollar, kislota xlorangidridlari ta'sirida esa N-atsilpirrollarni hosil qiladi. Agar reaksiyalar qizdirish bilan olib borilsa, N-atsil- va N-alkilpirrollar qayta guruhlanadi, ya'ni alkil va atsil guruhlari azot atomidan α-uglerod atomiga o'tadi:

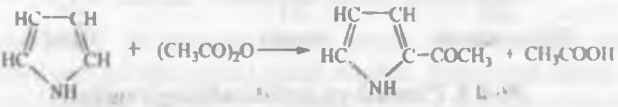


Pirrol va uning hosilalari aromatik xossalarni yaqqol namoyon qiladi. U o'z xossalari bilan fenolga o'xshaydi Elektrofil almashinish (sulfolash, nitrolash, galogenlash, azobirikish va hokazo) reaksiyalariga oson kirishadi. Pirrol furan singari kislotalar ta'siriga juda sezgir ("atsidofob") bo'lgani uchun uni odatdagi sulfolovchi va nitrolovchi reagentlar bilan sulfolab yoki nitrolab bo'lmaydi. Sulfolovchi agent sifatida N-piridinsulfotrioksid yoki dioksansulfotrioksid (A. P. Terentev) ishlatiladi. Atsidofob geterotsiklik birikmalarni sulfolashda qo'llaniladigan N-piridinsulfotrioksid va dioksansulfotrioksid neytral moddalar bo'lib, reaksiya vaqtida dastlabki komponentlarga parchalanadi va sulfolaydi. Pirrolni nitrolashda atsetilnitrat (nitrat kislota bilan sirka angidridning aralashmasi) ishlatiladi:

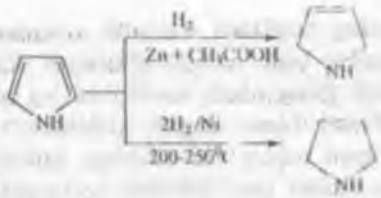


Pirrolni galogenlashda, masalan, iodlashda dastlab 2-iodpirrol, so'ngra esa 2,3,4,5-tetraiodpirrol hosil bo'ladi. 2,3,4,5-tetraiodpirrol barqaror, sariq kristall modda bo'lib, tibbiyotda *iodol* nomi bilan antiseptik sifatida ishlatiladi.

Pirrolni atsetillash juda oson va katalizatorsiz boradi:



Pirrol furanga nisbatan qiyin qaytariladi. U qaynoq spirtda natriy bilan qaytarilmaydi. Uni rux kukuni va sirka kislota bilan gidrogenlaganda 3-pirrolin (2,5-digidropirrol), Ni yoki Rt katalizatori ishtirokida vodorod bilan qaytarganda esa pirrolidin hosil bo'ladi:



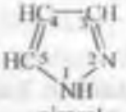
3-pirolin 90°C da, pirrolidin esa 87-88°C da qaynaydigan suyuqlikdir.

3-pirrolinning hosil bo'lishi pirrolning qisman diyenli xarakterga ega ekanligini ko'rsatadi.

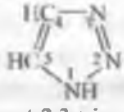
Pirrolidin molekulasidagi azot atomida erkin elektron jufti borligi uchun u aminlar singari asos xossalariga ega. Pirrolidin pirrolga nisbatan 10^{14} marta kuchli asos hisoblanadi.

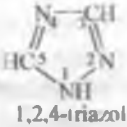
36.4. Ikki va undan ortiq geteroatomli besh a'zoli geterotsikllar (azollar)

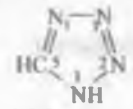
Bu azollardan quyidagilar katta ahamiyatga ega:


pirazol
(1,2-diazol)


imidazol
(1,3-diazol)


1,2,3-triazol


1,2,4-triazol


1,2,3,4-tetrazol


oksazol


tiazol

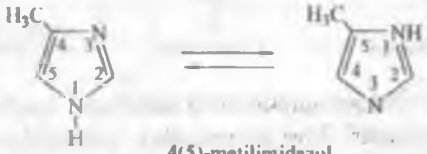
36.4.1. Pirazol va imidazolning tuzilishi

Pirazol va imidazolda uchta uglerod atomining bittadan uchta elektroni hamda ikkita azot atomining uchta elektroni hisobidan yopiq π-elektronli sekstet hosil bo'ladi. Shuning uchun bu geterotsikllar aromatik xossalarni namoyon qiladi. Pirazol va imidazolning tuzilish formulalariga qaraganda, ular halqasidagi azot atomlaridan bittasi piridinning azot atomiga, ikkinchisi esa pirrolning azot atomiga o'xshaydi. Bunday tuzilishda 3- va 5-almashingan pirazollar,

shuningdek, 4- va 5- almashingan imidazollar mavjud bo'lishi kerak. Lekin pirazol va imidazoldagi harakatchan vodorod atomi bir azot atomidan boshqasiga tez o'tib turganligi sababli bunday izomerlar hosil bo'lmaydi. Pirazol va imidazol molekulalaridagi har ikkala azot atomi teng qiymatli. Shuning uchun ham pirazoldagi 3- va 5-, imidazoldagi 4- va 5-holatlar amalda bir-biridan farq qilmaydi. Shuning uchun pirazolning 3- va 5-uglerod atomlaridagi almashinish 3(5)-yoki 5(3)-almashinish, imidazolning 4- va 5-holatlaridagi almashinish esa 4(5)-yoki 5(4)-almashinish deb belgilanadi:



3(5)-metilpirazol



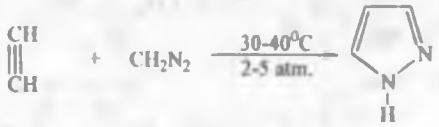
4(5)-metilimidazol

Pirazol va imidazol halqalarining aromatik xarakteri ularning oksidlovchilar ta'siriga chidamliligida, birikish reaksiyalariga moyil emasligida, shuningdek, elektrofil almashinish reaksiyalariga oson kirishishida namoyon bo'ladi. Pirazolda ham, imidazolda ham elektrofil almashinish halqaning 4-holatida boradi.

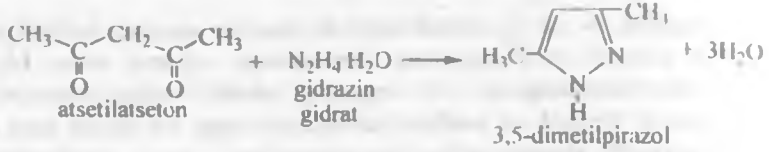
36.4.2. Pirazol va uning hosilalari

Pirazol 69°C da suyuqlanadigan, suvda, spirtda, efirda va benzolda yaxshi eriydigan piridin hidli kristall modda. Pirazol va uning hosilalari tabiatda topilmagan. Pirazollar quyidagi reaksiyalar bilan olinadi:

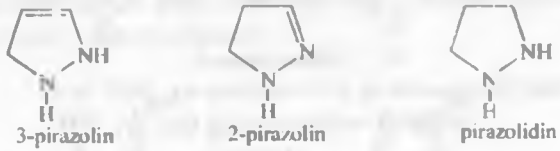
1. Alkinlarga diazometan birikkanda pirazollar hosil bo'ladi:



2. Pirazol gomologlari 1,3-dikarbonil birikmalar va gidrazin yoki uning hosilalaridan sintez qilinadi:



Pirazol kuchsiz asos va kuchsiz kislota xossalarini namoyon qiladi. Uning azot bilan bog'langan vodorod atomi ishqoriy metallarga, magniy va kumushga oson almashinadi. Pirazolni sulfolash juda qattiq sharoitda boradi. 3-metilpirazolni 20% li oleumda 6 soat davomida 100^0 C gacha qizdirganda sulfoguruh 4-holatga kiradi. Pirazolni qisman qaytarganda pirazolinlar, to'liq qaytarganda esa pirazolidin hosil bo'ladi:



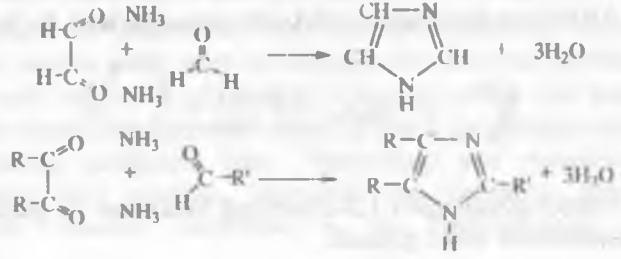
Pirazolinlar reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli birikmalardir

Pirazol hosilalari dori preparatlari (piramidon, analgin, arisul), bo'yoqlar, insektitsidlar sifatida va boshqa maqsadlarda ishlatiladi.

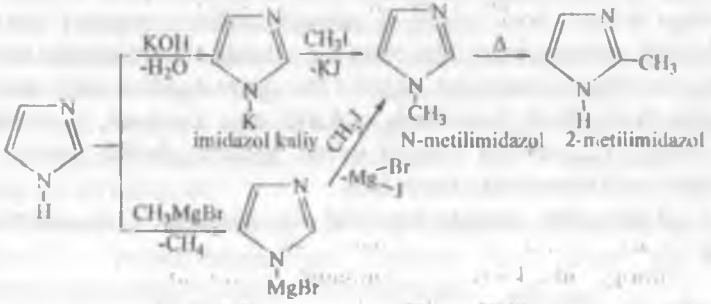
36.4.3. Imidazol va uning hosilalari

Imidazol 90^0C da suyuqlanadigan kristall modda, suvda yaxshi, qutbsiz organik erituvchilarda yomon eriydi. Pirazoldan farqli o'laroq imidazol o'zining hosilalari (gistidin va gistamin aminokislotalari, alkaloidlar, purin birikmalari) holida o'simlik va hayvonot dunyosida keng tarqalgan bo'lib, muhim biologik rol o'ynaydi.

Imidazol glioksil, ammiak va formaldegiddan, uning gomologlari esa 1,2-dioksobirikmalar, aldegidlar va ammiakdan olinadi:



Imidazol ammiakka nisbatan kuchsiz, lekin piridinga nisbatan kuchli asosdir. U kuchli kislotalar bilan reaksiyaga kirishib, gidrolizlanmaydigan qattiq tuzlarni hosil qiladi. Shu bilan bir qatorda imidazol kislotali xossalarni ham namoyon qiladi. Uning N–H guruhi vodorodi metallarga oson almashinadi. Imidazolning metalli hosilalari esa galogenalkanlar bilan reaksiyaga kirishib, N-alkilimidazol hosil qiladi. N-alkilimidazol qizdirilganda 2-alkilimidazolga qayta guruhlanadi:



Imidazol aromatik birikmalar singari elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishadi. Uni bromlaganda 4(5)-bromimidazol, nitrolovchi aralashma ta'sirida 4(5)-nitroimidazol, tutovchi sulfat kislota bilan sulfolaganda esa 4(5)-imidazolsulfokislota hosil bo'ladi.

Imidazol hosilalari – katta amaliy ahamiyatga ega. Uning hosilalari dibazol, priskol, nirvanol (difenin) kabi muhim dorilar hisoblanadi. Imidazol qiyin sovunlanadigan kislota efirlari va amidlarining gidrolizlanish reaksiyalarida katalizator sifatida qo'llaniladi.

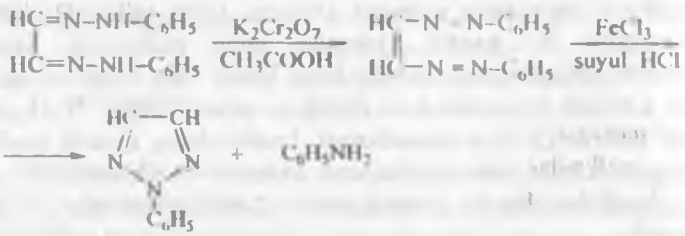
36.4.4. Triazollar

Halqada uchta azot atomining joylashishiga qarab 1,2,3-triazol (I) va 1,2,4-triazol (II) farqlanadi:



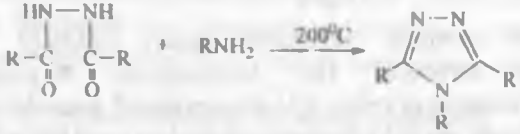
I II

1,2,3-triazollar ozazonlarni sirka kislota va kaliy bixromat bilan oksidlaganda oson hosil bo'ladi:



1,2,3-triazollar juda kuchsiz asoslar bo'lib, barqaror xlorgidratlar va boshqa tuzlarni hosil qilmaydi, ularning uglerod atomlari elektrofil reagentlarga nisbatan inert. Shu bilan bir qatorda 1,2,3-triazollar kuchsiz kislota xossalarini namoyon qiladi. Bu geterotsikllar azot atomlari hisobidan N-alkillash, N-atsillash reaksiyalariga kirishadi, N-oksidlarni hosil qiladi. 1,2,3-triazol halqasi behad barqaror bo'lib, uning ko'p hosilalari parchalanmasdan haydaladi.

1,2,4-triazollar diatsilgidrazinlar va ammiak yoki aminlardan olinadi :



1,2,4-triazol aromatik xossalarni namoyon qiladi. Uning halqasi litiy alyumogidrid, kaliy permanganat, peroksidlar singari kuchli reagentlar ta'siriga inert. Elektrofil almashinish halqaning uglerod atomlarida juda qiyin boradi. Sulfolash, Fridel-Krafts bo'yicha alkillash va atsillash reaksiyalari hozirgacha ma'lum emas. 1,2,4-triazolni nitrolash faqat halqada elektronodonor o'rinbosar bo'lgandagina boradi. 1,2,4-triazolning nukleofil almashinish reaksiyalari ham sekin boradi.

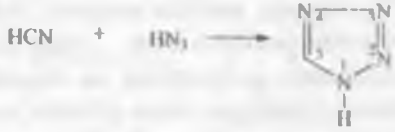
Aminotriazollar tibbiyotda, sanoatda va fotografiyada qo'llaniladi. Amizol (3- amino-1,2,4-triazol) samarali gerbitsid. 1,2,4-triazolning ba'zi hosilalari esa korroziyaga qarshi vosita sifatida ishlatiladi.

36.4.5. Tetrazollar

Tetrazollar aromatik birikmalar bo'lib, ularning delokallashish energiyasi (231,8-265 kj/mol) boshqa besh a'zoli geterotsikllarning delokallashish energiyasidan katta. Tetrazolning azot atomlari umumlashmagan elektron juftlari hisobidan turli reaksiyalarga kirishadi.

Tetrazol halqasi qizdirishga, kislota, ishqor, oksidlovchi va qaytaruvchilar ta'siriga ancha chidamli.

Tetrazolning o'zi vodorod sianid va HN_3 dan olinadi:



Tetrazollar ishqoriy metallar bilan tuzlar hosil qiladigan kuchsiz kislotalardir. Shu bilan bir qatorda tetrazollar asosli xossalarni namoyon qilib, ba'zi kislotalar bilan tuzlarni hosil qiladi.

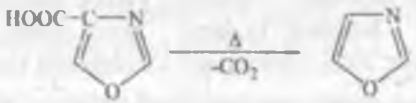
Tetrazollarning uglerod atomida boradigan elektrofil almashinish reaksiyalaridan faqat bittasi (1-feniltetrazolni bromlab 1-fenil-5-bromtetrazol olingan) amalga oshirilgan. 1-feniltetrazolni nitrolaganda 1-(*p*-nitrofenil)-tetrazol hosil bo'ladi. Xlor esa 1-feniltetrazol bilan reaksiyaga kirishmaydi.

Tetrazol hosilalari tibbiyotda keng qo'llaniladi. Ulardan kordiazol (korazol) – pentametilentetrazol markaziy asab tizimi va yurak faoliyatining samarali stimulyatori hisoblanadi.

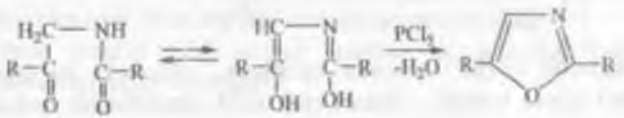
5-aminotetrazol va uning atsilli hosilalari polivinilxlorinli bo'yoqlarni quyosh nuri, qizdirish yoki shamol ta'sirida rangsizlanishidan himoya qiladi. Tetrazol hosilalari fotografiyada , misni korroziyadan himoya qilishda, portlovchi aralashmalar initsiatori sifatida va boshqa maqsadlarda ishlatiladi.

36.4.6. Oksazol va uning hosilalari

Oksazol 69-70^{0}C da qaynaydigan, piridin hidli suyuqlik bo'lib, oksazol-4-karbon kislotani dekarboksillash bilan olinadi:



α-atsilketonlar H_2SO_4 yoki PCl_5 ishtirokida xona haroratida juda tez siklanib, oksazollarni hosil qiladi (Robinson-Gabriel sintezi):

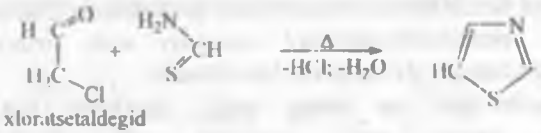


Oksazolda C va N atomlarining to'rtta π-elektroni hamda kislorod atomining umumlashmagan p–elektronlar juftidan iborat halqali 6π-elektronli tizim borligidan u aromatik xossalarga ega. Oksazollar juda kuchsiz asoslar bo'lib, ishqoriy muhitda barqaror. Elektrofil almashinish reaksiyalari oksazol uchun xarakterli emas. Oksazollar va ularning hosilalari α-aminokislotalar, polipeptidlar va biopolimerlar (polilizin, poliornitin, poliglutamin kislota) ni sintez qilishda, turli dorilar sifatida, oksazolli bo'yoqlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi

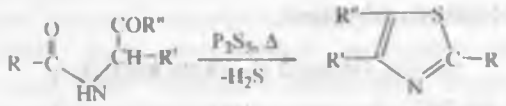
36.4.7. Tiazol va uning hosilalari

Tiazol 117^0C da qaynaydigan, piridin hidli suyuqlik. Tiazol yadrosi B_1 vitamini, penitsillin, karboksilaza fermenti singari muhim tabiiy biologik faol moddalar tarkibiga kiradi.

Tiazol va uning gomologlarini sintez qilish uchun xlorketon yoki α-xloraldegidlarga tioamidlar ta'sir ettiriladi (Ganch, 1888-yil):



Almashingan tiazollar α-atsilaminokarbonil birikmalar va P_2S_5 dan olinadi:

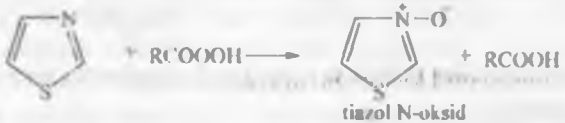


Tiazol aromatik xossalarni yaqqol namoyon qiladi, kimyoviy xossalari jihatidan piridinga o'xshaydi. Tiazol kuchsiz asos bo'lsa-da, kislotalar bilan barqaror tuzlarni hosil qiladi. Tiazollar faol alkillovchi moddalar bilan reaksiyaga kirishganda tiazoliy tuzlari hosil bo'ladi:



Tiazolning o'zini bevosita nitrolash, sulfolash va galogenlash reaksiyalari qiyin boradi. Tiazol elektrofil almashinish reaksiyalariga

qiyin kirishishi jihatdan piridinni eslatadi. Perkislotalar bilan reaksiyaga kirishib, N-oksid hosil qilishi bilan ham tiazol piridinga o'xshaydi:



tiazol N-oksid

Tiazol hosilalari dorivor moddalar tayyorlashda qo'llaniladi. Ulardan biri kuchli bakteritsid ta'siriga ega bo'lgan sulfamid preparat – sulfatiazol (norsulfazol)dir. Tiazol halqasini tutgan boshqa sulfamid preparatlar ham tibbiyotda ishlatiladi.

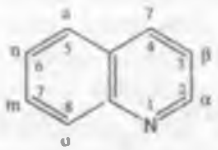
Benzotiazollardan rangli va infraqizil fotografiyada qo'llaniladigan bo'yoq olinadi.

36.5. Bir geteroatomli olti a'zoli geterosikllar

Bu geterotsikllardan piridin va xinolin bilan tanishamiz :



piridin



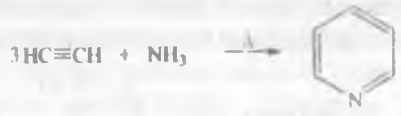
xinolin

Piridinni benzolning bitta CH guruhi azot atomi bilan almashingan analogi deb qarash mumkin. Piridin 115^{0}C da qaynaydigan o'ziga xos yoqimsiz hidli suyuqlik bo'lib, suvda va ko'pchilik organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Piridin gomologlarining trivial nomlari ko'p ishlatiladi. Monometilpiridinlar ***pikolinlar***, dimetilpiridinlar ***lutidinlar***, trimetilpiridinlar ***kollodinlar*** deb ataladi. Piridin oz miqdorda toshko'mir smolasida va suyak moyi tarkibida bo'ladi.

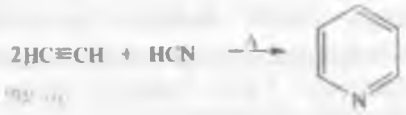
36.5.1. Piridin va uning hosilalarining olinish usullari

1. Piridin va uning gomologlari toshko'mir smolasidan ajratib olinadi. Toshko'mir smolasida piridin miqdori juda oz (0,1 % ga yaqin) bo'lgani sababli bu usul sanoat talabini to'liq qondira olmadi.

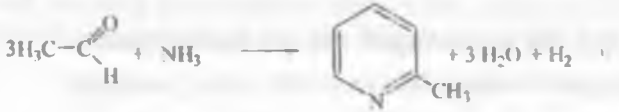
2. Sintetik piridin olish uchun atsetilen va ammiak katalitik kondensatlash reaksiyasiga kiritiladi:



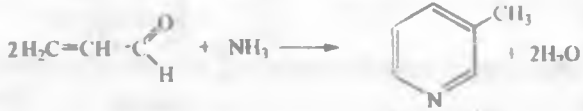
Atsetilenning sianid kislota bilan kondensatlanishi yuqori haroratda boradi



3. Piridin gomologlarini sintez qilish uchun aldegidlar ammiak bilan katalizator (Al_2O_3) ishtirokida qizdiriladi:



α-metilpiridin
(α-pikolin)

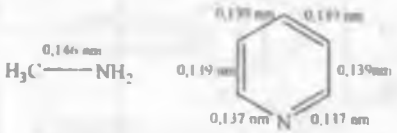


β-metilpiridin
(β-pikolin)

36.5.2. Tuzilishi va kimyoviy xossalari

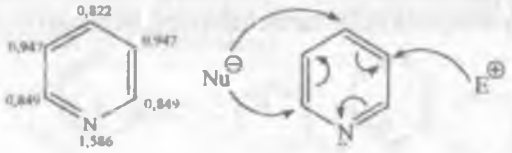
Piridin ham furan, tiofen va pirrol singari aromatik sekstetga ega bo'lib, xossalari jihatidan benzolga o'xshaydi. Aromatik sekstet hosil bo'lishida uglerod va azot atomlari bittadan elektron beradi. Pirroldan farqli ravishda piridindagi azot atomining erkin elektron jufti yadro π-elektronlarining aromatik sekstetini (4n+2, n=1) hosil qilishida ishtirok etmaydi. Shunga ko'ra piridin azotdagi erkin elektron jufti hisobiga kuchsiz (lekin pirrolga nisbatan kuchli) asos xossalarini namoyon qiladi. Piridinning dipol momenti 2,11 D ga, rezonans energiya esa 25 kkal/molga teng. Azot uglerodga nisbatan elektromanfiy element bo'lgani uchun yadroning elektron zichligini o'ziga tortadi, shuning uchun pirroldan farqli ravishda piridinda dipolning manfiy qutbi azot atomi hisoblanadi.

Piridin yadrosi kaliy bixromat va nitrat kislota singari kuchli oksidlovchilar ta'siriga chidamli, termik barqaror bo'lib, aromatik xossalarni yaqqol namoyon qiladi. Piridin molekulasida π-elektronlar zichligining taqsimlanishi va yadrolar orasidagi masofalarning kattaligini aniqlash uning benzol bilan strukturaviy o'xshashligini ko'rsatadi. Piridin halqasi devarli to'g'ri oltiburchak bo'lib, C–C bog'larning uzunligi benzol C–C bog'larining uzunligiga yaqin, C–N bog'ining uzunligi esa aminlardagiga nisbatan qisqa:



Elektron zichliklarining yig'indisi molekuladagi π-elektronlarning umumiy soniga teng, ya'ni 0,822+0,947+0,947+0,849+1,586=6.

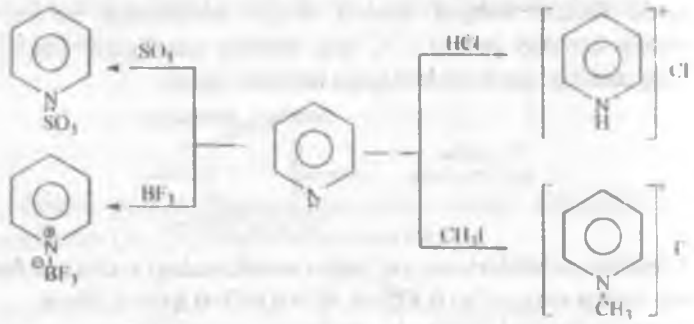
Azot yadroning elektron zichligini o'ziga tortadi va natijada uglerod atomlaridagi elektronlar zichligi benzol molekulasidagi tegishli elektronlar zichligi 1dan kamayadi. Shuning uchun ham piridinning elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishish qobiliyati benzolga nisbatan kuchsiz. Piridindagi 3- va 5-uglerod atomlarida (β- va β^1-holatlarda) π-elektronlarning zichligi birmuncha katta bo'lganidan elektrofil almashinish reaksiyalarida reagentlarning hujumi birinchi navbatda shu atomlarga yo'naladi. 2-, 4- va 6- uglerod atomlarida (α-, α^1- va γ-holatlarda) esa elektronlar zichligi kichik, shuning uchun ham ular nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishish qobiliyatiga ega:



Piridin suv bilan ammoniy gidroksidga o'xshash birikma hosil qiladi va uning suvdagi eritmasi qizil lakmusni ko'kartiradi:

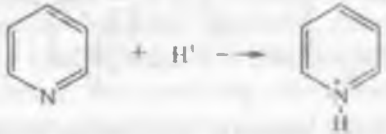


Piridin azot atomining umumlashmagan elektron jufti hisobidan kuchli kislotalar bilan reaksiyaga kirishib, oson kristallanadigan tuzlar, aprotonli kislotalar, masalan, bor va alyuminiy trigalogenidlar bilan kompleks birikmalar, galogenalkanlar bilan alkilpiridiniy tuzlari, sulfat angidridni birikturib, piridin sulfotrioksid kompleksini hosil qiladi:



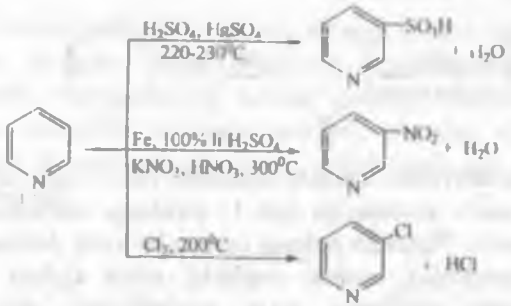
Piridin bunday reaksiyalarda uchlamchi amin xossalarini namoyon qiladi.

Elektrofil almashinish reaksiyalari. Piridin elektrofil almashinish reaksiyalariga benzolga nisbatan juda qiyin kirishadi. Buning asosiy sababi piridin azotining yadrodagi umumiy π-elektronlar zichligini kamaytirganidadir. Bundan tashqari elektrofil almashinish (nitrolash, sulfolash) kislotali muhitda olib boriladi. Kislotali muhitda piridin tuz hosil qiladi va undagi azot atomi ammoniy azoti kabi musbat zaryadli bo'lib qoladi, ya'ni, bunday muhitda piridin kation holida bo'ladi. Azotdagi musbat zaryad yadroning umumiy elektron zichligini yanada kamaytirib, elektrofil zarrachalarning hujumini qiyinlashtiradi

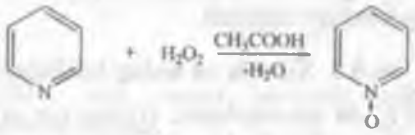


Piridinni 220-230^0 C da tutovchi sulfat kislota bilan simob sulfat ishtirokida sulfolab, 40 % unum bilan piridin-3-sulfokislota olish mumkin. Piridin 300-350^{0}C da simob katalizator ishtirokisiz sulfolanganda ham piridin-3-sulfokislota hosil bo'ladi, lekin reaksiyaning unumi kam bo'ladi. Nitrolash uchun esa 300^{0}C da temir katalizatorligida piridinning 100% li sulfat kislotadagi eritmasiga kaliy

nitratning nitrat kislotadagi eritmasi ta'sir ettiriladi va kam unum bilan 3-nitropiridin hosil bo'ladi. Piridinni galogenlash ham yuqori haroratda olib boriladi:

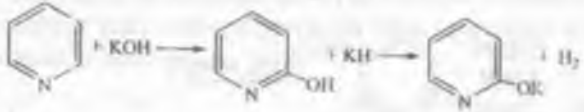


Piridin Fridel-Krafts reaksiyasiga mutlaqo kirishmaydi. Piridin peroksikislotalar yoki sirka kislota eritmasida vodorod peroksid bilan oksidlanganda piridin-N-oksid hosil bo'ladi:

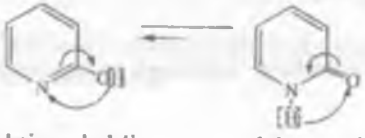


Piridin-N-oksid piridinga nisbatan elektrofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi.

Nukleofil almashinish reaksiyalari. Piridin 300- 400°C da quruq o'yuvchi kaliy bilan qizdirilganda 2-gidroksipiridin (α-gidroksipiridin) hosil bo'ladi (A. E. Chichibabin):

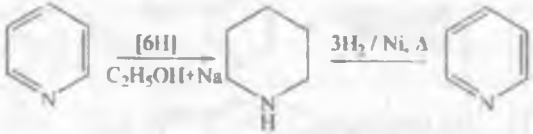


2-gidroksipiridinning tautomer shakli 2-piridondir, bu laktim-laktam tautomeriyada muvozanat o'ngga kuchli siljigandir.:



laktim shakli laktam shakli

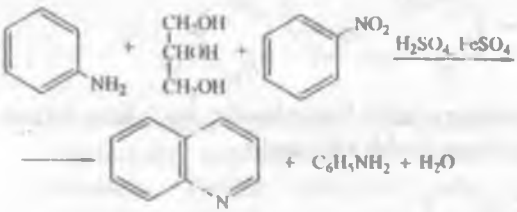
Qaytarilishi. Piridin benzolga nisbatan oson qaytariladi. U piridinning spirtdagi eritmasiga natriy ta'sir ettirish bilan qaytarilganda (bunday sharoitda benzol qaytarilmaydi) yoki katalitik gidrogenlanganda piperidinga aylanadi:



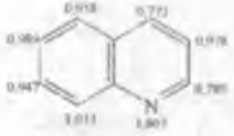
Piperidin suvda eruvchan, rangsiz suyuqlik. 105,6^{0}C da qaynaydi, ikkilamchi alifatik amin xossalariga ega U piridinga nisbatan ancha kuchli asos hisoblanadi. Piperidin halqasi (suyuqda) kaliy permanganat eritmasi (kislotali muhitda), xromat angidrid, nitrat kislota singari oksidlovchilar ta'siriga chidamli, lekin qizdirilganda oksidlanish muhitiga qarab asta-sekin turli aminokislotalargacha oksidlanadi. U ikkilamchi alifatik aminlardek nitrozamin, N-alkil va N-atsilli hosilalar beradi. Piridin va piperidin ko'pgina organik reaksiyalarda asosli katalizator sifatida keng qo'llaniladi.

36.5.3. Xinolin va uning hosilalari

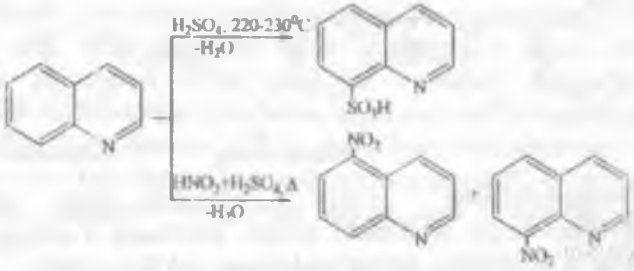
Xinolin 238^{0}C da qaynaydigan, o'ziga xos o'tkir hidli, kuchsiz uchlamchi asosdir. Xinolinda benzol va piridin halqalari kondensirlangan, shuning uchun uni boshqacha qilib, α, β-benzopiridin deb aytish mumkin. Xinolin va uning gomologlari toshko'mir smolasidan, shuningdek, sintetik usullar bilan olinadi. Z. Skraup sintezi (1880-yil) bilan xinolin olishda anilin glitserin, konsentrlangan sulfat kislota, nitrobenzol va temir (II)-sulfat ishtirokida qizdiriladi:



Xinolin molekulasida elektron zichligi quyidagicha taqsimlangan:

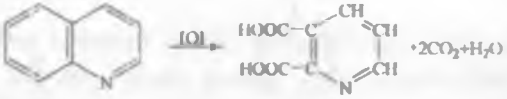


Benzol yadrosida elektron zichligi piridin yadrosidagiga nisbatan yuqori bo'lgani uchun elektrofil reagentlarning hujumi, birinchi navbatda, molekulaning benzol qismiga, nukleofil zarrachalarning hujumi esa piridin qismiga qaratiladi: Masalan, nitrolovchi aralashma ta'sirida 5- va 8-nitroxinolinlar, sulfolaganda esa 8-xinolinsulfokislota hosil bo'ladi:

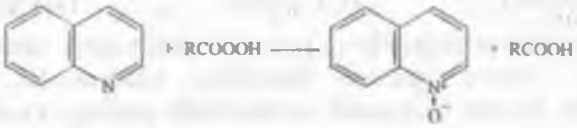


Sulfolash 300°C dan yuqori haroratda olib borilganda 6-xinolinsulfokislota hosil bo'ladi.

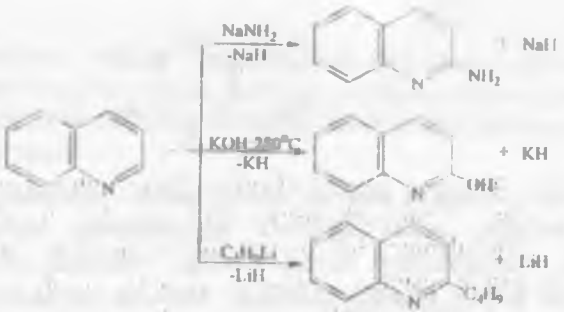
Xinolin kaliy permanganat bilan oksidlanganda benzol halqasi parchalanib, α,β-piridinkarbon kislota (xinolin kislota) hosil bo'ladi:



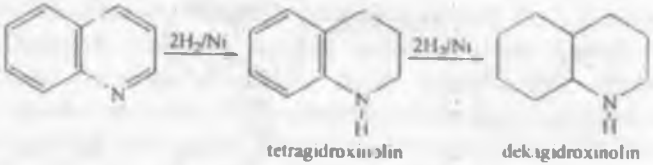
Perkislotalar yoki vodorod peroksidi bilan reaksiyaga kirishganida xinolin-N-oksidini hosil qiladi:



Nukleofil almashinish reaksiyalarida piridin yadrosining α-holati eng faol hisoblanadi:



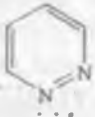
Xinolin qaytarilganda oldin piridin, so'ngra benzol halqasi gidrogenlanadi:



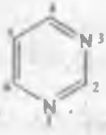
Tetragidroxinolin ko'p xossalari bilan piperidinga, dekagidroxinolin esa ikkilamchi alifatik aminlarga o'xshaydi. Xinolin yadrosi ba'zi alkaloidlar, dorilar molekulasi tarkibiga kiradi.

36.6. Bir necha geteroatomli olti a'zoli geterotsikllar

Halqasida ikkita azot atomi bor olti a'zoli geterotsikllarga diazinlar deb ataladi:



piridazin
(1,2-diazin)

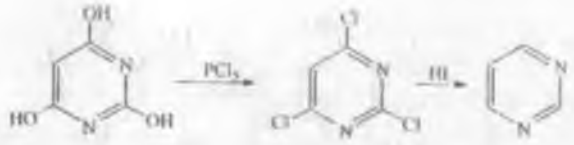


pirimidin
(1,3-diazin)



pirazin
(1,4-diazin)

Diazinlardan pirimidin va uning hosilalari katta ahamiyatga ega. Pirimidin yadrosi nuklein kislotalar, kofermentlar, vitaminlar, alkaloidlar, dorivor preparatlar molekulalari tarkibiga kiradi. Pirimidin suyda eriydigan, rangsiz kristall modda bo'lib, 21°C da suyuqlanadi. 124°C da qaynaydi. U barbitur kislotadan olinadi:



Pirimidin gomologlari nitrillar bilan atsetilendan sintez qilinadi:

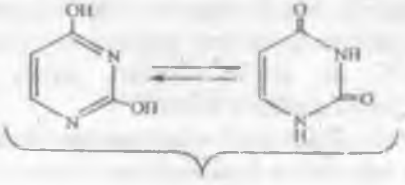


Pirimidin va uning gomologlarining suvdagi eritmalari neytral muhitga ega, lekin kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi. Pirimidin kimyoviy xossalariga ko'ra piridinga o'xshaydi, lekin elektrofil almashinish reaksiyalariga piridindan qiyin kirishadi. Pirimidinning 2- , 4- va 6- holatlarida elektron zichligi ancha kam, 5-holatida esa ko'proq. Shuning uchun ham nukleofil reagentlarning hujumi 2-, 4- va 6-uglerod atomlariga, elektrofil reagentlar hujumi esa 5-uglerod atomiga yo'naltiriladi:

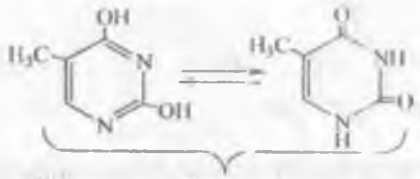


Ribonuklein kislotalar (RNK) gidrolizining oxirgi mahsulotlari – uratsil, timin, tsitozin, adenin, guanin, β-D-2-dezoksiriboza va fosfat kislota hisoblanadi.

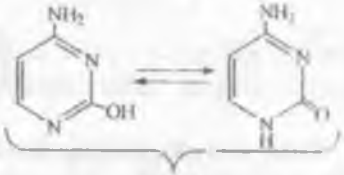
Uratsil, timin va sitozin pirimidinli asoslar deyiladi :



uratsil



timin

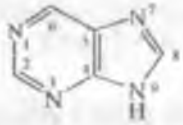


sitozin

Uratsil, timin va sitozin asosan laktam shaklida mavjud. Ularning laktim shakllari esa faqat eritmalarda juda oz miqdorda bo'ladi, xolos

Uratsil, timin va sitozin suvda eriydigan, qutbsiz erituvchilarda esa erimaydigan, 300^{0}C dan yuqori haroratda suyuqlanadigan moddalar bo'lib, sintetik usullar bilan ham olinadi.

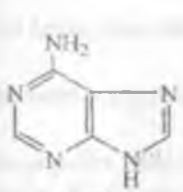
Purin va uning hosilalari. Purin molekulasida pirimidin va imidazol halqalari o'zaro tutashgan :



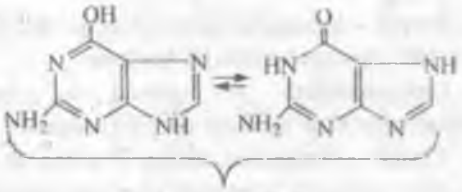
Purinda to'rtta qo'sh bog'ning sakkizta π-elektroni va 9-holatdagi azot atomining umumlashmagan elektron jufti aromatik detset (4n+2, n=2) hosil qiladi. Uglerod va azot π-elektronlarning bunday mezomer ta'sirlashuvi natijasida bog'larning uzunligi o'zgaradi. Shuning uchun purinda haqiqiy oddiy va qo'sh bog'lar yo'q.

Purin 217^{0}C da suyuqlanadigan, suvda yaxshi eriydigan, oksidlovchilar ta'siriga chidamli asosdir.

RNK va DNK tarkibida bo'ladigan purinli asoslar – adenin va guanin purinning eng muhim hosilalaridir:



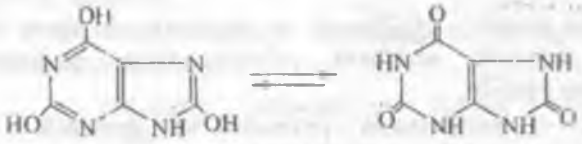
adenin
(6-aminopurin)



guanin
(2-amino-6-gidroksipurin)

Adenin – (6-aminopurin) 360–365^{0}C da suyuqlanadigan, suvda kam eriydigan, rangsiz kristall modda. U sanoatda formamid va $POCl_3$ dan olinadi. Organik va mikrobiologik sintezda dastlabki modda, tibbiyotda donor qonining konservanti sifatida ishlatiladi.

Guanin – (2-amino-6-gidroksipurin) 365^{0}C da suyuqlanadigan, rangsiz kristall modda. U qushlar chiqindisida, baliqlar va sudralib yuruvchilar tangachalarida bo'ladi. Sintetik guanin 2,6,8-trixlorpurindan yoki boshqa usullar bilan olinadi. Guaninning okso (laktam) shakli barqaror. Purinning muhim hosilalaridan biri *siydik kislotadir:*



2,6,8-trigidroksipurin

2,6,8-triketogeksagidropurin

Siydik kislota rangsiz kristall modda, suvda yomon eriydi.

U tirik organizmlarda azot almashinuvining oxirgi mahsuloti hisoblanadi va siydik bilan organizmdan chiqariladi. Qush va sudralib yuruvchilar chiqindisining asosiy qismi, ilonlar chiqindisining esa 90 % i siydik kislotadan iborat. Siydik kislota – tautomer birikma bo'lib, uning triokso shakli nisbatan barqaror. Siydik kislota purinning turli hosilalarini sintez qilishda dastlabki modda sifatida ishlatiladi.

Asosiy atamalar

Geteroatomlar – sikldagi uglerodlar boshqa elementlar (O, S, N, P, Bi, Si, Pb, Sn va hokazo) atomlari.

Besh a'zoli geterotsikllar – sikldagi jami uglerod va geteroatomlar soni beshtaga teng bo'lgan geterotsikllar.

Pirrol – halqasida ikkita C=C qo'shbog'i va bitta azot atomi bor besh a'zoli monogeterotsiklik birikma.

Geterotsikllar – uglerod va boshqa element atomlari (geteroatomlar)dan tuzilgan sikllar (halqalar).

Tiofen – halqasida ikkita C=C qo'sh bog'i va bitta oltingugurt atomi bor, aromatik xossalari jihatidan benzolga eng yaqin besh a'zoli monogeterotsiklik birikma.

Imidazol – halqasining 1- va 3-holatlarida ikkita azot atomi bor besh a'zoli geterotsikl (1,3-diazol).

Pirazolinlar – pirazolning qisman qaytarish mahsulotlari.

Pirazolidin – pirazolning to'liq qaytarish mahsuloti.

Piridin – molekulasida bitta azot atomi va uchta qo'shbog'i (ikkita C=C, bitta C=N) bor olti a'zoli monogeterotsiklik birikma.

Xinolin – molekulasida benzol va piridin halqalari kondensirlangan geterotsiklik birikma.

Chichibabin reaksiyasi – natriy amidi ta'sirida piridinlarni α-aminlash.

Skraup sintezi – oksidlovchi va degidratlovchi agent ishtirokida birlamchi aromatik aminlarni glitserin bilan qizdirish orqali xinolinlarning olinishi.

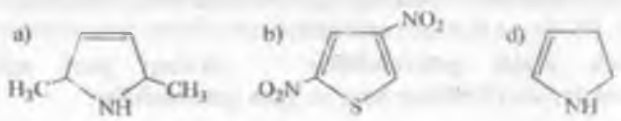
Purin – molekulasida pirimidin va imidazol halqalari kondensirlangan bitsiklik geterotsiklik birikma.

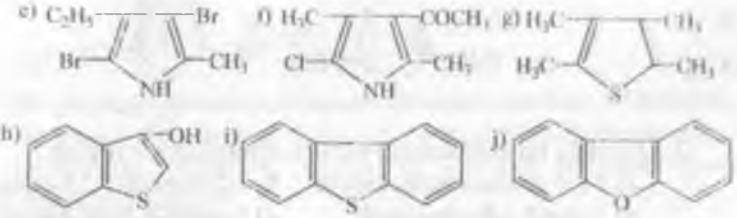
Pirimidin – 1,3-diazin.

Savol va mashqlar

1. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:
a) α,β'-dimetilfuran; b) 2,4-dimetiltiofen; d) metil-α-furilketon; e) 5,7-dimetil-3-etilindol; f) β-uchlamchi butiltetragidrotiofen; g) pirrolidin-α-karbon kislota; h) 3-(2-aminoetil) indol; j) 5-nitroindol-2-karbon kislota; i) piroshilliq kislotaning metil efiri.

2. Quyidagi birikmalarni ratsional nomenklaturaga binoan nomlang:





3. Quyidagi sintezlar sxemalarini tuzing:

a) anilin → 3-metilindol

b) atsetosirkaefir → 2,5-dimetiltiofen

d) o-nitrotoluol → 6,6-dibromindigo

4. Quyidagi sintezlar sxemalarini tuzing:

a) etanol → furan

b) metanol → tetragidrofuran

d) anilin → ko'k indigo

5. Quyidagi birikmalarni elektrofil almashinish reaksiyalariga oson kirishish xossasining kuchayib borishi tartibida joylashtiring:

a) mezitilen; b) anilin; d) benzol; e) furan; f) benzoy kislota; g) pirrol; h) tiofen.

6. Quyidagi reaksiyalar tenglamalarini yozing. Oraliq va oxirgi mahsulotlarni nomlang :



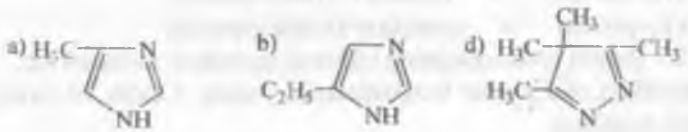
7. Pirrol va indolning atsidofob xossalarini tushuntiring.

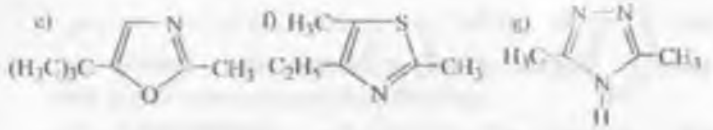
8. Furan va tiofenning aromatik xossalari qanday reaksiyalarda namoyon bo'ladi?

9. Furfurolning aromatik yadrosi va aldegid guruhi hisobidan boradigan reaksiyalarga misollar keltiring .

10. Furan, tiofen, pirrol va ularning hosilalari qanday maqsadlarda ishlatiladi?

11. Quyidagi birikmalarni nomlang :





12. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing :

a) 4 (5)-imidazolsulfokislota. b) 1,2-dimetil-1,2,4-triazol,

d) 3-metil-5-fenilpirazol; e) 2-metil-4-feniloksazol

13. Pirazol va uning hosilalari qanday usullar bilan olinadi?

14. Imidazol va uning hosilalari qanday usullar bilan olinadi?

15. Oksazol va tiazol qanday olinadi?

16. Pirazollar va imidazollar uchun xos bo'lgan reaksiyalarga misollar keltiring.

17. 1,2,3- va 1,2,4-triazollar qanday olinadi va ular uchun qanday reaksiyalar xos?

18. Pirazol va imidazol hosilalari qayerlarda ishlatiladi?

19. Oksazol va tiazol kirishadigan reaksiyalarga misollar keltiring.

20. Oksazol va tiazol hosilalari qayerlarda ishlatiladi?

21.Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:

a) 2,6-dimetilpiridin ; b) 3-brom-1-metilpiperidin;

d) N, α,α -trimetil piperidin; e) 6-metil-8-aminoxinolin f) 5,8-diokso-5,8-digidroxinolin ; g) N-metilpiridiniy iodid .

22. Barcha izomer dimetilpiridinlarning tuzilish formulalarini yozing va ularni nomlang.

23. Monometilxinolinlarning barcha izomerlari tuzilish formulalarini yozing va ularni nomlang

24. Nega piridin asos xossalariga ega-yu, pirrol ega emas?

25. Nega piridin halqasi kislotalar ta'siriga chidamli-yu, pirrol halqasi chidamli emas ?

26. Istalgan reagentlardan foydalanib, quyidagi sintezlarni amalga oshiring:

a) β-pikolin → vitamin PP (nikotinamid)

b) γ-pikolin → izonikotin kislota gidrazidi

27. Piridin molekulasining elektron tuzilishini tushuntiring

28. Quyidagi reaksiyalar tenglamalarini yozing. Oraliq va oxirgi mahsulotlarni nomlang:

α-pikolin $\xrightarrow{[O]}$ A $\xrightarrow{SOCl_2}$ B $\xrightarrow{NH_3}$ D

29. Quyidagi birikmalarni oson nitrolanishi tartibida joylashtiring:
a) benzol; b) toluol; v) tiofen. g) piridin; d) m-dinitrobenzol

30. Piridin, piperidin, xinolin va ularning hosilalari qanday maqsadlarda ishlatiladi?

31. Pirimidinning olinishi, tuzilishi va xossalarini tushuntiring.

32. RNK va DNK gidroliz qilinganda hosil bo'ladigan pirimidinli va purinli asoslarning tuzilish formulalarini yozing. Ulardan qaysi biri tautomer shakllarda mavjud emas ?

33. Purinning tuzilishi, xossalari va muhim hosilalarini bayon qiling.

34. Adenin va siydik kislota qanday maqsadlarda ishlatiladi?

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Реутов О.А., Курц А.А., Бутин К.П. Органическая химия, в 4-х частях.- М.: Бином. Лаборатория знаний, ч. 1 3-е изд., 2007. 567 с.; ч. 2 3-е изд. 2007. 623 с.; ч. 3 2004. 544 с.; ч. 4 2004. 726 с.

2. Травень В.Ф. Органическая химия.- М.: ИКЦ Академкнига, 2008. Том 1. 727 с.; Том 2. 582 с.

3. Нейланд О.Я. Органическая химия.- М.: Высшая школа, 1990. 751 с.

4. Химическая энциклопедия в пяти томах.- М.: Научная издательство "Большая Российская энциклопедия". Том 1. 1988. 623 с.; Том 2. 1990. 671 с.; Том 3. 1992. 639 с.

5. Solomons, T.W. Graham, Fundamentals of Organik chemistry, 4 th editon, John Wiley& Sons, Inc., New York, 1994

6. Шоймардонов Р.А., Умаров Б.Б. Органик кимё. I қисм.- Бухоро: 2005. 442 б.

7. Shoymardonov R.A. Organik kimyo. II qism.- T.: Yangiyulpoligraf servise, 2008. 347 b.

8. Shoymardonov R.A., Ergashov M.Y. Organik kimyo.- T.: Muharrir, 2013. 502 b.

9. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Пер. с англ.-М.: Мир, 1974. 1132 с.

10. Гауптман Х., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химияю Пер. с нем.- М. Химия, 1979. 832 с.

11. Робертс Дж., Касерио М. Основы органическая химии. Пер с англ.-М.: Мир. 1978, 1, 842 с., 2, 888 с.

12. Потапов В.М. Стереохимия.- М.: Химия. 1988. 463 с.

13. Васильева Н.В., Смолина Т.А., Тимофеева В.К. и др. Органический синтез.- М.: Просвещение, 1986. 367 с.

14. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии.-М.: Химия, 1969. книга первая 664 с.

15. Зурабян С.Э., Колесников Ю.А., Кост А.А. и др. Органическая химия.- М.: Медицина, 1989. 432 с.

16. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия.- М.: Высшая школа, 1981. 592 с.

17. Перекалин В.В., Зонис С.А Органическая химия.- М.: Просвещение, 1982. 575 с.

18. Артеменко А.И. Органическая химия. 2-е изд., Москва. Высшая школа. 2005, 605с.

19. Нечаев А.П., Еременко Г.В. Органическая химия.- М.: Высшая школа, 1985. 463 с.

20. Нифантьев Э.Е., Миллиареси Е.Е. Курс органической химии часть I.- М.: Прометей, 1993. 312 с.

21. Искандаров С.И., Абдусаматов А.А., Шоймардонов Р.А. Органик химия. Т.: Ўқитувчи, 1979. 616 б.

22. Искандаров С., Содиқов Б. Органик химия назарий асослари.- Т.: Меҳнат, 1987. 640 б.

23. Ахмедов Қ.Н., Йўлдошев Ҳ.Й. Органик кимё усуллари, биринчи қисм.- Г.: Университет, 1998. 240 б.

24. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии.- М.: Высшая школа, 1999. 768 с.

25. Гранберг И.И. Органическая химия.- М.: Дрофа, 2002. 672 с.

26. Шретер В., Лаутеншлегер К.-Х., Бибрак Х. и др. Химия. Справочник. Пер. с нем.- М.: Химия, 1989. 648 с.

27. Шоймардонов Р.А. Органик кимёдан савол масала ва машқлар.- Т.: Ўқитувчи, 1996. 367 б.

28. Сборник задач по органической химии. под ред. А.Е. Агрономова, Издательство МГУ, 2000. 160 с.

29. Пейн Ч., Пейн Л. Как выбирать путь синтеза органического соединения. Пер. с англ.- М.: Мир, 1973. 158 с.

30. Пальм В.А. Введение в теоретическую органическую химию.- М.: Высшая школа, 1974. 446 с.

31. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. 4-е изд. Пер. с англ.- М.: Химия, 1991. 447 с.

32. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. 2-е изд.- Л.: Химия, 1991. 559 с.

33. Эфрос Л.С., Квитко И.Я. Химия и технология ароматических соединений в задачах и упражнениях. Изд-во "Химия", Ленинградское отделение, 1971. 496 с.

34. Umarov B.B. Organik kimyo.- T.: "Iqtisod-Moliya", 2007. 400 b.

35. Ершов Б.А. Спектроскопия ЯМР в органической химии. Изд-во СП(б)ГУ, Санкт-Петербург, 1995. 264 с.

36. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. Сборник задач.- М.: Химия, 1985. 232 с.

37. Аскаров И. Ўзбекистон кимёгар олимлари.- Т.: "Fan va texnologiya", 2014. 328 б.

MUNDARIJA

So'zboshi 3
Kirish 4

1-BOB. ORGANIK KIMYO TARIXI VA RIVOJLANISHI

1.1. Organik kimyo fani va uning qisqacha rivojlanish tarixi 4
1.2. Organik birikmalarning tuzilish nazariyasi 6
1.3. O'zbekistonda "Organik kimyo" fani va organik mahsulotlar ishlab chiqarish 9
1.4. Organik moddalarning xomashyo manbalari 17
1.5. Organik moddalar izomeriyasi 18
1.6. Organik birikmalarning nomenklaturasi 18
1.7. Organik birikmalarda kimyoviy bog' tabiati 20
1.8. Organik birikmalarning sinflanishi 21
1.9. Kovalent bog va uning xossalari 25
1.10. Elektron effektlar 27
1.11. Kvant organik kimyosining asosiy tushunchalari 32
1.12. Atom orbitallarning gibridlanishi 34
1.13. Organik reaksiyalarning sinflanishi 40
1.14. Organik birikmalarning fizik-kimyoviy tadqiqot usullari 46
1.14.1. Moddalarning sindirish ko'rsatkichi va molekulyar refraksiya 46
1.14.2. Dipol momentlarini aniqlash 47
1.14.3. Elektromagnit to'lqinlar haqida asosiy tushunchalar 48
1.14.4. UB spektroskopiya 51
1.14.5. IQ spektroskopiya 54
1.14.6. Mass-spektrometriya 59
1.14.7. YaMR spektroskopiya 64

2-BOB. ALKANLAR

2.1. Gomologik qatori va izomeriyasi 73
2.2. Birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi uglerod atomlari 76
2.3. Nomenklaturasi 77
2.4. Tabiiy manbalari va olinish usullari 80
2.5. Fizikaviy xossalari, tuzilishi va spektral tavsifi 82
2.6. Kimyoviy xossalari 84

3-BOB. ALKENLAR

3.1. Nomenklaturasi 95
3.2. Izomeriyasi 96
3.3. Olinish usullari 98
3.4. Fizikaviy xossalari, tuzilishi va spektral tavsifi 100
3.5. Kimyoviy xossalari 101

4-BOB. ALKINLAR

4.1. Nomlanishi va izomeriyasi 124
4.2. Olinish usullari 125
4.3. Fizikaviy xossalari, tuzilishi va spektral tavsifi 128
4.4. Kimyoviy xossalari 130

5-BOB. ALKADIYENLAR

5.1. Sinflanishi, nomlanishi va izomeriyasi 144
5.2. Olinish usullari 145
5.3. 1,3-Alkadiyenlarning fizikaviy xossalari, tuzilishi va spektral tavsifi 147
5.4. 1,3-Alkadiyenlarning kimyoviy xossalari 150
5.5. Tabiiy va sintetik kauchuklar 155
5.6. Kumulenlar (allenlar) 158

6-BOB. STEREOIZOMERIYA (FAZOVIY IZOMERIYA)

6.1. Optik (enantiomer yoki ko'zgu) izomeriyasi 163
6.2. Optik faollik 165
6.3. Fisherning proyeksion formulalari 168
6.4. R,S-nomenklatura 171

7-BOB. ALKANLARNING MONOGALOGENLI HOSILALARI (MONOGALOGENALKANLAR)

7.1. Nomenklaturasi va izomeriyasi 181
7.2. Olinish usullari 182
7.3. Fizikaviy xossalari, uglerod-galogen bog'ining tabiati va spektral tavsifi 184
7.4. Kimyoviy xossalari 186

8-BOB. DI- VA POLIGALOGENALKANLAR, PERFTORALKANLAR VA TO'YINMAGAN UGLEVODORODLARNING GALOGENLI HOSILALARI

8.1. Di- va poligalogenalkanlar 199
8.1.1. Nomenklaturasi va izomeriyasi 199
8.1.2. Olinish usullari 200
8.1.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari 201
Muhim vakillari 202
8.2. Perftoralkanlar 203
8.2.1. Nomenklaturasi 203
8.2.2. Olinish usullari 204
8.2.3. Xossalari, ishlatilishi 204
8.3. To'yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalari 206
8.3.1. Nomenklaturasi va izomeriyasi 207
8.3.2. Olinish usullari 207
8.3.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari 208

9-BOB. BIR ATOMLI TO'YINGAN SPIRTLAR

9.1. Sinflanishi 215
9.2. Nomlanishi va izomeriyasi 215
9.3. Olinish usullari 216
9.4. Fizikaviy xossalari va spektral tavsifi 218
9.5. Kimyoviy xossalari 221

10-BOB. KO'P ATOMLI SPIRTLAR. TO'YINMAGAN SPIRTLAR. ODDIY EFIRLAR. α-OKSIDLAR VA VINIL EFIRLARI

10.1. Glikollar (alkandiollar) 236
10.1.1. Nomlanishi va izomeriyasi 236
10.1.2. Olinish usullari 237
10.1.3. Xossalari 238
10.2. Glitserin 243
10.3. Ko'p atomli spirtlar 244
10.4. To'yinmagan spirtlar 245
10.5. Oddiy efirlar 247
10.5.1. Nomlanishi va izomeriyasi 247
10.5.2. Olinishi 248
10.5.3. Xossalari 248

10.6. Halqali oddiy efirlar 251
10.6.1. Nomlanishi 251
10.6.2. Olinishi 251
10.6.3. Xossalari 252
10.8. Vinil efirlari 256

11-BOB. KARBONIL BIRIKMALAR

11.1. Sinflanishi, nomlanishi va izomeriyasi 259
11.2. Olinish usullari 261
11.3. Karbonil guruhining elektron tuzilishi 265
11.4. Kimyoviy xossalari 268

12-BOB. DIKARBONIL BIRIKMALAR. α, β-TO'YINMAGAN ALDEGID VA KETONLAR. KETENLAR

12.1. Dikarbonil birikmalar 286
12.1.1. Sinflanishi va nomlanishi 286
12.1.2. Olinish usullari 286
12.1.3. Kimyoviy xossalari 288
12.2. To'yinmagan aldegid va ketonlar 292
12.2.1. Nomlanishi va izomeriyasi 292
12.2.2. Olinish usullari 293
12.2.3. To'yinmagan karbonil birikmalarning elektron tuzilishi 294
12.2.4. Kimyoviy xossalari 295
12.3. Ketenlar 298

13-BOB. TO'YINGAN MONOKARBON KISLOTALAR

13.1. Nomenklaturasi va izomeriyasi 302
13.2. Olinish usullari 303
13.3. Fizikaviy xossalari va spektral tavsifi 305
13.4. Kimyoviy xossalari 306

14-BOB. KARBON KISLOTALARNING FUNKSIONAL HOSILALARI

14.1. Karbon kislotalarning tuzlari 319
14.2. Karbon kislotalarning xlorangidridlari 320
14.2.2. Fizikaviy xossalari va tuzilishi 321
14.2.3. Kimyoviy xossalari 322
14.3. Karbon kislotalarning angidridlari 323

14.3.1. Olinish usullari 324
14.3.2. Fizikaviy xossalari va tuzilishi 324
14.3.3. Kimyoviy xossalari 325
14.4. Karbon kislotalarning murakkab efirlari 326
14.4.1. Olinish usullari 326
14.4.2. Fizikaviy xossalari va tuzilishi 326
14.4.3. Kimyoviy xossalari 327
14.5. Yog'lar 330
14.6. Karbon kislotalarning amidlari 331
14.7. Nitrillar (sianidlar) 336
14.7.1. Olinish usullari 337
14.7.2. Xossalari 337
14.8. Karbon kislotalarning amidinlari, gidrazidlari, azidlari va gidroksam kislotalari 340

15-BOB. TO'YINGAN DIKARBON KISLOTALAR

15.1. Nomlanishi va izomeriyasi 344
15.2. Olinish usullari 345
15.3. Fizikaviy xossalari 347
15.4. Kimyoviy xossalari 347

16-BOB. TO'YINMAGAN MONO- VA DIKARBON KISLOTALAR

16.1. To'yinmagan monokarbon kislotalar 359
16.1.1. Nomlanishi 359
16.1.2. Izomeriyasi 359
16.1.3. Olinish usullari 360
16.1.4. Fizikaviy xossalari va tuzilishi 361
16.1.5. Kimyoviy xossalari 362
16.2.To'yinmagan dikarbon kislotalar 367
16.2.1.Nomlanishi va izomeriyasi 367
16.2.2.Olinish usullari 367
16.2.3. Xossalari, muhim vakillari 367

17-BOB. NITROBIRIKMALAR

17.1.Sinflanishi, nomlanishi, izomeriyasi 372
17.2. Olinish usullari 373
17.3. Fizikaviy xossalari va spektral tavsifi 374

17.4. Kimyoviy xossalari 375

18-BOB. AMINLAR

18.1. Sinflanishi, nomlanishi, izomeriyasi 382
18.2. Olinish usullari 383
18.3. Fizikaviy xossalari, tuzilishi va spektral tavsifi 386
18.4. Kimyoviy xossalari 388
18.5. To'rtlamchi ammoniy tuzlari va asoslari 392
18.6. Aminlarning N–oksidlari 394
18.7. Enaminlar 395

19-BOB. ELEMENTORGANIK BIRIKMALAR

19.1. Elementorganik birikmalar haqida tushuncha 399
19.2. Litiyorganik birikmalar 400
19.3. Magniyorganik birikmalar 401
19.4. Alyuminiyorganik birikmalar 404
19.5. Kremniyorganik birikmalar 406
19.6. Fosfororganik birikmalar 408

20-BOB. OLTINGUGURTLI ORGANIK BIRIKMALAR

20.1. Tiospirtlar (tiollar) 412
20.2. Tioefirlar yoki sulfidlar 414
20.3. Sulfoksid va sulfonlar 415

21-BOB. GIDROKSI- VA OKSOKISLOTALAR

21.1. Gidroksikislotalar 418
21.1.1. Sinflanishi, nomlanishi, izomeriyasi 418
21.1.2. Olinish usullari 419
21.1.3. Xossalari 421
21.2. Oksokislotalar 426
21.2.1. Sinflanishi, nomlanishi 426
21.2.2. Olinish usullari 426
21.2.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari 429

22-BOB. UGLEVODLAR

22.1. Monosaxaridlar 439
22.1.1. Tuzilishi, stereokimyosi, tautomeriyasi 439

22.1.2. Xarakterli xossalari ... 444
22.2. Disaxaridlar ... 451
22.3. Polisaxaridlar ... 457

23-BOB. AMINOKISLOTALAR VA OQSILLAR
23.1. Aminokislotalar ... 465
23.1.1. Sinflanishi, nomlanishi va izomeriyasi ... 465
23.1.2. Olinish usullari ... 467
23.1.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari ... 471
23.2. Oqsillar ... 481
23.2.1. Sinflanishi ... 481
23.2.2. Peptid va oqsillarning tuzilishi ... 483
23.2.3. Oqsillarning ikkilamchi tuzilishi ... 486
23.2.4. Oqsillarning uchlamchi strukturasi ... 488
23.2.5. Oqsillarning to'rtlamchi strukturasi ... 490
23.2.6. Oqsillar denaturatsiyasi ... 491
23.2.7. Biologik funksiyalari ... 491
23.2.8. Biologik muhim vakillari ... 493

KARBOTSIKLIK BIRIKMALAR

24-BOB. ALITSIKLIK BIRIKMALAR
24.1. Sinflanishi, nomlanishi va izomeriyasi ... 498
24.2. Olinish usullari ... 501
24.3. Fizikaviy xossalari ... 505
24.4. Tuzilishi ... 505
24.5. Kimyoviy xossalari ... 510

25-BOB. AROMATIK BIRIKMALAR
25.1. Benzol ... 517
25.1.1. Benzolning tuzilishi ... 517
25.1.2. Xyukkelning aromatiklik qoidasi ... 524
25.2. Nobenzoid aromatik birikmalar ... 525
25.3. Benzol qatori uglevodorodlari ... 528
25.3.1. Nomlanashi ... 528
25.3.2. Izomeriyasi ... 529
25.3.3. Olinish usullari ... 530
25.3.4. Fizikaviy xossalari va spektral tavsifi ... 536

25.3.5. Kimyoviy xossalari 537
25.3.6. Elektrofil aromatik almashinish mexanizmi 539
25.3.7. Elektrofil almashinish reaksiyalari uchun yo'naltirish (orientatsiya) qoidalari 541

26-BOB. KONDENSIRLANMAGAN (TUTASHMAS) BENZOL HALQALI KO'P YADROLI AROMATIK BIRIKMALAR

26.1. Difenil. Difenil hosilalarining atropoizomeriyasi 555
26.2. Trifenilmetan 558

27-BOB. KONDENSIRLANGAN (TUTASH) BENZOL HALQALI KO'P YADROLI AROMATIK BIRIKMALAR

27.1. Nomlanishi 566
27.2. Naftalin 567
27.3. Antratsen 572
27.4. Fenantren 575

28-BOB. AROMATIK GALOIDBIRIKMALAR

28.1. Nomlanishi 579
28.2. Olinish usullari 579
28.2.1. Arilgalogenidlarning olinishi 579
28.2.2. Alkilarenlar yon zanjirini galogenlash 581
28.3. Fizikaviy xossalari 583
28.4. Kimyoviy xossalari 583

29-BOB. AROMATIK NITROBIRIKMALAR

29.1. Nomlanishi 594
29.2. Olinish usullari 594
29.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari 596

30-BOB. AROMATIK SULFOKISLOTALAR (SULFON KISLOTALAR)

30.1. Tuzilishi 604
30.2. Nomlanishi 604
30.3. Olinish usullari 604
30.4. Xossalari 607

31-BOB. AROMATIK UGLEVODORODLARNING GIDROKSILLI HOSILALARI

31.1. Fenollar 611
31.1.1. Nomlanishi 611
31.1.2. Olinish usullari 611
31.1.3. Fizikaviy xossalari va spektral tavsifi 613
31.1.4. Kimyoviy xossalari 613

32-BOB. AROMATIK ALDEGID VA KETONLAR

32.1. Nomlanishi 625
32.2. Olinish usullari 626
32.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari 627

33-BOB. AROMATIK KARBON KISLOTALAR

33.1. Sinflanishi va nomlanishi 634
33.2. Arenmonokarbon kislotalar 635
33.2.1. Olinish usullari 635
33.2.2. Fizikaviy va kimyoviy xossalari 635
33.3. Almashingan arenmonokarbon kislotalar (Aromatik aminokislotalar) 639
33.4. Arendikarbon kislotalar 640

34-BOB. AROMATIK AMINLAR (ARILAMINLAR)

34.1. Sinflanishi 644
34.2. Nomlanishi va izomeriyasi 644
34.3. Olinish usullari 644
34.4. Fizikaviy xossalari va spektral tavsifi 645
34.5. Kimyoviy xossalari 646

35-BOB. AROMATIK DIAZO- VA AZOBIRIKMALAR

35.1. Aromatik diazobirikmalar 655
35.1.1. Nomlanishi 655
35.1.2. Tuzilishi 656
35.1.3. Olinishi 657
35.1.4. Xossalari 659
35.2. Azobirikmalar 664
35.2.1. Nomlanishi 664
35.2.2. Olinishi 665

35.2.3. Xossalari 665
35.2.4. Azobo'yoqlar 666

36-BOB. GETEROHALQALI BIRIKMALAR

36.1. Sinflanishi 672
36.2. Nomlanishi... 674
36.3. Bir geteroatomli besh a`zoli geterotsikllar 675
36.3.1. Tuzilishi 675
36.3.2. Furan va uning hosilalari 678
36.3.3. Tiofen va uning hosilalari 681
36.3.4. Pirrol va uning hosilalari 683
36.4. Ikki va undan ortiq geteroatomli besh a`zoli geterotsikllar (azollar) 686
36.4.1. Pirazol va imidazolning tuzilishi 686
36.4.2. Pirazol va uning hosilalari 687
36.4.3. Imidazol va uning hosilalari 688
36.4.4. Triazollar 689
36.4.5. Tetrazollar. 690
36.4.6. Oksazol va uning hosilalari 691
36.4.7. Tiazol va uning hosilalari 692
36.5. Bir geteroatomli olti a`zoli geterosikllar 693
36.5.1. Piridin va uning hosilalarining olinish usullari 693
36.5.2. Tuzilishi va kimyoviy xossalari 694
36.5.3. Xinolin va uning hosilalari 698
36.6. Bir necha geteroatomli olti a'zoli geterotsikllar 700
Foydalanilgan adabiyotlar 708

Shaymardonov Raxmat Axmedovich
Umarov Baqo Bafoyevich
Ergashov Mansur Yarashovich
Abduraxmonov Sayfiddin Fayzullayevich

ORGANIK KIMYO

5140500 - Kimyo ta'lim yo'nalishi talabalari uchun darslik

Muharrir:
E'tibor Xudoyarova

Texnik muharrir:
Alisher Niyozov

Dizayner:
Otabek Niyozov

Terishga berildi: 09.11.2015 y. Bosishga ruxsat etildi: 09.12.2015 y. Bichimi: 60x84 $^{1}/_{16}$. «Vertec Times» garniturasida ofset bosma usulida offset qog'ozida bosildi.45,0 shart. b.t. 45,0 hisob nashr. tab. Adadi 500 nusxa. 1-son buyurtma.

«Navro'z» nashriyoti
100000, Toshkent shahri, A.Temur ko'chasi, 19-uy.

MCHJ "Sharq-Buxoro" bosmaxonasida chop etildi.
Buxoro shahri, O'zbekiston Mustaqilligi ko'chasi, 70/2 uy.
Tel. (0365) 222-46-46