

547(075)

0-65

I. R. Asqarov, Y.T. Isayev,
A.G. Mahsumov, Sh.M. Qirg'izov

ORGANIK KIMYO



Fe



**I.R. ASQAROV, Y.T. ISAYEV,
A.G. MAHSUMOV, Sh.M. QIRG'IZOV**

ORGANIK KIMYO

*Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi tomonidan oliy o'quv
yurtlarining kimyo ta'lim yo'nalishi bo'yicha tahsil oluvchi
talabalariga darslik sifatida tasdiqlangan*

Ikkinchi nashri

**G'afur G'ulom nomidagi nashriyot-matbaa ijodiy uyi
Toshkent — 2012**

*O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan ixtirochi, kimyo fanlari doktori, professor
A.G.Maxsumov va O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan ixtirochi va
ratsionalizator, kimyo fanlari doktori, professor
I.R.Asqarovning umumiy tahriri ostida*

Taqrizchilar:

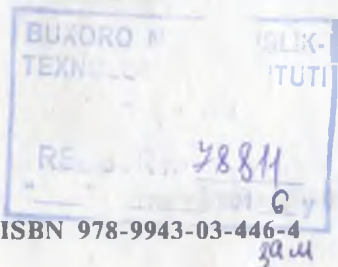
- Abdushukurov A.** — O'zbekiston milliy universiteti organik kimyo kafedrası professori, kimyo fanlari doktori
Hamroqulov G'. — Toshkent kimyo-texnologiya instituti kafedra mudiri, kimyo fanlari doktori, professor
Ibragimov A.A. — Farg'ona davlat universiteti kimyo kafedrası professori, kimyo fanlari doktori
Madixonov N. — Andijon qishloq xo'jaligi instituti fizika va kimyo kafedrası professori, kimyo fanlari doktori
Abdug'ofurov I.A. — Andijon davlat universiteti umumiy kimyo kafedrası professori, kimyo fanlari doktori

Mazkur darslik universitetlarning kimyo ta'lim yo'nalishining namunaviy o'quv dasturi asosida yozilgan bo'lib, oliy o'quv yurtlarining kimyo yo'nalishida tahsil oluvchi talabalar uchun mo'ljallangan.

Organik kimyo: darslik/I.R.Asqarov (va boshq.) — Toshkent: G'afur G'ulom nomidagi nashriyot-matba ijodiy uyi, 2012. — 608 b.

I.Asqarov I.R., II. Isayev, Yu.T., III. Mahsumov, A.G.,
IV. Qirg'izov, Sh.M.

ISBN 978-9943-03-446-4



УДК 547 (075)
КБК 24.2ya 73

© G'afur G'ulom nomidagi
nashriyot-matba ijodiy uyi.
2012 y.

SO'Z BOSHI

Hozirgi vaqtda 118 ta kimyoviy element ma'lum bo'lib, birgina uglerod atomi hosil qilgan birikmalar organik moddalar deb ataladi va ularning umumiy soni 10 mln.ga yaqindir. Qolgan 117 ta kimyoviy elementlar hosil qilgan birikmalar 200 mingdan ortiqdir. Uglerod birikmalarini bunchalik ko'p miqdorda mavjud bo'la olishligi uglerod atomlari o'zaro birikib turli xil tuzilishdagi zanjirlarni hosil qila olishligi bilan izohlanadi.

Organik moddalar odam, hayvon, o'simlik organizmlarining asosini tashkil etish bilan birga sanoatda, turmushda, insonning hayot faoliyatida muhim ahamiyatga ega bo'lgan moddalar ekanligi bilan e'tiborga loyiqdir. Chunki insonni oziq-ovqati, kiyim-kechaklari, transport vositalari, ularning yoqilg'ilari, zavod va fabrikalarda ishlab chiqarilayotgan mahsulotlarning asosiy qismlari, bo'yoqlar, dorivor moddalar, yuvuvchi moddalar, qishloq xo'jaligida qo'llaniladigan ko'plab o'g'itlar, o'stiruvchi moddalar, gerbitsidlar, fungitsidlar va boshqa ko'plab birikmalarning asosini organik moddalar tashkil etadi. Insoniyat hayot faoliyatini organik moddalarsiz tasavvur etish mumkin emas. Organik moddalar butun atrof-muhitda, inson ehtiyojlarini qondiruvchi bebaho kimyoviy birikma sifatida insoniyatga xizmat qiladi. Organik moddalarsiz inson mavjud bo'la olmaydi va yashashi mumkin emasligini o'ylab ko'rilsa, organik moddalar naqadar ulug' ahamiyatga ega ekanligini tasavvur qilish mumkin. Shuning uchun tabiiy va sintetik organik moddalarni tuzilishi, xossalari, ishlatilishi va boshqa ko'rsatkichlari haqida bilimga ega bo'lish har qanday mutaxassisliklar uchun zarurdir. Chunki organik kimyo olamshumul fandir. Oshpazdan tortib, kosmonavgacha barcha mutaxassislar organik moddalar haqida ma'lum darajada bilimga ega bo'lislari talab etiladi. Kimyogar mutaxassislar esa organik kimyoni asosiy fan sifatida o'rganishlari zarur.

Ushbu darslik oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi tomonidan tasdiqlangan kimyo ta'lim yo'nalishi bo'yicha namunaviy dastur asosida yozildi. Ushbu risolada kirish, organik kimyoning nazariy asoslari, uglevodorodlar, uglevodorodlarning galogenli hosilalari, spirtlar, aldegidlar va ketonlar, karbon kislotalar, nitrobirikmalar, aminobirikmalar, efirlar, uglevodlar, oqsillar, aromatik birikmalar, terpenlar, geterosiklik birikmalar kabi eng muhim organik moddalar haqida bayon qilingan. Har bir mavzuda ayni sinf organik moddalarni tuzilishi, olinish usullari, fizik va kimyoviy xossalari, hamda amaliy ahamiyati keltirilgan.

Darslikni o'qib o'zlarining qimmatli maslahatlarini berganliklari uchun O'zbekiston milliy universiteti organik kimyo kafedrası professori, kimyo fanlari doktori A.Abdushukurovga, Toshkent kimyo-texnologiya instituti kafedra mudiri, kimyo fanlari doktori professor G'.Hamroqulovga, Farg'ona davlat universiteti kimyo kafedrası professori, kimyo fanlari doktori A.A.Ibragimovga, Andijon qishloq xo'jaligi instituti fizika va kimyo kafedrası professori, kimyo fanlari doktori N.Madixonovga, Andijon davlat universiteti umumiy kimyo kafedrası professori, kimyo fanlari doktori I.A.Abdug'ofurovga chuqur minnatdorchilik bildiramiz. Ushbu darslik haqida o'zlarini fikr-mulohazalarini bildiruvchi barcha kitobxonlarga oldindan tashakkur izhor etamiz.

Darslikning ushbu ikkinchi nashrida birinchi nashrda yo'l qo'yilgan ayrim kamchiliklar tuzatildi va ayrim formulalardagi xatoliklar to'g'rilandi. Shu bilan birga har bir mavzuda organik moddalarni sanoatda va turmushda ishlatilish sohaslariga alohida e'tibor qaratildi. O'zbek olimlari tomonidan organik kimyo sohasida olib borilayotgan tadqiqotlar haqida ma'lumotlar keltirildi.

Mualliflar

KIRISH

Barcha kimyoviy elementlar ichida uglerod o'ziga xos o'zaro uzun zanjir hosil qila olish xususiyatiga ega bo'lganligi tufayli barcha organik moddalarning asosini tashkil etadi. Bugungi kunda organik kimyo fani uglerod birikmalari to'g'risidagi fan bo'lib, tirik organizmning asosini tashkil etuvchi moddalardir. Organik moddalar insoniyatga qadimdan ma'lum. Azaldan odamlar tabiiy manbalardan sirka kislotasi, yog'lar, o'simlik moylari, tabiiy bo'yoqlar kabi organik moddalarni ajratib olishni, ulardan foydalanishni bilganlar. To'plangan bilimlar va tajribalar boshqa fanlar qatori kimyo fanining vujudga kelishiga sabab bo'lgan. Tabiiy organik moddalardan dorivor moddalar sifatida foydalanish Markaziy Osiyo, Xitoy, Misr kabi davlatlar hududlarida yashagan xalqlar orasida eramizdan oldingi davrlarda ham keng foydalanilganligi haqida ma'lumotlar bor. Buyuk vatandoshimiz Abu Ali ibn Sino o'zining «Tib qonunlari» asarida o'simlik va hayvonlardan ajratib olingan sodda va murakkab dorivor moddalardan foydalanish usullarini bayon qilgan. Sirka kislota, har xil bo'yoqlar, o'simliklardan ajratib olingan turli xil malhamlar tabiiy, ya'ni tirik organizmlardan ajratib olinib, ularni biologik faolliklariga ko'ra ishlatish uslublari tavsiya etilgan.

Organik kimyoni rivojlanish bosqichlarini shartli ravishda to'rt davrga ajratish mumkin:

1. Empirik davr — organik kimyo alohida fan sifatida shakllangungacha bo'lgan davr bo'lib, bu davrda insoniyat organik moddalar bilan bevosita tanishuvi, ularni qayta ishlash, ajratib olish, ulardan foydalanish usullari bilan shug'ullangan davrlarni o'z ichiga oladi.

2. Analitik davr — bu davrda organik kimyoga doir dastlabki nazariyalar yaratilgan bo'lib, XVIII asrning ikkinchi yarmidan XIX asrning 60-yillarigacha bo'lgan davr hisoblanadi.

3. Tuzilish nazariyasi davri — XIX asrning 60-yillaridan hozirgi kungacha bo'lgan davrni o'z ichiga olib, bu davrda organik moddalarni tuzilish nazariyasiga asos solinib, sintetik, organik kimyo shiddat bilan rivojlandi. Organik moddalarning olamni asosini tashkil etishi barcha sohalarda o'z isbotini topdi.

4. Organik kimyo fani rivojlanishining hozirgi zamon ilmiy takomillashuv davri — bu davrda organik moddalar atom-molekulyar nuqtai nazaridan tahlil qilinib, tirik organizmlarda, tabiatda bo'ladigan barcha o'zgarishlar ular tarkibiga kiruvchi atom va molekulalar, hamda ular-

o'ziga xos tirik laboratoriya deyish mumkin. O'simlik hujayralarida oddiy moddalardan murakkab organik birikmalar hosil bo'ladi (fotosintez). Hayvonot organizmlarida aksincha, murakkab organik moddalar soddaroq moddalargacha parchalanadi, ulardan ayrimlari energiya ajratib chiqarib, karbonat angidrid va suvga aylanadi. Shu bilan birgalikda organizmda o'ziga xos oqsillar, yog'lar va boshqa birikmalar sintez qilinadi. O'simliklar organik moddalarning asosiy manbayi hisoblanadi. O'simliklardan olinadigan birikmalarni kimyoviy qayta ishlash natijasida xilma-xil mahsulotlar olinadi. Masalan, yog'ochni qayta ishlab sellyuloza, metil spirti, sirka kislotasi, aseton, fenollar kabi mahsulotlar olinadi.

Tabiatda organik moddalar to'xtovsiz o'zgarib turadi. Organik moddalar havo kislorodi ta'sirida asta-sekin parchalanadi yoki boshqa jarayonlar sodir bo'lib turadi. Buning natijasida metan, ammiak, mochevina kabi moddalar hosil bo'ladi. Agar parchalanish havosiz muhitda sodir bo'lsa uglerodga boy bo'lgan mahsulotlar, masalan, ko'mir, torf hosil bo'lishi mumkin.

Toshko'mirni quruq haydash natijasida hosil bo'ladigan mahsulotlar — toshko'mir smolasi, koks gazi va smoladan qolgan suv har xil organik moddalarni, asosan aromatik birikmalarni olish uchun muhim xomashyo manbayi hisoblanadi.

Hozirgi paytda organik moddalarning asosiy manbayi neft va gaz hisoblanadi. Ayrim nazariyalarga ko'ra neft va tabiiy gaz qadimgi vaqtlarda qirilib ketgan organizmlarning qoldiqlaridan hosil bo'lgan. Neftni qayta ishlash natijasida suyuq yoqilg'ilar bilan birga sanoat organik sintezi uchun zarur bo'lgan uglevodorodlar, masalan, alkenlar olinadi.

Neft va gazning zaxiralari cheklangan bo'lganligi uchun organik va neftkimyoviy sintez uchun yangi xomashyo manbalarini topish asosiy muammolardan biri bo'lib hisoblanadi. Bunday manba sifatida asosan sellyuloza va soddaroq uglevodlardan iborat bo'lgan o'simlik biomassasidan foydalanish mumkin. Karbonat angidrid asosida organik moddalar, xususan uglevodorodlar olish dolzarb vazifalardan biridir. Hozirgi paytda uglevodorod xomashyosining qulay va arzon manbalarini topish bo'yicha dunyo miqyosida ko'plab tadqiqotlar olib borilmoqda.

XX asrning ikkinchi yarmida S.Yu.Yunusov, O.S.Sodiqov, H.A.Aslonov, H.N.Aripov, Sh.I.Solihov, S.I.Iskandarov, A.S.To'rayev kabi yetakchi olimlar mamlakatimizda o'sadigan o'simliklar tarkibidagi organik moddalarni ajratib olish, ulardan tibbiyotda va sanoatda foydalanish usullarini ishlab chiqdilar, hamda amaliyotga joriy etdilar. A.B.Qo'chqorov alkilash reaksiyalari, fiziologik faol moddalar olish, metallarni korroziyadan himoyalovchi ingibitorlar sintez qilish reaksiyalarini o'rgangan. Q.A.Axmerov, D.Yu.Yusupov, S.M.Turobjonov, A.Ikromovlar tomonidan atsetilenning azotli birikmalar bilan katalitik reaksiyalari o'rganilib, maqsadli va selektiv katalizatorlar ishlab chiqildi. Atsetonitril va piridin asoslari va ularning hosilalari sintez qilinib amaliyotga joriy etildi.

A.S.Sultonov, M.F.Abidova, A.Abduqodirov, X.M.Mahkamov, A.K.Hasanov, M.P.Yunusov kabi taniqli olimlar tomonidan dekarboksillash,

dekarbonillash, gidridlash, uglevodorodlarni oltingugurtdan tozalash reaksiyalari uchun yangi katalizatorlar ishlab chiqildi va neft kimyosi muammolari bilan shug'ullanib, o'z ilmiy natijalarini amaliyotga joriy etdilar.

A.G.Mahsumov, O'.O.Obidov, N.Madixonov, E.A.Mirzaboyev, T.Yu.Nasriddinov, I.A.Abdug'ofurov, T.Q.Inaqov kabi olimlar tarkibida propargil guruhi saqllovchi organik moddalardan geterosiklik birikmalar sintez qilish usullarini ishlab chiqdilar.

H.U.Usmonov, M.A.Asqarov, S.SH.Rashidova, A.A.Yulchibayev, G'.Xamroqulov, O'.N.Musayev va boshqa olimlar organik birikmalar asosida yuqori molekulyar birikmalar sintez qilish va ushbu birikmalarni amaliyotga joriy etish bo'yicha tadqiqotlar olib bordilar.

H.M.Shohidoyatov, L.M.Yun ko'plab tabiiy biologik faol geterosiklik birikmalar sintez qilish usullarini ishlab chiqdilar.

A.A.Abduvahobov, D.N.Dolimovlar fosfororganik birikmalar sintez qilish va ularni amaliyotga joriy etish bo'yicha ilmiy tadqiqotlar olib bordilar.

1997-yilda I.R.Asqarov va T.T.Risqiyevlar tomonidan taklif etilgan «Tovarlarni kimyoviy tarkibi asosida sinflash va sertifikatlash» ixtisosligining rivojlanishida A.A.Ibragimov, G'.Hamroqulov, Q.M.Karimqulov, M.Rahimjonov, A.A.Namozov, B.Yo.Abdug'aniyev, M.Isaqov, O.Qulimov, Sh.M.Qirg'izov, A.M.Jo'rayev, N.X.To'xtaboyevlarning ilmiy tadqiqotlari natijalari katta ahamiyatga ega bo'ldi.

ning mikrozarrachalaridan boshlanishligi ilmiy jihatdan asoslab berildi.

Bundan 1000–1200 yil avval Abu Bakr Zakariyo Ar-Roziy, Abu Mansur Al-Qumriy, Abu Bakr Rabi', Yusuf ibn Sayyor, Yassa ibn Sinon, Abu Ali ibn Sino, Abu Rayhon Beruniy kabi mutafakkir olimlar asarlarida tabiiy organik birikmalardan dorivor moddalar sifatida foydalanish uslublari haqidagi ma'lumotlar keltirilganligi tabiiy organik moddalardan insoniyat qadimdan foydalanganligini tasdiqlaydi.

Organik kimyo dastavval tabiiy mahsulotlardan olinadigan moddalar haqidagi fan sifatida shakllandi. Organik moddalarni sistematiik ravishda fan yutuqlari asosida o'rganish XVIII asrdan boshlangan. Organik moddalar noorganik moddalarga nisbatan beqarorroq, murakkab kimyoviy tarkibga ega edi. Organik moddalarni o'rganish bilan ilmiy asosda sistematiik shug'ullana boshlagan dastlabki kimyogar olimlardan biri shved olimi K. Sheele hisoblanadi. XVIII asrning ikkinchi yarmida K. Sheele tabiiy mahsulotlardan vino, limon, olma, sut va boshqa kislotalarni ajratib oldi. Organik moddalar noorganik moddalardan asosan tarkibi bilan farq qilishi aniqlandi. 1808- yilda shved olimi Y. Ya. Berselius kimyo kursida «Organik kimyo» bo'limini ajratib, bu fanga asos soldi.

O'sha davrdagi tasavvurlarga ko'ra organik moddalar qandaydir «hayotiy kuch» (vis vitalis) ta'sirida faqat tabiiy jarayonlardagina hosil bo'ladi (vitalizm nazariyasi) deb qaralar edi. Bu nazariya ta'sirida organik kimyoning rivojlanishi ancha orqada qolgan. Lekin organik moddalarni tirik organizmdan tashqarida laboratoriya sharoitida noorganik moddalardan sintez qilish mumkinligini isbotlashga harakat qilgan kimyogarlar ham ko'zga tashlana boshladi. Vitalistik nazariya tarafdorlari va ularning raqiblari o'rtasidagi kurash natijasida organik kimyoda muhim yutuqlarga erishildi.

Keyinchalik noorganik moddalardan sun'iy yo'llar bilan organik moddalarni olish mumkinligi isbotlangandan so'ng organik kimyo fani yangi rivojlanish bosqichiga o'tdi. 1783-yilda K. Sheele ko'mir, novshadil va potashdan laboratoriya sharoitida kaliy sianidni sintez qildi. Kaliy sianid tuziga mos keluvchi sianid kislota si o'simliklar tarkibida oz miqdorda uchrashligi aniqlangan edi. Nemis kimyogari F. Vyoler 1824-yilda ditsiandan oksalat kislotasini laboratoriya sharoitida sintez qildi. 1828-yilga kelib ammoniy sianatdan mochevinani sintez qilishga erishdi. J. Dyuma organik moddalar tarkibidagi azot miqdorini, Yu. Libix esa uglerod va vodorod miqdorini aniqlash metodlarini ishlab chiqdilar. XIX asrning ikkinchi yarmidan boshlab organik sintez rivojlana boshladi. 1845-yilda nemis kimyogari G. Kolbe sirka kislotasini, 50-yillarda fransuz kimyogari M. Bertlo noorganik moddalardan chumoli kislotasini, etil spirtini, atsetilenni, benzolni, metanni, glitserin va yog' kislotalaridan yog'larni sintez qilishga muvaffaq bo'ldilar. 1861-yilda A. M. Butlerov formaldegiddan shakarsimon moddani sintez qildi.

Kimyogarlar organik moddalar ham noorganik moddalar kabi ma'lum qonuniyatlarga bo'ysunishini aniqladilar. 1851-yilda nemis kimyogari A. Kekule organik kimyo fanini *uglerod birikmalarining kimyosi* deb atadi. 1889-yilda

K. Shorlemmer bu tushunchani kengaytirib organik kimyoni *uglevodorodlar va ularning hosilalari kimyosi* deb ta'rifladi.

Organik birikmalarning tuzilishi haqidagi tushunchalarning shakllanishi va rivojlanishida J. Dyuma, A. Kekule, A. Kuper, Ya. Vant-Goff kabi olimlarning hissalar juda katta. 1861-yilda rus kimyogari A. Butlerov tomonidan organik birikmalarning tuzilishi nazariyasi ishlab chiqilishi natijasida organik moddalarning tuzilishi va xossalarini yanada chuqurroq tushunish imkoniyati tug'ildi.

XIX asrning ikkinchi yarmidan boshlab organik sintez, tabiiy va biologik faol moddalarning tuzilishini aniqlash jadal rivojlana boshladi. Misol uchun birinchi marta alizarin, indigo kabi bir qator tabiiy bo'yoq moddalar, alkaloidlar, dastlabki sintetik dorivor moddalar sintez qilindi, oqsillar va peptidlarning kimyoviy tabiati aniqlandi.

XX asrning birinchi yarmidan organik kimyoni rivojlanishiga juda katta ta'sir ko'rsatgan yangi metodlar — fizik tadqiqot usullari, elektron nazariyalari tatbiq qilina boshlandi.

Zamonaviy sintetik va nazariy organik kimyoni fizik metodlarsiz tasavvur qilish qiyin. Fizik metodlar organik birikmalarning tuzilishini va reaksiya mexanizmini aniqlashni sezilarli darajada osonlashtiradi. Zamonaviy organik kimyo o'ziga xos sintez usullari, moddalarni samarali ajratish va tozalash metodlariga ega. Zamonaviy elektron nazariyasi va kvant kimyo tushunchalari organik kimyoning nazariy asosini tashkil qiladi.

Organik kimyo fanining vazifalari quyidagilardan iborat: tabiiy manbalardan alohida moddalarni ajratib olish; birikmalarni sintez qilish va tozalash; tabiiy yoki sintetik moddalarning tuzilishini aniqlash; reaksiyalar mexanizmini, hamda tuzilish va reaksiya qobiliyat orasidagi bog'liqlikni aniqlash.

Organik kimyo biologiya fanlari bilan uzviy bog'liq. Biokimyo va organik kimyo fanlari negizida yangi ilmiy yo'nalishlar — molekulyar biologiya va bioorganik kimyo fanlari vujudga keldi. Molekulyar biologiya fanining vazifasi tabiiy jarayonlarni, ayniqsa, oqsillar va nuklein kislotalarni molekulyar darajada o'rganishdan iborat. Organik kimyo fani farmatsevtika, farmakologiya, qishloq xo'jaligi bilan bevosita bog'liq.

Organik kimyoning yutuqlari bevosita sanoat organik sintezining rivojlanishiga ta'sir ko'rsatadi. O'z navbatida sanoat organik sintezi nazariy va sintetik organik sintez sohalarida yangi vazifalarni qo'ymoqda.

Hozirgi paytda har qanday davlatning iqtisodiy imkoniyatlari va kuch-qudrati kimyo sanoatining, jumladan, sanoat organik sintez va neftkimyo sintezi rivojlanish darajasi bilan baholanadi. Chunki mazkur sohalar neftni, tabiiy gazni, toshko'mirni qayta ishlash, sintetik kauchuk, polimer materiallar, bo'yoq moddalar, dori moddalari, qishloq xo'jaligida ishlatiladigan organik moddalar ishlab chiqarishni o'z ichiga oladi.

Yuqorida ta'kidlanganidek, organik moddalarning dastlabki manbayi o'simlik va hayvonot organizmlari va ularning hayot faoliyati mahsulotlari bo'lgan. Har bir tirik organizmni sintez va parchalanish jarayonlari ketadigan

1-§. ORGANIK MODDALARNI TOZALASH USULLARI

Organik moddalar bilan insoniyat qadimdan bevosita aloqada bo'lib kelganligi tufayli ulardan foydalanish, ajratib olish, saqlash usullarini bilganlar. Spirtli biyg'ish natijasida hosil bo'lgan etil spirtini haydash yo'li bilan ajratib olish usulini yoki sumalakni uzoq muddat qaynatganda qaynatish markazi hosil qilish uchun mayda toshlar qo'shib qaynatish zarurligidan amalda foydalanganlar.

Organik kimyoni alohida fan sifatida rivojlanishi ushbu moddalarni toza holda ajratib olib ularni xossalarini o'rganish usullari ham rivojlanib bordi.

Organik moddalarni ishlatish va ularning xossalarini o'rganishda ularni toza (individual) holatda ajratib olish zarur bo'ladi.

Tabiatda uchraydigan, hamda laboratoriyalarda va sanoatda olinadigan organik moddalar odatda aralashma holatida bo'ladi. Moddalarning tozaligini belgilovchi muayyan fizik-kimyoviy ko'rsatkichlar, masalan, suyuqlanish temperaturasi, kristallanish temperaturasi, nur sindirish ko'rsatkichi, zichligi, yutilish spektrlari haqida ma'lumotlar, xromatografik tahlil va boshqalar mavjud bo'lib, ular moddalarning tozalik darajasiga qarab o'zgarishi mumkin, toza moddalar uchun esa doimiy bo'ladi.

Toza modda olish uchun aralashmani alohida komponentlarga ajratish va kerakli tozalik darajasigacha tozalash zarur. Buning uchun ajratish va tozalash metodlaridan foydalaniladi. Hozirgi paytda gaz xromatografiyasi, yuqori bosim ostidagi suyuqlik xromatografiyasi kabi, yuqori tozalikdagi moddalarni olish imkoniyatini beradigan ajratish metodlari mavjud bo'lib, ular amalda keng qo'llanilmoqda.

Kristallash. Qattiq moddalarni tozalashning azaldan qo'llanib kelinadigan metodi. Ushbu metod turli xil moddalarni ma'lum erituvchilarda har xil eruvchanligiga asoslangan bo'lib, bunda temperaturaning pasayishi aksariyat holatlarda moddalarning eruvchanligini kamayishiga olib keladi. Qaynoq eritmani filtrlab erimaydigan qo'shimchalar ajratiladi va eritma sovitilganda erigan modda kristallanadi. Qayta kristallash yo'li bilan moddaning tozaligini yanada oshirish mumkin. Ushbu metodning varianti *suyuqlanmadan kristallash* hisoblanadi.

Sublimatsiya. Qattiq holatdagi moddani suyuqlanmasdan gaz holatiga o'tish jarayoni sublimatsiya deb ataladi. Bir qator kristall moddalar sublimatlanish, ya'ni qattiq fazadan bevosita gaz fazasiga o'tish va keyin gaz fazasidan kristallanish qobiliyatiga ega. Bundan foydalanib sublimatlanadigan moddalarni ajratish va tozalash mumkin. Agar moddalar qiyin sublimatlansa yoki yuqori temperaturalarda parchalansa, vakuumda sublimatlash usulidan foydalaniladi.

Haydash usuli. Ushbu usul yordamida moddalarni tozalash amalda eng keng tarqalgan usullardan biri hisoblanadi. Ko'plab oson suyuqlanadigan moddalar va suyuqliklar fraksiyaga bo'lib haydash, ya'ni distillyatsiya yo'li bilan tozalanadi. Mazkur metod ham moddalarni tozalashda qo'llaniladigan qadimiy metodlardan biridir. Bunda aralashmadagi moddalarning qaynash temperaturalari orasidagi farq kattaroq bo'lishi va azeotrop aralashmalar hosil bo'lmasligi kerak. Fraksiyaga bo'lib haydash metodining samaradorligini oshirish uchun maxsus qurilmalardan, masalan, deflegmatorlar va distillash kolonnalaridan foydalanish mumkin. Qaynash temperaturalari yuqori bo'lgan yoki qaynash temperaturasida parchalanadigan moddalarni tozalash uchun *vakuumli haydash* usuli, shuningdek, sovitilganda qatlamlarga ajraladigan sistemalarni haydash uchun *suv bug'i bilan haydash* usuli qo'llaniladi.

Xromatografiya. Organik moddalarni toza holda ajratib olishda keng qo'llaniladigan usullardan biri xromatografiya usulidir. Xromatografik ajratish metodlari ilmiy-tadqiqot ishlarida va boshqa sohalarda keng qo'llaniladi. Ushbu metodlar moddalarning sorbent sirtida adsorbilanish qobiliyatiga yoki ikkita aralashmaydigan fazalar o'rtasida taqsimlanishiga asoslangan. Bunda fazalardan biri (suyuq faza) sorbent sirtida bo'ladi. Shuning uchun xromatografik metodlar suyuqlik adsorbsion, taqsimlanish va gaz xromatografiya turlariga bo'linadi.

Suyuqlik *adsorbsion xromatografiya* moddalarning sorbent sirtida turlicha sorbullanish va erituvchi-elyuyent o'tkazilgan desorbilanish qobiliyatiga asoslangan. Sorbent sifatida aluminiy oksidi, silikagel, polisaxaridlar (masalan, dekstranlar) yoki erituvchida bo'kib gel hosil qiluvchi polimerlar qo'llaniladi.

Ajratish ikki xil yo'l bilan amalga oshiriladi: 1) xromatografik kolonkalarda; 2) sorbentning yupqa qatlamida.

Suyuqlik *taqsimlanish xromatografiyasi* adsorbsion xromatografiyaning bir turi bo'lib, sorbent qandaydir suyuqlikning yupqa qatlami bilan qoplanadi. Elyuyent sorbentdagi suyuqlik bilan aralashmaydigan erituvchi hisoblanadi. Elyuyent o'tkazilganda moddalar suyuq faza va elyuyent o'rtasida taqsimlanadi. Xromatografiya usulining rivojlanishi oqibatida 1903-yilga kelib rus olimi M.S.Svet tomonidan alohida ixtisoslik sifatida ta'rif berildi.

2-§. ORGANIK KIMYONING NAZARIY ASOSLARI HAQIDA MA'LUMOT

Kimyoviy moddalarning tuzilishi va xossalari qadimdan tabiatshunos olimlarning diqqat markazida bo'lib kelgan. Organik birikmalarning tuzilish nazariyasi va reaksiya qobiliyati haqidagi, ya'ni molekuladagi atomlarning o'zaro birikishi, ularning o'zaro ta'siri va reaksiya borishi haqidagi nazariya organik kimyoning nazariy asoslari hisoblanadi.

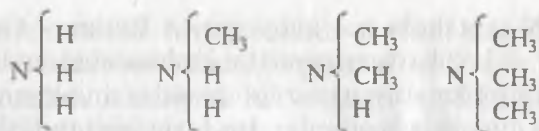
Organik kimyo fanining nazariy asoslarini mazkur qisqa bo'lim doirasida to'la yoritib bo'lmaydi. Shuning uchun fanning eng muhim nazariy tushunchalari bilan qisqacha tanishib chiqamiz.

Organik kimyo tarixida organik birikmalarning tuzilishi haqidagi birinchi nazariya *radikallar nazariyasi* hisoblanadi. Bu nazariyaning shakllanishida Y.Berseliusning kimyoviy bog'larning elektrokimyoviy nazariyasi asos bo'lgan. Ushbu nazariyaga ko'ra (dualistik nazariya) barcha birikmalar o'zaro elektrostatik tortishuv kuchlari bilan ta'sirlashadigan musbat va manfiy zaryadlangan zarrachalardan tashkil topadi. Organik birikmalarda zaryadlangan zarrachalar sifatida alohida atomlarga emas, radikallar deb ataladigan atomlar guruhlarini bo'lishi ham mumkin. Radikallar noorganik moddalardagi elementlar sifatida qaralgan, ular kimyoviy reaksiyalarda o'zgarishsiz qoladi deb faraz qilingan. Shunday radikallardan birinchisi Yu.Libix va F.Vyoler tomonidan o'rganilgan, benzoy kislotasi, benzaldegid va benzoil xlorid-dagi benzoil radikali bo'lgan.

Radikallar nazariyasi o'sha paytda organik birikmalarning tuzilishi va xossalari tushuntiruvchi eng ishonarli nazariya sifatida qaralgan. Ushbu nazariya asosida organik moddalarni sinflash, hali noma'lum bo'lgan birikmalarning mavjud bo'lishini bashorat qilish imkoniyatini bergan.

Lekin keyinchalik radikallar nazariyasi organik birikmalarning tuzilishi va xossalari to'g'ri ta'riflanmasligi ma'lum bo'ldi. Misol uchun, fransuz kimyogari J.Dyuma o'z tajribalarida organik birikmalar tarkibidagi vodorod atomi xlor atomiga almashinishi mumkinligini aniqladi (metalepsiya hodisasi). Shunday qilib radikallar nazariyasiga zid ravishda hodisa kuzatildi: musbat zaryadlangan vodorod manfiy zaryadlangan xlorga almashdi.

Bu hodisani tushuntirish uchun J.Dyuma yangi nazariyani — *tiplar nazariyasini* taklif qildi. Endi organik moddalar tiplar bo'yicha sinflanishi taklif qilindi. Masalan, sirka va xlor sirka kislotalari bitta tipga mansub bo'ladi. Ushbu nazariya bir xil tipga mansub yangi kimyoviy moddalar sintezi uchun asos bo'ldi. Masalan, A.Gofman va A.Vyurs ammiak tipidan kelib chiqib birinchi marta ammiakning analoglari — aminlarni sintez qildilar va ularning formulalarini quyidagicha tarzda ko'rsatdilar:



Tiplar nazariyasini XIX-asrning 50-yillarida Fransiyalik olimlar Sh.Jerar va O.Loran tomonidan ishlab chiqilgan unitar nazariya rivojlantirdi. Unitar nazariyaga *o'rin olish prinsipi* asos qilib olindi. Barcha organik birikmalar ma'lum tiplardagi vodorod atomlarining o'rnini organik guruhlar – radikallar olishidan hosil bo'ladi. Asosiy tiplar quyidagilar:

$\begin{Bmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{Bmatrix} \text{O}$	$\begin{Bmatrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{Bmatrix} \text{N}$	$\begin{Bmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \text{H} \\ \text{Cl} \end{Bmatrix}$
Suv tipi	Ammiak tipi	Vodorod tipi	Vodorod xlorid tipi

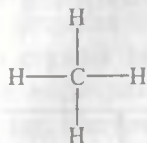
Unitar nazariya asosida organik birikmalarning yangi sinflari, masalan, anhidridlar, ko'p atomli spirtlar mavjudligi bashorat qilindi va sintez qilindi. Ushbu nazariya bo'yicha molekulada atomlarning joylashuvini bilish imkoniyati cheklangan edi. Unitar nazariya ayrim izomeriya hodisalarini, masalan, C_4H_{10} formulali ikkita izomer uglevodorod borligini tushuntirib bera olmadi. Bunday izomeriya «nozik izomeriya» deb atalgan.

Organik kimyoning rivojlanib borishi davomida kimyoviy tuzilishini unitar nazariya tushuntirib bera olmaydigan yangi birikmalar olindi. E.Frankland *valentlik* tushunchasini, ya'ni kimyoviy elementlarning ma'lum miqdordagi boshqa element atomlarini biriktirib olish qobiliyati haqidagi tushunchani taklif qildi. A.Kekule birinchi marta uglerod atomining to'rt valentliligi prinsipini ishlab chiqdi va uglerod atomlari o'zaro birikib zanjir hosil qila olishini isbotladi. U organik birikmalarning yangi tipi – metan tipini taklif qildi.

1860-yilga kelib organik moddalar tarkibidagi har xil guruhlar bitta birikmadan ikkinchisiga o'tishi, bir atomning o'rnini ikkinchisi olishi mumkinligi, atomlar o'zaro muayyan nisbatlarda birikishi qonuniyat tarzida mustahkamlandi. Lekin birikmaning tarkibi va xossalari orasidagi bog'liqlik, molekulalarda atomlarning birikishida ma'lum tartib, ketma-ketlik mavjudligiga hali oydinlik kiritilmagan edi.

1861-yil 19-sentabrda rus kimyogari A.Butlerov Germaniyaning Karlsrue shahrida bo'lib o'tgan nemis tabiatshunoslari va shifokorlarining syezdida organik birikmalarning tuzilishiga oid o'zining yangi qarashlarini bayon qildi. U molekulada atomlarning joylashish tartibini ifodalovchi *struktura* tushunchasini taklif qildi. Shunday qilib *struktura nazariyasi* yoki *kimyoviy tuzilish nazariyasi* vujudga keldi.

Molekulada atomlarning birikish ketma-ketligini tasvirlash uchun A.Butlerov atomlar o'rtasida chiziqchalardan foydalanishni taklif qildi. Masalan, metan molekulasini quyidagicha tasvirlanishi mumkin:



A.Butlerov nazariyasi quyidagicha ta'riflanadi:

- organik moddalarning molekularida atomlar qat'iy ketma-ketlikda bog'lanadi va bunday bog'lanish kimyoviy struktura (tuzilish) deyiladi;
- moddalarning kimyoviy xossalari ularning tarkibiga kiruvchi elementlar tabiatiga, miqdoriga va kimyoviy tuzilishiga bog'liq;
- agar bir xil tarkibli va molekulyar massali moddalar har xil tuzilishga ega bo'lsa, izomeriya hodisasi vujudga keladi;
- muayyan reaksiyalarda molekulaning bir qismi o'zgarishga uchraganligi uchun reaksiya mahsulotining tuzilishini tadqiq qilish boshlang'ich moddalar tuzilishini aniqlash imkonini beradi;
- molekula tarkibidagi alohida atomlarning kimyoviy tabiatiga (reaksion qobiliyati) ularni atrofida joylashgan atomlar ta'sir ko'rsatadi.

Kimyoviy tuzilish nazariyasi o'sha vaqtgacha to'plangan nazariy va tajriba materiallarini muayyan tizimga soldi. Tuzilish nazariyasi belgilangan xossalarga ega bo'lgan yangi organik birikmalarni oldindan aytib berish va ularni sintez qilish yo'llarini belgilab berdi. Organik kimyoning keyingi rivojlanishi tuzilish nazariyasining to'g'riligini isbotladi. Stereokimyoviy va kvant-kimyoviy tushunchalar bilan boyitilgan tuzilish nazariyasi hozirgacha organik kimyoning nazariy poydevori bo'lib kelmoqda.

A.M.Butlerov tomonidan taklif etilgan tuzilish nazariyasi o'z davrining yetuk ilmiy xulosasi bo'lishi bilan birga organik molekulalardagi bir qator holatlarni izohlab berishga ojizlik qilar edi. Oddiy sharoitda metan, etan kabi uglevodorodlar gaz holatda bo'ladi. Ulardagi bittadan vodorod atomi gidroksil yoki karboksil funksional guruhlariga almashinishi natijasida hosil bo'lgan metil spirti, etil spirti, sirka kislotasi, propion

kislotasi kabi mahsulotlar suyuq holatda bo'lishi sabablarini izohlab bera olmas edi. Bunday misollarni ko'plab keltirish mumkin.

Kimyoviy tuzilish nazariyasi rus olimlari A.M.Zaysev, V.V.Mar-kovnikov, A.Y.Arbuzov va boshqalar tomonidan rivojlantirildi. 1874-yilda niderlandiyalik fizik Ya.Vant-Goff va undan mustaqil ravishda fransiyalik kimyogar J.Le Bel to'yingan uglerod atomining fazoviy tuzilishi – o'rinbosarlarning tetraedrik joylashuvi haqidagi farazni ilgari surdilar. Asimmetrik uglerod atomi va optik izomeriya (ko'zgu izomeriyasi) haqidagi tushuncha optik faol moddalar mavjudligini tushuntirish imkoniyatini berdi. Shunday qilib kimyo fanlari ichida yangi nazariy soha – stereokimyoga asos solindi.

Biroq, molekulada atomlar qanday qilib bir-biri bilan bog'lanadi va molekular muayyan fazoviy tuzilishga ega bo'lishini tushuntirib bera oladigan tasavvur yo'q edi. Atom tuzilishi kashf etilgandan va kimyoviy bog'ning *elektron nazariyasi* ishlab chiqilgandan keyin kimyoviy bog' tabiatini o'rganishdagi yangicha tushunchalar paydo bo'ldi.

Organik moddalardagi kimyoviy bog'larni tushuntirish uchun 1916- yilda G.Lyuis va V.Kossel tomonidan noorganik moddalar uchun ishlab chiqilgan *dublet-oktet prinsipi* qo'llanilgan. Lyuisning izohlashicha molekula hosil bo'lishi uchun atomlar o'rtasida har ikkala atom uchun umumiy bo'lgan juft elektronlar mavjud bo'ladi. Natijada atomlar o'zaro tortishib molekulani hosil qiladi. Kosselning fikricha esa molekula hosil bo'lishi uchun musbat va manfiy zaryadga ega bo'lgan ionlar o'zaro tortishishlari evaziga molekula hosil bo'ladi. Shunday qilib Lyuis kovalent bog'li molekula hosil bo'lishini, Kossel esa ion bog'li molekula hosil bo'lishini nazariy jihatdan asoslab berdilar.

1919-yilda I.Lengmyur *kovalent bog'* tushunchasini fanga kiritdi. Kovalent bog'dagi elektronlar ikkala atom uchun umumiy, shu bilan birgalikda tegishli atomning dubleti yoki okteti tarkibiga ham kiradi. Masalan,

$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} : \text{C} : \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{H} : \text{C} : \text{C} : \text{H} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $
metan	etan

Elektronlar nuqtalar ko'rinishida ifodalangan formulalar Lyuis formulalari deyiladi.

Dublet-oktet nazariyasi asosida kimyoviy bog'larni, jumladan, kovalent bog'ni sinflash imkoniyati paydo bo'ldi. Bu nazariyaga ko'ra

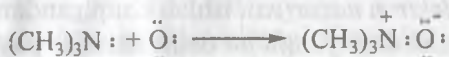
kovalent bog' ikki xil yo'l bilan hosil bo'lishi mumkin. Birinchisi bo'yicha kovalent bog' hosil bo'lishida har bir atom bittadan elektroni bilan qatnashadi.



Ikkinchisi bo'yicha esa bitta zarracha bo'sh orbitalini, ikkinchisi taqsimlanmagan elektronini beradi.



Bunday bog'lanish koordinatsion yoki donor-akseptor bog'lanish deyiladi. Koordinatsion bog'lanishni boshqa kimyoviy bog'lardan farqini aminlarning N-oksidlarini hosil bo'lishida ko'rish mumkin:



Bunda azot va kislorod atomlari orasida koordinatsion bog' hosil bo'ladi. Ikkala zarracha ham neytral, kovalent bog' hosil bo'lishi natijasida elektronlar qayta taqsimlanadi va kislorod atomi manfiy, azot atomi esa musbat zaryadlanib qoladi. Ba'zan koordinatsion bog'ni ifodalash uchun strelkadan foydalaniladi: $(\text{CH}_3)_3\text{N} \rightarrow \text{O}$.

Ikkita neytral zarracha o'rtasida hosil bo'lgan koordinatsion bog' organik kimyoda *semipolyar bog'* (lotincha *semi* – yarim) deyiladi. Amalda semipolyar bog' kovalent bog' hisoblanadi. Bunda qo'shbog' hosil bo'lishi mumkin emas, chunki to'lmagan orbital mavjud emas.

Dublet-oktet nazariyasi faqat kichik davrlarning elementlarigagina qo'llanilishi mumkin. Katta davrlardagi elementlar atomlari 10–12 ta elektronli barqaror bog'lar hosil qila oladi.

Klassik elektron nazariya negizida kimyoviy bog'larda elektron siljishlar haqidagi tasavvurlar ishlab chiqildi. Elektron siljishlar ikki xil element o'rtasida hosil bo'lgan deyarli barcha kimyoviy bog'larda kuzatiladi. Har bir element atomi yadro zaryadiga va atom radiusiga ega. Atomning yadro zaryadi va atom radiusi atomning elektronni o'ziga tortish qobiliyatini belgilaydi. Atom elektronlarni qanchalik kuchli tortsa, kimyoviy bog'dagi shu atom tomonga elektron siljishi ham shunchalik kuchli bo'ladi. Elektronni tortish qobiliyatini tavsiflash uchun elektromanfiylik shkalasi ishlab chiqilgan. Elektromanfiylik-molekuladagi atom yoki atomlar guruhini elektronlarni o'ziga tortish qobiliyatining o'lchovidir. Bunday shkala birinchi marta amerikalik fizik-kimyogar L. Poling tomonidan ishlab chiqilgan. Atomning elektromanfiyligi qanchalik katta bo'lsa, uning elektronga moyilligi ham shuncha yuqori bo'ladi.

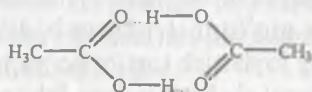
Agar kimyoviy bog' elektromanfiyligi har xil bo'lgan elementlar orasida hosil bo'lgan bo'lsa, manfiy zaryad elektromanfiyroq atomda ko'proq bo'ladi, ya'ni qutblanish sodir bo'lib, kimyoviy bog' qutbli bo'lib qoladi. Kimyoviy bog'da elektronlar zichligi notekis taqsimlangan bo'lsa bunday bog' *qutbli* deyiladi. Bog'larni qutblanishi organik kimyoda katta ahamiyatga ega. Bir qator reaksiyalarning tezligi va yo'nalishi bog'larning qutblanishiga bog'liq.

Organik birikmalarda ko'pincha vodorod bog' ham uchraydi. Vodorod bog'larning hosil bo'lishi natijasida molekulyar massasi bir xil bo'lgan yoki bir-biriga yaqin bo'lgan moddalarning qaynash temperaturalarini bir-biridan keskin farq qiladi. Masalan,

	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-NH}_2$
Molekulyar massasi	46	46	45
Qaynash temp. °C	-23,7	78,4	16,6

Vodorod bog' elektromanfiyligi kuchli atom (F, O, N, Cl kabi) bilan birikkan vodorod atomi va boshqa molekulaning elektronodonor (taqsimlanmagan elektronlar jufti tutuvchi) atomi (N, O, S va b.) o'rtasida hosil bo'ladi. Bunda vodorod atomi akseptor sifatida qatnashadi. Chunki vodorod atomi qutbli kovalent bog' bilan bog'langanligi uchun qisman musbat zaryadlanib qoladi. Shunday qilib, vodorod bog'ni elektrostatik o'zaro ta'sirlashuvning bir ko'rinishi sifatida qarash mumkin.

Vodorod bog' kovalent bog'ga nisbatan ancha kuchsiz. Masalan, O-H bog'ining energiyasi 460 kJ/mol bo'lsa, O...H — bog'ning energiyasi 20–42 kJ/molni tashkil qiladi. Shunga qaramasdan vodorod bog'larining miqdori ko'p bo'lganligi uchun birikmalarning fizik-kimyoviy xossalari, masalan, qaynash, suyuqlanish temperaturalariga, eruvchanligiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Ba'zan vodorod bog'lar hisobiga barqaror assotsiatlar hosil bo'lib, ushbu bog'lar modda qaynash temperaturasida ham parchalanmaydi va bug' holatda ham mavjud bo'ladi. Misol uchun sirka kislotasida shunday hodisa kuzatiladi.



Vodorod bog'lar tabiatda keng tarqalgan. Masalan, vodorod bog'lar oqsillar, nuklein kislotalar, polisaxaridlarning fazoviy tuzilishini aniqlaydilar.

kimyoviy va mexanik xossalarini belgilovchi asosiy omillardan hisoblanadi. Vodorod bog'larining nisbatan puxtaligi biologik jarayonlarda katta ahamiyatga ega. Organizmda vodorod bog'larining doimiy parchalanib – hosil bo'lib turishi moddalar almashinuvi jarayonining ajralmas qismidir.

Professor A.G.Mahsumov 1986-yilda Moskva shahrida bo'lib o'tgan butun dunyoning yetakchi kimyogarlari ishtirokida o'tkazilgan xalqaro ilmiy anjumanda tuzilish nazariyasini keyingi ilm-fan yutuqlariga tayangan holda rus olimlari A.M.Zaysev, V.V.Markovnikov, A.E.Arbuzov, V.M.Potapov va boshqalar tomonidan olib borilgan ilmiy tatqiqotlar asosida quyidagicha ta'riflashni taklif etdi:

«Murakkab zarrachaning tabiati uning tarkibi hamda kimyoviy, elektron va fazoviy tuzilishiga bog'liq».

Ushbu umumlashgan nazariya kimyoviy moddalarning xossalari moddaning tashkil etuvchi molekular tarkibiga kiruvchi atomlarning joylanish tartibigagina emas, balki, atomlarni tarkibiga kiruvchi mikro-zarrachalarning ham joylanish tartibiga bog'liqligini ilmiy jihatdan asoslab beradi.

3-§. ORGANIK BIRIKMALARNI SINFLANISHI, NOMENKLATURASI VA IZOMERIYASI

Dastlab organik moddalar faqat tirik organizm tarkibidagina uchraydi deb qaralgan bo'lsa, keyinchalik sintetik organik kimyo rivojlanishi natijasida organik moddalarning soni kun sayin o'sib bordi. Natijada ularni alohida sinflarga bo'lish va nomlash masalalarida kelib chiqqan muammolarni hal etish uchun bir qator ishlar amalga oshirildi.

Organik birikmalarni xilma-xilligini hisobga olib, ularni o'rganishni osonlashtirish uchun sinflash va nomlash yo'lga qo'yilgan. Sinflash va nomlashning asosiy vazifasi organik birikmalarni bo'limlarga ajratish va ularni nomlashdan iborat. Organik birikmalarni sinflash va nomlashda mavjud nomenklatura va sinflash tizimi o'zaro muvofiq kelishi zarur.

Tuzilish nazariyasi organik birikmalarni sinflashda asos bo'lib xizmat qildi. Organik birikmalar ma'lum struktura birliklari (elementlari) va molekuladagi atomlarning joylanish tartibi bo'yicha sinflash imkoniyati ochildi. Organik birikmalarni sinflash uchun ikkita asosiy tamoyil ishlab chiqildi:

1. Molekulada uglerod atomlarining joylashuvi bo'yicha sinflash;
2. Xarakterli struktura elementlari bo'yicha sinflash.

Organik birikmalarni sinflash tuzilish nazariyasi va kimyoviy bog' hosil bo'lishi haqidagi zamonaviy tushunchalarga asoslangan. Organik kimyoning dastlabki rivojlanish bosqichlarida organik birikmalarni sinflashni muayyan tizimi mavjud emas edi. Barcha organik birikmalarning molekulasini tuzilishiga ko'ra uchta katta guruhga sinflanadi:

1. Ochiq zanjirli birikmalar — *asiklik*, yoki *alifatik* birikmalar va ularning hosilalari, masalan alkanlar, alkenlar va h.k.

2. Karbosiklik birikmalar:

A) *alisiklik birikmalar* — siklda uglerod atomining soni turlicha bo'lgan har xil siklik uglevodorodlar va ularning hosilalari, masalan, sikloalkanlar, sikloalkenlar va h.k.

B) *aromatik birikmalar* yoki *arenlar* va ularning hosilalari — siklda oltita uglerod atomi va uchta qo'sh bog' tutuvchi siklik uglevodorodlar, masalan, benzol, naftalin, bifenil va h.k.

3. Geterosiklik birikmalar va ularning hosilalari — siklda uglerod atomidan boshqa element atomlari tutuvchi siklik birikmalar, masalan, furan, pirrol, piridin va boshqalar.

Organik birikmalarni sinflashning ikkinchi asosiy tamoyili — xarakteristik guruhlar bo'yicha sinflash. Uglerod zanjirida vodorod atomining o'rnini qanday funksional guruh egallaganiga qarab ma'lum turdagi organik birikmalar sinfi hosil bo'ladi. Masalan,

- uglevodorodlar;
- uglevodorodlarning galogenli hosilalari;
- spirtlar;
- fenollar;
- aldegidlar;
- ketonlar;
- karbon kislotalar;
- aminobirikmalar;
- nitrobirikmalar;
- tiospirtlar;
- efirlar;
- uglevodlar va h.k.

Uglerod zanjirida uglerod atomlari bilan bog'langan har xil o'rinbosarlar yoki uglerod zanjiridagi bog'larning turlari (oddiy bog' yoki karrali bog') struktura elementlari hisoblanadi. Ushbu elementlarni quyidagilarga ajratish taklif qilingan:

a) nofunktsional o'rinbosarlar, masalan, -F, -Cl, -Br, -I, -NO₂ va b.

b) funksional guruhlar, masalan, -NH₂, -OH, -SH, >C=O, -COOH va b.

IYUPAK nomenklaturasi bo'yicha struktura elementlari *xarakteristik guruhlar* deyiladi.

Barcha organik moddalar uch xil nomenklatura bo'yicha nomlanadi:

1. Tarixiy nomenklatura.
2. Ratsional nomenklatura.
3. Xalqaro ilmiy nomenklatura.

Organik kimyoning dastlabki rivojlanish davrida organik birikmalar asosan olingan manbasiga, tashqi belgilariga qarab, masalan, chumoli aldegi, vinospirti, limon kislotasi, oksalat kislotasi, glitsin, glitserin kabi nomlar tarixiy nomlardir.

Tarixiy nomlardan so'ng fan rivojlangan sari fikrlab, aqliy ratsional nomlash usullari ishlab chiqildi. Ratsional nomenklatura mezonlariga ko'ra barcha to'yingan uglevodorodlar metanning hosilalari deb, etilen qator uglevodorodlari etilenning hosilalari deb, barcha spirtlar metil spirtining hosilalari deb qaraladi. Masalan, metilmetan CH_3CH_3 , dimetilmetan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, dietilmetilmetan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$, trimetilmetan $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$, dimetiletilmetan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ kabi nomlar ratsional nomlardir.

Organik moddalarning sonini ko'payib ketishi ularni ratsional nomenklatura qoidalari asosida nomlashda bir qator muammolarni keltirib chiqardi. XIX asrning 80-yillariga kelib organik birikmalar uchun yagona kimyoviy nomenklaturani ishlab chiqishga bo'lgan ehtiyoj paydo bo'ldi. 1892-yilda Jeneva shahri (Shveysariya) da bo'lib o'tgan xalqaro kimyogarlar kongressida organik birikmalar nomenklaturasining yangi qoidalari tasdiqlandi. Ushbu qoidalar *Jeneva nomenklaturasi* yoki *rasmiy nomenklatura* deb nomlanadi. Jeneva nomenklaturasi bo'yicha mashhur Beylshteyn ma'lumotnomasi tuzilgan.

Organik birikmalarning turlari va soni ortib borishi bilan ularni nomlash murakkablashib bormoqda. Nomenklaturaga bag'ishlangan navbatdagi anjuman 1930-yilda Belgiyaning Lej shahrida bo'lib o'tdi. Unda nomenklatura qoidalari yangi qo'shimchalar kiritildi.

Keyingi paytda organik birikmalarning nomenklaturasini takomillashtirish bilan Nazariy va amaliy kimyo xalqaro ittifoqi —IYUPAK (International Union of Pure and Applied Chemistry —IUPAC) shug'ullanadi. Ushbu tashkilotning 1957, 1965 va 1986-yillardagi kongresslarida maxsus komissiya tomonidan ishlab chiqilgan va *IYUPAK nomenklaturasi* deb ataladigan nomenklaturani tavsiya qildi. Mazkur nomenklatura ilmiy adabiyotlarda va darsliklarda keng qo'llanilmoqda.

IYUPAK ma'lumotlari ingliz tilida nashr etib boriladi. Shunig uchun boshqa tillarga tarjima qilinganda tegishli til qoidalari moslashtiriladi, lekin xalqaro qoidalarining asosiy tamoyillari saqlanib qolishi zarur.

IYUPAK qoidalarini nomlarni keltirib chiqarish uchun bir nechta tamoyilni taklif qiladi. Birinchisi — o‘rin olish tamoyili. Unga ko‘ra o‘rinbosar nomenklaturasi ishlab chiqilgan. Ikkinchi tamoyil — bir xarakteristik guruhlar (funksiyalar) va uglevodorod qoldiqlari (o‘rinbosarlar, radikallar) tamoyili. Ushbu tamoyilga muvofiq radikal-funksional nomenklatura ishlab chiqilgan.

Bundan tashqari IYUPAK karbo- va geterosiklik birikmalar uchun maxsus nomenklatura ham ishlab chiqqan.

Organik birikmalarning har bir sinfidan vodorod atomini ugleroddan boshqa elementga yoki guruhga almashinishi natijasida tegishli hosilalar kelib chiqadi. Uglevodorod zanjiridagi o‘rinbosarlar *funksional guruhlar* deyiladi. Hosilalarning asosiy sinflari quyidagi jadvalda keltirilgan.

1-jadval

Asosiy funksional guruhlar va ularning nomlanishi

Funksional guruh	Nomi	Birikmaning sinfi	Umumiy formulasi
-Hal	Galogen	Galogenli hosilalar	R-Hal
-OH	Gidroksi-	Spirtlar va fenollar	R-OH
-OR	Alkoksi-	Oddiy efirlar	R-O-R ¹
-SH	Sulfgidril	Tiollar (merkaptanlar)	R-SH
-SO ₃ H	Sulfo-	Sulfokislotalar	R-SO ₃ H
-NO ₂	Nitro-	Nitrobirikmalar	R-NO ₂
-NH ₂ , -NHR, -NRR ¹	Amino-	Aminobirikmalar	R-NH ₂ , HNRR ¹ , NRR ¹ R ²
-N=N-	Azo-	Azobirikmalar	R-N=N-R ¹
C=O	Karbonil	Aldegidlar va ketonlar	$\begin{array}{cc} \text{R}-\text{C}=\text{O} & \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ & \\ \text{H} & \text{R}^1 \end{array}$
-COOH	Karboksil	Karbon kislotalar	R-COOH

O‘rinbosarlar va funksional guruhlar bitta va undan ortiq bo‘lishi, o‘rinbosarlar bir xil yoki har xil bo‘lishi mumkin. Bir turdagi ikkita va undan ortiq o‘rinbosar tutuvchi birikmalar *gomofunksional* birikmalar deyiladi. Bunga diollarni, dikarbon kislotalarni misol qilish mumkin. Ikkita va undan ortiq har xil o‘rinbosar tutuvchi birikmalar *geterofunksional* birikmalar deyiladi. Bunga monosaxaridlarni, aminokislotalarni misol qilish mumkin. Geterofunksional birikmalarni qaysi sinfga taalluqli ekanligini aniqlash uchun o‘rinbosarlarning kattasi asos qilib olinadi.

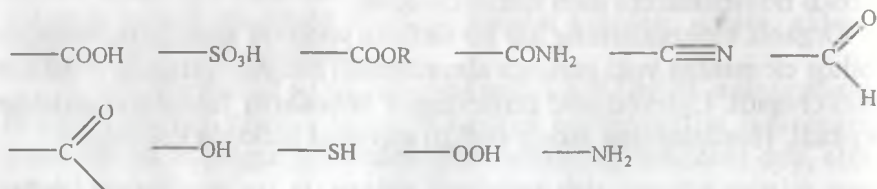
O‘rinbosar nomenklaturasining asosiy qoidalarini misol tariqasida keltirish mumkin:

1. Organik birikma nomining asosini bosh struktura – molekulaning asosiy zanjiri yoki siklik sistema tashkil qiladi.

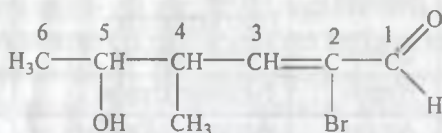
2. Xarakteristik guruhlar va o‘rinbosarlar (struktura elementlari) old qo‘shimchalar va so‘z oxiridagi qo‘shimchalar bilan belgilanadi.

3. Asosiy zanjirning uglerod atomlari 1 dan boshlab raqamlanadi.

4. Xarakteristik guruhlar kattaligi bo‘yicha tabaqalanadi. Masalan, xarakteristik guruhlarning kattaligi quyidagicha tartibda kamayib boradi.



Organik birikmalarning nomlarida karrali bog‘lar va asosiy xarakteristik guruh so‘z oxiridagi qo‘shimcha bilan, qolgan o‘rinbosarlar va xarakteristik guruhlar alifbo tartibida old qo‘shimcha bilan beligilanadi. Asosiy zanjirdagi uglerod atomlari eng katta xarakteristik guruh joylashgan tomondan raqamlanadi. Masalan,



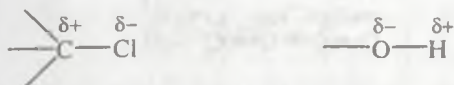
2-brom-5-gidroksi-4-metilgeksen-2-al

Organik birikmalarning nomenklaturasi bilan to‘laroq organik birikmalarning muayyan sinflarini ko‘rib chiqish davomida tanishamiz.

4-§. MOLEKULALARDA ELEKTRON ZICHLIGINING TAQSIMLANISHI. ELEKTRON EFFEKTLAR

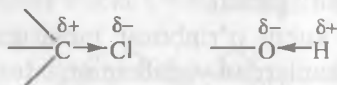
Kimyoviy jarayonlarda elektron zichliklari qayta taqsimlanadi. Reaksiyaning yo‘nalishi va mexanizmi ma‘lum darajada ta’sirlashuvchi molekulalardagi elektron zichliklarining taqsimlanishiga bog‘liq. Aksariyat molekulalarda elektron zichligi notekis taqsimlangan bo‘ladi.

Agar kimyoviy bog‘ har xil elektromanfiylikka ega bo‘lgan atomlar o‘rtasida hosil bo‘lgan bo‘lsa, elektromanfiyligi yuqoriroq atomda elektron zichligi kattaroq bo‘ladi va natijada qutblanish yuzaga keladi, ya’ni kimyoviy bog‘ qutbli bo‘lib qoladi. Bunday o‘zgarishlar effektiv zaryadlar yordamida aks ettiriladi. Masalan,



Atomlardagi effektiv zaryadlar elektron siljishi hisobiga hosil bo'ladi. Effektiv zaryadlar yordamida kimyoviy bog'dagi elektron zichligini notekis taqsimlanishini ko'rish mumkin. Butun molekula bo'yicha notekis taqsimlanish *dipol momenti* bilan ifodalanadi.

Kimyoviy bog'dagi elektron siljish strelka yordamida ifodalanishi ham mumkin.



Elektron siljishlar karrali bog'lar (qo'shbog'lar va uchbog'lar) da ham kuzatiladi. Bunday holatlarda qutblanish kuchliroq bo'ladi, chunki karrali bog'lardagi elektronlar harakatchanroq bo'ladi. Karrali bog'lardagi elektron siljishlar yoysimon strelkalar yordamida ifodalanadi. Masalan,

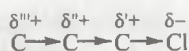


Agar molekulada elektronoakseptor atom yoki guruh (X), yoki elektronodonor atom yoki guruh (Y) bo'lsa bog'larning qutblanishi butun molekulaga ta'sir qiladi.

$\delta+ \quad \text{R} \rightarrow \text{Y}$	$\delta- \quad \text{R} \leftarrow \text{Y}$
- effekt	+ effekt

Elektron effektlarning ikki xil turi mavjud: induktiv effekt yoki induksion ta'sir va mezomer effekt yoki oralatma (rezonans) effekt.

Induktiv effekt. Molekuladagi atomlar zanjiri bo'yicha elektrostatik induksiya hisobiga zaryad o'tkazilishining tajribada kuzatiladigan effekti induktiv effekt deyiladi va *I* harfi bilan belgilanadi. Induktiv effekt tushunchasi J.Lyuis tomonidan taklif qilingan. Induktiv effekt musbat yoki manfiy bo'lishi, ba'zida nolga teng bo'lishi mumkin. Elektronodonor guruhlar ta'sirida musbat, elektronoakseptor o'rinbosarlar ta'sirida manfiy induktiv effekt hosil bo'ladi.



$$(\delta^{'''} < \delta'' < \delta')$$

Elektromanfiyligi yuqori bo'lgan xlor atomi uglerod-xlor bog'idagi elektron juftini o'ziga tortishi natijasida uglerod atomida elektron taqchilligi vujudga keladi. Buning natijasida navbatdagi uglerod – uglerod bog'ida ham elektron silijishi kuzatiladi va h.k. Induktiv effektda elektron juftlari kimyoviy bog'lardagi dastlabki oktet holatida qoladi, faqat joylashuv o'rni nisbatan o'zgaradi.

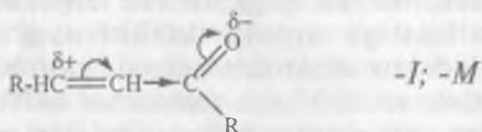
Induktiv effektning kuchi o'rinbosar tabiatiga bog'liq. Masalan, galogenalkanlarda ftoralkanlardan yodalkanlarga tomon manfiy induktiv effekt ortib boradi.

Induktiv effektning o'ziga xos xususiyatlaridan biri uning uglerod zanjirining oddiy bog'lari bo'yicha tez so'nishidir. Buni tegishli birikmalarning xossalari bilan bilish mumkin.

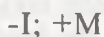
Mezomer effekt. Mezomer effekt tarkibida bir nechta karrali bog'lar va taqsimlanmagan elektron juftlar tutuvchi atomlarga ega bo'lgan molekullalarda kuzatiladi. Mezomer effekt ta'sirida elektron zichligi qayta taqsimlanadi. Biroq, induktiv effektdan farqli ravishda δ -bog'lar orqali emas, asosan π -bog'lar va p -elektronlar vositasida vujudga keladi. Bundan tashqari, mezomer effektda kimyoviy bog'lardagi elektron juftlari qisman qo'shni oktetlarga ko'chishi mumkin. Mezomer effekt ta'siri tutash π -bog'lar va p -elektronlar orqali butun zanjir bo'ylab elektron zichligi lokallashadigan oxirgi atomgacha tarqalishi kuzatiladi.

Kvant kimyo nuqtayi nazaridan elektron zichligining bunday ko'chishi qo'shni atomlarning tegishli orbitallarini o'zaro qoplanishi natijasida sodir bo'ladi. Orbitallarning o'zaro qoplanishi tegishli p -orbitallar parallel bo'lganda va fazoviy yaqin joylashganda amalga oshadi.

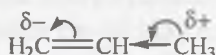
Elektronoakseptor guruhlar manfiy mezomer effektga ega ($-M$). Elektronoakseptor guruhlariga karbonil guruh, nitril guruh, nitro guruh kabilar kiradi.



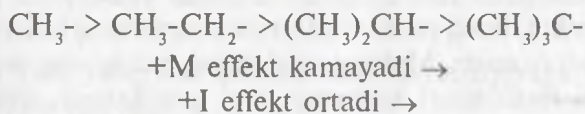
Taqsimlanmagan elektronlar juftiga ega bo'lgan, elektromanfiyligi yuqori bo'lgan atomlar elektronodonor ta'sir ko'rsatadi. Ular manfiy induktiv effekt ($-I$) va musbat mezomer effekt ($+M$) hosil qiladi.



Alkil guruhlar elektronodonor guruhlar bo'lib, musbat induktiv effekt (+I) va musbat mezomer effekt (+M) hosil qiladi.



Qo'shboq'ning π -elektronlari faqat qo'shni uglerod-vodorod bog'larning δ -elektronlari bilan qoplana oladi. Shuning uchun δ, π -bog'lanish effektining kuchi qo'shni uglerod-vodorod bog'larning soniga bog'liq. Bundan kelib chiqadiki, mezomer effekt metil guruhdan tarmoqlangan uglevodorod qoldiqlariga qarab kamayib boradi.


$$\text{H}_3\ddot{\text{C}}\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2 \longleftrightarrow \text{H}_3\ddot{\text{C}}\text{O}^+=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\ddot{\text{C}}\text{H}_2^-$$

$\leftrightarrow$ rezonans belgisi.

Ingoldning mezomeriya haqidagi tasavvurlari 1928–38-yillarda L.Poling tomonidan ishlab chiqilgan *rezonans nazariyasiga* asos bo'lgan. Poling nazariyasiga ko'ra molekulani ikkita elektron formula o'rtasida fluktuatsiyalanadigan va ushbu fluktuatsiyaning rezonans energiyasi hisobiga barqaror bo'lgan ko'rinishda ifodalash mumkin. Hozirgi paytda rezonans nazariyasi (mezomeriya-rezonans konsepsiyasi) tutash elektron sistemali organik birikmalar molekulasida elektron zichligining taqsimlanishini sifat jihatdan tavsiflash usuli tarzida qaraladi. Real molekula elektron zichligi taqsimlangan rezonans strukturalar o'rtasidagi oraliq struktura ko'rinishida tavsiflanadi. Masalan, benzol 5 xil rezonans struktura bilan ifodalanishi mumkin:



5-§. KIMYOVIY BOG'LANISH HAQIDAGI ZAMONAVIY TASAVVURLAR

Mikrozarrachalarning kimyoviy bog' hosil bo'lishidagi ishtiroki atroflicha o'rganilishi natijasida kimyoviy bog' to'g'risidagi tasavvurlar ham rivojlanib bordi. Kimyoviy bog'lanish haqidagi klassik nazariya kvant-mexanik tushunchalar bilan takomillashtirildi. Kvant-mexanik nazariyaga asoslanib moddalardagi atomlar yadrolarini joylashuvini aniqlash mumkin, biroq yadro atrofida elektronlarning holatini taxminan hisoblab topish mumkin. Molekulada elektron zichligining taqsimlanishini aniqlab ayni moddadagi kimyoviy bog' tavsiflanadi. Buning uchun mikrozarrachalar mexanikasi, ya'ni to'liq mexanikasi asosida keltirib chiqarilgan tenglama — Shredinger tenglamasini yetarli aniqlikda yechish kerak. Bu tenglama 1926-yilda avstriyalik fizik E.Shredinger tomonidan taklif etilgan.

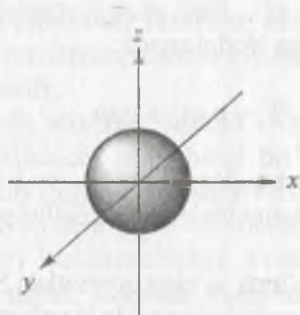
$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0$$

ψ -elektronning to'liq funksiyasi, x, y, z fazoviy koordinatalar bo'yicha funksiya; ψ^2 -fazoning berilgan nuqtasida elektronni bo'lishi ehtimolini ifodalaydi; E -elektronning to'liq energiyasi; U -potensial energiya.

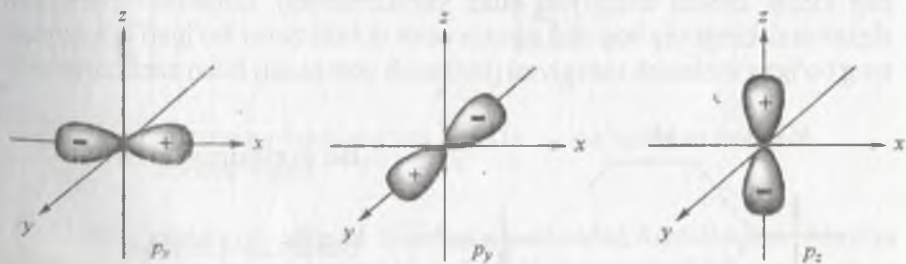
Hozirgi vaqtda Shredinger tenglamasi bitta elektronli sistemalar, masalan, $H_2^+ He^+$ lar uchun to'liq yechilgan. Ko'p elektronli sistemalar uchun esa katta taxmin bilan hal qilingan.

Shredinger tenglamasini yechish natijasida elektron energiyasining qiymati E (xususiy energiya) va to'lqin funksiyasi ψ (shaxsiy funk-siya) ning ifodalari kelib chiqadi. Vodorod atomidagi elektron uchun tenglama yechilganda E ning bir nechta mumkin bo'lgan qiymatlari hosil bo'ladi. E ning har bir qiymatiga ψ va ψ^2 larning ifodalari, bundan kelib chiqib, fazoning elektronni mavjud bo'lish ehtimoli ko'proq bo'lgan sohasi to'g'ri keladi. Shunday qilib, atomda (atom orbitallarda) elektronni har xil holatlari, ya'ni elektron orbitallar haqida tasavvur hosil bo'ladi. Bu orbitallar bizga noorganik kimyo kursidan ma'lum bo'lgan s, p, d, f — orbitallardir. Mazkur orbitallar bir-biridan energiyasi va fazoning elektron bo'lishi ehtimoli bo'lgan qismining tuzilishi bilan farq qiladi.

s -holat yoki s -orbital sharsimon simmetriyaga ega. Sharning radiusi $0,14 \text{ nm}$ ga teng.



p -holat yoki p -orbital silindrsimon simmetriyaga ega. Uch xil p -holat bo'lishi mumkin: p_x, p_y va p_z .



p -orbital ikki qismdan tashkil topgan bo'lib, ularni bog'lovchi (tugun) tekislik bog'lab turadi. Ushbu tekislikda elektronning bo'lishi

ehtimoli nolga teng. Bog'lovchi tekislikda to'liq funksiyasining ishorasi o'zgaradi. Shuning uchun shartli ravishda p-orbital musbat va manfiy qismlarga bo'linadi.

Beshta *d*-holat mavjud bo'lib, ular orbitallarning o'ziga xos shakllari bilan xarakterlanadi.

Shredinger tenglamasi yordamida kimyoviy bog'ni tavsiflash uchun ba'zi bir boshlang'ich tushunchalar kerak bo'ladi. Elektronning kimyoviy bog'da yoki molekulada bo'lishi elektronning molekulyar to'liq funksiyasi — molekulyar orbital (MO) bilan xarakterlanadi. Ushbu molekulyar orbitallar elektronning atom orbitallariga o'xshaydi, lekin bir nechta atomga tegishli bo'ladi. Agar atom orbitali elektronni atom yadrosining kuch maydonida bo'lishini xarakterlasa, molekulyar orbital elektronni bir nechta atomning kuch maydonida bo'lishini ko'rsatadi.

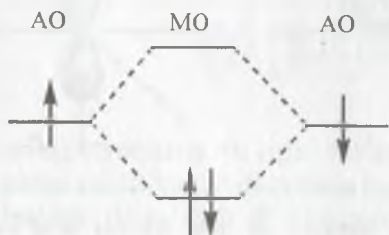
Bundan tashqari molekulyar orbitallar atom orbitallardan olingan funksiya bilan ifodalanadi. Molekulyar orbitallarni hisoblash uchun bir nechta taxminiy ifodalash, masalan, atom orbitallarning chiziqli kombinatsiyasi qo'llaniladi. Ikki atomli molekullar uchun chiziqli kombinatsiya quyidagicha ifodalanadi:

$$\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

ψ_1 va ψ_2 — atom orbitallar, c_1 va c_2 — har bir atom orbitalning molekulyar orbitaldagi hissasini ifodalovchi koeffitsiyentlar (xususiy vektorlar).

Dastlab c_1 va c_2 noma'lum, ψ ning qiymatlari Shredinger tenglamasiga qo'yiladi va minimallashtirish prinsipi asosida tenglama yechiladi. Ikki atomli molekula uchun boshlang'ich holatga nisbatan kichik va katta energiyali ikkita molekulyar orbital kelib chiqadi.

Kimyoviy bog'larda elektronlar bog'lovchi orbitalga joylashadi. Atom orbitali kabi molekulyar orbital ham bog'lovchi molekulyar orbital uchun eng kichik orbital energiyasi bilan xarakterlanadi. Orbitallar energiyasi elektronni kimyoviy bog'dan ajratib olish uchun zarur bo'lgan energiyaga teng bo'lgan ionlanish energiyasi (ionlanish potentsiali) bilan xarakterlanadi.



Bo'shashtiruvchi MO

Boshlang'ich holat

Bog'lovchi MO

Ionlanish energiyasi teskari ishora bilan olingan orbital energiyasiga teng. Kimyoviy bog'ning bog'lovchi molekulyar orbitalidan elektronni ajratib olish tegishli atom orbitalidan ajratib olishdan qiyinroq.

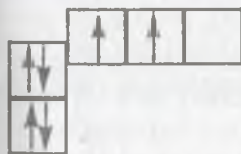
Shredinger tenglamasidan elektronni mavjud bo'lishi ehtimoli 90 % bo'lgan fazo konfiguratsiyasi haqida ma'lumot olish mumkin. Ta'sirlashayotgan atom orbitallarining turiga qarab har xil molekulyar orbitallar hosil bo'ladi. Mumkin bo'lgan molekulyar orbitallardan biri silindrsimon simmetriyaga ega bo'lib, σ -orbital yoki σ -bog' deyiladi. Bunday bog'lar x o'qi bo'yicha ikkita s -orbitalni yoki ikkita p_x -orbitalni o'zaro qoplanishidan hosil bo'ladi. Bo'shashtiruvchi σ -orbital σ^* bilan belgilanadi.

Molekulyar orbitallardan yana biri yassi simmetriyaga ega. Bunday molekulyar orbitallar x o'qi bo'yicha p_y va p_y yoki p_z va p_z orbitallardan hosil bo'lishi mumkin. Mazkur ko'rinishdagi molekulyar orbitallar π -orbitallar yoki π -bog'lar deyiladi. Bo'shashtiruvchi π -orbital π^* bilan belgilanadi.

Bo'shashtiruvchi orbitallarda atomlar orasida bog'lovchi tekislik bo'lganligi uchun elektronlarning ushbu orbitallarda bo'lishi bog' hosil bo'lishiga sabab bo'lmaydi.

Organik birikmalarda atomlar odatda σ -bog'lar bilan bog'lanadi. Agar atomlar orasida ikkinchi bog' hosil bo'lishi mumkin bo'lsa bu bog' π -bog' bo'ladi. Oddiy bog'lar struktura formulalarida bitta chiziqcha bilan, qo'sh bog'lar ikkita va uch bog'lar uchta chiziqcha bilan ifodalanadi.

Yuqoridagi nazariy tushunchalar asosida uglerodning to'rt valentliligini izohlash qiyin. Chunki uglerod atomi tashqi elektron qavatida noekivalent orbitallar, ya'ni bitta ikki elektronli s -orbital va ikkita toq elektronli p -orbital mavjud.



Uglerod atomining boshlang'ich
normal holati



qo'zg'algan holati

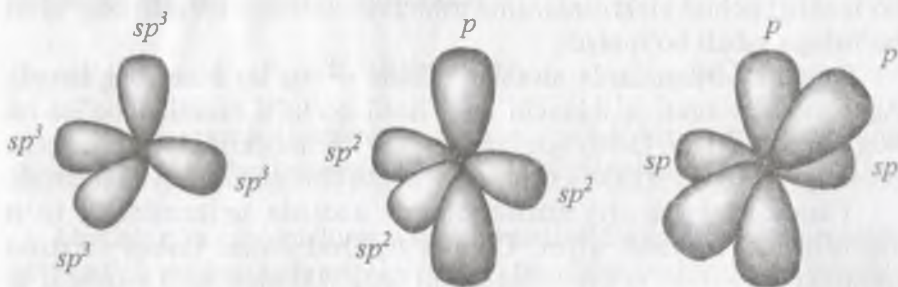
Ushbu holatda *gibridlanish* haqidagi gipotezadan foydalaniladi. Mazkur gipotezaga ko'ra, har xil energiyali va har xil simmetriyali bir nechta atom orbitallardan shuncha bir xil energiyali va bir xil simmetriyali gibrid orbitallar hosil bo'ladi. Gibridlanish faqat kimyoviy bog'lar hosil bo'lishidagina kuzatiladi, odatda qisman to'lgan atom orbitallari gibridlanadi.

Shunday qilib, uglerod atomida bitta s - va uchta p -orbitaldan to'rtta sp^3 orbital hosil bo'ladi. Gibrid orbitallarning simmetriya o'qlari orasidagi burchak $109^{\circ}28'$ ni tashkil qiladi, ya'ni tetraedrik shaklga ega.

Gibridlanishda bitta yoki ikkita p -orbital qatnashishi ham mumkin. Bitta p -orbital gibridlanishda qatnashmasa sp^2 -gibridlangan uchta orbital hosil bo'ladi. Bunda simmetriya o'qlari bitta tekislikda joylashadi, ular orasidagi burchak 120° ni tashkil qiladi (trigonal burchak). Gibridlanmagan p -orbitalning o'qi uchta gibrid orbital tekisligiga perpendikulyar yo'naladi.

Gibridlanishda ikkita p -orbital qatnashmasa sp -gibridlangan ikkita orbital hosil bo'ladi. Gibrid orbitallarning simmetriya o'qlari bitta to'g'ri chiziqli joylashadi (digonal burchak). Gibridlanishda qatnashmagan p -orbitallar o'zaro perpendikulyar holatda bo'ladi.

sp^2 va sp -gibridlanish haqidagi tasavvurlar yordamida qo'shbog'lar va uchbog'larning hosil bo'lishini tushuntirish va ularni tasvirlash mumkin. Gibridlanish haqidagi gipoteza boshqa atomlarga nisbatan ham qo'llanilishi mumkin.



Xulosa qilib aytganda, organik birikmalarda ikki xil turdagi bog'lar mavjud bo'lib, σ -bog'lar asosiy hisoblanadi, π -bog'lar va tutash π -elektronli sistemalar σ -bog'lar asosida hosil bo'ladi. Organik birikmalarda elektronlar qat'iy belgilangan energetik pog'onalarda, ya'ni molekulyar orbitallarda joylashadi.

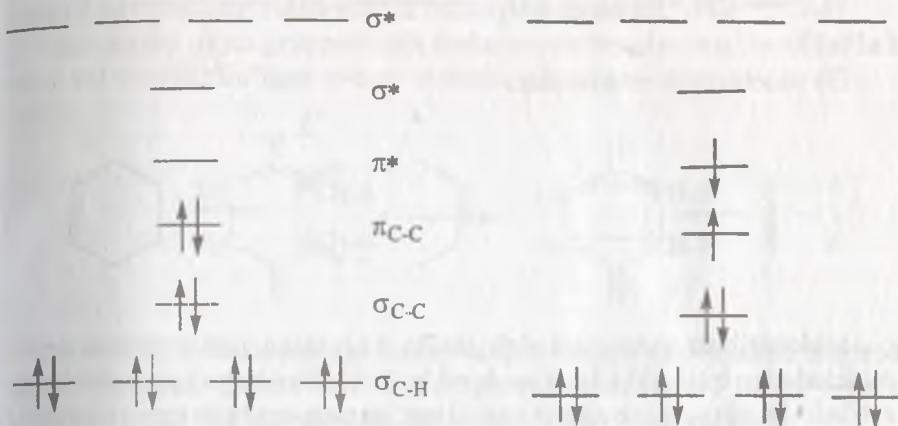


Metan molekulasining qo'zg'alishi.

Agar barcha bog'lovchi molekulyar orbitallar elektronlar bilan to'lgan bo'lsa molekula asosiy holatda hisoblanadi. Bunday holat S_0 bilan

belgilanadi. Energiya yutilganda elektron energetik jihatdan yaqinroq bo'shashtiruvchi orbitalga ko'chishi mumkin. Shunday qilib molekula qo'zg'algan S_1 holatga o'tadi.

Masalan, metan molekulasida to'rtta σ -bog', to'rtta bog'lovchi molekulyar orbital va to'rtta bo'shashtiruvchi molekulyar orbital mavjud. Energiya yutilganda $\sigma \leftrightarrow \sigma^*$ elektron o'tish bo'lishi mumkin.



Etilen molekulasining qo'zg'alishi.

Etilen molekulasida beshta σ -bog' va bitta π -bog' mavjud. π -bog'dan elektronni ajratib olish osonroq, ya'ni π -elektronli sistemalar osonroq qo'zg'aladi.

6-§. ORGANIK REAKSIYALAR VA REAGENTLARNING TURLARI

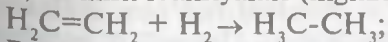
Barcha organik reaksiyalar reaksiyaning qanday amalga oshish yo'nalishi va reaksiya natijasida hosil bo'ladigan mahsulotlar asosida oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari, birikish reaksiyalari, parchalanish reaksiyalari, o'rin olish reaksiyalari, qayta gruppalanish yoki izomerlanish reaksiyalari, siklobirikish reaksiyalari va boshqa reaksiyalarga bo'linadilar.

Organik reaksiyalar kimyoviy o'zgarish yo'nalishi va mexanizmi bo'yicha sinflanadi.

1. Reaksiya yo'nalishi va oxirgi natijasiga ko'ra quyidagicha sinflanadi:

A) bitta elektronni ko'chishi bilan boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari: $D + A \rightarrow D^+ + A^-$

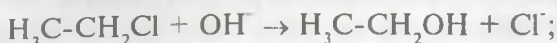
B) birikish reaksiyalari (inglizcha *addition A*):



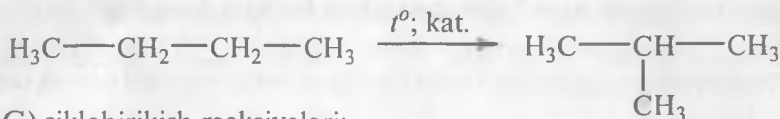
D) parchalanish reaksiyalari (inglizcha *elimination E*):



E) o‘rin olish reaksiyalari (*inglizcha substitution S*):



F) qayta gruppalanish va izomerlanish reaksiyalari:



G) siklobirikish reaksiyalari:

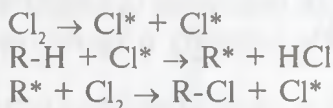


Siklobirikish reaksiyasi deb ikkita va undan ortiq to‘yinmagan molekuladan bitta siklik birikma hosil bo‘lishi bilan boradigan reaksiyaga aytiladi. Bunday reaksiyalarda karrali bog‘larning umumiy soni kamayadi. Reaksiya peritsiklik yoki ko‘p bosqichli bo‘lishi mumkin.

Organik reaksiyalarda, asosan o‘rin olish reaksiyalarida ishtirok etuvchi moddalar substratlar va reagentlarga bo‘linadi. Lekin bu sinflash shartli. Masalan, galogenalkanlar gidrolizlanish reaksiyalarida substrat, aromatik uglevodorodlarni alkillash reaksiyalarida reagent hisoblanadi.

2. Reagentlarning tabiati va kovalent bog‘ning uzilish turiga qarab reaksiyalar gomolitik, geterolitik va perisiklik reaksiyalarga bo‘linadilar.

A) Gomolitik (radikal) reaksiyalar-kovalent bog‘lar uzilishi natijasida radikallar, ya‘ni toq elektronli zarrachalar hosil bo‘ladigan reaksiyalar. Bunday reaksiyalarda yangi kovalent bog‘ ham reagentni, ham substratni radikali hisobiga hosil bo‘ladi. Masalan, alkanlarning xlorlanish reaksiyasi xlor molekulasini atomlarga (radikallarga) parchalanishi bilan boshlanadi.



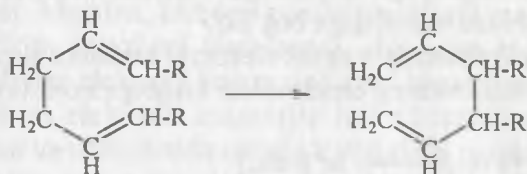
Gomolitik reaksiyalar gaz fazasida yoki qutbsiz erituvchi muhitida, yuqori temperatura yoki yuqori energiyali yorug‘lik ta‘sirida boradi.

B) Geterolitik (ionli) reaksiyalar — kovalent bog‘ning qutblanishi natijasida ion juftlari hosil bo‘lishi bilan boradi. Geterolitik reaksiyalar asosan qutbli erituvchilarda, mo‘tadil temperaturalarda va ayrim holatlarda katalizator ishtirokida boradi.

D) Peritsiklik reaksiyalar – bog‘larning uzilishi va hosil bo‘lishi bir vaqtning o‘zida tutash siklik oraliq holat orqali boradigan reaksiyalar. Bunday reaksiyalarga ayrim siklobirikish reaksiyalari va qayta gruppalanish reaksiyalari, jumladan elektrosiklik reaksiyalar va sigmatrop qayta gruppalanish reaksiyalari kiradi.

Elektrosiklik reaksiyalarda chiziqli tutash π -elektronli sistemaning chetki qismlaridan σ -bog‘ hosil bo‘ladi. Shuningdek, ushbu reaksiyaga teskari jarayon ham elektrosiklik reaksiyalarga kiradi.

Sigmatrop qayta gruppalanish reaksiyasida yangi σ -bog‘ hosil bo‘ladi va avval mavjud bo‘lgan σ -bog‘ uziladi. Masalan:



Geterolitik reaksiyalarda ionlar va qutblangan molekularlar ishtirok etadi. Qarama-qarshi ion va erituvchi molekularlari bilan o‘zaro ta’sirlashuviga bog‘liq ravishda ionlar har xil bo‘lishi mumkin.

Kovalent bog‘ning qutblanishi natijasida kontakt (zich) ion jufti hosil bo‘ladi: $X + Y \leftrightarrow X^+ Y^-$.

Geterolitik reaksiyalar reagentning tabiatiga ko‘ra *nukleofil* va *elektrofil* reaksiyalarga bo‘linadi.

Nukleofil reaksiyalarda yangi bog‘ reagent (nukleofil) ning elektron jufti hisobiga hosil bo‘ladi.



Nukleofil reagentlar o‘rin olish reaksiyalariga kirishadi. Nukleofil o‘rin olish reaksiyalari geterolitik reaksiyalar bo‘lib, reaksiyaga kirishuvchi guruh *nukleofil reagent* sifatida ishtirok etadi. Bog‘lovchi elektron jufti bilan birga chiqib ketuvchi guruh *nukleofug* deyiladi. Yuqoridagi reaksiyada gidroksil-ion nukleofil, bromid-ion esa nukleofug hisoblanadi.

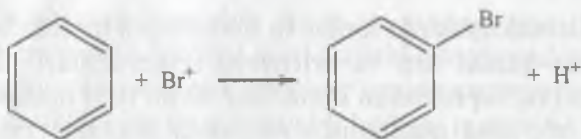
Nukleofil zarracha deb manfiy zaryadli ionlar (anionlar) va taqsimlanmagan elektron juftiga ega bo‘lgan neytral zarrachalarga aytiladi. Misol uchun NH_3 , RNH_2 , RR^1NH , RR^1R^2N , H_2O , ROH , ROR , H_2S , RSH , RSR kabi birikmalar neytral nukleofil zarrachalar hisoblanadi.

Nukleofil reagentlar nukleofil atomning turiga qarab quyidagicha sinflanishi mumkin:

H-nukleofillar, C-nukleofillar, N-nukleofillar, O-nukleofillar, S-nukleofillar, P-nukleofillar.

Kislota-asos nazariyasiga muvofiq barcha asoslar nukleofil reagentlar bo'lishi kerak. Aksariyat holatlarda bu to'g'ri keladi. Lekin birikmaning asos xossalari uning protonga moyilligini bildiradi, nukleofillik esa kengroq tushuncha bo'lib, reagentning reaksiya qobiliyatini ko'rsatadi. Masalan, sp^3 -gibridlangan uglerod atomida boradigan nukleofil o'rin olish reaksiyasida nukleofil reagent musbat qutblangan uglerod atomiga moyilligini namoyon qiladi. Shunday qilib, kuchsiz asos ham kuchli nukleofil xossasiga ega bo'lishi mumkin. Bu ko'p jihatdan nukleofil reagentning va reaksiyaga kirishuvchi birikma-substratning elektron sistemasini qutblanuvchanligiga bog'liq.

Elektrofil reaksiyalarda reagent elektrofil zarracha hisoblanadi, yangi kimyoviy bog' substratning elektronlari hisobiga hosil bo'ladi.



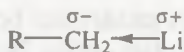
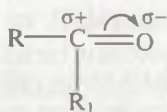
Elektrofil reagentlar deb kationlar va tarkibida to'lmagan orbitallarga va elektronoakseptor xossalarga ega bo'lgan molekullarga aytiladi. H^+ (H-elektrofillar), galogenlar, Lyuis kislotalari, karbokationlar (C-elektrofillar), nitrozoniyl va nitroniyl kationlari, diazoniyl tuzlari (N-elektrofillar), peroksidlar (O-elektrofillar) kabi zarrachalar va birikmalar elektrofil reagentlarga misol bo'ladi.

Amalda elektronoakseptor zarracha (masalan, galogenlar, borftorid kabi) bilan bog'langan har qanday atom elektrofil bo'lishi mumkin.

Umuman olganda, elektrofillik reagentning substratga nisbatan nisbiy reaksiya qobiliyatini ko'rsatadi.

Elektrofil o'rin olish reaksiyasi ham geterolitik reaksiya bo'lib, reaksiyaga kirishuvchi guruh elektrofil sifatida qatnashadi. Bog'lovchi elektron jufti bilan birga chiqib ketmaydigan guruh *elektrofug* deyiladi. Yuqoridagi reaksiyada bromid-kation elektrofil, vodorod ionlari esa elektrofug hisoblanadi.

Qutblangan molekullarda va kimyoviy bog'larda ham nukleofil, ham elektrofil reaksiya markaz bo'lishi mumkin. Masalan, karbonil birikmlarda uglerod atomi elektrofil markaz, kislorod atomi nukleofil markaz hisoblanadi. Litiyorganik birikmada esa uglerod atomi nukleofil markaz, litiy atomi esa elektrofil markaz bo'ladi.



Nukleofil va elektrofil markazlarning nisbiy reaksiya qobiliyati umuman molekulaning nukleofiligi yoki elektrofilligini belgilaydi. Shunday qilib, karbonil birikma elektrofil reagent, litiyorganik birikma esa nukleofil reagent hisoblanadi.

Geterolitik reaksiyaning ketishi uchun ham nukleofil, ham elektrofil reagent zarur. Bu noorganik kimyodagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga o'xshab ketadi. Masalan, karbonil guruhga nukleofil reagentning birikishi nukleofil birikish reaksiyasi hisoblanadi, shu bilan birgalikda nukleofil reagentga nisbatan elektrofil hujum reaksiyasi ham hisoblanadi.

Nukleofil va elektrofil reagentlar har xil qutblanuvchanligi bilan xarakterlanadi va sifat jihatda qattiq va yumshoq reagentlarga bo'linishi mumkin. *Qattiq reagentlar* deb past qutblanuvchanlikka ega bo'lgan donor yoki akseptor markaz tutuvchi Lyuis kislotalari va asoslariga aytiladi. Masalan, H_2O , OH^- , ROH , RO^- , F^- , NH_3 , H^+ , Li^+ , AlCl_3 , BF_3 shular jumlasidandir.

Yumshoq reagentlar deb yuqori qutblanuvchanlikka ega bo'lgan donor yoki akseptor markaz tutuvchi Lyuis kislotalari va asoslariga aytiladi. Masalan, R_2S , RSH , RS^- , I^- , R^- , Cu^+ , Ag^+ , Hg^{2+} shular jumlasidandir.

Oraliq xossalarni namoyon qiluvchi reagentlar ham mavjud. Masalan, Cl^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, R^+ .

7-§. KISLOTALAR VA ASOSLAR NAZARIYASI

1887-yilda elektrolitik dissotsiyanish nazariyasi (S.Arrenius) ishlab chiqilgandan keyin kislotalar va asoslarning ion nazariyasi paydo bo'lgan. Ion nazariyasiga ko'ra kislotalar dissotsiyalanganda vodorod ionlarini hosil qiluvchi birikmalar, asoslar esa gidroksil ionlari hosil qiluvchi birikmalardir. Ion nazariyasi suvli eritmalar uchun edi. 1923-yilda Brensted va Louri bir-biridan mustaqil ravishda suvsiz eritmalar va organik moddalar uchun *protolitik nazariyani* taklif qildilar. Ushbu nazariyaga muvofiq, kislotalar deb proton ajratib chiqaruvchi moddalarga, asoslar deb protonni biriktiruvchi moddalarga aytiladi.



Kislota

asos

asos

kislota

Brensted-Louri nazariyasi bo'yicha kislotalilik va asoslik xossalari protonning ko'chirilishi bilan bog'liq. Protonni biriktirish uchun asos taqismlanmagan elektron juftiga ega bo'lishi kerak. Proton asosga bog'lanadi, lekin kislota qoldig'i elektron juftini saqlab qoladi. Kislota qoldig'i ham proton biriktirishi mumkin, ya'ni asos hisoblanadi. Proton biriktirgan asos ham o'z navbatida proton ajratib chiqarishi mumkin, ya'ni u ham kislota sifatida qaralishi mumkin.

Brensted-Louri nazariyasiga ko'ra, kislotalaning kuchi erituvchiga bog'liq. Chunki erituvchilarning o'zi Brensted bo'yicha kislota yoki asos bo'lishi mumkin. Kislotalilik kislota konstantasi bilan xarakterlanadi. Kislota konstantasi quyidagi tenglama bo'yicha hisoblanadi:

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$$

Masalan, sirka kislotali suvda eritilganda quyidagi jarayon sodir bo'ladi:



Sirka kislotalasining kislota konstantasi quyidagicha aniqlanadi:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1,79 \cdot 10^{-5}$$

K_a qiymati juda kichik bo'lganligi uchun hisoblash ishlarida uning manfiy ishora bilan olingan logarifm qiymatidan foydalaniladi.

$$pK_a = -\lg K_a$$

$$pK_a(CH_3COOH) = -\lg 1,79 \cdot 10^{-5} = 4,76$$

pK_a qiymati qancha kichik bo'lsa kislota shunchalik kuchli bo'ladi.

Aksariyat organik moddalar tarkibida vodorod atomlari bo'lganligi uchun ular Brensted bo'yicha kislota bo'lishi mumkin. Ajralib chiqishi mumkin bo'lgan vodorod atomi qaysi atom bilan bog'langanligiga qarab kislotalar quyidagi guruhlariga bo'linadi:

S-H-kislotalar (masalan, tiopirtlar, gidrosulfidlar);

O-H-kislotalar (masalan, karbon kislotalar, spirtlar);

N-H-kislotalar (aminlar, amidlar);

C-H-kislotalar (masalan, to'yinmagan uglevodorodlar, arenlar).

J. Lyuis kislota-asos tushunchasini yanada kengaytirdi. Lyuis nazariyasiga ko'ra moddalarning kislota yoki asosligi ularni kimyoviy bog' hosil bo'lishida elektron juftini qabul qilishi yoki berishiga qarab aniqlanadi. Elektron juftini qabul qiluvchi zarrachalar kislotalar, beruvchilari esa asoslar hisoblanadi. Bunga bor floridni ammiak bilan o'zaro ta'sirini misol qilish mumkin:



Vakant orbitalga ega bo'lgan noorganik va organik kationlar yoki neytral molekullar, masalan, H^+ , Na^+ , BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 Lyuis kislotalari bo'lishi mumkin. Vodorod ionining hajmi juda kichik bo'lganligi uchun uning ishtirokidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari tez boradi. Lyuis kislotalar reaksiyalarda elektrofil reagent sifatida qatnashadi.

Anionlar va taqsimlanmagan elektron jufti tutuvchi neytral zarrachalar Lyuis bo'yicha asoslar hisoblanadi. Lyuis kislotalariga spirtlar, oddiy efirlar, aminlar, tiollar va karrali bog' tutuvchi birikmalar kiradi. Lyuis asoslari reaksiyalarda nukleofil reagent sifatida ishtirok etadi.

BIRINCHI QISM

OCHIQ ZANJIRLI UGLEVODORODLAR

Uglevodorodlar eng sodda organik birikmalar bo'lib, faqat uglerod va vodorod atomlaridan tarkib topadi. Uglevodorodlar uglerod atomlarining soni, oddiy, qo'shbog', uchbog' kabi bog'larning mavjudligi va uglerod atomlarining izchil zanjir yoki halqa hosil qilib birikishi bilan bir-biridan farq qiladi. Barcha uglevodorodlar molekulasidagi uglerod va vodorod atomlarining o'zaro nisbati, hamda molekuladagi kimyoviy bog'ning tabiatiga ko'ra quyidagi guruhlarga sinflanadilar:

1. To'yingan uglevodorodlar – alkanlar, sikloalkanlarga bo'linadilar;
2. To'yinmagan uglevodorodlar – etilen qatori uglevodorodlari, asetilen qatori uglevodorodlari, diyen qatori uglevodorodlari, hamda aromatik uglevodorodlarga bo'linadilar.

1-BOB. ALKANLAR

NOMLANISHI VA IZOMERIYASI

Ochiq zanjirli, uglerodlar orasida oddiy kovalent bog'lar tutuvchi uglevodorodlar *to'yingan uglevodorodlar* yoki *parafinlar*, IYUPAK nomenklaturasi bo'yicha *alkanlar* deb ataladi.

Eng sodda alkan metan – CH_4 hisoblanadi. Boshqa alkanlarni metan molekulasiga bitta yoki undan ortiq metilen – CH_2 - guruhlarini qo'shib borish bilan hosil bo'lgan deb qarash mumkin. Ochiq zanjirli alkanlarning umumiy formulasi $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ shaklda ifodalanadi.

Agar normal alkanlarni bittadan – CH_2 - ga ortib borish tartibida joylashtirib chiqilsa gomologik qator hosil bo'ladi. Alkanlarning nomlari yunoncha va lotincha sanoq sonlari bilan nomlanadi.

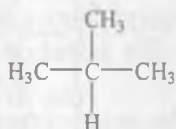
CH_4 – metan
 C_2H_6 – etan
 C_3H_8 – propan
 C_4H_{10} – butan
 C_5H_{12} – pentan

C_6H_{14} – geksan
 C_7H_{16} – geptan
 C_8H_{18} – oktan
 C_9H_{20} – nonan
 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ – dekan va h.k.

Ushbu qator alkanlarning gomologik, yoki analogik qatori deb yuritiladi. Butandan boshlab alkanlarda *izomeriya* kuzatiladi. Izomerlar deb bir xil molekulyar formulaga ega bo'lgan, lekin atomlarning bog'lanish tartibi yoki atomlarning fazoda joylashuvi bilan farq qiladigan birikmalarga aytiladi. Masalan,



Butan



Izobutan (2-metilpropan)

Atomlarni molekulada joylashuv ketma-ketligi bilan farq qiladigan izomerlar *struktura izomerlar* deyiladi.

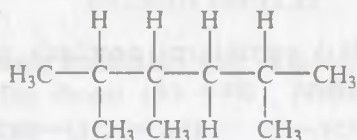
Uglerod atomlarining sonini ortib borishi bilan alkanlarning struktura izomerlari soni ham keskin ortadi. Masalan: pentan – 3 ta izomer, gep-tan – 9 ta, oktan – 18 ta, dekan $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ – 76 ta, dodekan $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ – 385 ta, eykozan $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ – 366319 ta, gektan $\text{C}_{100}\text{H}_{202} \sim 5,921 \cdot 10^{40}$ ta izomerga ega.

Alkanlarning izomerlari soni stereoizomerlar hisobiga yana ortadi. Stereoizomerlar deb atomlarning, yoki atomlar guruhining fazoviy joylashuvi bilan farq qiladigan izomerlarga aytiladi. Geptandan boshlab xiral molekularlar hosil bo'lishi mumkin. Xiral molekularlar deb o'zining oynadagi aksiga to'g'ri kelmaydigan molekularlarga aytiladi. Xiral molekularlar ikkita enantiomer hosil qiladi. Masalan, geptanning 9 ta izomeridan 2 tasi xiral hisoblanadi.

IYUPAK nomenklaturasi bo'yicha tarmoqlangan alkanlar quyidagi qoidalar bo'yicha nomlanadi:

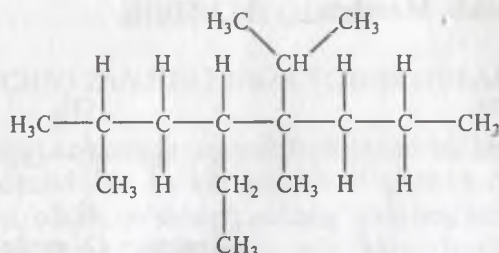
1) Eng uzun tarmoqlanmagan zanjir tanlanadi, uning nomi asos (o'zak) bo'lib xizmat qiladi.

2) Tarmoqlar o'rinbosar sifatida nomlanadi, bunda tarmoqlanmagan zanjirdagi uglerod atomlari eng kichik lokant prinsipida raqamlanadi.



2,3,5-trimetilgeksan

Agar alkanning molekulasida uglerod atomlarining soni va tarmoqlanish darajasi bilan farq qiladigan bir nechta o'rinbosarlar bo'lsa alkanni nomlashda o'rinbosarlar alifbo tartibida keltiriladi.



5-izopropil-2,5-dimetil-4-etiloktan.

Biror uglerod atomi bevosita nechta boshqa uglerod atomlari bilan bog'langanligiga ko'ra birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi uglerod atomlar deb yuritiladi.

Alkan molekulasidan bitta vodorod atomi ajratib chiqarilsa alkil qoldig'i hosil bo'ladi. Bu qoldiq odatda *alkil guruh*, ba'zan *alkil radikal* deyiladi. Lekin radikal deb nomlash unchalik to'g'ri emas. Alkil qoldiqlarining nomi tegishli alkan nomidagi *-an* suffiksi *-il* suffiksiga almashtirish bilan yasiladi.



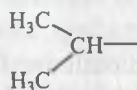
metil



etil



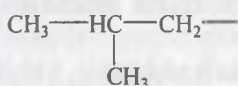
propil



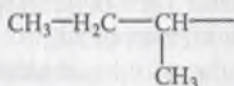
Izopropil



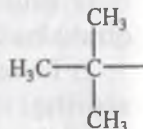
butil



izobutil

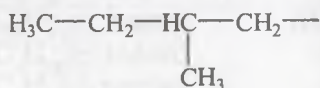


Ikkilamchi butil

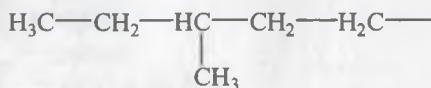


Uchlamchi butil

Tarmoqlangan alkil guruhlarini nomlash uchun asosiy zanjir raqamlanishi ham mumkin.



2-metilbutil



3-metilpentil

Alkan molekulasidan vodorod atomi uch xil yo'l bilan ajratilishi mumkin:

1) uglerod-vodorod bog'ning gomolitik parchalanishi natijasida juftlashmagan elektronga ega bo'lgan zarracha — erkin alkil radikali hosil bo'ladi.

2) uglerod-vodorod bog'ining geterolitik parchalanishi natijasida alkil-kation yoki karbokation hosil bo'lishi mumkin, vodorod esa gidrid-ion shaklida ajralib chiqadi.

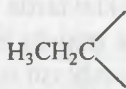
3) uglerod-vodorod bog'ining geterolitik parchalanishidan alkil- anion yoki karbanion hosil bo'lishi mumkin, vodorod esa proton shaklida ajralib chiqadi.

Alkilkationlar juda kuchli elektrofil zarrachalar, alkilanionlar juda kuchli nukleofil zarrachalar hisoblanadi.

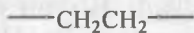
Alkan molekulasidan shartli ravshida ikkita vodorod ajratib olinsa ikki valentli qoldiqlar hosil bo'ladi. Ularning nomi tegishli radikal nomiga -en yoki -iden (agar ikkala erkin bog' bitta uglerod atomiga tegishli bo'lsa) qo'shimchasi qo'shish bilan yasaladi.



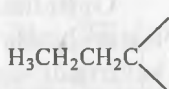
metilen



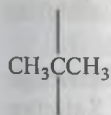
etiliden



etilen



propiliden



izopropiliden



1,3-propilen



1,2-propilen

Shartli ravishda ikki valetli qoldiqlarga reaksiyalarda hosil bo'ladigan faol zarrachalar — biradikallar ham kiradi. Agar ikkala toq elektron bitta uglerod atomiga tegishli bo'lsa bunday biradikallar *karbenlar* deyiladi.



Karben, metilen



Metilkarben, etiliden

OLINISH USULLARI

Alkanlarning asosiy manbalari neft va tabiiy gaz hisoblanadi. Tabiiy gaz asosan metandan iborat (90—99%). Neftni qayta ishlab alkanlar aralashmasi olinadi.

Benzin fraksiyasini fraksion haydash yo'li bilan alohida alkanlar olish mumkin.

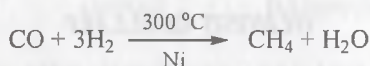
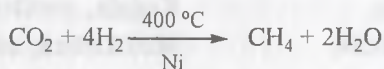
Neft haydalib bir necha fraksiyalar bo'linadi: 1) benzin fraksiyasi — qaynash temperaturasi 40...180°C, uglerod atomlari C_6 dan C_{10} gacha bo'lgan alkanlar aralashmasi; 2) kerosin fraksiyasi — qaynash temperaturasi 180...230°C, uglerod atomlari C_{10} dan C_{12} gacha bo'lgan alkanlar aralashmasi, 3) dizel yoqilg'isi — qaynash temperaturasi 230...305°C, uglerod atomlari C_{13} dan C_{17} gacha bo'lgan alkanlar aralashmasi. Qolgan qismidan, ya'ni mazutdan pasaytirilgan bosim ostida yoki suv bug'i yordamidan solyar moyi (C_{18} - C_{25}), surkov moylari (C_{28} - C_{38}), vazelin, qattiq parafin olinadi.

Neftni haydashdagi yuqori fraksiyalarini kreking qilib yuqori sifatli benzin olinadi. Bundan tashqari, alkanlar bilan birgalikda kimyo sanoati uchun muhim xomashyo hisoblanadigan eten, propen va butenlar kabi alkenlar ham hosil bo'ladi.

Toshko'mir yoki qo'ng'ir ko'mir 450 — 470°C da molibden, volfram, nikel oksidlari va sulfidlari ishtirokida gidridlansa, ya'ni vodorod bilan boyitilsa, har xil alkanlar va sikloalkanlar aralashmasi hosil bo'ladi. Mazkur uglevodorodlar motor yoqilg'ilari sifatida ishlatiladi.

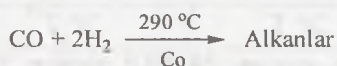
Gidridlash jarayoni maxsus uskunalar — avtoklavlarda 30 MPa gacha bosim ostida o'tkaziladi. Ko'mir va katalizator mayda kukun holatiga keltiriladi va organik erituvchilarda (neftni qayta ishlash mahsulotlarida) suspenziyaga aylantiriladi. Aralashma qizdiriladi va vodorod yuboriladi (F.Bergius, 1925). Bu jarayon *ko'mirni suyultirishi metodi* ham deyiladi. Reaksiya natijasida motor yoqilg'isi sifatida ishlatiladigan har xil alkanlar va sikloalkanlar aralashmasi hosil bo'ladi.

CO_2 va CO ni Ni ishtirokida vodorod bilan qaytarilsa odatda metan hosil bo'ladi. Ushbu reaksiya 1902-yilda fransiyalik olimlar P.Sabatye va I.Sanderan tomonidan ishlab chiqilgan. **(Pol Sabatye (1854 — 1941) — fransuz kimyogari, M.Bertloning shogirdi. Asosiy ishlari termokimyo va katalizga bag'ishlangan. 1912-yilda «Organik birikmalarni mayda dispersli metallar ishtirokida gidrogenlash metodi» uchun V.Grinyar bilan birgalikda Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan.**



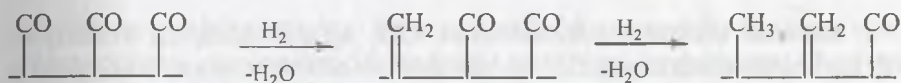
Is gazini katalitik gidridlash reaksiyasi ishlatiladigan katalizator va temperaturaga bog'liq ravishda turlicha borishi mumkin: Co yoki Fe tutuvchi katalizator ishtirokida 180°—300°C da is gazi H_2 bilan ta'sirlashib

asosan tarmoqlanmagan va kichik molekulyar massali alkanlar hosil qiladi. Ushbu jarayonni 1913–1926-yillarda F.Fisher va X.Tropsh ishlab chiqqan.



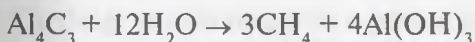
Keyinchalik 1936–1941-yillarda mazkur usul F.Fisher va X.Pixler tomonidan takomillashtirilgan. Katalizator, reaksiya temperaturasi va bosim o'zgartirilgan.

Hozirgi vaqtda Fisher – Tropsh metodi bilan ham motor yoqilg'ilari, ham alohida uglevodorodlar – alkanlar, sikloalkanlar, arenlar olinishi yo'lga qo'yilgan. Reaksiya mexanizmi murakkab bo'lib, reaksiya katalizator sirtiga CO ning yutilishi bilan boshlanadi. Buning natijasida kobaltning karbonil birikmalari hosil bo'ladi. Vodorod sorbsiyalangan uglerod oksidiga birikib katalizator sirtiga bog'langan karben ($:\text{CH}_2$) va metil radikalini hosil qiladi. Karben CO - CH_3 bog'i bo'yicha birikishi mumkin, natijada uglerod zanjiri uzayib boradi.



Yonaki moddalar sifatida spirtlar, aldegidlar kabi kislorodli organik birikmalar hosil bo'ladi.

Metall – uglerod bog'i tutuvchi birikmalar suv bilan oson ta'sirlashib uglevodorodlar hosil qiladi. Masalan:



CaC_2 , SrC_2 va BaC_2 suv bilan ta'sirlashib atsetilen hosil qilsa, Fe_3C va Ni_3C larning kislotalar bilan ta'sirlashishi natijasida uglevodorodlar aralashmasi hosil bo'ladi.

Galogenalkanlar natriy bilan, yanada osonroq kaliy bilan reaksiyaga kirishib simmetrik uglevodorodlar hosil qiladi. Mazkur reaksiya birinchi marta 1855-yilda A.Vyurs tomonidan o'rganilgan. Shuniing uchun Vyurs reaksiyasi ham deyiladi.

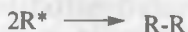


Karbon kislotalar tuzlarining eritmalari elektroliz qilinganda anodda CO_2 ajralib chiqadi va alkanlar hosil bo'ladi. Ushbu reaksiyani birinchi marta A.Kolbe 1849-yilda o'rgangan.

Bu reaksiyada karbon kislotaning anionidan anodda elektron ajraladi va erkin radikalga aylanadi. Radikal o'z navbatida CO_2 ga va alkil radikalga parchalanadi.



Alkil radikallari anodning sirtida dimerlanadi:



Karbon kislotalarning suvsiz tuzlari ishqorlar bilan qizdirilsa ($250-300^\circ\text{C}$) parchalanish sodir bo'ladi va alkan ajralib chiqadi.



Karbon kislota molekulasidan CO_2 ajralib chiqishi reaksiyasi dekarboksillanish deyiladi. Ushbu reaksiya odatda metan, etan olishda qo'llaniladi.

Alkenlar va boshqa to'yinmagan uglevodorodlarni, galogenalkanlarni, karbonil birikmalarni vodorod bilan qaytarilganda ham alkanlar hosil bo'ladi. Mazkur reaksiyalar tegishli mavzularda ko'rib chiqiladi.

FIZIK XOSSALARI VA TUZILISHI

To'yingan uglevodorodlar suvdan biroz yengil moddalardir. Alkanlar odatdagi sharoitda rangsiz gazsimon yoki suyuq, yuqori molekullari alkanlar esa qattiq birikmalardir. Ko'plab suyuq alkanlar o'ziga xos «benzin» hidiga ega ekanligi bilan xarakterlanadilar.

2-jadvalda ayrim alkanlarning fizik xossalariga doir ma'lumotlar keltirilgan. Jadval ma'lumotlaridan ko'rinib turibdiki, tarmoqlangan alkanlar normal izomerlarga nisbatan pastroq qaynash temperaturasiga ega. Kuchli tarmoqlangan, ayniqsa sharsimon tuzilishga ega bo'lgan alkanlar esa nisbatan yuqori suyuqlanish temperaturasiga ega bo'ladi.

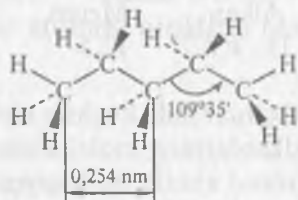
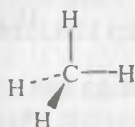
Ayrim alkanlarning fizik xossalari

Alkan	$T_c^{\circ}\text{C}$	$T_k^{\circ}\text{C}$	d_4^{20}
CH_4	-182,5	-161,6	0,436 (-170°C)
C_2H_6	-183,3	-88,6	0,561 (-100°C)
C_3H_8	-187,7	-42,1	0,501 (bos. ost.)
$n - \text{C}_4\text{H}_{10}$	-138,4	-0,5	0,573 (-25°C)
$i - \text{C}_4\text{H}_{10}$	-159,6	-11,7	0,551 (-25°C)
$n - \text{C}_5\text{H}_{12}$	-129,7	36,1	0,626
$i - \text{C}_5\text{H}_{12}$	-159,9	27,8	0,620
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	-16,6	9,5	0,591 (bosim ost.)
$n - \text{C}_6\text{H}_{14}$	-94,0	68,7	0,660
$n - \text{C}_8\text{H}_{18}$	-56,8	125,7	0,702
$n - \text{C}_{10}\text{H}_{22}$	-29,7	174,0	0,730

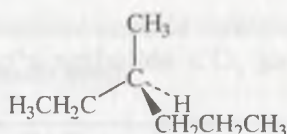
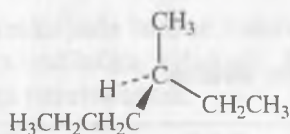
Metan molekulasining fazoviy tuzilishi tetraedrik shaklga ega. Tetraedrning cho'qqilarida vodorod atomlari joylashgan. Bog'lar orasidagi burchaklar $109^{\circ}28'$ ga teng. Uglerod atomlari ko'proq bo'lgan normal alkanlarning molekulari zigzagsimon tuzilishga ega, bunda uglerod atomlari biroz chetlanish bilan bitta tekislikda joylashadi.

C – C bog'ining uzunligi 0,154 nm, C – H bog'ining uzunligi 0,109 nm.

Quyidagi rasmda metan va n -pentan molekularining konfiguratsiyasi ko'rsatilgan. Konfiguratsiya deb ma'lum strukturali molekula atomlarining bitta yoki bir nechta oddiy bog'lar atrofida aylanishlardan so'ng yuzaga keladigan farqlarni hisobga olmagan holatdagi fazoviy joylashuviga aytiladi.

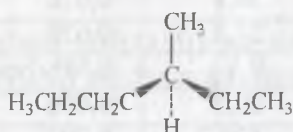


Alkanlar xiral bo'lishi mumkin. Masalan, 3-metilgeksan 4 xil o'rinbosar tutuvchi asimmetrik uglerod atomiga ega.

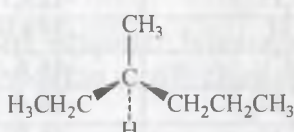


Enantiomerlar (ko'zgu izomerlari)

Ushbu birikma uglerod-vodorod bog'i bo'yicha ko'rilsa quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:



S-3-metilgeksan



R-3-metilgeksan

Metan molekulasining to'rtta bir xil uglerod-vodorod bog'laridan iborat tetraedrik tuzilishni aniqlash natijasida uglerod atomining sp^3 -gibridlanishi haqidagi gipoteza (faraz) vujudga kelgan. To'rtta uglerod-vodorod bog'i σ -bog'lar bo'lib, uglerod atomining sp^3 -gibridlangan orbitallari to'rtta vodorod atomining $1s$ -orbitallari bilan qoplanishidan hosil bo'ladi.

Bir nechta uglerod atomi tutuvchi alkanlarda uglerod-uglerod σ -bog'lari ham mavjud. Uglerod-uglerod va uglerod-vodorod bog'larning o'zaro ta'siri minimal bo'lib, valent elektronlar ma'lum bog'larda lokallashgan. Lekin σ -bog'lar sonining ortishi alkaning xossalariga baribir ta'sir ko'rsatadi. Elektron sistema xossalarining eng ahamiyatli jihatlaridan biri ionlanish energiyasidir. σ -bog'lar sonining ortishi alkanlarning elektronodonor xossasini kuchaytiradi (ionlanish energiyasi kamayadi).

Alkan	Metan	Etan	Butan	Geksan
IE, eV	12,5	11,6	10,5	10,3

Alkanlar juda kuchsiz elektronodonor xossalariga ega.

Alkanlarning molekulasida faqat σ -bog'lar mavjud, shuning uchun elektronni ajratib olish qiyin. Molekulaning qo'zg'alishi uchun ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ elektron o'tish) katta energiya talab qilinadi. Alkanlar faqat vakuum-UB sohada nur yutadi (125–140 nm), shuning uchun suyuq alkanlar har xil moddalarning yutilish yoki chiqarish elektron spektrlarini olishda qulay erituvchilar hisoblanadi.

Tebranish spektrlarida (yutilishning IQ spektri va kombinatsiya yoyilish spektrlari) alkanlar $2800\text{--}2960\text{ cm}^{-1}$ ($3,75 \rightarrow 3,38\text{ }\mu$) (C-H bog'larning valent tebranishlari) va $1360\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$ ($7,35\text{--}6,75\text{ }\mu$) (CH_2 va CH_3 guruhlardagi deformatsion tebranishlar) sohalarda nur yutadi.

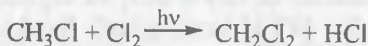
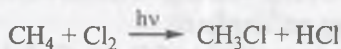
KIMYOViy XOSSALARI

Alkanlar odatdagi sharoitda nisbatan inert moddalar hisoblanadi, odatdagi sharoitda kislotalar va ishqorlar, oksidlovchilar bilan ta'sirlashmaydi. Shundan ularning dastlabki nomi «parafinlar» (lotincha parum — kam, affinis — moyil holatda bo'luvchi) kelib chiqqan. Lekin ma'lum sharoitlarda alkanlar inertligini yo'qotadi. Erkin radikallar bilan reaksiyalar, yuqori temperatura va katalizator ishtirokidagi o'zgarishlar oson amalga oshadi.

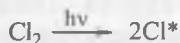
Alkanlarning erkin radikallar bilan reaksiyalari. Alkanlar faol erkin radikallar bilan o'zaro ta'sirlashib, o'z vodorodlarini erkin radikallarga almashtiradilar. Bu asosan fotokimyoviy, katalitik yoki termik yo'l bilan amalga oshirilishi mumkin.

Alkanlar fluor bilan juda shiddatli, xlor bilan yoritib turilganda, brom bilan esa faqat yoritib va qizdirib turilganda reaksiyaga kirishadilar. Yod bilan alkanlar to'g'ridan-to'g'ri ta'sirlashmaydi.

Alkanlar xlor bilan odatdagi temperaturada va qorong'ida ta'sirlashmaydi. Quyosh nuri ishtirokida shiddatli, ba'zan portlash bilan tugaydigan reaksiya boshlanadi. Bunday reaksiya natijasida metandan xlormetanlar aralashmasi hosil bo'ladi.



Nur ta'sirida xlor molekulasini faollashadi va xlor radikallariga parchalanadi. Xlor atomlarining elektronga moyilligi yuqori va ular alkan molekulasidan vodorod atomini tortib olishga qodir. Buning natijasida alkil — radikal hosil bo'ladi. Alkil — radikal o'z navbatida xlor molekulasini bilan ta'sirlashib bitta xlor atomini biqiktirib oladi va xlor radikalini hosil qiladi.



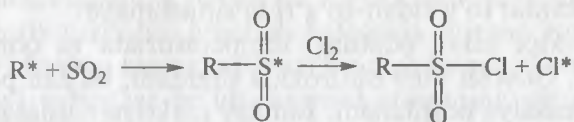
Reaksiyaning har bir bosqichida erkin radikal vujudga kelib, bu radikal reaksiyaning davom etishini ta'minlaydi. Bunday reaksiyalar *zanjir*

reaksiyalar deyiladi. Reaksiya boshlangandan keyin zanjir jarayon vujudga keladi va bu jarayon barcha faol erkin radikallar yo'qolgandan keyin to'xtaydi. Zanjirlar erkin radikallarni rekombinatsiyasi (dimerizatsiyasi) natijasida «uziladi» ($R^* + Cl^* \rightarrow R - Cl$, $R^* + R^* \rightarrow R - R$).

Bunday xlorlash reaksiyalari etan, propan, butan va boshqa alkanlar bilan ham sodir bo'ladi. Reaksiya natijasida izomer xlorokanlarning aralashmasi hosil bo'ladi.

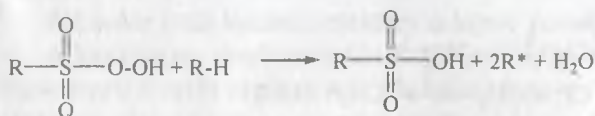
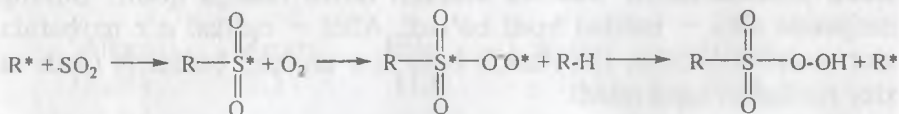
Shuni ta'kidlash kerakki, alkanlarining galogenlanish reaksiyalarida faolligi *n*-alkan zanjiridagi uglerod atomlarining sonini ortishi bilan kuchayadi.

Alkanlar SO_2 va Cl_2 bilan UB — nur ta'sirida reaksiyaga kirishadi, bunda alkansulfokislotalarning xlorangidridlari RSO_2Cl hosil bo'ladi. UB — nurlar ta'sirida xlor atomlari va erkin alkil-radikallar hosil bo'ladi. Alkil-radikallar SO_2 bilan ta'sirlashadi.

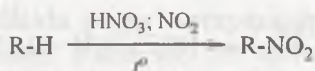


Alkansulfokislotalarning xlorangidridlari sintetik yuvuvchi vositalar ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi.

Alkanlar UB — nurlar ta'sirida SO_2 va O_2 bilan reaksiyaga kirishib alkansulfokislotalar $R - SO_3H$ hosil qiladi. Reaksiyaning borishi uchun reaksiyon idish tinimsiz yoritib turilishi kerak, chunki faqat shundagina alkanlardan erkin radikallar hosil bo'ladi. Keyin alkil-radikallar SO_2 va O_2 bilan ta'sirlashadi.

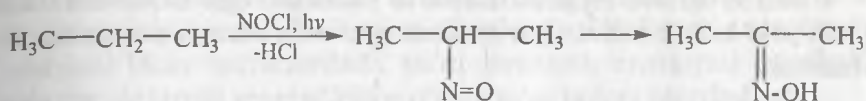


Alkanlarni suyultirilgan HNO_3 yoki azot oksidlari bilan ta'sirlashuvi natijasida alkan molekulasidagi vodorod atomlari nitroguruhga almashadi va nitroalkanlar hosil bo'ladi (Konovalov metodi).



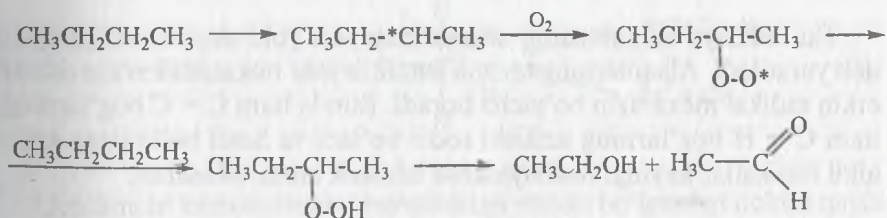
Reaksiya radikal mexanizm bo'yicha boradi.

Alkanlar nitrozonii xlorid ta'sirida nitrozoalkanlarga aylanadi. Nitrozoalkanlar ma'lum sharoitlarda qayta gruppalanib oksimlarni hosil qilishi mumkin.



Alkanlarning kislorod bilan aralashmasi oson yonib CO_2 va H_2O hosil qiladi. Bunda katta miqdorda energiya ajralib chiqadi (46000-50000 kJ/kg). Gazsimon alkanlarning havo yoki kislorod bilan aralashmalari portlash xavfiga ega.

Alkanlarni gaz yoki suyuq fazada havo yoki kislorod bilan katalizator ishtirokida oksidlab qisman oksidlanish mahsulotlarini, asosan karbon kislotalarni olish mumkin. Alkanlarni oksidlash reaksiyalarida oraliq mahsulot sifatida alkil-radikallar va peroksibirikmalar hosil bo'ladi. Masalan, butanni CH_3COOH gacha oksidlanishi quyidagi chizma bo'yicha boradi:



Spirtlar va aldegidlar oraliq mahsulotlar hisoblanadi.

Boshqa alkanlar ($\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$) oksidlanganda yuqori spirtlar va yuqori kislotalar hosil bo'ladi.

Bu reaksiya sanoatda qo'llaniladi.

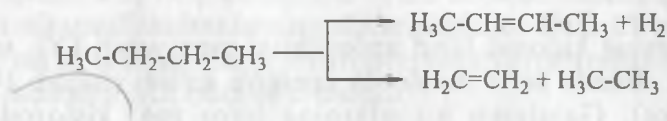
500 °C dan yuqori temperaturada alkanlar beqaror bo'lib qoladi va vodorod ajralib chiqishi, hamda kichikroq molekulyar massali uglevodorod hosil bo'lishi bilan parchalanadi. Katalizatorlar parchalanish temperaturasini kamaytiradi. Bunday reaksiyalarda $\text{C}-\text{C}$ va $\text{C}-\text{H}$ bog'larning gomolitik uzilishi sodir bo'ladi. Alkanlarning termik o'zgarishi *kreking* deyiladi. Krekingning ikki turi, ya'ni termik va katalitik kreking mavjud va ular sanoat miqyosida keng qo'llaniladi. Metan nisbatan qiyin o'zgarishga uchraydi:



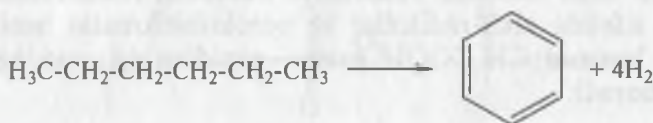
Etan pastroq temperaturalarda parchalanadi.



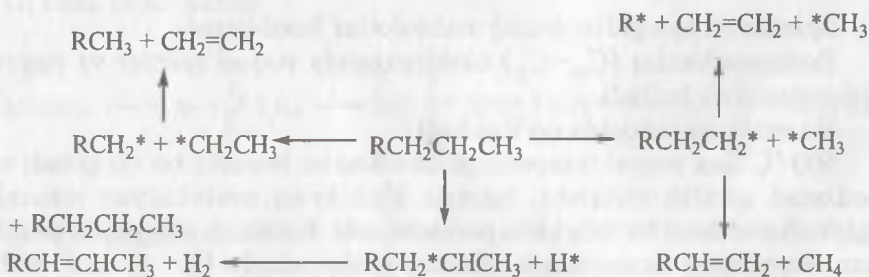
Uzunroq uglerod zanjirli alkanlar to'yinmagan uglevodorodlar hosil qiladi yoki kichik molekulyar massali uglevodorodlarga parchalanadi. Masalan:



Oltita va undan ortiq uglerod atomi tutuvchi normal alkanlar katalizatorlar ishtirokida siklik shaklga o'tib, benzol va uning gomologlariga aylanadi.



Bu reaksiya alkanlarning *aromatizatsiyasi* yoki *degidrosiklizatsiyasi* deb yuratiladi. Alkanlarning termik katalitik yoki nokatalitik o'zgarishlari erkin radikal mexanizm bo'yicha boradi. Bunda ham C — C bog'larning, ham C — H bog'larning uzilishi sodir bo'ladi va hosil bo'ladigan erkin alkil radikallar keyingi reaksiyalarda ishtirok etadi. Masalan,



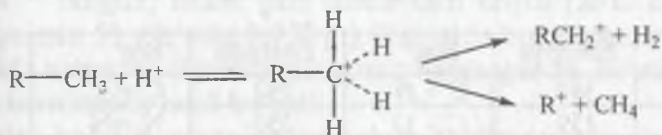
Kuchli elektrofil reagentlar (Lyuis kislotalari) ta'sirida normal alkanlar qisman izoalkanlarga, izoalkanlar esa normal alkanlarga aylanadi. Normal alkan va izoalkan muvozanat aralashmasi hosil bo'ladi.

Elektrofil reagent sifatida yuqori temperaturada AlCl_3 yoki AlBr_3 dan foydalanish mumkin. Juda kuchli kislotalardan ($\text{HF} + \text{BF}_3$, $\text{HF} + \text{SbF}_5$, $\text{SbF}_5 + \text{FSO}_3\text{H}$) foydalanish istiqbolli hisoblanadi. Bunday kislotalar juda katta proton faolligiga ega va alkanlarni odatdagi temperaturadayoq izomerlaydi.

Alkanlarning dastlabki vakillari izomerlarga ega emas. Butandan boshlab zanjirni tarmoqlanishi hisobiga izomerlar hosil bo'ladi. Alkan molekulasida uglerod atomlari sonining ortib borishi bilan izomerlar soni ham ortib boradi. Bu hodisa alkanlarning ionlanish energiyasini kamayishi bilan tushuntiriladi, ya'ni ionlanish energiyasi qanchalik kamaysa, elektrofil reagent bilan o'zaro ta'sirlashuv osonlashadi.

Alkanlarning protonga moyilligi kuchsiz, chunki ularning molekulalarida faqat to'yingan bog'lar (σ -bog'lar) mavjud, taqsimlanmagan elektron jufti tutuvchi atomlar yo'q.

Alkanlar juda kuchli kislota bilan ta'sirlashganda ichki molekulyar qayta guruhlanishga qodir bo'lgan karbokationlar hosil bo'ladi. Protonlangan alkan (alkanoniy ioni) birlamchi mahsulot hisoblanadi. Protonning qayerga birikishi noma'lum. Taxmin qilinishicha, uglerod atomi va ikkita vodorod atomi uch markazli ikki elektronli bog' hosil qiladi. Alkanoniy ioni vodorod yoki metan molekulasini ajralib chiqishi va karbokation hosil bo'lishi bilan parchalanadi.



Uchlamchi karbokationlar barqarorligi yuqori bo'lganligi uchun qayta gruppalanish jarayoni asosan tarmoqlangan alkanlar hosil bo'lishi tomoniga yo'naladi.

Alkanlarni juda kuchli kislotalar ta'sirida izomerlanishi sanoat miqyosida yuqori sifatli motor yonilg'isi ishlab chiqarishga tatbiq etilishi mumkin.

Alkanlarning reaksiya qobiliyati metandan boshlab tarmoqlanmagan alkanlarga, va ayniqsa tarmoqlangan alkanlarga tomon ortib boradi. Bu bir me'yorda radikal o'rin olish, degidridlash, krekninglash reaksiyalariga va juda kuchli kislotalar ishtirokidagi o'zgarishlarga tegishli. Ushbu hodisa σ -bog'lar sonining ortish bilan elektronodonor xossalarni qandaydir darajada kuchayishiga, hamda zanjirning uzayishi va tarmoqlanishi bilan $\text{C}-\text{C}$ va $\text{C}-\text{H}$ bog'larning dissotsiyanlash energiyasini kamayishiga bog'liq.

Ayrim C-H bog'larning dissotsiyanish energiyasi

Dissotsiyanish reaksiyasi	ΔH (o'rt. qiymat)	
	kJ/mol	kkal/mol
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^* + \text{H}^*$	425	102
$\text{CH}_3\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2^* + \text{H}^*$	406	97
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^* + \text{H}^*$	395	94
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}^*(\text{CH}_3)\text{CH}_3 + \text{H}^*$	375	90

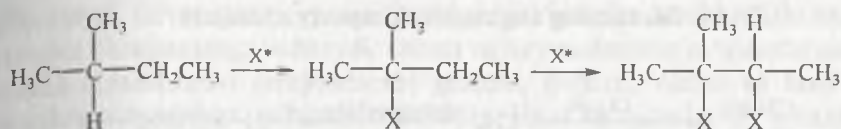
Jadval ma'lumotlaridan ko'rinib turibdiki, $-\text{CH}_3$ va CH_3-CH_2- radikallarining barqarorligi kam. Ularning o'rtacha mavjud bo'lish muddati $10^{-3} \dots 10^{-1}$ sekundni tashkil qilishi aniqlangan. Tarmoqlangan erkin radikallar barqarorroq bo'lib, bu fazoviy effektlar va toq elektronning delokalizatsiyasi kamligi bilan tushuntiriladi. Bunda uchlamchi radikallar ikkilamchi radikallardan barqarorroq.

Ayrim kimyoviy bog'larning energiyasi (± 3 kJ/m)

Bog'	Energiya	Bog'	Energiya	Bog'	Energiya
C - C	344	C - N	292	C = C	615
N - N	159	C - O	350	N = N	418
O - O	143	C - F	443	C = N	615
C - H	415	C - Cl	328	C = O	725
N - H	391	C - Br	279	C $\equiv$ C	812
O - H	463	C - I	240	C $\equiv$ N	890

Shunday qilib erkin radikal mexanizmli reaksiyalar asosan uchlamchi uglerod atomida yoki ikkilamchi uglerod atomida borishi kerak, ya'ni reaksiyalar *regioselektiv* bo'lishi mumkin. Regioselektiv reaksiya deb molekulada reaksiya sodir bo'lishi mumkin bo'lgan bir necha holatdan asosan faqat bittasida kimyoviy o'zgarishlar boradigan reaksiyaga aytiladi.

Masalan, regioselektiv reaksiya davomida o'rin olish ketma-ketligi quyidagicha bo'lishi kerak:



Alkanlarning reaksiyalarida bu qoidaga qat'iy rioya qilinmaydi. Regioselektivlik reagent faolligiga va reaksiya tezligiga bog'liq. Reagent qanchalik faol va reaksiya tezligi yuqori bo'lsa, regioselektivlik shunchalik kam bo'ladi. Masalan, bromlash reaksiyasining regioselektivligi xlrlash reaksiyasiga qaraganda kattaroq.

Alkanlar oddiy va nisbatan arzon yoqilg'i bo'lib qolmay, balki, yirik sanoat ishlab chiqarish jarayonlari uchun xomashyo hisoblanadi. Masalan, metandan xlormetanlar, nitrometan, rezina sanoati uchun qurum, sintez gazi, uglerod sulfid, formaldegid, sianid kislotasi va boshqa mahsulotlar olinadi.

Neftdan olinadigan alkanlar va boshqa uglevodorodlarning aralashmasi ichki yonuv dvigatellari va reaktiv dvigatellar uchun motor yoqilg'isi hisoblanadi.

Neftning yuqori fraksiyalari yuqori sifatli benzin olish uchun kreking qilinadi. Bunda alkanlardan tashqari kimyo sanoati uchun muhim bo'lgan alkenlar — etilen, propilen, butenlar ham hosil bo'ladi.

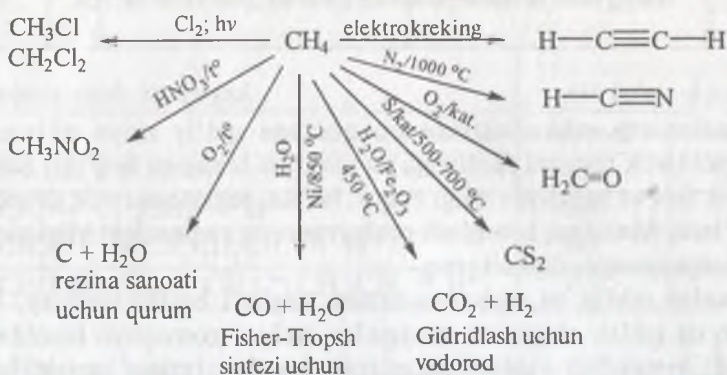
Metan — rangsiz, hidsiz gaz, suvda kam eriydi (20°C da 100 gr suvda taxminan 50 ml, yoki 0,033 gr). Tabiatda botqoq gazi, kon gazi ko'rinishida uchraydi. Toshko'mir quruq haydalganda, ko'mir gidridlanganda ham metan hosil bo'ladi.

Alkanlar ko'plab organizmlar uchun tabiiy modda almashinuv mahsulotlari (metabolitlar) hisoblanadi. Masalan, dengiz suvo'tlaridagi fotosintez jarayonida ko'p miqdorda alkanlar hosil bo'ladi va atrof-muhitga tarqaladi.

Tabiatda bakteriyalar faoliyati natijasida kletchatka metanli bijg'ishga uchraydi va to'xtovsiz metan hosil bo'lib turadi. Metan kavsh qaytaruvchi hayvonlar chiqargan nafas havosida, botqoq gazi tarkibida bo'lib, suv havzalari tubida to'planadi.

Ayrim mikroorganizmlar alkanlarni o'zlashtirib uglerod va energiya manbayi sifatida foydalanadi. Alkanlarning tabiiy hosil bo'lishi va ularni inson aralashuviz suv havzalariga kelib tushishi uzoq vaqt tabiiy ehtiyojlar asosida sodir bo'lgan. Insoniyatni xo'jalik faoliyati natijasida atrof-muhitning alkanlar bilan ifloslanishi keskin ortib ketdi. Bunga kimyoviy korxonalarning atrof-muhitga chiqaradigan chiqindilari, neft va gaz qazib olish va ularni tashish jarayonidagi yo'qotishlarni misol qilish mumkin.

Metanning eng muhim kimyoviy xossalari



Alkanlar turli yo'llar bilan atrof-muhitga tushadi. Alkanlar atrof-muhitda suv, havo va tuproqning tabiiy tozalanishiga yordam beruvchi bir qator fizik-kimyoviy omillar ta'siriga uchraydi. Bunday jarayonlarga adsorbsiya, oksidlanish, UB-nurlar ta'sirida parchlanish kabilar kiradi. Uglevodorodlar tuproq va suv muhitida yashaydigan mikroorganizmlar faoliyatida ham parchalanadi. Bunday mikroorganizmlarga bakteriyalar va zamburug'lar kiradi.

Alkanlar uch xil yo'l bilan oksidlanishi mumkin:

1. Uglerod zanjiridagi chetki uglerod atomining spirt, aldegid va keyin karbon kislota hosil bo'lishi bilan oksidlanishi. Karbon kislota keyin β -oksidlanishga uchraydi.
2. Ikkinchi uglerod atomining oksidlanishi va ikkilamchi spirt hosil bo'lishi, uning metilketonga aylanishi.
3. Ikkita chetki uglerod atomining oksidlanishi va dikarbon kislota hosil bo'lishi.

Alkanlar odam organizmiga kuchli narkotik ta'sir ko'rsatadi. Alkanlar suvda kam eruvchan bo'lganligi sababli zaharlovchi ta'sir ko'rsatishi uchun havodagi miqdori yuqori bo'lishi kerak. Quyi alkanlarning fiziologik ta'siri odatdagi sharoitlarda juda kam. Beshta va oltita uglerod atomi tutuvchi alkanlar nafas yo'llariga qo'zg'atuvchi ta'sir ko'rsatadi. Yuqori alkanlar teriga tekkanda nisbatan xavfli. Quyi alkanlar odam va hayvonlar hayot faoliyatining mahsulotlari bo'lib, organizmda biologik o'zgarishga uchramaydi va organizmdan o'zgarishsiz chiqariladi.

Tarmoqlanmagan alkanlarning tarmoqlanganlariga qaraganda teri orqali so'rilishi osonroq. Tarmoqlangan alkanlar organizmda tutib

qolinmaydi, tarmoqlanmaganlari esa tegishli kislotalar hosil bo'lishi bilan terminal oksidlanishga uchraydi. Odam va hayvonlarning to'qimalaridagi modda almashinuvi jarayonlarida geksan, geptan, oktan va boshqa alkanlar o'zgarishga uchrashi mumkin. Jigar to'qimalarida alkanlar oksidlanib karbon kislotalarga aylanadi. Karbon kislotalar esa konyugatlar (birikmalar) ko'rinishida tashqariga chiqariladi va tashqarida suv va karbonat angidridgacha oksidlanadi. Oksidlash jarayonlarida sitoxrom c-reduktazalar, sitoxrom B₅, P-450 va boshqa fermentlar ishtirok etadi.

Atmosfera havosidagi geksaning maksimal bir martalik konsentratsiyasi — 60 mg/m³, pentanning konsentratsiyasi — 100 mg/m³, butanning konsentratsiyasi — 200 mg/m³ ga teng.

2-BOB. ALKENLAR

Alkenlar umumiy formulasi C_nH_{2n} bo'lgan to'yinmagan uglevodorodlar bo'lib, molekulasida bitta σ va bitta π bog'dan tarkib topgan qo'shbog' borligi bilan xarakterlanadilar. Eng sodda alken CH_2 formulaga to'g'ri keladigan uglevodorod bo'lishi kerak. Lekin bunday tarkibli alkenni olish mumkin emas. Aniqlanishicha, mazkur birikma juda beqaror faol biradikal xossasiga ega. Keyinchalik u *karben* deb nomlandi.

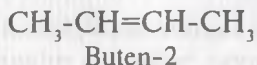
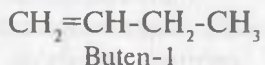
Alkenlarga etilen — C_2H_4 , propilen — C_3H_6 , butilen — C_4H_8 , pentilen — C_5H_{10} , geksilen — C_6H_{12} kabi birikmalar kiradi. Etilenning tuzilish formulasida uglerod atomlari orasiga qo'shbog' yoziladi $H_2C=CH_2$.

Alkenlar etilenning hosilalari deb qaraladi. Alkenlarning ilk tarixiy nomi *olefinlar*, ya'ni moy hosil qiluvchilardir. Chunki ular xlor va brom bilan ta'sirlashib moysimon suyuqliklar hosil qilganlar. Alkenlar birikish mahsulotlari hosil qilganliklari uchun to'yinmagan uglevodorodlar ham deyiladi.

Shuni ham unutmaslik kerakki, boshqacha xossalarga ega bo'lgan sikloalkanlarning tarkibi ham C_nH_{2n} formulaga to'g'ri keladi.

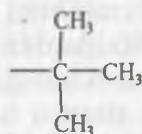
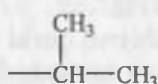
NOMLANISHI VA IZOMERLANISHI

Xalqaro IYUPAK qoidalariga ko'ra bitta qo'shbog' tutgan ochiq zanjirli to'yinmagan uglevodorodlar *alkenlar* deb yuritiladi. Alkenlarning nomlari tegishli alkan nomidagi — *an* qo'shimchasini — *en* qo'shimchasiga almashtirish bilan yasaladi. — *en* qo'shimchasi uglevodorod zanjirida qo'shbog' borligini bildiradi. Qoidaga ko'ra alkenni nomlash uchun uglevodorod zanjirining qo'shbog' joylashgan eng uzun qismi tanlanadi, uglerod atomlari qo'shbog' eng kichik raqamga ega bo'ladigan qilib raqamlanadi. Qo'shbog'ning raqami — *en* qo'shimchasidan keyin qo'yish qabul qilingan. Ba'zan asosiy zanjir nomining oldidan qo'yilishi ham mumkin.

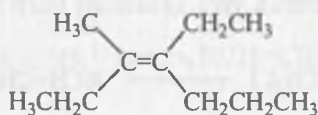


Alkenlarning struktura izomerlari soni alkanlardagiga qaraganda ko'proq, chunki alkenlar qo'shbog'ning holati bo'yicha ham izomerlanishi mumkin. Shuningdek alkenlarda fazoviy (geometrik) izomeriya ham kuzatiladi. Masalan, buten-2 ikki xil izomer, ya'ni *sis-buten-2* va *trans-buten-2* hosil qiladi. Odatdagi sharoitlarda qo'shbog' atrofida molekulaning erkin aylanishi mumkin bo'lmagani uchun metil guruhlar qo'shbog'ning bir tomonida (*sis-izomer*) yoki qarama-qarshi tomonlarida (*trans-izomer*) joylashishi mumkin. Bunday fazoviy izomerlarni *sis-* izomerlar uchun *Z* (nemischa *zusammen* — birgalikda) harfi va *trans* izomerlar uchun *E* (nemischa *entgegen* — qarama-qarshi) harfi bilan ham ifodalanadi.

Agar qo'shbog' yonida uch yoki to'rt xil uglevodorod qoldig'i yoki boshqa o'rinbosar bo'lsa *sis-* yoki *trans-* izomerni belgilash uchun ikkita eng katta o'rinbosar tanlanadi. Qabul qilingan qoidalarga muvofiq, uglevodorod o'rinbosarlarning kattaligi quyidagi tartibda ortib boradi:

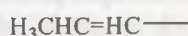
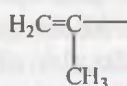
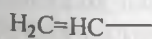


Izomerning tuzilishini belgilash uchun ikkita eng katta izomer aniqlab olinadi. Agar ikkala izomer qo'shbog' joylashgan tekislikning bir tomonida joylashgan bo'lsa *Z*-izomer bo'ladi, aksincha bo'lsa *E*-izomer bo'ladi. Masalan,



Z-3-metil-4-etilgepten-3

Alkenlar qoldiqlarining nomi tegishli alken nomiga -il qo'shimchasi qo'shib yasaladi. Ba'zi alken qoldiqlari trivial nomlarini saqlab qolgan.



Etenil yoki
vinil

Propenil-2
yoki allil

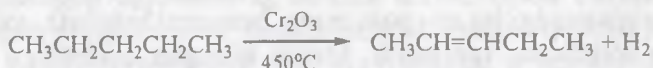
1-metiletlenil

Propenil-1

OLINISH USULLARI

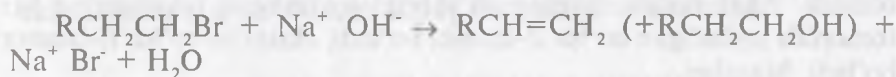
Alkenlar alkanlarni degidridlab, yoki boshqa organik birikmalardan atom guruhlarini ajratish yo'li bilan olinadi. Ba'zan alkenlar olishda alkinlar yoki bir nechta qo'shbog' tutuvchi birikmalar ishtirok etuvchi, hamda kondensatsiya reaksiyalari ham qo'llaniladi.

1. Alkanlarni degidridlash va krekninglash. Ushbu usul sanoat usuli bo'lib, alkenlar alkanlar molekulasidan ikki atom vodorod ajratib olish orqali olinadi. Bunday reaksiyalar yuqori haroratlarda va har xil metallarning oksidlari katalizatorligida amalga oshadi. Masalan, pentan xrom (III) oksidi ishtirokida 450°C da qizdirilsa penten hosil bo'ladi.



Taxminan 600°C da reaksiya davom etadi va pentadiyenlar hosil bo'ladi. Yanada yuqori haroratlarda C-C bog'lari uzilib molekulyar massasi dastlabki alkaning molekulyar massasidan kichik bo'lgan alkanlar va alkenlar aralashmasi hosil bo'ladi (krekning).

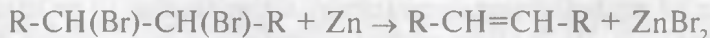
2. Galogenalkanlardan galogenvodorod yoki galogen ajratib chiqarish. Galogenalkanlarga ishqorlarning konsentrlangan eritmaları ta'sir ettirilganda alkenlar hosil bo'ladi. Qo'shimcha sifatida spirtlar hosil bo'ladi. Ishqorlarning suyultirilgan eritmaları ta'sirida esa asosan spirtlar hosil bo'ladi.



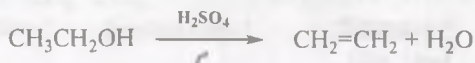
Galogenvodorod termik yo'l ajratilishi ham mumkin.



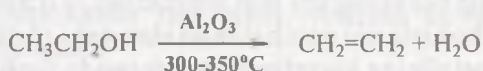
Vitsinal digalogenalkanlarga rux ta'sir ettirilganda ham alkenlar hosil bo'ladi.



3. Spirtlarni degidratlash. Spirtlarni degidratlash ikki xil yo'l bilan amalga oshiriladi. Birinchisida spirtlar kuchli kislotalar, asosan H_2SO_4 bilan qizdiriladi. Bu alkenlar olishning odatdagi laboratoriya usuli hisoblanadi.

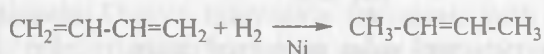


Ikkinchi usulida spirtlar qattiq katalizatorlar, odatda Al_2O_3 ishtirokida qizdiriladi.

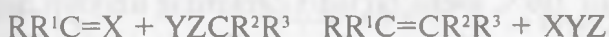


Ushbu metod sanoatda ham qo'llaniladi.

4. Diyenlar va alkinlarni gidridlash. Selektiv gidridlash katalizatorlari ishtirokida diyenlar va alkinlarni alkenlargacha qaytarish mumkin.



5. Kondensatsiya reaksiyalari. Alkenlar va ularning hosilalari faol guruhlari, masalan, karbonil, metilen guruhlari tutuvchi ikkita birikmaning o'zaro ta'siri natijasida ham hosil bo'ladi. Bunday reaksiyalar umumiy tarzda quyidagicha boradi:



6. Alkenlar metatezisi. *Metatezis* (disproporsiyalanish, dismutatsiya, yunoncha qayta joylashtirish ma'nosini bildiradi) reaksiyasi katalizator ishtirokida olefinlar molekulari o'rtasida alkiliden guruhlarning almashinishidir:

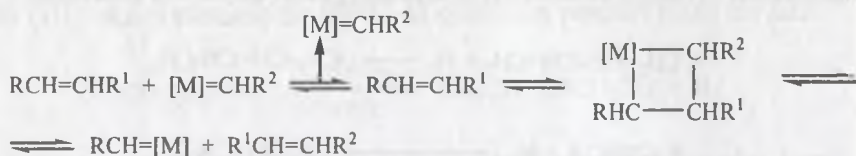


$\text{R}, \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}$ yoki boshqa organik o'rinbosarlar.

Atsiklik olefinlarning metatezisi deyarli issiqlik effektlarisiz boradigan muvozanat reaksiya bo'lib, muvozanat holati olefin tabiatiga va reaksiya temperaturasiga bog'liq. Katalizator sifatida odatda molibden, volfram, renyi birikmalari, ba'zan boshqa metallarning birikmalari qo'llaniladi. Ko'pincha katalizator sifatida 1) noorganik tashuvchiga ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) yuttirilgan molibden, volfram va reniyning oksidlari va karbonillari, 2) ayni metallarning birikmalaridan (odatda WCl_6) Sigler-Natta katalizatorlari ishlatiladi. 1-tur katalizatorlari ishtirokida metatezis 20°C dan (reniyli katalizator) 400°C gacha (volframli katalizator),

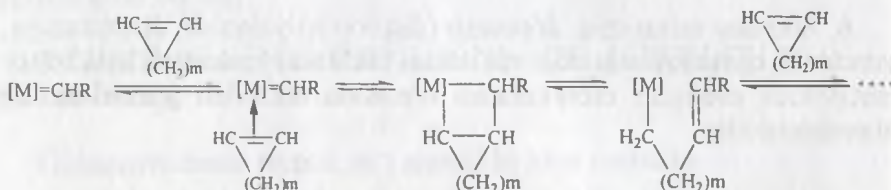
2-tur katalizatorlari qo'llanilganda reaksiya 0-20°C da olib boriladi.

Metatezisning boshlang'ich faol markazlari — o'zgaruvchan metallarning organik hosilalarini parchalanishidan yoki olefinlarni kompleks hosil qiluvchi metallning koordinatsion sferasida faollanishi natijasida hosil bo'ladigan karben komplekslaridir. Metatezis mexanizmi olefinni faol karben kompleksga koordinatsiyalanishidan, oraliq metallsiklobutanni hosil bo'lishi va uning boshlang'ich moddalarga yoki faol markazni regeneratsiyasi bilan boradigan parchalanishidan iborat.

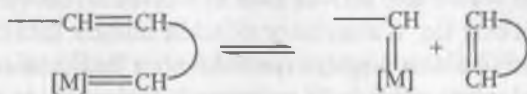


[M]-metall atomi

Sikloolefinlarning metatezis reaksiyasi siklning ochilishi va to'yinmagan polimer birikmalarning hosil bo'lishi bilan boradi. Bunday holatda odatda 2-tur katalizatorlari qo'llaniladi. Reaksiya temperaturasi -70°C dan 100°C gacha bo'ladi. Zanjirning uzayishi quyidagicha sodir bo'ladi:



O'sib borayotgan zanjirning faol markazlari ham monomerning, ham polimer zanjirining qo'shbog'lari bilan ta'sirlasha oladi. Polimer zanjiri bilan ta'sirlashganda polimer destruksiya uchraydi va siklik oligomer hosil bo'ladi.



Monomerning konsentratsiyasi kamayishi va sistemani inert organik erituvchi bilan suyultirish natijasida destruksiya jarayoni kuchayadi. Metatezis katalizatorlari shunga o'xshash sxema bo'yicha suyultirilgan eritmalarda polimerlar, masalan, polibutadiyenni destruksiyasiga sabab

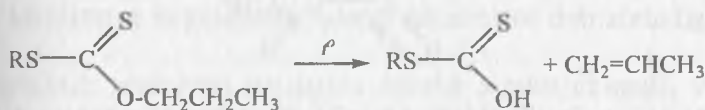
bo'ladi. Ushbu polimerlar destruksiya natijasida kichik molekulyar massali siklik va chiziqli birikmalarga aylanadi.

Olefinlar kabi ularning hosilalari hamda atsetilenlar ham metatezis reaksiyasiga kirishadi. Atsetilenlarning metatezisida alkilidin guruhlari almashadi, faol markazlar molibden, volfram va reniyning karbin komplekslari hisoblanadi.

Sanoatda etilen va buten-2 olish uchun propilenni metatezisi, neogeksen olish uchun diizobutilenni etilen bilan birgalikdagi metatezisi, 1,5-geksadiyen va 1,9-dekadiyen olish uchun etilenni 1,5-siklooktadiyen va siklookten bilan birgalikdagi metatezisi, hamda yuqori olefinlarning metatezisi amalga oshirilgan. Metatezis yordamida Fransiyada norbornenning, GFR da siklooktenning, AQSH da disiklopentadiyenning polimerlari olingan. Dunyo miqyosida metatezis yo'li bilan olingan polimerlarning miqdori yiliga bir necha ming tonnani tashkil qiladi.

Olefinlarning metatezisi birinchi marta 1964-yilda R.Banks va D.Beyli tomonidan amalga oshirilgan.

Bundan tashqari alkenlar ayrim organik birikmalarni termik parchalanishi natijasida ham hosil bo'ladi. Masalan, ksantogen (ditiokarbonat) kislotasining efirlari 200°C gacha qizdirilsa ksantogen kislotasi va alken chiqadi.



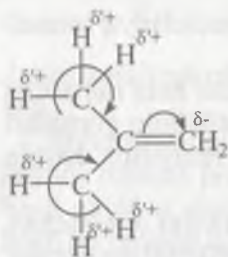
FIZIK XOSSALARI VA TUZILISHI

Alkenlarning dastlabki vakillari ($\text{C}_2\text{-C}_4$) odatdagi sharoitda gazsimon, keyingi vakillari esa rangsiz suyuq yoki kristall moddalardir. Molekuladagi uglerod atomlari soni va tarmoqlanish darajasi ortib borishi bilan alkenlarning hidi o'tkir, shilliq pardaga ta'sir etuvchi bo'lib boradi.

Alkenlarning uglerod atomlari soni bir xil bo'lgan alkanlarga qaraganda zichligi, yorug'lik sindirish koeffitsiyenti va molekulyar refraksiyasi kattaroq. Molekulyar refraksiyaning yuqoriligi qo'shbog'ning qutblanuvchanligi kuchliroq ekanligidan darak beradi.

Qo'shbog'ning termokimyoviy energiyasi 615 kJ/mol (147 kkal/mol) ni tashkil qiladi. Bu oddiy bog'ning energiyasidan ancha katta ($E_{\text{c-c}} = 344 \text{ kJ/mol}$), lekin ikkita oddiy bog' energiyasi yig'indisidan kam. Bu qo'shbog'dagi bog'lardan biri oddiy bog'ga qaraganda osonroq uzilishi mumkinligini ko'rsatadi.

Etilenning dipol momenti 0 ga teng, lekin simmetrik almashingan alkenlar dipol momentiga ega, ya'ni ularning molekulasida qutblangan.

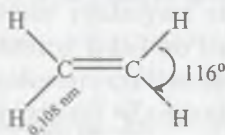


Masalan, izobutilenning dipol momenti $\mu = 1,64 \cdot 10^{-30} \text{ Kl m}$ (0,49D) ga teng.

Demak, metil guruhlar qo'shboq'dagi elektron zichligini o'zgartiradi. Metil guruhi elektronodonor sifatida ta'sir etadi va induktiv effektini namoyon qiladi (+I). Shuningdek C-H bog'larining σ -elektronlari va qo'shboq'ning π -elektronlari bilan ta'sirlashishi mumkin (σ , π -bog'lanish).

Qo'shboq' yonidagi alkil guruhlar alken molekulasining termodinamik barqarorligini orttiradi. Buni standart yonish entalpiyasi (issiqligi) va gidridlash issiqligi qiymatlaridan bilish mumkin. Bir xil tarkibli birikmalarning yonish issiqligi qanchalik kam bo'lsa, birikma shunchalik barqaror bo'ladi. Masalan, buten-1 uchun $\Delta H_{\text{yon}} = -2719 \text{ kJ/mol}$, trans-buten-2 uchun esa $\Delta H_{\text{yon}} = -2707 \text{ kJ/mol}$ ni tashkil qiladi. Xuddi shunday tartibda gidridlash issiqligi ham kamayadi.

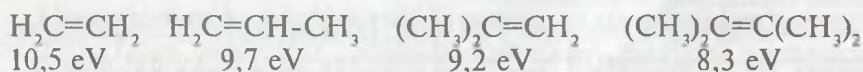
Elektronografik tekshirishlar natijalariga ko'ra etilen molekulasining fazoviy (geometrik) shakli yassi, bog'lar orasidagi burchaklar 120° ga yaqin (trigonal burchaklar), $>\text{C}=\text{C}<$ bog'ining uzunligi 0,133 nm ni tashkil qiladi.



Etilen va boshqa alkenlarning tuzilishini uglerod atomining sp^2 -gibridlanishi haqidagi faraz bilan tushuntirish mumkin. Etilendagi uglerod atomi sp^2 -gibridlangan orbitallar hisobiga uchta σ -bog' va p -orbitallarni qoplanishi hisobiga bitta π -bog' hosil qiladi.

Molekulaning $>\text{C}=\text{C}<$ bog'i atrofida burilishi ancha qiyinlashgan. Burilish uchun energiya sarflanishi zarur. Shuning uchun barqaror cis- va trans- izomerlar mavjud bo'ladi. Bunday izomerlar faqat yuqori temperaturada yoki UB-nurlar ta'sirida bir-biriga o'tishi mumkin.

Alkenlarda π -bog'ning mavjudligi ularning yuqori refraksiyasi, bitta bog' energiyasining kam bo'lishi, oson qutblanuvchanligi kabi xossalarni belgilaydi. π -orbital elektronlari atomlar yadrolaridan uzoqroq joylashganligi uchun harakatchanroq, π -orbitallar energiyasi σ -orbitallar energiyasidan kam. π -orbitaldan elektronni ajratib olish uchun σ -orbitaldan elektron ajratib olishga qaraganda kamroq energiya sarf bo'ladi. Buni alkenlarning ionlanish energiyalari qiymatlaridan ham ko'rish mumkin.



Alkenlar molekulasida bitta σ va bitta π bog'dan tarkib topgan qo'shbog'ni mavjudligi uglerod atomlari orasidagi masofani qisqartirish bilan birga molekulani kimyoviy jihatdan faolligini oshiradi. Alkenlarning reaksiyon qobiliyati elektronodonor ta'sirga ega bo'lgan, oson qutblanadigan qo'shbog'ning mavjudligi bilan belgilanadi. Qo'shbog'ga yonma-yon turgan C-H bog'larning faolligiga ham ta'sir qiladi. Alkenlar birikish, polimerlanish, oksidlanish, ba'zan almashinish reaksiyalariga kirishadi.

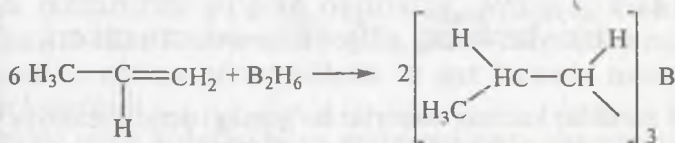
1. Alkenlarning gidridlanishi. Alkenlarni qo'shbog' uzilishi evaziga boradigan birikish reaksiyalaridan biri gidridlanish reaksiyasidir. Alkenlar faqat katalizatorlar ishtirokida gidridlanadilar. Gidridlanish reaksiyasini umumiy tarzda quyidagi ko'rinishda ifodalash mumkin:



Sabatye va Sanderan 1897-yilda alkenlarni gidridlash reaksiyasini kukunsimon nikel ishtirokida amalga oshirishni taklif etdilar. Bu reaksiya keyinchalik Sabatye - Sanderan reaksiyasi deb nom oldi. Adams tomonidan esa alkenlarni gidridlashda PtO_2 dan foydalanish taklif etildi. Ushbu katalizator keyinchalik Adams katalizator deb ataladigan bo'ldi.

Gidridlash reaksiyasi natijasida issiqlik ajralib chiqadi, ya'ni ekzotermik reaksiya hisoblanadi. Bir xil tarkibli alkenlar gidridlanganda qo'shbog' yonida alkil guruhlar qanchalik ko'p bo'lsa gidridlanish issiqligi shunchalik kam bo'ladi. Masalan, buten-1 gidridlanganda 126,8 kJ/mol, *trans*-buten-2 gidridlanganda 115,5 kJ/mol issiqlik ajralib chiqishi aniqlangan.

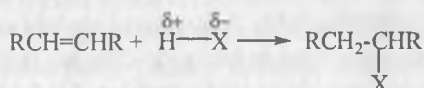
2. Alkenlarni gidroborlash. Alkenlar qo'shbog'ni oson uzilishi evaziga bor gidridi bilan birikish reaksiyasiga oson kirishadi. Hatto xona temperaturasida diboranni biriktirishi mumkinligi isbotlangan. Reaksiya natijasida sis-birikish mahsuloti hosil bo'lishi tasdiqlangan.



Hosil bo'lgan trialkilboran ishqoriy muhitda vodorod peroksid bilan oksidlansa birlamchi spirtlar hosil bo'ladi.

3. Alkenlarning elektrofil reagentlar bilan reaksiyalari. Alkenlar elektronodonor yoki nukleofil reagentlar hisoblanadi. Elektrofil reagentlar bilan ta'sirlashganda komplekslar va birikish mahsulotlari hosil bo'ladi. Ba'zi holatlarda oligomerlanish va polimerlanish reaksiyalari ham boradi. Alkenlar ayrim kuchli kislotalar, karbokationlar, galogenlar, borgidrid va metallarning ionlari bilan ta'sirlashadi.

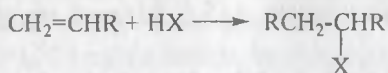
A) Alkenlarni kuchli kislotalar bilan reaksiyalari. Alkenlar kuchli kislotalar bilan reaksiyaga kirishadi. Aksariyat holatlarda kislotalar qo'shbog'ga birikadi.



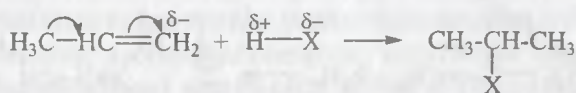
$\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OSO}_3\text{H}$ va boshqalar.

Gidrogalogenlash va sulfat kislotasining birikish reaksiyalari yaxshi o'rganilgan. Galogenvodorodlar gaz fazasida ham, eritmalarda ham reaksiyaga kirishadi. Reaksiya tezligiga og'ir metallarning tuzlari sezilarli ta'sir ko'rsatadi.

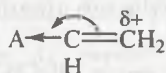
Galogenvodorodlar nosimmetrik alkenlarga ikki xil yo'nalishda birikishi mumkin. Aksariyat holatlarda reaksiya yo'nalishi alkenning tuzilishiga bog'liq. 1870-yilda rus olimi V.V.Markovnikov alkenlarni birikish reaksiyalarini o'rganish natijasida vodorodli birikmalar qo'shbog'ga birikkanda vodorod atomini ko'proq saqlagan uglerodga vodorod borib birikishi mumkinligini aniqladi. Bu holat keyinchalik *Markovnikov qoidasi* deb nom oldi. Ushbu qoidani umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin.



Bu reaksiya klassik elektron nazariya bilan tushuntiriladi. Nosimmetrik almashingan molekulasiz qutblangan bo'lib, alkil guruhlar elektrondonor o'rinbosarlar sifatida protonning birikish mumkin bo'lgan yo'nalishini belgilaydi.



Alkil guruhlar kuchsiz donorlar bo'lganligi uchun reaksiya yo'nalishi reaksiya sharoitiga, erituvchiga konsentratsiya va haroratga bog'liq ravishda o'zgarishi mumkin. Erkin radikallar bilan boradigan reaksiyalar elektronoakseptor o'rinbosarlar tutuvchi alkenlardagi kabi Markovnikov qoidasiga «teskari» boradi.

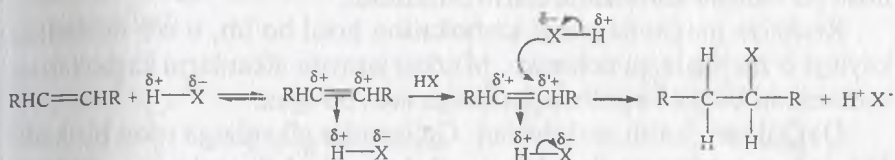


(A = CN, NO₂, COR)

Reaksiya ion mexanizmi bo'yicha boradi. Protonning birikishi natijasida karbokation hosil bo'lib, unga o'z navbatida anion birikadi.

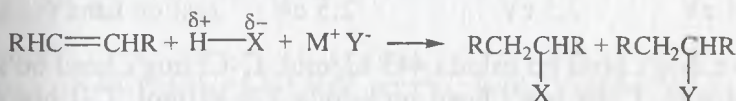
Biroq erkin karbokationlarning (*uchlamchi* karbokationdan tashqari) hosil bo'lish ehtimoli juda kam, chunki ular juda faol zarrachalar hisoblanadi.

Birikishni trimolekulyar jarayon deb qarash mumkin, bunda kislotaning bitta molekulasini alken bilan π -kompleks hosil qilib π -elektronlarni qutblaydi, ikkinchisi esa anion hosil qiladi.

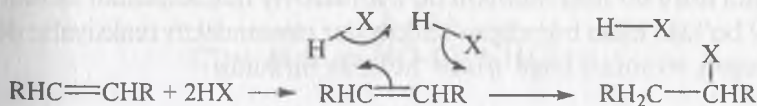


Shuningdek oraliq ion juftlari hosil bo'lishi ham mumkin.

Boshqa anionlar yoki nukleofil zarrachalar ishtirokida har xil mahsulotlar aralashmasi hosil bo'ladi.

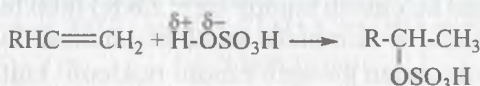


Gidrogalogenlash reaksiyalarda birikishning molekulyar mexanizmi bo'lishi mumkin bo'lib, ionlar hosil bo'lishi mumkin emas va reaksiya siklik o'tish holati orqali boradi.



Reaksiya mexanizmi ko'plab omillarga, ayniqsa, muhitning qutblanganligiga va alken strukturasi bog'liq. Qutbli erituvchilar muhitida ion mexanizmlar, qutbsiz erituvchilarda va gaz fazasida molekulyar mexanizmlar kuzatiladi.

Alkenlarning sulfat kislotasi bilan reaksiyasi katta ahamiyatga ega. Bunda alkilsulfatlar hosil bo'ladi.



Alkilsulfatlar suv bilan ta'sirlashib alkanollarga aylanadi.



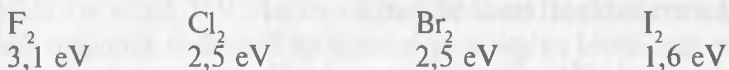
Shunday qilib sulfat kislotasi alkenlarga suvning birikishini ta'minlaydi. Alkenlarni gidratlash ham kislotada katalizatorlar ishtirokida boradi. Ushbu reaksiyalar yordamida sanoatda alkenlardan spirtlar olinadi.

Uchlamchi karbokationlar hosil qiluvchi tarmoqlangan alkenlar kuchli kislotalar ta'sirida oligomerlanadi va polimerlanadi.

B) Alkenlarni C-elektrofillar bilan reaksiyalari. Alkenlar kuchli C-elektrofillarni, masalan, reaksiya muhitida ion juftlari ko'rinishida hosil bo'ladigan karbokationlarni biriktiradi.

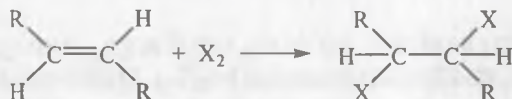
Reaksiya natijasida yangi karbokation hosil bo'lib, u o'z navbatida keyingi o'zgarishlarga uchraydi. Mazkur jarayon alkenlarni karbokation mexanizmi bo'yicha polimerlanishiga asos bo'lgan.

D) Galogenlanish reaksiyalari. Galogenlar alkenlarga oson birikadi. Ftor juda tez, hatto portlash bilan reaksiyaga kirishsa, yod sust reaksiyaga kirishadi. Buni galogenlarning elektronga moyilligi qiymatlaridan ham ko'rish mumkin:

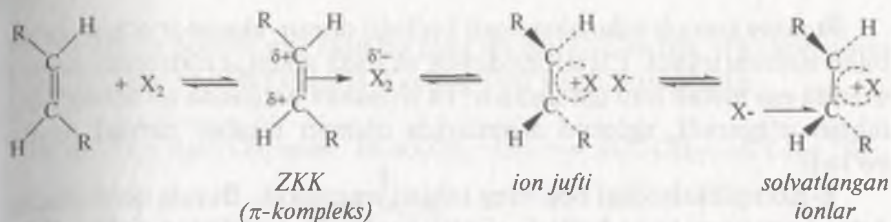


C-F bog'i hosil bo'lishida 443 kJ/mol, C-Cl bog'i hosil bo'lishida 328 kJ/mol, C-Br bog'i hosil bo'lishida 279 kJ/mol, C-I bog'i hosil bo'lishida 240 kJ/mol energiya ajralib chiqadi.

Reaksiya natijasida digalogenalkanlar hosil bo'ladi. Aksariyat holatlarda birikish fazoviy tanlangan -*stereoselektiv* ravishda boradi. Bir nechta hosil bo'lishi mumkin bo'lgan fazoviy izomerlardan asosan bittasi hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyalar *stereoselektiv* reaksiyalar deyiladi. Galogen atomlari faqat *trans*- holatda birikadi.

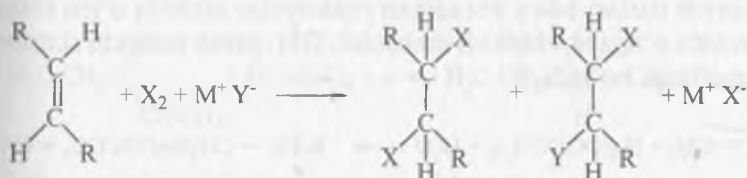


Reaksiyaning stereoselektivligi galogen molekulasining fazoviy ta'siri bilan tushuntiriladi. Alkenning galogen bilan o'zaro ta'siri natijasida qo'shbog' bo'yicha elektron zichligini taqsimlanishi o'zgargan π -kompleks (zaryad ko'chirish kompleksi - ZKK) hosil bo'lishi aniqlangan. Taxmin qilinishicha, π -kompleks ionlanishi mumkin va shundan keyin qarama-qarshi tomondan galogen anioni nukleofil hujum qiladi.



Agar reaksiya erkinradikal mexanizm bo'yicha boradigan bo'lsa, unda stereoselektivlik kuzatilmaydi, *sis*- va *trans*- izomerlar hosil bo'ladi. Radikal reaksiyalar yorug'lik ta'sirida, peroksidlar va boshqa radikal initsiatorlar ishtirokida boradi.

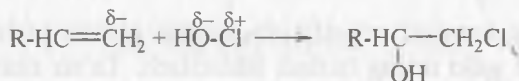
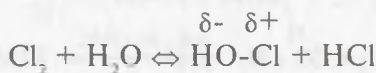
Alkenlarni boshqa anionlar yoki nukleofillar ishtirokida galogenlash natijasida digalogenli birikmalar, hamda aralash birikish mahsulotlari hosil bo'ladi.



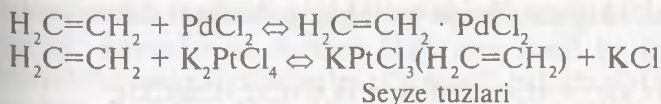
Masalan, alkenlar xlorli suv bilan xlorlanganda xlogidrinlar (xlorkanollar) hosil bo'ladi.



Ushbu reaksiya alkenga xlorning suvdagi eritmasida hosil bo'ladigan gipoxlorit kislotasini birikishi deb qaralishi mumkin.



E) Metall ionlari bilan o'zaro ta'siri. Alkenlar to'lmagan elektron orbitallarga ega bo'lgan metallarning ionlari bilan π -komplekslar hosil qiladi. Masalan,

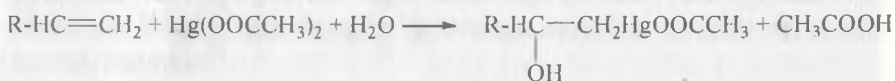


Bunday komplekslarning hosil bo'lishi donor-akseptor o'zaro ta'sir bilan tushuntiriladi. Elektronodonor sifatida alken, elektronoakseptor sifatida esa metall ioni qatnashadi. Ta'sirlashuv natijasida qo'shbo'g'ning tabiati o'zgaradi, uglerod atomlarida qisman musbat zaryad paydo bo'ladi.

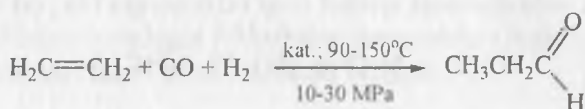
π -Komplekslardagi bo'g'ning tabiati murakkab. Bunda qo'shimcha dativ bo'g' ham hosil bo'ladi. *Dativ bo'g'* yoki *metallning dativ effekti* deb elektronodonorning bo'shashtiruvchi orbitali bilan metall atomi elektronlarining o'zaro ta'siri natijasida paydo bo'ladigan qo'shimcha bo'g'ga aytiladi.

Ionlar, hamda o'zgaruvchan metallar atomlari bilan π -komplekslar hosil bo'lishida alkenlar ikki elektronli ligand sifatida qatnashadi. Alkenlarning π -komplekslari ko'plab muhim reaksiyalarda oraliq modda bo'lishi mumkin.

Simob tuzlari bilan boradigan reaksiyalar alohida o'rin tutadi. Suv ishtirokida o'ziga xos birikish mahsuloti OH-guruh tutuvchi simoborganik birikma hosil bo'ladi.

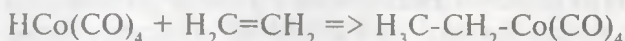


4. Alkenlarni gidroformillash. Alkenlarni gidroformillash reaksiyasi boshqacha nom bilan oksosintez reaksiyasi deb yuritiladi. Alkenlar bosim ostida kobalt katalizatorlari ishtirokida is gazi va vodorod bilan reaksiyaga kirishadi. Reaksiya natijasida olingan xomashyoning tuzilishiga ko'ra aldegidlar, ba'zan ketonlar hosil bo'ladi. Alkenlarni oksosintez reaksiyasi 1938-yilda O.Roelen tomonidan amalga oshirilgan bo'lib, ushbu reaksiya yordamida sanoat miqyosida aldegidlar va ketonlar olishda foydalaniladi.

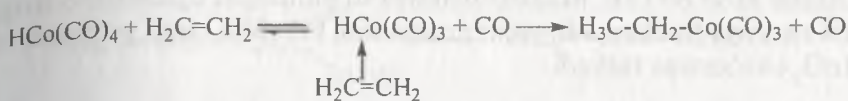


Oksosintez katalizatori sifatida odatda g'ovak tashuvchiga cho'k-tirilgan kobalt yoki uning tuzlari ishlatiladi. Ta'sir etuvchi katalizator kobalt tetrakarbonilgidrid $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ekanligi aniqlangan. Mazkur birikma kislota tabiatiga ega bo'lib, kislotaliligi jihatdan nitrat va xlorid kislotalariga yaqin turadi.

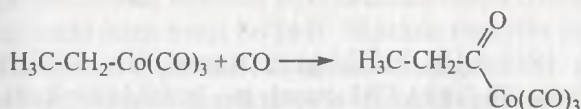
Gidroformillash reaksiyasining mexanizmi ancha murakkab. $\text{HCo}(\text{CO})_4$ kuchli kislota sifatida qo'shbo'g'ga birikadi deb taxmin qilinadi.



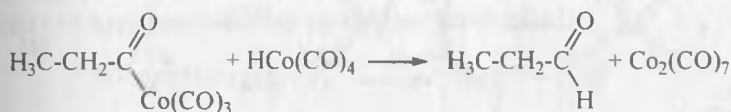
Reaksiya borishi mumkin bo'lgan ikkinchi yo'nalish — π -kompleks hosil bo'lishi va alkenning H-Co bog'i bo'yicha birikishidir.



Hosil bo'lgan kobaltorganik birikmadagi C-Co bog'i bo'yicha is gazi birikishi mumkin.



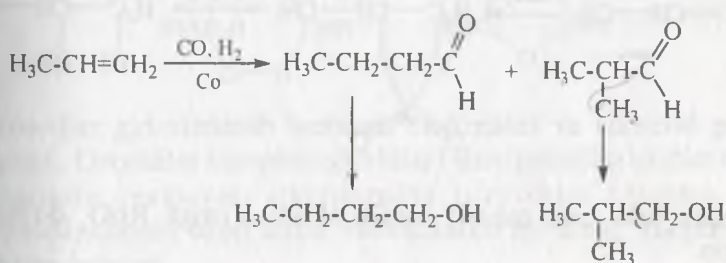
Ushbu birikma kobalt tetrakarbonilgidrid ta'sirida parchalanadi.



Reaksiya muhitida katalizator qayta tiklanadi.



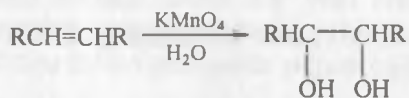
Gidroformillash reaksiyasi sanoatda aldegidlar, hamda birlamchi spirtlar olish uchun keng qo'llaniladi. Masalan, propendan moy va izomoy aldegidlar, ular qaytarilib tegishli spirtlar olinadi.



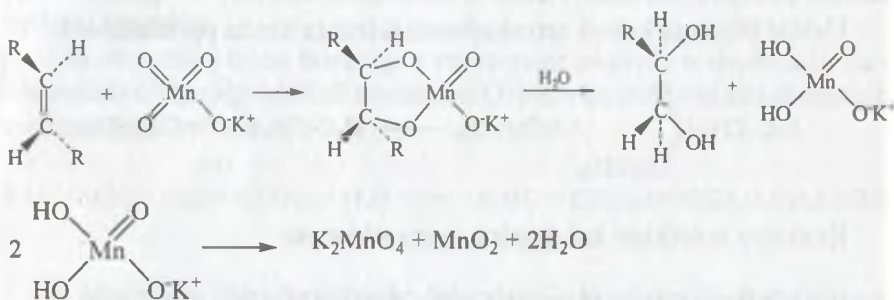
Reaksiya harorati orttirilsa aldegidlarni ajratib olmasdan spirtlar olish mumkin.

5. Alkenlarni oksidlash reaksiyalari. Alkenlar oson oksidlanadi. Reaksiya sharoiti va oksidlovchiga bog'liq ravishda glikollar, epoksidlar, aldegidlar, ketonlar va karbon kislotalar hosil bo'lishi mumkin. Oksidlovchilar asosan qo'shbog'ga ta'sir etadi, ba'zida allil holat bo'yicha ham reaksiya borishi mumkin.

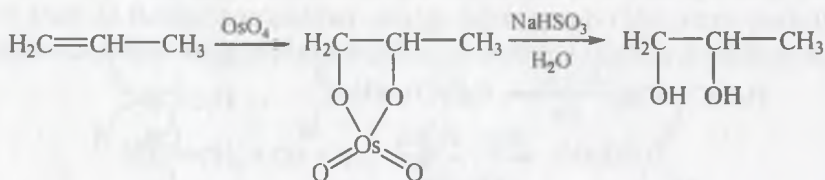
A) KMnO_4 va CrO_3 bilan oksidlash. Alkenlar kuchsiz ishqoriy muhitda KMnO_4 ning suvli eritmalari bilan oksidlanadi. Reaksiya natijasida glikollar hosil bo'ladi. Mazkur reaksiya to'yinmagan uglevodorodlarga sifat reaksiya hisoblanadi, ya'ni eritmaning binafsha rangi yo'qoladi va MnO_2 cho'kmaga tushadi.



Reaksiya 1888-yilda E.E.Vagner tomonidan ochilgan. Reaksiya stereoselektiv bo'lib ikkita OH-guruh *sis*- holatda birikadi.

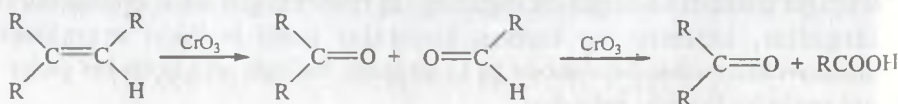


Alkenlar OsO_4 bilan oksidlanganda ham glikollar hosil bo'ladi. Mazkur reaksiya alkenlarni sifat reaksiyasida qo'llaniladi.

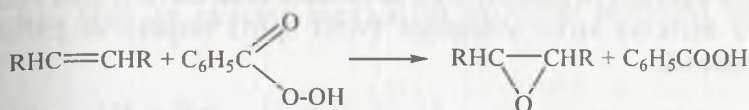


Reaksiyada juda zaharli osmiy oksidi o'rniga RuO_4 qo'llanilishi mumkin.

Alkenlar CrO_3 bilan muz sirka kislota eritmasida oksidlanganda alken molekulasini qo'shibog' turgan joydan parchalanadi va aldegidlargacha, karbon kislotalarigacha oksidlanadi.



B) Peroksikislotalar va kislorod bilan oksidlash. Alkenlar peroksikislotalar ta'sirida oson oksidlanib epoksidlar hosil qiladi.

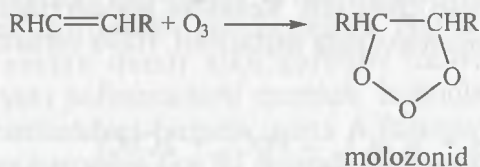


Reaksiya 1909-yilda rus olimi N.A.Prilejyev tomonidan ochildirilgan. Peroksibenzoy kislotasi Prilejyev reaktivi ham deyiladi.

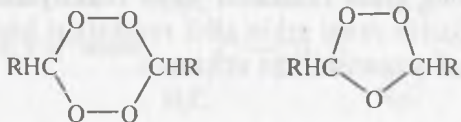
Epoksidlar alkenlarni kislorod yoki katalizator ishtirokida havo bilan oksidlash natijasida ham hosil bo'ladi. Mazkur reaksiya asosida sanoat miqyosida etilenoksid olish metodi ishlab chiqilgan.

Oksidlovchilar sifatida katalizator ishtirokida gidroperoksidlar ham ishlatiladi.

D) Ozonlash. Alkenlar ozon bilan oson ta'sirlashadi va portlovchi birikmalar – molozonidlar va ozonidlar hosil qiladi.



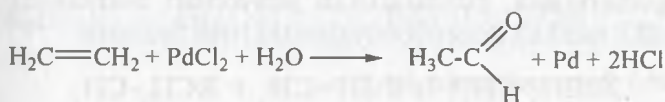
Molozonid uglerod – uglerod bog'ining uzilishi bilan qayta guruhlanib ozonidga aylanadi. O'rinbosarlarning turiga qarab ozonidlar besh yoki olti a'zoli sikllar hosil qilishi mumkin.



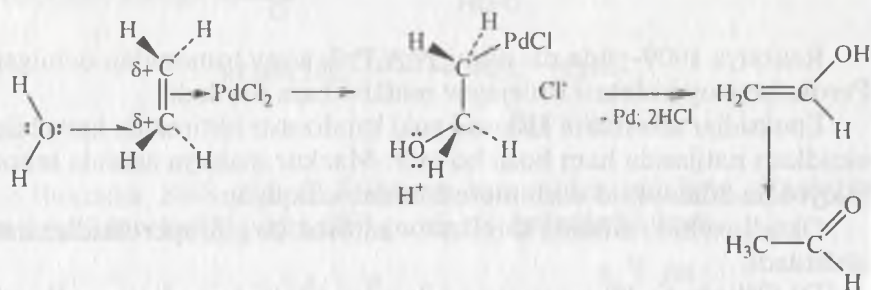
Ozonidlar gidrolizlanib karbonil birikmalar va vodorod peroksid hosil qiladi. Ozonidlar kompleks gidridlar bilan qaytarilsa spirtlar chiqadi.

Ozonlash reaksiyasi alkenlarning tuzilishini aniqlash uchun qo'llaniladi, chunki ozon alken molekulasini qo'shbog' turgan joydan tanlab parchalaydi.

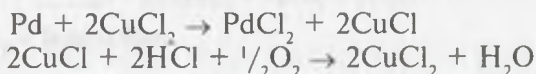
E) Palladiy tuzlari ishtirokida oksidlash reaksiyalari. Alkenlar palladiy tuzlari ishtirokida suv bilan ta'sirlashib karbonil birikmalar hosil qiladi. Palladiy metall holatga qaytariladi.



Aniqlanishicha, PdCl_2 etilen bilan π -kompleks hosil qilishi natijasida etilendagi qo'shbog'ning nukleofil reagentlarga nisbatan faolligi ortadi. Suvning birikishi va palladiyorganik birikma hosil bo'lishi ham mumkin. Ushbu birikma sirka aldegidga (vinil spirti orqali) va palladiyga parchalanadi.

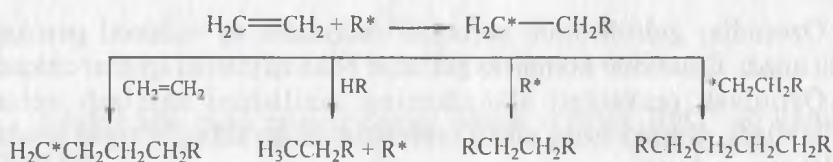


Ushbu reaksiya asosida sanoat miqyosida etilendan sirka aldegid olish metodi ishlab chiqilgan. Reaksiyon aralashmaga CuCl_2 qo'shish bilan palladiy yana reaksiyaga qaytariladi. Havo yordamida CuCl CuCl_2 ga aylantiriladi.



Shunday qilib, etilen suvli muhitda palladiy va mis tuzlari ishtirokida kislorod bilan oksidlanadi.

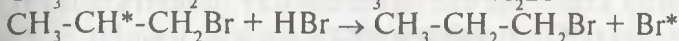
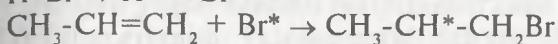
6. Alkenlarning erkin radikallar bilan reaksiyalari. Alkenlar erkin radikallarni biriktirib yangi erkin alkil radikallari hosil qiladi. Ular o'z navbatida keyingi o'zgarishlarga uchraydi.



Radikallar rekombinatsiyasi, alkil radikalini alkenga birikishida boshqa molekulalardan vodorod atomini ajralishi sodir bo'lishi mumkin. Shunday qilib oligomerlanish, polimerlanish jarayonlari boshlanadi. Bundan tashqari alkil radikali disproporsiyalanishi ham mumkin:



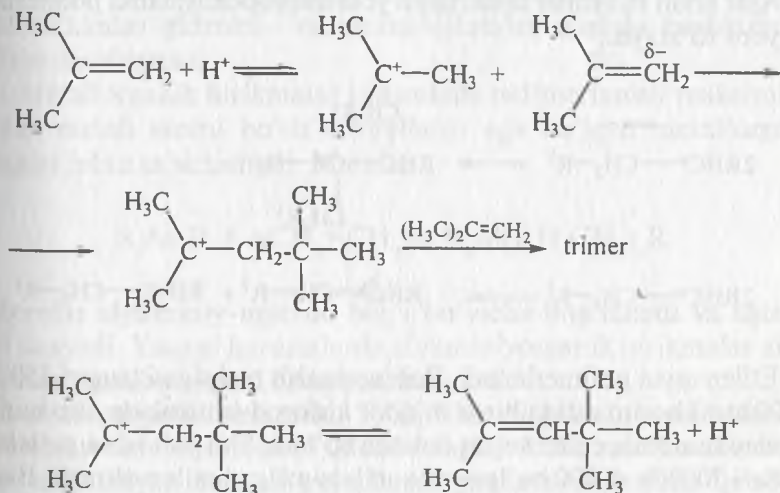
Nosimmetrik alken molekulasiga erkin radikalning birikish yo'nalishi yangi hosil bo'layotgan erkin alkil radikalning barqarorligiga bog'liq. Ko'proq tarmoqlangan alkil radikallar barqarorroq bo'ladi. Masalan, propenga HBr ni radikal mexanizm bo'yicha birikishi quyidagicha:



Birikish Markovnikov qoidasiga zid ravishda boradi, chunki hosil bo'lgan radikal o'rtada joylashgan uglerod atomiga nisbatan chetda joylashgan uglerod atomida osonroq hosil bo'lishi kuzatiladi.

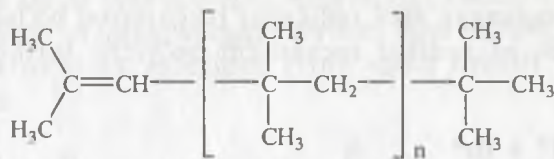
7. Alkenlarning oligomerlanishi va polimerlanishi. Alkenlar o'zaro birikib uzun uglerod zanjirli birikmalar hosil qilish qobiliyatiga ega. Bunday reaksiyalar faqat faol oraliq zarrachalar keltirib chiqaruvchi moddalar – initsiatorlar ishtirokida va maxsus sharoitlardagina boradi.

A) Kislotalar ishtirokida polimerlanish. Sulfat kislota ishtirokida faqat bir nechta donor alkil guruhlar tutuvchi alkenlarga oligomerlanishi yoki polimerlanishi mumkin. Izobutilenni sulfat kislota ishtirokida polimerlanishini birinchi marta A. Butlerov kuzatgan. Sulfat kislota miqdori va haroratga bog'liq ravishda dimer, trimer yoki polimer olish mumkin. Sulfat kislota ta'sirida izobutilendan tretbutilkation hosil bo'lib, u ikkinchi izobutilen molekulasiga birikadi.



2,4,4-trimetilpenten-2 (diizobutilen)

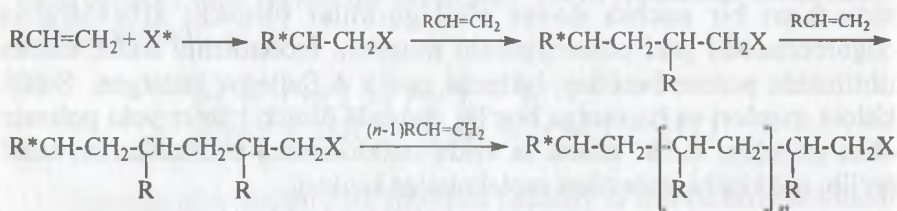
Reaksiya davom ettirilsa poliizobutilen hosil bo'ladi.



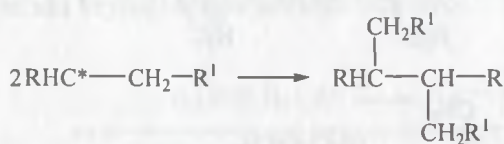
poliizobutilen

Uchlamchi karbokationlar uchta alkil guruhning elektronodonor ta'siri natijasida ikkilamchi va birlamchi karbokationlarga nisbatan barqaror. Shuning uchun ular reaksiya muhitida ko'proq miqdorda hosil bo'ladi.

B) Erkin radikallar ishtirokida polimerlanish reaksiyalari. Agar polimerlanish jarayonini davom etishi uchun zarur sharoit bo'lsa alkenlar faol erkin radikallar ishtirokida polimerlanadi.



Agar erkin radikallar dimerlansa yoki disproporsiyalansa polimerlanish jarayoni to'xtaydi.

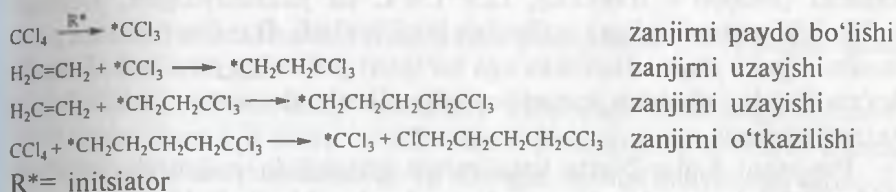


Etilen qiyin polimerlanadi. Polimerlanish reaksiyasi yuqori 150 MPa (1500 atm) bosim ostida biroz miqdor kislorod ishtirokida olib boriladi. Bunday sharoitda etilen suyuq holatda bo'ladi. Shu yo'l bilan molekulyar massasi 20000 ÷ 40000 bo'lgan yuqori bosimli polietilen olinadi. Bunday polietilen rangsiz, shaffof massa bo'lib, 112–115°C da yumshaydi, zichligi 0,92–0,93 g/sm³ ni tashkil qiladi.

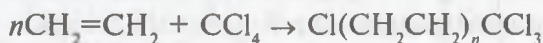
Polietilen elektroizolyatorlar, qoplash, qadoqlash materiallari, trubalar tayyorlashda ishlatiladi. Polietilen kislotalar va ishqorlar ta'siriga chidamli, termik jihatdan beqaror bo'lib, quyosh nuri va havo kislorodi ta'sirida asta-sekin mo'rt bo'lib qoladi (polimerning eskirishi).

Yuqoridagi kabi propenni polimerlanishidan qotish harorati taxminan -35°C bo'lgan yuqori bosimli polipropilen hosil bo'ladi.

D) Telomerlanish. Telomerlanish deb alkenlarni zanjir o'tkazuvchi modda — telogen ishtirokida oligomerlanish reaksiyasiga aytiladi. Reaksiya natijasida oligomerlar (telomerlar) aralashmasi hosil bo'ladi. Ularning chetki guruhlar telogenning qismlaridan iborat bo'ladi. Bunga etilenni tetraxlormetan bilan reaksiyasi misol bo'ladi:

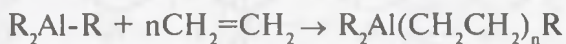


Yuqoridagi reaksiya natijasida tetraxloralkanlarning aralashmasi hosil bo'ladi.



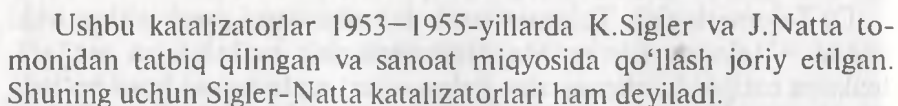
Reaksiya sanoat miqyosida amalga oshiriladi, $n=3-5$ bo'lgan tetraxloralkanlar gidroksi- va aminokislotalar olishda boshlang'ich moddalar hisoblanadi.

E) Metallorganik birikmalar ishtirokida polimerlanish reaksiyalari. Alkenlar metall atomi bo'sh orbitalarga ega bo'lgan metallorganik birikmalar bilan ta'sirlashadi. Masalan,



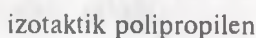
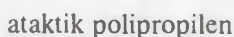
Alkenlar alyuminiy-uglerod bog'i bo'yicha bog'lanadi va uglerod zanjiri uzayadi. Yuqori haroratlarda alyuminiyorganik birikmalar alken molekulasini ajralib chiqishi bilan parchalanadi.

Alyuminiyorganik birikmalar TiCl_4 bilan birgalikda yanada faolroq katalizatorlar sistemasini hosil qiladi. Mazkur katalizatorlar alkenlarni yuqori molekulyar massali polialkenlargacha polimerlash qobiliyatiga ega. Bunda titanorganik birikmalar faol zarrachalar hisoblanadi. Masalan:



Propenni Sigler-Natta katalizatori ishtirokida polimerlanishidan 160–170°C da yumshaydigan polipropilen hosil bo‘ladi. Yuqori va past bosimli polipropilenlarning xossalari orasidagi keskin farq faqat molekulyar massaning ortishi bilangina emas, balki asosan polimer makromolekulasining fazoviy tuzilishi bilan tushuntiriladi.

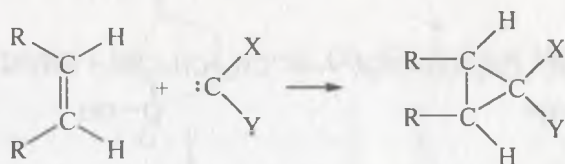
Propenni yuqori bosim ostida polimerlanishi natijasida $-\text{CH}_3$ guruhlar fazoviy muntazam bo'lgan polipropilen (ataktik polimer) hosil bo'ladi. Sigler-Natta katalizatorlarida polimerlanish jarayoni stereoregulyar tarzda boradi, ya'ni $-\text{CH}_3$ guruhlar uglerod zanjirining bir tomonida joylashadi (izotaktik polimer):



8. Birikish reaksiyalari. Alkenlar sikllar hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyalarga kirisha oladi, ya'ni siklobirikish sodir bo'ladi.

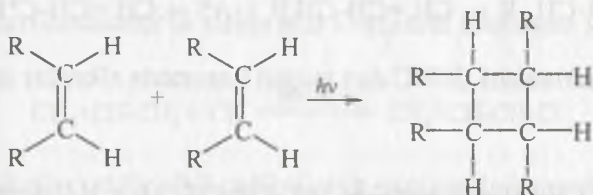
Sikllar hosil bo'lishida qatnashadigan atomlar soniga ko'ra reaksiyalar tabaqalanadi (raqamlar kvadrat qavslar ichiga yoziladi).

A) [2+1] siklobirikish. Bunday tipdagi reaksiyalarga alkenlarning karbenlar bilan reaksiyalarini misol qilish mumkin. Reaksiya natijasida siklopropan hosilalari chiqadi:

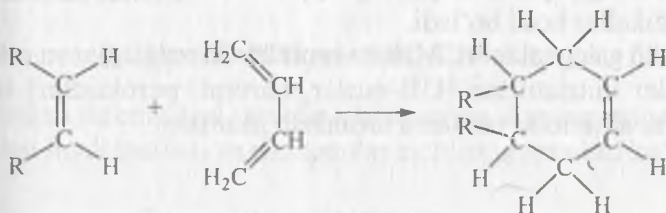


Epoksidlar hosil bo'lish reaksiyalari ham qisman [2+1] siklobirikish reaksiyalariga kiradi.

B) [2+2] siklobirikish. Alkenlarni siklobutan hosilalariga aylanish reaksiyalari faqat UB nurlar ta'sirida boradi (fotokimyoviy reaksiya). Bunda qo'zg'algan alken molekulasini qo'zg'almagan boshqa molekulaga birikadi.



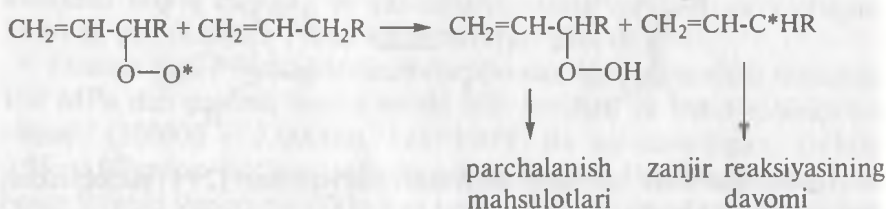
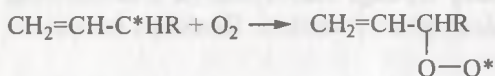
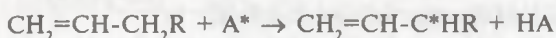
D) [2+4] siklobirikish. Alkenlar bog'langan diyenlar bilan o'zaro ta'sirlashib siklogeksan hosilalarini hosil qilishi mumkin (diyen sintezi):



9. Alkenlarning allil holatdagi reaksiyalari. Alkenlarning erkin radikal mexanizmi bo'yicha boradigan reaksiyalari qo'shbog' yonidagi uglerod atomida (allil holatda) ham borishi mumkin.

A) Avtooksidlanish. Alkenlarning havo kislorodi bilan zanjirli erkin radikal mexanizmi bo'yicha ta'sirlashib gidroperoksidlar va keyingi parchalanish mahsulotlariga aylanish reaksiyasi *avtooksidlanish* deyiladi.

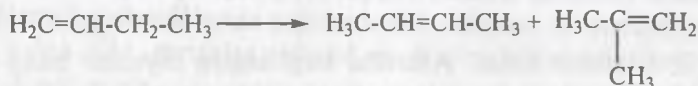
Reaksiya allil tipidagi erkin radikallar hosil bo'lishi bilan boshlanadi va ular yo'qolguncha davom etadi.



Erkin allil radikalining hosil bo'lishi birikish reaksiyasiga raqobatlashuvchi bo'lishi mumkin:



B) Izomerlanishi. 500°C dan yuqori haroratda alkenlar izomerlanishi mumkin.

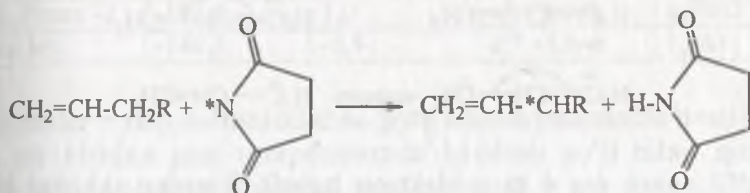
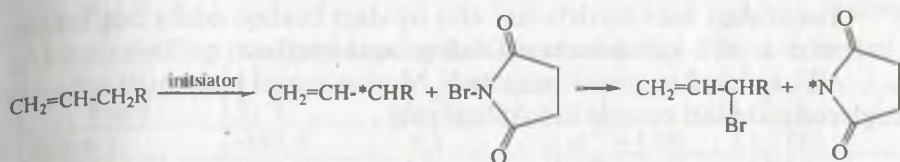


Ushbu reaksiyalarda qayta gruppalanish qobiliyatiga ega bo'lgan erkin radikallar hosil bo'ladi.

D) Allil galogenlanish. Mahsus bromlovchi reagentlar va erkin radikal reaksiyalar initsiatorlari (UB-nurlar, harorat, peroksidlar) ishtirokida alkenlarni allil holat bo'yicha bromlash mumkin.



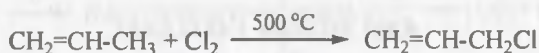
Allil bromlash reaksiyalarida odatda brom radikali hosil qila oladigan reagentlar, masalan, N-bromsuksinimid ishlatiladi. Reaksiya initsiator ta'sirida allil radikali hosil bo'lishi bilan boshlanadi.



N-bromsuksinimidning parchalanishidan hosil bo'ladigan brom molekulasini ham bromlovchi reagent bo'lishi mumkin.



Yuqori haroratda xlor ta'sirida allil xlorlanish reaksiyasi sodir bo'ladi.

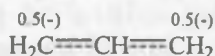


Allil radikallar oddiy alkil radikallarga qaraganda barqarorroq bo'lib, oson hosil bo'ladi va reaksiyalarga oson kirishadi.

Allil radikallarning barqarorligi toq elektronning qo'sh bog' bilan bog'lanishi orqali ta'minlanadi. Buni ikkita rezonans (mezomer) tuzilish bilan izohlash mumkin.



Bog'langan sistemalarni tasvirlash biroz qiyin. Buning uchun punktir chiziqlardan foydalaniladi va elektronlar zichligi qiymatları ko'rsatiladi.

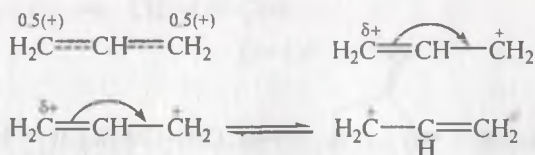


Ba'zan elektron zichligini siljishini ifodalovchi egri strelkalardan foydalaniladi.

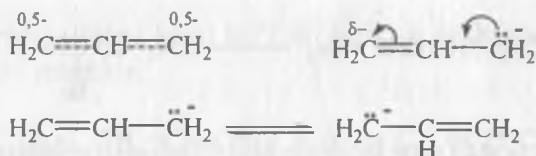


Yuqoridagi kabi tasvirlashni allil tipidagi boshqa oddiy bog'langan zarrachalar-allil-kationlar va allil-anionlar uchun ham qo'llash mumkin.

Allil-kation 2 ta π -elektron tutadi. Musbat zaryad birinchi va uchinchi uglerod atomlari orasida delokallashgan.

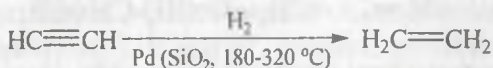


Allil anion esa 4 ta π -elektron tutadi. Ulardan ikkitasi bog'lamaydigan orbitallarda joylashgan bo'lib, birinchi va uchinchi uglerod atomlari orasida delokallashgan.



ENG MUHIM VAKILLARI

Etilen — rangsiz gazsimon modda bo'lib, eng ko'p ishlab chiqariladigan va ishlatiladigan alken hisoblanadi. Sanoatda neftni pirolizi va krekingi natijasida hosil bo'ladigan gazlardan ajratib olinadi. Bunday gaz tarkibida 17–20 % etilen bo'ladi. Atsetilenni etilengacha vodorod bilan selektiv qaytarish metodi ham ishlab chiqilgan bo'lib, reaksiya quyidagi tarzda amalga oshadi:



Sanoatda etilen olish uchun etil spirtini katalitik degidratlash metodi ham qo'llaniladi. Laboratoriyada etil spirtini konsentrlangan sulfat kislotasi bilan qizdirib olinadi.

Propen (propilen) — etilen kabi ko'p miqdorda ishlatiladigan alken. Propen ham neftni pirolizi va krekingi natijasida hosil bo'ladigan gazlardan ajratib olinadi. Uning miqdori 5–8 % ni tashkil qiladi. Toza propen propanni degidridlab olinadi. Propen sanoatda spirtlar, aseton, fenol, moy aldegidi, polipropilen va boshqa mahsulotlar olish uchun ishlatiladi.

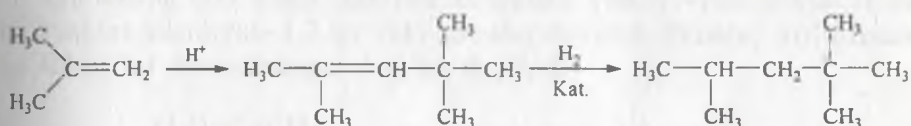
Butenlarning fizik konstantalari

Buten	T_c °C	T_k °C	d_4'	n_D^{20}
Buten-1	-185,4	-6,3	$d_4'^{-110} = 0,740$	1,3792
sis- Buten -2	-138,9	3,7	$d_4'^{-78,5} = 0,724$	1,3946
trans- Buten -2	-105,6	1,0	$d_4'^{20} = 0,6044$	1,3862
Izobutilen	-140,4	-6,9	$d_4'^{-70} = 0,6948$	1,3811

Butenlar — neft mahsulotlarini qayta ishlash jarayonida hosil bo'ladi. Ular bir-biridan past temperaturada haydash yo'li bilan ajratiladi. Natijada butan-buten fraksiyasi ajratib olinadi.

Buten-1 va buten-2 lar asosan butadiyen-1,3 olish uchun ishlatiladi. Butenlardan kislorodli birikmalar ham olinadi.

Izobutilen polimerlansa poliizobutilen hosil bo'ladi. Izobutilenning dimeri yuqori sifatli motor yoqilg'isi — izooktan olish uchun qimmatbaho xomashyo hisoblanadi. Reaksiya BF_3 (Ipatyev, 1935-y.) yoki konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida boradi.



60–80 % li sulfat kislota ishtirokida 2,2,4-trimetilpenten-1 va 2,2,4-trimetilpenten-2 aralashmasi hosil bo'ladi. Ushbu alkenlar katalitik gidridlanganda ham izooktan hosil bo'ladi.

Alkenlar tabiatda neft gazi va yonuvchi slanetslar tarkibida uchraydi. Alkenlar neftni qayta ishlash, kimyo, metallni qayta ishlash korxonalarining chiqindilar bilan birgalikda, payvandlash ishlarida va natriy-butadiyenli kauchukni qayta ishlashda atrof-muhitga tarqalishi mumkin. Alkenlar atrof-muhitga tushganda kislorod, azot va oltingugurt oksidlari bilan fotokimyoviy reaksiyalarga kirishadi. Suvda alkenlar beqaror, past temperaturalarda 10 sutkagacha saqlanib turadi. Alkenlarning eruvchanligi yaxshiroq bo'lganligi sababli alkanlarga qaraganda kuchliroq narkotik ta'sirga ega. Yuqori alkenlar nafas yo'llarining shilliq pardalarini qo'zg'atadi va talvasa keltirib chiqarishi mumkin. Eten va propenning uzoq vaqt ta'sirida polinevrit kelib chiqadi, sezuvchanlik kamayadi, qon aylanish jarayoni buziladi. Issiq qonli hayvonlar uchun propen prokanserogen va mutagen ta'sirga ham ega ekanligi aniqlangan.

Organizmga alkenlar nafas yo'llari orqali tushadi va lipidlarga boy bo'lgan to'qimalarga tarqaladi. Masalan, etilen mitoxondriyalarning membrana lipidlarida to'planishi aniqlangan. Alkenlarning metabolizmi kam o'rganilgan.

Atmosfera havosidagi eten va propen uchun maksimal bir martalik konsentratsiya (PDK_{mm}) va mumkin bo'lgan o'rtacha sutkalik konsentratsiya (PDK_s) — 3 mg/m^3 , penten-1 uchun — $1,5 \text{ mg/m}^3$, gexsenlar uchun PDK_{mm} — $0,4 \text{ mg/m}^3$ va PDK_s — $0,085 \text{ mg/m}^3$.

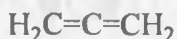
3-BOB. ALKADIYENLAR

Molekulasida ikkita qo'shbog' tutuvchi ochiq zanjirli uglevodorodlar *alkadiyenlar* deyiladi. Alkadiyenlarning umumiy formulasi $C_n H_{2n-2}$. Ushbu formulaga alkinlar ham to'g'ri keladi. Alkadiyenlar molekulasida qo'shbog'ning joylanishiga ko'ra uchta katta guruhga sinflanadi: 1) kumulirlangan diyen uglevodorodlari; 2) konyugirlangan diyen uglevodorodlari; 3) izolirlangan diyen uglevodorodlari.

NOMLANISHI VA IZOMERIYASI

Alkadiyenlar molekulasida qo'shbog'lar har xil joylashishi mumkin.

Qo'shbog'lari bitta uglerod atomida yonma-yon joylashgan birikmalar alkadiyen-1,2 lar yoki allenlar deyiladi. Bunday joylashgan qo'shbog'lar *kumulirlangan bog'lar* deyiladi.

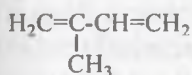


Propadiyen-1,2 (allen)

Alkadiyen molekulasidagi qo'shbog'lar o'rtasida bitta oddiy bog' bo'lishi mumkin:



Butadiyen-1,3



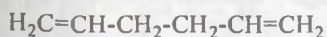
2-metilbutadiyen-1,3 (izopren)

Bunday alkadiyenlar *bog'langan diyenlar* deyiladi.

Qo'shbog'lar 1,4-, 1,5-, 1,6- va h.k. tartibda joylashgan diyenlar ham ma'lum.



Pentadiyen-1,4

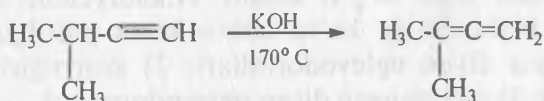


Geksadiyen-1,5

Allenlar digalogenalkenlarni rux metali ishtirokida degalogenlab olinishi mumkin:

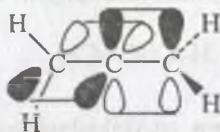
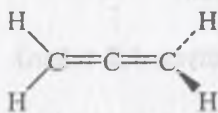


Ba'zan allenlar alkinlarni ishqor ishtirokida qayta gruppalanishi natijasida ham hosil bo'ladi:

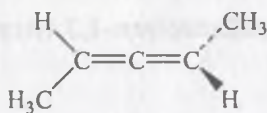


Allenlarning dastlabki ikkita vakili kuchsiz hidli rangsiz gazlar, yuqori vakillari esa suyuq moddalardir.

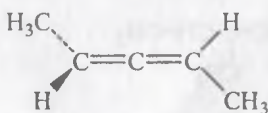
Allen molekulasidagi to'rtta vodorod atomi bitta tekislikda joylashmagan, balki o'zaro perpendikulyar tekisliklarda yotadi. Uglerod atomlaridan ikkitasi sp^2 , o'rtadagisi sp gibridlangan.



Ikki almashingan allenlar stereoizomerlar hosil qiladi:



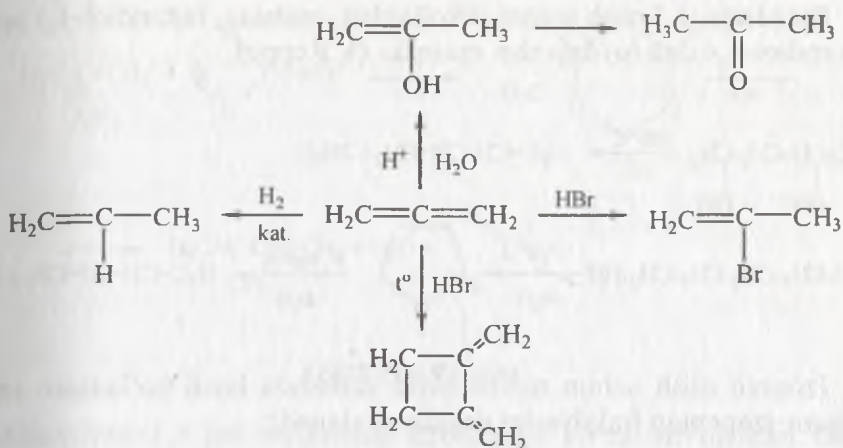
I



II

Birinchi struktura ikkinchisining ko'zgu aksi hisoblanadi. Ushbu molekularlar xiraldir.

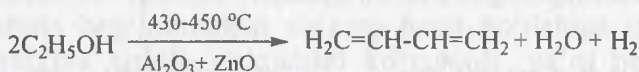
Allenlar har xil kimyoviy reaksiyalarga, asosan birikish va polimerlanish reaksiyalariga kirishadi. Bu jihatdan alkenlarga o'xshaydi. sp^2 -gibridlangan uglerod atomlari elektrofil markaz hisoblanadi.



Qizdirilganda, ayniqsa ishqor ishtirokida allenlar atsetilenlarga qayta gruppalanishi mumkin. Yuzaga kelgan muvozanatning holati komponentlarning termodinamik barqarorligiga bog'liq.

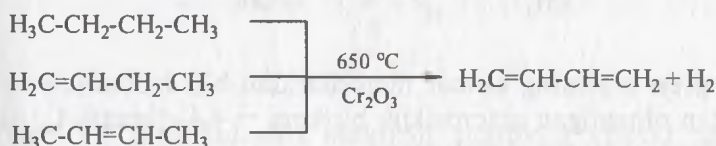
Alkadiyen-1,3 lar alkanlardan, alkenlardan, galogenli hosilalardan, spirtlardan va glikollardan olinishi mumkin.

Butadiyen-1,3 ni olishning birinchi sanoat metodi etil spirtini gaz fazasida katalizator ishtirokida termik qayta ishlashga asoslangan. Ushbu metod 1927-yilda S. Lebedev tomonidan ishlab chiqilgan.

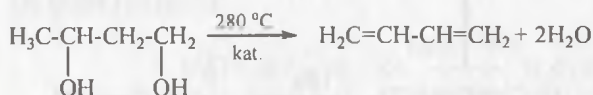


Reaksiya unumi unchalik katta emas. Taxmin qilinishicha katalizator sirtida etil spirti degidridlanib sirka aldegidga aylanadi, u o'z navbatida aldol kondensatsiyasiga uchraydi va hosil bo'lgan aldol keyingi o'zgarishlarga uchraydi.

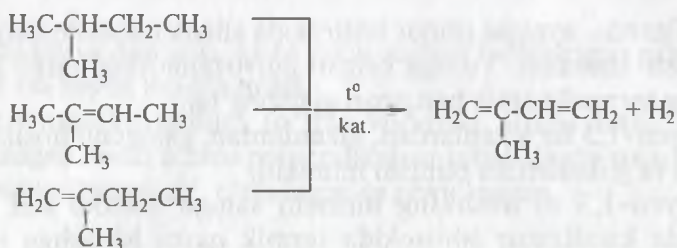
Butadiyen-1,3 olish uchun neftni qayta ishlashda qosil bo'ladigan butan-buten fraksiyasini degidridlash qo'llaniladi:



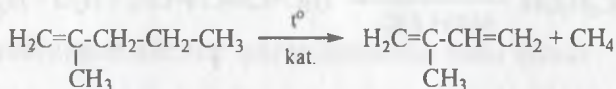
Butadiyen-1,3 olish uchun glikollardan, masalan, butandiol-1,3 yoki butandiol-1,4 dan foydalanish mumkin (V.Reppe).



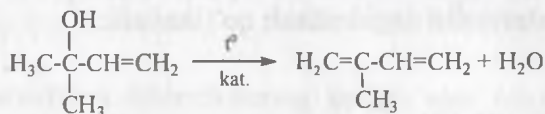
Izopren olish uchun neftni qayta ishlashda hosil bo'ladigan izopentan-izopenten fraksiyasini degidrogenlanadi:



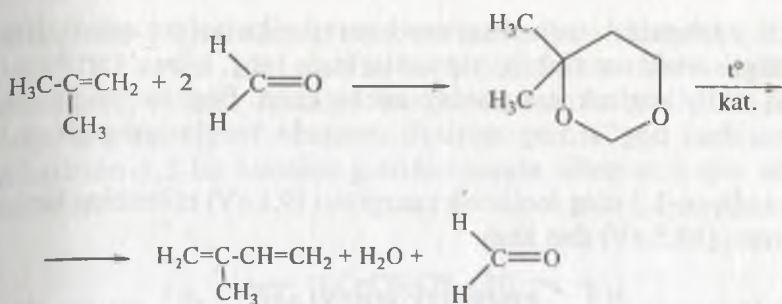
Izopren 2-metilpenten-1 (propenning dimeri) ni katalitik parchalab olish ham mumkin:



Izopren to'yinmagan spirtni, masalan, 2-metilbuten-3-ol-2 ni degidratlanishidan oson hosil bo'ladi:



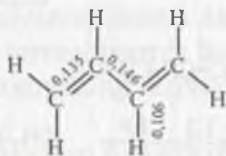
Izopren olishning sanoat metodlaridan biri izobutilen va formaldegiddan olinadigan geterosiklik birikma — 4,4-dimetil-1,3-dioksanni katalitik parchalashga asoslangan:



FIZIK XOSSALARI

Alkadiyen-1,3 lar zanjirning uzunligiga ko'ra bir-biridan farq qilsa-da, qo'shbog'ning 1- va 3-uglerodlarda joylashganligi uchun ular rangsiz gazsimon yoki suyuq holatda bo'lishlari mumkin. Alkadiyen-1,3 lar yuqori molekulyar refraksiyaga ega. Masalan, izopren uchun $R_{\text{C}=\text{C}} = 25,22$ ga teng. Bu kattalik hisoblab topilganda $R_{\text{noz}} = 8R_{\text{C-H}} + 2R_{\text{C}=\text{C}}^{\text{exp}} + 2R_{\text{C-C}} = 20,89$ chiqadi, ya'ni refraksiyaning ekzaltatsiyasi kuzatiladi: $R_{\text{exp}} - R_{\text{noz}} = 4,33$. Refraksiya ekzaltatsiyasi elektron sistema qutblanuvchanligining ortishi bilan bog'liq bo'lib, bu bog'langan qo'shbog'lar sistemasi uchun xarakterlidir.

Alkadiyen-1,3 lar molekulasining hosil bo'lish energiyalarini eksperimental qiymatlari bilan bog'lar termokimyoviy energiyalarining yig'indisi taqqoslanganda eksperimental qiymatlar 13–16 kJ/mol ko'proq chiqadi. Energiyalar orasidagi bu farq bog'langan sistemaning hosil bo'lishida bog'lanmagan sistema hosil bo'lishiga qaraganda ko'proq energiya ajralib chiqishini ko'rsatadi, ya'ni bog'langan sistemalar barqarorroq ekanligi kelib chiqadi. Bunday energiya *bog'langanlik (delokallanish, rezonans)* energiyasi deyiladi. Butadiyen-1,3 molekulasidagi barcha atomlar bitta tekislikda yotadi. Qo'shbog'lar oddiy bog'ga nisbatan asosan *trans*-holatda joylashadi. C-C bog'larining uzunligi etilen va etandagi shunday bog'larning uzunligidan farq qiladi.



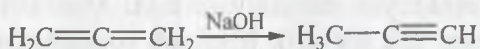
Butadiyen-1,3 molekulasida elektron zichliklar chetki uglerod atomlarida yuqoriroq. Shuning uchun elektrofil yoki nukleofil reagentlar

birinchi navbatda 1- yoki 4-uglerod atomlariga hujum qiladi. Har bir atomdagi π -elektron zichligi yig'indisi birga teng, π -bog' tartibi birdan kichik, oddiy bog'niki esa noldan ancha katta. Bog' tartibi butadiyen sistemasidagi bog'larning sezilarli darajada tenglashishidan dalolat beradi.

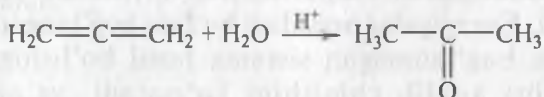
Butadiyen-1,3 ning ionlanish energiyasi (9,1 eV) etilenning ionlanish energiyasi (10,5 eV) dan kam.

KIMYOVIIY XOSSALARI

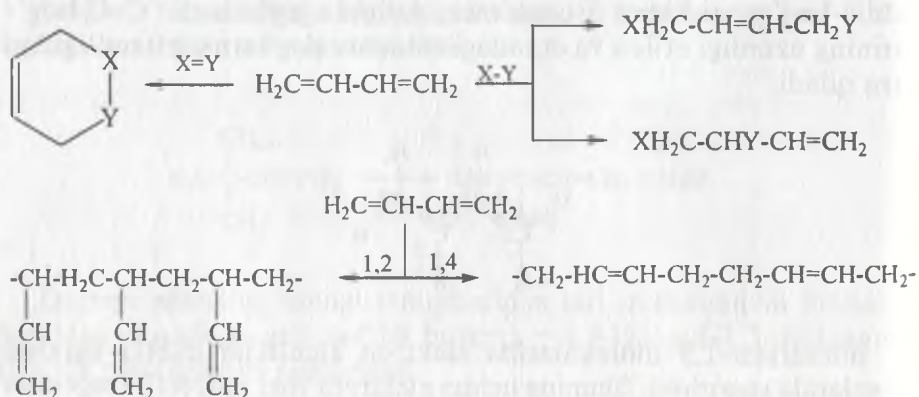
Alkadiyenlar qo'shbog'ni juftligi evaziga o'ziga xos kimyoviy faollikni namoyon qiladilar. Qo'shbog'lar yonma-yon joylashgan alkadiyenlar allenlar deb yuritiladi. Allenlar asos katalizatorlari ishtirokida izomerlanib alkinlarga aylanadi. Masalan, allendan propin hosil bo'ladi.



Allenlarda π -elektronlar delokallanishi mumkin bo'lganligi uchun ular alkenlar kabi kimyoviy reaksiyalarga kirishishi mumkin. Jumladan allenlar radikal va elektrofil birikish reaksiyalariga kirisha oladi. Masalan, kislotali muhitda gidratlansa ketonlar hosil bo'ladi.

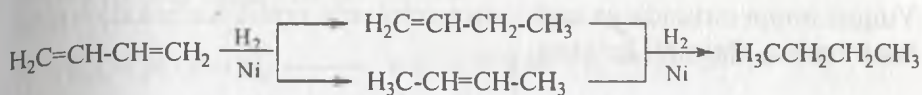


Alkadiyen-1,3 lar asosan birikish reaksiyalariga, jumladan polimerlanish reaksiyalariga kirishadi.

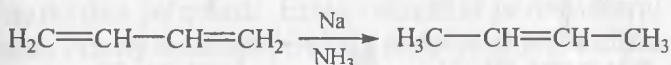


Alkadiyen-1,3 larning o'ziga xos xususiyati shundaki, birikish reaksiyasi 1,2- yoki 1,4- tarzida borishi mumkin. Hosil bo'ladigan izomerlarning nisbati reaksiya temperaturasi, erituvchi va reagent tabiatiga bog'liq.

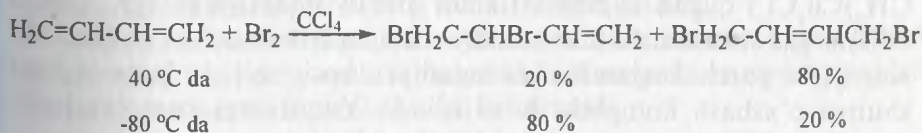
Alkadiyen-1,3 lar katalitik gidridlanganda alkenlar, keyin alkanlar hosil bo'ladi:



Alkadiyen-1,3 lar suyuq ammiak muhitida natriy metali bilan qaytarilishi mumkin. Reaksiya natijasida alkenlar hosil bo'ladi.



Alkadiyen-1,3 larga galogenvodorodlar, galogenlar va boshqa elektrofil reagentlar birikishi mumkin. Bunday reaksiyalar odatda yonaki jarayon polimerlanish reaksiyalari bilan boradi. Birikish reaksiyasi natijasida ham 1,2-, ham 1,4- birikmalar hosil bo'ladi. Masalan, butadiyen-1,3 bromlanganda 3,4-dibrombuten-1 va 1,4-dibrombuten-2 aralashmasi hosil bo'ladi. Ularning nisbati reaksiya temperaturasiga bog'liq.

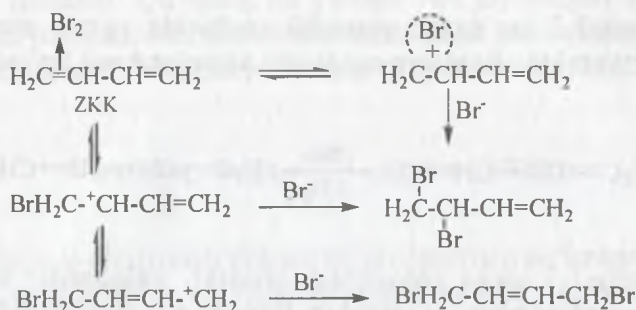


Past temperaturalarda hosil bo'lish tezligi yuqori bo'lgan mahsulot ko'proq hosil bo'ladi (reaksiyaning kinetik nazorat qilinadigan mahsuloti). Yuqori temperaturalarda termodinamik barqarorroq bo'lgan mahsulot ko'proq hosil bo'ladi (reaksiyaning termodinamik nazorat qilinadigan mahsuloti).

«Kinetik nazorat» tushunchasi reaksiya mahsulotlarining nisbati ularni hosil bo'lishga olib boradigan parallel reaksiyalarning nisbiy tezligiga bog'liqligini ko'rsatadi. «Termodinamik nazorat» tushunchasi esa reaksiya mahsulotlarining nisbati ularning o'zaro bir-biriga aylanishi yoki oraliq

mahsulotlarning o'zaro bir-biriga aylanishi muvozanat konstantasi bilan belgilanadi.

Birikish reaksiyasi zaryad ko'chirish kompleksi (ZKK) hosil bo'lishi orqali boradi. Ushbu kompleks alkenlar kabi oxirgi mahsulotga aylanishi mumkin. Bunday holatda faqat 1,2-birikish mahsulotgina hosil bo'ladi. Zaryad ko'chirish kompleksi barqarorlashgan karbokationga aylanishi ham mumkin. Bunda 1,2- va 1,4- birikish mahsulotlari hosil bo'ladi. Yuqori temperaturada va qutbli erituvchilarda oraliq karbokationning hosil bo'lish ehtimoli ko'proq:

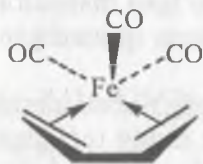


Alkadiyen-1,3 lar tuzlar va metallarning karbonillari bilan oson komplekslar hosil qiladi. Masalan, butadiyenning platina tuzlari bilan π -kompleksi oson hosil bo'ladi: $\text{K}_2[(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Pt}_2\text{Cl}_6]$.

Mis (I) xloridning butadiyen bilan hosil $((\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Cu}_2\text{Cl}_2)$ qilgan kompleksi katta amaliy ahamiyatga ega. Ushbu birikma gaz aralashmalaridan butadiyenni ajratib olish uchun qo'llaniladi. Kompleks parchalanganda toza butadiyen hosil bo'ladi. Izopren ham shunga o'xshash kompleks hosil qiladi. Yuqoridagi komplekslarda butadiyen ikki atom metall bilan bog'lanadi.

Butadiyen temir karbonillari bilan barqaror π -komplekslar hosil qiladi: $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2]\text{Fe}(\text{CO})_3$.

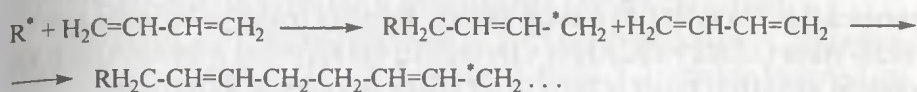
Kompleksda butadiyen sis- shaklda bo'lishi va barcha C-C bog'lar teng (0,145 nm) ekanligi aniqlangan. Butadiyen to'rt elektronli ligand vazifasini bajaradi, $\text{Fe}(\text{CO})_3$ guruh esa butadiyen molekulasi tekisligining tepasida joylashadi.



Alkadiyen-1,3 lar erkin radikallar yoki metall-organik birikmalar ishtirokida polimerlanish reaksiyalariga kirishadi. Polimerlanish erkinradikal yoki

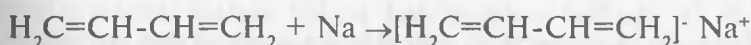
anion mexanizmi bo'yicha boradi. Ishqoriy metallar ishtirokida anion-radikal mexanizm bo'yicha boradi. Polimerlanish reaksiyasi kation mexanizm bo'yicha borishi ham mumkin.

Polimerlanish reaksiyasida faol erkin radikal alkadiyen-1,3 molekulasiga birikib allil tipidagi yangi radikalni hosil qiladi. U o'z navbatida alkadiyenning boshqa molekulasini biriktirishi mumkin. Shunday qilib polimerlanish zanjiri paydo bo'ladi:



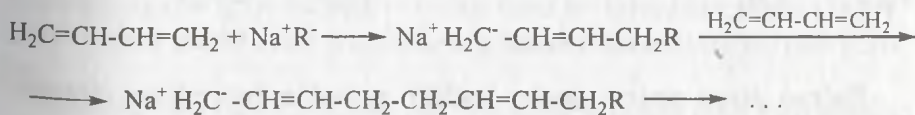
Orada hosil bo'ladigan erkin radikalda toq elektron delokallasadi.

Erkin radikallar dimerlanish yoki disproporsiyalanish natijasida reaksiya muhitdan yo'qoladi. Erkin radikallar peroksidlarni parchalab hosil qilinadi. Natriy metali ishtirokida reaksiya anion-radikal mexanizm bo'yicha boradi. Butadiyenning anion-radikali natriyning butadiyen bilan o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'ladi, natriy kuchli elektronodonor sifatida ishtirok etadi.



Toq elektron butadiyenning erkin molekulyar orbitali hisobiga delokallasadi. Birinchi va to'rtinchi uglerod atomlarida elektron zichlik yuqori bo'ladi. Anion-radikal boshqa butadiyen molekulasiga birikadi va radikal mexanizm bo'yicha polimerlanish reaksiyasiga sabab bo'ladi. Polimerlanish reaksiyasi odatda metall sirtida ketadi.

Polimerlanish reaksiyasini metallorganik birikmalar ham boshlab beradi. Masalan, natriy- yoki litiyorganik birikmalar karbanion mexanizm bo'yicha polimerlanish reaksiyasini initsirlaydi.



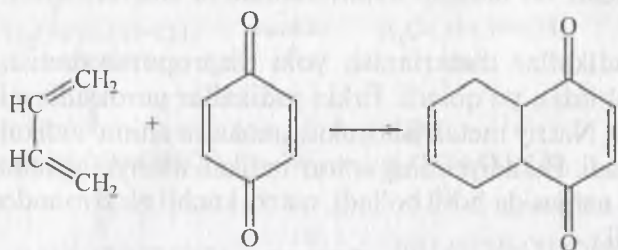
Karbanion allil tipidagi bog'langan zarracha hisoblanadi. Karbanion mexanizm bo'yicha polimerlanish reaksiyalari alkadiyen-1,3 larga nukleofil birikish reaksiyalariga kiradi.

Sigler-Natta katalizatorlari ishtirokida alkadiyen-1,3 lar oson polimerlanadi va stereoregulyar polimerlarga aylanadi. Sigler-Natta katalizatorlari ishtirokida asosan *sis*-polialkadiyenlar hosil bo'ladi.

Erkin radikal mexanizm bo'yicha polimerlanish jarayonida noregulyar strukturali polimerlar hosil bo'ladi.

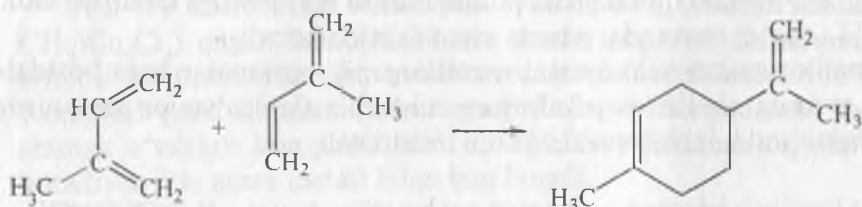
Alkadiyen-1,3 lar alkenlarning hosilalari bilan birgalikda polimerlanganda *sopolimerlanish* reaksiyasi boradi va aralash zanjirli polimerlar — *sopolimerlar* hosil bo'ladi.

Alkadiyen-1,3 lar qo'shbog' yoki uchbog'ga birikishi mumkin. Reaksiya natijasida siklik birikma hosil bo'ladi ([2+4] siklobirikish). Reaksiya ayniqsa faollangan qo'shbog'li (donor yoki akseptor o'rinbosar tutuvchi) birikmalar bilan oson ketadi. Bunday reaksiya birinchi marta 1928-yilda O.Dils va K.Alder tomonidan butadiyenni *p*-benzoxinon va malein anhidridi bilan o'zaro ta'sir etishi jarayonida kuzatilgan.



Reaksiya *diyen sintezi* yoki *Dils-Alder reaksiyasi* deb yuritiladi.

Ikki xil alkadiyen-1,3 o'rtasida diyen sintezi reaksiyasini amalga oshirish ham mumkin. Masalan, izopren siklik dimer-dipenten hosil qiladi.



Ba'zan diyen sintezi qaytar bo'lishi mumkin (retrodiyen sintezi). Birikish mahsuloti qizdirilganda parchalanadi.

Diyen uglevodorodlari tabiatda toshko'mir smolasi tarkibida uchraydi. Atrof-muhitga diyen uglevodorodlarni ishlab chiqaruvchi va qayta ishlovchi korxonalar, jumladan, sintetik kauchuk, sopolimer latekslar ishlab chiqaruvchi korxonalarning faoliyati natijasida tarqaladi.

Butadiyen-1,3 past konsentratsiyalarda shilliq pardalarni qo'zg'atadi, markaziy nerv sistemasining faoliyatini izdan chiqaradi, yuqori kon-

sentratsiyalarda narkoz holatini keltirib chiqaradi. Surunkali zaharlanishda odamlarda zaharlanishning umumiy belgilaridan tashqari markaziy nerv sistemasining funksional o'zgarishlari, arterial bosim va gemoglobinining kamayishi, immunitetning pasayishi, jigar va o't yo'llari kasalliklarining ortishi aniqlangan. Butadiyen-1,3 ning har xil turdagi shishlarning rivojlanishiga ta'siri haqida ma'lumotlar olingan. Uning metaboliti 1,2-epoksi-buten-3 bakterial hujayralarga mutagen ta'sir etadi, 1,2,3,4-diepoksibutan esa sut emizuvchilarning hujayralarida xromosomalarning struktura o'zgarishlarini keltirib chiqargan.

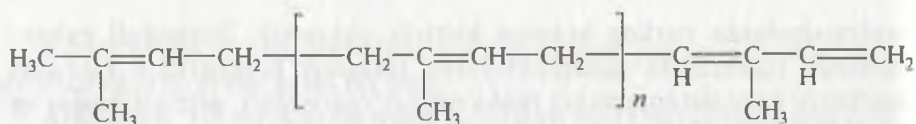
Butadiyen-1,3 organizmga nafas yo'llari orqali tushadi va 1,2-epoksi-buten-3 ga aylanadi. *In vitro* tadqiqotlarida 1,2-epoksi-buten-3 ni diepoksibutanga, buten-3-diol-1,2 ga, 3,4-epoksi-butandiol-1,2 ga va eritritga aylanishi aniqlangan.

Butadiyen-1,3 uchun $PDK_m = 3 \text{ mg/m}^3$, $PDK_s = 1 \text{ mg/m}^3$.

KAUCHUK

Kauchuk sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan muhim organik birikmalardan biridir. Kauchuk 2-metilbutadiyenning muhim hosilasi hisoblanadi. Tabiiy kauchuk past temperaturalarda elastik, yuqoriroq temperaturalarda plastik massa ko'rinishida bo'ladi. U Braziliya geveyasining (*Hevea brasiliensis*) lateksining sutsimon sharbatidan olinadi. Ushbu sharbat tarkibida kauchuk emulsiya ko'rinishida uchraydi. Emulsiyani qizdirib kauchuk xomashyosi olinadi. Geveyadan kauchuk olish qadimdan mahalliy hindularga ma'lum bo'lgan. Kauchukning xossalari birinchi marta 1735-yilda fransuz tadqiqotchisi Sh.Kondamin batafsil tavsiflab bergan. 1823-yilda K.Makintosh kauchukdan amalda foydalanish yo'lini topgan. U gazlamalarga kauchuk eritmasini shimdirib suv o'tmaydigan material olishga muvaffaq bo'lgan. Ch.Gudirning kashfiyoti katta ahamiyatga ega bo'lgan. U kauchukka oltingugurt va oltingugurt birikmalari bilan ishlov berilganda juda yaxshi mexanik xossalarga ega bo'lgan material — rezina hosil bo'lishini aniqlagan (1839). Kauchukdan rezina olish jarayoni *vulqonlash (vulkanizatsiya)* deb atalgan.

Kauchukning tuzilishini aniqlash va sintetik kauchuk olish metodlarini ishlab chiqish uchun 100 yildan ortiq vaqt ketgan. 1826-yilda M.Faradey kauchuk faqat uglerod va vodoroddan iborat ekanligini aniqlagan. 1860-yilda G.Vilyams kauchukni quruq haydab izopren olgan. Kauchukning to'liq tuzilishi 1924-yilda nemis kimyogari G.Shtaudinger tomonidan aniqlangan. Uning tadqiqotlari natijasida kauchuk izoprenning polimeri ekanligi to'liq tasdiqlangan.



$n=1500\dots 2200$ (mol. massasi 100000...150000)

German Shtaudinger (1881–1965), asosiy ishlari yuqori molekulyar birikmalarni o‘rganishga bag‘ishlangan. Organik birikmalarning yangi sinfi — ketenlarni kashf qilgan. 1953-yilda Nobel mukofotiga sazovor bo‘lgan.

Tabiiy kauchuk har xil molekulyar massali poliizopren molekulalari aralashmasidan iborat. Rentgenostruktura analizi asosida tabiiy kauchuk *cis*-poliizopren tuzilishiga ega ekanligi aniqlangan. Tabiatda *guttapercha* deb ataladigan *trans*-poliizopren ham uchraydi. Guttaperchanning mexanik xususiyatlari kauchuknikidan ko‘ra yomonroq.

Tabiiy kauchukning kimyoviy tuzilishi va tarkibini aniqlanishi sintetik kauchukni olish bo‘yicha tadqiqotlarga yo‘l ochib bergan. 1878-yildan boshlab sintetik kauchuk olish maqsadida alkadiyen-1,3 larni polimerlash reaksiyalari o‘rganila boshlangan. Chunki o‘sha vaqtda kauchuk yuqori molekulyar to‘yinmagan uglevodorod ekanligi ma‘lum edi. 1916-yilgacha Na va K ishtirokida, hamda erkin radikallar ishtirokida suyultirilmagan alkadiyen-1,3 lar uchun va suvli emulsiyalari uchun polimerlash reaksiyalarining turli xil usullari ishlab chiqilgan. Lekin sanoat miqyosida sintetik kauchuk ishlab chiqarish uchun alkadiyen-1,3 lar olish metodlarini ishlab chiqish kerak edi.

1916-yilda Germaniyada 2,3-dimetilbutadiyendan sintetik kauchuk olishning sanoat metodi ishlab chiqilgan. Lekin olingan kauchukning xossalari yaxshi chiqmaganligi uchun hozirda ishlab chiqarilmaydi.

Butadiyen kauchuk olishning birinchi sanoat metodi 1927-yilda sobiq SSSR da S. Lebedev tomonidan ishlab chiqilgan. Butadiyen etil spirtidan olingan, polimerlash reaksiyasi Na ishtirokida o‘tkazilgan. 1931-yilda tajriba namunasi tayyorlangan, 1932-yilda esa sanoat miqyosida ishlab chiqarish boshlangan. Germaniyada asosan butadiyenni stiroil bilan sopolimeri olingan.

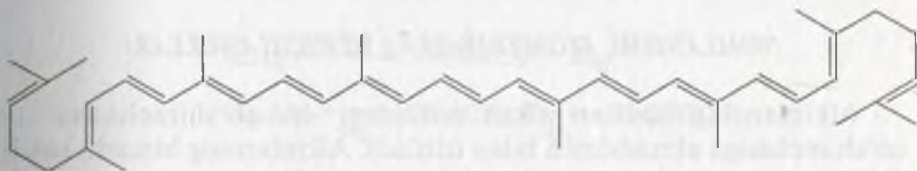
1950-yildan boshlab stereoregulyar kauchuk olish metodlari o‘rganila boshlangan. Birinchi marta izoprenni Li ishtirokida stereoregulyar polimerlanishini rus olimi A. Korotkov o‘rgangan. Keyingi yillarda Sigler-Natta katalizatorlari yordamida stereoregulyar poliizopren olishning sanoat metodi ishlab chiqilgan.

Hozirgi paytda izopren va butadiyen kauchuklaridan tashqari xlorpren, ftorpren kauchuklari, butadiyen-stirol, butadiyen-nitril va boshqa sopolimer kauchuklar ham olinadi.

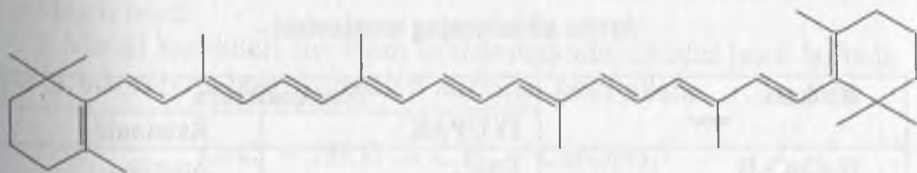
POLIYENLAR

Bir nechta qo'shbog' tutuvchi uglevodorodlar *poliyenlar* deyiladi. Ajratilgan qo'shbog'li poliyenlarga kauchuk makromolekulasini misol qilish mumkin. Ko'plab poliyenlar va ularning hosilalari tabiiy mahsulotlar tarkibida uchraydi.

Pomidor tarkibida poliyen birikma — *likopin* ($C_{40}H_{56}$) uchraydi. U pomidor mevasiga qizil rang beradi. Likopin boshqa tabiiy mahsulotlar tarkibida ham topilgan. Likopin tuzilishi 1931-yilda P.Karrer tomonidan aniqlangan.



Tabiatda ko'p uchraydigan poliyenlardan biri β -karotin ($C_{40}H_{56}$) hisoblanadi. Uning tuzilishini ham P.Karrer aniqlagan (1931).



Organizmida β -karotindan muhim biologik faol modda-A vitamini (retinol) hosil bo'ladi.

Bog'langan qo'shbog'li poliyen molekulasidagi π -elektronli sistema harakatchan bo'lganligi uchun molekulaning ionlanish energiyasi va qo'zg'alish energiyasi kamayadi. Shuning uchun ko'plab poliyenlar rangli moddalar hisoblanadi.

Bog'langan qo'shbog'li poliyenlar har xil reagentlarning ta'siriga chidamli bo'ladi. Ular polimerlanish reaksiyalariga kirishmaydi. Kimyoviy o'zgarishlar faqat molekulaning chetki qismlarida boradi.

4-BOB. ALKINLAR

Ugleod-uglerod uchbog'i tutuvchi ochiq zanjirli uglevodorodlar *alkinlar* yoki *atsetilenlar* deb yuritiladi. Ularning umumiy formulasi alkadiyenlar kabi $C_n H_{2n-2}$ ga to'g'ri keladi. Alkinlar molekulasidagi uglerodlar orasida bitta σ va ikkita π bog'dan iborat uchbog' hosil qilishligi bilan xarakterlanadilar. Uchbog'ning hosil bo'lishi uglerodlar orasidagi masofani qisqartirishi tabiiy.

Uchbog'lar molekulada bitta yoki bir nechta bo'lishi mumkin.

NOMLANISHI, IZOMERIYASI VA OLINISH USULLARI

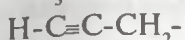
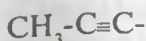
Alkinlarning nomlari alkan nomidagi *-an* qo'shimchasini *-in* qo'shimchasiga almashtirish bilan tuziladi. Alkinlarning birinchi vakili C_2H_2 tarixiy *atsetilen* nomini saqlab qolgan. Shuning uchun ba'zida atsetilenning gomologlari *atsetilenlar*, uchbog' esa *atsetilen bog'i* deb ham ataladi.

6-jadval

Ayrim alkinlarning nomlanishi

Birikma	Nomenklatura	
	IYUPAK	Ratsional
$H-C\equiv C-H$	Etin	Atsetilen
$CH_3-C\equiv C-H$	Propin	Metilatsetilen
$CH_3CH_2-C\equiv C-H$	Butin-1	Etilatsetilen
$CH_3-C\equiv C-CH_3$	Butin-2	Dimetilatsetilen
$CH_3CH_2CH_2-C\equiv C-H$	Pentin-1	Propilatsetilen
$CH_3CH_2-C\equiv C-CH_3$	Pentin-2	Metiletilatsetilen
$H-C\equiv C-CH_2-C\equiv C-H$	Pentadiin-1,3	

Alkinlarning qoldiqlari alkinil-qoldiqlar deyiladi. Ularning nomi alkin nomiga *-il* suffiksi qo'shib yasaladi.



Etilin

Propinil-1

Propinil-2 (propargil)

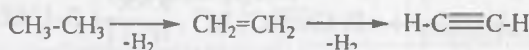
Alkinlar turli xil usullar bilan olinadi. Quyidagi asosiy olinish usullari bilan tanishib chiqamiz.

1. Atsetilen uglerod va vodoroddan olinishi mumkin. Reaksiya uglerod elektrodlarini vodorod muhitida elektr yoyida qizdirib o'tkaziladi (M. Bertlo, 1860).



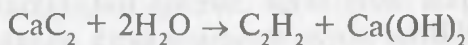
Muvozanat 3000°C dan yuqori temperaturada o'ng tomonga siljiydi. Reaksiya unumi juda past bo'lganligi uchun faqat nazariy ahamiyatga ega.

2. Atsetilen metan va etanni piroliz qilib olinadi.

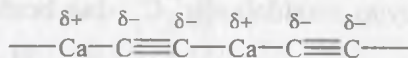


Metan 1500°C gacha qizdirilsa atsetilen hosil bo'ladi. Qizdirish juda qisqa vaqt davomida olib boriladi. Chunki bunday temperaturada atsetilen uglerod va vodorodga parchalanib ketadi. Shuning uchun piroliz mahsulotlari tezda sovitilishi kerak. Ushbu reaksiya asosida sanoatda atsetilen olinadi.

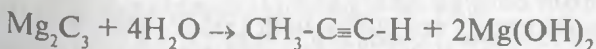
3. Metall karbidlari suv bilan ta'sirlashganda alkinlar hosil bo'ladi. Kalsiy, stronsiy va bariy karbidlari atsetilen hosil qiladi.



Kalsiy karbid kuchli qutblangan uglerod-metall bog'i tutuvchi metallorganik birikma hisoblanadi.

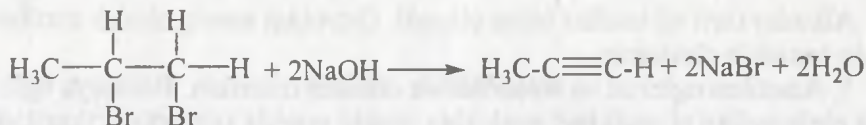


Magniy karbidi Mg_2C_3 suv bilan ta'sirlashib propin hosil qiladi.



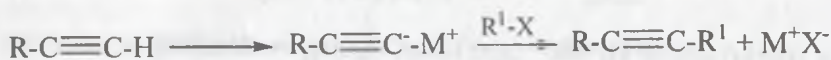
Ushbu metod ham sanoat miqyosida qo'llaniladi.

4. Galogenalkanlar va galogenalkenlardan galogen atomlarini ajratib olish reaksiyasi alkinlar olishning umumiy reaksiyasi hisoblanadi. Reaksiya konsentrlangan ishqor ta'sirida, yuqori temperaturada boradi.



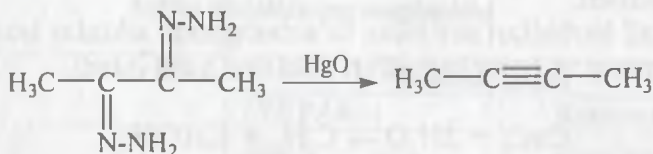
Digalogenalkanlar alkenlarga galogen biriktirib olinadi.

4. Alkinlardagi vodorod atomini alkil guruhga almashtirish yo'li bilan almashingan alkinlar olinadi. Bu reaksiya alkinlarning tuzlari orqali boradi.



Palladiy tuzlari ishtirokida alkinlarning galogenalkanlar bilan bevosita reaksiyasi ketadi.

5. 1,2-diketonlarning gidrazonlari simob (II) oksidi bilan oksidlanganda alkinlar hosil bo'ladi.



FIZIK XOSSALARI

Alkinlar normal sharoitda molekulyar massasining kattaligiga ko'ra rangsiz gaz yoki suyuq moddalardir. C_{17} dan boshlab alkinlar kristall holatda bo'ladi.

Alkinlardagi karrali bog'larning qutblanuvchanligi yuqori bo'lganligi sababli alkenlarga qaraganda kattaroq molekulyar refraksiyaga ega ($R_{\text{C}=\text{C}}=4,17$, $R_{\text{C}\equiv\text{C}}=5,96$).

Uchbog'ning termokimyoviy energiyasi uchta oddiy bog' energiyasi yig'indisidan kam (quyidagi jadval). Bu shundan dalolat qiladiki, uchbog' qo'shbog'ga nisbatan beqarorroq. Atsetilenning o'zi termodinamik

Ayrim alkinlarning fizik xossalari

Alkin	Ts, °C	Tq °C	d_4^{20}
$H-C\equiv C-H$	-80,8 (170 kPa)	-83,8	0,6200 (-84 °C)
$CH_3-C\equiv C-H$	-101,5	-23,3	0,6785 (-27 °C)
$CH_3CH_2-C\equiv C-H$	-130	8,6	0,6680 (0 °C)
$CH_3-C\equiv C-CH_3$	-32,3	27,2	0,6880 (25 °C)

beqaror birikmadir. Suyuq atsetilen portlash bilan uglerod va vodorodga parchalanish xususiyatiga ega.

Atsetilenning ionlanish energiyasi etilenning ionlanish energiyasidan katta.

Uglerod-uglerod bog'larining bog' energiyalari

Bog'	Bog' energiyasi, kJ/M	Bitta bog'ga nisbatan energiya, kJ/M
C-C	344	344
C=C	615	307,5
C≡C	812	270,7

Molekulaga alkil guruhlarining kiritilishi bilan atsetilenning ionlanish energiyasi keskin kamayadi. Bu alkil guruhlarining elektronodonor ta'siri bilan tushuntiriladi. Masalan, atsetilenning ionlanish energiyasi 11,4 ga, propinning ionlanish energiyasi 10,4 ga teng.

Atsetilen molekulasida qutbsiz, lekin bitta alkil guruh kiritilganda molekula qutblanib, dipol momenti paydo bo'ladi. Alkil guruhlarining kattalashib borishi bilan dipol momenti ham ortadi.

Birikma	μ , $Kl \cdot m \cdot 10^{30}$	μ , D
$CH_3-CH=CH_2$	1,17	0,35
$CH_3-C\equiv C-H$	2,51	0,75
$(CH_3)_3C-C\equiv C-H$	2,17	0,65

Alkil guruhlar atsetilen molekulasini etilen molekulasiga qaraganda kuchliroq qutblaydi. Uchbog'dagi uglerod atomi qo'sh bog'dagi uglerod atomidan elektromanfiyligi kattaroq. Bu C-H bog'ining dipol momentini ortishi bilan ham tasdiqlangan.

Alkanlar, alkenlar va alkinlarda uglerod -vodorod bog'ining dipol momenti qiymatlari

Birikma	μ , $\text{Kl} \cdot \text{m} \cdot 10^{30}$	μ , D
$\text{R}_3\text{C}-\text{H}$	1,0	0,3
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}-\text{H}$	2,10	0,63
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	3,51	1,05

Atsetilen molekulasida chiziqli tuzilishga ega. Uchbog'dagi uglerod atomlari sp gibridlangan. Uchbog'ning uzunligi qo'shbog' uzunligidan qisqaroq (0,121 nm).

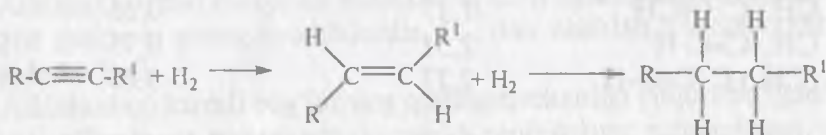


Atsetilen molekulasida π -bog'larni hosil bo'lishi

KIMYOVIIY XOSSALARI

Alkinlar molekulasidagi uchbog'ni uzilishi evaziga birikish reaksiyalariga yoki uchbog' uglerodida joylashgan vodorodni boshqa atomlarga almashtirish evaziga almashinish reaksiyalariga oson kirisha olishligi bilan xarakterlanadilar. Alkinlar elektrofil va nukleofil reagentlar bilan birikish reaksiyalariga, jumladan dimerlanish, siklooligomerlanish, polimerlanish, karbonillash va oksidlanish reaksiyalariga kirisha oladi. Alkenlardan farqli ravishda molekula oxirida uchbog' tutuvchi alkinlar chetki vodorod ishtirokida ham reaksiyaga kirisha oladi.

1. Alkinlar katalizator (Ni, Pt, Pd) ishtirokida gidridlanadi. Reaksiya bosqichma-bosqich boradi.

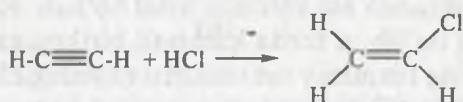


Reaksiya jarayonida ham *sis*- ham *trans*- izomerlar hosil bo'ladi.

Alkinlar elektrofil reagentlar (kislotalar, galogenlar, metallarning ionlari va b.) bilan alkenlarga qaraganda sustroq reaksiyaga kirishadi. Atsetilen

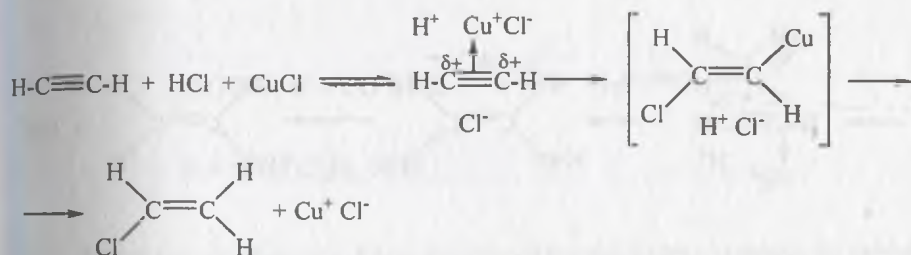
eng passiv alkin hisoblanadi. Almashingan alkinlarning aktivligi yuqoriroq. Bu alkinlarning ionlanish energiyasi qiymatlariga muvofiq keladi.

Masalan, alkinlarning vodorod galogenidlar bilan reaksiyasi ancha sekin boradi.



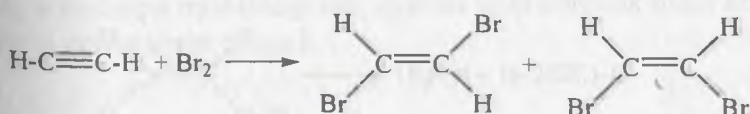
Alkilatsetilenlar osonroq va Markovnikov qoidasiga binoan reaksiyaga kirishadi. Odatda *trans*-izomer hosil bo'ladi.

Uchbog'ga galogenvodorodlarning birikishi bir valentli mis tuzlari ishtirokida keskin tezlashadi. Taxmin qilinishicha uchbog' π -kompleks hosil bo'lishi hisobiga faollashadi.



Amalda faollashgan uchbog'ga nukleofil birikish reaksiyasi ketadi. Shuning uchun metallarning ionlari ishtirokida boradigan ko'plab birikish reaksiyalar nukleofil birikish reaksiyalari sifatida qaralishi mumkin. Masalan, alkinlarning suv bilan reaksiyasi faqat simob tuzlari ishtirokida boradi.

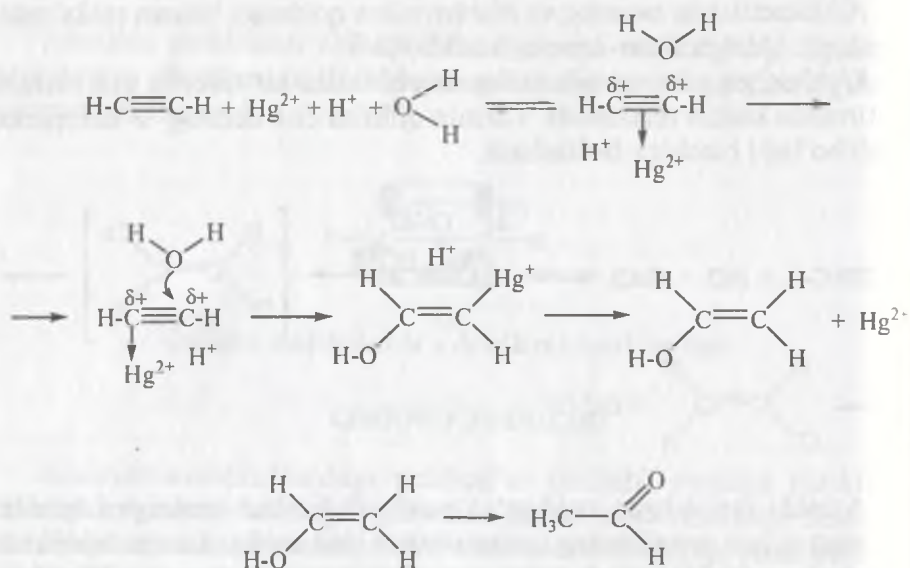
Alkinlarning galogenlar bilan reaksiyasi alkenlarga qaraganda sekinroq boradi. Reaksiya natijasida ham *sis*- ham *trans*- izomerlar hosil bo'lishi mumkin.



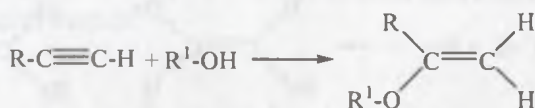
Reaksiya alkenlarga galogenlarning birikishi kabi ketadi deb taxmin qilingan.

Atsetilenlar suv, spirtlar, kislotalarning anionlari kabi nukleofil reagentlar bilan asosan mis va simob tuzlari ishtirokida birikish reaksiyalariga kirishadi. Ayrim holatlarda, masalan, alkoksidlarning bilan boradigan reaksiyalar yuqori temperaturada katalizatorsiz ketadi.

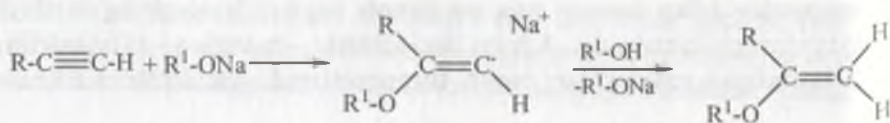
1881-yilda rus olimi M.Kuchero alkinlarni kislotali muhitda simob tuzlari ishtirokida suvni biriktirib aldegidlar yoki ketonlarni hosil qilishi mumkinligini aniqladi. Bu reaksiya keyinchalik M.Kuchero reaksiyasi deb nom oldi. Atsetilenga suv biriksa sirka aldegid, boshqa alkinlarga suv birikkanda esa ketonlar hosil bo'ladi. Reaksiya davomida avval yenol hosil bo'lib, u tezda karbonil birikmaga qayta gruppalanadi. Reaksiyaning taxminiy mexanizmi quyidagicha:



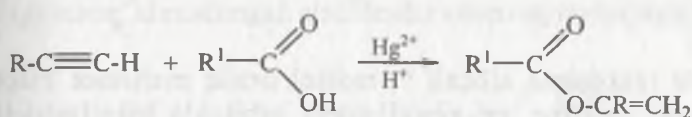
Alkinlar spirtlar bilan mis yoki simob tuzlari ishtirokida, yoki alkoksidlar ishtirokida reaksiyaga kirishib alkenil efirlari hosil qiladi. Atsetilen vinil efirlari hosil qiladi.



Ishqor yoki alkogolyatlar ishtirokida nukleofil birikish reaksiyasi ketadi.

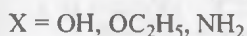
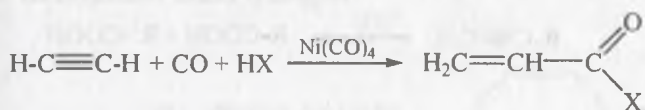


Yuqoridagi kabi sharoitlarda alkinlar karbon kislotalarni biriktirib murakkab alkenil efirlar hosil qiladi.

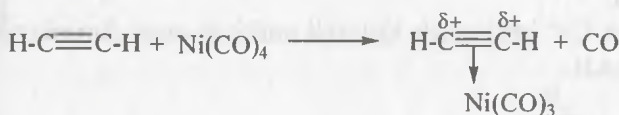


Atsetilenga sianid kislotasining birikishidan sintetik tolalar ishlab chiqarishda ishlatiladigan birikma – akril kislotasining nitrili (akrilonitril) hosil bo'ladi.

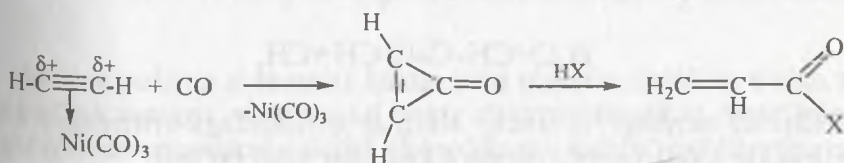
Alkinlar, asosan atsetilen nikelli katalizatorlar ishtirokida is gazii bilan reaksiyaga kirishadi. Mazkur reaksiya 1944–49-yillarda V.Reppe tomonidan ishlab chiqilgan. Atsetilendan akril kislotasi yoki uning hosilalari hosil bo'ladi.



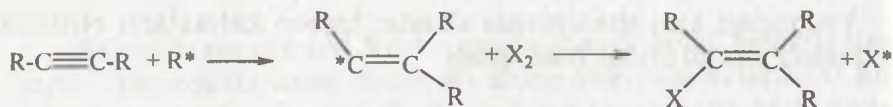
Nikel tetrakarbonil π -kompleks hosil bo'lishi bilan uchbog'ni aktivlab reaksiyani katalizlaydi.



Keyin is gazii birikadi. Oraliq mahsulot sifatida siklopropenon hosil bo'lib, u reaksion muhitdagi suv, spirtlar yoki ammiak bilan reaksiyaga kirishadi deb taxmin qilinadi.

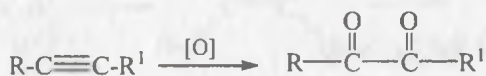


Erkin radikallar uchbog'ga oson birikib yangi radikallar hosil qiladi. Ushbu yangi radikallar keyingi erkin radikal reaksiyalariga kirishadi.



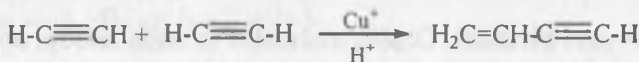
Ushbu reaksiyada alkenil – radikal oraliq mahsulot hisoblanadi. Undagi toq elektron sp^2 -gibridlangan orbitalda lokallashadi. Erkin radikalning birikishi natijasida ikki xil fazoviy tuzilishga ega bo'lgan alkenil-radikal hosil bo'ladi. Shuning uchun reaksiya natijasida *sis*- va *trans*- izomerlar aralashmasi hosil bo'ladi. Elektrofил birikishda esa faqat *trans*- izomer ko'proq hosil bo'ladi.

Kuchli oksidlovchilar ta'sirida alkinlar uchbog' turgan joydan parchalanadi. Reaksiyaning oxirgi mahsuloti karbon kislotalar hisoblanadi. Ba'zan qisman oksidlanish mahsulotlari- α -diketonlarni ajratib olish mumkin.

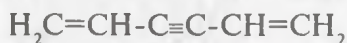


Alkinlar katalizatorlar ishtirokida dimerlar, siklik trimerlar va tetramerlar, chiziqli polimerlar hosil qiladi. Katalizator uchbog'ni aktivlaydi va sikllanish reaksiyasida alkinlarning fazoviy oriyentatsiyasini ta'minlaydi.

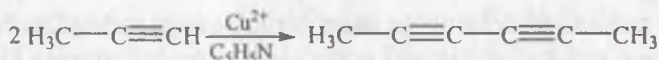
Atsetilen Cu^+ ishtirokida kislotali muhitda oson dimerlanib vinilatsetilenga aylanadi.



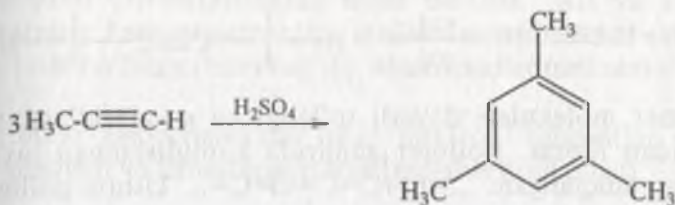
Mazkur reaksiya atsetilen molekulasini aktivlangan uchbog'ga birikishidir. Shuningdek divinilatsetilen ham hosil bo'ladi.



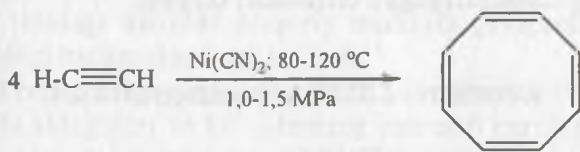
Chetki uchbog' tutuvchi alkinlar piridindagi eritmalari Cu^{2+} ishtirokida qizidirilganda tutash alkadiinlar hosil bo'ladi.



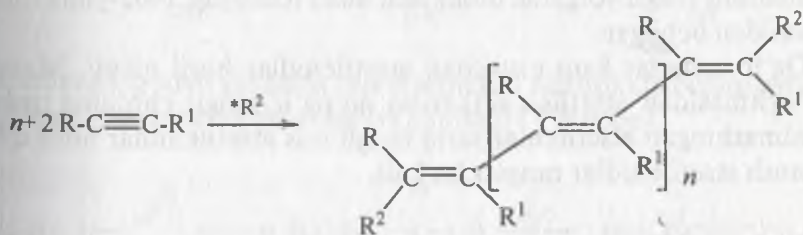
Alkinlar siklotrimerlanib benzol va uning gomologlariga aylanadi. Reaksiya yuqori temperaturada, konsentrlangan sulfat kislota yoki Cr, Ni, Co kabi metallarning metallorganik birikmalari ishtirokida boradi. Atsetilen qiyinroq, almashingan atsetilenlar osonroq reaksiyaga kirishadi.



Atsetilen katalizator sirtida siklotetramerlansa siklooktatetrayen, benzol yoki boshqa siklooligomerlar hosil bo'ladi. Bu reaksiya 1949-yilda V.Reppe tomonidan taklif qilingan.



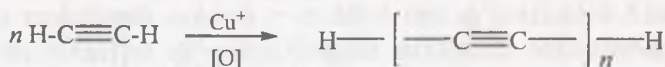
Alkinlar radikal initsiatorlar yoki osonroq maxsus metallorganik katalizatorlar ishtirokida polimerlanadi. Reaksiya natijasida poliyenlar hosil bo'ladi.



Bunday poliyen sistemalar kukun yoki plyonka shaklida o'ziga xos elektrofizik xossaga, ya'ni yuqori elektr o'tkazuvchanlikka, yoritilganda elektr o'tkazuvchanlikni o'ttirish (fotoo'tkazuvchanlik) qobiliyatiga ega. Bunday materiallar *organik yarimo'tkazuvchilar* deyiladi. Ularga xlor bug'lari yoki AsF₅ kabi kuchli elektronoakseptor birikmalar bilan ishlov berilsa elektr o'tkazuvchanlik keskin ortadi va material ma'lum tem-

peratura oralig'ida metall xossalariga ega bo'lib qoladi (organik yoki sintetik metallar).

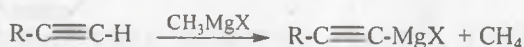
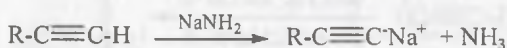
Atsetilen Cu^+ va oksidlovchilar ishtirokida o'ziga xos polimerlanish reaksiyasiga kirishadi.



Polimer molekulasi deyarli to'laligicha sp-gibridlangan uglerod atomlaridan iborat. Polimer zanjirida kumulirlangan qo'shbog'lar mavjudligi aniqlangan: $\dots=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\dots$ Ushbu polimer *karbin* deb ataladi va olmos, grafit kabi uglerodning allotrop shakli sifatida qaralishi mumkin.

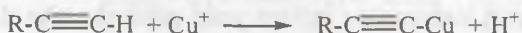
Chetki uchbog'li alkinlardagi C-H bog'ining qutblangan bo'lganligi, ya'ni kislota xossalariga ega bo'lganligi uchun kuchli asoslar ta'sirida atsetilenid-ion hosil bo'ladi.

Kuchli asos sifatida natriy amidi, metallorganik birikmalar, ba'zan ishqorlarning konsentrlangan eritmalari olinadi.



Ishqoriy muhitda atsetilenidlar juda oz miqdorda hosil bo'ladi. Alkinlarning magniyorganik birikmalar bilan reaksiyasi 1902-yilda J.Iosich tomonidan ochilgan.

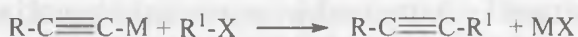
Og'ir metallar kam eruvchan atsetilenidlar hosil qiladi. Masalan, Cu^+ eritmasidan atsetilen o'tkazilsa qo'ng'ir rangli cho'kma tushadi. Bir almashingan atsetilenlar sariq rangli mis atsetilenidlar hosil qiladi. Kumush atsetilenidlar rangsiz bo'ladi.



Mis va ayniqsa kumush atsetilenidlari termik beqaror birikmalardir. Atsetilen hosilalari portlovchi moddalardir.

Atsetilenidlarda uglerod-metall bog'i metallning tabiatiga ko'ra har xil qutblanishi mumkin. Natriy atsetilenidlarda ion bog', magniy atsetilenidlarda kuchli qutblangan bog', mis va kumush atsetilenidlarda kam qutblangan bog' mavjud. Shuning uchun ularning reaksiya qobiliyati kuchsiz va suvli eritmalaridagina hosil bo'ladi. Mis va kumush atsetilenidlarning kam eruvchanligi molekulalararo donor-akseptor bog'larning hosil bo'lishiga ham bog'liq. Atsetilenidlar turli reaksiyalarda qo'llaniladi.

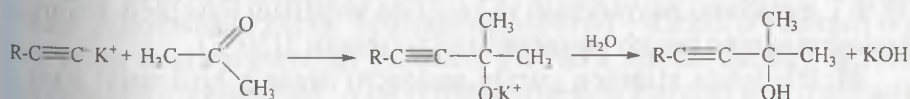
Atsetilenidlar galogenalkanlar bilan nukleofil reagentlar sifatida reaksiyaga kirishadi va almashingan atsetilenlarni hosil qiladi.



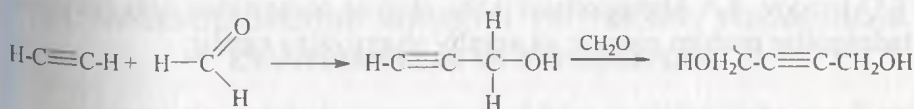
Reaksiya uchun, ayniqsa yoduglevodorodlar bilan boradigan reaksiyalarda mis atsetilenidlarini qo'llash mumkin. Yodarenlar faqat mis atsetilenidlar bilan reaksiyaga kirishadi. Pd tuzlari ishtirokida alkinlar galogenuglevodorodlar bilan bevosita reaksiyaga kirishadi.

$R-C\equiv C-H$ tipidagi alkinlar ishqoriy muhitda galogenlansa $R-C\equiv C-X$ ko'rinishidagi birikmalar hosil bo'ladi.

Atsetilen va biralmashingan atsetilenlar o'yuvchi natriy yoki o'yuvchi kaliy ishtirokida aldegidlar va ketonlarning karbonil guruhiga birikadi. Reaksiya natijasida to'yinmagan spirtlar hosil bo'ladi. Mazkur reaksiyani A. Favorskiy ochgan.



Atsetilenning suvli muhitda mis atsetilenid ishtirokida bosim ostida formaldegid bilan reaksiyasi keng qo'llaniladi (V. Reppe).



Atsetilenid-ion oksidlanib alkinil radikaliga aylanadi. Dimerlanish natijasida *diinlar* hosil bo'ladi.



Amalda reaksiya havo kislorodi ta'sirida Cu^+ tuzlari ishtirokida boradi. Bunday turdagi reaksiyalarga atsetilendan karbin hosil bo'lishi reaksiyasini misol qilish mumkin.

ENG MUHIM VAKILLARI

Atsetilen — rangsiz gaz, oson suyuqlanadi, suvda (1,5:1), spirtida (6:1) kam eriydi, atsetonda (25:1), dimetilformamidda (33,5:1) yaxshiroq eriydi. Atsetilen atsetonda bosim ostida (1,5-2,5 MPa) yaxshi eriydi. Shu yo'l bilan atsetilen ballonlarda tashiladi. Atsetilen tashiladigan ballonlar g'ovak material va atseton bilan to'ldiriladi. Suyultiruvchisiz suyuq atsetilen juda xavfli — katta kuch bilan portlashi mumkin.

Sanoatda atsetilen kalsiy karbidan, metanni termik krekinglab yoki elektrokrekinglab olinadi.

Termik kreking jarayoni metanni kamroq kislorodda yonishidan ajralib chiqadigan issiqlik hisobiga metanni parchalanishiga asoslangan.



Pechdagi gazlar temperaturasi 1500°C ga yetadi. Chiqayotgan gazlar tezda sovitiladi. Gaz tarkibida 8 % atsetilen, 54,5 % vodorod, 26 % is gazi, ozroq karbonat angidrid va reaksiyaga kirishmagan metan bo'ladi.

Atsetilen 0,8–1,0 MPa bosim ostida dimetilformamidda eritib ajratib olinadi.

Ishlab chiqariladigan atsetilenning 70 % i organik sintez sanoatida, 30 % i metallarni payvandlash va kesishda ishlatiladi (atsetilen-kislorod aralashmasining yonish temperaturasi taxminan 3150°C).

Molekulasida atsetilen guruhi saqllovchi organik birikmalar sintez qilish va ularni amaliyotga joriy etish bo'yicha A.E.Favorskiy, M.F.Shostakovskiy, A.M.Sladkov, I.Azerbayev, A.G.Mahsumov, S.Sh.Rashidova, Q.Ahmerov, D.Yusupov, S.Turobjonov, A.Ikromov, U.O.Obidov, N.Madixonov, T.Yu.Nasriddinov, E.A.Mirzaboyev, T.Q.Inaqov, I.A.Abdug'ofurov kabi olimlar tomonidan olib borilgan tadqiqotlar muhim nazariy va amaliy ahamiyatga egadir.

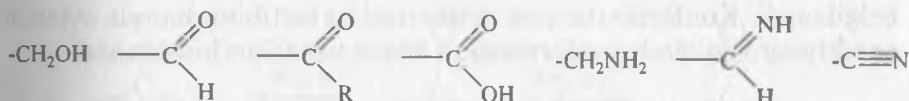
IKKINCHI QISM

GOMOFUNKSIONAL BIRIKMALARI

5-BOB. FAZOVIIY KIMYO ELEMENTLARI VA ORGANIK BIRIKMALARNING OPTIK IZOMERIYASI

Asimmetrik uglerod atomidagi o'rinbosarlarning joylashuvini aniq tasvirlash uchun IYUPAK qoidalariga kiritilgan *R,S*-nomenklatura qo'llaniladi. Ushbu nomenklaturaga binoan atomlarning kattalik qatori tatbiq qilingan. Kattalik qatori elementlarning tartib nomeriga asoslangan. Vodород eng kichik atom va o'rinbosar hisoblanadi. Undan keyin litiy, berilliy, bor va h.k. Agar asimmetrik atomdagi o'rinbosarlar bir xil atomlar bo'lib qolsa o'rinbosarning kattaligi «ikkinchi qavat» bo'yicha aniqlanadi. Masalan, $-\text{CH}_3 < -\text{CH}_2\text{CH}_3 < -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 < -\text{CH}_2\text{NH}_2 < -\text{CH}_2\text{OH} < -\text{CH}_2\text{F}$.

Har xil tipdagi bog'lar tutuvchi guruhlarda kattalik qatori quyidagicha bo'lishi mumkin:



R,S-nomenklaturani qo'llash uchun molekula fazoda ma'lum shaklda joylashishi kerak. Molekulaga uglerod – kichik o'rinbosar o'qi bo'yicha uchta o'rinbosar kattadan kichikka tomon qanday tartibda joylashganligiga qaraladi. Agar o'rinbosarlarning kattaligi soat strelkasiga muvofiq kamayib borsa molekula *R*(*rectus*) – konfiguratsiyaga, agar soat strelkasiga teskari tarzda kamayib borsa *S*(*sinister*) – konfiguratsiyaga ega bo'ladi.

5.1. MOLEKULALARNING XIRALLIGI. PROYEKSION FORMULALAR.

ENANTIOMERLAR VA RATSEMATLAR.

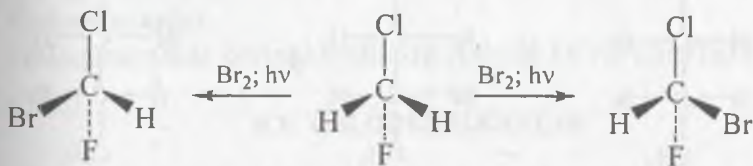
Asimmetrik molekulali organik moddalar optik faollikka ega. Lekin optik faol moddaning molekulasida simmetriya elementlari, masalan, simmetriya o'qi umuman bo'lmaydi deyish noto'g'ri bo'ladi. Shuning uchun asimmetriklik iborasi o'rniga *xirallik* iborasi ko'proq qo'llaniladi. Xirallik deganda jismning shakli uning ko'zgudagi aksiga muvofiq kelmasligi tushuniladi. Agar molekula ko'zgudagi aksiga muvofiq kelsa axiral molekula deyiladi.

kesishish nuqtasi sifatida, orqa tomondagi uglerod atomi esa aylana ko'rinishida tasvirlanadi.

Alohida enantiomerlar optik faol bo'ladi. Qutblangan yorug'likni burish burchagi o'ng (+) yoki chap (-) tomonga bo'lishi mumkin. Bu qiymat molekulaning R-yoki S-konfiguratsiyasiga bog'liq emas. U eksperimental yo'l bilan aniqlanadi. Teng miqdordagi enantiomerlar aralashmasi optik faol bo'lmaydi va ratsemat deb ataladi.

Enantiomerlar deb ko'zgudagi aksiga muvofiq kelmaydigan fazoviy izomerlarga aytiladi. Masalan, R-2-xlorbutan va S-2-xlorbutanlarning konfiguratsiyasi ustma-ust tushmaydi va ular enantiomerlar hisoblanadi.

Agar sintez jarayonida asimmetrik uglerod atomi paydo bo'lsa, odatda enantiomerlar aralashmasi hosil bo'ladi. Reaksiya davomida xiral bo'lib qoladigan molekula *proxiral* molekula deyiladi. Bittasidan xiral markaz hosil bo'ladigan ikkita bir xil atom *enantiotop* atomlar deyiladi. Masalan, ftorxlormetan molekulasi proxiral bo'lib, vodorod atomlari enantiotop atomlardir. Ftorxlormetan bromlanganda xiral markaz paydo bo'ladi, lekin R- va S-bromftorxlormetanlarning optik faol bo'lmagan aralashmasi — ratsemat hosil bo'ladi.

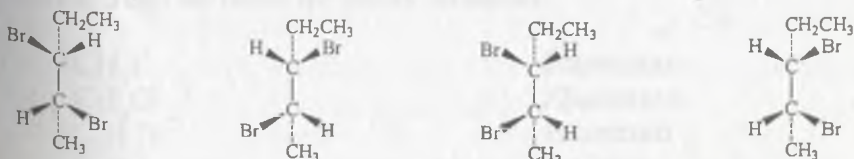


S -bromftorxlormetan

R - bromftorxlormetan

Optik faol R- va S-bromftorxlormetanlarni olish uchun ratsemat optik antipodlarga ajratilishi kerak.

Organik birikma molekulasida ikkita asimmetrik uglerod atomi bo'lishi ham mumkin. Bunda fazoviy izomerlar soni to'rttaga yetadi. Masalan,



R,R-2,3-dibrom-pentan

S,S-2,3- dibrom-pentan

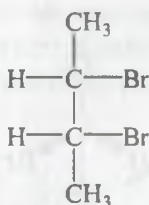
R,S-2,3-dibrom-pentan

S,R-2,3- dibrom-pentan

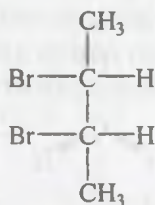
R,R- va S,S-, S,R- va R,S- izomerlar bir-biriga nisbatan optik antipodlar (ko'zgu izomerlari) hisoblanadi. Lekin, R,R- va R,S- izomerlar yoki S,S- va S,R-izomerlar optik antipodlar emas, balki *diastereomerlar* deyiladi. Diastereomerlar fizik xossalari va qisman kimyoviy xossalari bilan farqlanadi. Agar molekulada yangi asimmetrik uglerod atomi paydo bo'lsa diastereomerlar hosil bo'ladi. Almashinish reaksiyasi natijasida qo'shimcha asimmetrik markazga aylanib qoladigan atom *diastereotop* atom deyiladi. Masalan, 2-brompentan molekulasida metilen guruhidagi uglerod atomi diastereotop bo'ladi.

Diastereomerlar ba'zan *eritro*- va *treo*-izomerlar ham deyiladi. Bunday izomerlarni Fisherning proyeksion formulalaridan foydalanib oson aniqlash mumkin. Ikkita bir xil o'rinbosar proyeksion formulada bir tomonda joylashgan bo'lsa eritro-izomer, qarama-qarshi joylashgan bo'lsa treo-izomer deyiladi.

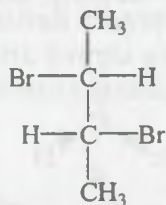
Agar ikkita asimmetrik atomda bir xil o'rinbosarlar bo'lsa, molekula simmetrik bo'lganligi uchun stereoizomerlar bittaga kamayadi. Masalan, 2,3-dibrombutan uchta stereoizomer hosil qiladi: optik faollikka ega R,R-2,3-dibrombutan va S,S-2,3-dibrombutan va optik faol bo'lmagan mezo-shaklga ega bo'lgan R,S-2,3-dibrombutan.



S,S-2,3-dibrombutan



R,R-2,3-dibrombutan



R,S-2,3-dibrombutan

6-BOB. GALOGENUGLEVODORODLAR

Uglevodorodlardagi bir yoki bir nechta vodorod atomlarini galogen atomlariga almashinishi natijasida hosil bo'lgan birikmalar uglevodorodlarning galogenli hosilalari yoki galogenuglevodorodlar deb yuritiladi. Umumiy formulasi $R(\text{Hal})_n$. Ular molekulasidagi galogen atomlarining soniga ko'ra monogalogenli $R\text{Hal}$, digalogenli $R\text{Hal}_2$, trigalogenli $R\text{Hal}_3$ va poligalogenli $R(\text{Hal})_n$ hosilalarga bo'linadilar. Galogenuglevodorodlarni uglevodorod qoldig'ining tuzilishiga qarab shartli ravishda beshta guruhga bo'lish mumkin:

Galogenalkanlar;

Galogensikloalkanlar;

Galogenalkenlar;

Galogenalkinlar;

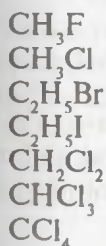
Galogenarenlar.

Galogenarenlar keyingi boblarda alohida ko'rib chiqiladi.

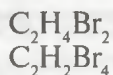
6.1. GALOGENALKANLAR

NOMLANISHI VA IZOMERIYASI

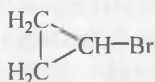
Bunday turdagi birikmalarga to'yingan uglevodorodlarning galogenli hosilalari kiradi. Molekulasidagi galogen atomining soniga ko'ra monogalogenli, digalogenli, trigalogenli va poligalogenli birikmalar farqlanadi. Galogenalkanlarni nomlashda galogen atomining soni ko'rsatilib, molekuladagi uglerod soniga taalluqli bo'lgan tegishli uglevodorod nomi o'qiladi. Galogen soni va nechanchi uglerodda joylashganligi ko'rsatib qo'yiladi. Masalan,



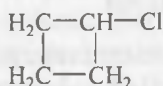
Ftormetan
Xlormetan
Brometan
Yodetan
Dixlormetan
Trixlormetan
Tetraxlormetan



Dibrometan
Tetrabrometan

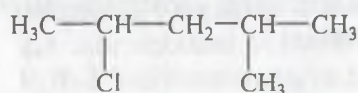


Bromsiklopropan

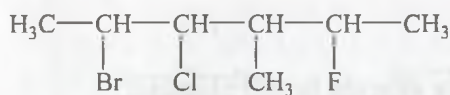


Xlorsiklobutan

Agar zanjir tarmoqlangan yoki galogen atomlari turli xil bo'lsa umumiy qoidaga ko'ra nomlanadi.

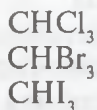


2-metil-4-xlorpentan



2-brom-5-ftor-4-metil
3-xlorgeksan

Ayrim galogenuglevodorodlar ko'proq tarixiy nomi bilan ham nomlanadilar. Masalan,



Xloroform
Bromoform
Iodoform

To'la almashingan galogenuglevodorodlarni nomlash uchun uglevodorod nomiga *per*- old qo'shimchasi qo'shiladi. Masalan,



Perftoretan
Perxlorpropan

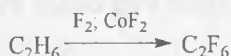
OLINISH USULLARI

Galogenuglevodorodlar uglevodorodlarni to'g'ridan-to'g'ri galogenlab, to'yinmagan uglevodorodlarga vodorod galogenidlar yoki galogenlar biriktirib, kislorodli birikmalarni galogenlab olinishi mumkin.

Uglevodorodlarni to'g'ridan-to'g'ri galogenlash yo'li bilan sanoatda ftor-, xlor- va bromuglevodorodlar olinadi. To'g'ridan-to'g'ri iodlash reaksiyasi ma'lum emas.

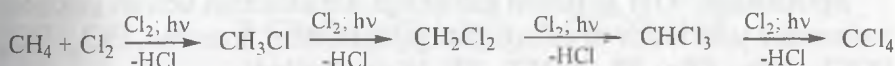
Ftor alkanlar bilan juda shiddatli, hatto portlash bilan reaksiyaga kirishadi. Chunki reaksiya natijasida katta miqdorda issiqlik ajralib chiqadi. Shuning uchun alkanlarni ftorlash uchun ftor azot bilan suyultiriladi, reaksiya ajralib chiqayotgan issiqlikni kamaytirish uchun mis to'r bilan jihozlangan maxsus reaktorda o'tkaziladi.

Ftor tashuvchi birikmalar sifatida metallarning ftoridlari, masalan, CoF_2 , AgF , MnF_4 kabi ftoridlardan foydalaniladi. Shunday yo'l bilan perftoralkanlar olinadi.



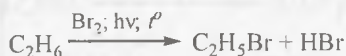
Reaksiya erkin radikal mexanizm bo'yicha boradi.

Alkanlar UB-nur yoki temperatura ta'sirida xlorlanadi. Metan va xlorning ekvimolyar aralashmasi portlashi mumkin. Shuning uchun xlorlash reaksiyasi UB lampali reaktorda, mo'l miqdordagi alkan bilan o'tkaziladi. Reaksiya erkin radikal mexanizm bo'yicha bosqichma-bosqich boradi.



Uchlamchi uglerod atomidagi vodorod osonroq, ikkilamchi uglerod atomidagi vodorod qiyinroq almashadi. Alkenlar xlorlanganda xlor qo'shbog'ga birikadi. Alkilarenlar xlorlanganda xloralkilarenlar hosil bo'ladi.

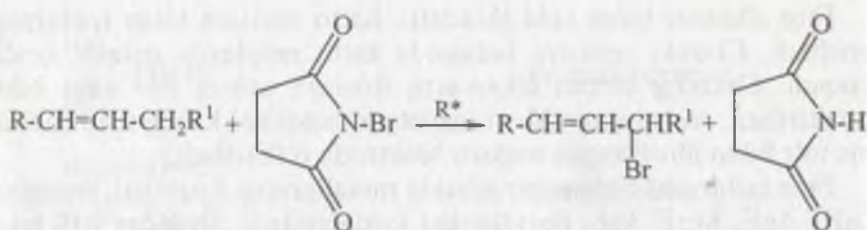
Alkanlarni bromlash reaksiyasi UB-nur va temperatura ta'sirida boradi.



Alkanlar yod bilan bevosita ta'sirlashmaydi. Yodalkanlarni alkanlarga oksidlovchilar ishtirokida iod ta'sir ettirib olish mumkin. Oksidlovchi vodorod iodidni bog'laydi va qaytar reaksiyaning oldini oladi.



Almashingan alkenlar maxsus bromlovchi reagentlar ta'sirida erkin radikal initsiatorlar ishtirokida allilbromidlar hosil qiladi.



Alkilarenlar bromlanganda yon zanjir bromlanib, bromalkilarenlar hosil bo'ladi.

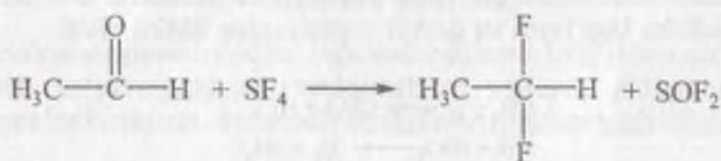
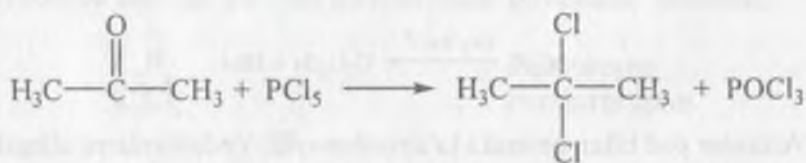
Alkenlar va alkinlarga galogen biriktirilganda har xil birikish mahsulotlari chiqadi. HCl, HBr, HI, Cl₂, Br₂ bilan reaksiya oson ketadi. I₂ bilan reaksiya sekin boradi. Odatdagi sharoitda HF bilan boradigan reaksiya yaxshi natija bermaydi. Suvsiz HF ishlatilganda reaksiya yaxshi unum bilan boradi.

Har xil galogenlovchi reagentlar ta'sirida karbonil birikmalardagi kislorod atomini, spirtlardagi -OH guruhini galogenga almashtirish mumkin.

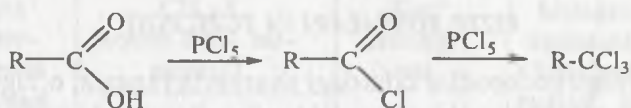
Spirtlardagi -OH guruhini galogenga almashtirish uchun galogen-vodorodlar yoki fosfor va oltingugurt galogenidlari, masalan, PCl₃, PCl₅, POCl₃, PBr₃, PBr₅, PI₃, SOCl₂, SF₄ ta'sir ettiriladi.



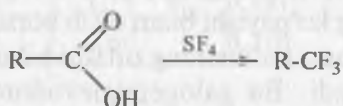
Aldegidlar va ketonlarni galogenlash PCl₅, PBr₅ va SF₄ ta'sirida qizdirish bilan olib boriladi.



Karbon kislotalar PCl_5 ta'sirida xlorangidridlarni hosil qiladi. Ular faqat yuqori temperaturada va bosim ostida trixloruglevodorodlarga aylanadi.



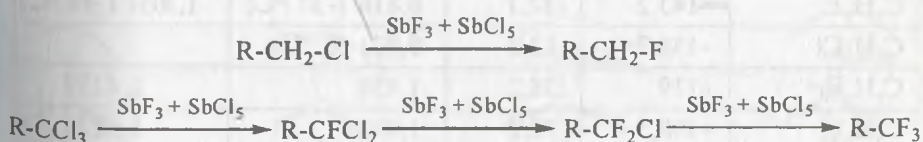
Karbon kislotalar bosim ostida va yuqori temperaturada SF_4 bilan reaksiyaga kirishib trifloruglevodorodlarni hosil qiladi.



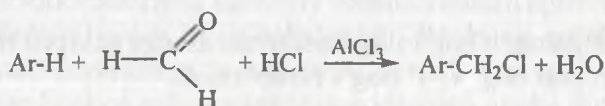
Galogenuglevodorodlarning metall galogenidlari bilan ta'sirlashuvi natijasida bitta galogen atomi ikkinchisiga almashadi. Reaksiya qaytar bo'lib galogenid-ionning konsentratsiyasi o'zgarishi bilan muvozanat ham o'zgarishi mumkin.



Ushbu reaksiya asosan fluor- va yodbirikmalar olish uchun qo'llaniladi. Fluorhosilalar olish uchun surma fluorididan foydalaniladi. Ko'pincha SbF_3 va SbCl_5 aralashmasi ishlatiladi.



Arenlar formaldegid va vodorod galogenidlar (HCl , HBr) bilan katalizatorlar (AlCl_3 , ZnCl_2) ishtirokida reaksiyaga kirishib galogenmetilarenlar hosil qiladi.



Arenlarni galogenmetillash aromatik halqada boradigan elektrofil o‘rin olish reaksiyasiga misol bo‘ladi. Bu reaksiyada gidroksimetil-kation elektrofil zarracha hisoblanadi.

FIZIK XOSSALARI VA TUZILISHI

Galogenuglevodorodlar odatdagi sharoitda rangsiz, o‘ziga xos hidli gazsimon moddalar yoki suyuqliklardir. Suvda deyarli erimaydi. Aksariyat suyuq galogenuglevodorodlar suvdan og‘ir. Ayrim poligalogenidlar rangsiz kristall moddalar, poliidobirikmalar esa sarg‘ish rangga ega.

Galogenuglevodorodlarning qaynash temperaturasi uglerod va galogen atomi sonining ko‘payishi bilan ortib boradi (polifloralkanlardan tashqari). Galogen atomi radiusining ortishi bilan yorug‘likni sindirish ko‘rsatkichi ham ortadi. Bu galogenuglevodorodlarning qutblanuvchanligini ortib borishidan dalolat beradi.

10-jadval

Ayrim galogenalkanlarning fizik xossalari

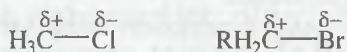
Birikmaning formulasi	Ts °C	Tq °C	d_4^{20}	n_D^{20}
CH ₃ F	-141,8	-78,6	0,877 (-79 °C)	
CH ₃ Cl	-141,8	-24,2	0,991 (-25 °C)	
CH ₃ Br	-93,6	3,6	1,732 (0 °C)	
CH ₃ I	-66,1	42,5	2,279	1,5293
C ₂ H ₅ F	-143,2	-37,7	0,816 (-37 °C)	1,3057 (-40 °C)
C ₂ H ₅ Cl	-138,7	12,2	0,921 (0 °C)	
C ₂ H ₅ Br	-119	38,2	1,430	1,4239
C ₂ H ₅ I	-108,5	72,2	1,993	1,5222
CHCl ₃	-63,5	61,3	1,488	1,4455
CF ₄	-184	-128	1,96(-184 °C)	1,4237
CCl ₄	-22,8	76,8	1,595	1,4603
C ₂ H ₄ Cl ₂	-35,6	83,5	1,26 (d_4^{15})	1,4476 (n_D^{25})

Uglerod-galogen bog‘ining energiyasi asosan galogen tipiga bog‘liq. Eng mustahkam bog‘ C-F bog‘i hisoblanadi.

Uglerod-galogen bog'larinig xarakteristikasi

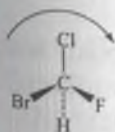
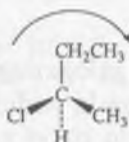
Ugle- rod- galo- gen bog'i	Bog' ener- giyasi kJ/mol	CH ₃ -X uchun dipol mo- menti μ		Bog' uzunligi, nm	Galogen atominig kovalent radiusi, nm	Bog'- lar ref- raksiya- si R
		Kl·m·10 ³⁰	D			
C-F	443	6,05	1,81	0,141	0,060	1,44
C-Cl	328	6,11	1,83	0,176	0,099	6,51
C-Br	279	5,98	1,79	0,191	0,114	9,38
C-I	240	5,34	1,60	0,210	0,136	14,61

Monogalogenli hosilalar sezilarli dipol momentiga ega. Galogen atominig elektromanfiyligi uglerodning elektromanfiyligidan katta bo'lganligi uchun elektron zichligi galogen atomi tomonga siljiydi. Buning natijasida effektiv zaryadlar paydo bo'ladi.

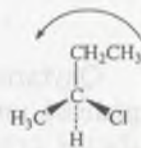


Galogen atomida taqsimlanmagan elektronlar mavjudligi uchun molekula kuchsiz elektronodonor xossalarga ega bo'ladi. Masalan, R-Br uchun IE 10,5 eVga, R-I uchun IE 8,5 eVga teng.

Galogenalkanlar molekulasida asimmetrik uglerod atomi bo'lishi mumkin. Masalan,

R-bromfторхlor-
metanS-bromfторхlor-
metan

R-2-xlorbutan

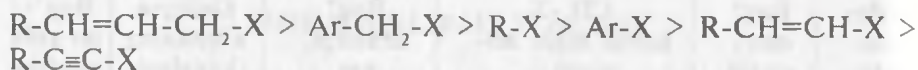


S-2 xlorbutan

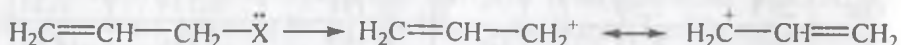
KIMYOVIY XOSSALARI

Galogenuglevodorodlarning kimyoviy xossalari asosan uglerod-galogen bog'ining qutblanuvchanligi bilan belgilanadi. Reaksiyon qobiliyat fluorli hosilalardan yodli hosilalarga tomon ortib boradi. Ftoruglevodorodlar xossalari jihatdan boshqa galogenuglevodorodlardan ancha farq qiladi.

Shu bilan birgalikda, uglevodorod qoldig'ining tuzilishi ham galogenuglevodorodning xossasiga ta'sir ko'rsatadi. Fazoviy omillardan tashqari uglerod-galogen bog'ining qutbliligi ham katta ahamiyatga ega. Qutblilik quyidagi tartibda kamayib boradi:



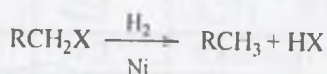
Galogenalkanlardan ko'ra allil va benzilgalogenidlarda uglerod-galogen bog'ining geterolitik uzilishi osonroq kechadi, chunki galogen ajralib chiqishi natijasida hosil bo'lgan oraliq zarracha barqarorlashadi. Masalan,



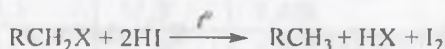
Karrali bog'da galogen atomi tutuvchi birikmalar, ya'ni galogenarenlarda, vinilgalogenidlarda va galogenalkinlarda esa aksincha, sp^2 va sp gibridlangan uglerod atomlarining ta'siri va galogen atomining +M-effekti natijasida uglerod-galogen kamroq qutblanadi. Shuning uchun galogenarenlar, vinilgalogenidlar va galogenalkinlar almashinish reaksiyalariga qiyinroq kirishadi.

Galogenli hosilalar yuqori reaksiya qobiliyatiga ega birikmalardir. Ushbu birikmalar metallar va boshqa nukleofil zarrachalar bilan reaksiyaga kirishadi va almashinish, parchalanish mahsulotlariga aylanadi.

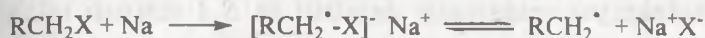
Galogenuglevodorodlar katalizatorlar ishtirokida vodorod bilan uglevodorodlargacha qaytariladi.



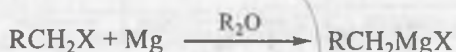
Qaytarish uchun galogenuglevodorodni vodorod yodid bilan ham qizdirish mumkin. Bunda yodid-ion molekulyar yodgacha oksidlanadi.



Galogenuglevodorodlar metallar bilan oson reaksiyaga kirishadi. Natriy bilan reaksiyaga kirishganda uglevodorod qoldiqlari o'zaro birikib yangi alkan hosil bo'ladi, galogen atomi tuz holatida ajralib chiqadi (A.Vyurs, 1855-y). Reaksiya natriy atomidan galogenuglevodorodga elektronni ko'chishi bilan boshlanadi. Oraliq mahsulotlar sifatida erkin radikallar va natriyorganik birikmalar hosil bo'ladi.



Galogenuglevodorodlar dialkil efirlar muhitida magniy bilan reaksiyaga kirishib alkilmagniygalogenidlar hosil qiladi (V.Grinyar, 1901-03-y.).



Nukleofil reagentlar ta'sirida galogenuglevodorodlar o'rin olish reaksiyalariga kirishadi.

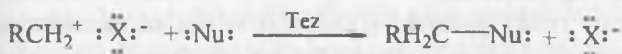
Bunday turdagi reaksiyalar to'yingan uglerod atomida boradigan nukleofil o'rin olish reaksiyasi deb yuritiladi va S_N simvoli bilan ifodalanadi (inglizcha *substitution* – o'rin olish). O'rin olish bilan birga parchalanish reaksiyasi ham ketishi mumkin.

Nukleofil o'rin olish reaksiyalari ikki xil bo'lishi aniqlangan. Birinchi tur o'rin olish reaksiyalarida reaksiya tezligi nukleofil reagent konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmaydi (1-tartibli reaksiya).

Birinchi tartibli reaksiya ikki bosqichda boradi. Birinchi bosqichda galogenuglevodorodning qutblanishi sodir bo'ladi. Ushbu bosqich sekin boradi. Qutblanish natijasida ion juftlari (zich yoki solvatlangan) hosil bo'lishi mumkin.



Ikkinchi bosqichda nukleofil reagent bilan o'zaro reaksiya ketadi. Bu bosqich tez amalga oshadi.

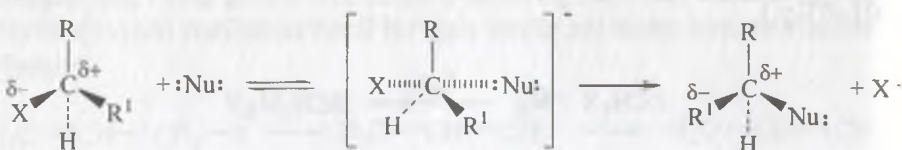


Reaksiyaning umumiy tezligi sekin boradigan bosqich – qutblanish bosqichiga bog'liq. Shuning uchun reaksiya tezligi nukleofil reagentning konsentratsiyasiga va turiga bog'liq emas. Bunday reaksiyalar

monomolekulyar reaksiyalar deyiladi va S_N1 simvoli bilan belgilanadi.

Aksariyat nukleofil o'rin olish reaksiyalarining tezligi galogenuglevodorodning va nukleofil reagentning konsentratsiyalariga bog'liq (2-tartibli reaksiya).

Ikkinchi tartibli reaksiyalarda galogenuglevodorod va nukleofil reagent bir vaqtda reaksiyaga kirishadi.



Reaksiyaning tezligi nukleofil reagentning konsentratsiyasiga va turiga, hamda galogenuglevodorodning konsentratsiyasiga bog'liq. Bunday reaksiyalar bimolekulyar deyiladi va S_N2 simvoli bilan belgilanadi.

S_N2 reaksiyalar sinxron reaksiyalar qatoriga kiradi. Nukleofil reagent substratga C-X bog'ining qarama-qarshi tomonidan yaqinlashadi. Bir vaqtning o'zida C-X bog'i uziladi va yangi C-Nu bog'i hosil bo'ladi. S_N2 reaksiyalarda uglerod atomining konfiguratsiyasi o'zgaradi. Masalan, *R*-2-brombutan ishqoriy muhitda gidroliz qilinsa *S*-butanol-2 hosil bo'ladi va aksincha *S*-brombutandan *R*-butanol-2 hosil bo'ladi. S_N2 reaksiyalar *stereospetsifik* reaksiyalar jumlasiga kiradi. Agar boshlang'ich moddalar faqat fazoviy tuzilishi bilan farq qilsa va reaksiya natijasida fazoviy tuzilishi har xil bo'lgan mahsulotlarga aylansa bunday reaksiya *stereospetsifik* reaksiya deyiladi.

Optik faol 2-iodbutan NaI bilan reaksiyaga kirishganda ratsemat hosil bo'ladi. Chunki *R*-2-yodbutan iodid-ion bilan ta'sirlashib *S*-2-yodbutanga aylanadi, *S*-2-yodbutan esa o'z navbatida muvozanat qaror topmaguncha, ya'ni ikkala izomer teng miqdorda bo'lmaguncha *R*-2-yodbutanga aylanadi.

Muayyan reaksiyalarda nukleofil o'rin olish ikkala mexanizm bo'yicha boradi. Lekin ularning tezligi bir-biridan keskin farq qilishi mumkin. Ayrim holatlarda reaksiyaning tartibi birinchi ham ikkinchi bo'lmaydi. Bunday holatlarda reaksiya tartibi alohida hisoblab topiladi.

Ayrim bromalkanlarning gidrolizlanish reaksiyasi tezlik konstantalari

Birikma	S_N1 reaksiyaning tezlik konstantasi	S_N2 reaksiyaning tezlik konstantasi
CH_3Br	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$
CH_3CH_2Br	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,71 \cdot 10^{-3}$
$(CH_3)_2CHBr$	$\sim 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
$(CH_3)_3CBr$	~ 1	-

S_N reaksiyalarning mexanizmiga quyidagi omillar ta'sir ko'rsatadi: reagentning nukleofiligi, erituvchi va reagentning solvatlanishi, erituvchining qutblovlilik qobiliyati, nukleofugning (chiqib ketuvchi zarracha) tabiati, birikmaning fazoviy tuzilishi.

Reagentning qutblanuvchanligi, anionning o'lchamlari ortishi bilan nukleofillik ortadi. Atseton, dimetilformamid, dimetilsulfoksid kabi nukleofil bilan vodorod bog'lar hosil qilmaydigan qutbli erituvchilar reaksiyaning borishiga ijobiy ta'sir ko'rsatadi.

Kuchsiz asoslar eng yaxshi nukleofuglar hisoblanadi. Galogenid-ionlar ichida asoslik xossalari fluorid-iondan iodid-ionga tomon kamayib boradi.

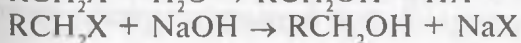
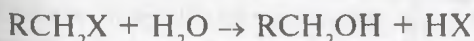
S_N2 reaksiyaga fazoviy omillar kuchli ta'sir ko'rsatadi. Reaksiya markazidagi alkil guruhlar nukleofilning yaqin kelishiga xalaqit beradi. Shuning uchun uchlamchi galogenalkanlar S_N2 mexanizm bo'yicha reaksiyaga kirishmaydi.

Uchlamchi galogenalkanlar, allilgalogenidlar, benzilgalogenidlar kabi barqaror karbokation hosil qiluvchi birikmalar asosan S_N1 mexanizm bo'yicha reaksiyaga kirishadi. Buni fenilmetanlar misolida yaqqol ko'rish mumkin. Agar benzilxloridni S_N1 bo'yicha gidrolizlanish tezligi shartli ravishda 1 ga teng deb olinsa, difenilxlorometanda bu qiymat 2 000 ga, trifenilxlor – metanda 30 000 000 ga teng bo'ladi.

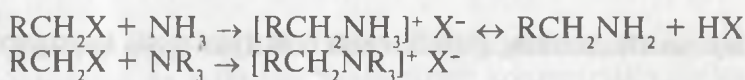
S_N1 reaksiyalar karbokation hosil bo'lishi orqali borganligi va unga nukleofil har tomondan ta'sir etishi mumkin bo'lganligi uchun ko'pincha stereospetsifiklik kuzatilmaydi. Bunday holatda optik faol moddadan ratsemat hosil bo'ladi.

Galogenalkanlar ko'plab nukleofil o'rin olish reaksiyalarida asosiy modda sifatida ishlatiladi. Ushbu reaksiyalarni quyidagicha sinflash mumkin:

- gidroliz reaksiyalari



- ammonoliz reaksiyalari



- oddiy efirlar olish



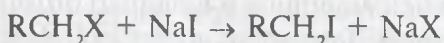
- murakkab efirlar olish



- nitrillar olish



- yoduglevodorodlar olish



Amalda barcha nukleofil o'rin olish reaksiyalari biror molekulaga alkil, alkenil, alkinil, arilalkil guruhlarni kiritish reaksiyalari hisoblanadi. Shuning uchun galogenuglevodorodlar alkillovchi reagentlar deyiladi.

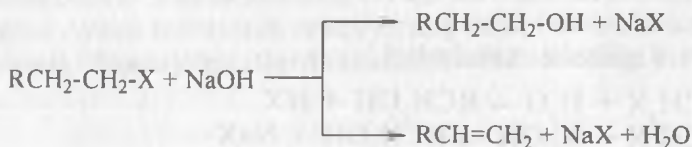
Avval ta'kidlanganidek galogenuglevodorodlarning reaksiya qobiliyati ko'p jihatdan uglerod-galogen bog'ining qutblanganligiga bog'liq. Uglerod-galogen bog'ining qutblanishi turli elektronoakseptor birikmalar yordamida o'rtirilishi mumkin. Buning uchun Lyuis kislotalaridan foydalaniladi.



Shunday qilib arenlar kabi kuchsiz nukleofillarni alkillash mumkin.

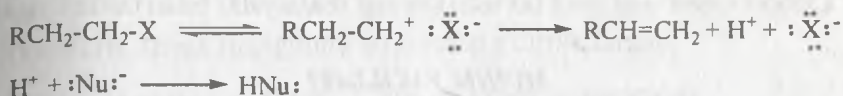
Past temperaturalarda erkin karbokationlar hosil qilish uchun fluoruglevodorodlar va BF_3 , SbF_5 , PF_5 kabi Lyuis kislotalaridan foydalanish qulay ekanligi aniqlangan.

Nukleofil o'rin olish reaksiyalariga raqobatlashuvchi reaksiya sifatida ajralish reaksiyasi ham kuzatiladi. Ajralish reaksiyasi natijasida alken hosil bo'ladi.

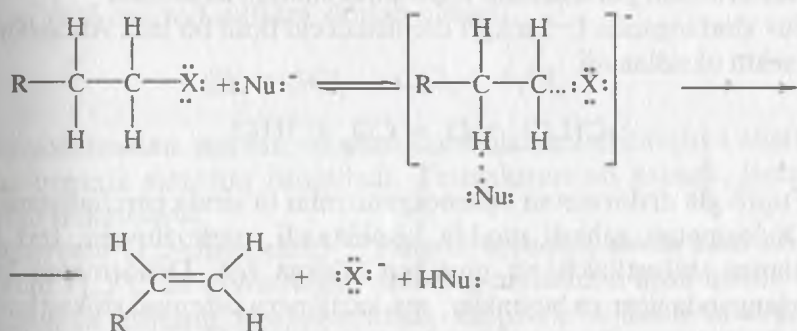


Ajralish reaksiyasi E_N simvoli bilan belgilanadi (E-eliminirlanish).

Eliminirlanish reaksiyalari ham o'rin olish reaksiyalari kabi monomolekulyar E_N1 va bimolekulyar E_N2 bo'lishi mumkin. E_N1 da qutblanish bosqichi ustunlik qiladi va reaksiya tezligini belgilaydi. Hosil bo'lgan karbokation tezda alken va protonga parchalanadi. Proton nukleofilga birikadi.



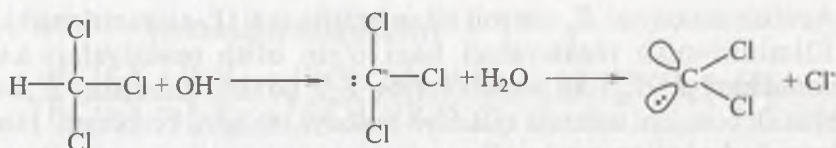
E_N2 reaksiyaning tezligi nukleofil reagentning konsentratsiyasiga bog'liq. Reaksiya davomida dastlab oraliq birikma hosil bo'ladi. Ushbu oraliq birikmada nukleofil zarracha taxminan β -holatdagi vodorod atomiga birikadi.



Nukleofil reagentning β -holatdagi vodorod atomiga ta'sir etishi galogen atomining induktiv effekti bilan tushuntiriladi. Galogen atomi ta'sirida uglerod-vodorod bog'ining qutblanishi kuchayadi. Umuman olganda nukleofil zarracha α -holatdagi vodorod atomiga ham ta'sir etishi mumkin.

Nukleofil eliminirlanish reaksiyalari kuchli asoslarning konsentrlangan eritmaları yoki ishqorlarning spirtidagi eritmaları ta'sirida olib boriladi. Agar reaksiya natijasida izomer alkanlar hosil bo'lsa, asosan qo'shbog'da almashingan izomer ko'proq hosil bo'ladi (Zaysev qoidasi). Masalan, 2-metil-3-xlorbutandan 2-metilbuten-1 emas, balki ko'proq 2-metilbuten-2 hosil bo'ladi.

Agar kuchli asos ta'sirida galogenuglevodorod molekulasidan α -vodorod atomi ajralib chiqsa karben hosil bo'lishi mumkin. Masalan, xloroformdan dixelokarben hosil bo'lishi aniqlangan:



Dixlorkarbenning hosil bo'lishi keyingi reaksiyalar bilan tasdiqlangan.

MUHIM VAKILLARI

Ftormetan va xlormetan — rangsiz gazsimon moddalar bo'lib, spirtlar, efirlar va boshqa organik erituvchilarda yaxshi eruvchi, suvda erimaydigan birikmalardir.

Dixlormetan — suvda kam eriydigan, narkotik ta'sirga ega bo'lgan rangsiz suyuqlikdir.

Dixlormetan polimerlarni erituvchisi sifatida ishlatiladi.

Suv xlorlanganda 1–5 mg/l metilensexlorid hosil bo'ladi. Atmosferada asta-sekin oksidlanadi.



Tuproqda dixlormetan mikroorganizmlar ta'sirida parchalanadi.

Dixlormetan zaharli modda hisoblanadi, narkozlovchi, teri to'qimalarini shikastlovchi va mutagen ta'sirga ega. Dixlormetan bilan zaharlanganda jigar va buyraklar, markaziy nerv sistemasi shikastlanadi. Dixlormetan organizmga nafas, oshqozon-ichak yo'llari, teri orqali kiradi. Teri orqali organizmga kirganda parenximatoz to'qimalarida to'planishi mumkin. Dixlormetan parenximatoz to'qimalaridan juda sekin chiqariladi.

Dixlormetanning havodagi maksimal bir martalik miqdori 8,8 mg/m³ ni tashkil qiladi, suvdagi me'yori 7,5 mg/l dan oshmasligi kerak.

Trixlormetan yoki *xloroform* — suvda kam eriydigan, narkotik va og'riq qoldiruvchi ta'sirga ega bo'lgan rangsiz suyuqlik. Sanoatda etil spirtini xlorli ohak bilan xlorlab olinadi.

Xloroform yog'larni, smolalarni va kauchukni yaxshi eritadi. Sanoatda freonlar olishda ishlatilgan.

Xloroform havoda, ayniqsa yorug'lik ta'sirida oksidlanib zaharli gaz-fosgen hosil qiladi. Shuning uchun xloroform og'zi yaxshi yopiladigan qoramtir shisha idishlarda saqlanadi.

Xloroform havoda, ayniqsa yorug'lik ta'sirida oksidlanib zaharli gaz-fosgen hosil qiladi. Shuning uchun xloroform og'zi yaxshi yopiladigan qoramtir shisha idishlarda saqlanadi.

Xloroform atmosferaga farmatsevtika, rezina, plastmassa sanoati korxonalarining chiqindilari bilan chiqariladi. Xloroform suvli xlorlash jarayonida ham hosil bo'ladi.

Xloroform atmosferada asta-sekin fotokimyoviy oksidlanishga uchraydi:



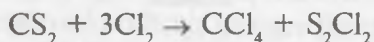
Xloroform suvga tushganda asta-sekin gidrolizlanadi:



Xloroform bilan zaharlanganda jigar, buyraklar, markaziy nerv sistemasi va yurak faoliyatiga shikast yetadi. Xloroformning mutagen va kangserogen ta'siri ham aniqlangan.

Xloroformning havodagi o'rtacha sutkalik dozasi $0,03 \text{ mg/m}^3$ ga teng.

Tetraxlorometan — suvda kam eriydigan rangsiz suyuqlik. Sanoatda metanni yoki uglerod sulfidni xlorlab olinadi.



Tetraxlorometan yog'lar, moylar va smolalarni erituvchisi sifatida, hamda organik sintezda ishlatiladi. Tetraxlorometan zaharli, jigar va buyrakni shikastlaydi.

Dixloreten (1,2-dixloreten) — rangsiz suyuqlik, suvda kam eriydi. Suv bilan $71,5^\circ\text{C}$ da qaynaydigan azeotrop aralashma hosil qiladi.

Sanoatda etilenni xlorlab olinadi. Erituvchi sifatida va organik sintezda vinilxlorid, etilendiamin va boshqa birikmalarni olishda ishlatiladi.

Dixloreten ham narkotik ta'sirga ega, lekin zaharli, jigarni shikastlaydi.

Freonlar — rangsiz gaz yoki suyuq moddalar bo'lib, sovitish uskunalarida qo'llanilgan. Hozirda freonlardan turmushda foydalanish to'xtatilgan.

13-jadval

Ayrim freonlarning fizik konstantalari

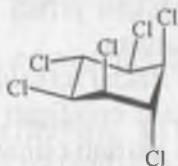
Birikma	Markasi	$T_0, ^\circ\text{C}$	Bug'lanish issiqligi (kJ/mol)
CCl_3F	F-11	23,8	182,1
CCl_2F_2	F-12	-29,8	167,1
CHClF_2	F-22	-40,8	234,1
$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$	F-114	3,6	137,3
C_2ClF_5	F-115	-38,0	

Freonlar tegishli xloralkanlardan olinadi. Diftorxlormetan organik sintezda tetrftoretillen olishda ishlatiladi.

Geksaxlorsiklogeksan — rangsiz kristall modda. 8 xil fazoviy izomeri ma'lum. Ushbu izomerlar ichida γ -izomeri lindan deb nomlanib yuqori biologik faollikka ega.

Benzol fotokimyoviy xlorlanganda izomerlar aralashmasi hosil bo'ladi. Aralashmadagi γ -izomerning miqdori 10–18 % ni tashkil qiladi.

Geksaxlorsiklogeksanlar aralashmasi qishloq xo'jaligida «geksaxloran» nomi bilan kuchli insektitsid sifatida ishlatilgan. Eng samaralisi lindan γ -hisoblanadi. Hozirgi vaqtda zaharli ta'siri mavjudligi va tuproqda va tirik organizmlarda to'planishi munosabati bilan geksaxloran amalda qo'llanilmaydi.



Lindan

Benzilxlorid — o'tkir hidli rangsiz suyuqlik, lakrimator. Toluolni xlorlab olinadi. Organik sintezda benzil spirti, benzilsianid va benzil efirlar olish uchun ishlatiladi.

BIOLOGIK VA EKOLOGIK JIHATLARI

Uglevodorodlarning galogenli hosilalari sanoat miqyosida keng qo'llaniladigan organik moddalar qatoriga kiradi. Ushbu birikmalar turli yo'llar bilan atmosferaga chiqariladi. Masalan, ftoralkanlar ftorli polimerlar va ftoralkanlar ishlab chiqaruvchi va qayta ishlovchi korxonalarining chiqindilari tarkibida tashqariga chiqariladi.

Xloralkanlar bilan ifloslanish esa asosan lok-bo'yoq, farmatsevtika, charm sanoati, elektrokimyo korxonalarining chiqindilari hisobiga sodir bo'ladi. Ayrim xloralkanlar chiqindilarni yonishi natijasida ham hosil bo'ladi. Tekshirishlarning ko'rsatishicha, suvni xlorlash jarayonida xlorning gumin moddalari bilan ta'sirlashishi natijasida 50 ga yaqin xlororganik moddalar, jumladan xloralkanlar hosil bo'lishi aniqlangan.

Xloralkanlar tuproqda, yomg'ir va qor suvlarida, tirik organizmlarning to'qimalarida ham topilgan. Bu xlorli birikmalarni tabiatda faol aylanishi va o'zgarishlarga uchrashidan dalolat beradi.

Galogenli hosilalar tirik tabiatga va atmosferaga turlicha ta'sir ko'rsatadi. Poli- va perftoralkanlar odam organizmiga narkozlovchi ta'sir qiladi, o'pka to'qimalarini shikastlaydi, binobarin ftoralkanlar ftoralkan-

larga qaraganda zaharliroq. Ftoralkan molekulasiga boshqa galogen atomi kiritilsa ham zaharliligi ortishi aniqlangan. Ftoruglevodorodlarning zaharliligi kislorod ishtirokida ortadi.

Ftorli hosilalar bilan surunkali zaharlanganda nafas yo'llari shilliq pardalarini yemirilishiga, qonning buzilishiga va markaziy nerv sistemasi faoliyatining izdan chiqishi kuzatiladi. Aksariyat ftoruglevodorodlar teriga tekanda qizarish keltirib chiqaradi.

Mutaxassislarning ta'kidlashlaricha, ftororganik birikmalar odam organizmiga bir sutkada taxminan 0,04 mg miqdorda suv, oziq-ovqat va havo orqali tushadi. Ular asosan qon plazmasida to'planadi. Monoftorli birikmalar organizmda ftorkarbon kislotalargacha oksidlanadi. Ftorkarbon kislotalar ichida ftorsirka kislotasi kuchli zahar hisoblanadi.

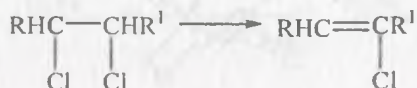
6.2. TO'YINMAGAN GALOGENUGLEVODORODLAR

To'yinmagan uglevodorodlardagi bir yoki bir nechta vodorod atomlarini galogen atomlariga almashinishi natijasida hosil bo'lgan birikmalar to'yinmagan galogenuglevodorodlar deb yuritiladi. To'yinmagan galogenuglevodorodlarga galogenalkenlar va galogenalkinlar kiradi. $H_2C=CHHal$ vinil galogenid, $H_2C=CH-CH_2Hal$ allil galogenid, $HC\equiv C-CH_2Hal$ propargil galogenid kabi birikmalar misol sifatida ko'rsatilishi mumkin. To'yinmagan galogenuglevodorodlarda galogen atomi sp^3 , sp^2 yoki sp gibridlangan uglerod atomiga birikkan bo'lishi mumkin.

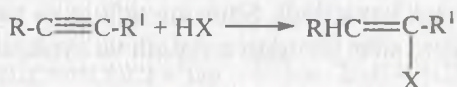
OLINISH USULLARI

Galogenalkenlar asosan ikki xil yo'l bilan olinadi.

1. Digalogenalkanlarga ishqor ta'sir ettirilsa yoki katalizator ishtirokida qizdirilsa vodorod galogenid ajralib chiqadi va galogenalken hosil bo'ladi.



2. Alkinlarga galogenvodorodlarni biriktirish.



3. Propargil spirtiga PBr_3 ta'sir ettirib propargil bromid olish mumkin.



4. 1,2-Dibrometenga natriy ishqorining spirtidagi eritmasi ta'sir ettirilsa bromatsetilen hosil bo'ladi.



5. Atsetilen va uchbog'i chetda joylashgan alkinlar ishqoriy muhitda galogenlanganda galogenalkinlar hosil bo'ladi.



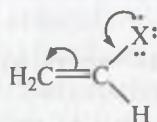
FIZIK XOSSALARI

Galogenalkenlar suvda deyarli erimaydigan rangsiz gazsimon moddalar, yoki o'ziga xos hidli suyuqliklardir.

Galogenalkenlarning dipol momenti galogenalkanlardagiga qaraganda kamroq. Bu uglerod – galogen bog'ining kam qutblanganligini ko'rsatadi.

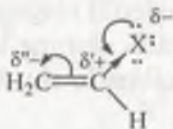
Bog'ning qutblanganligining kamayishiga sabab uglerod atomining gibrirlanish holatini o'zgarishidir. Bunday o'zgarish natijasida uglerod atomining elektromanfiyligi ortadi, alkendagi π -elektronlar galogen atomining taqsimlanmagan p -elektronlari bilan o'zaro ta'sirlashadi (p , π -bog'lanishi).

Taqsimlanmagan elektronlar qo'sh bog' bilan qoplashadi va π -elektronlar zichligi uglerod atomi tomonga suriladi. Shunday qilib galogen atomi + M -effekt namoyon qiladi.

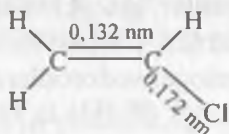


Yuqoridagi kabi bog'lanish natijasida uglerod – galogen bog'ining tabiati o'zgaradi.

Shu bilan bir vaqtda π -bog'lar bo'yicha kuchli elektronoakseptor induktiv effekt ham kuzatiladi. Shuning uchun π - va σ -bog'lar bo'yicha effektlar yig'indisini sifat jihatdan aniqlash va ayniqsa sxematik tasvirlash qiyin.



Uglerod – galogen bog‘ining uzunligi odatdagidan qisqaroq bo‘lishi aniqlangan. Galogenalkenlarning elektronodonor xossalari alkenlarga qaraganda kuchliroq. Misol uchun etilenning ionlanish energiyasi 10,5 eV ga, vinilxloridning ionlanish energiyasi 10 eV ga teng.



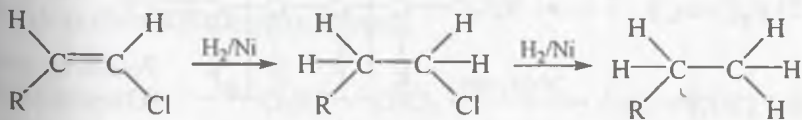
Ionlanish energiyasi vinilgalogenidlarning tutash sistemasini va qisman elektrofil reagentlar bilan reaksiyon qobiliyatini xarakterlaydi.

KIMYOVIY XOSSALARI

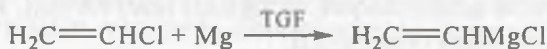
Galogenalkenlar uglerod-galogen bog‘i bo‘yicha o‘rin olish va uglevodorod qoldig‘i bo‘yicha birikish, polimerlanish, parchalanish va o‘rin olish reaksiyalariga kirishadi.

Galogenalkenlarning uglerod-galogen bog‘i bo‘yicha reaksiyasi, ayniqsa nukleofil reagentlar bilan reaksiyalari oddiy galogenalkanlarga qaraganda qiyinroq boradi. Quyida ayrim misollar ko‘rib chiqiladi.

Galogen atomini vodorodga almashtirish qiyinroq boradi. Reaksiya nikel yoki palladiy sirtida ketadi, dastlab qo‘shbog‘ to‘yinadi, keyin galogen almashadi.



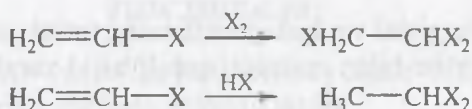
Galogenalkenlar metallar bilan turlicha ta’sirlashadi. Ishqoriy metallar polimerlanish reaksiyasini keltirib chiqarishi mumkin, magniy esa TGF muhitidagina reaksiyaga kirishadi.



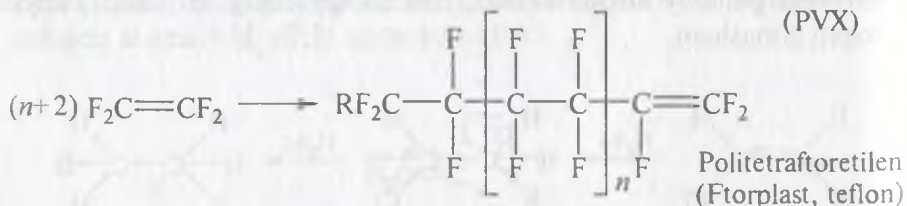
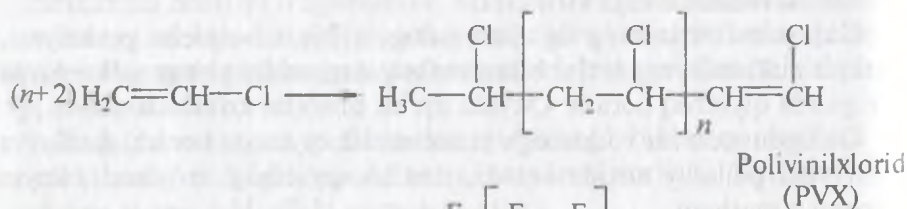
Galogenalkenlarning nukleofil reagentlar bilan reaksiyasi, yuqorida ta'kidlanganidek, qiyin boradi. Buning uchun yuqori temperatura va kuchliroq reagentlar talab qilinadi, shu bilan birga yonaki reaksiyalar ham boradi.

Galogenalkenlarning nukleofil o'rin olish reaksiyalari aksariyat holatlarda bormaydi. Odatdagi temperaturada ishqor, alkoksidlar va ammiak bilan reaksiya kutilgan yo'nalishda bormaydi. 100–200°C da asosan yonaki reaksiyalar — parchalanish, birikish va polimerlanish reaksiyalari kuzatiladi. Poligalogenalkenlarni kuchli nukleofillar, masalan, tiolyat-ionlar bilan boradigan reaksiyalarini istisno qilish mumkin.

Galogenalkenlar galogenlar, galogenvodorodlar va boshqa elektrofil reagentlarni biriktirishi mumkin. Birikish reaksiyasi alkenlarga qaraganda sekinroq boradi. Biroq, galogenvodorodlarni biriktirish reaksiyalarida galogen atomi elektronodonor sifatida ta'sir etadi.

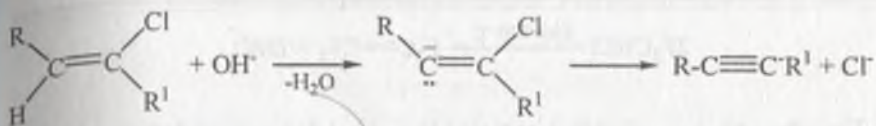


Galogenalkenlar va galogenalkadiyenlarning polimerlanish reaksiyalari initsiatorlar yoki katalizatorlar ishtirokida oson boradi. Bu jihatdan alkenlar va alkadiyenlarga o'xshash.



Ushbu reaksiyalar sanoatda muhim ahamiyatga ega. Ular asosida bir qator polimer materiallar olinadi.

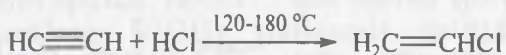
Qo'shbog'dagi uglerod atomida vodorod atomi tutuvchi galogenalkenlar ishqorlarning konsentrlangan eritmaları bilan ta'sirlashganda galogenvodorod ajralib chiqadi va alkinlar hosil bo'ladi. Reaksiya vodorod ionini ajralishi bilan boshlanadi.



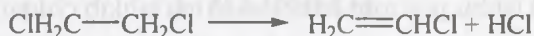
ASOSIY VAKILLARI

Vinilxlorid (xloreten) – xloroform hidiga o‘xshash hidli rangsiz gazsimon modda, organik erituvchilarda eriydi, suvda erimaydi.

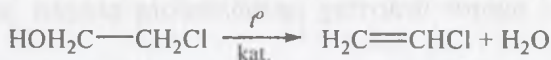
Vinilxlorid sanoatda ko‘p miqdorda ishlab chiqariladi. Asosan gaz fazasida, katalizator (aktivlangan ko‘mir va simob (II) xlorid aralashmasi) sirtida atsetilenga vodorod xlorid biriktirib olinadi.



Vinilxlorid olishning ikkinchi usuli ham gaz fazasida o‘tkaziladi. Dixloreten 400-500°C da degidroxlorlanadi.



Keyingi paytda dixloreten o‘rniga etilenxlogidrindan ko‘proq foydalanilmoqda.



Vinilxlorid oson polimerlanadi. Polivinilxlorid (PVX) polimer materiallar va sintetik tolalar olish uchun ishlatiladi.

Trixloretilen yoki 1,1,2-trixloreten-xloroform hidli rangsiz suyuqlik. Suvda erimaydi, lekin 73,6 % i trixloretilendan iborat azeotrop aralashma hosil qiladi.

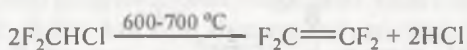
Trixloretilen atsetilendan olinadi.



Trixloretilen yog‘lar, moylar, smolalar va kauchuklarni yaxshi eritadi. Shuning uchun matolar, charm, metallarning sirtlarini yog‘dan tozalashda, hamda tabiiy mahsulotlardan yog‘lar va moylarni ajratib olishda va kiyimlarni kimyoviy tozalashda ishlatiladi.

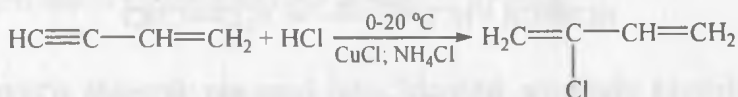
Tetraftoretilen – hidsiz, rangsiz gazsimon modda. Suvda erimaydi.

Tetraftoretilen ko‘p miqdorda diftorxlorometan (freon-22) ni piroliz qilib olinadi.



Tetraftoretilen peroksidlar ishtirokida polimerlansa molekulyar massasi 50000—200000 bo'lgan oq rangli kukun holdagi politetraftoretilen (ftorplast, teflon) hosil bo'ladi. Teflon har xil buyumlar ishlab chiqarish uchun ishlatiladi. Ushbu polimer kislotalar, ishqorlar, oksidlovchilar, jumladan ftor ta'siriga ham chidamli («karkidon terisiga va olmos yurak» ka ega).

Xlorpren (2-xlor-butadiyen-1,3) — o'ziga xos hidli rangsiz suyuqlik, suvda erimaydi. Sanoatda ko'p miqdorda vinilatsetilenga vodorod xlorid biriktirib olinadi.



Xlorpren oson polimerlanadi, buning natijasida xlorpren kauchuk hosil bo'ladi. Ushbu polimer kabel va shina ishlab chiqarish xomashyosi hisoblanadi.

Allilxlorid yoki 3-xlorpropen-1-o'tkir hidli rangsiz suyuqlik. Ko'zni yoshlantiradi (lakrimator). Propenni xlorlab olinadi. Organik sintezda epixlorgidrin, glitserin, allil efirlar olishda ishlatiladi.

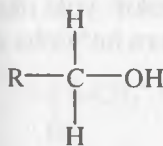
7-BOB. SPIRTLAR

Uglevodorodlarning molekulasidagi vodorod atomlarini bitta yoki bir nechta gidroksil guruhga almashinishidan hosil bo'lgan organik birikmalar *spirtlar* deb ataladi. Spirtlarning umumiy formulasi $R(OH)_n$ bo'lib, molekulasidagi gidroksil guruh soniga ko'ra bir atomli spirtlar ROH, ikki atomli spirtlar $R(OH)_2$, uch atomli spirtlar $R(OH)_3$ va ko'p atomli spirtlarga $R(OH)_n$ sinflanadi. Spirtlar uglevodorod qoldig'ining tuzilishiga ko'ra alkanollar, arilalkanollar, alkenollarga bo'linadi.

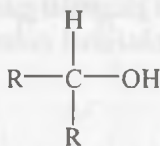
7.1. ALKANOLLAR

Alkanollar alkanlarning hosilalari hisoblanadi. Gidroksil guruh uglevodorod zanjirida har xil joylashishi mumkin. Bunga ko'ra alkanollar quyidagicha sinflanadi. Gidroksil guruhi qanday uglerodda joylashganligiga ko'ra, hamda molekuladagi gidroksil soniga ko'ra sinflarga bo'linadi.

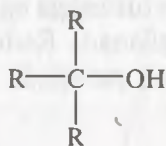
1. Birlamchi alkanollar;
2. Ikkilamchi alkanollar;
3. Uchlamchi alkanollar.



birlamchi spirt



ikkilamchi spirt



uchlamchi spirt

Bundan tashqari molekuladagi gidroksil guruhlar soniga ko'ra bir atomli, ikki atomli, uch atomli va ko'p atomli spirtlarga bo'linadilar.

Alkanollarning nomlanishi

Struktura formulasi	O‘rinbosarli nomenklatura bo‘yicha	Radikal-funksional nomenklatura bo‘yicha
CH_3OH	Metanol	Metil spirti
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Etanol	Etil spirti
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Propanol-1	Propil spirti
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	Propanol-2	Izopropil spirti
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Butanol-1	Butil spirti
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	Butanol-2	Ikkilamchi butil spirti
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	2-metilpropanol-1	Izobutil spirti
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	2-metilpropanol-2	Uchlamchi butil spirti
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	2-metilbutanol-2	Uchlamchi amil spirti
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$	2,2-dimetilpropanol-1	Neopentil spirti
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1,2-etandiol	Etilenglikol
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	1,2,3-propantriol	Glitserin

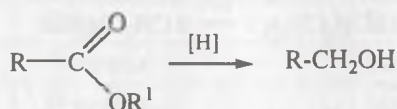
Alkanollarni nomlash uchun o‘rinbosar va radikal-funksional nomenklaturadan foydalaniladi. Zanjirdagi uglerod atomlari gidroksil guruh eng kichik lokant bilan belgilanadigan qilib raqamlanadi. Gidroksil guruh katta xarakteristik guruh sifatida *-ol* suffiksi bilan belgilanadi. Agar molekulada boshqa kattaroq guruhlar bo‘lsa yoki molekula murakkab tuzilishga ega bo‘lsa gidroksil guruh *gidroksi-* yoki *oksi-* prefiksi bilan belgilanadi. Radikal-funksional nomenklatura bo‘yicha alkanollar spirtlar deb yuritiladi.

OLINISH USULLARI

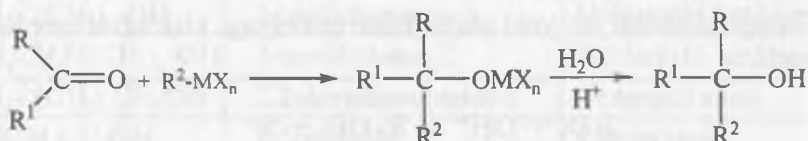
Alkanollarni olish uchun galogenalkanlar, alkenlar, karbonil birikmalar, elementorganik birikmalar, is gazidan foydalaniladi. Alkenlarga suv biriktirish, is gazini va karbonil birikmalarni gidridlash va uglevodlarni fermentativ parchalash asosiy sanoat metodlari hisoblanadi.

Metallarning kompleks gidridlari, masalan, natriy alyumogidrid, litiy borgidrid yumshoq (unchalik kuchli emas) reagentlar hisoblanadi.

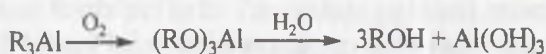
Karbon kislotalarning murakkab efirlari gidridlanganda birlamchi spirtlar hosil bo'ladi. Reaksiya katalizator ishtirokida vodorod bilan yoki natriyni spirtda eritilgan vaqtda ajralib chiqayotgan vodorod bilan yoki kompleks gidridlar bilan olib boriladi. Ushbu metod 1903-yilda Buvo va Blan tomonidan ishlab chiqilgan.



Metallorganik birikmalarning aldegidlar va ketonlarga birikishi oson boradi:

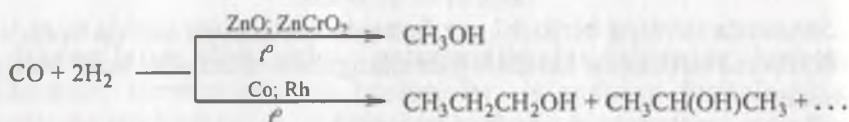


Metallorganik birikmalar qo'llaniladigan ikkinchi metod ularni oksidlash reaksiyasiga asoslangan. Sanoatda alyuminiyorganik birikmalarni oksidlash reaksiyasi qo'llaniladi. Ushbu reaksiya K.Sigler tomonidan taklif qilingan.



Shuningdek, bororganik birikmalarni oksidlashdan ham foydalaniladi.

Uglerod oksidi va vodorod ishlatilayotgan katalizator, temperatura va reagentlar nisbatiga qarab har xil reaksiya mahsulotlari, metanol, har xil spirtlar aralashmasi (sintol), metan, uglevodorodlar aralashmasi hosil qilishi mumkin:



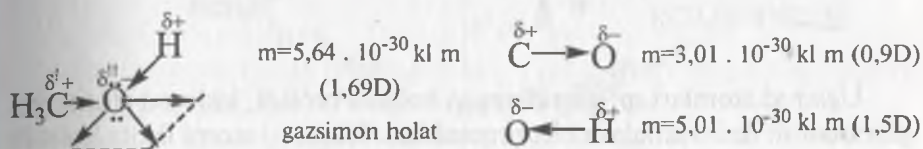
Oksosintezda alkenlardan aldegidlar olinadi, ular esa spirtlargacha qaytariladi.

Ayrim oddiy alkanollar uglevodlarning fermentativ parchalanishi – biyg'ish jarayonida hosil bo'ladi. Shu usul bilan sanoatda katta miqdorda etanol olinadi. Boshlang'ich modda va qo'llanilayotgan mikroorganizm turiga qarab biyg'ish jarayonida ozroq miqdor propanol, butanol va 2-metilbutanol-1 ham hosil bo'ladi.

FIZIK XOSSALARI

Alkanollar o'ziga xos hidli rangsiz suyuqlik yoki kristall moddalardir. Alkanollarning dastlabki uchta vakili yoqimli hidga ega. Butanollar va pentanollarning hidi yoqimsiz bo'ladi. Katta molekulyar massali alkanollar xushbo'y hidga ega.

Alkanollar qutbli birikmalardir. Ularning molekulasida ikkita qutbli bog' mavjud: C-O va O-H. Mazkur bog'larning dipollari kislorod atomi tomonga yo'nalgan. Alkanollarning dipol momenti yig'indisi $5.3-6.0 \cdot 10^{-30}$ (1.6-1.8 D) ga teng. Dipol momenti yig'indisiga kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektron jufti ham ta'sir ko'rsatadi.



Bog'larning dipol momenti C-O bog'larning qutbliligi O-H bog'larining qutbliligidan ancha katta ekanligini ko'rsatadi.

Kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektron jufti alkanollarning kuchsiz elektronodonor xossasini ta'minlaydi. Buni ionlanish energiyalaridan ko'rish mumkin:

Birikma	H_2O	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
IE, eV	12.6	10.8	10.6

Alkanollarning ionlanish energiyalari suvning ionlanish energiyasidan kam. Buning sababi alkil guruhning elektronodonor ta'siridir (+I-effekt). Ionlanish energiyasi



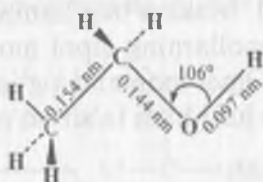
O-H bog'ining qutbliligi va kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektronlar molekulyar assotsiatsiya imkoniyatini vujudga keltiradi. Assotsiatsiya asosan elektrostatik tortishuv hisobiga, qisman kislorod atomidagi elektron jufti bilan vodorod atomining orbitalini o'zaro

qoplanishi hisobiga amalga oshadi. Bunday o'zaro ta'sir *vodorod bog'* deb yuritiladi. Vodorod bog' iborasini 1920-yilda V.Latimer va V.Rodebush taklif qilgan.

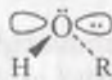
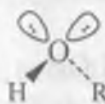
Vodorod bog'ning energiyasi oddiy kimyoviy bog'larning energiyasidan ancha kam. Buni quyidagi ma'lumotlardan ham ko'rish mumkin:

Bog'	C-H	C-O	O-H	O . . . H
$E, \text{ kJ/mol}$	415	350	463	25-26

Rentgenografik va elektronografik tekshirish natijalariga ko'ra alkanollar molekulasidagi C-C va C-H bog'larning uzunligi va bog'lar orasidagi burchaklar kattaligi odatdagicha saqlanib qolgan.



Uglerod atomlari sp^3 -gibridlangan holatda bo'ladi, kislorod atomining gibridlanish turini aniqlash biroz murakkab. Kislorod atomi ikkita holatda bo'lishi mumkin, ya'ni haqiqiy sp^3 -gibridlanish; 1) bunda ikkala elektron jufti bir xil orbitallarda joylashgan; ROH burchagi $109^\circ 28'$ ga teng; 2) gibridlanishsiz holat, bunda bitta elektron jufti p-orbitalda, ikkinchisi s-orbitalda joylashadi, R-O-H burchagi 90° ga teng.



Yuqoridagi holatlardan birortasini bevosita tasdiqlovchi dalillar mavjud emas, balki valent bog'lar kattaligi, kristalda molekulaning joylashuvi kabi bilvosita ma'lumotlar bor xolos. Kislorod atomidagi elektron juftlarining tabiati alkil guruhning tabiatiga, agregat holatga va molekulalararo ta'sirga bog'liq deb taxmin qilish mumkin.

Alkanollar yutilishi elektron spektrlarida «shaffof»dir. Kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektronlarning $n \rightarrow \sigma$ ko'chishi bilan bog'liq kuchsiz yutilish faqat uzoq UB-sohada ($170-180 \text{ nm}$) kuzatiladi.

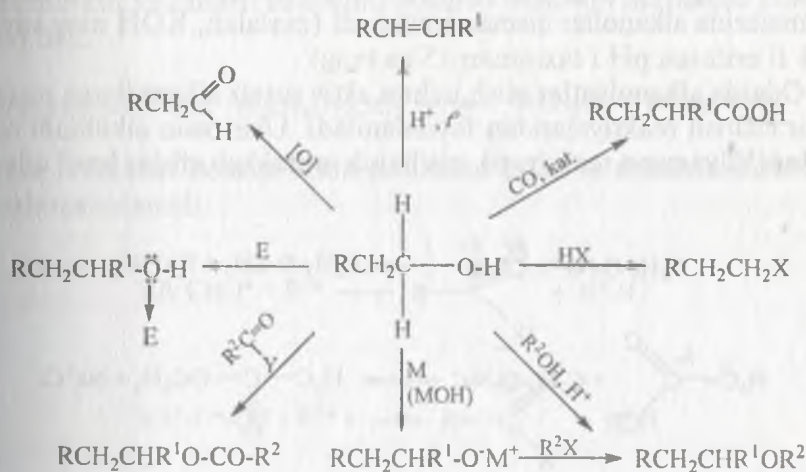
IQ spektrlarda uglevodorodlar va galogenuglevodorodlardagi suyultirilgan eritmalarida O-H bog'ining valent tebranishlari $3580-3650 \text{ cm}^{-1}$ sohada

kuzatiladi. Konsentrlangan eritmalarada esa molekulararo vodorod bog'lar hosil bo'lganligi uchun O-H bog'ining valent tebranishlari 3200—3500 sm^{-1} sohada kuzatiladi.

KIMYOVIIY XOSSALARI

Alkanollarning kimyoviy reaksiyalarini shartli ravishda ikki guruhga bo'lish mumkin: 1) kislorod atomining saqlanib qolishi bilan boradigan reaksiyalar va 2) gidroksil guruhni ajralishi bilan boradigan reaksiyalar.

Alkanollarning asosiy reaksiyalari umumiy tarzda quyidagi chizmada berilgan.



1. Kislorod atomining saqlanib qolishi bilan boradigan reaksiyalar. Bu reaksiyalar kislorod-vodorod bog'ining qutbliligi bilan bog'liq.

Alkanollar juda kuchsiz OH-kislotalar hisoblanadi.



Alkanol anioni (alkogolyat- yoki alkoksid-ion) kuchli asos hisoblanadi. Alkanollarning kislotaliligi unchalik katta emas. Uglevodorod zanjirining uzayib borishi va tarmoqlanish ortib borgan sari kislotalilik kamayib boradi.

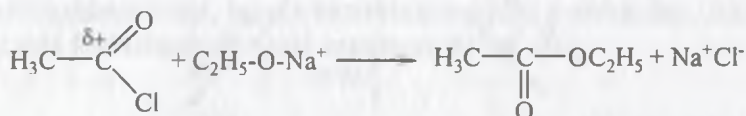
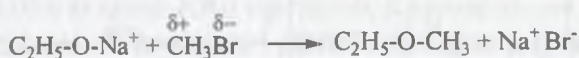
Ayrim alkanollarning pK_a qiymatlari

Alkanol	CH_3OH	C_2H_5OH	$(CH_3)_2CHOH$	$(CH_3)_3COH$
pK_a (suvli eritma)	15,2	15,8	16,9	19,2

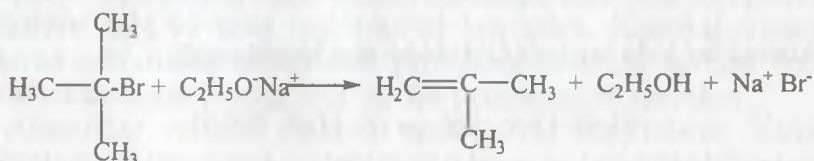
Metanol nisbatan kuchli, uchlamchi spirtlar ancha kuchsiz kislota hisoblanadi. Bu yerda kislorod atomida elektron zichligini orttiruvchi alkil guruhlarining donor effekti yaqqol ko'rinadi (+I effekt). Uchlamchi spirtlarning anionlari nisbatan kuchli asoslardir.

Suvli eritmalarida alkanollarning kislota xossasi kamroq ko'rinadi. Faqat ishqorlarning $pH > 14$ dan katta bo'lgan konsentrlangan eritmalarida alkanollar qisman ionlanadi (masalan, KOH ning suvdagi 15% li eritmasi pH i taxminan 15 ga teng).

Odatda alkanolyatlar olish uchun aktiv suvsiz alkanollarga metallar ta'sir ettirish reaksiyalaridan foydalaniladi. Ular oson alkallanib oddiy efirlar (Vilyamson reaksiyasi), atsillanib murakkab efirlar hosil qiladi.

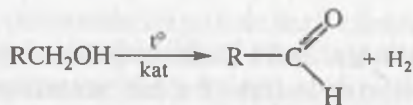


Alkanolyatlar kuchli asoslar sifatida kondensatsiya reaksiyalarida karbanionlar va boshqa anionlarni hosil qilish uchun, hamda galogenvodorodlar ajratish orqali qo'shbo'g'lar va uchbo'g'lar hosil qilish uchun ishlatiladi. Masalan,



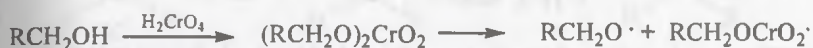
Bu yerda S_N reaksiyaga fazoviy omillar xalaqit beradi va alkanolyat nukleofil sifatida emas, balki metil guruhdan proton tortib oluvchi asos sifatida ishtirok etadi.

Birlamchi va ikkilamchi spirtlar oksidlanib aldegidlar, ketonlar va karbon kislotalar hosil qiladi. Oksidlash katalizatorlar (Cu, CuO) ishtirokida kislorod, yoki har xil noorganik oksidlovchilar (KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + H_2SO_4 , CrO_3 va boshqa) bilan olib boriladi. Bundan tashqari alkanollarni Su, Pt, Pd ishtirokida kislorodsiz katalitik degidridlash ham mumkin:

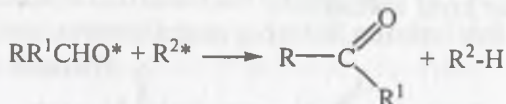


Oksidlanish gomolitik jarayon bo'lib, erkin radikallar hosil bo'lishi orqali boradi.

Taxmin qilinishicha, permanganat yoki xromatlar bilan kislotali muhitda oksidlanganda oraliq mahsulot sifatida oson gomolitik parchalanuvchi va zanjirli jarayonni boshlab beruvchi murakkab efirlar hosil bo'ladi.



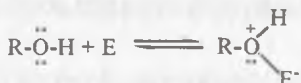
Erkin radikallar boshqa erkin radikallar bilan ta'sirlashib karbonil birikmalarga aylanadi.



$\text{R}^2 = \text{MnO}_3^*$, $\text{RR}^1\text{CHOCrO}_2^*$, RR^1CHO^* , $\text{RR}^1\text{C}^*\text{-OH}$ va boshqa.

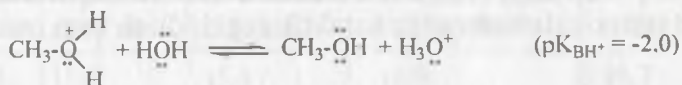
Uchlamchi spirtlar faqat kislotali muhitda yanada qattiqroq sharoitda oksidlanadi. Uchlamchi spirtidan alken hosil bo'lib, u o'z navbatida oson oksidlanadi.

Kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektron jufti elektrofil reagentlar bilan donor-akseptor bog' (semipolyar bog') hosil bo'lishi bilan ta'sirlashadi. Bunda kislorod atomi musbat zaryadlanib qoladi va *oksoniy birikmalari* hosil bo'ladi.

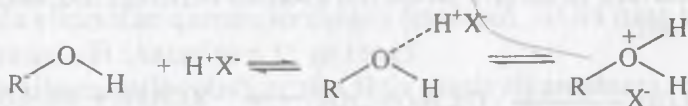


$\text{E} = \text{BF}_3$, AlCl_3 , PCl_3 , SOCl_2 , TiCl_4 , SnCl_4 , H^+ , NO_2^+ va boshqa Lyuis kislotalari.

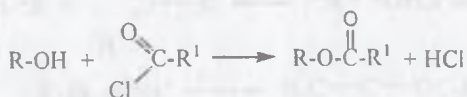
Alkanollar kuchsiz asoslar hisoblanadi. Protonning birikishi natijasida alkil-oksoniy kationi hosil bo'ladi. Alkanollarning asosiligi alkoksioniy-kationining kislotaliligi bilan aniqlanadi.



Alkiloksoniy kationlari juda kuchli kislotalar hisoblanadi, ular faqat kuchli kislotalar ishtirokida hosil bo'lishi mumkin. Masalan, 20 % li sulfat kislota eritmasining pH i -1 ga teng, bunday eritmada taxminan 10 % metanol metiloksoniy kationiga aylanadi. Kislotalarning kuchsiz eritmalarida alkoksioniy kationi faqat foiz ulushlari miqdorida hosil bo'ladi. Alkanol molekularining aksariyati bunday sharoitlarda vodorod bog'lar hosil qiladi.



Ko'pincha alkanollarning elektrofillar bilan reaksiyasi keyingi reaksiyalarga olib boradi. Masalan, atsilxloridlar bilan reaksiyasi natijasida murakkab efirlar hosil bo'ladi.



Alkanollarni kuchli kislotalar ishtirokida karbon kislotalar bilan o'zaro ta'siri natijasida ham murakkab efirlar hosil bo'ladi.

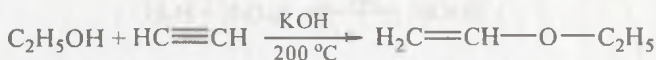
Karbokationlar bilan ta'sirlashib oddiy efirlar hosil qiladi.



Aksariyat holatlarda alkanollarning elektrofil reagentlar bilan reaksiyasi mahsulotlari karbokationlarning manbayi bo'ladi. Buning natijasida gidroksil guruhning ajralishi, gidroksil guruhning boshqa atomlarga yoki guruhlarga almashinishi sodir bo'ladi.



A.Y.Favorskiy va M.F.Shostakovskiy etil spirtini atsetilen bilan reaksiyasini o'rganib, viniletil efirini sintez qildilar.



Viniletil efiri polimerlanib poliviniletil efirini hosil qiladi.

2. Gidrosil guruhning ajralishi bilan boradigan reaksiyalar.

Bunday reaksiyalar natijasida alkanlarning turli hosilalari yoki alkenlar hosil bo'ladi. Bularni ichida uglerod oksidi bilan reaksiyasi – karbonillash alohida o'rin tutadi.

Alkanollarni galogenvodorodlar bilan reaksiyasi natijasida galogenalkanlar hosil bo'ladi.

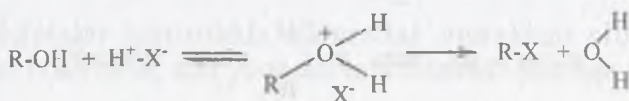


(X = Cl, Br, I).

Parallel ravishda parchalanish reaksiyasi ham boradi.

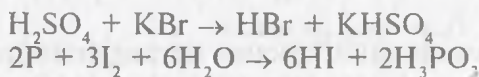
Vodorod fluoridning kislotaliligi kam bo'lganligi uchun (HI, HBr, HCl, HF ning suvli eritmalari uchun pK_a -10; -9,5; -7,4 va 3,2 ga teng) ko'zlangan reaksiya mahsulotlari chiqmaydi.

Bu reaksiyani protonlangan gidrosil guruhni nukleofil almashinishi deb hisoblash mumkin.



Reaksiya alkil guruhning tuzilishi va galogenning tabiatiga ko'ra (Cl, Br yoki I) $\text{S}_{\text{N}}1$ yoki $\text{S}_{\text{N}}2$ mexanizm bo'yicha borishi mumkin. Yodid-ion eng aktiv hisoblanadi.

Reaksiyalarda ko'pincha galogenvodorodlar yoki galogenvodorod kislotalari emas, balki ularni hosil qiluvchi reagentlar ishlatiladi. Masalan, iodalkanlar olish uchun qizil fosfor va yoddan foydalaniladi.

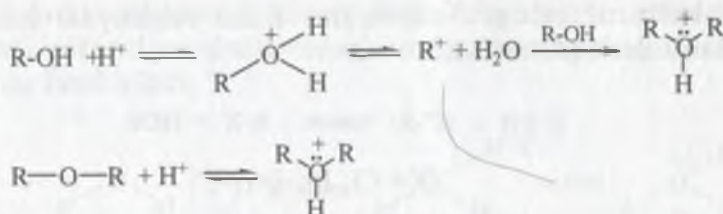


Alkanollar kislorod tutuvchi noorganik kislotalar bilan ta'sirlashib ushbu kislotalarning murakkab efirlarini hosil qiladi. Kuchsiz kislotalar sulfat kislotasi ishtirokida reaksiyaga kirishadi.

Alkanollar kuchli kislotalar ishtirokida dialkil efirlar hosil qiladi.

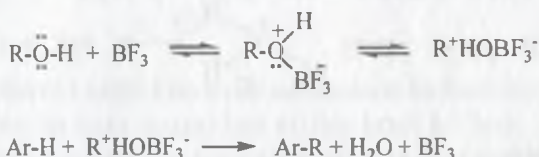


Efirlar kislota mo'l miqdorda olinmaganda va reaksiya temperaturasi ancha past bo'lganda hosil bo'ladi. Aks holda alken hosil bo'ladi. Efirlarning hosil bo'lishi alkanolni o'sha (yoki boshqa) alkanoldan hosil bo'lgan alkillovchi reagent ta'sirida boradi. Protonlangan alkanol yoki undan hosil bo'lgan karbokation alkillovchi reagent hisoblanadi.

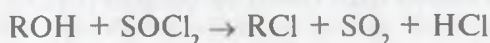


Birlamchi spirtlar bilan boradigan reaksiyalarning unumi yuqori bo'ladi. Ikki- va uchlamchi spirtlarning bunday reaksiyalarida esa alkenlar ko'proq hosil bo'ladi.

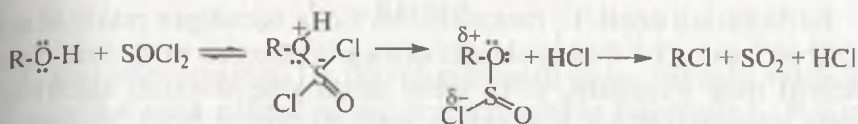
Alkanollar kuchli kislotalar, shu jumladan Lyuis kislotalari ishtirokida karbokation hosil qila oluvchi elektrofil reagentlarga aylanadi. Masalan:



Alkanollar PCl_3 , PBr_3 , PCl_5 va SOCl_2 lar bilan ta'sirlashib qalogenalkanlar hosil qiladi. Qo'shimcha mahsulotlar sifatida noorganik kislotalarning murakkab efirlari chiqadi. Masalan:



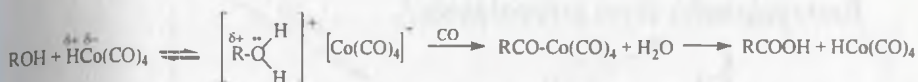
Ushbu reaksiyada sulfit kislota xlorangidridining murakkab efiri hosil bo'lib, u o'z navbatida SO_2 ajralib chiqishi bilan uglerod atomida ichkimolekulyar nukleofil almashinishga uchraydi ($\text{S}_{\text{N}}2$ -reaksiya). Gidroksil guruh xlor atomiga uglerod atomining konfiguratsiyasi saqlangan holda almashadi.



Alkanollar kobaltli katalizatorlar ishtirokida bosim ostida CO bilan reaksiyaga kirishib karbon kislotalarga aylanadi.

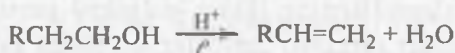


Kobalt tetrakarbonilgidrid faol katalizator hisoblanib, kuchli kislota xossasiga ega va alkanolni karbokationga aylantira oladi:

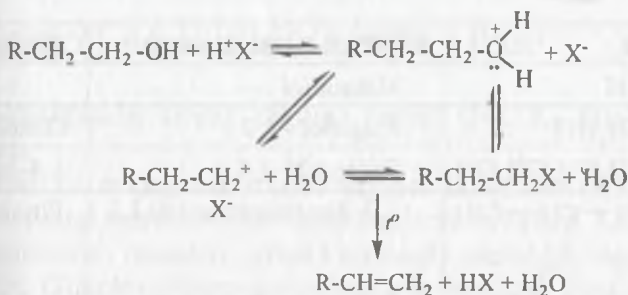


Mazkur reaksiya sanoat ahamiyatiga ega.

Alkanoldan bir molekula suv ajralib chiqishi natijasida alken hosil bo'ladi. Reaksiya kuchli kislota ishtirokida, yoki yuqori temperaturada katalizator sirtida boradi.



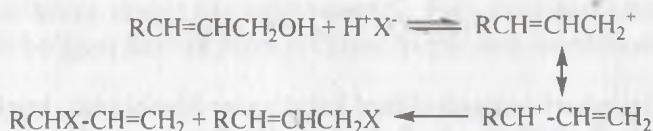
Kuchli kislotalar ishtirokida alkanollar murakkab efirlar yoki karbokationlar hosil qilib, ular yuqori temperaturada alkenga aylanadi.



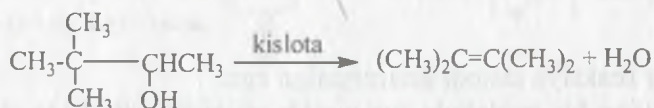
Uchlamchi spirtlar nisbatan oson reaksiyaga kirishadi, chunki ular barqarorroq karbokationlar hosil qiladi. Katalitik degidratlash uchun odatda Al_2O_3 qo'llaniladi.

Karbokation orqali E₁ mexanizm bo'yicha boradigan reaksiyalarda qo'shbog'larning ko'chishi yoki allil qayta gruppalanish va uglerod o'zagi (skeleti) ning o'zgarishi, ya'ni skelet qayta gruppalanishi kuzatiladi. Qayta gruppalanishlar bog'langan karbokationlar hosil bo'lishi va karbokationda vodorod atomlarining yoki alkil guruhlarining migratsiyasi bilan bog'liq.

Allil qayta gruppalanish



Retropinakolin qayta gruppalanish



7.2. DIOLLAR

Diollar uglevodorodlarning ikkita gidroksil guruh tutuvchi hosi-lalaridir. Diollar ham umumiy qoidalar bo'yicha nomlanadi. Ayrim diollarning nomlanishi quyidagi jadvalda keltirilgan.

16-jadval

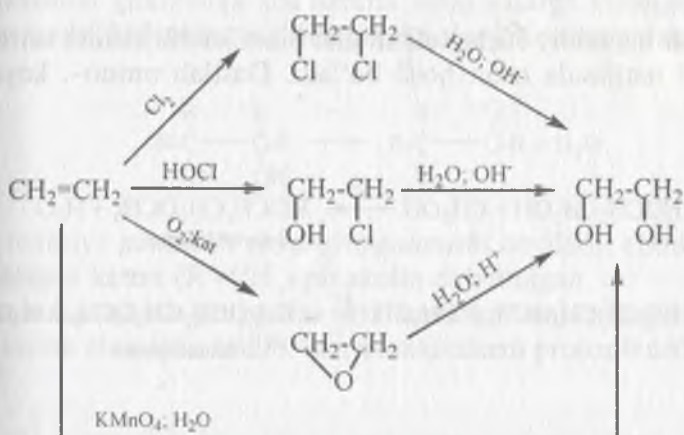
Ayrim diollarning nomlanishi

Formulasi	IYUPAK nomenklaturasi	Boshqa nomlari
HOCH ₂ OH	Metandiol	
HOCH ₂ CH ₂ OH	Etandiol -1,2	Glikol, etilenglikol
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Butandiol-1,4	1,4-butilenglikol
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	2,3-dimetilbutandiol-2,3	Pinakon
HOCH ₂ CH=CHCH ₂ OH	Buten-2-diol-1,4	

Diollar ba'zan *glikollar* ham deyiladi. Asosiy diollar alohida ko'rib chiqiladi, chunki har bir diolning o'ziga xos xususiyatlari mavjud.

GLIKOL

Glikol yoki etandiol-1,2 ikki atomli spirtlarning birinchi vakilidir. Etilen glikol olish uchun u boshlang'ich modda hisoblanadi. Buning uchun etilen bevosita oksidlanishi, yoki etilendan 2-xloretnol, etilenoksid, 1,2-dixloretnan olinib, keyin tegishli reaksiyalar orqali glikol olinishi mumkin.



Glikol — rangsiz biroz quyuqroq shirin ta'mli suyuqlik, 197,6 °C da qaynaydi. Zichligi 1,113 g/ml. Suv bilan yaxshi aralashadi.

Glikolning kimyoviy xossalari asosan alkanollarga o'xshaydi. Glikollar ham glikolyatlar hosil qiladi. Monoalkanolyatlar ishqorning suvli eritmasidayoq hosil bo'ladi, chunki ikkinchi gidroksil guruhning elektronoakseptor ta'siri natijasida (-I effekt) glikolning kislota xossasi etanolda nisbatan ortadi.



Odatda glikolyatlar suvsiz glikolga metall (Na, K, Mg, Al) ta'sir ettirib olinadi.

Glikol har xil noorganik oksidlovchilar bilan oson oksidlanadi. Reaksiyaning oxirgi mahsuloti karbonat anhidrid va suvdur. Lekin ba'zan oraliq mahsulotlarni, masalan, glikol kislotasini, okslat kislotasini ajratib olish mumkin. Glikolni gliksalgacha katalitik oksidlash metodi mavjud:

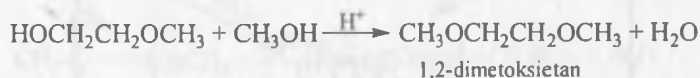
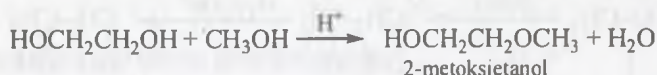


Qo'rg'oshin tetraatsetat va periodatlar 1,2-diollarning spetsifik oksidlovchilari bo'lib, uglerod-uglerod bog'ini parchalaydi. Reaksiya natijasida karbonil birikmalar hosil qiladi.

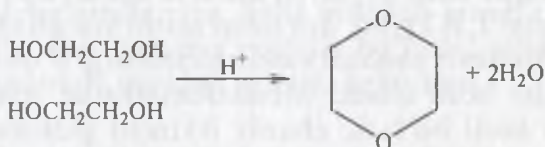
Gidroksil guruhlar galogen atomlariga almashinishi mumkin:



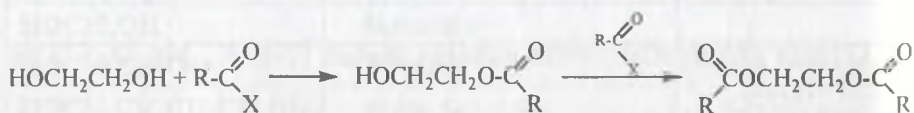
Glikolning oddiy efirlari alkanollar bilan kuchli kislota ishtirokidagi reaksiyasi natijasida oson hosil bo'ladi. Dastlab mono-, keyin diefir chiqadi:



Kislotalar bilan qizdirilganda glikol siklik efir-dioksan hosil qiladi:



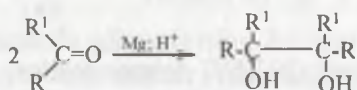
Organik kislotalar yoki ularning hosilalari bilan glikol murakkab efirlar hosil qiladi.



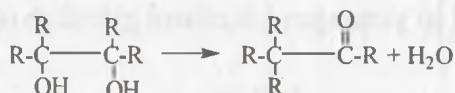
Dikarbon kislotalar yoki ularning hosilalari bilan yuqori molekulyar birikmalar – poliefirlar hosil qiladi.

Glikol sanoat miqyosida olinadi, asosan polimerlar olish uchun ishlatiladi. Glikolning katta qismi erituvchi olish uchun sarflanadi. Glikolning suv bilan aralashmalari past temperaturada (-75 °C gacha) muzlaydi. Shuning uchun ularni avtomobil va traktorlarning dvigatellarini sovitish uchun ishlatiladi.

Pinakonlar. Ikkita gidroksil guruh uchlamchi uglerod atomlarida joylashgan diollar pinakonlar ham deyiladi. Pinakonlar ketonlarni metallar bilan qaytarib olinadi:

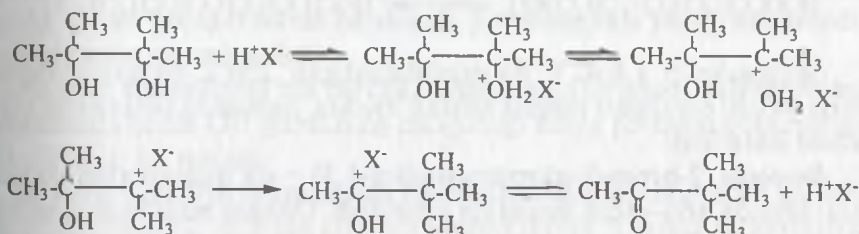


Pinakonlar glikollarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Bundan tashqari kuchli kislotalar ta'sirida pinakonlar ketonlarga aylanadi:



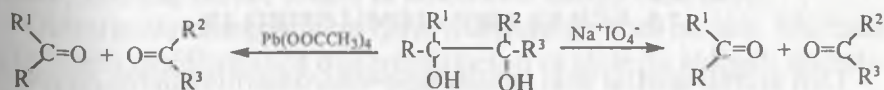
Bu reaksiya *pinakolin qayta gruppalanishi* deyiladi, chunki shu yo'l bilan olingan keton ($\text{R}=\text{CH}_3$) pinakolin deb atalgan.

Pinakolin qayta gruppalanishi karbokationlarning tipik qayta gruppalanish reaksiyasi bo'lib, ular pinakonlarni protonlanishidan hosil bo'ladi.



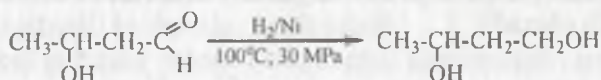
Pinakolin qayta gruppalanish faqat uchlamchi emas, ikkilamchi va birlamchi OH guruhlar tutuvchi 1,2-diollarda ham kuzatiladi. Alkil guruhdan ko'ra vodorod atomi oson ko'chadi.

1,2-diollar qo'rg'oshin tetraatsetat (R. Krige, 1931) va periodat kislotasi va uning tuzlari, parayod (H_5IO_6) kislotasi va uning tuzlari (L. Malaprad, 1928) bilan oksidlanganda uglerod-uglerod bog'i uziladi.



Yuqoridagi kabi oksidlanish reaksiyalari α -oksikarbonil birikmalar, α -aminospirtlarda, α -ketoaldegidlarda va α -diketonlarda ham kuzatiladi. Periodat oksidlash reaksiyasi uglevodlarni miqdoriy analizida keng qo'llaniladi.

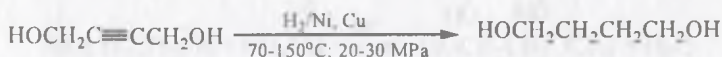
Butandiol-1,3 aldolni gidridlab olinadi:



Butandiol-1,3 rangsiz, $207,5^\circ\text{C}$ da qaynaydigan suyuqlik. Butandiol-1,3 xiral birikma bo'lib, (+) va (-) izomerlari va optik faol bo'lmagan ratsemati mavjud.

Butandiol-1,3 sanoatda poliefirlar va butadiyen-1,3 olish uchun ishlatiladi.

Butindiol-1,4 to'yinmagan glikollarni gidridlab olinadi:



Butandiol — 1,4 $20,9^\circ\text{C}$ da suyuqlanadigan, 203°C da qaynaydigan rangsiz modda. Sanoatda polimerlar olish uchun ishlatiladi.

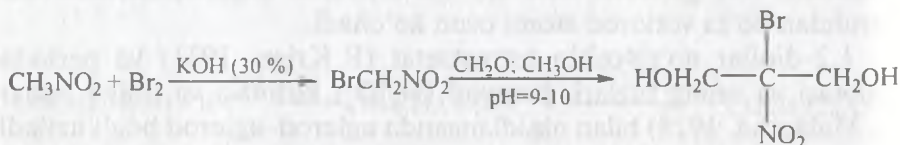
Geksandiol — 1,6 sanoatda adipin kislotasini gidridlab olinadi.



Geksandiol — 1,6 42°C da suyuqlanadigan, 250°C da qaynaydigan, suvda yaxshi eriydigan rangsiz kristall modda. Sanoatda polimerlar olish uchun ishlatiladi.

Bronopol (2-brom-2-nitropropandiol-1,3) — sut mahsulotlari konservanti sifatida oziq-ovqat sanoatida ishlatiladi. Qishloq xo'jaligida fungitsid sifatida, o'simliklarning urug'lariga kimyoviy ishlov berishda qo'llaniladi. Masalan, chigitning gommози — ildiz chirishini oldini olishda foydalaniladi.

Bronopol nitrometandan olinadi.



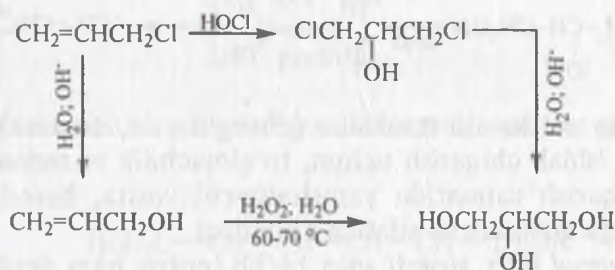
7.3. UCH VA KO'P ATOMLI SPIRTLAR

Uch atomli spirtlar yoki triollar uglevodorodlarning uchta gidroksil guruh tutuvchi hosilalaridir. Triollar ham umumiy qoidalar bo'yicha nomlanadi. Shuningdek trivial nomlash ham qo'llaniladi.

Glitserin. Birinchi marta 1779-yilda K. Sheele tomonidan yog'larni ishqor bilan qo'rg'oshin oksidi ishtirokida qayta ishlab olingan. Yog'lar

yuqori yog' kislotalari ($C_{16}-C_{18}$) va glitserinning murakkab efirlari hisoblanadi. Ishqoriy muhitda murakkab efir gidrolizga uchraydi; yog' kislotalarining qo'rg'oshinli tuzlari cho'kmaga tushadi, eritmada glitserin qoladi.

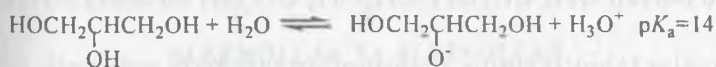
Hozirgi vaqtda sanoatda glitserinning bir qismi yog'lardan, katta qismi sintetik yo'l bilan allilxlorididan yoki allil spirtidan olinadi:



Glitserin — yopishqoq, shirin ta'mli suyuqlik, $17,9^\circ\text{C}$ da suyuqlanadi, 290°C da qaynaydi. Glitserin o'ta sovutilgan suyuqlikka aylanib, juda qiyin kristallanadi. Qaynash temperaturasiida asta-sekin parchalanadi, shuning uchun vakuum ostida haydaladi. Suv bilan juda yaxshi aralashadi, suvsiz glitserin gigroskopikdir.

Glitserin alkanollarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Glitserinning molekulasida uchta OH guruhning mavjudligi uning reaksiya qobiliyatiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi.

Ishqorlarning suvli eritmalarida monoalkanolyatlar oson hosil bo'ladi. Glitserin kislotalilik jihatdan glikoldan ustun turadi. Taxmin qilinishicha, chetki kislorod atomlarining induktiv effekti ta'sirida ikkinchi gidroksil guruh ionlanadi:



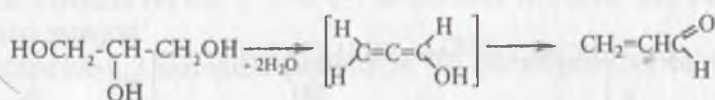
Og'ir metallarning, masalan, misning glitserati juda oson hosil bo'ladi. Bunday birikmalarda metall ioni ichki kompleks ko'rinishida bog'langan bo'ladi, shuning uchun ishqor ta'sirida cho'kmaga tushmaydi.

Glitserin oksidlanganda bir qator mahsulotlar hosil bo'ladi. Mo'tadil sharoitlarda oksidlanganda digidroksiatseton va glitserin aldegid aralashmasi hosil bo'ladi.

Glitserinning murakkab efirlari katta amaliy ahamiyatga ega. Nitrolovchi aralashma ta'sirida nitrat kislotasining murakkab efiri — trinitroglitserin hosil bo'ladi. Trinitroglitserin portlovchi modda, hamda dorivor vosita hisoblanadi.

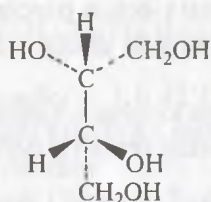
Organik kislotalar va ularning hosilalari bilan glitserinning murakkab efilari hosil bo'ladi. Dikarbon kislotalar va ularning anhidridlari asosida poliefirlar olinadi.

Glitserinni yuqori temperaturada kuchsiz kislota katalizatorlari ishtirokida qizidirilsa ikki molekula suv ajralib chiqib to'ynmagan aldegid – akrolein hosil bo'ladi.

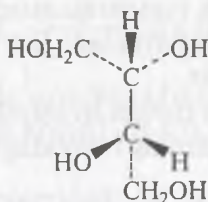


Glitserin portlovchi moddalar (nitroglitserin, dinamit) va sintetik polimerlar ishlab chiqarish uchun, to'qimachilik va teri mahsulotlari ishlab chiqarish sanoatida yumshatuvchi vosita, hamda kosmetik preparatlarga qo'shimcha sifatida ishlatiladi.

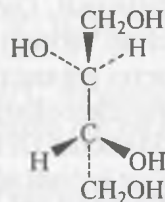
Butantetraol to'rt atomli spirt bo'lib, eritrit ham deyiladi. Uning molekulasida bir xil o'rinbosar tutuvchi ikkita asimmetrik uglerod atomi mavjud, shuning uchun uchta stereoizomer hosil qiladi.



R,R-(-)-eritrit



S,S-(+)-eritrit

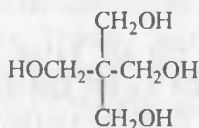


mezoeritrit

R- yoki S- konfiguratsiyani aniqlash uchun o'rinbosarlarning kattaligi kamayib borishi OH, CH(OH)CH₂OH, CH₂OH tartibida joylashtirilishi kerak.

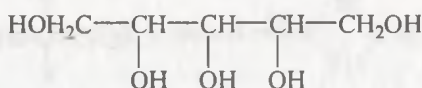
Eritritlar tabiiy o'simlik mahsulotlari tarkibida uchraydi.

To'rt atomli spirtlarning vakili bo'lgan *pentaeritrit* (2,2-bisgidroksimetilpropandiol-1,3) formaldegid va atsetaldegidning o'zaro reaksiyasidan olinadigan 263,5°C da suyuqlanadigan, suvda eriydigan kristall modda.



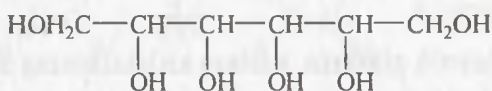
Pentaeritrit parchalanish reaksiyasidan tashqari alkanollarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Sanoatda poliefirlar va portlovchi moddalar ishlab chiqarish uchun ishlatiladi.

Besh atomli spirtlarga pentit misol bo'la oladi.



pentit

Molekulasida oltita gidroksil guruh tutuvchi spirtlar geksitlar deb ataladi. Masalan,



geksit

7.4. TO'YINMAGAN SPIRTLAR

To'yinmagan spirtlar deb molekulasida gidroksil guruh va qo'shbog' yoki uchbog' tutuvchi organik birikmalarga aytiladi.

To'yinmagan spirtlarni tuzilishiga ko'ra uch guruhga ajratish mumkin:

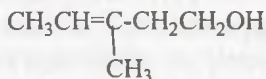
1. Ajratilgan gidroksil guruh va karrali bog' tutuvchi to'yinmagan spirtlar (alkenollar va alkinollar).
2. Qo'shbog'dagi uglerod atomida gidroksil guruh tutuvchi alkenollar (enollar).
3. Molekulasida uchbog' saqllovchi spirtlar yoki alkinollar.

ALKENOLLAR VA ALKINOLLAR

Alkenollar va alkinollarni nomlash uchun qo'shbog' yoki uchbog' va gidroksil guruh tutuvchi eng uzun uglevodorod zanjiri tanlanadi. Uglerod atomlarini raqamlash gidroksil guruh joylashgan tomondan boshlanadi. Masalan:



propen-2-ol-1;
allil spirti

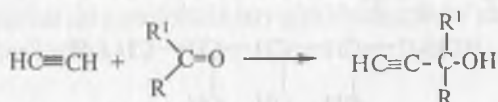


3-metilpenten-3-ol-1;

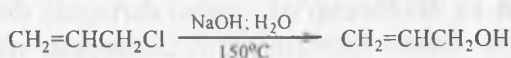


propin-2-ol-1;
propargil spirti

Alkenollar va alkinollar olish uchun alkanollarni olish usullaridan foydalaniladi. Ayrim alkinollar karbonil birikmalarga atsetilen biriktirib olinadi:



Alkenollarning birinchi vakili *allil spirti* 96,9°C da qaynaydigan oʻtkir hidli rangsiz suyuqlik. Sanoatda allilxloriddan olinadi:



Allil spirti sintetik glitserin, karbon kislotalarning allil efirlarini olish uchun ishlatiladi.

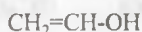
Alkinollarning birinchi vakili boʻlgan *propargil spirti* 115°C da qaynaydigan xushboʻy hidli rangsiz suyuqlik, suv bilan aralashadi. Atsetilenga formaldegid biriktirib olinadi. Organik sintezda ishlatiladi.

Ayrim toʻyinmagan spirtlar tabiiy efir moylarida uchraydi. Masalan, geraniol (3,7-dimetiloktadiyen-2,6-ol-1) va linalool (3,7-dimetiloktadiyen-1,6-ol-3) xushboʻy hidli moddalar boʻlib, ayrim oʻsimliklarning efir moylaridan olinadi va parfumeriyada ishlatiladi.

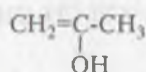
Alkenollar va alkinollarning kimyoviy tabiati gidroksil guruh, qoʻshbogʻ yoki uchbogʻning mavjudligi bilan bogʻliq. Mazkur birikmalar alkanollarning odatdagi xossalarini namoyon qiladi, qoʻshbogʻ yoki uchbogʻning mavjudligi unchalik ahamiyatga ega emas. Biroq kuchli elektrofil reagentlar taʼsirida gidroksil guruh bilan birgalikda karrali bogʻlar ham toʻyinmagan uglevodorodlar kabi reaksiyalarga kirishadi.

YENOLLAR

Yenollar karbonil birikmalarning struktura izomerlari hisoblanadi. Yenollarni nomlash uchun tegishli alken nomiga *-ol* qoʻshimchasi qoʻshiladi. Masalan,



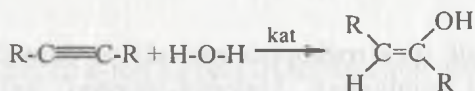
Etenol (vinil spirti)



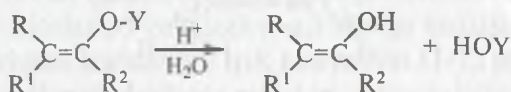
Propen-1-ol-2

Molekuladagi uglerod atomlari gidroksil guruh eng kichik tartib raqami oladigan qilib raqamlanadi.

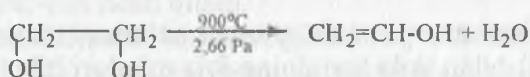
Yenollar alkinlarga suv birikishi reaksiyalari natijasida hosil bo'ladi:



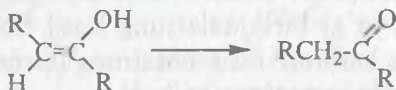
Yenollarning murakkab efirlari kislotali gidroliz qilinganda ham yenollar hosil bo'lishi mumkin:



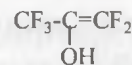
Yenollar shuningdek ba'zi moddalarni fotokimyoviy va termik parchalanishida, masalan, glikolni degidratlanish reaksiyasida ham hosil bo'ladi.



Yenollarni reaksiyon aralashmadan ajratib olib bo'lmaydi. Bir uglerodda ham qo'shbog', ham gidroksil bo'lganda molekula beqaror bo'lib, molekula ichida qayta gruppalanish sodir bo'lishligi Eltekov va Erlenmeyer tomonidan izohlab berilgan. Keyinchalik bu qoida *Eltekov — Erlenmeyer qoidasi* deb nom olgan.

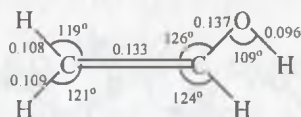


Lekin ayrim holatlarda spektroskopik metodlar yordamida reaksiyon aralashmada yenol mavjudligi qayd etish va uni karbonil birikmaga aylanish vaqtini o'lchash mumkin. Yenollarning mavjud bo'lish (yarim o'zgarish) vaqti erituvchi, temperatura va yenolning tuzilishiga qarab 10 sekunddan 30 minutgacha davom etishi mumkin. Bir qator barqaror yenollar ham olingan. Masalan,



pentaftor-
propen-1-ol-2

Mikroto'liqlik spektroskopiya metodi yordamida vinil spirtidagi bog'lar uzunligi aniqlangan. Uglerod-uglerod, uglerod-vodorod va kislorod-vodorod bog'lari odatdagi uzunlikka ega, uglerod-kislorod bog'ining uzunligi esa biroz qisqargan.



Yenollar va tegishli karbonil birikmalar vodorod atomi va qo'sh-bog'ning joylashuvi bilan farq qiladigan izomerlardir. Yenolning karbonil birikmaga aylanishi gidroksil guruhdagi vodorod atomining migratsiyasi bilan bog'liq. Shu bilan birgalikda karbonil birikma ham yenolga o'tishi mumkin (*yenollanish*). Bunday hodisa dinamik *izomeriya* yoki *tautomeriya* deyiladi.

Karbonil birikma — yenol tautomer sistemasi tautomer muvozanat konstantasi K_T bilan yoki yenolning foiz miqdori bilan xarakterlanadi: $K_T = [Y]/[K]$. Bu joyda Y — yenolning konsentratsiyasi, K — karbonil birikmaning konsentratsiyasi.

Struktura va erituvchiga bog'liq ravishda $K_T = 10^{-4}-10^{-8}$, ya'ni yenolning miqdori 10^{-2} dan 10^{-6} % gacha bo'ladi. Ushbu ma'lumotlar faqat termodinamik muvozanatdagi sistemalariga tegishli.

Ko'plab reaksiyalarda yenollar ancha ko'p miqdorda hosil bo'ladi va karbonil birikmalar bilan muvozanat sekin qaror topadi.

Muvozanat holati yenol va karbonil birikmaning nisbiy termodinamik barqarorligi bilan, ya'ni birikmalarning hosil bo'lish issiqliklari bilan aniqlanadi. Odatda karbonil birikmalarning termodinamik barqarorligi yenollarga qaraganda yuqoriroq bo'ladi.

Yenol-karbonil birikma tautomer o'zgarish protonning ko'chishi (*prototropiya*) va anion hosil bo'lishi orqali boradi.

Yenollar alkanollar kabi kuchsiz OH-kislotalar bo'lib, kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektron juftlari va qo'sh-bog'dagi π -elektronlarning o'zaro ta'sir effekti natijasida ularning kislota xossasi alkanollarga qaraganda yuqoriroq.



Hosil bo'lgan yenolyat-ion alkoksid-iondan farqli ravishda taqsimlanmagan p-elektronlar va qo'sh-bog'dagi π -elektronlardan iborat bog'langan sistemaga ega. — OH guruh, ayniqsa — O⁻ ioni kuchli elektronodonor sifatida ta'sir etadi.

Yenolyat-ionda manfiy zaryad kislorod va vodorod atomlari orasida taqsimlangan.

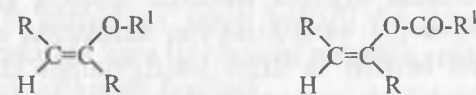
Yenolyat-ion ikkita reaksiya markazga ega (ambident-ion). Proton ikki xil yo'nalishda kislorod yoki uglerod atomiga birikishi mumkin.

Yenollarning kislota konstantasi (pK_a) taxminan 11-12 ga teng. Bundan kelib chiqadiki, yenollar alkanollarga nisbatan, ayniqsa qutbli erituvchilarda oson dissotsiylanadi va protonni uglerod atomiga biriktirib boshqa turdagi karbonil birikma hosil qiladigan anionga aylanadi (CH-kislota).

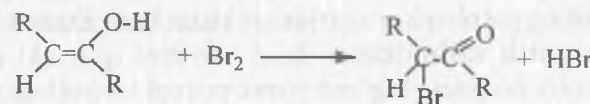
Yenol-karbonil birikma sistemasi nisbatan kuchli OH-kislota va kuchsiz CH-kislotalardan iborat muvozanat sistemadan iborat bo'lib, ularning pK_a si bir-biridan 5-8 birlikka farq qiladi. Ikkala kislota ham ionlanganda ambident yenolyat-ion hosil qiladi.

Muvozanat aralashmada kislotaliligi kamroq tautomerning miqdori ko'proq bo'ladi. Karbonil birikma va yenolning kislota konstantalari tautomer muvozanat konstantasi bilan quyidagicha bog'liq: $pK_T = pK_K - pK_Y$.

Yenollarning hosilalari bo'lgan oddiy va murakkab efirlar harakatchan vodorod atomi tutmaydi, shuning uchun odatdagi sharoitlarda karbonil birikmalarning hosilalariga qayta gruppalanmaydi.



Yenollar kuchli elektronodonor o'rinbosarli qutblangan qo'sh-bog' tutganligi uchun elektrofil reagentlar, masalan, brom bilan ta'sirlashadi:



Yenollar oz miqdorda aldegidlar va ketonlarda tautomer shaklida mavjud bo'ladi. β -dikarbonil birikmalar barqaror yenollar hosil qiladi.

MUHIM VAKILLARI VA ULARNING XOSSALARI

Metanol. Ushbu modda biroz miqdorda sellyuloza-qog'oz sanoatining (58 g/l gacha) va fenolformaldegid smolalari (25 g/l gacha), lok-bo'yoq (2 g/l gacha) ishlab chiqaruvchi korxonalarning oqava suvlari tarkibida uchraydi. Saxaroza o'rniga slastilin (aspartam) ishlatilgan alkogolsiz ichimliklar ko'p miqdorda iste'mol qilinganda aspartamning organizmda biologik o'zgarishga uchrashi natijasida kuniga 250 mg gacha metanol hosil bo'lishi mumkin.

Suv havzalariga tushganda metanol oksidlanadi, buning natjasida suvda erigan kislorodning miqdori kamayadi. Suv havzasidagi metanolning miqdori 4 mg/ml dan oshganda havzaning ekologik holatiga ta'sir etadi, 200 mg/ml dan ortganda esa oqava suvlarni tozalashda biologik faol qatlamdagi mikroorganizmlarning faolligini kamaytiradi.

Metanol ko'rish nervlariga va ko'zning to'r pardasidagi tomirlarga ta'sir etuvchi kuchli zahar hisoblanadi. Odam organismiga tushganda metanol oksidlanib formaldegidga, keyin chumoli kislotasiga aylanadi. Buning natijasida atsidoz paydo bo'ladi, qonning kislorodga to'yinishi kamayadi, bir qator oksidlanish-qaytarilish jarayonlari buziladi.

O'tkir zaharlanishlarda metanol organizmdan 5–8 kun davomida chiqariladi, uning asosiy qismi (70 % gacha) o'pkalar orqali o'zgarmagan holatda chiqariladi.

Metil spirti bilan zaharlanganda asosiy ziddi zahar etil spirti hisoblanadi.

PDK_m - 1 mg/m³, PDK_e - 0,5 mg/m³, PDK_{suv} - 3 mg/m³.

Etanol. Bu modda organik sintezda sintetik kauchuklar ishlab chiqarishda, oziq-ovqat va lok-bo'yoq sanoatida erituvchi sifatida ishlatiladi. Etanol benzin va dizel yoqilg'ilariga ularning energetik parametrlarini yaxshilash, motordan chiqadigan gazlarning tarkibidagi zararli moddalarni kamaytirish uchun qo'shiladi.

Etanol uzoq vaqt davomida iste'mol qilinsa, markaziy nerv sistemasiga, jigarga, oshqozon-ichak sistemasiga, ichki sekretiya bezlariga zaharli ta'sir etadi. Qondagi testosteron miqdorining kamayishi natijasida erkaklarda jinsiy faoliyat buziladi, ayollarda hayz sikli izdan chiqadi, homiladorlikning patologik o'zgarishlari kuzatiladi. Etanol embriotoksik ta'sirga ega: spirtli ichimliklarni ko'p iste'mol qiluvchi odamlarning farzandlari aqliy noqislik, tug'ma yurak porogi va boshqa kasalliklarga

duchor bo'ladilar. Spirtli ichimlik ko'plab noqulay ekologik omillarning ta'sirini kuchaytiradi.

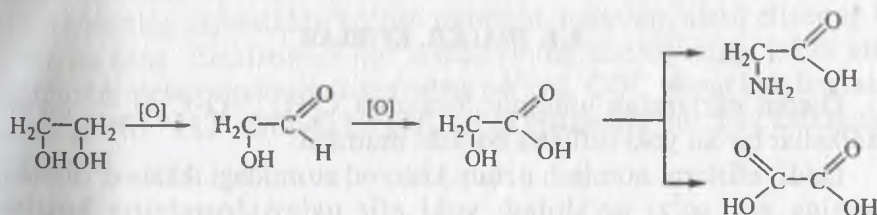
Etanol oz miqdorda organizmda sintez qilinadi, uning qondagi miqdori 0,08–4 mg/% ni tashkil qiladi. Etanolning metabolizmi asosan jigarda kechadi (95 % gacha), bunda alkogoldehidrogenaza fermenti ta'sirida sirka aldegidgacha oksidlanadi. Sirka aldegid ta'sirida biologik membranalalar, jigar to'qimalarining zararlanishi va boshqa o'zgarishlar paydo bo'ladi.

$$PDK_m = PDK_c - 5 \text{ mg/m}^3.$$

Etilenglikol. Rangsiz, yopishqoq suyuqlik. Etilenglikol sintetik tolalar, plastifikatorlar, portlovchi moddalar ishlab chiqarishda, antifriz tayyorlashda ishlatiladi. Etilenglikol farmatsevtika, parfumeriya, to'qimachilik va tamaki sanoatida ham qo'llaniladi.

Etilenglikol organizmga asosan oshqozon-ichak yo'llari orqali tushadi, u yerdan oson so'rilib organizmga o'tadi. Etilenglikol yuqori darajada zararli modda, asosan markaziy nerv sistemasiga va buyraklarga ta'sir etadi, eritrositlarni parchalaydi, oksidlanish-qaytarilish jarayonlarining intensivligini o'zgartiradi. Etilenglikolning qondagi miqdori 500 mg/l ga yetganda o'tkir zaharlanish kelib chiqadi.

Organizmga etilenglikolning biologik o'zgarishi ikki yo'l bilan boradi:



Etilenglikolning metabolitlari – glikol aldegid va oksalat kislotasi zaharli ta'sirga ega. Oksalat kislotasi buyraklarda kalsiy oksalat kristallarining paydo bo'lishi va to'planishiga sabab bo'ladi deb hisoblanadi. Kalsiy oksalat nerv hujayralarida ham to'planishi mumkin, natijada bosh miya qon tomirlarida qon aylanishi buziladi.

Glikol aldegidning to'planishi oksidlanishli fosforillanish va oqsillar sintezining ingibirlanishiga, Krebs sikli va glyukoza metabolizmda o'zgarishlarga olib keladi. Buning natijasida ATF hosil bo'lishi kamayadi, sut va pirouzum kislotalari to'planadi.

$$PDK_{\text{suv}} - 1 \text{ mg/l}.$$

8-BOB. ODDIY EFIRLAR

Oddiy efirlar spirtlar, yenollar va fenollarning hosilalari bo'lib, gidroksil guruhdagi vodorod atomi uglevodorod qoldig'iga almashgan.

Oddiy efirlarni besh sinfga bo'lish mumkin:

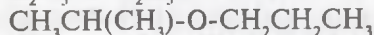
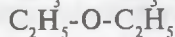
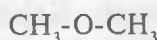
1. Dialkil efirlar.
2. Siklik efirlar.
3. Vinil efirlar.
4. Alkilaril efirlar.
5. Diaril efirlar.

Bundan tashqari oddiy efirlarning to'yinmagan vakillari ham mavjud bo'lib, ular quyidagilar: Alkilalkenil efirlar; alkilaril efirlar; diaroil efirlar; alkilalkinil efirlar.

8.1. DIALKIL EFIRLAR

Dialkil efirlarning umumiy formulasi $C_nH_{2n+1}-O-C_mH_{2m+1}$ bo'lib, radikallar bir xil yoki turlicha bo'lishi mumkin.

Oddiy efirlarni nomlash uchun kislorod atomidagi ikkala o'rinbosar nomiga efir so'zi qo'shiladi yoki efir uglevodorodning hosilasi sifatida qaraladi. Eng uzun uglevodorod zanjiri asos qilib olinadi. Masalan,



dimetil efiri, metoksimetan

dietil efiri, etoksietan

propilizopropil efiri, 1- izopropoksipropan

Dialkil efirlar alkanollarni yoki alkoksidlarni alkillash reaksiyalari asosida olinadi.

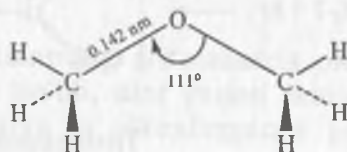
Alkanollarni alkillash uchun sanoatda kislotalar ishtirokida alkenlar ta'sir ettiriladi.

Oddiy efirlar odatdagi sharoitda o'ziga xos efir hidli, qaynash temperaturasi past bo'lgan rangsiz suyuq moddalar (dimetil efiridan tashqari)dir.

Ayrim oddiy efirlarning fizik konstantalari

Birikmaning nomi	T. s., °C	T. q., °C	d_4^{20}
Dimetil efiri	-138,5	-23,7	
Dietil efiri	-116,3	34,6	0,714
Diizopropil efiri	-60	67,5	0,726
Metiluchlamchi butil efiri		54	0,758
2-metoksietanol		124,3	0,966
2-etoksietanol		135,1	0,931
1,2-dimetoksietan	-58	84,5	0,863

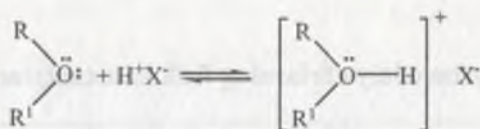
Oddiy efirlarning dipol momenti alkanollarning dipol momentiga nisbatan kamroq ($\mu=4 \cdot 10^{-30} \dots 4 \cdot 10^{-30}$ yoki 1,2-1,3 D), lekin elektronodonor xossalari kuchliroq. Buni oddiy efirlarning ionlanish energiyasining qiymatidan ko'rish mumkin, masalan, dietil efirining IE si 9.6 ga teng. Elektronodonor xossalari kuchayishiga ikkita alkil guruhning elektronodonor ta'siri sabab bo'ladi. COC valent burchagining kattaligi 109—112° atrofida bo'ladi, ya'ni tetraedrik burchak kattaligiga o'xshaydi.



Oddiy efirlarning reaksiyalarini uch guruhga bo'lish mumkin: kislorod atomida boradigan reaksiyalar, α -uglerod atomida boradigan reaksiyalar va C-O bog'ining uzilishi bilan boradigan reaksiyalar.

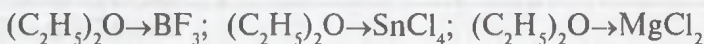
Oddiy efirlar kislotalar, jumladan Lyuis kislotalari bilan birikish reaksiyasiga kirishadi. Vodorod bog'i orqali birikish mahsulotlari ham ma'lum.

Kuchli kislotalar ta'sirida oddiy efirlar protonlanib dialkiloksoniy kationiga aylanadi:



Oddiy efirlar juda kuchsiz asoslar hisoblanadi, ya'ni dialkiloksoniy kationlari kuchli OH-kislotalardir. Masalan, dietil efiri uchun pK_{BH^+} -3,6 ga teng. Bu shunga dalolat qiladiki, dietil efiri 30–50 % li sulfat kislota eritmasidagina sezilarli darajada protonlana boshlaydi.

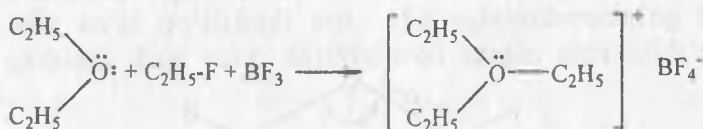
Lyuis kislotalari bilan ancha barqaror birikish mahsulotlari – efiratlari hosil qiladi:



Mazkur birikmalarda kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektronlar hisobiga donor-akseptor (koordinatsion) bog' hosil bo'ladi.

Oddiy efirlarni metallarning kationlari bilan ta'sirlashuvi (kationlarni solvatlashi) dialkil efirlar va TGF eritmalarida metallorganik birikmalar olishda katta ahamiyatga ega.

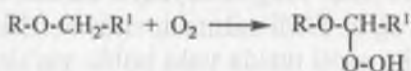
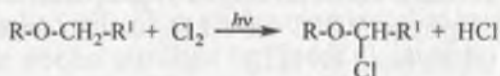
Maxsus sharoitlarda kislorod atomiga karbokation biriktirish mumkin. Buning natijasida trialkiloksoniy tuzlari hosil bo'ladi:



Trietiloksoniy tetraftorborat

Trialkiloksoniy tuzlari rangsiz kristall moddalardir. Havodagi suv bilan ta'sirlashib suyuqlanadi va parchalanadi. Ushbu tuzlar kuchli alkillovchi reagentlardan hisoblanadi. Kuchsiz nukleofillar bilan ham oson ta'sirlasha oladi.

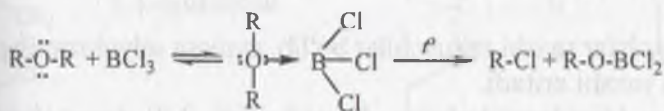
Oddiy efirlar erkin radikalli xlordanish va avtooksidlanish reaksiyalariga kirisha oladi, odatda reaksiya α -uglerod atomi bo'yicha boradi. Erkin alkoksil radikallar juftlashmagan elektronni kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektronlar jufti bilan o'zaro ta'siri natijasida alkil radikallarga nisbatan barqaror bo'ladi.



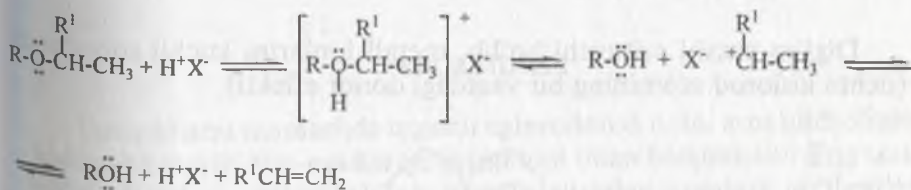
Oksidlanish natijasida beqaror portlovchi moddalar — gidroperoksidlar hosil bo'ladi. Dialkil efirlar havo kiradigan joyda, ayniqsa quyosh nuri tushadigan shaffof idishlarda saqlansa doimo peroksid qo'shimchalar hosil bo'ladi.

Oddiy efirlardagi C-O bog'ini parchalash oson kechmaydi. Buning uchun kuchli kislota yoki asos va yuqori temperatura talab qilinadi.

HI, Lyuis kislotalari ishtirokida qizdirib parchalash reaksiyalari amaliy ahamiyatga ega. BCl_3 va $SiCl_4$ ($SiCl_4$ va NaI aralashmasi) eng faol reagentlar hisoblanadi. BCl_3 bilan boradigan reaksiyaning birinchi bosqichida efirat hosil bo'ladi va ichki molekulyar nukleofil o'rin olish sodir bo'ladi:



O'ta kuchli kislotalarning eritmalarida past temperaturalarda karbokationlar paydo bo'lib, ular yuqori temperaturalarda har xil qayta gruppalanishlarga va alkenlarga parchalanishga uchraydi.



Tarmoqlangan guruhlar tutuvchi oddiy efirlar oson parchalanadi.

Dietil efir etanoldan konsentrlangan H_2SO_4 ishtirokida $140-145^\circ C$ da qizdirib yoki spirtni $300^\circ C$ da Al_2O_3 ustida degidratlab olinadi, ($370-400^\circ C$ da etilen hosil bo'ladi).

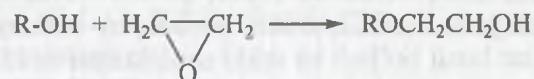
Dietil efir o'ziga xos hidli rangsiz suyuqlik bo'lib, oson uchuvchan, uning bug'lari havodan og'ir. Efirli eritmalar ehtiyotsizlik bilan bug'latilsa, efir bug'lari laboratoriya stoli ustida yoki polda yig'iladi va havo bilan oson yonuvchi-portlovchi xavfli aralashma hosil qiladi.

Dietil efiri suvda yomon eriydi ($20^\circ C$ da 6 % gacha), suv esa dietil efirda yomon eriydi (1,2 % gacha). Agar suvsiz efir zarur bo'lsa, efir avval suvsiz $CaCl_2$ bilan, keyin Na metali bilan quritiladi.

Dietil efir har xil organik moddalarni yaxshi eritadi, shuning uchun ekstraksiya qilishda va metallorganik sintezda erituvchi sifatida keng qo'llaniladi. Tibbiyotda dietil efiri umumiy narkoz uchun ishlatiladi.

Diizopropil efiri izopropil spirtini BF_3 ishtirokida propan bilan alkilab olinadi. Texnikada antidetonator sifatida ishlatiladi.

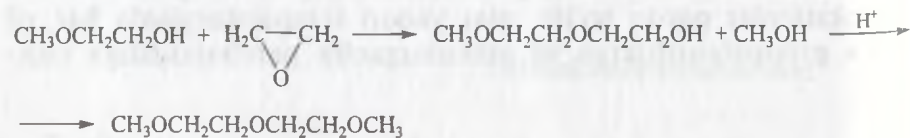
Sellozolylar glikolning monoefirlari (2-alkoksietanol) bo'lib, etilen oksidlardan va alkanollardan olinadi.



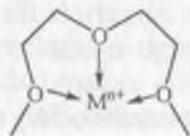
($R=CH_3$ bo'lsa metilsellozolv, $R=C_2H_5$ bo'lsa etilsellozolv)

Sellozolylar yaxshi erituvchilar bo'lib, ayniqsa selyulozaning murakkab efirlarini yaxshi eritadi.

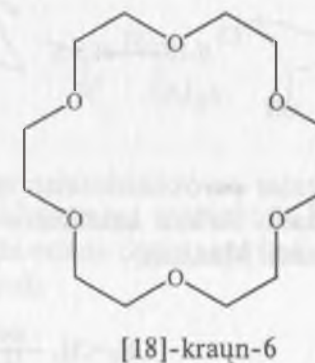
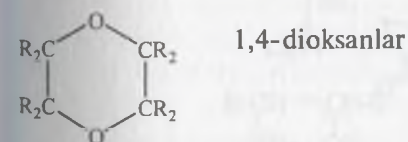
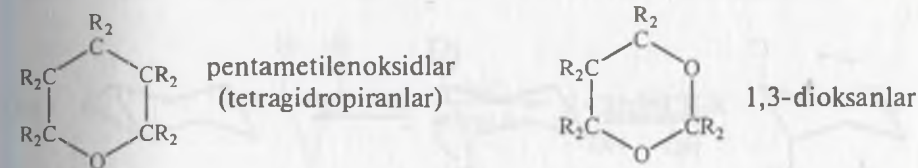
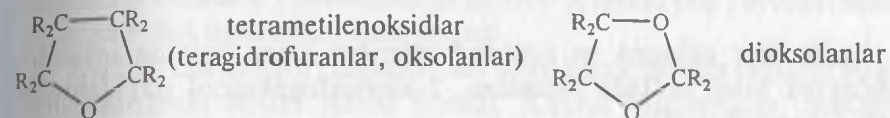
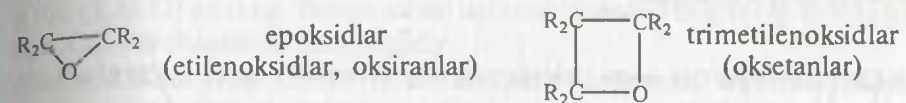
Diglim (dietilenglikolning dimetil efiri, 2,2'-dimetoksidietyl efir) metilselyozolv va etilenoksiddan olinadi.



Diglim yaxshi erituvchi bo'lib, metall ionlarini kuchli solvatlaydi (uchta kislorod atomining bir vaqtdagi donor effekti).

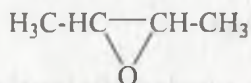


Siklik efirlar diollarning hosilalari bo'lib, ulardagi efir bog'i molekula ichida hosil bo'ladi. Siklik efirlar halqaning kattaligi va kislorod atomlari soniga qarab bir necha guruhga bo'linadi. Ularni ko'pincha oksidlar ham deyiladi. Ba'zi siklik efirlar geterosiklik birikmalar kabi nomlanadi. Masalan:



EPOKSIDLAR

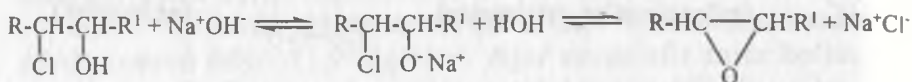
Epoksidlarni nomlashda tegishli uglevodorod nomi asos qilib olinadi, kislorod ko'prigi esa **-epoksi** qo'shimchasi bilan belgilanadi. Eng sodda vakillari uchun *etilenoksidlar*, *propilenoksidlar* nomlari qo'llaniladi. Shuningdek geterosiklik birikmalarni nomlashdagi oksiranlar iborasi ham qo'llaniladi. Masalan,



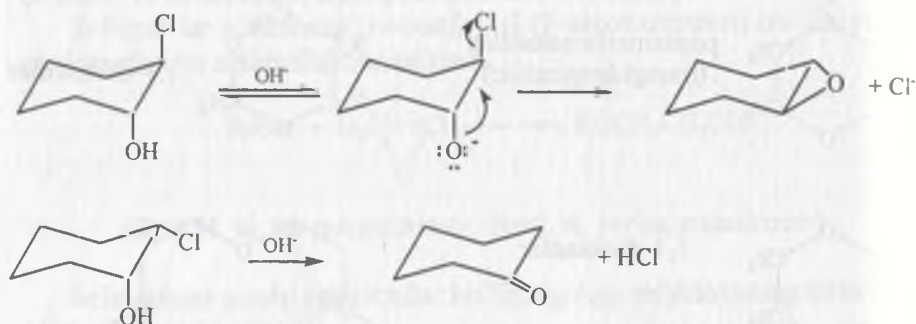
2,3-epoksibutan, 2,3-dimetiloksiran

Epoksidlar galogenalkanollarni ichki molekulyar alkillash metodi bilan va alkenlarni to'g'ridan to'g'ri oksidlash yo'li bilan olinadi.

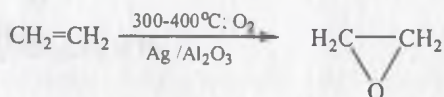
Galogenalkanollar (galogengidrinlar) kuchli asoslar ishtirokida epoksidlarga aylanadi:



Epoksidlar galogen va kislorod atomlari trans holatda joylashgandagina hosil bo'ladi. Masalan, 2-xlorsiklogeksanol quyidagicha o'zgarishga uchraydi:

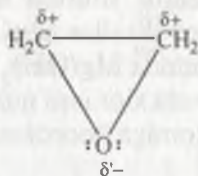
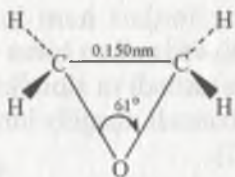


Alkenlar peroksikislotalar va boshqa organik oksidlovchilar bilan oksidlanadi. Ba'zan katalizator ishtirokida havo kislorodi bilan ham oksidlanadi. Masalan,



Epoksidlar kuchsiz hidli, rangsiz gaz (etilenoksid) yoki suyuq moddalardir.

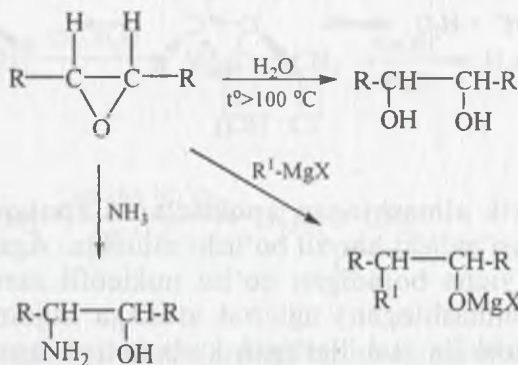
Epoksid halqasi sezilarli darajada deformatsiyalangan valent burchakli deyarli teng burchakli uchburchak shakliga ega. Shuning uchun atom orbitallari qisman qoplanadi va bog'larning energiyasi kamayadi.



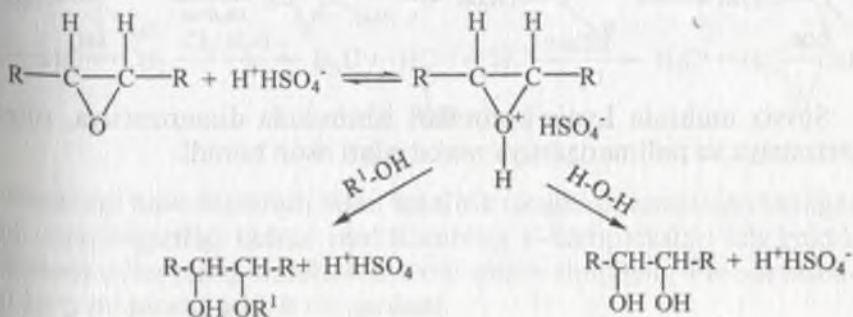
Epoksid guruh qutbli, etilenoksidning dipol momenti $\mu = 6,28 \cdot 10^{-30}$ Kl·m (1,88 D) ga teng. Bunga sabab uglerod-kislorod bog'ining qutbliligi va COC burchagining kichikligidir.

Epoksidlarning kimyoviy reaksiyalari umuman olganda oddiy efirlarning ko'plab reaksiyalariga o'xshash, faqat epoksidlar juda oson reaksiyaga kirishadi. Epoksidlardagi uglerod-kislorod bog'i ayniqsa kislota katalizatorlari ishtirokida oson uziladi.

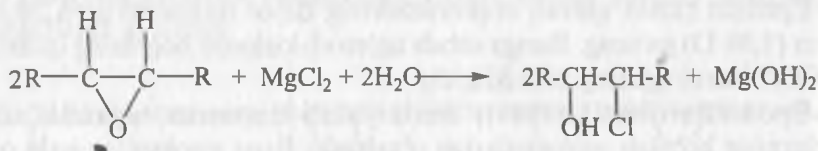
Kuchsiz nukleofillar, masalan, suv bilan katalizatorsiz reaksiya yuqori temperaturada bosim ostida boradi. Kuchli nukleofillar, masalan, ammiak, aminlar, metallorganik birikmalar oson ta'sirlashadi:



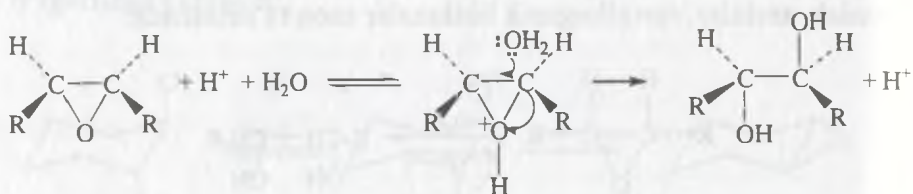
Kislotali muhitda uglerod-kislorod bog'ining qutblanishi hisobiga epoksidlarning reaksiya qobiliyati yanada ortadi. Sulfat yoki fosfat kislota ishtirokida suv va alkanollar oson birikadi:



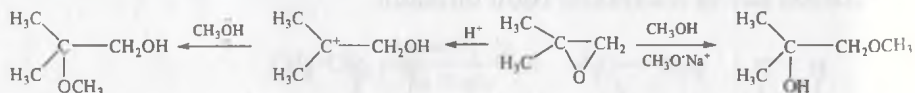
Katalizator sifatida metallarning ionlari ham bo'lishi mumkin. Masalan, epoksidlar $MgCl_2$ ning suvli eritmalari bilan oson reaksiyaga kirishadi, bunda $Mg(OH)_2$ cho'kmaga tushadi va xloralkanol hosil bo'ladi (bu reaksiyada xlor ioni nukleofil hisoblanadi, magniy ioni esa epoksiddagi kislorod atomiga koordinatsiyalanadi).



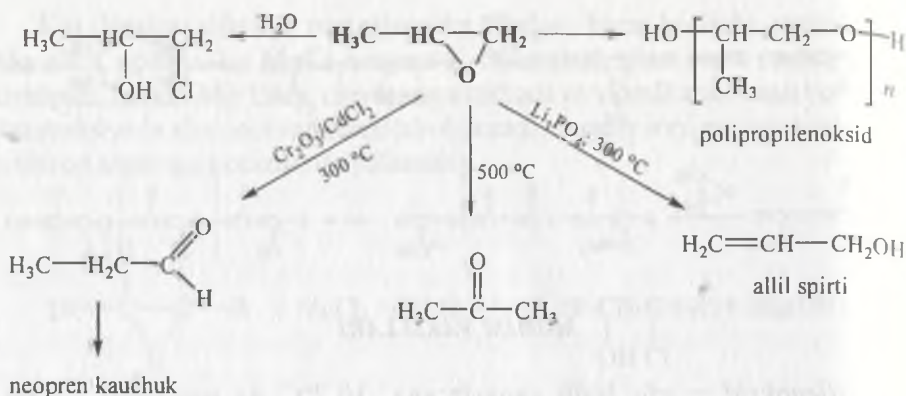
Stereokimyoviy tadqiqotlar natijasida *trans*-birikish sodir bo'lishi aniqlangan.



Nosimmetrik almashingan epoksidlarda epoksid halqasining parchalanishi yo'nalishi har xil bo'lishi mumkin. Agar reaksiya S_N2 mexanizm bo'yicha boradigan bo'lsa nukleofil zarracha kamroq ekranlangan (almashingan) uglerod atomiga hujum qiladi. Agar kislotalar ishtirokida stabillashgan karbokation hosil bo'lsa, S_N1 reaksiya mexanizm bo'yicha boradi va nukleofil karbokation markazga birikadi.

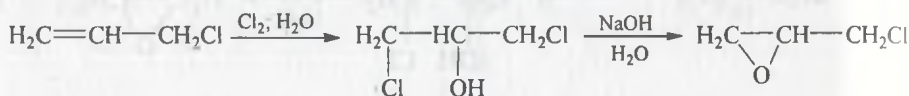


Suvsiz muhitda Lyuis kislotalari ishtirokida dimerizatsiya, oligomerizatsiya va polimerizatsiya reaksiyalari oson boradi.

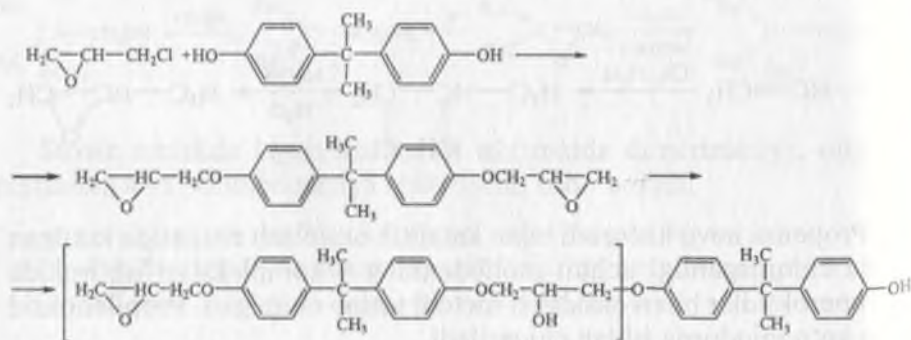


Propilenoksidning ishlatilishi

Epixlorgidrin (3-xlor-1,2-epoksiopropan) – xloroform hidli rangsiz suyuqlik, 110°C da qaynaydi, $d_4^{20}=1,1807$. Allilxloriddan xlgidrin metodi bo'yicha olinadi.

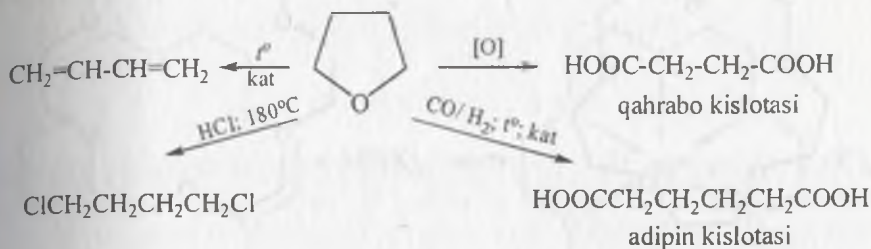


Epixlorgidrin molekulasida epoksid va uglerod-xlor faol bog'lari mavjud. Epixlorgidrin glitserin sintezida oraliq mahsulot hisoblanadi. Epixlorgidrin epoksid smolalar olishda keng qo'llaniladi. Dastlab bis-fenollar bilan ta'sirlashuv natijasida faol monomerlar hosil bo'ladi. Monomer boshqa bis-fenol molekulasida bilan reaksiyaga kirishib oligomer va polimerga aylanadi.



Ushbu polimer faol epoksid guruhlar tutadi, shuning uchun diaminlar kabi reagentlar bilan reaksiyaga kirishib to'rsimon polimerlar hosil bo'ladi, ya'ni chiziqli makromolekulalar tikiladi (qotish jarayoni). Buning natijasida polimer materialning termik va mexanik pishiqligi ortadi.

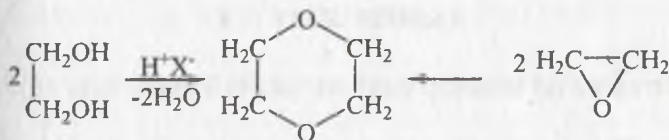
Tetragidrofuran — 110°C da qaynaydigan, efir hidli rangsiz suyuqlik, $d_4^{20} = 0,8892$. Suvda va organik erituvchilarda eriydi, suv bilan 64°C da qaynaydigan 6 % suv tutuvchi azeotrop aralashma hosil qiladi.



Tetragidrofuran butindiol-1,4 dan yoki furanni katalitik gidridlab olinadi. Teragidrofuran har xil metallarning ionlarini yaxshi solvatlaydi va metallorganik birikmalar hosil bo'lishini osonlashtiradi. U erituvchi sifatida va ba'zi monomerlarni olishda keng qo'llaniladi.

Dioksan — suyuqlanish temperaturasi 11,8°C bo'lgan, 101,3°C da qaynaydigan o'ziga xos hidli rangsiz suyuqlik. Suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Suv bilan 87,8°C da qaynaydigan 18,4 % suv tutuvchi azeotrop aralashma hosil qiladi.

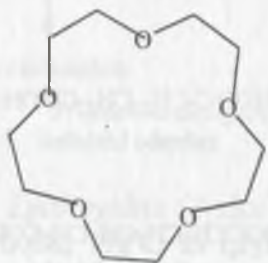
Dioksan etilenoksiddan yoki katalizator ishtirokida etilenglikoldan olinadi.



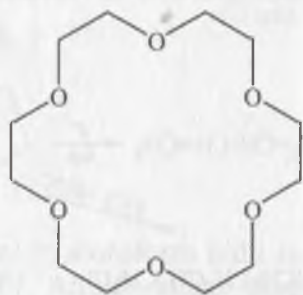
Dioksan bir qator noorganik birikmalar (Br_2 , SO_3 , ICl va boshqa) bilan kristall holdagi donor-akseptor komplekslari hosil qiladi. Bunday komplekslar juda yaxshi bromlovchi va sulfolovchi reagentlar hisoblanadi. Dioksan $\rightarrow$ ICl kompleksi yodlash reaksiyalari uchun ishlatiladi.

KRAUN-EFIRLAR

Kraun-efirlar deb halqada to'rtta va undan ortiq kislorod atomi tutuvchi makrosiklik poliefirlarga aytiladi. Aksariyat holatlarda kraun-efirlar etilenglikolning hosilalari hisoblanadi. Birikmaning nomida makrosikldagi atomlar soni kvadrat qavs ichida ko'rsatiladi, ikkinchi raqam kislorod atomlari sonini bildiradi.

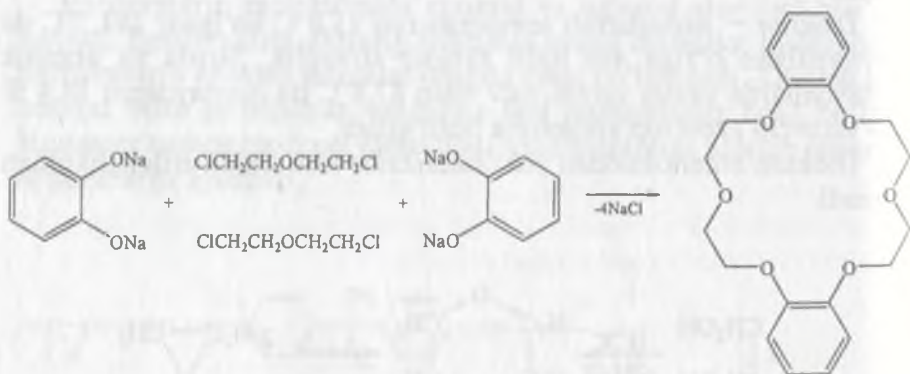


[15]kraun-5



[18]kraun-6

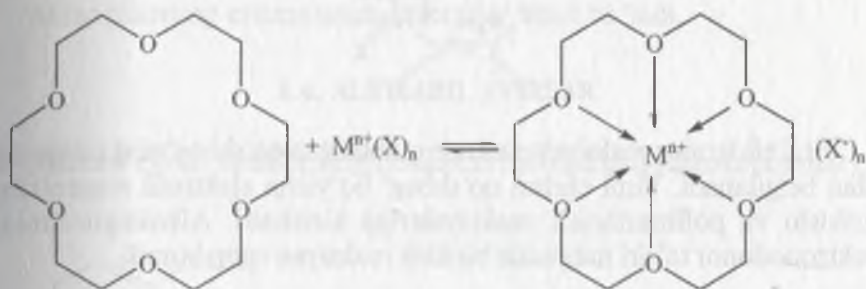
Birinchi kraun-efir dibenzo-18-kraun-6 1967-yilda Vilyamson metodi bo'yicha K.Pedersen tomonidan pirokatexinning natriyli tuzi va bis-(2-xloretil) efiridan olingan.



Kraun-efirlar etilenglikolni, dietilenglikolni, trietilenglikolni muvofiq keluvchi reagentlar, masalan, 2,2 -dixlordietil efiri bilan alkillab olinadi. Eng sodda kraun-efirlar rangsiz quyuq suyuqliklar yoki kristall moddalar bo'lib, ugleodorodlarda va suvda eriydi.

Kraun-efirlarning eng muhim xossasi ularning metallarning ionlari bilan kompleks hosil qilishidir.

Metall ioni makrosikl bo'shlig'ida joylashadi va donor-akseptor bog'lar hisobiga mustahkam ushlab turiladi. Makrosikldagi bo'shliqning diametri kraun-efirning strukturasi bog'liq. Masalan, [15]kraun-5 ning diametri 0,17–0,22 nm, [18]kraun-6 ning diametri 0,26–0,32 nm, [21]kraun-7 ning diametri 0,36–0,43 nm ga teng. Shuning uchun har xil kraun efirlar metallarning ionlari bilan har xil barqarorlik konstantasiga ega bo'lgan komplekslar hosil qiladi. Metall ionining diametri makrosikl bo'shlig'ining diametriga qanchalik yaqin bo'lsa, kompleks ham shunchalik barqaror bo'ladi. Masalan, [15]kraun-5 ga natriy ioni, [18]kraun-6 ga kaliy ioni to'g'ri keladi.

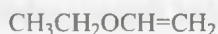


Kraun-efirlar noorganik tuzlarni organik erituvchilarda eruvchanligini yaxshilash uchun, fazalararo katalizator sifatida, hamda organik erituvchilarda solvatlanmagan anionlar hosil qilish uchun ishlatiladi. Masalan, [18]kraun-6 yordamida KOH ni benzolda eritish mumkin, bunda OH ionining faolligi suvli yoki metanoldagi eritmalarga qaraganda kuchliroq bo'ladi. Kraun-efir tipidagi birikmalar biologik sistemalarda katta ahamiyatga ega. Ular ionlarni biologik membranalar orqali o'tkazilishini ta'minlaydi.

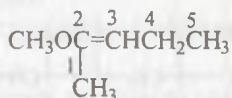
O.K.Toshmuhammedova benzokraun-efirlari hosilalari sinteziga doir tadqiqotlar olib borgan. Ularni fazalararo katalizda qo'llash uchun tavsiya etgan.

8.3. VINIL EFIRLAR

Vinil yoki alkil-alkenil efirlar umumiy qoidalar bo'yicha nomlanadi. Masalan,

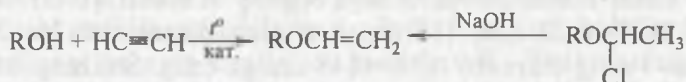


etoksietilen

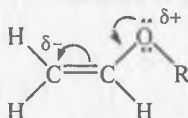


2-metoksipenten-2

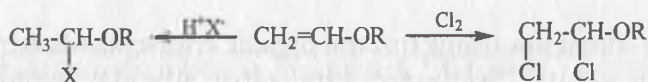
Vinil efirlar asosan alkinlarga alkanollarni biriktirib olinadi. Shuningdek galogendialkil efirlardan ham foydalanish mumkin:



Vinil efirlari rangsiz, biroz qitiqlovchi hidli suyuq moddalardir. Dialkil efirlardan farqli ravishda vinil efirlarning molekulasida taqsimlanmagan p -elektronlar va π -elektronlardan iborat bog'langan sistema mavjud.



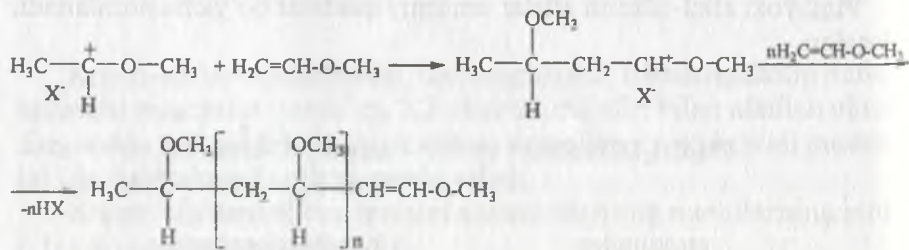
Vinil efirlarning reaksiyalari asosan qutblangan qo'shbog'ning mavjudligi bilan belgilanadi. Vinil efirlari qo'shbog' bo'yicha elektrofil reagentlarni birikishi va polimerlanish reaksiyalariga kirishadi. Alkoksiguruhning elektronodonor ta'siri natijasida birikish reaksiyasi oson boradi.



Kislotalarning birikish reaksiyalarida oraliq zarracha sifatida alkoksikarbokation hosil bo'lishi mumkin, bu kation musbat zaryadning kislorod atomi ishtirokida delokallanishi natijasida stabillashadi:

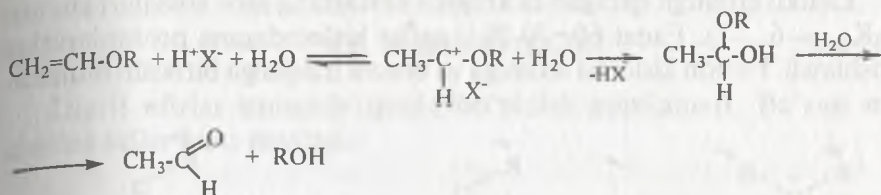


Nukleofilligi kam bo'lgan anionli kislotalar va Lyuis kislotalari bilan ta'sirlashganda karbokation mexanizmi bo'yicha polimerlanish reaksiyasi sodir bo'ladi:



Polivinil efirlar polimer materiallar sanoatida ishlatiladi.

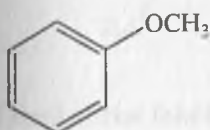
Vinil efirlari kislotalarning suvli eritmalarida gidrolizlanib yarim atsetallar orqali aldegidlargacha parchalanadi:



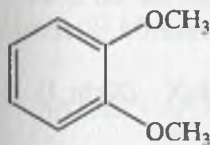
Alkanollarning eritmalarida atsetallar hosil bo'ladi.

8.4. ALKILARIL EFIRLAR

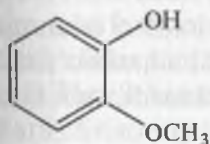
Alkilaril efirlar arenlarning hosilalari hisoblanadi (alkoksiarenlar).



metoksibenzol, metilfenil efiri, anizol



1,2-dimetoksibenzol, pirokatexinning dimetil efiri, veratrol



o-metoksifenol, pirokatexinning monometil efiri, gvayakol

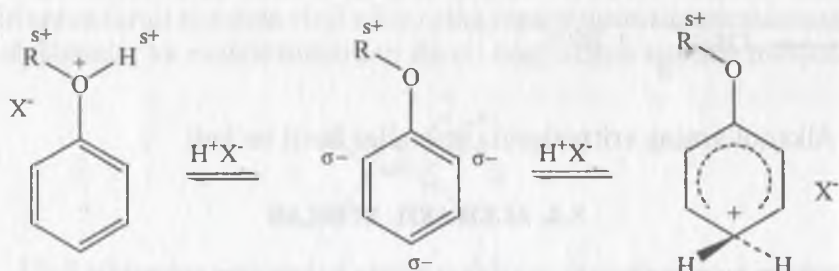
Alkilaril efirlar asosan fenollarni asoslar ishtirokida alkillab olinadi. Fenollarni kislotali muhitda alkanollar yoki alkenlar bilan alkillash ham mumkin, lekin bunday sharoitda qo'shimcha sifatida benzol halqasi bo'yicha alkillash mahsulotlari ham chiqadi.

Alkilaril efirlar yoqimli hidli rangsiz suyuqliklar yoki kristall moddalardir.

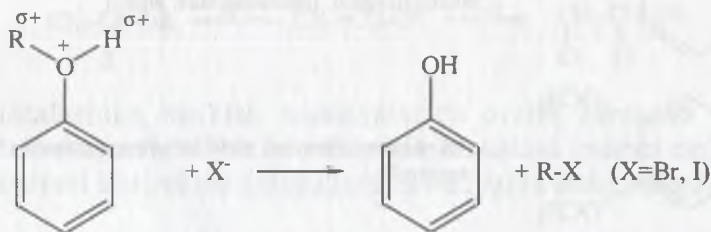
Alkilaril efirlar fenollar kabi elektronodonor xossalarga ega. Bog'larning qutblanganligi, dipol momentining yo'nalishi ham fenollarga o'xshash.

Alkilaril efirlarda O-R bog'ining qutblanganligi yuqori bo'lganligi uchun efir bog'i oson uziladi. Benzol halqasidagi elektron zichligi katta bo'lganligi sabab elektrofil o'rin olish reaksiyalari oson ketadi.

Dialkil efirlarga qaraganda arilalkil efirlarning asos xossalari kuchsiz ($pK_{BH^+} \approx -6 \dots -7$). Faqat 60–70 % li sulfat kislotadagina protonlanishni boshlaydi. Proton kislorod atomiga va benzol halqasiga birikishi mumkin.



Protonlangan holatda O-R bog'i yanada qutbliroq bo'lib qoladi va uning geterolitik parchalanishi osonlashadi:



Alkilaril efirlar HBr, HI kislotalari, Lyuis kislotalari bilan qizdirilganda oson parchalanadi. Alkilaril efirlar benzol halqasi bo'yicha juda oson alkillanadi, atsillanadi, galogenlanadi, nitrolanadi, sulfolanadi.

MUHIM VAKILLARI

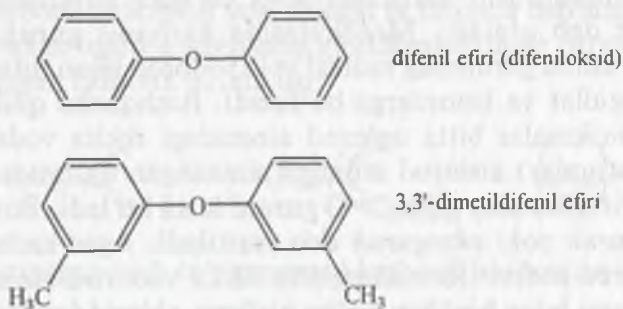
Anizol (metilfenil efiri) – 155°C da qaynaydigan, yoqimli hidli rangsiz suyuqlik, $d_4^{20} = 0,994$, suvda erimaydi. Fenolni ishqoriy muhitda dimetilsulfat bilan metillab olinadi. Anizol organik sintezda erituvchi sifatida ishlatiladi.

Gvayakol (o-metoksifenol, pirokatexinning monometil efiri)– 98,4°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda. Pirokatexinni metillab olinadi. Gvayakol xushbo'y moddalar, masalan, vanilin va dorivor moddalar olishda ishlatiladi.

Veratrol (pirokateksinning dimetil efiri) — 22,5°C da suyuqlanadigan, 206,5°C da qaynaydigan rangsiz modda. Pirokateksinni metillab olinadi. Veratrol xushbo'y moddalarni sintez qilishda ishlatiladi.

8.5. DIARIL EFIRLAR

Diaril efirlar umumiy qoida bo'yicha nomlanadi. Ba'zan ular *diariloksidlar* ham deyiladi.



Diaril efirlar fenolyatlarga galogenarenlar ta'sir ettirib olinadi. Reaksiya 200–300°C da boradi. Mis va bir valentli mis tuzlari ishtirokida reaksiya tezlashadi (F.Ulman).



Yodarenlar oson reaksiyaga kirishadi. Diaril efirlar galogenarenlar va ishqordan fenollar olishda qo'shimcha sifatida hosil bo'ladi.

Diaril efirlar biroz yoqimli hidli, rangsiz kristall moddalardir. Suvda erimaydi. Termik barqaror. Masalan, difenil efiri 400°C da ham o'zgarmaydi.

Diaril efirlarning molekularida kislorod atomining taqsimlanmagan elektron juftlari benzol halqasidagi π -elektronlar sistemalari bilan o'zaro ta'sirlashadi.

Diaril efirlar amalda protonlanmaydi, C-O bog'ini parchalab bo'lmaydi. Faqat 220°C dan yuqori temperaturada AlCl_3 bilan ta'sirlashganda parchalanadi. Diaril efirlar ham alkilaril efirlar kabi alkillanadi, atsillanadi, galogenlanadi, nitrolanadi, sulfolanadi.

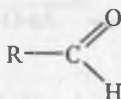
Difenil efir — 26°C da suyuqlanadigan, 259°C da qaynaydigan geran hidli kristall modda. 400°C gacha qizdirilganda ham o'zgarmaydi. Sanoatda bifenil bilan aralashmasi (*dauterm*) issiqlik tashuvchi vosita sifatida qo'llaniladi.

9-BOB. KARBONIL BIRIKMALAR

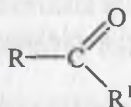
Uglevodorodlardagi bir yoki bir nechta karbonil yoki aldegid guruhga almashinishi natijasida hosil bo'lgan birikmalar karbonil birikmalar deb ataladi. Molekulasida karbonil guruh saqlovchi birikmalar ushbu guruhning radikal yoki vodorod bilan tutashganligiga ko'ra aldegidlar va ketonlarga bo'linadi. Boshqacha qilib aytganda karbonil birikmalar bitta uglerod atomidagi ikkita vodorod atomi (geminal atomlar) kislorod atomiga almashgan uglevodorodlarning hosilalaridir. Shunday qilib $C=O$ guruhi hosil bo'ladi. Bunday guruh *karbonil guruh* yoki *oksoguruh* deb yuritiladi. Agar karbonil guruh bitta vodorod atomi (formaldegidda ikkita vodorod atomi) va bitta uglerod atomi bilan birikkan bo'lsa birikma *aldegid* deyiladi, karbonil guruh esa *aldegid guruh* deb yuritiladi.

Agar karbonil guruh ikkita uglerod atomi bilan birikkan bo'lsa birikma *keton* deyiladi, karbonil guruh esa *ketoguruh* deb yuritiladi.

Aldegidlarning umumiy formulasi quyidagicha:



Ketonlarning umumiy formulasi esa quyidagicha:



Karbonil birikmalar karbonil guruhlar soniga ko'ra va molekulada boshqa funksional guruhlar mavjudligiga asosan sinflanadi. Bundan kelib chiqib karbonil birikmalarni uch guruhga bo'lish mumkin:

- monokarbonil birikmalar;
- dikarbonil birikmalar;
- boshqa funksional guruhlar tutuvchi karbonil birikmalar.

Har bir guruh karbonil guruhga birikkan uglerod atomi tipiga va boshqa funksional guruhlar tabiatiga ko'ra (galogenkarbonil, gidrok-sikarbonil, aminokarbonil va boshqa) quyi guruhlariga bo'linadi.

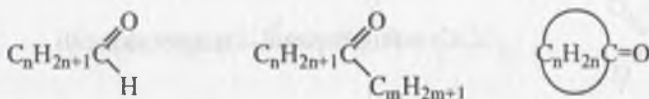
Shuningdek, karbonil birikmalarga halqada ikkita karbonil guruh va ikkita qo'shbog' tutuvchi olti a'zoli siklik birikmalar — *xinonlar* ham kiradi.

9.1. MONOKARBONIL BIRIKMALAR

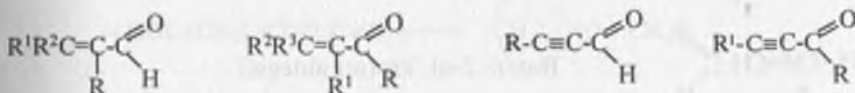
NOMLANISHI VA IZOMERIYASI

Monokarbonil birikmalar yoki aldegid va ketonlar deb atalib, karbonil guruhga birikkan uglerod atomining gibridlanish turiga qarab sinflanadi.

1. To'yingan karbonil birikmalar:



2. To'yinmagan (α,β -to'yinmagan) karbonil birikmalar:



Karbonil birikmalarining nomlanishi xilma-xildir. Ularni nomlash uchun ham tarixiy, ham sistematik nomlash qo'llaniladi. Shuning uchun aksariyat karbonil birikmalar bir necha nomlarga ega.

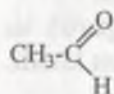
Aldegid guruhi sistematik nomenklatura bo'yicha *-al*, *karbaldegid* suffikslari bilan yoki *okso-*, *formil-* prefikslari bilan belgilanadi. Agar aldegid guruh katta xarakteristik guruh bo'lsa u suffiks bilan belgilanadi. Agar aldegid guruhning uglerod atomi asosiy struktura tarkibiga kirs *-al* suffiksi, boshqa hollarda *karbaldegid* suffiksi qo'llaniladi. *Okso-* va *formil-* prefikslari molekulada kattaroq guruhlar, masalan, karboksil-, sulfo- guruhlar mavjud bo'lganda qo'llaniladi. Aldegid guruh nomenklatura bo'yicha keton guruhdan katta hisoblanadi.

Ko'plab aldegidlar trivial nomga ega. Ularning nomlari aldegidlarni oksidlanishidan hosil bo'lgan tegishli karbon kislotalar nomidan keltirib chiqariladi va aldegid so'zi qo'shiladi.

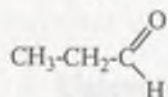
Keton guruhi o'rinbosar nomenklatura bo'yicha *-on* suffiksi yoki *okso-* prefiksi bilan belgilanadi. *Okso-* prefiksi molekulada kattaroq guruhlar mavjud bo'lganda qo'llaniladi. Radikal-funksional nomenklatura bo'yicha keton nomi alifbo tartibida uglevodorod qoldiqlari nomlaridan va *keton* prefiksidan yasaladi. Ayrim ketonlar, masalan, atseton, xalkonlar, fenonlar trivial nomlarini saqlab qolgan.



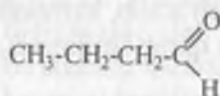
Metanal, formaldegid, chumoli kislotasi aldegidi



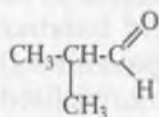
Etanal, atsetaldegid, sirka kislotasi aldegidi



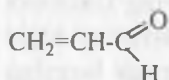
Propanal, propion aldegidi



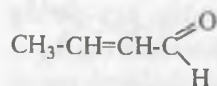
Butanal, butiraldegid, moy aldegidi



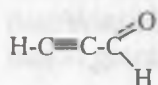
2-metilpropanal, izomoy aldegidi



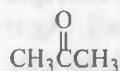
Propenal, akrolein



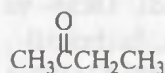
Buten-2-al, kroton aldegidi



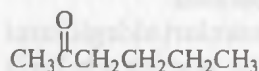
Propinal, propargil aldegidi



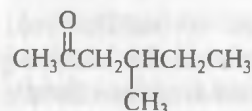
Aseton, propanon, dimetilketon



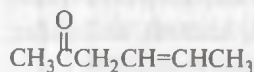
Butanon, metiletilketon



Geksanon-2, butilmetilketon



4-metilgeksanon-2



Geksen-4-on-2

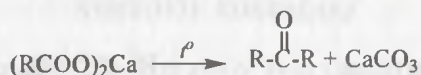
TO'YINGAN KARBONIL BIRIKMALAR

OLINISH USULLARI

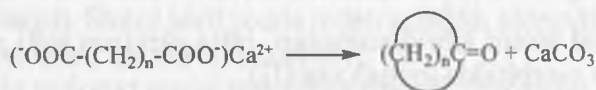
Aldegidlar va ketonlar har xil usullar bilan olinadi.

Alkenlar va alkanollarni oksidlash, digalogenalkanlarni gidroliz qilish, alkinlarga suv biriktirish reaksiyalari yordamida karbonil birikmalar olish metodlari avvalgi boblarda ko'rildi. Bularga qo'shimcha qilib karbon kislotalarining tuzlarini termik parchalash va Udris-Sergeyev reaksiyalarini keltirish mumkin.

Karbon kislotalarining kalsiyli quruq tuzlari 200°C dan yuqori temperaturada qizdirilsa ketonlar hosil bo'ladi.

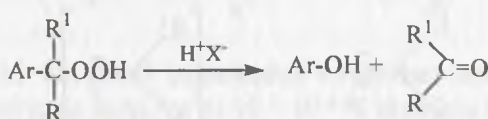


Shunday usul bilan sikloalkanonlarni ham olish mumkin:



Toriy tuzlari ishtirokida yaxshi unum bilan makrosiklik ketonlar ($n=7$ va undan yuqori, Rujichka reaksiyasi, 1926-y.) ham olish mumkin.

Udris-Sergeyev reaksiyasida aromatik gidroperoksidlar kislotalar ta'sirida parchalanganda ketonlar hosil bo'ladi.



FIZIK XOSSALARI

To'yingan aldegidlar va ketonlar o'ziga xos hidli rangsiz suyuq (formaldegiddan tashqari) moddalardir. Karbonil birikmalarning qaynash temperaturallari tegishli alkanollarga qaraganda past.

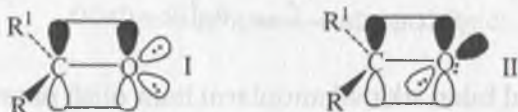
Karbonil guruh kuchli qutblangan guruh hisoblanadi. Aldegidlarning dipol momenti $8,3 \cdot 10^{-30} \dots 8,7 \cdot 10^{-30} \text{ Kl}\cdot\text{m}$ ($2,5 \dots 2,6 \text{ D}$) ga, ketonlarning dipol momenti $9,0 \cdot 10^{-30} \dots 9,4 \cdot 10^{-30} \text{ Kl}\cdot\text{m}$ ($2,7 \dots 2,8 \text{ D}$) ga teng. Shuningdek karbonil birikmalar qutblanuvchanlik xossasiga ham ega. Buni bog'larning molekulyar refraksiyasi qiymatlari bilan ham izohlash mumkin. C-O bog'i uchun $R=1,5$ bo'lsa, C=O uchun $R=3,3 \dots 3,5$ ga

teng, ya'ni karbonil guruhdagi atomlardagi effektiv zaryadlar tashqi omillar (hujum qiluvchi reagentlar) ta'sirida ko'payadi.

Karbonil birikmalarning qutbliligi va qutblanuvchanligi karbonil guruhning tuzilishiga bog'liq. Karbonil guruh elektromanfiyligi bir-biridan keskin farq qiladigan ikkita atomdan tashkil topgan. Bog' hosil bo'lishida har qaysi atomning ikkitadan orbitali qatnashadi va bittadan σ - va π -bog' hosil bo'ladi. Karbonil guruhdagi elektron surilishi C-O bog'idagiga qaraganda ko'proq. C=O bog'i C-O bog'idan qisqaroq (0,12 nm, C-O 0,144 nm).

Karbonil guruhidagi uglerod atomi sp^2 -gibridlangan holatda bo'ladi. Kislorod atomining gibridlanish holati aniq emas. Bunda ikki xil ehtimol bo'lishi mumkin:

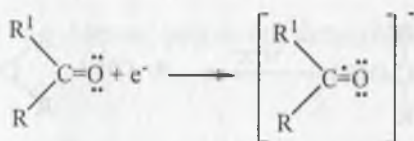
A) sp^2 -gibridlanish va ikkala elektron jufti teng qiymatli (I):



B) kislorod atomi gibridlanmagan, bitta elektron jufti p -orbitalda, ikkinchisi esa s -orbitalda joylashgan (II).

Keyingi paytda ikkinchi holatning bo'lish ehtimoli ko'proq deb qaralmoqda.

Karbonil birikmalar kuchsiz elektronodonor hisoblanadi. Shuningdek elektronoakseptor xossalariga ham ega. Buni elektronni birikishi misolida ko'rish mumkin:



Elektronni birikishi natijasida anion-radikal hosil bo'ladi, toq elektron bo'shashtiruvchi quyi erkin molekulyar orbitalga joylashadi. Shuning uchun anion-radikaldagi π -bog'ning tartibi o'zgaradi va ko'pincha anion-radikal kuchli lokallashgan toq elektronli zarracha ko'rinishida tasvirlanadi.



Karbonil birikmalarning anion-radikali kuchli qaytaruvchilar masalan, Na, Zn bilan boradigan reaksiyalarda hosil bo'ladi.

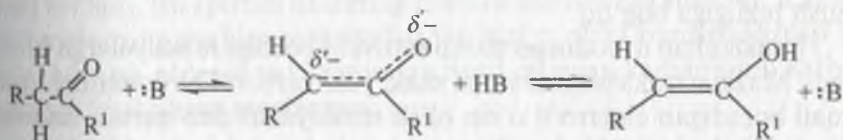
Elektron zichligining taqsimlanishi va karbonil guruhning boshqa o'ziga xos jihatlarini Xyukkelning MO metodi bo'yicha yaqinlashtirilgan holda tavsiflash mumkin.

Etilenning molekulyar orbitalidan farqli ravishda karbonil guruhda YuBMO ning energiyasi kislorod atomining elektronodonor ta'siri natijasida o'zgargan. Taqsimlanmagan elektron jufti o'zining orbitalini (n) egallagan. Effektiv zaryadlarning qiymatlari uglerod atomida katta elektron yetishmovchiligi mavjudligini ko'rsatadi. Mana shu atom karbonil guruhdagi elektrofil markaz hisoblanadi.

KIMYOVIIY XOSSALARI

Karbonil birikmalarning kimyoviy reaksiyalari asosan qutblangan elektronoakseptor karbonil guruhi bo'yicha boradi. Bundan tashqari α -holatdagi vodorod atomining almashinishi bilan ham o'zgarishlarga uchraydi. Ba'zi karbonil birikmalar, masalan, formaldegid α -vodorod atomini tutmaydi. Shuni ham yodda tutish kerakki, aldegidlar ketonlarga qaraganda reaksiya qobiliyati yuqoridir.

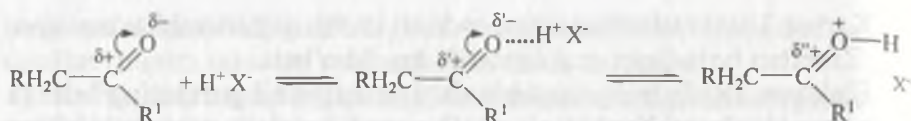
α -holatda vodorod atomi tutuvchi karbonil birikmalar kuchsiz CH-kislotalar bo'lib, bog'langan ambident — ion va enol hosil qilishi mumkin:



Yenollanuvchi karbonil birikmalar tautomer sistemalar bo'lib, yenolning miqdori juda kam, ya'ni 10^{-2} – 10^{-6} % atrofida bo'ladi. Shuning o'zi ham ba'zi reaksiyalarni yenol orqali borishiga yetadi.

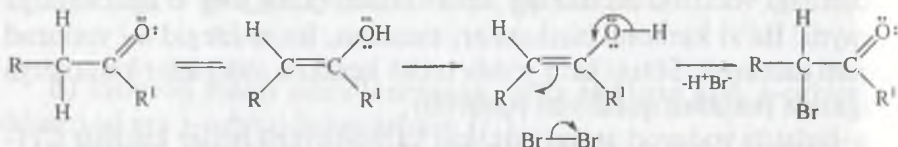
Karbonil birikmlar juda kuchsiz CH-kislotalar hisoblanadi. Suvli eritmalarida asos katalizatorlar ishtirokida (pH 12–13) anionning konsentratsiyasi ionlanmagan modda miqdoriga nisbatan 10^{-1} – 10^{-5} % ga yetishi mumkin. Alkanollarning eritmalarida alkanolyatlar ishtirokida bu ko'rsatkich 1–10 % ga yetadi.

Kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektronlar hisobiga karbonil birikmalar kuchsiz asos sifatida kislotalar bilan ta'sirlasha oladi. Proton kislotalar bilan ta'sirlashganda kislotalilik konstantasi va kislota konsentratsiyasiga bog'liq ravishda proton karbonil guruhga vodorod bog'i orqali yoki kovalent bog' bilan bog'lanadi. Buning natijasida karbonil guruhdagi uglerod atomining elektrofilligi ortadi.



Lyuis kislotalari bilan donor-akseptor bog'langan birikish mahsulotlari hosil bo'ladi. Aldegidlar va ketonlar juda kuchsiz asoslardir ($\text{pK}_{\text{BH}^+} \approx -6 \dots -8$). Protonlangan karbonil birikmaning miqdori faqat 60–80 % li sulfat kislota dagina 0,1–1 % ga yetadi. Shuni nazarda tutish kerakki, vodorod bog'ining hosil bo'lishi ham karbonil birikmalarning kuchsiz nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishish qobiliyatini oshiradi.

α -uglerod atomidagi reaksiyalar odatda yenol yoki anion ishtirokida boradi. Masalan, brom bilan reaksiya umumiy tarzda quyidagicha boradi:

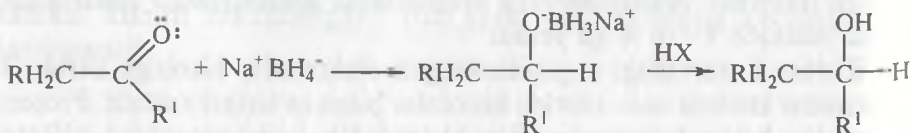


Ushbu reaksiya sekin boradigan jarayon bo'lib, uning tezligi yenolanish tezligiga bog'liq.

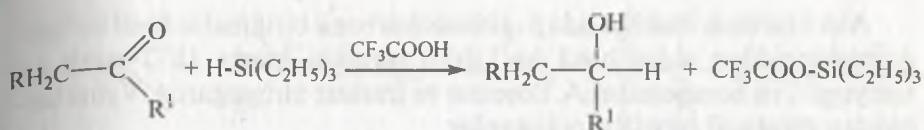
Harakatchan α -vodorod atomi tutuvchi boshqa reaksiyalarga kirisha oladi. Mazkur reaksiyalarni yenol shakl yoki karbonil birikmaning anioni orqali boradigan elektrofil o'rin olish reaksiyalari deb qarash mumkin. Misol qilib karbonil birikmalarni nitrozolash, nitrolash, aldol kondensatsiyasi reaksiyalarini ko'rsatish mumkin.

Karbonil guruhga nukleofil reagentlarning birikishi oson boradi. Ionlar bilan bir qatorda neytral nukleofillar ham birikadi.

A) H-nukleofillarning birikishiga gidrid-ionlar, masalan, borgidridlar, alyumogidridlar ta'sirida gidridlash reaksiyalari kiradi.

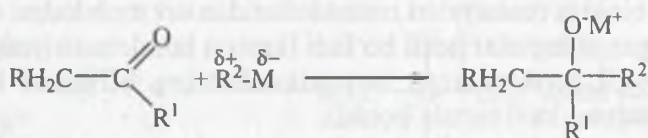


Gidrid-ionlar donori sifatida kuchli kislota ishtirokida trialkilsilanlardan foydalanish ham mumkin:



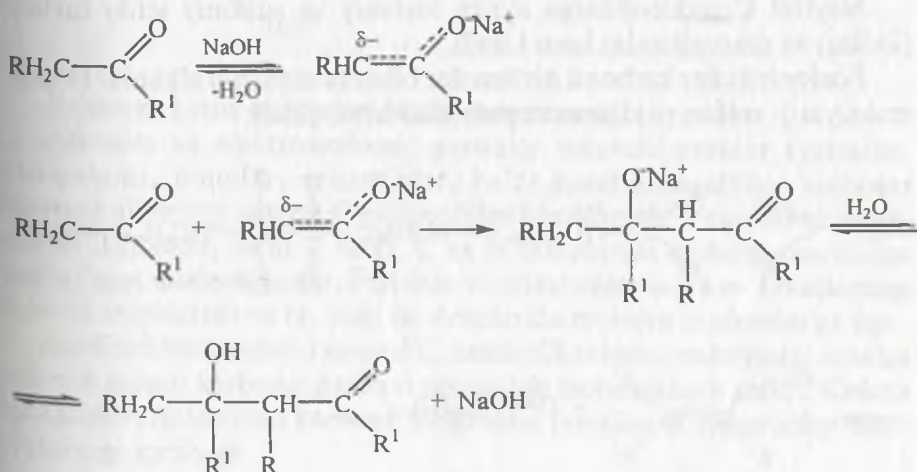
Mazkur reaksiyada avvalo karbonil birikma protonlanadi, keyin gidrid-ion musbat zaryadlangan uglerod atomiga o'tkaziladi. Bu metod *ionli gidridlash metodi* deyiladi. Ionli gidridlashning ayrim holatlarida karbonil birikmalar uglevodorodlarga aylanadi.

Karbonil guruhga C-nukleofillarning tabiatiga muvofiq ko'plab birikish reaksiyalar mavjud. Karbanion tabiatiga ega bo'lgan bir qator nukleofillar ma'lum. Bularga asosan C-M bog' tutuvchi metallorganik birikmalar kiradi.

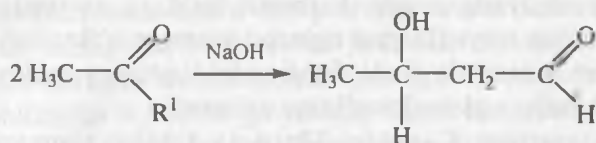


R²-uglevodorod qoldig'i alkil, alkenil, alkinil, aril tipida bo'lishi mumkin.

Birikish reaksiyasi natijasida alkanollarning hosilalari, alkanolyatlar hosil bo'ladi. Bu spirtlar olishning muhim metodi hisoblanadi. Karbonil birikmalarning muhim reaksiyalaridan biri — *aldol kondensatsiyasi* yoki *aldol birikish* aldegid yoki ketondan hosil qilingan karbanionni karbonil guruhga birikishiga asoslangan.



Aldol birikish reaksiyasida β -gidroksikarbonil birikmalar hosil bo'ladi. Atsetaldegidan aldol hosil bo'lishini birinchi marta 1872-yilda rus kimyogari va kompozitori A. Borodin va fransuz kimyogari A. Vyurs bir-biridan mustaqil tarzda o'rganganlar.

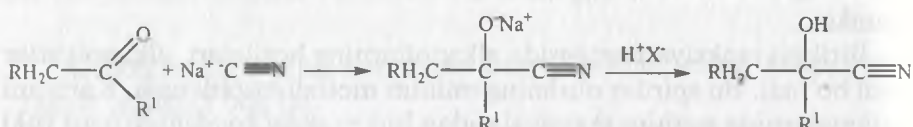


Ayrim holatlarda aldol birikish reaksiyalari kislota katalizatorlari ishtirokida boradi. Bunda neytral va kuchsiz C-nukleofil -yenol-faollashgan karbonil guruhga birikadi.

Aldol birikish reaksiyalari mahsulotlaridan suv molekulasini oson ajralib to'yinmagan aldegidlar hosil bo'ladi (kroton kondensatsiyasi).

Karbonil birikmalarga nitroalkanlarning birikishi ham aldol kondensatsiyasi kabi tarzda boradi.

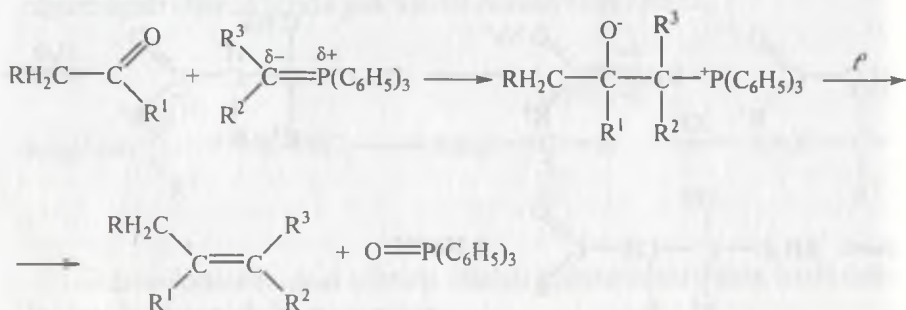
Vodorod siyanid karbonil birikmalarga birikib α -gidroksinitrillar-siangidrinlar hosil qiladi:

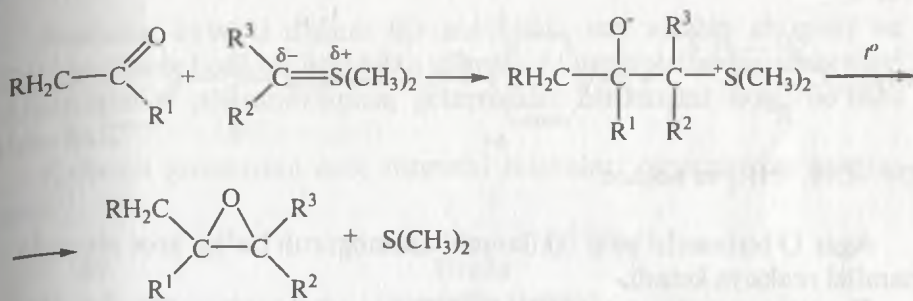


Reaksiya qaytar bo'lib, ishqoriy muhitda siangidrinlar siannid tuzga va karbonil birikmaga parchalanadi.

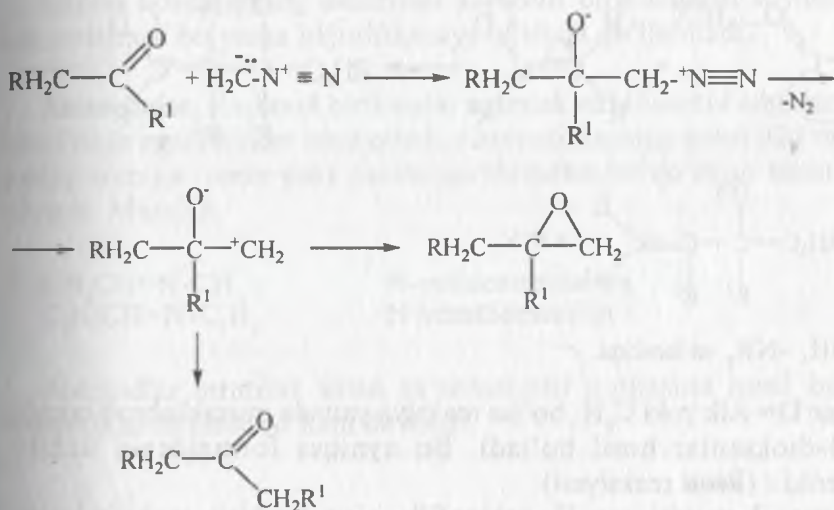
Neytral C-nukleofillarga ayrim fosfoniyl va sulfoniyl ichki tuzlari (ilidlar) va diazoalkanlar ham kiradi.

Fosfoniylidlar karbonil birikmalar bilan ta'sirlashib alkenlar (Vittig reaksiyasi), sulfoniylidlar esa epoksidlar hosil qiladi:





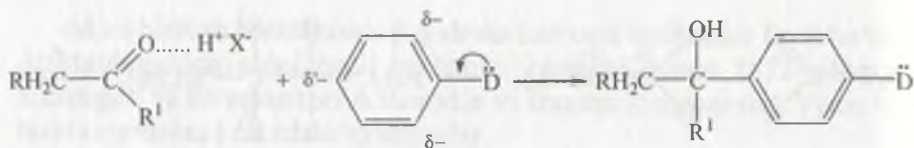
Diazometan va boshqa diazoalkanlar karbonil birikmalarga birikadi. Birikish mahsuloti azot ajralib chiqishi bilan parchalanib epoksidga aylanadi, yoki izomerlanib ketonga aylanadi:



Reaksiya Lyuis kislotalari ishtirokida boradi.

Alkenlar va elektronodonor guruhlar tutuvchi arenlar (yenollar, yenaminlar, fenollar, arilaminlar, ba'zi holatlarda alkil o'rinbosar tutuvchi alkenlar) neytral C-nukleofillar hisoblanadi. Yenollar va yenaminlar ikkitadan, ya'ni C va O, C va N atomlarida reaksiya markaziga ega bo'lgan nukleofillardir. Fenollar va arilaminlar o- va n- holatlardagi uglerod atomlarida va O- yoki N-atomlarida reaksiya markazlariga ega.

Karbonil birikmalarni neytral C-nukleofillar bilan reaksiyasini amalga oshirish uchun karbonil guruhni protonlab faollashtirish zarur. Kislota katalizatori ishtirokida karbonil birikmalar fenollar va arilaminlar bilan reaksiyaga kirishadi.

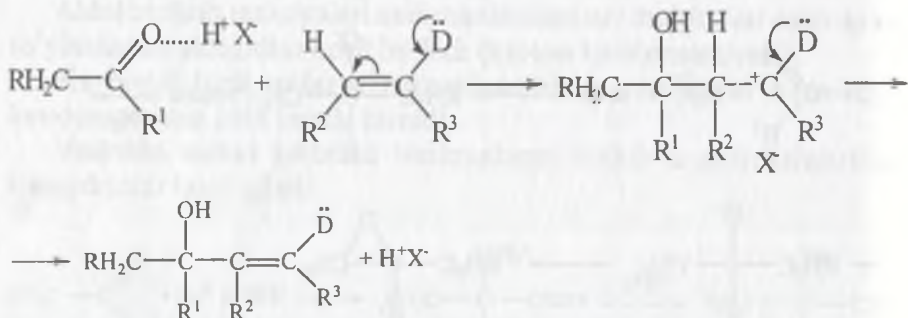


D = -OH, -NR₂ va boshqa.

Agar D birlamchi yoki ikkilamchi aminoguruh bo'lsa azot atomida parallel reaksiya ketadi.

Fenollar va arilaminlar bilan boradigan reaksiya birinchi bosqichda to'xtab qolmaydi va nukleofilning ikkinchi molekulasi bilan reaksiya davom etadi.

Karbonil birikmalarni nukleofil alkenlar bilan reaksiyasini quyidagicha tasvirlash mumkin:

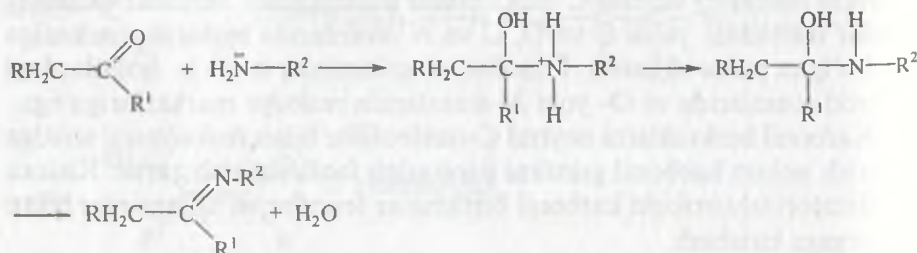


D = -OH, -NR₂ va boshqa.

Agar D = Alk yoki C₆H₅ bo'lsa reaksiya yanada murakkabroq boradi va 1,3-dioksanlar hosil bo'ladi. Bu ayniqsa formaldegid uchun xarakterlidir (Prins reaksiyasi).

Karbonil guruhlariga H-nukleofillarning birikish reaksiyalariga ammiakni, birlamchi va ikkilamchi aminlarni, gidrazin va uning hosilalarini, gidrosilaminni birikish reaksiyalarini misol qilish mumkin.

Ammiak va birlamchi aminlarning birikishini umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:



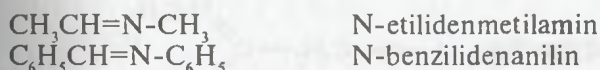
Reaksiya deyarli doimo bir molekula suv ajralib chiqishi va $C=N$ bog'ining hosil bo'lishi bilan tugaydi. Ayrim holatlardagina keyingi o'zgarishlar — oligomerlanish, geterosiklik birikmalar hosil bo'lishi kuzatiladi.

Karbonil guruhning azot tutuvchi hosilalari quyidagicha nomlanadi:

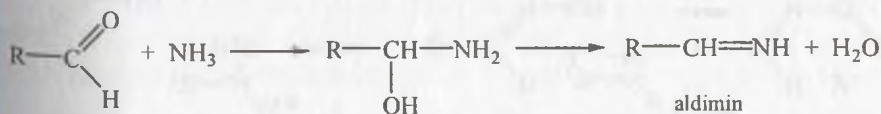
R^2	Hosila
H, Alk, Ar	Azometin (imin)
OH	Oksim
NH_2	Gidrazon
NHC_6H_5	Fenilgidrazon
$NHCONH_2$	Semikarbazon

Ushbu hosilalarning aksariyati karbonil birikmalarni suyuqlanish temperaturasi bo'yicha identifikatsiya qilishda qo'llaniladi.

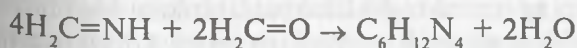
Azometinlar. Karbonil birikmalar ammiak va birlamchi aminlar bilan ta'sirlashib azometinlar hosil qiladi. Azometinlarning nomi ikki valentli qoldiq nomiga *-amin* yoki *-anilin* qo'shimchasini qo'shish bilan hosil qilinadi. Masalan,



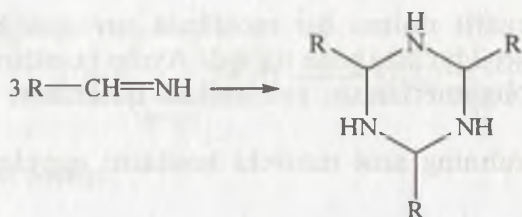
Aldegidlar ammiak bilan ta'sirlashishi natijasida hosil bo'lgan azometinlar aldiminlar ham deyiladi.



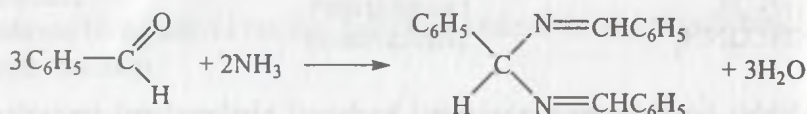
Alifatik karbonil birikmalarning azometinlari yuqori reaksiyon qobiliyatga ega. Metilenamin $H_2C=NH$ (metanimin) suyultirilgan eritmalaridagina mavjud bo'la oladi, oson urotropinga aylanadi.



Etilidenamin $CH_3CH=NH$ trimerlanib geksagidro-1,3,5-triazin hosilasiga aylanadi.

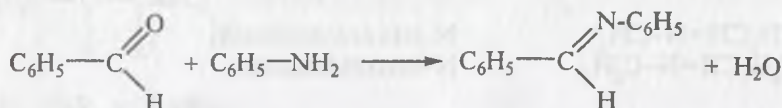


Aromatik aldegidlar ammiak bilan bis-(arilidenamino)-metilarenlarga aylanadi. Masalan,

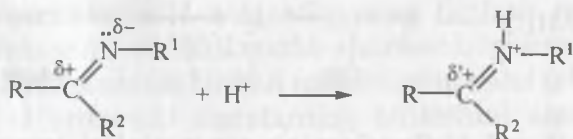


Bis-(benzilidenamino)-metilbenzol

Birlamchi aminlar, ayniqsa aromatik aminlar va aromatik aldegidlarning o'zaro ta'sirlashuvi natijasida barqaror azometinlar hosil bo'ladi. Bunday birikmalar *Shiff asoslari* deyiladi.



Azometinlar kuchsiz asoslar hisoblanadi. Ularning molekulasida qutblangan qo'shbo'g' va elektrofil uglerod atomi mavjud.



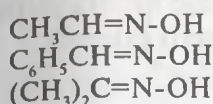
Azometinlar protonlanganda immoniy tuzlari hosil bo'ladi. Azometinlar va immoniy tuzlari karbonil birikmalar kabi nukleofil reagentlar hisoblanadi. Ular suvli eritmalarda kislotali muhitda gidrolizga uchraydi, aminobirikmaning tuzi va tegishli karbonil birikma hosil bo'ladi.

Azometinlar va ularning oligomerlanish yoki kondensatsiya mahsulotlari piridin va xinolin hosilalarini olishda ishlatiladi.

Azometinlarning aksariyati kristall moddalar bo'lib, aldegidlarni ajratib olish, tozalash va identifikatsiya qilishda qo'llaniladi.

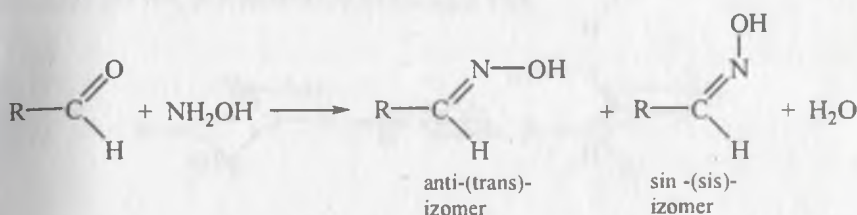
Oksimlar. Karbonil birikmalarning gidroksilamin bilan kondensatsiyasi natijasida oksimlar hosil bo'ladi.

Oksimlarning nomi karbonil birikma nomidan va *oksim* so'zidan kelitirib chiqariladi. Masalan,



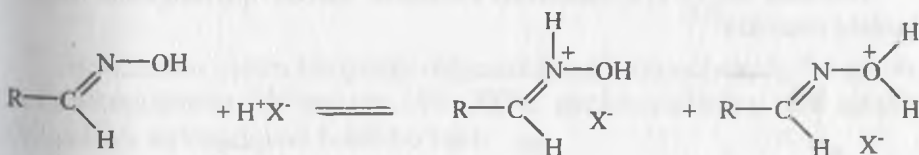
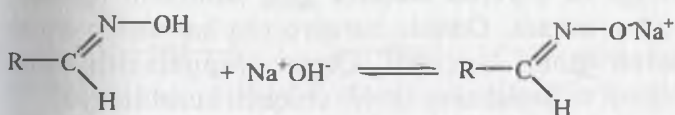
atsetaldoksim
benzaldoksim
aseton oksimi

Aldegidlar va nosimmetrik ketonlar ikki xil fazoviy tuzilishga ega bo'lgan oksimlarni hosil qilishi mumkin.



Anti-izomerning barqarorligi yuqori. Qizdirilganda, yoritilganda va ishqorlar ta'sirida izomerlanish sodir bo'ladi.

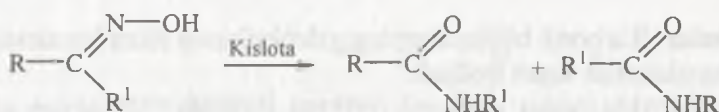
Oksimlar kuchsiz OH-kislotalar va N-, hamda O-asoslar hisoblanadi.



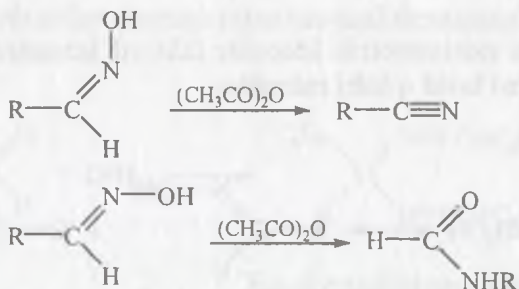
Oksimlar fenollardan ham kuchsizroq kislotalardir. Oksimlarning asos xossalari diarilaminlarning asos xossalriga yaqin. Oksimlar protonlanganda azot atomi ham, kislorod atomi ham protonlanishi mumkin.

Oksimlar kislotali muhitda suvli eritmalarida asta-sekin gidrolizlanib karbonil birikmaga va gidroksilaminga parchalanadi.

Kuchli kislotalar ishtirokida oksimlar qayta gruppalanishga uchraydi. Ketonlarning oksimlari konsentrlangan sulfat kislotalari (polifosfat kislotalari, POCl_3 , PCl_5) ta'sirida karbon kislotalarning amidlariga qayta gruppalanadi. Nosimmetrik ketoksimlardan ikki xil amid hosil bo'lishi mumkin.



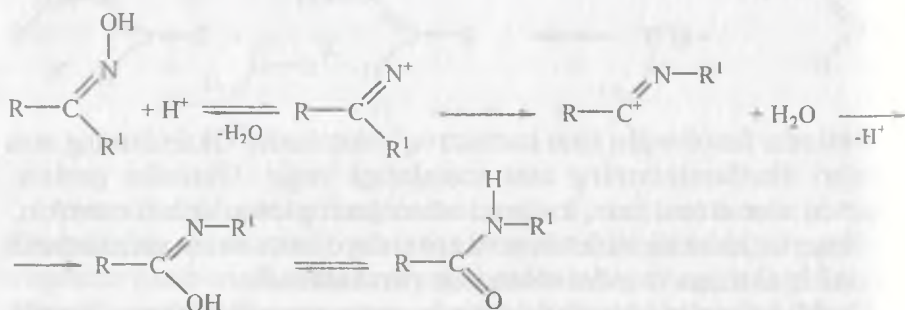
Aldoksimplar bunday sharoitda asosan degidratlanib nitrillarga (sis-izomeri) va N-almashingan formamidga (trans-izomeri) aylanadi.



Yuqoridagi qayta gruppalanish reaksiyasi birinchi marta 1886-yilda E. Bekman tomonidan aniqlangani uchun organik kimyoda *Bekman qayta gruppalanishi* deyiladi.

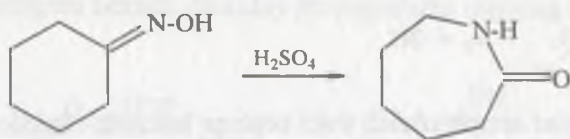
Qayta gruppalanish uglevodorod qoldiqlaridan birini uglerod atomidan azot atomiga va kislorod atomini azot atomidan uglerod atomiga ko'chishi bilan boradi. Odatda barqarorroq karbanion hosil qiladigan uglevodorod atomi ko'chadi. Qayta gruppalanish bitta molekula ichida kechadi va ionlarning ajralib chiqishi kuzatilmaydi.

Bekman qayta gruppalanishi sxematik tarzda quyidagicha ifodalanishi mumkin:

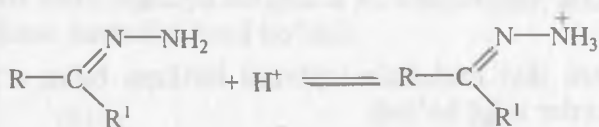


Qayta gruppalanishda oksimning fazoviy tuzilishi katta ahamiyatga ega. Aksariyat hollarda gidroksil guruhga nisbatan trans-holatdagi guruh ko'chishi kuzatiladi.

Bekman qayta gruppalanishi sanoat ahamiyatiga ega. Siklogeksanon oksimi qayta gruppalanganda sintetik tola ishlab chiqarish uchun xom-ashyo hisoblanadigan kaprolaktam hosil bo'ladi.

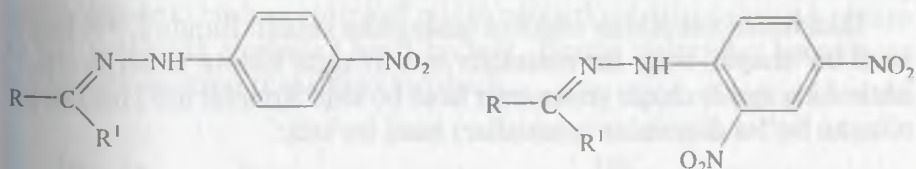


Gidrazonlar. Hidrazonlar karbonil birikmalarga gidrazin va uning alkil- yoki arilhosilalari ta'sir ettirib olinadi. Hidrazonlar rangsiz kristall moddalar bo'lib, kuchsiz asos xossasiga ega.

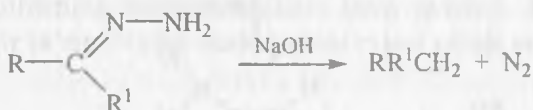


Gidrazonlar aldegidlar va ketonlarni suyuqlanish temperaturalari bo'yicha identifikatsiya qilishda qo'llanilishi mumkin.

Buning uchun odatda fenilgidrazin va uning hosilalari 4-nitro-fenilgidrazin yoki 2,4-dinitrofenilgidrazin ishlatiladi.

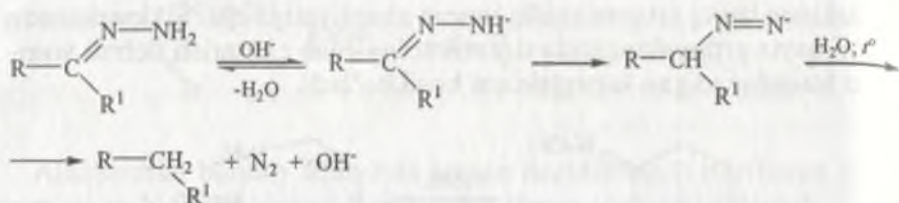


Gidrazonlar ayrim kimyoviy o'zgarishlarga ham uchraydi. Ishqorlar yoki alkogolyatlar ishtirokida 150–200°C gacha qizdirilsa azot ajralib chiqadi va uglevodorod hosil bo'ladi.



Mazkur reaksiya 1910-yilda N.Kijner va undan mustaqil ravishda 1912-yilda L.Volf tomonidan ochildi. Hidrazonlarni uglevodorodlarga parchalash yoki karbonil birikmalarni gidrazin va ishqor bilan qaytarish reaksiyasi *Kijner-Volf reaksiyasi* deyiladi.

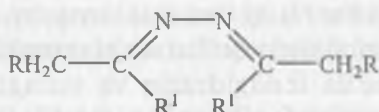
Kijner-Volf reaksiyasida gidrazon diazen hosilasiga izomerlanadi va keyin qizdirish natijasida parchalanadi.



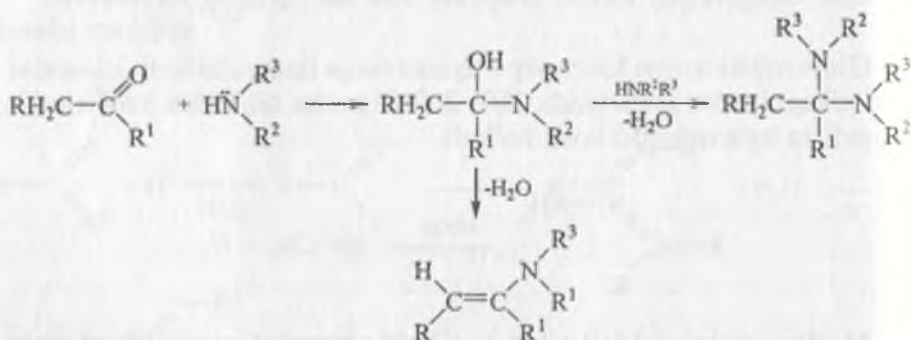
Gidrazonlar simob oksidi yoki boshqa kuchsiz oksidlovchilar bilan oksidlansa diazoalkanlar hosil bo'ladi.



Gidrazinni ikki molekula karbonil birikma bilan o'zaro ta'siri natijasida azinlar hosil bo'ladi:

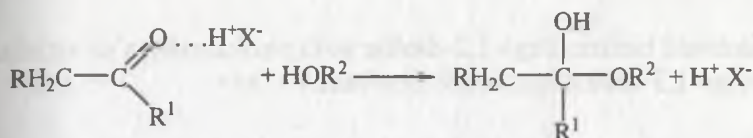


Ikkilamchi aminlarda reaksiya boshqacha ketadi. Bunda $\text{C}=\text{N}$ bog'i hosil bo'lmaydi, balki bir molekula suv, ayniqsa kislotada katalizatorlari ishtirokida ajralib chiqib yenaminlar hosil bo'ladi. Aminlar mo'l miqdorda olingan bo'lsa diaminlar (aminallar) hosil bo'ladi:



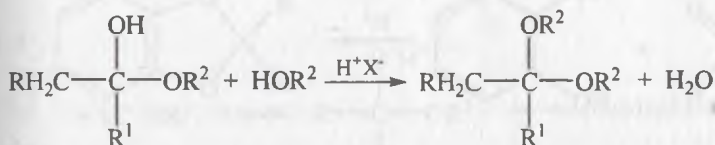
O-nukleofilarni karbonil guruhlarga birikishi bir qator reaksiyalarni, jumladan suv, alkanollar, peroksikislotalar, oligomerlanish va polimerlanish reaksiyalarini o'z ichiga oladi. Anion O-nukleofillar (gidroksidlar, alkanolyatlar) bilan boradigan reaksiyalar natijasida boshqa o'zgarishlar sodir bo'ladi (aldol birikish, disproporsiyalanish).

Suv va alkanollar kuchsiz nukleofillar hisoblanadi. Shuning uchun reaksiya faqat juda faol (formaldegid, galogenalmashingan aldegidlar va ketonlar) yoki kislota katalizatorlari bilan faollangan karbonil birikmalar bilangina boradi. Bunday reaksiyalarni quyidagicha tasvirlash mumkin:

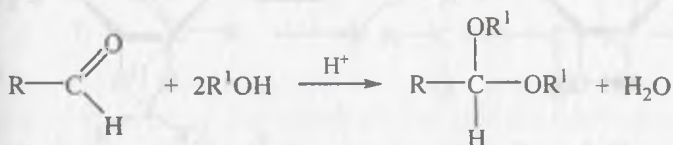


$\text{R}^2 = \text{H}, \text{alk.}$

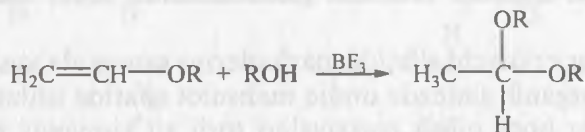
Alkanollar bilan reaksiya natijasida *yarimatsetallar*, alkanollar mo'1 miqdorda olinsa *atsetallar* hosil bo'ladi:



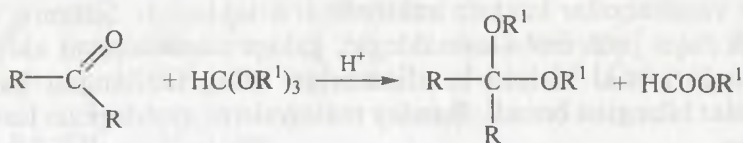
Atsetallar. Karbonil birikmalarni kislota katalizatorlar ishtirokida alkanollar yoki boshqa gidroksil guruh tutuvchi birikmalar bilan o'zaro ta'siri natijasida atsetallar hosil bo'ladi. Bunda aldegidlar ketonlarga qaraganda osonroq reaksiyaga kirishadi.



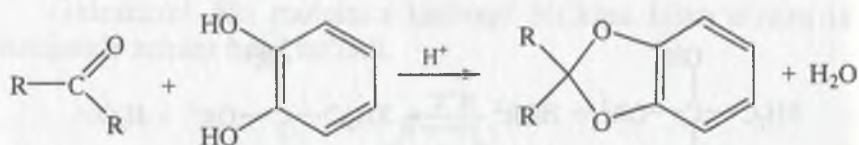
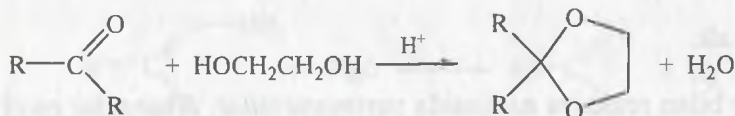
Atsetallar olishning boshqa usullari ham mavjud. Masalan, vinil efirlariga spirtlar ta'sir ettirish reaksiyasini misol qilish mumkin.



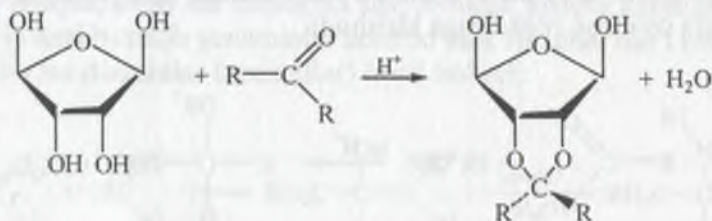
Ketonlar spirtlar bilan juda qiyin reaksiyaga kirishadi. Biroq, ketonlarning oddiy atsetallarni olish uchun ketonga chumoli kislotasining ortoeifrlarini ta'sir ettirib olish mumkin (Xelferix, 1924).



Karbonil birikmalarga 1,2-diollar yoki pirokatexin ta'sir ettirilsa siklik atsetallar-1,3-dioksolanlar hosil bo'ladi.



1,3-Dioksolanlar bir qator monosaxaridlar va disaxaridlarni ketonlar bilan reaksiyasi natijasida ham hosil bo'ladi.

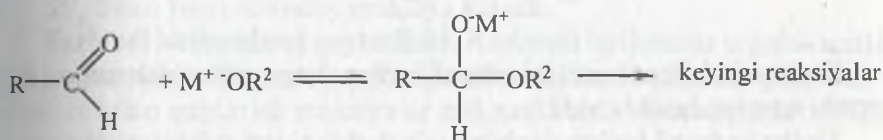
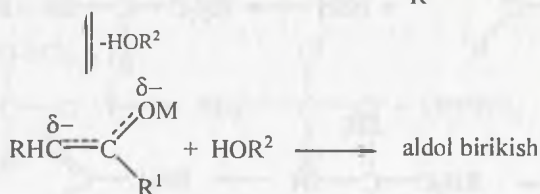


Atsetallar rangsiz suyuqliklar yoki kristall moddalardir. Ayrim atsetallar xushbo'y hidga ega.

Atsetallar kislotali muhitda gidrolizlanadi, lekin asoslar ta'siriga chidamli.

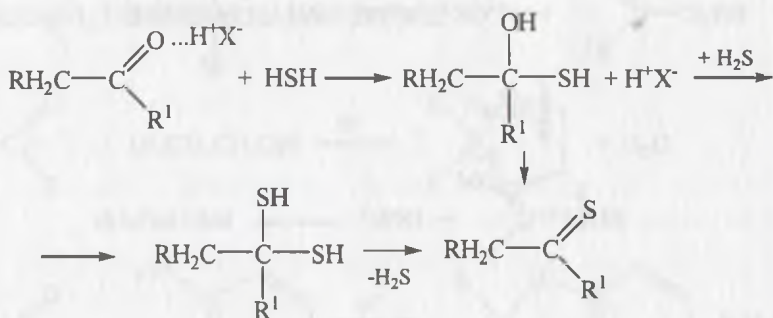
Atsetallar erituvchi sifatida, parfumeriya sanoatida xushbo'y modda sifatida va organik sintezda oraliq mahsulot sifatida ishlatiladi.

Atsetallar hosil qilish reaksiyalari turli xil kimyoviy reaksiyalarda, masalan, galogenlash, oksidlash, metallorganik birikmalar ishtirokidagi reaksiyalarda karbonil guruhni himoyalash uchun qo'llaniladi. Monosaxaridlar kimyosida *s/s*-holatda joylashgan gidroksil guruhlarni himoyalashda ham qo'llaniladi.

$$\text{RH}_2\text{C}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\underset{\underset{\text{R}^1}{|}}{\text{C}}} + \text{M}^+ \text{OR}^2 \rightleftharpoons \text{RH}_2\text{C}-\overset{\overset{\text{O}^+\text{M}^+}{|}}{\underset{\underset{\text{R}^1}{|}}{\text{C}}}-\text{OR}^2$$

$$\begin{array}{c}
 \text{R}-\text{C}(=\text{O})\cdots\text{H}^+\text{X}^- + \text{O}=\text{C}-\text{R} \longrightarrow \text{R}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{O}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{X}^-}{\text{C}^+}}-\text{R} \xrightarrow{\text{O}=\text{C}-\text{R}} \\
 \longrightarrow \text{R}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{O}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{X}^-}{\text{C}^+}}(\text{R})-\text{O}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{R}}{\text{C}^+}}-\text{R} \longrightarrow \text{R}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{O}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{R}}{\text{C}}}(\text{O}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{O})-\text{R} + \text{H}^+\text{X}^- \\
 \longrightarrow \text{R}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{O}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{X}^-}{\text{C}^+}}(\text{R})-\text{O}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{R}}{\text{C}^+}}-\text{R} \xrightarrow{\text{O}=\text{C}-\text{R}} \text{R}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\left[\text{O}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{R}}{\text{C}}}\right]_n-\underset{\text{H}}{\overset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{OH}
 \end{array}$$

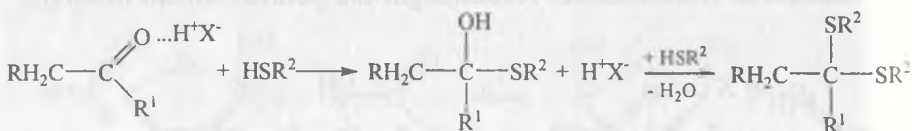
S-nukleofilarni karbonil guruhga birikish reaksiyalariga vodorod sulfid, tiollar (merkaptanlar), gidrosulfitlarni birikish reaksiyalari kiradi.

Vodorod sulfid va tiollar bilan boradigan reaksiyalar karbonil guruhni faollash uchun kislota katalizatorlari ishtirokida olib boriladi. Vodorod sulfid ta'sirida tiokarbonil birikmalar yoki boshqa mahsulotlar (oligomerlar) hosil bo'ladi:

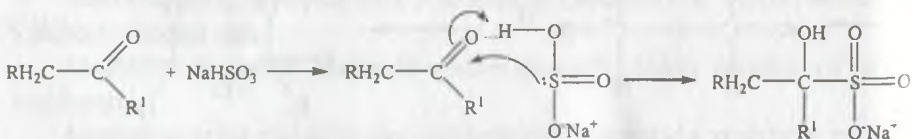


Karbonil birikmalarni tiokarbonil birikmalarga aylantirish uchun P_2S_5 yaxshi reagent hisoblanadi.

Tiollar karbonil birikmalar bilan ta'sirlashib tioatsetallar (merkaptallar) hosil qiladi:



Gidrosulfit-anioni o'ziga xos S-nukleofil hisoblanadi. Gidrosulfitlar karbonil birikmalarga birikib bisulfit birikmalar- α -gidroksisulfon kislotalarning tuzlarini hosil qiladi:

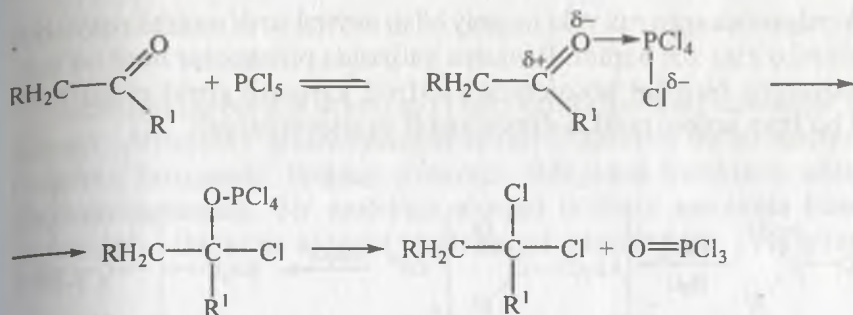


Mazkur birikmalar yaxshi kristallangani uchun karbonil birikmalarni tozalashda qo'llaniladi. Kuchsiz ishqoriy muhitda ular yana karbonil birikmaga va sulfitga parchalanadi.

Karbonil guruhga galogen-nukleofilarni birikishi karbonil birikmalarning fosfor, oltingugurt va boshqa elementlarning galogenidlari bilan

boradigan reaksiyalar kiradi. Karbonil birikmalar galogenid-ionlar bilan bevosita ta'sirlashmaydi.

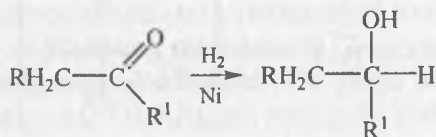
Fosfor va oltingugurt galogenidlari bilan o'zaro ta'sirlashuvi natijasida dastlab karbonil guruhning faollanishi, keyin galogenid-ion bilan reaksiya kuzatiladi:



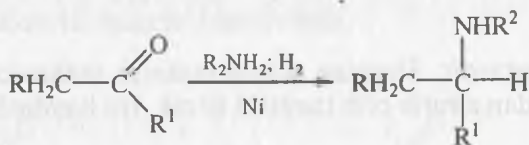
SF_4 bilan ham shunday reaksiya ketadi.

Karbonil birikmalarni qaytarilishi. Karbonil birikmalar tegishli spirtlar yoki uglevodorodlargacha qaytarilishi mumkin. Kompleks gidridlar va silanlar bilan qaytarish reaksiyalar nukleofil birikish reaksiyalar sifatida yuqorida ko'rib o'tildi.

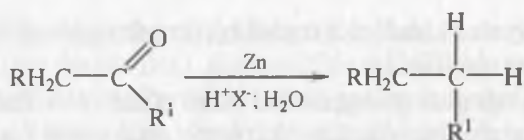
Katalitik gidridlash reaksiyalarida spirtlar hosil bo'ladi:



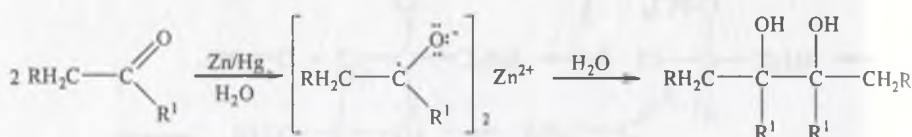
Ammiak yoki aminlar ishtirokida qaytarish natijasida tegishli alkilaminlar hosil bo'ladi (karbonil birikmalarni qaytarib aminlash yoki ammiak va aminlarni qaytarib alkillash).



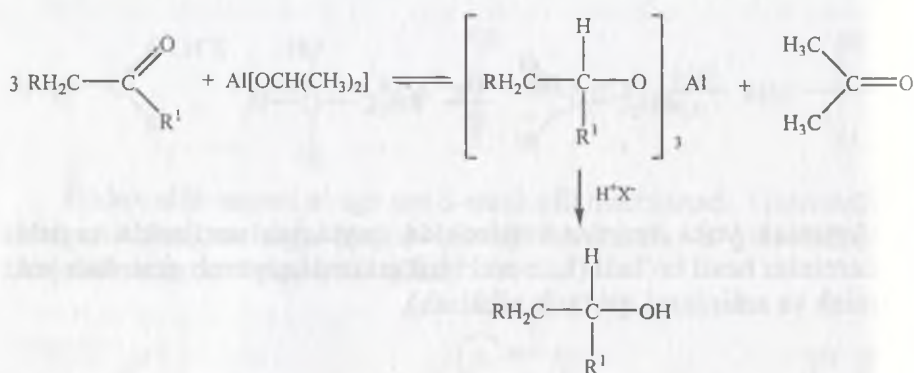
Karbonil birikmalarning qaytarilishi suv muhitida faol metallar ta'sirida ham boradi. Masalan, kislotali muhitda rux bilan qaytarish natijasida asosan uglevodorodlar hosil bo'ladi (Klemensen reaksiyasi).



Amalgamalar rux yoki magniy bilan neytral suvli muhitda qaytarish reaksiyasi o'ziga xos boradi. Reaksiya natijasida pinakonlar hosil bo'ladi. Reaksiyaning birinchi bosqichida elektron karbonil guruhga birikadi, hosil bo'lgan anion-radikal dimerlanadi va protonlanadi.

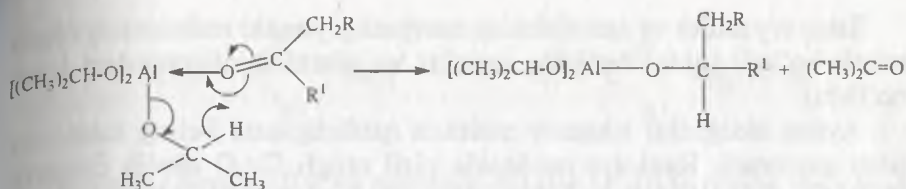


Karbonil birikmalarni spirtlargacha qaytarish alyuminiyning alkanol-yatlari (alkoksidlar) bilan, ikkilamchi spirtlar (propanol-2, siklogeksanol) ning hosilalari bilan o'zaro ta'siri natijasida ham kuzatiladi. Ushbu reaksiyani X.Meyerveyn va A.Pondorf 1929-yilda, ulardan mustaqil tarzda V.Verley 1926-yilda aniqlaganlar:

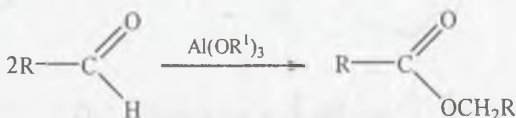


Reaksiya qaytardir. Shuning uchun reaksiya mahsuloti — atsetonni reaksiyon muhitdan ajratib olib turilishi kerak. Bu haydash bilan amalga oshiriladi.

Meyerveyn-Pondorf-Verley reaksiyasida vodorod atomini ikkilamchi spirtidan karbonil birikmaga ko'chishi sodir bo'ladi. Bu siklik kompleksda amalga oshadi. Vodorod atomi gidrid-ion ko'rinishida ko'chiriladi deb taxmin qilinadi:



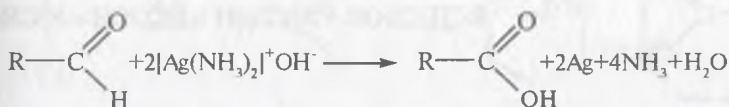
Reaksiyaning borishi uchun mo'l miqdorda alyuminiy alkanolyat talab qilinadi. Alyuminiy alkanolyatning miqdori kamroq bo'lsa qaytarilish reaksiyasi bormaydi. Bunday sharoitda aldegidlar murakkab efirlarga disproporsiyalanadi. Bir molekula aldegid ikkinchi molekula hisobiga qaytariladi, ikkinchi aldegid molekulasi oksidlanadi (V.Tishenko, 1906-y.):



Reaksiyon kompleksda vodorod atomining bir aldegid molekulasidan ikkinchisiga ko'chishi sodir bo'ladi. Reaksiya mexanizmi arenkarbaldegidlarning disproporsiyalanish reaksiyalari mexanizmiga o'xshab ketadi (Kannisaro va Klyayzen reaksiyalari).

Karbonil birikmalarning oksidlanishi. Aldegidlar har xil oksidlovchilar ta'sirida oson oksidlanadi. Oksidlanish natijasida karbon kislotalar hosil bo'ladi.

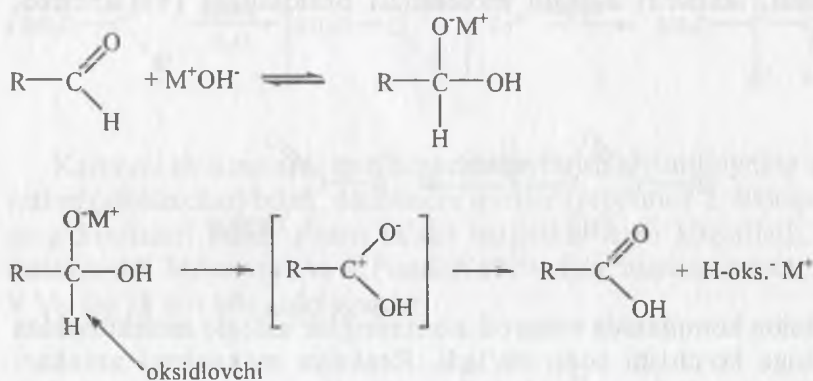
Aldegidlar bir qator noorganik oksidlovchilar ta'sirida oksidlanadi, ya'ni reaksiyada qaytaruvchi sifatida ishtirok etadi. Masalan, kuchsiz ishqoriy muhitda aldegidlar kumush ionini kumush metalligacha qaytaradi, ya'ni «kumush ko'zgu» reaksiyasi kuzatiladi. Reaksiya ammiak ishtirokida boradi, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ -kompleks ioni Tollens reaktivi deb yuritilib, oksidlovchi reagent hisoblanadi.



Ishqoriy muhit va ammiakning mavjudligi yonaki reaksiyalarga ham sabab bo'ladi (aldol birikish, iminlar va ularning oligomerlari hosil bo'lishi).

Ayrim aldegidlar ishqoriy muhitda qizdirilganda Feling reaktivini ham qaytaradi. Reaksiya natijasida qizil rangli Cu_2O ajralib chiqadi. Reaksiyaning imkoniyati cheklangan, masalan, atsetaldegid va arenkarbaldegidlar bunday reaksiyaga kirishmaydi.

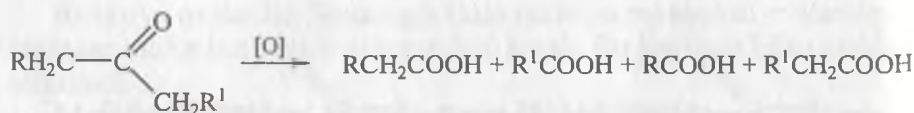
Aldegidlarni karbon kislotalarga aylanishi ikkita elektron va vodorod atomini ajralishi bilan bog'liq. Reaksiya gidroksil guruhning birikishi bilan osonlashadi. Umuman olganda ushbu jarayon oksidlovchi tomonidan gidrid-ionni ajratib olinishi sifatida izohlash mumkin:



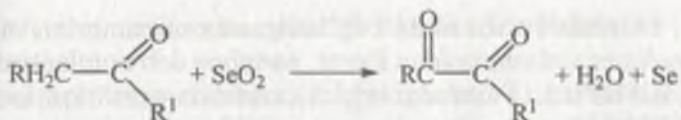
Amalda jarayon bundan ham murakkab tarzda borishi mumkin.

«Kumush ko'zgu» reaksiyasiga va Feling reaksiyasiga ishqoriy muhitda oksidlanadigan boshqa organik birikmalar, masalan, α -gidroksiketonlar ham kirishadi.

Ketonlar oksidlovchilar ta'siriga chidamli, faqat kuchli oksidlovchilar ta'sirida qizdirilganda oksidlanadi. Reaksiya natijasida uglerod-uglerod bog'i karbonil guruhning ikkala tomonidan uziladi va to'rt xil karbon kislotalaning aralashmasi hosil bo'ladi.



Ayrim oksidlovchilar, masalan, SeO_2 ta'sirida karbonil birikmalardagi α -metilen guruhi karbonil guruhga aylanadi.



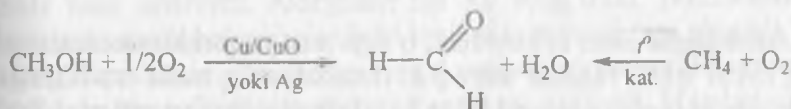
Ketonlar peroksidlar va peroksikislotalar ta'sirida o'ziga xos oksidlanadi. Masalan, peroksikislotalar bilan oksidlanganda murakkab efirlar yoki laktonlar hosil bo'ladi:



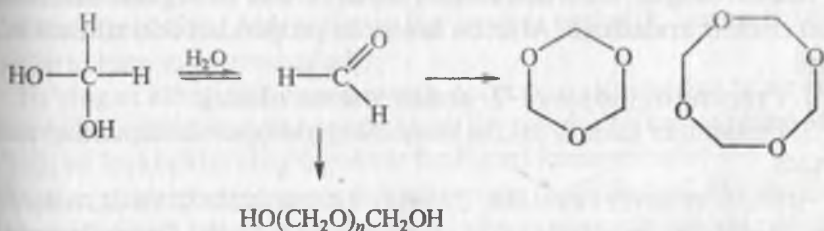
MUHIM VAKILLARI

Formaldegid. O'tkir hidli, rangsiz gaz. Suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Stabillash uchun 5–15 % metil spirti qo'shilgan 35–37 % li suvli eritmasi *formalin* deyiladi.

Formaldegid sanoat miqyosida ko'p miqdorda olinadi. Asosan metanolni katalitik oksidlab olinadi. Shuningdek, metanni katalitik oksidlash ham qo'llaniladi:



Formaldegid suvli eritmalarida suvni oson biriktirib oligomerlanadi va polimerlanadi. Uning chiziqli va siklik oligomerlari ma'lum.

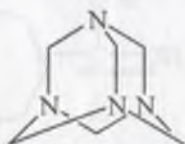


Suvli eritmalari vakuumda bug'latilganda oligomerlar va $n=8-100$ bo'lgan polimer aralashmasidan iborat, *paraform* deb nomlanuvchi rangsiz kukun hosil bo'ladi. Paraform organik sintezda gazsimon formaldegid o'rniga ishlatiladi.

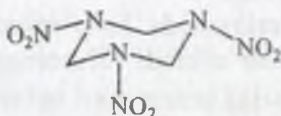
Formaldegid polimerlar olishda keng qo'llaniladi. Suvsiz formaldegidni inert erituvchilarda polimerlab yuqori molekularli poliformaldegid olinadi ($n \approx 1000$). Polimer $170-180^\circ\text{C}$ da yumshaydi, undan tolalar, plyonkalar va konstruksion detallar olishda foydalaniladi.

Formaldegid organik sintezda gidroksimetil, xlormetil va aminometil guruhlar kiritish uchun, qaytarish uchun ishlatiladi.

Formaldegid ammiak bilan adamantan tuzilishiga ega bo'lgan polisiklik birikma — urotropin hosil qiladi.



Urotropin rangsiz kristall modda bo'lib, suvda eriydi. Kislotali sharoitda formaldegid va ammiakka parchalanadi. Organik sintezda formaldegid o'rniga ishlatiladi va tibbiyotda ham qo'llaniladi. Urotropin nitrolanganda kuchli portlovchi modda — *geksogen* hosil bo'ladi.



Atsetaldegid oson uchuvchan, o'ziga xos, yuqori konsentratsiyalarda bo'g'uvchi hidli rangsiz suyuqlik. Sanoat miqyosida atsetilenga suv biriktirib, etanolni kislorod bilan katalitik oksidlab va etilenni PdCl_2 va CuCl_2 ishtirokida kislorod bilan oksidlab olinadi.

Atsetaldegid sirka kislotasi, peroksisirka kislotasi, butadiyen, pentaeritrit va boshqa birikmalar olishda ishlatiladi.

Atseton rangsiz, oson uchuvchan suyuqlik. Suv va organik erituvchilar bilan cheksiz aralashadi. Atseton sanoatda propendan ikki xil usul bilan, ya'ni:

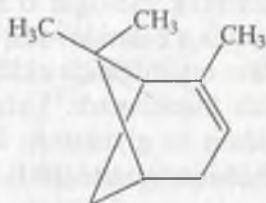
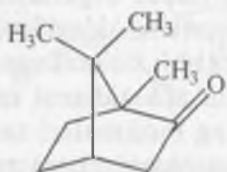
1. Propendan propanol-2, undan atseton olinadi.

2. Propendan kumol, undan kumolning gidroperoksidi, undan aseton olinadi.

Atseton erituvchi sifatida, ayniqsa nitrosellyuloza va atsetilsellyuloza, atsetilenni eritishda ko'p miqdorda ishlatiladi. Organik sintezda

atsetondan keten, izoproyen, mezitil oksidi (4-metilpenten-3-on-2) olinadi.

Kamfora (1,7,7-trimetilbisiklo[2.2.1]heptanon-2) -rangsiz, o'ziga xos hidli kristall modda. 178-179°C da suyuqlanadi, oson sublimatlanadi.



α -pinen

Kamfora tabiatda ko'plab efir moylarining tarkibida uchraydi. U ayniqsa kamfora moyida ko'p bo'ladi. Ushbu moydan optik faol tabiiy kamfora olinadi. Sanoatda α -pinen (2,6,6-trimetilbisiklo [3.1.1]hepten-2) dan olinadi. Sintetik kamfora optik faol emas (ratsemat aralashma).

Kamfora sanoatda nitrosellyulozaning plastifikatori va stabilizatori sifatida, hamda tibbiyotda yurak faoliyatini kuchaytiruvchi vosita sifatida ishlatiladi.

ALDEGIDLAR EKOLOGIYASI

Aldegidlar atrof-muhitga korxonalar ko'mirda va suyuq yoqilg'ida ishlaydigan issiqlik elektrostansiyalarining chiqindilari tarkibida, hamda avtomobillardan chiqadigan gazlar bilan chiqadi. Aldegidlar tamaki tutunida, tirik organizmlarning hayot faoliyati natijasida hosil bo'ladigan moddalar tarkibida ham uchraydi. Aldegidlar har xil yong'inlar, polimerlarning destruksiya va vulqonlarning otilishi natijasida atmosferaga chiqadi.

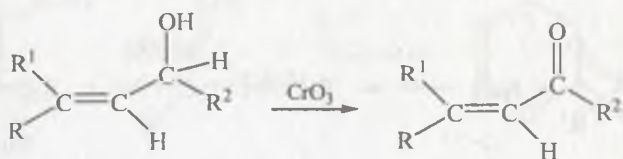
Aldegidlar shahar atmosferasining doimiy komponenti hisoblanadi. Ular havoda atmosfera va maishiy changlarga yutiladi. Maishiy chang tarkibida asosan chumoli aldegid, pentanal, gepanal, oktanal, nonanal va benzaldegid bo'ladi.

Aldegidlar oz miqdorda issiq qonli hayvonlarda modda almashinuvini o'zgartirish mumkin, yuqori konsentratsiyalarda esa neyrotoksik ta'sir ko'rsatishi mumkin. Aldegidlar yallig'lovchi, narkotik, umumiy toksik ta'sirlarni ham namoyon qiladi.

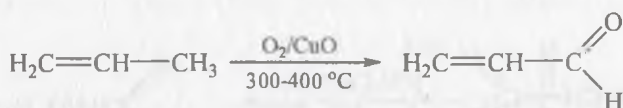
To'yingan aldegidlar asosan yurak-qon tomir sistemasiga ta'sir etadi, α , β -to'yinmagan aldegidlar qonda glutation miqdorini kamayishiga sabab bo'ladi va leykositlarning fagositlar faolligini kamaytiradi.

Ayrim aldegidlar mutagen va kanserogen faollikka ega. Hujayralarda to'yinmagan yog' kislotalari gidroperoksidlarining parchalanishi natijasida

2. Oksidlash reaksiyalari. Alkenollar va alkinollar oson oksidlanadi. Oksidlash uchun karrali bog'larga ta'sir qilmaydigan oksidlovchilar, masalan, past temperaturada CrO_3 ta'sir ettiriladi.



Yuqori temperaturada maxsus katalizatorlar ishtirokida alkenlarni to'yinmagan karbonil birikmalargacha oksidlash mumkin.



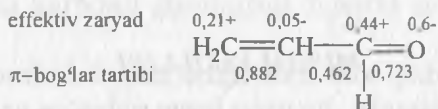
FIZIK XOSSALARI

α, β -to'yinmagan karbonil birikmalarning sodda vakillari o'tkir hidli rangsiz suyuqliklardir. Aromatik guruh tutuvchi vakillari sarg'ish tusli kristall moddalardir.

α, β -to'yinmagan karbonil birikmalarda qutbli bog'langan (tutash) sistema mavjud. Karbonil guruhning induktiv effekti ($-I$) va mezomer effekt ($-M$) ta'sirida qo'shbog' kuchli qutblanadi. Natijada birikmalarning dipol momenti to'yingan karbonil birikmalardagiga qaraganda yuqori bo'ladi.

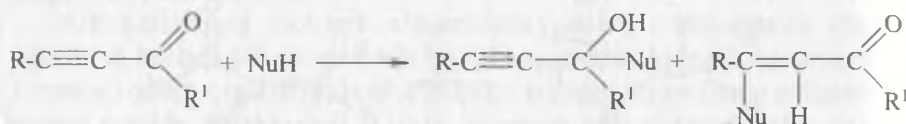
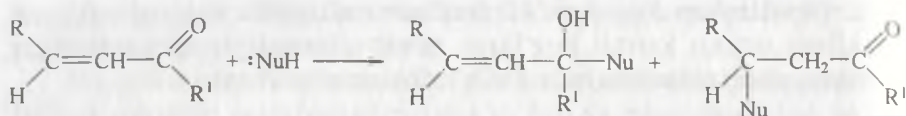
α, β -to'yinmagan karbonil birikmalardagi π -elektronlar zichligining taqsimlanishini MO metodi bo'yicha quyidagicha tavsiflash mumkin:

α, β -to'yinmagan karbonil birikmalar molekulasida ikkita elektrofil reaksiya markazi mavjud.

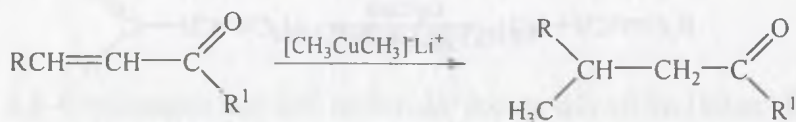


KIMYOVIY XOSSALARI

α, β -to'yinmagan karbonil birikmalar oddiy karbonil birikmalarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Shuningdek, bir vaqtning o'zida ikkinchi reaksiyon markaz- β -uglerod atomi bo'yicha reaksiya ketishi ham mumkin.

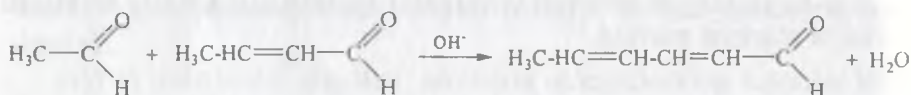


Yuqoridagi reaksiyalar organik sintezda keng qo'llaniladi. Masalan, mis-organik birikmalar β -uglerod atomiga oson birikadi.



To'yinmagan karbonil birikmalar $\text{C}=\text{C}$ bog'larga xos bo'lgan, masalan, qaytarilish, polimerlanish reaksiyalariga ham kirishadi. Shuningdek, kuchli diyenofillar sifatida diyen sintezi reaksiyalariga ham kirisha oladi.

Kroton aldegididagi metil guruhi yuqori reaksiya qobiliyatiga ega bo'lib, aldegidlar bilan kroton kondensatsiyasi reaksiyasiga kirisha oladi, ya'ni karbonil guruhdan qo'shbog' bilan ajratilganiga qaramasdan sirka aldegididagi metil guruhi kabi xossalarga ega. Bu karbonil guruhning elektron effektini qo'shbog' orqali metil guruhga ta'sir qilishini ko'rsatadi. Mazkur hodisa *vinilogiya* deyiladi.



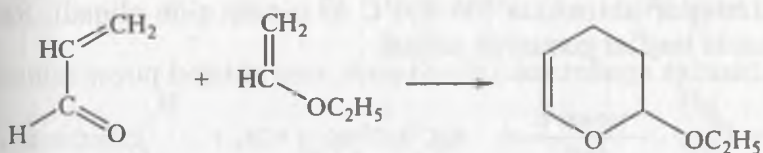
MUHIM VAKILLARI

Akrolein – $-87,7^\circ\text{C}$ da suyuqlanadigan, $52,5^\circ\text{C}$ da qaynaydigan rangsiz, o'tkir hidli suyuqlik, lakrimator. Organik erituvchilarda va suvda yaxshi eriydi.

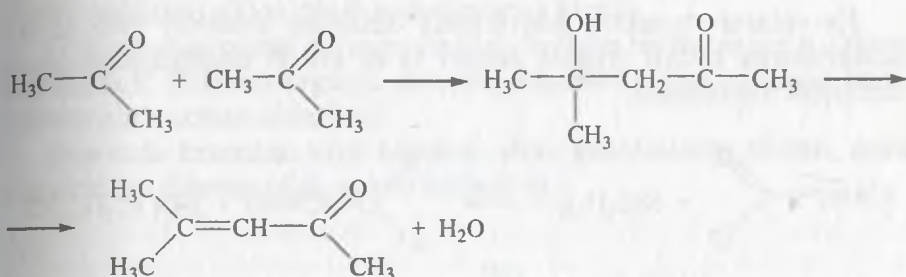
Akrolein sanoatda propenni CuO ustida $300-400^\circ\text{C}$ temperaturada oksidlab olinadi. Akrolein oson polimerlangani uchun unga gidroksinon qo'shib stabilanadi.

Akrolein organik sintezda muhim oraliq mahsulot hisoblanadi. Undan allil spirti, glitserin va boshqa mahsulotlar olinadi. Akrolein faol diyenofil

sifatidagina emas, balki diyen sifatida ham diyen sintezi reaksiyasiga kirishadi.



Mezitol oksidi (4-metilpenten-3-on-2)- 128 °C da qaynaydigan o'tkir hidli rangsiz suyuqlik. Aldol kondensatsiyasi reaksiyasi yordamida atsetondan olinadi.

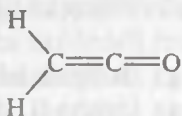


Mezitol oksidi organik sintezda boshlang'ich modda sifatida, masalan, siklogeksandion-1,3 sintezida, hamda ayrim polimerlarning erituvchisi sifatida ishlatiladi.

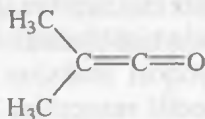
9.2. KETENLAR

Ketenlar deb $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ bog'lar sistemasi tutuvchi birikmalarga aytiladi. Ketenlarning karbonil guruhi oddiy karbonil birikmalardagidan farq qiladi. Ketenlarda karbonil guruhidagi uglerod atomi *sp* gibridlangan holatda.

Ketenlarni nomlash uchun keten nomi asos qilib olinadi, o'rinbosarlarning nomi keten so'zidan avval yoziladi. Masalan,



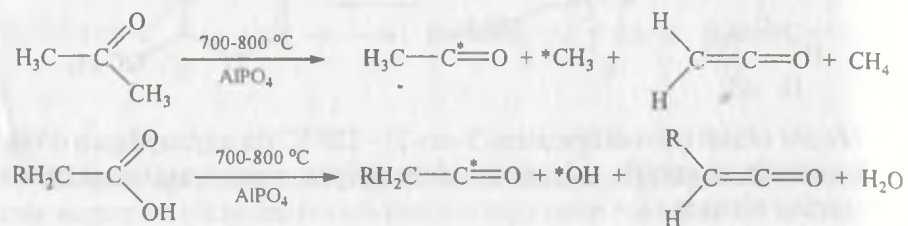
keten



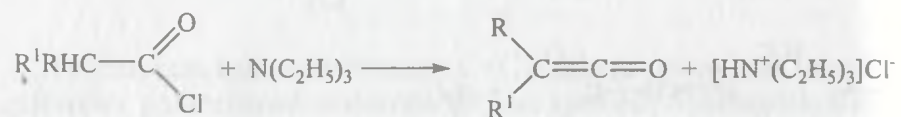
dimetilketen

OLINISH USULLARI

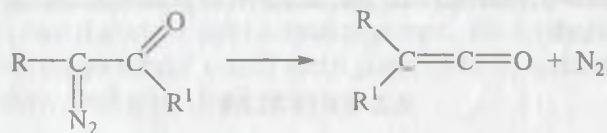
Eng oddiy ketenlar ketonlarni yoki karbon kislotalarni fosfat katalizatorlar ishtirokida 700-800°C da piroliz qilib olinadi. Reaksiya natijasida bog'lar gomolitik uziladi.



Ketenlarni yumshoq sharoitlarda olishning umumiy metodi atsilxloridlarga kuchli organik asoslar ta'sir ettirib degidrogalogenlash reaksiyasi hisoblanadi.



α -diazoketonlar termik yoki fotokimyoviy parchalanganda ketenlar hosil bo'ladi.



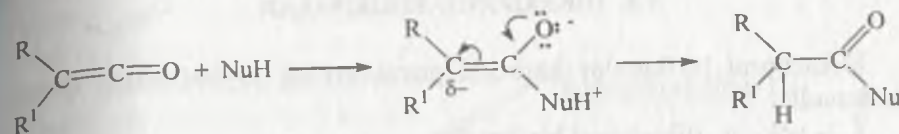
FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI

Ketenlar odatdagi sharoitlarda gazsimon moddalar yoki o'tkir hidga ega bo'lgan sarg'ish tusli suyuqliklardir. Ketenlar barqarorligi kam bo'lgan moddalar hisoblanadi.

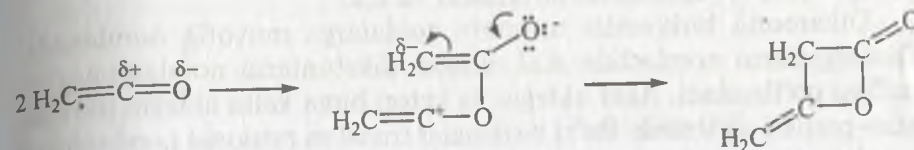
Keten guruhidagi uglerod atomlari sp - va sp^2 - gibrilangan holatda bo'ladi. Ketenlar elektrofil reagentlardir, sp -gibrilangan uglerod atomi elektrofil markaz hisoblanadi.

Ketenlar yuqori reaksiya qobiliyatga ega bo'lgan birikmalardir. Ketenlar nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishadi, dimerlanadi, siklobirikish reaksiyalariga kirisha oladi.

Nukleofil reagentlar bilan ta'sirlashganda karbon kislotalarning hosilalari chiqadi.



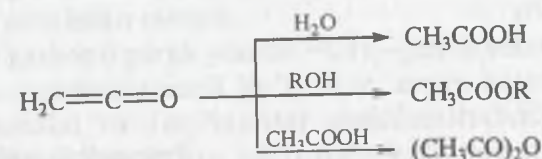
Ketenlar suyuq holatda oson dimerlanib diketenlarga aylanadi.



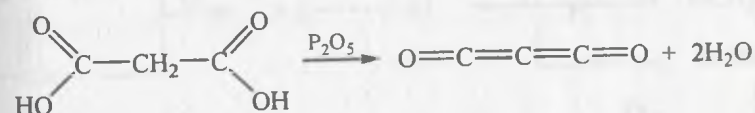
Mazkur reaksiya ketenlarning faol qo'shbo'g'i uchun xos bo'lgan [2+2] shaklidagi siklobirikish reaksiyalariga kiradi.

Diketen atsetosirka efirining hosilasi bo'lgan to'yinmagan β -lakton hisoblanadi. Diketen organik sintezda atsetosirka efiri va uning hosilalarini olish uchun ishlatiladi.

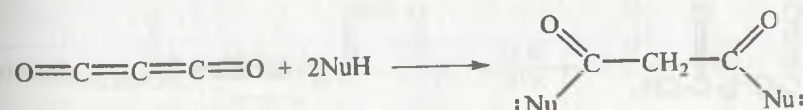
Sanoatda ketendan sirka kislota, sirka kislotasining efirlari, sirka angidridi va diketen olish uchun ishlatiladi.



Malon kislotasiga fosfat angidrid ta'sir ettirilsa uglerodning C_3O_2 tarkibli oksidi hosil bo'ladi. Ushbu oksid ketenlarning o'ziga xos vakili hisoblanadi.



C_3O_2 7°C da qaynaydigan o'tkir hidli rangsiz gazsimon moddadir. Ketenlar kabi nukleofil reagentlar bilan ta'sirlashib malon kislotasining hosilalarini hosil qiladi.



9.3. DIKARBONIL BIRIKMALAR

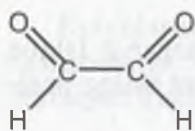
Dikarbonil birikmalar karbonil guruhlarining joylashishiga qarab sinflanadi:

1,2- yoki α -dikarbonil birikmalar;

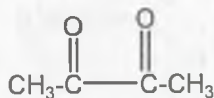
1,3- yoki β -dikarbonil birikmalar;

1,4- yoki γ -dikarbonil birikmalar va h.k.

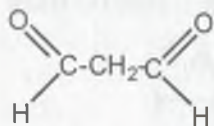
Dikarbonil birikmalar umumiy qoidalarga muvofiq nomlanadi. Dialdegidlarni nomlashda *-dial* suffiksi, diketonlarni nomlashda *-dion* suffiksi qo'llaniladi. Agar aldegid va keton birga kelsa aldegid nomiga *okso*-prefiksi qo'shiladi. Ba'zi birikmalar trivial va ratsional nomlar bilan nomlanadi:



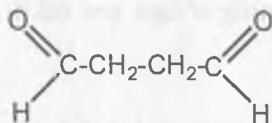
Etandial, glioksal



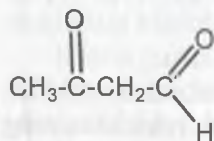
Butandion-2,3, diatsetil



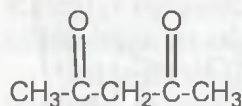
Propandial, malon aldegid



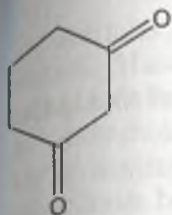
Butandial, qahrabo aldegid



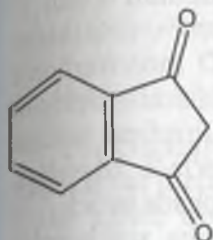
3-oksobutanal, formilatseton



Pentandion-2,4, atsetilatseton



Siklogeksandion-1,3



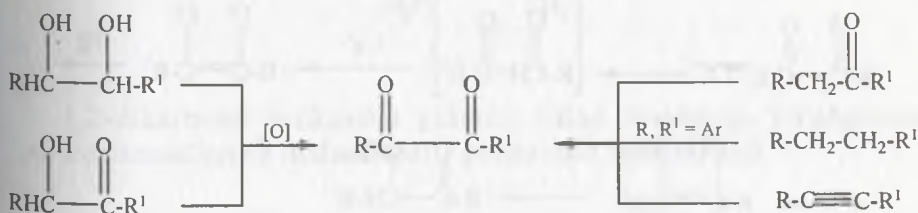
Indandion-1,3

1,2-DIKARBONIL BIRIKMALAR

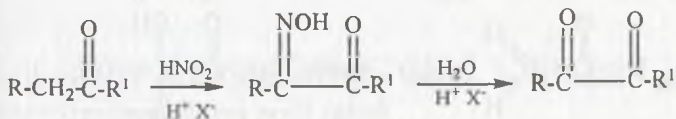
OLINISH USULLARI

1,2-dikarbonil birikmalar har xil oksidlanish reaksiyalari va oksimlarni gidroliz qilish yo'li bilan olinadi.

1,2-diollar karbonil guruh yonida $-\text{CH}_2-$ guruh tutuvchi aldegidlar va ketonlar, α -gidroksikarbonil birikmalar, ayrim holatlarda uchbog' tutuvchi birikmalar va diariletanlar oksidlanishidan hosil bo'ladi. Oksidlovchi sifatida katalizator ishtirokida kisloroddan, ba'zan SeO_2 , KMnO_4 dan foydalaniladi.



Ketonlar nitrozolansa 1,2-diketonlarning monooksimlari hosil bo'ladi, ular gidroliz qilinsa 1,2-diketonlarga aylanadi:



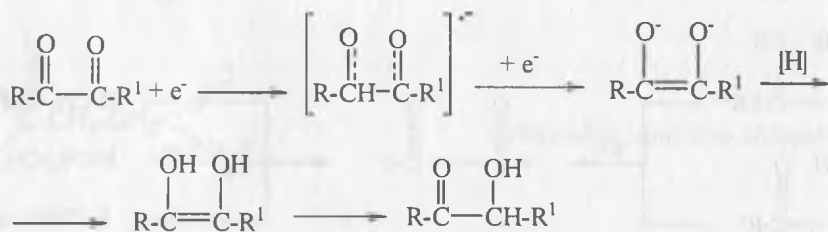
1,2-dikarbonil birikmalar sariq tusli suyuq yoki kristall moddalar bo'lib, xushbo'y hidga ega.

Yonma-yon turgan karbonil guruhlar bir-biriga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Buning natijasida karbonil guruhlardagi uglerod atomlarida effektiv (musbat) zaryad monokarbonil birikmalarga nisbatan ortadi.

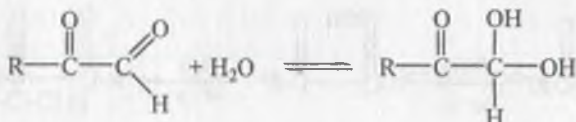
1,2-dikarbonil birikmalardagi karbonil guruhlar o'zaro π -elektronlar darajasida ta'sirlashadi. Shuning uchun quyi erkin MO monokarbonil birikmalardagiga nisbatan ancha «quyida» joylashadi. Bu yutilishning elektron spektrlarida ham ko'rinadi. Kam intensiv $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tish ko'rinadigan sohaga suriladi, shuning uchun birikmalar sariq rangga ega bo'ladi. Masalan, diatsetilning geptandagi eritmasi 430–450 nm ($\epsilon \sim 20\text{--}30$) sohada yutadi.

1,2-dikarbonil birikmalar oddiy karbonil birikmlarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Faqat reaksiyalar tezroq boradi. Monofunksional nukleofillar bilan reaksiyalar bosqichma-bosqich boradi. Avval bitta karbonil guruh, keyin ikkinchisi reaksiyaga kirishadi. Difunksional nukleofil reagentlar siklik birikmalar yoki polimerlar hosil qiladi. Bundan tashqari ba'zi qayta guruhlanish reaksiyalari ham kuzatiladi.

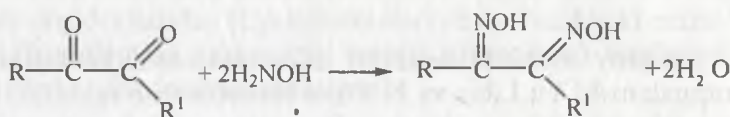
Kuchli elektronodonorlar ta'sirida (masalan, ishqoriy metallar) yoki elektroliz jarayonida (katodda) 1,2-dikarbonil birikmalarga elektron birikishi sodir bo'ladi. Bunday birikmalar EPR metodi bilan aniqlanishi mumkin bo'lgan ancha barqaror anion-radikal hosil qila oladi. Keyin qaytarilganda anion-radikaldan beqaror endiollar hosilasi – dianion-endiolyat-ion hosil bo'ladi:



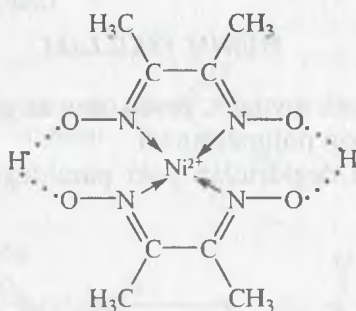
Faol 1,2-dikarbonil birikmalar, ayniqsa ketoaldegidlar va gliksal kuchsiz nukleofillar bilan ham oson reaksiyaga kirishadi. Masalan, suv oson birikib karbonil birikmaning gidrati hosil bo'ladi.



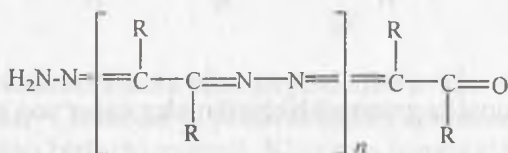
Ammiak, aminlar, gidrazin va gidroksilamin bilan reaksiya oson ketadi. Masalan, 1,2-dikarbonil birikmalar ammiak bilan aldegidlar ishtirokida reaksiyaga kirishib imidazol hosilasiga aylanadi, gidroksilamin ta'sirida dioksimlar hosil qiladi.



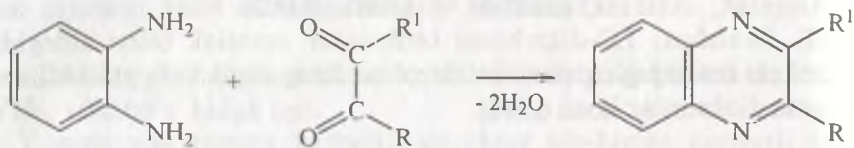
Dioksimlarning fazoviy tuzilishi turlicha bo'lishi mumkin. Dioksimlar metallarning ionlari bilan barqaror ichki komplekslar-xelatlar hosil qilish qobiliyatiga ega. Ushbu birikmalar ichida nikelning komplekslari muhim ahamiyatga ega bo'lib, qizil rangga ega. Dimetilglioksim Chugayev reaktivi deb nomlanadi va analitik kimyoda qo'llaniladi.



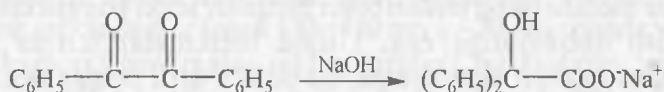
1,2-dikarbonil birikmalar gidrazin bilan reaksiyaga kirishganda polikondensatlanish mahsulotlari—poliazinlar hosil bo'ladi.



1,2-diketonlar *o*-diaminoarenlar bilan ta'sirlashib geterosiklik birikmalar—xinoksalinlarni hosil qiladi.



Ishqoriy muhitda benzilni difenilgidroksisirka kislotasiga qayta gruppalanishi Yu.Libix va N.Zinin tomonidan o'rganilib, benzil qayta gruppalanishi deb nomlangan. Bu qayta gruppalanish quyidagi tarzda amalga oshadi:

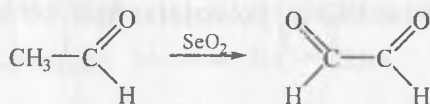
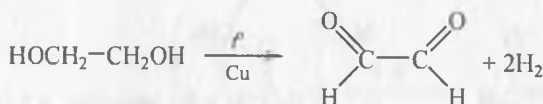


Benzil qayta gruppalanishi ko'proq aril o'rinbosarlar tutuvchi 1,2-diketonlarga xosdir.

MUHIM VAKILLARI

Gliksal — sariq tusli suyuqlik, suvda oson eriydi, 50,4 °C da qaynaydi. Eritmalarida asta-sekin polimerlanadi.

Gliksal glikolni degidridlab yoki paraldegidni katalitik oksidlab olinadi.



Gliksal sanoatda geterosiklik birikmalar va bo'yoq moddalar olishda ishlatiladi.

Diatsetil — sariq rangli suyuqlik, 88°C da qaynaydi. Diatsetil efir moylarida, sariyog'da, pishloqda uchraydi.

Diatsetil oziq-ovqat sanoatida ishlatiladi. Diatsetilning dioksimidimetilgliksim analitik kimyoda nikelni aniqlash uchun ishlatiladi.

1,3-DIKARBONIL BIRIKMALAR

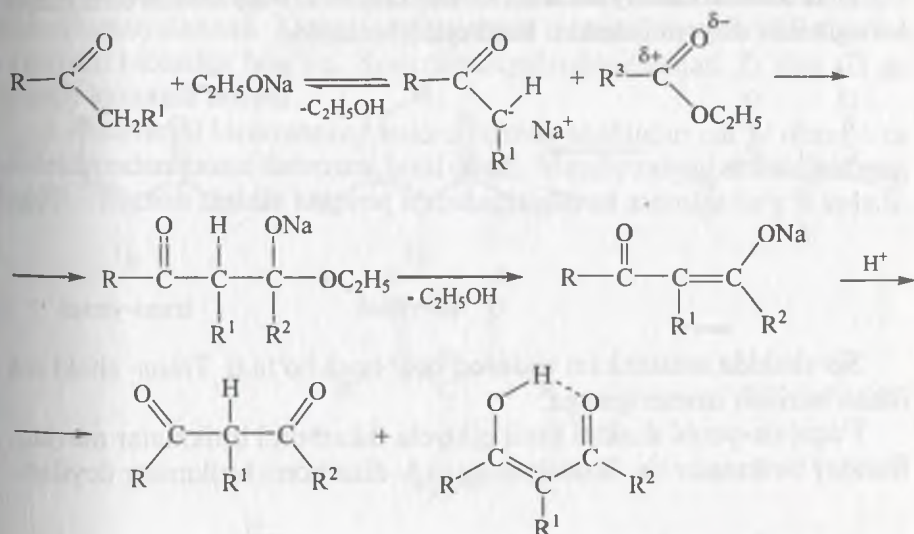
OLINISH USULLARI

1,3-dikarbonil birikmalar asosan ketonlarni atsillab olinadi. Atsillash uchun kislota angidridlaridan (Lyuis kislotalari ishtirokida) yoki murakkab efirlardan (alkogolyatlar yoki natriy metali ishtirokida) foydalaniladi (murakkab efir kondensatsiyasi reaksiyasi).



Ba'zan 1,3-diollarni yoki β -gidroksiketonlarni oksidlab ham olinadi.

Murakkab efir kondensatsiyasi. Alkogolyat yoki natriy metali ishtirokida keton va murakkab efirning o'zaro reaksiyasida keton anionining atsillanishi sodir bo'ladi. Birikish reaksiyasidan keyin spirt molekulasini ajralib chiqadi.



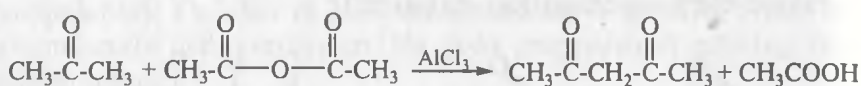
Reaksiya aralashma kislota bilan neytrallansa β -dikarbonil birikmaning tautomer shakllari — karbonil va yenol shakllari aralashmasi hosil bo'ladi.

Ushbu reaksiya birinchi marta L.Klyayzen tomonidan o'rganilganligi uchun *Klyayzen kondensatsiyasi* ham deyiladi. Natriy alkogolyat ishtirokida ikki molekula murakkab efirdan β -ketokarbon kislotalarning murakkab efirlarini hosil bo'lishi reaksiyasi ham kondensatlanish reaksiyalariga kiradi. Reaksiya mexanizmi 1936-yilda F.Arndt va B.Eystert

tomonidan o'rganilgan. Agar reaksiyada chumoli kislotasining murakkab efilari ishlatilsa β -oksoaldegidlar hosil bo'ladi.

Klyayzen kondensatsiyasi yordamida siklik β -diketonlarni olish ham mumkin.

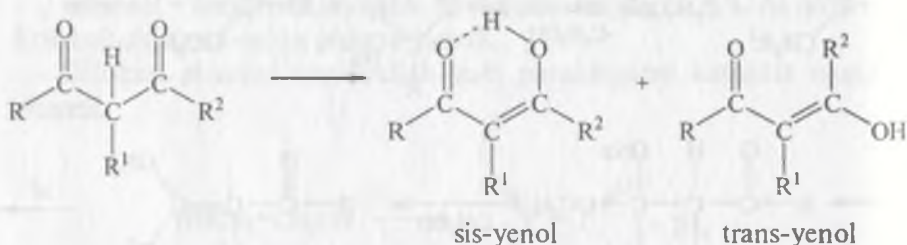
2. Ketonlarni Lyuis kislotalari ishtirokida atsillash. Ketonlarga karbon kislotalarning anhidridlari yoki galogenanidridlari ta'sir ettirilganda ham diketonlar hosil bo'ladi. Reaksiya Lyuis kislotalari ishtirokida boradi.



FIZIK XOSSALARI VA TUZILISHI

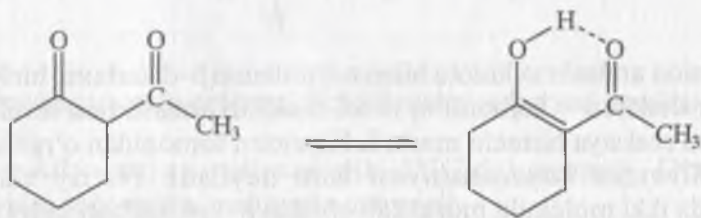
1,3-dikarbonil birikmalarning aksariyati xushbo'y hidli, rangsiz suyuqliklar yoki kristall moddalardir. Ushbu birikmalar eritmalarida tautomer sistema, ya'ni dikarbonil va yenol shakllarning muvozanatdagi aralashmasini hosil qiladi. Yenol shakl bitta yoki bir nechta bo'lishi mumkin. Yenol va anion har xil fazoviy tuzilishga ega bo'ladi.

1. Yenollarni fazoviy tuzilishi. Ochiq zanjirli 1,3-dikarbonil birikmalar kamida ikki xil yenol shaklni hosil qilishi mumkin.



Sis-shaklda mustahkam vodorod bog' hosil bo'ladi. Trans- shakl esa ikkita burilish izomeriga ega.

Faqat sis-yenol shaklni hosil qiluvchi dikarbonil birikmalar mavjud. Bunday birikmalar sis-fiksatsiyalangan β -dikarbonil birikmalar deyiladi.



2-atsetilsiklogeksanon

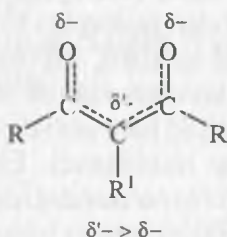
Ikkala karbonil guruhi halqada joylashgan siklik β -diketonlar faqat bitta trans-yenol shakl hosil qiladi. Bunday diketonlar trans-fiksatsiyalangan β -diketonlar deyiladi.



Sis-yenol ham, trans-yenol ham karbonil guruhning va $\text{C}=\text{C}$ bog'ining 4 ta π -elektrondan iborat bo'lgan, hamda kislorod atomining taqsimlanmagan elektronlaridan iborat qutblangan sistema hosil qiladi. Buning natijasida $\text{C}=\text{C}$ bog'dagi uglerod atomlaridan birida va karbonil kislorodida elektron zichligi ortadi, $\text{O}-\text{H}$ bog'ining qutblanishi kuchayadi. Sis-yenolda mustahkam vodorod bog'i hosil bo'ladi, trans-yenollar esa molekulalararo vodorod bog'lar hosil qiladi.

2. Anionlarning fazoviy tuzilishi. β -dikarbonil birikma qutblanganda har xil fazoviy shaklda mavjud bo'la oladigan anion hosil bo'ladi. Sis-anion metall ioni bilan barqarorlashadi. Metall ioni kislorod atomiga koordinatsiyalanadi. Koordinatsiyalanish darajasi metall tabiatiga va erituvchi tabiatiga bog'liq. Koordinatsiyalanish darajasi *Li* dan *Cs* ga tomon kamayib boradi.

β -dikarbonil birikmaning anioni fazoviy shaklidan qat'iy nazar 6 ta π -elektrondan iborat sistemani hosil qiladi. Manfiy zaryad delokallashgan bo'lib, elektron zichlik ko'proq o'rtadagi uglerod atomiga to'g'ri keladi.



KIMYOVIIY XOSSALARI

β -dikarbonil birikmalar reaksiya qobiliyati yuqori birikmalardir, ham nukleofil, ham elektrofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishadi.

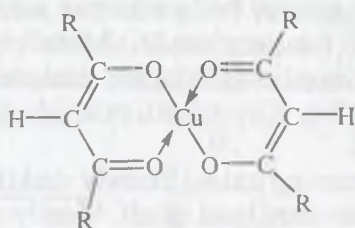
β -dikarbonil birikmalar kislota xossasiga ega. Odatda eritmalarda tautomer shakllar hosil bo'ladi. Dikarbonil shakl- $\text{C}-\text{H}$ kislota, yenol shakli esa $\text{O}-\text{H}$ kislota hisoblanadi. Ularning har biri alohida ionlanish konstantasiga ega.

Tautomer aralashmada kislotaliligi kamroq bo'lgan shaklning miqdori ko'proq bo'ladi. Masalan, atsetilatsetonda diketo - shakl ko'proq bo'ladi.

Erituvchi o'zgartirilganda tautomer shakllarning kislotaliligi ham o'zgaradi. C-H kislota va O-H kislotalarning kislotalilik konstantasi har xil darajada o'zgaradi. Shuning uchun erituvchi o'zgartirilganda tautomer shakllarning nisbati ham o'zgaradi.

β -dikarbonil birikmalarning kislotaliligiga va yenollanishiga birikmaning tuzilishi ham ta'sir ko'rsatadi. Trans-fiksatsiyalangan β -diketonlarning kislotaliligi yuqori. Olti a'zoli siklik birikmalar besh a'zoli siklik birikmalarga qaraganda ko'proq yenollanadi.

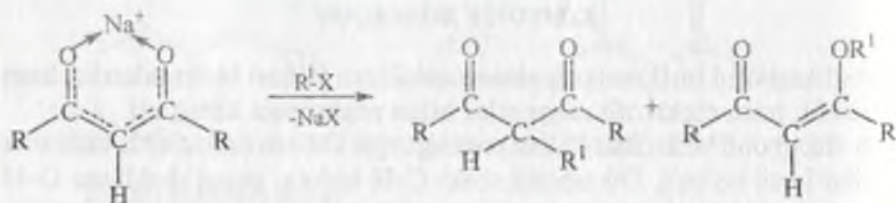
1. Tuzlar va komplekslar hosil bo'lishi. β -dikarbonil birikmalar sis-yenol shaklda tuz hosil qiladi. Tuzlarda metall ion i ikkala kislorod atomi bilan koordinatsiyalanadi. Ayniqsa og'ir metallar bilan kam dissotsiyalanadigan komplekslarni oson hosil qiladi. Metall ion i ichki kompleksda — xelatda birikadi. Xelatlar suvda erimaydi, lekin organik erituvchilarda eriydi. Xelatda metall ion i kislorod atomlariga nisbatan simmetrik joylashadi.

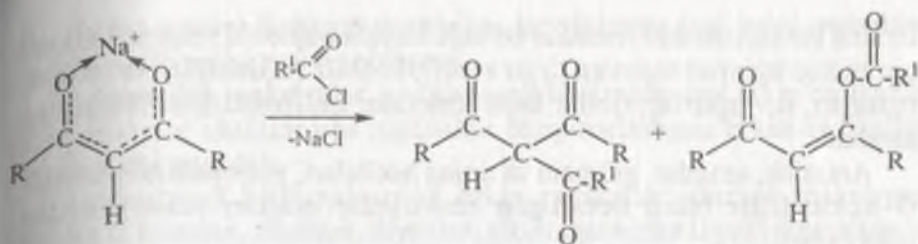


2. Elektrofil reagentlar bilan reaksiyalari. β -dikarbonil birikmalar ko'plab elektrofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishadi. Bunday reaksiyalar ichida alkilash, atsillash, galogenlash, sulfolash, nitrozolash, nitrolash, azobirikish, aldegidlar bilan kondensatlanish reaksiyalari ahamiyatlidir.

Yenol-shakl ham, anion-shakl ham ambident zarracha, ya'ni bir nechta reaksiyon markazli reagentlar hisoblanadi. Elektrofil zarracha kislorod atomlariga yoki karbonil guruhlar o'rtasidagi uglerod atomiga ta'sir etadi.

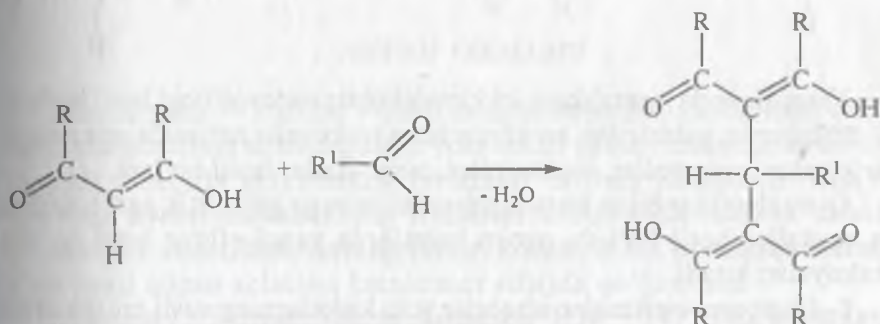
Alkilash, atsillash, karbonil birikmalar bilan kondensatlanish reaksiyalariga asosan anion-shakl kirishadi.





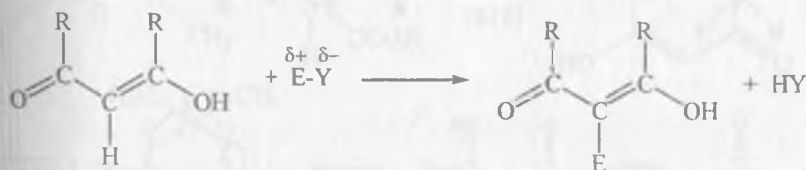
Reaksiya natijasida C- va O-alkil yoki C- va O-atsilhosilalar aralashmasi hosil bo'ladi. Sis-yenol birikmalar asosan C-almashingan birikmalar hosil qiladi.

Trans-fiksatsiyalangan β -diketonlarda reaksiya yo'nalishi birikmaning tuzilishiga bog'liq. Aldegidlar bilan boradigan reaksiyalarda odatda bis-mahsulotlar hosil bo'ladi.



Bunday turdagi reaksiyalar aldegidlarni aniqlashda va piridin hosilalarini olishda qo'llaniladi.

Elektrofil reagentlar bilan boradigan reaksiyalarni umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:



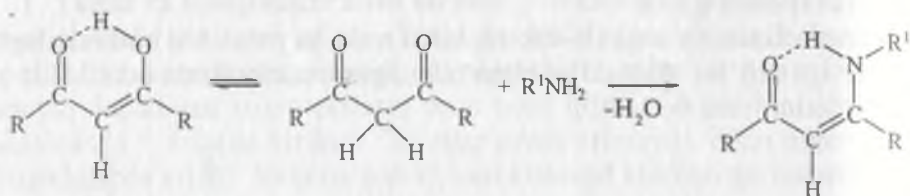
($E = \text{NO}, \text{NO}_2, \text{ArN}_2, \text{SO}_3\text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

3. Nukleofil reagentlar bilan reaksiyalari. β -dikarbonil birikmalar kuchli nukleofil reagentlar va asoslar bilan ta'sirlashib anionlar hosil qiladi. Aksariyat holatlarda anion dissotsiyalanmagan shakldagi holati bilan muvozanatda bo'ladi. Shuning uchun ko'pincha keyingi o'zgarish-

larning amalga oshishi mumkin bo'ladi. Bunda nukleofil reagent karbonil guruhdagi uglerod atomiga ta'sir etadi. Kuchsiz nukleofillar va asoslar, masalan, suv, spirtlar, tiollar faqat kislotalar ishtirokidagina reaksiyaga kirishadi.

Ammiak, aminlar, gidrazin va uning hosilari, gidrosilamin, hamda O-nukleofillar bilan boradigan reaksiyalar muhim reaksiyalardan hisoblanadi.

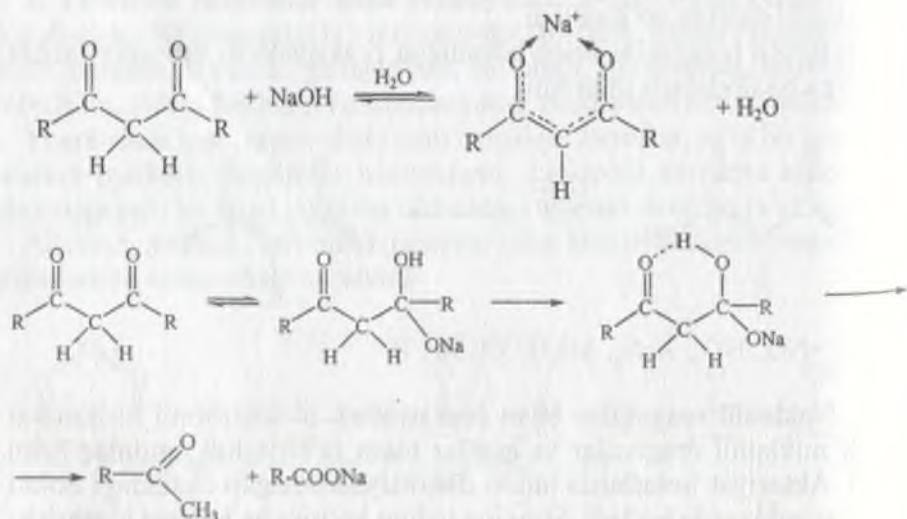
Ammiak va birlamchi aminlar bilan reaksiyalar natijasida β -amino-vinilkarbonil birikmalar – yenaminonlar hosil bo'ladi.



Yenaminonda mustahkam ichkimolekulyar vodorod bog' hosil bo'ladi. Gidrosilamin, gidrazinlar, amidinlar bilan reaksiyalar natijasida geterosiklik birikmalar – pirazollar, izoksazollar, pirimidinlar hosil bo'ladi.

O-nukleofillar bilan boradigan reaksiyalarga gidrolitik parchalanish va atsetallar hosil bo'lish, ayrim holatlarda yenol efirlar hosil bo'lish reaksiyalari kiradi.

β -dikarbonil birikmalar ishqorlar yoki kislotlarning suvli eritmalarida qizdirilganda C-C bog'idan ketonga va karbon kislotaga parchalanadi:



Ushbu reaksiya β -dikarbonil birikmalar olishning aksi, ya'ni retroaldol parchalanish reaksiyasi hisoblanadi.

4. Gomolitik reaksiyalar. β -dikarbonil birikmalar faol erkin radikallar yoki anionlar oksidlanishi natijasida barqarorlashgan erkin radikallar hosil qilishi mumkin.

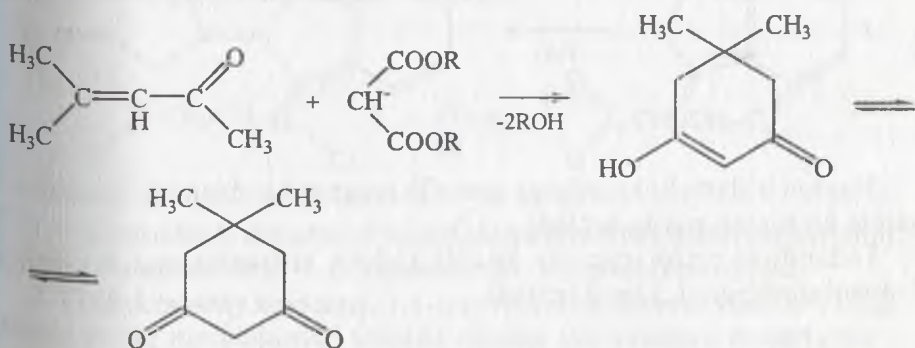
β -dikarbonil birikmalarning erkin radikallari darhol reaksiyaga kirishadi, masalan, alkenlar, diyenlar, alkinlarga birikadi yoki dimerlanadi.



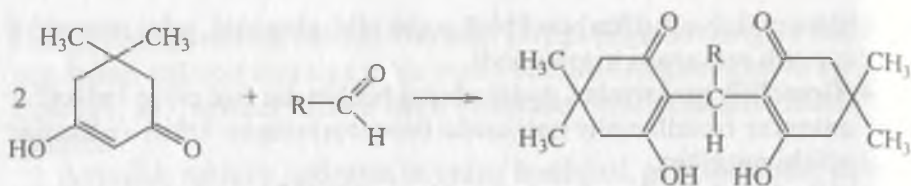
MUHIM VAKILLARI

Atsetilatseton — xushbo'y hidli rangsiz suyuqlik, suvda kam eriydi. Sanoatda atsetonni sirka angidridi yoki atsetil xlorid bilan atsillab olinadi. Organik sintezda geterosiklik birikmlar olishda ishlatiladi. Analitik kimyoda ayrim metallarning ionlarini aniqlashda reagent sifatida qo'llaniladi. Atsetilatsetonning temir, kobalt, nikel va boshqa metallar bilan hosil qilgan xelatlar katalizator sifatida qo'llaniladi.

Dimedon (5,5-dimetilsiklogeksandion-1,3) — 147°C da suyuqlanadigan kristall modda. Natriy etkisid ishtirokida mezitilen oksidi va malon efiridan olinadi.

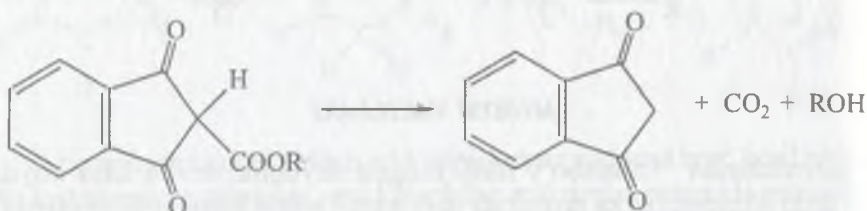


Dimedon aldegidlar bilan kondensatsiya mahsulotlari aniq suyuqlanish temperaturasiga ega bo'lgan kristall moddalar hosil qilganligi uchun aldegidlarni identifikatsiya qilishda ishlatiladi.

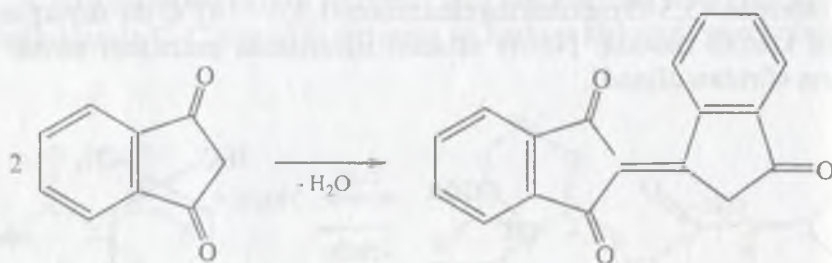


Siklogeksandion-1,3 larning ayrim hosilalari biologik faollikka ega bo'lib, qishloq xo'jaligida begona o'tlarga va zararkunanda hasharotlarga qarshi ishlatishga tavsiya etilgan.

Indandion-1,3 rangsiz yoki sarg'ish tusli kristall modda, suvda kam eriydi. Kristall holatda diketo-shaklda mavjud bo'ladi, 2-alkoksikarbonil-indandion-1,3 ni dekarboksillab olinadi.

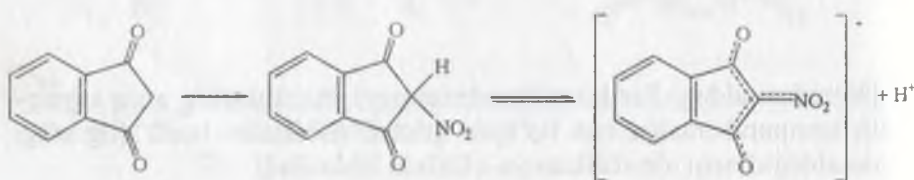


Indandionning reaksiya qobiliyati yuqori. Uning anioni kuchli C-nukleofil xossasiga ega. Indandion o'z-o'zidan kondensatlanib *bindonga* aylanadi.

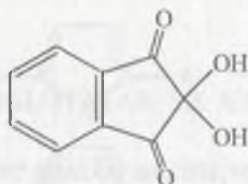


Bindon birlamchi aminlarga spetsifik reagent hisoblanadi. Qizdirilganda ko'k rang paydo bo'ladi.

Indandion nitrolanganda kuchli kislota xossasiga ega bo'lgan 2-nitroindandion-1,3 hosil bo'ladi.



Ningidrin yoki 2,2-digidroksiindandion-1,3 α -aminokislotalar bilan ta'sirlashib ko'k rang hosil qiladi. Shuning uchun α -aminokislotalarni aniqlashda ishlatiladi.



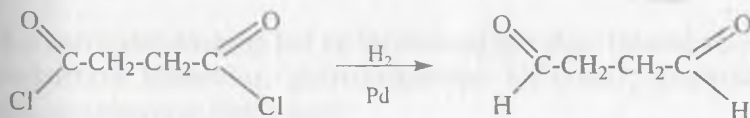
Ningidrin birlamchi aminobirikmalar bilan ham rangli birikmalar hosil qiladi.

2-Arilindandion-1,3 lar va ularning hosilalari, masalan, 2-fenilindandion-1,3 (*fenilin*) va 2-fenil-2-gidroksiindandion-1,3 (*omefin*) tibbiyotda qonni ivishini oldini oluvchi moddalar — antikoagulyantlar sifatida ishlatiladi. 2-atsilindandion-1,3 lar, masalan, 2-difenilatsetilindandion-1,3 kuchli antikoagulyant ta'sirga ega. Ushbu birikmalar zararli kemiruvchilarga qarshi vosita sifatida qo'llaniladi (*rodentitsidlar*).

1,4-DIKARBONIL BIRIKMALAR

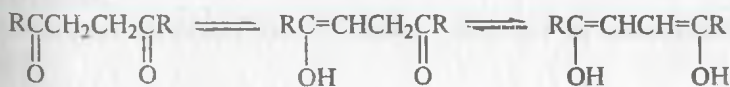
1. OLINISH USULLARI

1,4-dikarbonil birikmalar amalda 1,4-diollardan olinishi mumkin. Lekin, 1,4-diollar kamyob moddalar hisoblanadi. Shuning uchun maxsus metodlar ishlab chiqilgan. Masalan, qahrabo aldegidid qahrabo kislotasining dixlorangidrididan olinishi mumkin:

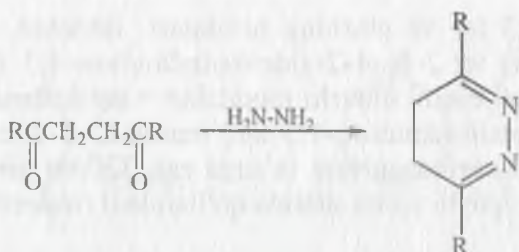
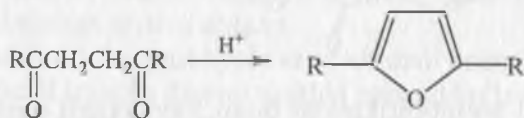
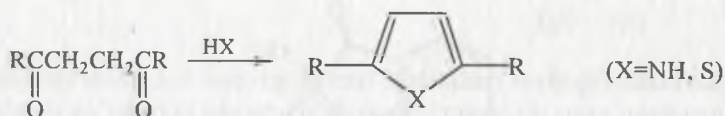


1,4-diketonlar β -dikarbonil birikmalarni dimerlab, yoki β -dikarbonil birikmalarning tuzlarini α -galogenketonlar bilan alkillab olinadi.

2. Fizik-kimyoviy xossalari. 1,4-dikarbonil birikmalar xushbo'y hidli rangsiz suyuq moddalardir. Odatda qisman yenollangan holatda bo'ladi.



1,4-dikarbonil birikmalar karbonil birikmalarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Nukleofil reagentlar bilan ta'sirlashib geterosiklik birikmalarni hosil qiladi.



10-BOB. KARBON KISLOTALAR VA ULARNING HOSILALARI

Uglevodorodlardagi bir yoki bir nechta vodorod atomlarini karboksil guruhga almashinishi natijasida hosil bo'lgan birikmalar karbon kislotalar deb ataladi. Ular karbon kislotalar molekulasida — COOH karboksil guruh deb ataluvchi atomlar guruhi tutadigan organik birikmalardir.

Karboksil guruh eng oksidlangan xarakteristik (funksional) guruh hisoblanadi. Buni alkan-spirt-aldegid-kislota qatorida kuzatish mumkin.

Karbon kislotalar uglevodorod qoldig'ining tabiati va karboksil guruhlar soniga ko'ra tasniflanadi. Karbon kislotalarga ularning almashingan hosilalari — boshqa funksional guruhlar tutuvchi, hamda karboksil guruh bo'yicha hosilalari ham kiradi. Ularni quyidagi guruhlarga ajratish mumkin:

1) Monokarbon kislotalar (to'yingan, to'yinmagan, arenkarbon kislotalar).

2) Dikarbon va polikarbon kislotalar (to'yingan, to'yinmagan, arendikarbon va polikarbon kislotalar).

3) Karbon kislotalarning funksional hosilalari (atsilgalogenidlar, anhidridlar, murakkab efirlar, amidlar, iminoefirlar, amidinlar, tio- va ditiokislotalar, peroksikarbon kislotalar, nitrillar, izosianidlar);

4) Karbon kislotalarning har xil funksional guruhlar tutuvchi hosilalari (galogenkarbon kislotalar, gidroksikarbon kislotalar, aminokarbon kislotalar, oksokarbon kislotalar);

5) Karbonat kislotasining shartli ravishda karbon kislotalar hosilalariga kiritilgan hosilalari.

10.1. MONOKARBON KISLOTALAR

Monokarbon kislotalar odatda uglevodorod qoldig'ining tabiatiga ko'ra sinflanadi:

A) to'yingan monokarbon kislotalar (alkanlar va sikloalkanlarning hosilalari);

B) to'yinmagan monokarbon kislotalar (alkenlar, alkinlar, alkadiyenlar va boshqa to'yinmagan uglevodorodlarning hosilalari);

D) arenmonokarbon kislotalar.

Karbon kislotalarning nomi uglevodorod nomidan keltirib chiqariladi, uglevodorod nomiga *kislota* so'zi qo'shiladi. Masalan, metan kislotasi, etan kislotasi va h.k. Uglerod atomlarini raqamlash karboksil guruhdagi uglerod atomidan boshlanadi. Agar bunday nomlash noqulay bo'lsa karboksil guruh tutuvchi uglevodorod o'rinbosar sifatida nomlanib, unga *karbon kislota* iborasi qo'shiladi. Birinchi yoki eng kichik raqam karboksil guruh tutgan uglerod atomiga qo'yiladi.

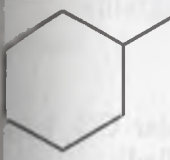
Ko'plab karbon kislotalarni tarixiy nomlar bilan nomlash qulayroq.

Karboksil guruhdan OH-guruh ajratib olinsa *atsil* guruh hosil bo'ladi. Atsil guruhlarning nomi tegishli karbon kislotalarning nomlaridan, ko'proq tarixiy nomlaridan keltirib chiqariladi. Masalan, formil-, atsetil-, propionil, butiril-, izobutiril, valeril-, stearoil, benzoil, fenilatsetil va h.k. $-CH_2COOH$ guruh *karboksimetil* guruh deb yuritiladi.

18-jadval

Ayrim to'yingan monokarbon kislotalarning nomlanishi

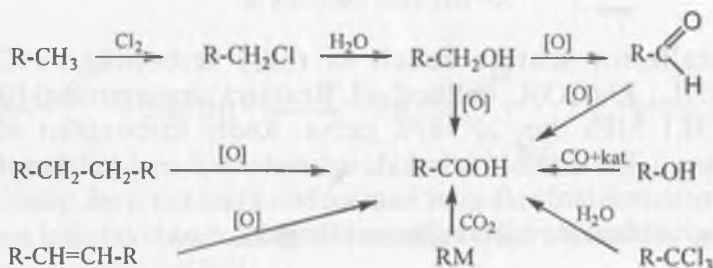
Formula	Nomlash		
	Trivial	<i>Kislota</i> nomi bilan	<i>Karbon kislota</i> nomi bilan
HCOOH	Chumoli kislotasi	Metan kislotasi	
CH ₃ COOH	Sirka kislotasi	Etan kislotasi	Metan karbon kislotasi (qo'llanilmaydi)
CH ₃ CH ₂ COOH	Propion kislotasi	Propan kislotasi	
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	Moy kislotasi	Butan kislotasi	

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	Izomoy kislotalari	2-metilpropan kislotalari	
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$	Pival kislotalari	2,2-dimetilpropan kislotalari	2-metil-propan karbon-2 kislotalari
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Valerian kislotalari	Pentan kislotalari	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Kapron kislotalari	Geksan kislotalari	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	Enant kislotalari	Geptan kislotalari	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	Palmitin kislotalari	Geksadekan kislotalari	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Stearin kislotalari	Oktadekan kislotalari	
			Siklogeksan karbon kislotalari

10.2. TO'YINGAN MONOKARBON KISLOTALAR

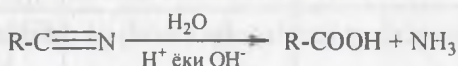
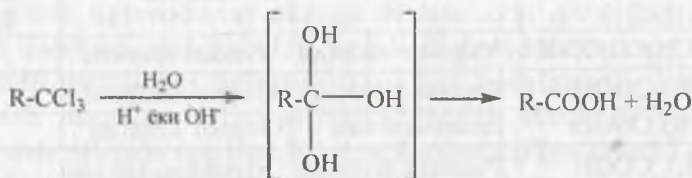
OLINISH USULLARI

Monokarbon kislotalar organik birikmalarni oksidlash, galogenli hosilalarni gidroliz qilish yo'li bilan, hamda metallorganik birikmalar asosida olinadi. Spirtlarni, efirlarni, galogenuglevodorodlarni karbonillash reaksiyasi muhim sanoat metodi hisoblanadi. Bundan tashqari bir qator spetsifik metodlar ham mavjud. Ayrim monokarbon kislotalar tabiiy manbalardan ham olinadi.



1. Oksidlash reaksiyalari. Ko'plab organik birikmalar oksidlanganda karbon kislotalar hosil bo'ladi. Oksidlovchi sifatida katalizatorlar (Co, Mn tuzlari) ishtirokida havo kislorodi, noorganik (H_2O_2 , CrO_3 , KMnO_4 , MnO_2 , HNO_3 , NO_2) va organik oksidlovchilar (peroksikislotalar, gidroperoksdlar) ishlatiladi.

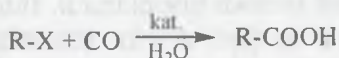
2. Gidroliz reaksiyalari. Trixlormetil va nitril guruh tutuvchi birikmalar, ba'zan murakkab efirlar va amidlar gidroliz qilinganda karbon kislotalar hosil bo'ladi:



3. Metallorganik sintez. Faol metallorganik birikmalar CO_2 bilan reaksiyaga kirishib karbon kislotalarning tuzlarini hosil qiladi:

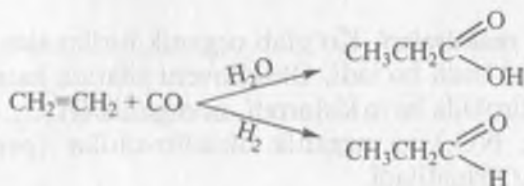


4. Karbonillash reaksiyalari. Uglerod (II) oksidi maxsus katalizatorlar ishtirokida yuqori temperaturada va bosim ostida spirtlar, galogenuglevodorodlar, oddiy va murakkab efirlar bilan ta'sirlashib karbon kislotalar hosil qiladi:



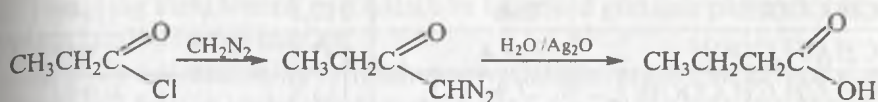
Katalizator sifatida kobalt va rodiiy karbonillari HCo(CO)_4 , $\text{Rh(CO)}_3\text{L}$, $\text{Rh(CO)}_2\text{L}_2$ qo'llaniladi. Reaksiya temperaturasi $100-200^\circ\text{C}$, bosim 0,1 MPa dan 20 MPa gacha. Rodiiy karbonillari effektivroq hisoblanadi. Katalizator ishtirokida uglerod oksidi molekulari alkillanadi.

Ayni sharoitlarda alkenlar ham karbon kislotalar hosil qiladi. Alkenlar vodorod ishtirokida karbonillansa aldegidlar hosil bo'ladi:



Karbonillash reaksiyalari ayrim karbon kislotalar olishning sanoat usullari hisoblanadi.

Karbon kislotalar galogenangidridlarga diazometan ta'sir ettirib ham olinadi. Bunda uglerod zanjiri bittaga uzayadi:

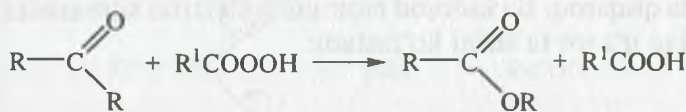


Mazkur reaksiya *Arndt-Eystert reaksiyasi* deb yuritiladi.

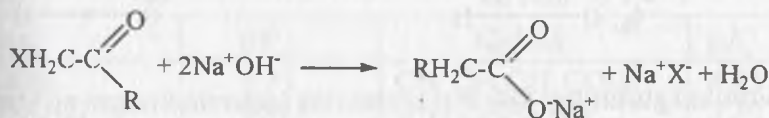
Ketenlarga suv birikishi natijasida ham karbon kislotalar hosil bo'ladi:



Ketonlar peroksikislotalar ta'sirida o'ziga xos oksidlanishga uchraydi. Bunda murakkab efir va karbon kislota hosil bo'ladi (Bayer-Villiger reaksiyasi):



Favorskiy qayta guruhlanishi natijasida kuchli asoslar ta'sirida α -galogenketonlardan karbon kislotalarning tuzlari hosil bo'ladi:



Karbon kislotalar murakkab efirlar, angidridlar va amidlar gidrolizi natijasida ham hosil bo'ladi.

FIZIK XOSSALARI

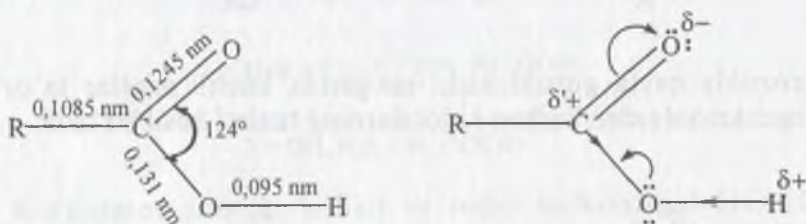
To'yingan monokarbon kislotalar o'ziga xos o'tkir hidli rangsiz suyuq yoki kristall moddalardir.

Ayrim to'yingan monokarbon kislotalarning fizik konstantalari

Birikma	T. s., °C	T. q., °C	d_4^{20}
HCOOH	8,4	100,7	1,22
CH ₃ COOH	16,6	118,1	1,049
CH ₃ CH ₂ COOH	-22,4	141,1	0,992
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	-7,9	163,5	0,959
CH ₃ CH(CH ₃)COOH	-47	154,4	0,949
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	-34,5	187	0,942
CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ COOH	-37,6	176,7	0,937 (15°C)
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	64	271 (13,3 kPa)	0,853 (62°C)
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	69,4	291 (13,3 kPa)	0,847 (69°C)

Yuqori karbon kislotalar (C₁₅-C₁₈) kuchsiz stearin hidiga ega.

To'yingan monokarbon kislotalar ancha yuqori qaynash temperaturalariga ega. Elektronografik tadqiqotlar natijalariga ko'ra karbon kislotalarning molekularida karbonil va gidroksil guruhlar mavjud. C=O bog'i ketonlardagiga qaraganda uzunroq, C-O bog'i esa spirtlardagiga qaraganda qisqaroq. Bu kislorod atomining elektron sistemasini karbonil guruh bilan o'zaro ta'sirini ko'rsatadi:

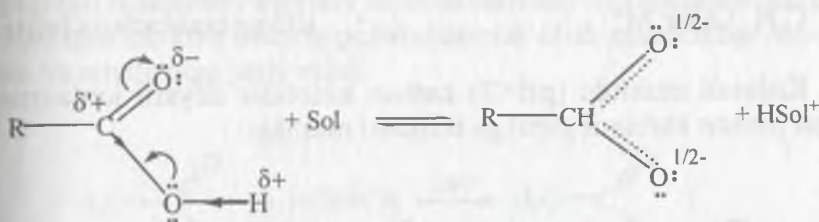


Gidroksil guruhdagi kislorod atomining taqsimlanmagan elektronlari karbonil guruhning π -elektronlari bilan ta'sirlashadi, shuning uchun elektronodonor ta'sirni (+M) namoyon qiladi. Natijada O-H bog'ining qutbliligi ortadi, uglerod atomidagi musbat zaryad karbonil birikmalarga qaraganda biroz kamayadi. Bir vaqtning o'zida kislorod atomlarining elektronoakseptor effekti namoyon bo'ladi.

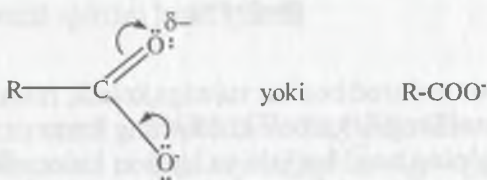
Shunday qilib, karboksil guruhda kuchli qutblangan musbat zaryadlangan vodorod atomi va uglerod atomi mavjud bo'lib, ular elektrofil markazlar hisoblanadi. Kislorod atomlari esa nukleofil markazlar hisoblanadi.

Monokarbon kislotalar ko'p tomonlama reaksiya qobiliyatiga ega. Bu asosan karboksil guruh bo'yicha boradigan reaksiyalarda ko'rinadi. Bundan tashqari α -uglerod atomi bo'yicha boradigan reaksiyalar ham ma'lum. Bog'larni termik parchalash va karboksil guruhni parchalashning boshqa usullari ham mavjud.

Karbon kislotalarning eritmalar solvatlangan proton va karboksilat-anion hosil bo'lishi bilan ionlanadi.



Karboksilat-ion simmetrik tuzilgan. Odatda u quyidagicha tasvirlanadi:



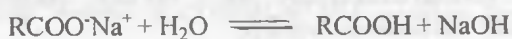
20-jadval

Ayrim karbon kislotalarning ionlanish konstantasi pK_a (H_2O , $25^\circ C$)

Kislota	pK_a	Kislota	pK_a
HCOOH	3,75	$CH_3CH_2CH_2COOH$	4,82
CH_3COOH	4,76	$(CH_3)_3CCOOH$	5,03
CH_3CH_2COOH	4,87	C_6H_5COOH	4,90

Monokarbon kislotalar ichida eng kuchlisi chumoli kislota hisoblanadi. Alkil guruhlarning ortishi bilan alkil guruhlarning elektronodonor ta'siri natijasida kislotalilik kamayadi.

Karbon kislotalarning tuzlari suvli eritmalarda qisman gidrolizlanadi:



$$\text{HCOO}^- \text{M}^+$$
$$\text{CH}_3\text{COO}^- \text{M}^+$$
$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- \text{M}^+$$
$$\text{CH}_2^3\text{CH}_2^2\text{CH}_2\text{COO}^-\text{M}^+$$
$$\text{CH}_2^3\text{CH}^2(\text{CH}_2^2)\text{COO}^- \text{M}^+$$
$$\text{CH}_2^3\text{CH}_2^3\text{CH}_2^3\text{CH}_2^3\text{COO}^-\text{M}^+$$
$$(\text{CH}_2)_1\overset{3}{\text{C}}\overset{2}{\text{C}}\overset{2}{\text{O}}\overset{2}{\text{O}}^-\text{M}^+$$
$$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COO}^- \text{M}^+$$

siklogeksankarboksilatlar

$$\text{R}-\overset{\delta+}{\text{C}}\begin{array}{l} \nearrow \ddot{\text{O}}: \\ \searrow \ddot{\text{O}}-\text{H} \end{array} + \text{H}^+\text{X}^- \rightleftharpoons \text{R}-\overset{\delta+}{\text{C}}\begin{array}{l} \nearrow \ddot{\text{O}}: \cdots \text{H}^+\text{X}^- \\ \searrow \ddot{\text{O}}-\text{H} \end{array} \rightleftharpoons \text{R}-\overset{\delta+}{\text{C}}\begin{array}{l} \nearrow \text{O}^+-\text{H} \\ \searrow \ddot{\text{O}}-\text{H} \end{array}$$

($\delta_+ < \delta'_+ + \delta''_+$)

Vodorod bog'ning hosil bo'lishi va karbon kislotaning protonlanishi natijasida karbonil guruhdagi uglerod atomida musbat zaryadning hisssasi ortadi. Protonlangan holatda ikkala kislorod atomi deyarli bir xil bo'lib qoladi.

Karbon kislotalarning asosiligi ketonlarning asosililigiga yaqin keladi, lekin oddiy efirlarning asosiligidan ancha kam.

Misol uchun 1 M li sulfat kislota eritmasida protonlangan karbon kislotalarning miqdori 0,001 % dan ortmaydi. 70 % li sulfat kislota eritmasida esa protonlangan karbon kislota miqdori 50 % ga yetadi.

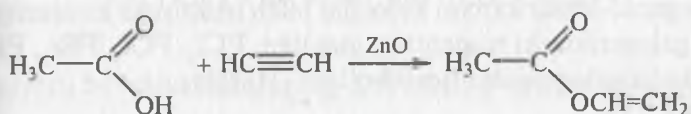
Protonlangan karbon kislotaning miqdori kam bo'lishiga qaramasdan reaksiya muhitida ozgina miqdorda kuchli kislotaning bo'lishi karbon kislotalarning reaksiya qobiliyatiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi.

Kuchli asoslar karbon kislotalar bilan ta'sirlashib tuzlar hosil qiladi. Kuchsiz asos hisoblanadigan nukleofillar karbonil guruhga birikishi mumkin, oxir-oqibatda karbon kislotaning hosilasi chiqadi, ya'ni nukleofil reagentning *atsillanishi* sodir bo'ladi. Aksariyat holatlarda reaksiya kislotalar ishtirokida boradi.

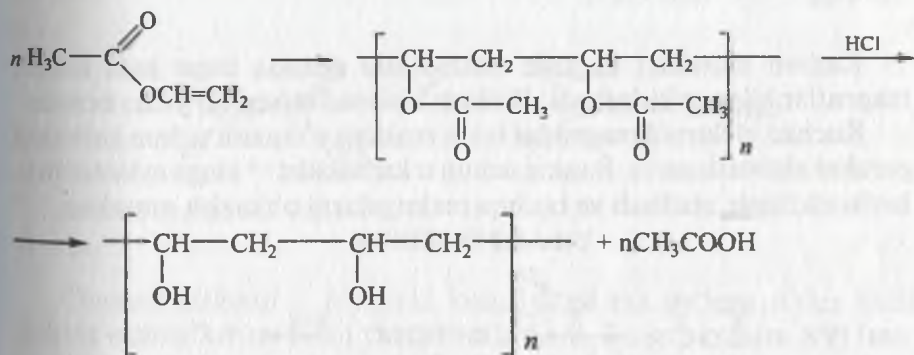
Kompleks gidridlar karbon kislotalar bilan ta'sirlashganda vodorod ajralib chiqadi va karbon kislotalarning tuzi hosil bo'ladi. Reagent mo'l miqdorda olinganda yuqori temperaturada karbon kislotalar birlamchi spirtlarga qaytariladi:



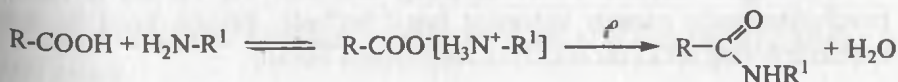
Sirka kislotalarning asetilen bilan o'zaro ta'siri natijasida vinilatsetat hosil bo'lish reaksiyasi Favorskiy va Shostakovskiy tomonidan o'rganilib, hosil bo'lgan birikma asosida polivinilatsetat olish mumkinligi asoslab berildi va amaliyotga joriy etildi.



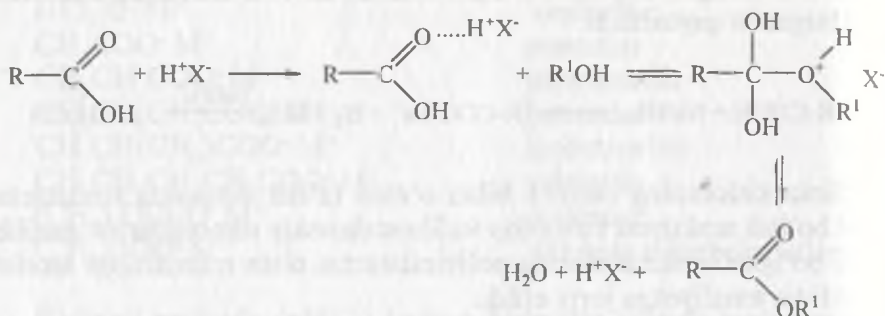
Vinilatsetat polimerlanib molekulyar massasi 100000 u.b. bo'lgan polimer hosil qiladi. Ushbu polivinilatsetat kislota yoki ishqorlar ta'sirida parchalanib polivinil spirtini hosil qiladi.



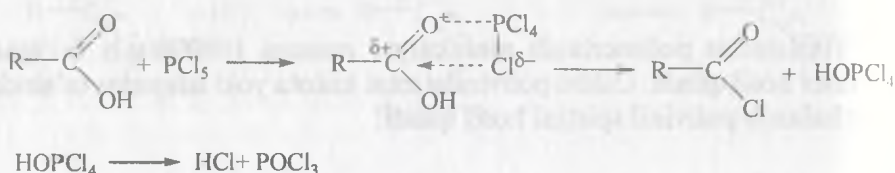
Polivinil spirti sintetik iplar, laklar va yelimlar olishda keng ishlatiladi. Ammiak, aminlar, gidrazin va boshqa N-nukleofillar karbon kislotalar bilan ta'sirlashganda ammoniy tuzlari hosil qiladi. Faqat yuqori temperaturalarda kislota amidlari hosil bo'ladi:



Spirtlar kabi neytral O-nukleofillar karbon kislotalar bilan kislotalar ishtirokida ta'sirlashib murakkab efirlar hosil qiladi.

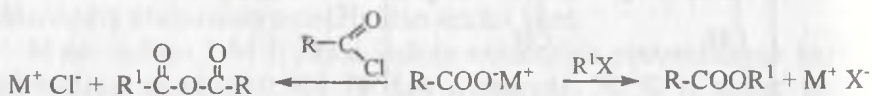


Galogenid-ionlar karbon kislotalar bilan reaksiyaga kirishmaydi. Faqat maxsus galogenlovchi reagentlar, masalan, PCl_3 , PCl_5 , PBr_3 , PI_3 , SOCl_2 , ta'sirida atsilgalogenidlar hosil bo'ladi. Masalan,



Karbon kislotalar kuchsiz nukleofillar sifatida faqat juda kuchli reagentlar bilan ta'sirlashadi. Birikish kislorod atomi bo'yicha boradi.

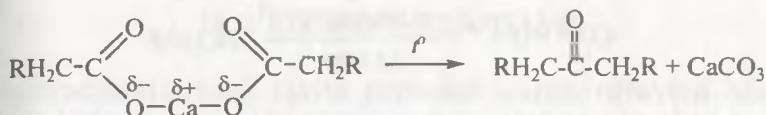
Kuchsiz elektrofil reagentlar bilan reaksiya o'tkazish uchun karboksil guruhni aktivlash zarur. Buning uchun u karboksilat — ionga aylantiriladi, keyin alkilash, atsilash va boshqa reaksiyalarni o'tkazish mumkin:



Karbon kislotalar molekulasining α -uglerod atomidagi vodorod atomlari faol bo'lib, almashinish reaksiyasiga kirisha oladi.

Karbon kislotalarning tuzlari, ayniqsa ishqor bilan 300°C va undan yuqori temperaturada qizdirilganda uglevodorod va karbonat angidrid hosil bo'ladi, ya'ni dekarboksillanish reaksiyasi ketadi.

To'yingan karbon kislotalarning Ca, Ba, Th va Ce li tuzlari parchalanganda asosan ketonlar hosil bo'ladi. Bunda hosil bo'lgan karbanionning ichki molekulyar atsilanishi boradi.



Karboksilat-ion elektrokimyoviy yoki kimyoviy oksidlanganda ham dekarboksillanish sodir bo'ladi. Karboksil radikal karboksilat-iondan ko'ra osonroq dekarboksillanadi.

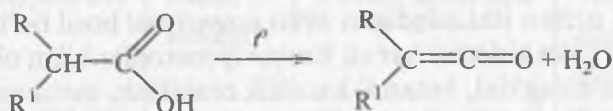
Karbon kislotalarning kumushli yoki simobli tuzlari brom yoki iod ta'sirida ham dekarboksillanadi. Ushbu reaksiya Xunsdikker tomonidan taklif etilganligi uchun Xunsdikker reaksiyasi deb ataladi.



Reaksiyani bevosita kislotalarning o'zi bilan o'tkazish ham mumkin.



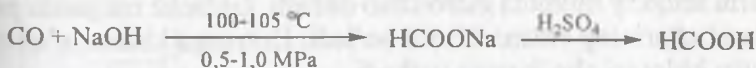
Karbon kislotalar 700-800°C da termik parchalansa ketenlar hosil bo'ladi.



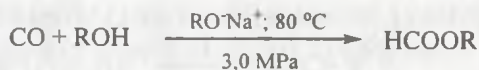
MUHIM VAKILLARI

Chumoli kislotasi — o'yuvchi xususiyatga ega bo'lgan o'tkir hidli, rangsiz suyuqlik. Suv bilan yaxshi aralashadi. Birinchi marta XVII asrda qizil chumolilardan suv bug'i bilan haydab olingan. Tabiatda ayrim hasharotlarning bezlarida va chayono't tarkibida uchraydi.

Sanoatda chumoli kislotasi o'yuvchi natriy va is gazini bosim ostida qizdirib olinadi.



Is gazi va spirtlar alkoksidlari ishtirokida chumoli kislotasining efirlarini hosil qiladi.



Chumoli kislotasi boshqa karbon kislotalardan farqli ravishda bir tomondan aldegid guruhi tutadi. Natijada chumoli kislotasi qaytaruvchi xossasini namoyon qiladi, oksidlovchilar ta'sirida karbonat kislotasiga aylanib suv va karbonat angidridga parchalanadi.



Chumoli kislotasi konsentrlangan sulfat kislota ta'sirida is gazi va suvga parchalanadi. Ushbu reaksiya karbon kislotalar ichida faqat chumoli kislotasiga xosdir.

Chumoli kislotasi formamid, dimetilformamid, oksalat kislotasi va boshqa moddalar olish uchun ishlatiladi.

Sirka kislotasi — o'tkir hidli va nordon ta'mli rangsiz suyuqlik, suv bilan har qanday nisbatda aralashadi. Suvsiz sirka kislotasi 16°C da qotib muz kabi kristallar hosil qilganligi uchun «muz» sirka kislotasi deyiladi. Konsentrlangan sirka kislotasi tarkibida 2-3 % suv bo'ladi, 13°C dan past temperaturada qotadi.

Sirka kislotasi qadimdan ma'lum. Uning suyultirilgan suvli eritmalari meva sharbatlari, masalan, uzum sharbatini bijg'ishidan hosil bo'ladi. Suvli eritmalari haydalganda taxminan 80 % li kislota eritmasi, ya'ni oziq-ovqat uchun ishlatiladigan *sirka essensiyasi* hosil bo'ladi.

Sintetik sirka kislotasi har xil kimyoviy metodlar bilan olinadi. Misol uchun sirka aldegidni, butanni katalitik oksidlash, metil spirtiga is gazi biriktirish shular jumlasidandir.

Sirka kislotasi erituvchi sifatida va sirka kislotasining hosilalarini olishda xomashyo sifatida ishlatiladi. Sirka kislotasining tuzlari to'qimachilik sanoatida matolarni bo'yashda ishlatiladi.

Moy kislotasi — o'tkir hidli, rangsiz suyuqlik. Tabiatda murakkab efir holida yog'lar tarkibida uchraydi. Moy kislotasi butanol-1 ni oksidlab yoki propanol-1 ni karbonillab olinadi. Organik sintezda xushbo'y moddalar olish uchun ishlatiladi.

Palmitin kislotasi — kuchsiz stearin hidli, rangsiz kristall modda, suvda erimaydi. Tabiatda yog'lar tarkibida uchraydi. Palmitin kislotasi yog'larni ishqoriy muhitda gidrolizlab olinadi. Gidroliz natijasida palmitin kislotasi tuzlarining eritmasi hosil bo'ladi. Eritmaga kislota ta'sir ettirilsa palmitin kislotasi cho'kmaga tushadi.

Palmitin kislotasi va uning hosilalari sirt-aktiv moddalar sifatida ishlatiladi. Uning natriy tuzi sovun deyiladi.

10.3. DIKARBON KISLOTALAR

Uglevodorodlarning ikkita karboksil guruh tutuvchi hosilalari dikarbon kislotalar deyiladi. Dikarbon kislotalar monokarbon kislotalar kabi nomlanadi.

Dikarbon kislotalar ham monokarbon kislotalar kabi to'yingan yoki to'yinganmagan, bir asosli, ikki asosli va ko'p asosli bo'lishi mumkin.

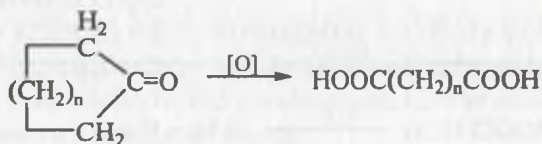
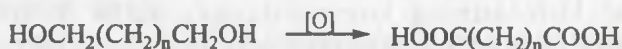
TO'YINGAN DIKARBON KISLOTALAR

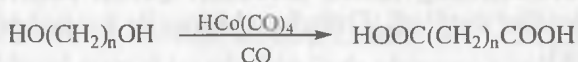
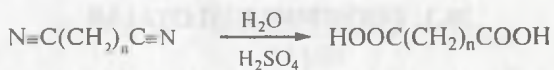
21-jadval

Ayrim dikarbon kislotalarning nomlanishi

Formula	Nomlash		
	Trivial	Kislota nomi bilan	Karbon kislota nomi bilan
HOCCOOH	Oksalat kislotasi	Etan dikislotasi	
HOOCCH ₂ COOH	Malon kislotasi	Propan dikislotasi	Metan dikarbon kislotasi
HOOC(CH ₂) ₂ COOH	Qahrabo kislotasi	Butan dikislotasi	Etan-1,2 dikarbon kislotasi
HOOC(CH ₂) ₃ COOH	Glutar kislotasi	Pentan dikislotasi	Propan-1,3 dikarbon kislotasi
HOOC(CH ₂) ₄ COOH	Adipin kislotasi	Geksan dikislotasi	Butan-1,4 dikarbon kislotasi

To'yingan dikarbon kislotalar monokarbon kislotalarni olinishida qo'llaniladigan metodlar yordamida olinishi mumkin. Masalan, diollarni, dikarbonil va siklik karbonil birikmalarni oksidlash, dinitrillarni gidroliz qilish, diollarni karbonillash va b.





22-jadval

Ayrim dikarbon kislotalarning ionlanish konstantasi
 pK_a (H_2O , 25°C)

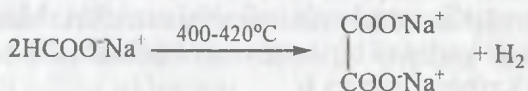
Kislota	$\text{pK}_{a,1}$	$\text{pK}_{a,2}$	$\text{pK}_{a,2} - \text{pK}_{a,1}$
Oksalat	1,27	4,27	3,0
Malon	2,86	5,70	2,84
Qahrabo	4,21	5,64	1,43
Glutar	4,34	5,27	0,93
Adipin	4,41	5,28	0,87

Dikarbon kislotalar ikki asosli kislotalar sifatida ikkita ionlanish konstantasiga ega. Ularning kislota xossalari karboksil guruhlarning o'zaro ta'siri natijasida monokarbon kislotalarning kislota xossaligidan ancha yuqori.

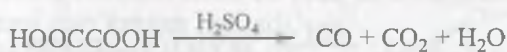
MUHIM VAKILLARI

Oksalat kislotalari — 189°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, suvdan 101°C da suyuqlanadigan digidrat shaklida kristallanadi. Suvda va spirtida yaxshi eriydi.

Tuz shaklida tabiatda uchraydi. Natriy formiatni 400°C da qizdirilsa natriy oksalat hosil bo'ladi.



Oksalat kislotalarining konsentrlangan sulfat kislota ta'sirida parchalanishi va oksidlanishi uning o'ziga xos xususiyatidir.

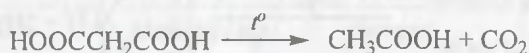


Oksalat kislotasi matolarni bo'yashda va analitik reagent sifatida ishlatiladi.

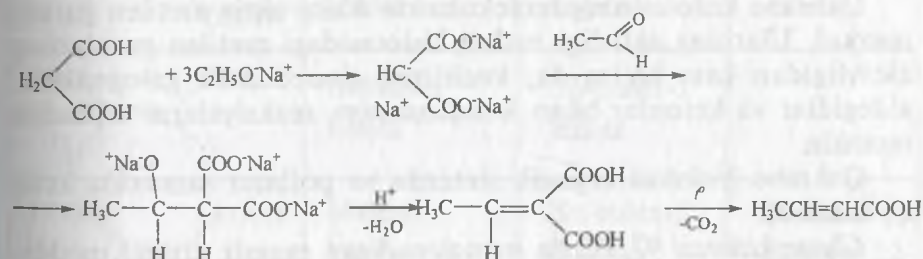
Malon kislotasi — 134°C da parchalanish bilan suyuqlanadigan rangsiz kristall modda. Suvda eriydi. Xlorsirka kislotasidan olinadi.



Malon kislotasi 133–135°C dan yuqori temperaturada qizdirilsa yoki kislotalar ishtirokida suvli eritmalarda qaynatilsa oson dekarboksillanadi.



Malon kislotasi molekulasida aktiv metilen guruhiga ega. Asoslar ishtirokida ana shu metilen guruhi hisobiga malon kislotasi oz miqdorda trianion hosil qiladi. Shuning uchun malon kislotasi aldegidlar va ketonlar bilan aldol kondensatsiyasi kabi reaksiyaga kirishishi mumkin.



Ushbu reaksiya to'yinmagan karbon kislotalarni olish uchun qo'llaniladi, 1896-yilda E. Knevenagel tomonidan ochildi.

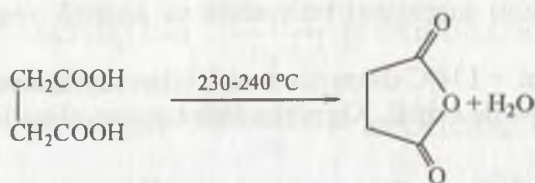
Malon kislotasi P₂O₅ bilan qizdirilsa uglerodning o'ziga xos birikmasi — C₃O₂ hosil bo'ladi.

Malon kislotasi organik sintezda aminokarbon kislotalari, dorivor moddalar olish uchun ishlatiladi. Malon kislotasining dietil efiri uning muhim birikmalaridandir.

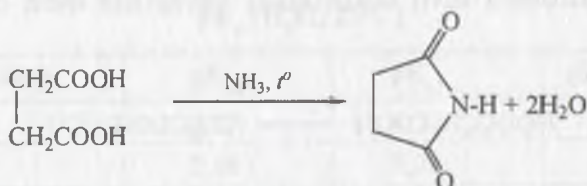
Qahrabo kislotasi — 183°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, suvda va spirtlarda eriydi.

Qahrabo kislotasi tabiiy mahsulotlar tarkibida uchraydi. Sanoatda malein kislotasini gidridlab va etilenglikolni karbonillab olinadi.

Qahrabo kislotasi karboksil guruhning barcha reaksiyalariga kirishadi, siklik birikmalarni oson hosil qiladi.



Qahrabo kislotali angidridi
suksinangidrid



Qahrabo kislotali imidi
suksinimid

Qahrabo kislotalining molekulasida ikkita aktiv metilen guruhi mavjud. Ularning aktivligi malon kislotalidagi metilen guruhining aktivligidan kam bo'lsa-da, kuchliroq sharoitlarda galogenlash, aldegidlar va ketonlar bilan kondensatsiya reaksiyalarni o'tkazish mumkin.

Qahrabo kislotali organik sintezda va polimer sanoatida keng qo'llaniladi.

Glutar kislotali $97,5^\circ\text{C}$ da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, suvda va spirtlarda eriydi.

Tabiiy mahsulotlarda, masalan, lavlagi sharbatida uchraydi. Sintetik glutar kislotali siklopentanonni nitrat kislotali bilan oksidlab olinadi.

Glutar kislotali ayrim aminokarbon kislotalarini olish uchun ishlatiladi.

Adipin kislotali — 149°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, suvda yomon, spirtlarda yaxshi eriydi.

Sanoatda siklogeksanol yoki siklogeksanonni suyultirilgan nitrat kislotali bilan oksidlab, tetragidrofuran yoki butandiol-1,4 ni karbonillab, adipin kislotali dinitrilini gidrolizlab olinadi.

Adipin kislotali sintetik tola—*naylon* ishlab chiqarishda xomashyo hisoblanadi. Shuningdek organik sintezda ishlatiladi.

10.4. TO'YINMAGAN KARBON KISLOTALAR

To'yinmagan karbon kislotalar deb molekulasida bitta yoki bir nechta karali bog' tutuvchi karbon kislotalarga aytiladi. Ular ham to'yingan kislotalar kabi sinflanadi va nomlanadi.

23-jadval

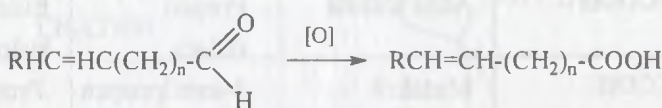
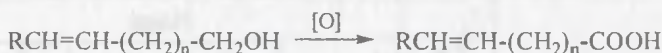
Ayrim to'inmagan karbon kisotalarning nomlanishi

Kislota	Nomi		
	Trivial	Sistematik	Ratsional
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	Akril kislota	Propen kislota	Etilenkarbon kislotalasi
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COOH}$	Metakril kislota	2-metilpropen kislota	Propen-2- -karbon kislota
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{H} \\ \quad \backslash \quad / \\ \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \quad \text{COOH} \end{array}$	Kroton kislota	<i>Trans</i> -buten-2 kislota	
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{COOH} \\ \quad \backslash \quad / \\ \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	Izokroton kislota	<i>Sis</i> -buten-2 kislota	
$\begin{array}{c} \text{HOOC} \quad \quad \text{COOH} \\ \quad \backslash \quad / \\ \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	Malein kislota	<i>Sis</i> -buten-2 dikislota	<i>Sis</i> -etilen- dikarbon-1,2- kislota
$\begin{array}{c} \text{HOOC} \quad \quad \text{H} \\ \quad \backslash \quad / \\ \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \quad \text{COOH} \end{array}$	Fumar kislotalasi	<i>Trans</i> -buten-2 dikislota	<i>Trans</i> -etilen- dikarbon-1,2- kislota
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	Itakon kislota		Propen-2- dikarbon-1,2- kislota

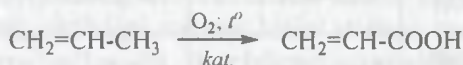
OLINISH USULLARI

To'yinmagan monokarbon kislotalar olishda to'yingan monokarbon kislotalar olish metodlaridan foydalanish mumkin. Bundan tashqari spetsifik metodlari ham mavjud.

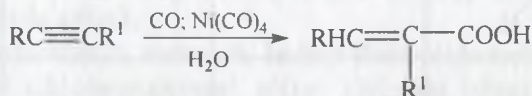
To'yinmagan spirtlar yoki aldegidlar yumshoq sharoitlarda oksidlangan ta'gishli kislotalar hosil bo'ladi.



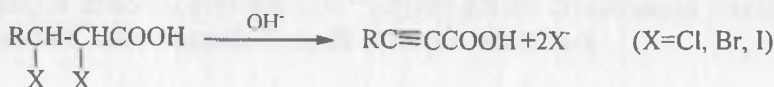
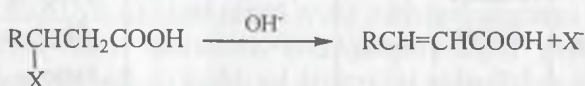
Ba'zan alkenlarni maxsus katalizatorlar ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlash mumkin:

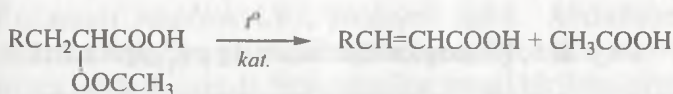


Alkinlar metallarning karbonillari ishtirokida is gazisi bilan oson ta'sirlashadi va α, β -to'yinmagan monokarbon kislotalar hosil qiladi (V. Reppe).

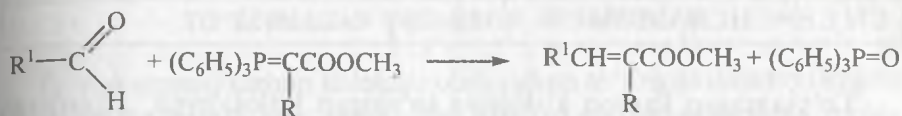


Galogenkarbon kislotalar, oksikarbon kislotalar va ularning murakkab efirlari to'yinmagan karbon kislotalarga aylantirilishi mumkin. Bunday yo'l bilan asosan α, β -to'yinmagan monokarbon kislotalar olinadi.





Alkoksifosforanlar aldegidlar bilan oson reaksiyaga kirishib to'yinmagan monokarbon kislotalarning murakkab efirlarini hosil qiladi:



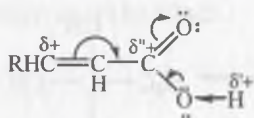
Ushbu yo'l bilan tabiiy to'yinmagan karbon kislotalar olinadi.

To'yinmagan karbon kislotalar malon kislotasining aldegidlar bilan kondensatsiyasi natijasida ham hosil bo'ladi (Knevenagel reaksiyasi, 1896-y.).

FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI

To'yinmagan karbon kislotalar rangsiz suyuqliklar yoki oson suyuqlanadigan kristall moddalardir. Eng sodda vakillari suvda eriydi va o'tkir hidga ega.

α,β -to'yinmagan kislotalarning molekulasida bog'langan qo'shbog'lar sistemasi mavjud. Buning natijasida qo'shbog'ning qutblanishi sodir bo'ladi:



Agar karrali bog' karboksil guruhdan uzoqroqda bo'lsa bog'langan sistema hosil bo'lmaydi.

α,β -to'yinmagan monokarbon kislotalari, ayniqsa uchbog' tutuvchi kislotalar to'yinmagan kislotalarga nisbatan kuchli kislotalar hisoblanadi. Bu bog'langan sistemaning mavjudligi va α -uglerod atomining gibrirlanish holatining o'zgarishi bilan bog'liq.

Ayrim to'yinmagan kislotalarning pK_a qiymatlari

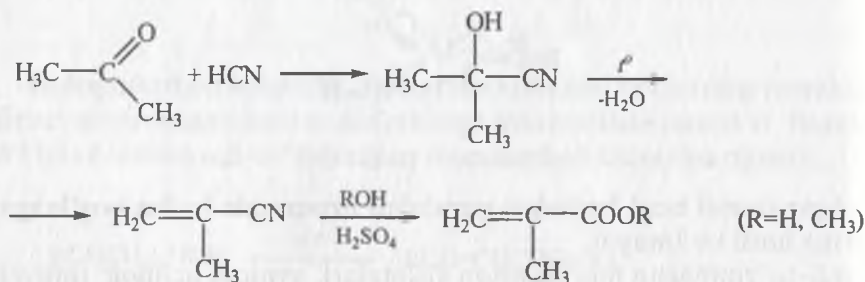
Kislota	$pK_a(H_2O)$
CH_3CH_2COOH	4,87
$CH_2=CHCOOH$	4,26
$HC\equiv CCOOH$	1,84
$CH_3C\equiv CCOOH$	2,6
$CH_3CH=CHCH_2COOH$	4,51

To'yinmagan karbon kislotalar to'yingan kislotalarga, alkenlarga (alkinlarga) xos bo'lgan barcha reaksiyalarga, masalan, polimerlanish reaksiyalariga kirishadi. Ayniqsa α, β -to'yinmagan kislotalar oson polimerlanadi. Bu RCH_2CH^*COOH radikalning elektronni karboksil guruhda delokallanishi natijasida barqarorlashuvi bilan bog'liq.

MUHIM VAKILLARI

Akril kislota — o'tkir hidli rangsiz suyuqlik, $141^\circ C$ da qaynaydi, suvda yaxshi eriydi. Atsetilen va $Ni(CO)_4$ dan yoki propenni katalitik oksidlab olinadi. Akril kislota oson polimerlanadi, shuning uchun polimer materiallar olishda keng qo'llaniladi. Ayniqsa uning efirlari, amidi va nitrili sanoatda muhim ahamiyatga ega.

Metakril kislota (α -metilakril kislota) — rangsiz suyuqlik, $160,5^\circ C$ da qaynaydi. Ushbu kislota va uning efirlari atseton va vodorod sianiddan olinadi:

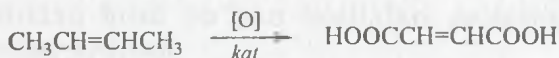


Polimerlar sanoatida metakril kislotasining metil efiri (metil-metakrilat) qo'llaniladi.

O'zbek olimlari Asqarov I.R., Jo'rayev A.M., Abdullayev R.N. moskvalik olimlar Sergeyev V.A., Polyakova A.M. bilan hamkorlikda metakril kislota efirlari asosida ferrosenning yangi birikmalarini sintez qilib, jigar, buyrak, taloq kabi kesilganda oson qon yo'qotuvchi a'zolari jarrohlik jarayonlarida foydalanish uchun 40–45 soniyada yelimlash orqali tikmasdan jarrohlikni amalga oshirish imkonini beruvchi Siakrin AP-1 va Siakrin-AndMos yelimlarini ixtiro qilib, amaliyotga joriy etishdi.

TO'YINMAGAN DIKARBON KISLOTALAR

To'yinmagan dikarbon kislotalar olish uchun to'yingan dikarbon kislota molekulasida karrali bog' hosil qilish yoki to'yinmagan birikma molekulasida karboksil guruhlarining hosil bo'lish usullaridan foydalaniladi.



Ba'zi to'yinmagan dikarbon kislotalar tabiiy moddalar tarkibida uchraydi.

To'yinmagan dikarbon kislotalar to'yingan analoglariga qaraganda kuchliroq kislotalardir. Chunki ikkita karboksil guruhning o'zaro ta'siri π -bog'lar sistemasida kuchliroq o'tkaziladi.

25-jadval

Ayrim to'yinmagan dikarbon kislotalarning pK_a qiymatlari

Kislota	$pK_{a,1}$	$pK_{a,2}$	$pK_{a,2} - pK_{a,1}$
Malein	1,92	6,23	4,31
Fumar	3,02	4,32	1,30
Itakon	3,82	5,66	1,82
Atsetilendikarbon	1,73	4,40	2,67

MUHIM VAKILLARI

Malein kislotali — rangsiz kristall modda, 131°C da suyuqlanadi, suvda va spirtida eriydi.

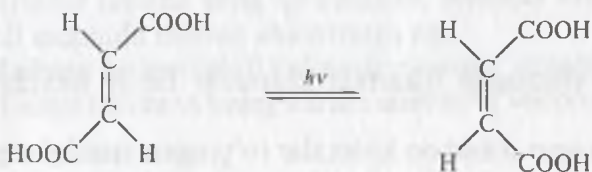
Malein kislotali benzol, butenlar va furfurol bug'larini katalitik oksidlash mahsuloti — malein angidridining suvda erishi natijasida hosil bo'ladi va toza holatda ajratib olinadi. Malein kislotali qizdirilganda bir molekula suv ajralib chiqib malein angidridi hosil bo'ladi. Shunday qilib malein kislotali sanoat miqyosida malein angidridi ishlab chiqarishda oraliq mahsulot hisoblanadi.

Malein angidridi sanoat miqyosida qahrabo, olma va vino kislotalari ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Malein kislotalining xlorid kislota tutuvchi suvli eritmalari qizdirilganda fumar kislotali hosil bo'ladi.

Fumar kislotali — rangsiz kristall modda, kavsharlangan ampulada 287°C da suyuqlanadi, odatdagi sharoitda suyuqlanmasdan haydaladi, suvda qiyin eriydi.

Tabiatda fumar kislotali ko'plab o'simliklarda, ayniqsa qo'ziqorinlarda uchraydi. Fumar yoki malein kislotalining eritmalari UB-nurlar bilan yoritilsa ikkala kislotalaning muvozanat aralashmasi hosil bo'ladi, ya'ni fotokimyoviy izomerlanish sodir bo'ladi.



Itakon kislotali — rangsiz kristall modda, 167°C da suyuqlanadi, suvda eriydi. Limon kislotalini qizdirish natijasida hosil bo'ladi. Sanoatda glyukozani *Aspergillus terreus* mog'or zamburug'i ishtirokida fermentativ parchalash usuli bilan olinadi. Itakon kislotali sintetik smolalar, tolalar va sirt-faol moddalar olish uchun ishlatiladi.

11-BOB. KARBON KISLOTALARNING FUNKSIONAL HOSILALARI

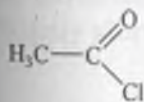
Karbon kislotalarning funksional hosilalari karboksil guruhdagi —OH ni boshqa atomlar va atomlar guruhiga almashinishidan hosil bo'ladi. Bunday birikmalarga asosan quyidagilar kiradi:

- Galogenangidridlar yoki atsilgalogenidlar;
- anhidridlar;
- murakkab efirlar, laktonlar;
- amidlar, imidlar va laktamlar;
- gidrazidlar va azidlar;
- nitrillar va izonitrillar.

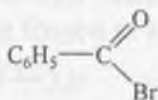
11.1. GALOGENANGIDRIDLAR

Karbon kislotalarning karboksil guruhidagi —OH ning galogen atomiga almashinishidan hosil bo'lgan hosilalari *galogenangidridlar* yoki *atsilgalogenidlar* deyiladi.

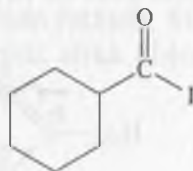
Galogenangidridlarni nomlash uchun tegishli kislota qoldig'i nomiga galogenid, masalan, florid yoki xlorid so'zi qo'shiladi. Masalan,



atsetilxlorid



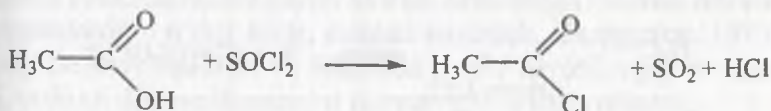
benzoilbromid



siklogeksankarboniylodid

OLINISH USULLARI

Karbon kislotalar va ularning tuzlariga oltingugurt, fosfor xloridlari, bromidlari yoki fosgen ta'sir ettirilsa tegishli galogenangidridlar hosil bo'ladi.



Yodidlar olish uchun atsilxloridlardagi xlor yodga almashtiriladi. Shunday yoʻl bilan atsilftoridlar ham olinadi. Perftorkarbon kislotalarning ftoridlari kislotalarni elektrokimyoviy ftorlash yoʻli bilan olinadi.

Formilxlorid is gazi va vodorod xloridga parchalanadi, formilftorid nisbatan barqarorroq.

FIZIK XOSSALARI VA TUZILISHI

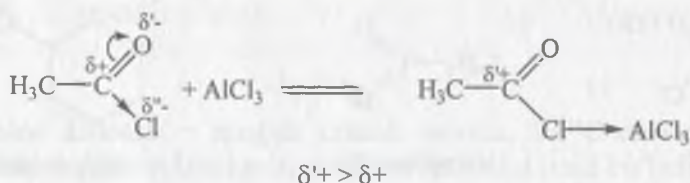
Atsilgalogenidlar oʻtkir hidli, rangsiz suyuqliklar yoki kristall moddalardir, oson uchuvchan atsilgalogenidlar havoda tutab turadi. Eng sodda atsilftoridlar gazsimon moddalardir. Suvda kam eriydi, lekin tez reaksiyaga kirishadi.

Atsilgalogenidlar kuchli qutblangan birikmalardir. Bunga sabab galogen atomining elektronoakseptor taʼsiridir. Atsilgalogenidlar kuchli elektrofil xossalarini namoyon qiladi.

KIMYOVII XOSSALARI

1. Nukleofil oʻrin olish reaksiyalari. Atsilgalogenidlar har xil nukleofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirishadi. Atsilgalogenidlar organik birikma molekulasiga atsil guruh kiritish uchun ishlatiladi, yaʼni *atsillovchi reagentlar* hisoblanadi.

Kuchsiz nukleofillar, masalan, arenlar bilan reaksiyaga kirishishi uchun atsilgalogenid Lyuis kislotalari bilan aktivlanishi zarur. Atsilgalogenid Lyuis kislotasi bilan taʼsirlashganda donor-akseptor tipidagi kompleks birikma hosil boʻlib, uglerod atomida musbat zaryadning hissasi ortadi.

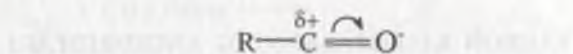


Koordinatsion bogʻ metall atomi va kislorod atomi oʻrtasida ham hosil boʻladi. Ayrim holatlarda *atsiliy ioni* RCO^+ hosil boʻlishi ham mumkin.



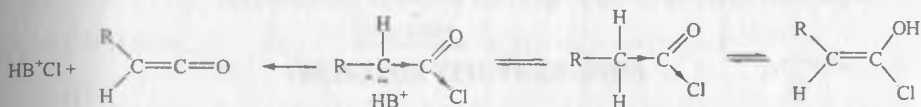
Atsiliy ionining mavjudligi kristall holatda $[\text{CH}_3\text{CO}]^+\text{SbF}_6^-$ tuzining olinishi bilan tasdiqlangan.

Atsiliy ionida uglerod atomi sp-gibridlangan holatda bo'ladi, shuning uchun uning struktura formulasi qutblangan uchbog' bilan yozilishi kerak:



Lyuis kislotalari ishtirokida atsillash reaksiyasi aromatik ketonlar olishda qo'llaniladi.

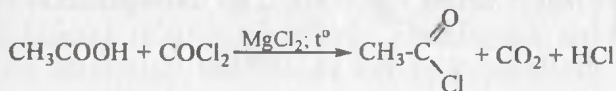
2. α -vodorod atomi ishtirokidagi reaksiyalar. Agar atsilgalogenidlar molekulasida α -vodorod atomi mavjud bo'lsa yenollanish va galogenvodorodlarni ajralishi kuzatiladi. Reaksiya natijasida ketenlar hosil bo'ladi.



Atsilgalogenidlarni qutblanishi (ionlanishi) kuchli asoslar, masalan, uchlamchi aminlar ta'sirida sodir bo'ladi.

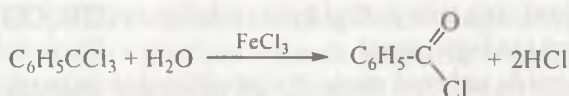
ASOSIY VAKILLARI

Atsetilxlorid — o'tkir hidli, rangsiz suyuqlik, havoda tutaydi, 51,8°C da qaynaydi. Natriy atsetatga sulfurilxlorid yoki muz sirka kislotaga magniy xlorid ishtirokida fosgen ta'sir ettirib olinadi.



Organik sintezda atsetil guruh kiritish (atsetillash) uchun ishlatiladi.

Benzoilxlorid — o'tkir hidli, rangsiz suyuqlik, lakrimator, 197°C da qaynaydi. Benzoy kislotasi va fosgenden yoki benzaldegid va xlordan olinadi, yoki trixlorometilbenzolni qisman gidrolizlab olinadi.



Organik sintezda benzoil guruh kiritish (benzoillash) uchun ishlatiladi.

11.2. KARBON KISLOTALARNING ANGIDRIDLARI

Angidridlar karbon kislotalarni termik yoki kuchli suv tortuvchi moddalar, masalan, fosfat angidrid, triflorsirka kislotasining angidridi, karbodiimidlar ta'sirida angidridlash yo'li bilan olinadi. Qizdirilganda siklik angidridlar osonroq hosil bo'ladi.

Atsetilgalogenidlarning karbon kislotalarning tuzlari bilan yoki karbon kislotalarning ketenlar bilan reaksiyasi natijasida ham angidridlar hosil bo'ladi.

Chumoli kislotasining angidridi beqaror birikmadir.

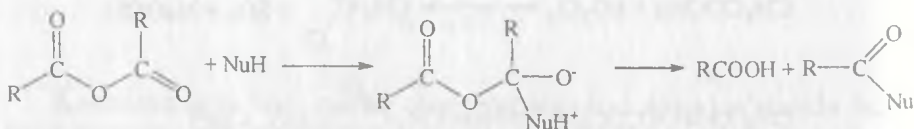
FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI

Karbon kislotalarning angidridlari rangsiz suyuq yoki kristall moddalardir. Dastlabki vakillari o'tkir hidga ega, suvda kam eriydi, asta-sekin gidrolizlanadi.

Angidridlar molekulasidagi bog'lar kuchli qutblangan. Qutblanish atsilgalogenidlarga qaraganda kamroq. Karbon kislotalarga nisbatan angidridlar kuchliroq elektrofil xossalarga ega, chunki ikkita atsil guruhga bitta kislorod atomi to'g'ri keladi.

1. Karbon kislotalarning angidridlari har xil nukleofil reagentlar bilan oson ta'sirlashadi.

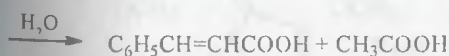
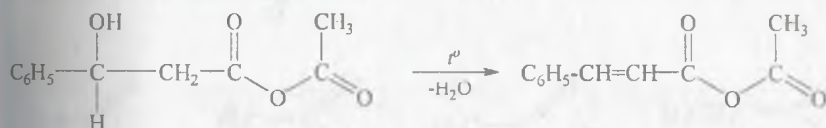
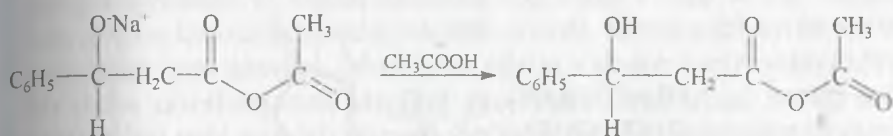
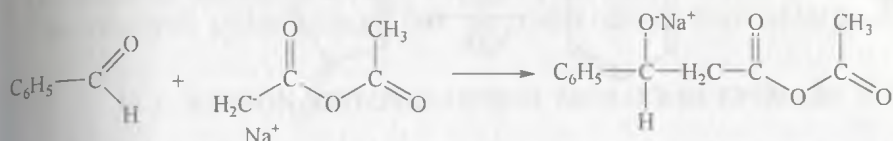
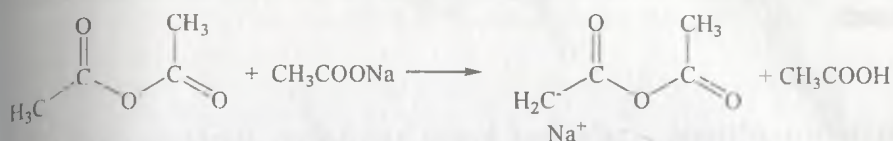
Siklik angidridlarning nukleofil reagentlar bilan reaksiyasi natijasida dikarbon kislotalarning bir almashingan hosilalari chiqadi.



Karbon kislotalarning angidridlari atsilgalogenidlar kabi atsillovchi reagentlar bo'lib, Lyuis kislotalari bilan aktivlanadi.

2. Karbon kislotalarning angidridlari molekulasida α -holatdagi uglerod-vodorod bog'i qutblangan. Asoslar (karbon kislotalarning tuzlari, uchlamchi aminlar) ishtirokida aromatik aldegidlar bilan kondensatsiya

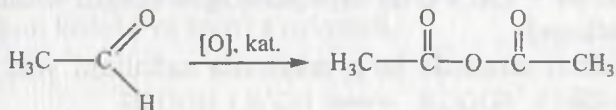
reaksiyasiga kirishadi va to'yinmagan aromatik karbon kislotalar hosil qiladi (Perkin reaksiyasi). Reaksiya mexanizmi aldol kondensatsiyasiga o'xshaydi.



MUHIM VAKILLARI

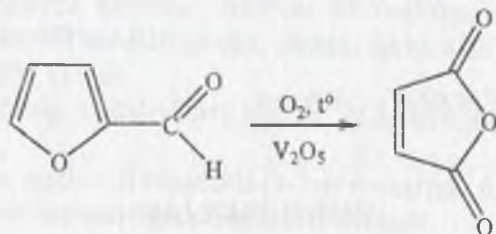
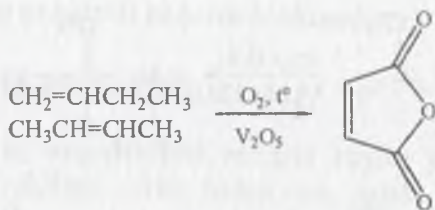
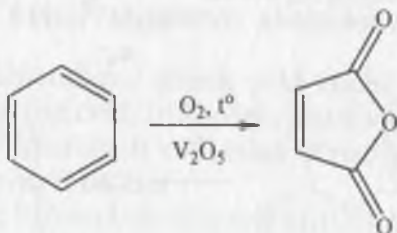
Sirka ангидриди — 139°C da qaynaydigan, o'tkir hidli rangsiz suyuqlik, suvda kam eriydi, asta-sekin gidrolizlanadi.

Sanoatda sirka ангидриди ko'p miqdorda ishlab chiqariladi. Asosan ketenga sirka kislotasi ta'sir ettirib olinadi. Shuningdek, sirka aldegidini kobalt va mis atsetatlari ishtirokida katalitik oksidlash usuli ham qo'llaniladi.



Sirka angidridi atsetillash reagenti sifatida, hamda ayrim kondensatsiya reaksiyalarini o'tkazishda muhit sifatida ishlatiladi.

Malein angidridi – 52,8°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, suvda va organik erituvchilarda eriydi, suvda asta-sekin gidrolizlanadi.

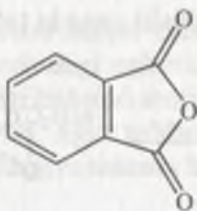


Malein angidridi sanoatda ko'p miqdorda benzolni, butenlarni yoki furfurolni vanadiyli katalizatorlar ishtirokida bug' fazali oksidlash yo'li bilan olinadi.

Malein angidridi polimer materiallar, gerbitsidlar olishda, hamda diyen sintezida qo'llaniladi.

Ftal angidridi – 130,8°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, oson sublimatlanadi.

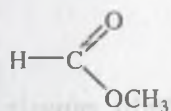
Ftal angidridi sanoatda ko'p miqdorda naftalinni yoki o-ksilolni oksidlab olinadi.



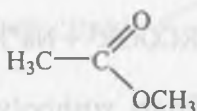
Ftal angidridi poliefirlar (alkid smolalar), plastifikatorlar (ftal kislotasining murakkab efirlari) va bo'yoq moddalar olishda qo'llaniladi. Ftal angidridi ayrim biologik faol moddalar olishda ham ishlatiladi.

11.3. KARBON KISLOTALARNING MURAKKAB EFIRLARI

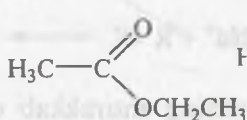
Karbon kislotalarning murakkab efirlari spirtlarning karbon kislotalar, atsilgalogenidlar va angidridlarning o'zi bilan o'zaro ta'siri natijasida yoki karbon kislotalar tuzlarini alkillab olinadi. Shuningdek ayrim spetsifik metodlari ham mavjud. Murakkab efirlar xalqaro ilmiy nomenklatura bo'yicha nomlanganda dastlab molekula tarkibidagi asosiy zanjir uglerodlari soni aniqlab olinadi. So'ngra tegishli uglevodorod nomiga *oat* qo'shimchasi qo'shib o'qiladi. Masalan,



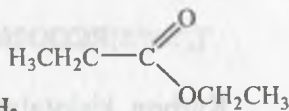
Metilmetanoat
Chumoli
kislotasining
metil efiri



Metiletanoat
Sirka
kislotasining
metil efiri



Etiletanoat
Sirka
kislotasining
etil efiri



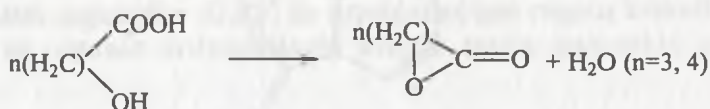
Etilpropanoat
Propion
kislotasining
etil efiri

Karbon kislotalarining siklik efirlari *laktonlar* deyiladi. Laktonlar γ - va δ -gidroksikarbon kislotalarining ichki molekulyar sikllanishidan oson hosil bo'ladi.

Karbon kislota va spirt aralashmasida asta-sekin murakkab efir hosil bo'ladi. Reaksiya natijasida suv ham hosil bo'ladi. Eterifikatsiya reaksiyasi qaytar reaksiya hisoblanadi. Chunki murakkab efirlar suv bilan ta'sirlashib yana karbon kislota va spirtga aylanadi.



Laktonlarning hosil bo'lishi yanada tezroq boradi:



Kislotalar ishtirokida eterifikatsiya reaksiyalarining tezligi bir necha marta ortishi aniqlangan. Kislota protoni karboksil guruhni faollaydi va kuchsiz nukleofil bo'lgan spirtning karbon kislotaga ta'sirini osonlashtiradi.

Karbon kislotalarning spirtlar bilan reaksiyasiga karbodiimidlar ham ijobiy ta'sir ko'rsatadi.

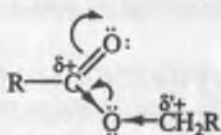
Spirtlar, fenollar va boshqa gidroksil guruh tutuvchi birikmalar angidridlar va galogenangidridlar bilan oson ta'sirlashib tegishli murakkab efirlarni hosil qiladi. Shuningdek, spirtlarning karbon kislotalarning murakkab efirlari bilan, ayniqsa kislotalar yoki asoslar ishtirokidagi reaksiyalari natijasida yangi murakkab efirlar hosil bo'ladi. Ushbu reaksiya qayta eterifikatsiya reaksiyasi deb yuritiladi.

Karbon kislotalarning tuzlari galogenalkanlar yoki noorganik kislotalarning efirlari bilan alkillanishi natijasida murakkab efirlar hosil bo'ladi:

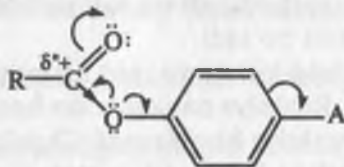


Karbon kislotalarning murakkab efirlari xushbo'y hidli rangsiz suyuqliklar, ayrimlari kristall moddalardir. Ularning qaynash temperaturalarini tegishli kislotalarning (ba'zan spirtlarning) qaynash temperaturalaridan ancha past.

Murakkab efirlardagi bog'larning qutbliligi karbon kislotalardagi kabi. Asosiy farqi shundaki, murakkab efirlarda harakatchan vodorod atomi mavjud emas.



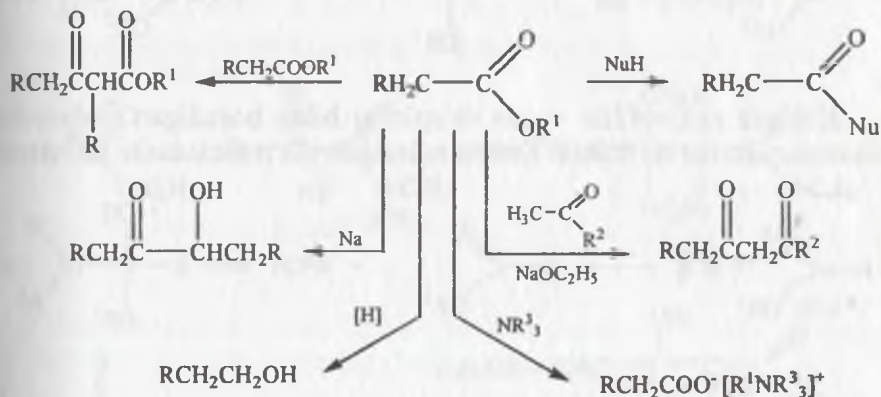
$\delta''+ > \delta+$



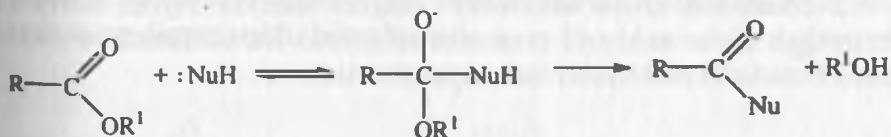
Aktivlangan efir

Karbonil guruhdagi uglerod atomi elektrofil markaz hisoblanadi. Murakkab efirning alkil guruhidagi uglerod ham musbat qutblangan. Murakkab efirning elektrofilligi kislorod atomiga bog'langan uglevodorod qoldig'ining tuzilishiga bog'liq. Agar ushbu uglevodorod qoldig'i vinil yoki aril efirlardagi kabi bog'langan sistema hosil qilsa murakkab efirning reaksiya qobiliyati ortadi.

Murakkab efirlar nukleofillar bilan ta'sirlashadi, bunda alkoksi guruh almashadi – nukleofil atsillanadi. Baza nukleofilning alkilaniishi kuzatiladi. α -vodorod atomi tutuvchi murakkab efirlar ushbu atom bo'yicha ham reaksiyaga kirishadi (murakkab efir kondensatsiyasi). Xususiy reaksiyalar ham ma'lum, masalan, atsiloyn kondensatsiyasi.

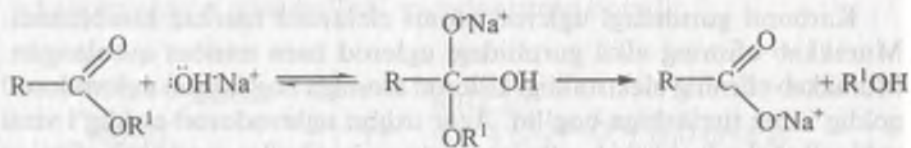


1. Nukleofil o'rin olish reaksiyalari. Murakkab efirlar nukleofil reagentlar bilan ta'sirlashib tegishli karbon kislota yoki ushbu kislota har xil funksional hosilalariga aylanadi.

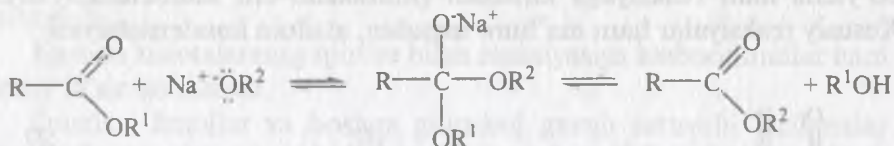


Suv (gidroliz), spirtlar (alkogoliz yoki qayta eterifikatsiya), ammiak va aminlar (ammonoliz), gidrazinlar (gidrazinoliz) bilan boradigan reaksiyalar ko'proq o'rganilgan.

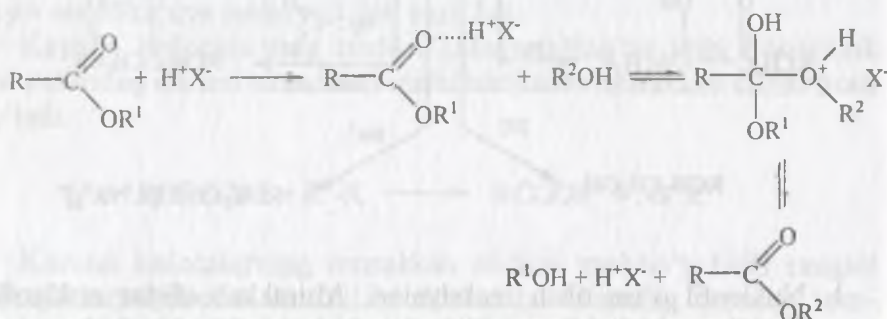
Murakkab efirlarni ishqorlar bilan o'zaro ta'siri natijasida karbon kislota tuzi hosil bo'ladi, ya'ni murakkab efirning gidrolizi (sovunlanish) sodir bo'ladi.



Tegishli spirtidagi eritmalarda alkoksidlar bilan reaksiyasi natijasida alkil guruhlarning almashinishi — qayta eterifikatsiya reaksiyasi ketadi. Reaksiya qaytardir:

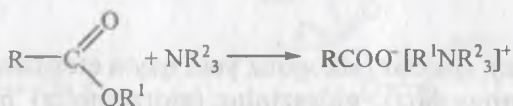


Kuchsiz nukleofillar — suv va spirtlar bilan boradigan reaksiyalar kislotalar ishtirokida boradi. Kislota murakkab efir molekulasini aktivlaydi.



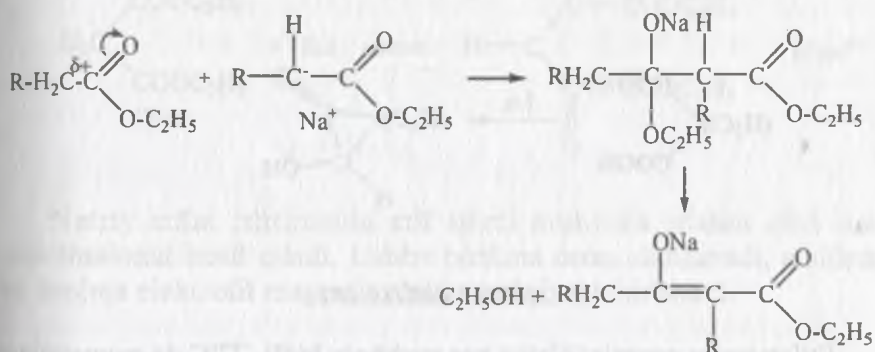
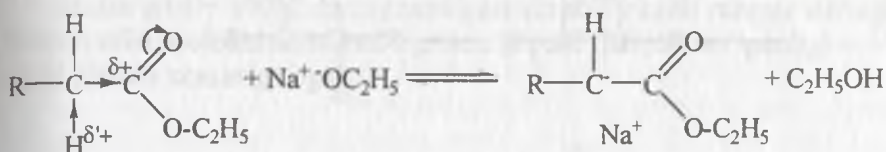
Suv ishtirokida gidroliz ketadi va karbon kislota chiqadi. Spirtli aralashmada qayta eterifikatsiya sodir bo'ladi.

2. Murakkab efirlar alkillovchi reagent sifatida. Ayrim hollarda murakkab efirlar nukleofil reagentni alkillovdi. Bu uchlamchi aminlar bilan boradigan reaksiyalar uchun xarakterlidir.

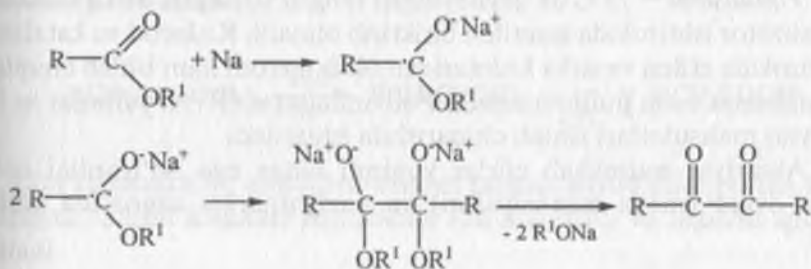


Atsil qoldiqning elektronoakseptor xossasi (tegishli karbon kislota kislota konstantasi) ortishi bilan murakkab efirning alkillovchi qobiliyati ortadi.

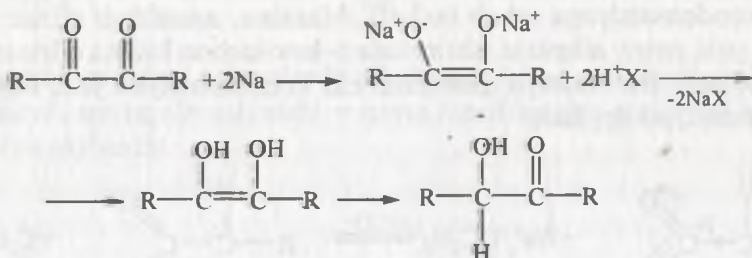
Karbanionning hosil bo'lishi murakkab efirning ikkinchi molekulası bilan kondensatsiyaga sabab bo'ladi. Masalan, murakkab efirlar natriy metali yoki natriy alkoksıd ishtirokida β -ketokarbon kislota efirining tuzi hosil bo'ladi. Bu reaksiya murakkab efir kondensatsiyasi yoki Klyayzen kondensatsiyasi deyiladi.



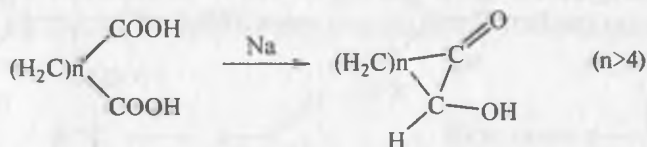
4. Atsiloin kondensatsiyasi. Murakkab efirlar mayda dispersli natriy ishtirokida inert muhitda o'ziga xos reaksiyaga kirishadi va α -gidrok-siketonlar (atsiloinlar) hosil qiladi. Reaksiya anion-radikal hosil bo'lishi va ularning dimerlanishi bilan boradi:



Oraliq mahsulot sifatida β -diketonlar hosil bo'ladi, keyin ular natriy metali ta'sirida atsiloinlarga aylanadi.



Reaksiya katta siklli birikmalar olishda muhim ahamiyatga ega:



ASOSIY VAKILLARI

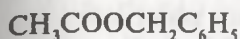
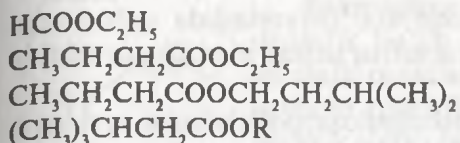
Etilatsetat — rangsiz, o'ziga xos xushbo'y hidli, 77°C da qaynaydigan suyuqlik. Suvda 8 % atrofida eriydi. Sanoatda sirka kislotasi va etanoldan sulfat kislotasi ishtirokida olinadi.

Etilatsetat nitrosellyuloza, atsetilsellyuloza va boshqa bir qator polimer materiallarni eritish uchun, loklar tayyorlash uchun qo'llaniladi.

Butilatsetat — rangsiz, o'ziga xos xushbo'y hidli, 126°C da qaynaydigan suyuqlik. Suvda oz eriydi. Sanoatda sirka kislotasi va butanoldan sulfat kislotasi ishtirokida olinadi. Lok-bo'yoq sanoatida nitrosellyuloza va poliefir smolalarning erituvchisi sifatida ishlatiladi.

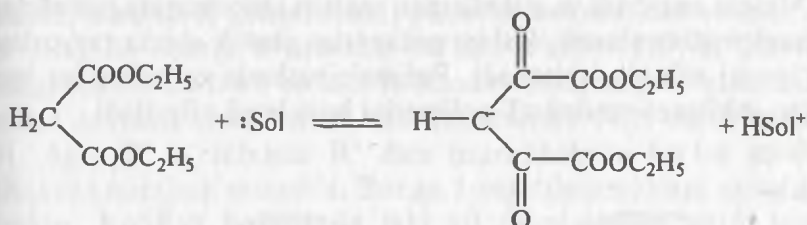
Vinilatsetat — 73°C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik. Sirka kislotasiga katalizator ishtirokida atsetilen biriktirib olinadi. Kislorod va katalizator ishtirokida etilen va sirka kislotasidan olish metodi ham ishlab chiqilgan. Vinilatsetat oson polimerlanadi. Polivinilatsetat (PVA) yelimlar va lok-bo'yoq mahsulotlari ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Aksariyat murakkab efirlar yoqimli hidga ega bo'lganligi uchun oziq-ovqat (meva essensiyalari) va parfyumeriya sanoatida ishlatiladi.

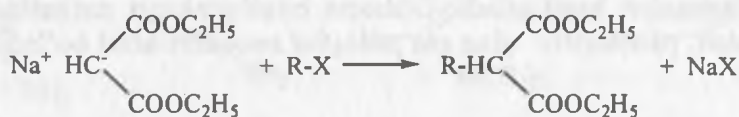


Etilformiat, rom essensiyasi
 Etilbutirat, ananas essensiyasi
 Izoamilbutirat, nok essensiyasi
 Alkilizovaleratlar, olma
 essensiyasi
 Benzilatsetat, jasmin
 essensiyasi

Malon efiri – 199°C da qaynaydigan xushbo‘y hidli rangsiz suyuqlik.
 Malon efiri molekulasida faol metilen guruhi mavjud bo‘lganligi uchun
 C-H kislota xossasiga ega.



Natriy etilat ishtirokida etil spirti muhitida malon efiri natriy
 dietilmalonat hosil qiladi. Ushbu birikma oson alkillanadi, atsillanadi
 va boshqa elektrofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishadi.



Malon efiri galogenlanadi, nitrozolanadi. Organik sintezda karbon
 kislotalar, geterosiklik birikmalar olish uchun ishlatiladi.

Masalan, alkilmalon efirlari gidroliz qilinganda alkilmalon kislotalari
 hosil bo‘ladi. Ular o‘z navbatida oson dekarboksillanib monokarbon
 kislotalarga aylanadi.



Ftal kislotasining murakkab efirlari rangsiz suyuqliklar bo‘lib, suvda
 erimaydi. Sulfat kislota ishtirokida ftal angidridi va tegishli spirtidan
 olinadi.

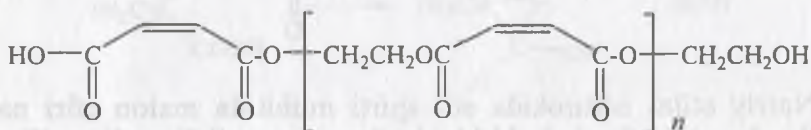
Diallilftalat — polimer kompozitsiyalar tayyorlashda qo‘shimcha sifatida, hamda polivinilxlorid, alkid smolalar uchun plastifikator sifatida ishlatiladi.

Dibutilftalat — polivinilxlorid, nitrosellyuloza, poliakrilatlar va sintetik kauchuklar uchun asosiy plastifikatorlardan biri. Dibutilftalat hasharotlarni haydovchi vosita (repellent) sifatida ham ishlatiladi.

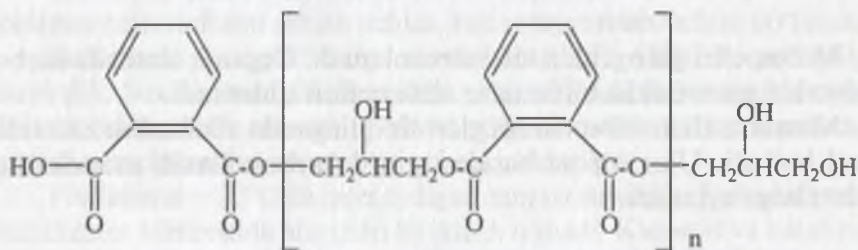
Dioktilftalat — plastifikator va repellent sifatida ishlatiladi.

Poliefirlar — dikarbon kislotalar yoki ularning angidridlari va ko‘p atomli spirtlar (glikollar va glitserin) dan olinadigan polimerlardir. Tereftal kislotasining dimetil efiri va etilenglikoldan *polietilentereftalat* polimeri olinadi. Ushbu polimerdan to‘qimachilik sanoatida keng qo‘llaniladigan sintetik tola — *lavsan* (terilen) tayyorlanadi.

Malein angidridi va glikollardan malein kislotasining poliefirlari — polimaleinatlar olinadi. Ushbu polimerlar plastik shisha tayyorlashda bog‘lovchi sifatida ishlatiladi. Polimaleinatlarda qo‘shbog‘lar borligi uchun «tikilgan» strukturali polimerlar ham hosil qila oladi.

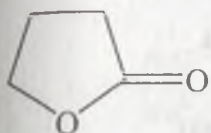


Ftal angidridi glikollar, glitserin yoki pentaeritrit bilan poliftalatlar — *alkid smolalari* hosil qiladi. Glitserin bilan reaksiya natijasida *gliftal smolalari*, pentaeritrit bilan esa *pentaftal smolalari* hosil bo‘ladi.



Alkid smolalari ko‘pincha boshqa komponentlar, masalan, to‘yinmagan yog‘ kislotalari va ularning efirlari qo‘shib modifikatsiya qilinadi. Shunday yo‘l bilan quriydigan alkid smolalari olinadi.

Alkid smolalari loklar va bo‘yoqlar tayyorlashda va linoleum ishlab chiqarishda bog‘lovchi sifatida ishlatiladi.

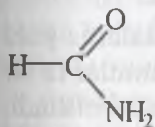


Butirolakton – 204°C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik bo'lib, butandiol-1,4 va tetrgidrofuranni katalitik oksidlab yoki qahrabo angidridini selektiv qaytarib olinadi. Butirolakton erituvchi sifatida va organik sintezda xomashyo sifatida ishlatiladi.

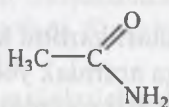
11.4. KARBON KISLOTALARINING AMIDLARI

Karbon kislotalardagi gidroksil guruhni aminoguruhga almashinishi natijasida hosil bo'lgan moddalarni karbon kislota amidlari deb ataladi. RCONH_2 ko'rinishidagi amidlarini nomlash uchun tegishli kislota xarakterlovchi qo'shimcha *-amid* qo'shimchasiga almashtiriladi, masalan, asetamid, geksanamid, pirrolkarboksamid-1 va h.k. Agar azot atomida boshqa o'rinbosar bo'lsa, R^1CONHR^2 , $\text{R}^1\text{CONR}^2\text{R}^3$ tipidagi birikmalar hosil bo'ladi va bunday birikmalar N-almashingan amidlar deyiladi, masalan, N-metilatsetamid, N,N-dietilbenzamid kabi. Agar R^2 o'rinbosar R^1 dan murakkabroq bo'lsa moddani boshqacha nomlash mumkin. Bunga 1-atsetilpiperidinni misol qilish mumkin. Ko'plab holatlarda ikki xil nomlashdan birini tanlash imkoniyati mavjud.

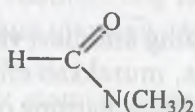
Agar R^2 fenil guruh bo'lsa, atsetanilid va sulfanilamid kabi nomlar bilan nomlash mumkin.



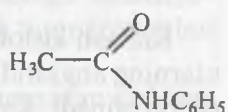
Chumoli
kislota amidi,
formamid



Sirka kislota
amidi,
atsetamid

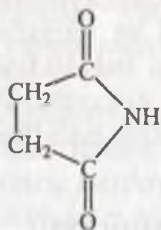


Chumoli
kislota amidi, N,N-
dimetilformamid
(DMFA)

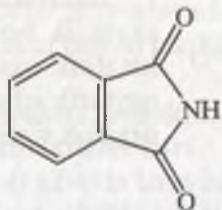


N-fenil-
atsetamid,
atsetanilid

Ikki asosli kislotalarning siklik amidlari *imidlar* deyiladi. Imidlarni nomlash uchun tegishli kislota nomining oxiriga – *imid* qo'shimchasi qo'shiladi, masalan, malon kislota imidi kabi. Ba'zi imidlar kislota nomi oxirini – *imid* qo'shimchasiga almashtirish bilan nomlanadi, masalan, ftalimid, suksinimid va h.k.

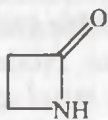


Qahrabo kislotasi imidi,
suksinimid

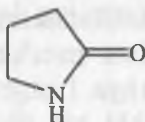


Ftal kislotasi imidi,
ftalimid

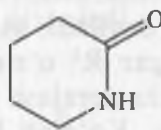
Laktamlar deb siklik amidlarga aytiladi. Laktamlar tegishli kislota nomining oxirini-**laktam** qo'shimchasiga almashtirish yo'li bilan, yoki geterosiklik birikma sifatida nomlanadi. Masalan,



β -propiolaktam



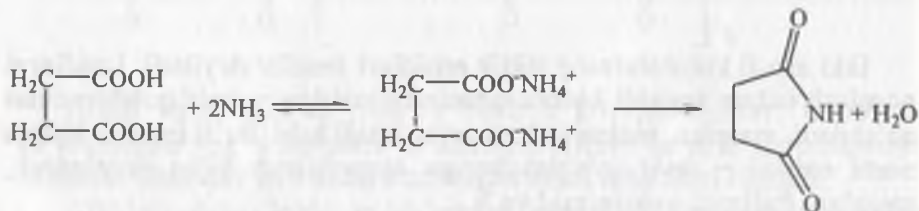
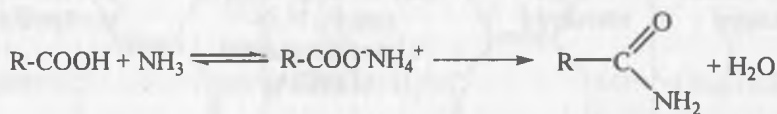
γ -butirolaktam,
2-pirrolidon



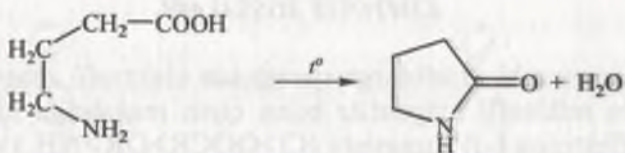
δ -valerolaktam,
2-piperidon

OLINISH USULLARI

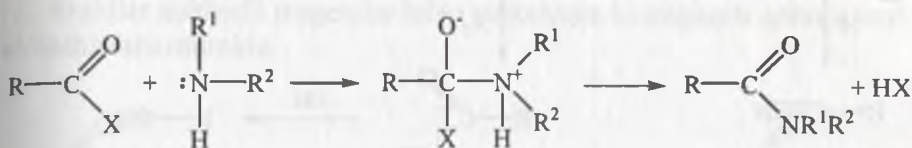
Karbon kislotalarning amidlari va imidlari karbon kislotalarga yoki ularning anhidridlariga, murakkab efirlariga ammiak yoki aminlar ta'sir ettirib olinadi. Karbon kislotalarning o'zlari qiyinroq reaksiyaga kirishadi. Avval ammoniyli tuzlari hosil bo'lib, tuzlar 200°C dan yuqori temperaturada qizdirilganda amidlar yoki imidlarga aylanadi.



γ - va δ -aminokarbon kislotalar oson laktamlarga aylanadi.



Atsilgalogenidlar, angidridlar va murakkab efirlar ammiak va aminlar bilan oson reaksiyaga kirishadi va tegishli amidlar yoki imidlarni hosil qiladi.



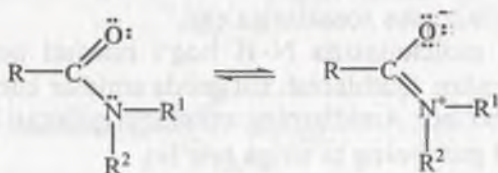
(X=Cl, Br, OOCR, OR)

FIZIK XOSSALARI VA TUZILISHI

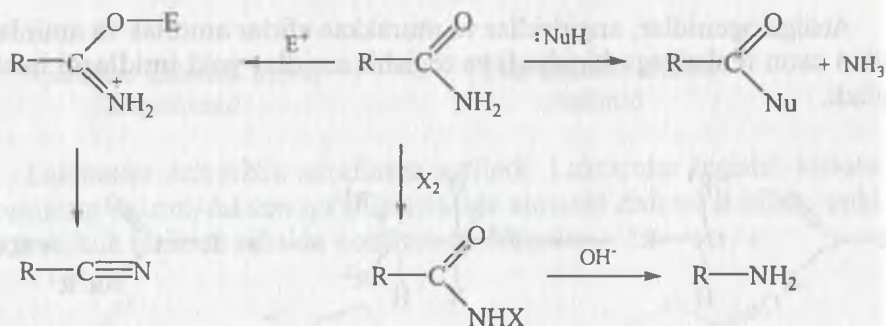
Amidlar va imidlar rangsiz kristall yoki suyuq moddalar bo'lib, suvda va organik erituvchilarda eriydi. Amidlarning molekulari N-H bog'lar mavjudligi uchun molekulararo vodorod bog'lar hisobiga assotsiyalangan holatda bo'ladi. Shuning uchun ularning qaynash temperaturalari nisbatan yuqoridir.

Amidlarning molekularida azot atomidagi taqsimlanmagan elektron jufti va karbonil guruhdagi π -elektronlar o'zaro ta'sirlashadi. Buning natijasida C-N va C=O bog'larining tabiati va ulardagi elektronlar taqsimlanishi o'zgaradi, ya'ni C=O bog'i odatdagidan biroz uzunroq, C-N bog'i esa qisqaroq bo'lib qoladi.

Amid guruhining atomlari (C, N, O) bitta tekislikda joylashadi, C-N bog'i atrofida molekulaning aylanishi qiyinlashadi. C-N bog'i qisman qo'sh bog' tabiatiga ega bo'ladi.

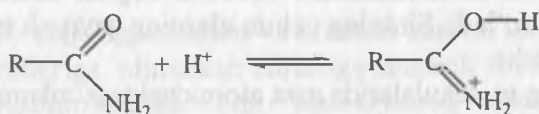


Amidlar murakkab efirlarga qaraganda elektrofil reagentlar bilan oson, lekin nukleofil reagentlar bilan qiyin reaksiyaga kirishadi. Bu induktiv effektning ($-I$) kamayishi ($Cl > OOCR > OR > NH_2$) va mezomer effektning ($+M$) ortishi bilan bog'liq.



Bundan tashqari amidlar N-H bog'i bo'yicha ham almashinish reaksiyasiga kirishadi.

Karbon kislotalarning amidlari karbonil guruhning ta'siri natijasida aminlarga nisbatan kuchsizroq asos xossasiga ega. Proton odatda kislorod atomiga birikadi.

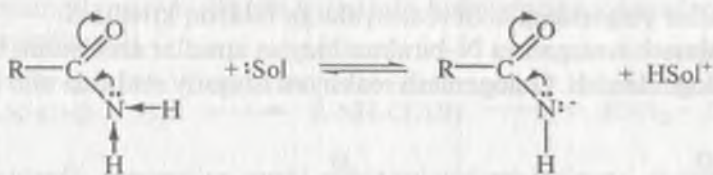


Protonlangan amidlar imidokislotalar ko'rinishiga ega va kuchli OH-kislotalar hisoblanadi. Masalan, atsetamidning pK_{BH^+} qiymati 0,1 ga, benzamidniki 2 ga, kaprolaktamniki 0,2 ga teng.

Amidlar protonlanganda uglerod atomidagi musbat zaryad protonlanmagan holatdagiga qaraganda ancha yuqori bo'ladi. Buning natijasida kuchsiz nukleofil reagentlar bilan boradigan reaksiyalar osonlashadi.

Imidlar kuchsiz asos xossalariga ega.

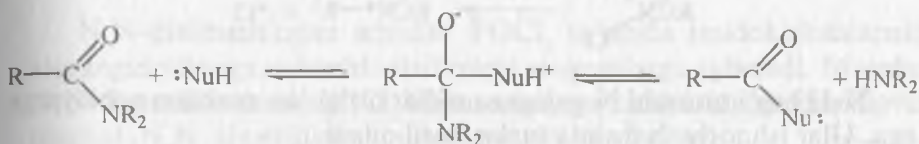
Agar amid molekulasida N-H bog'i mavjud bo'lsa ushbu bog' qutblanishi mumkin. Qutblanish natijasida amidlar kuchsiz N-H kislota xossalariga ega bo'ladi. Amidlarning aminlarga nisbatan kislota xossalarini ortishi karbonil guruhning ta'siriga bog'liq.



Atsetamidning pK_a qiymati 15 ga, benзамidniki esa 13,5 ga teng.

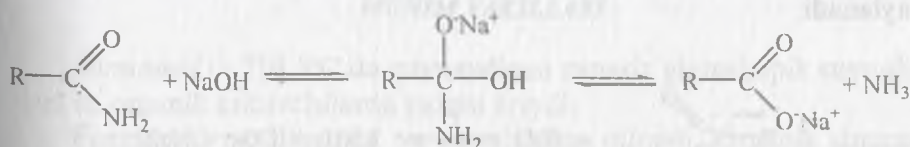
Imidlar amidlarga qaraganda kuchliroq N-H kislotalardir. Masalan, qahrabo kislotasining amidi yoki suksinimidning pK_a qiymati 9,6 ga teng. Chunki imidlarda azot atomiga ikkita karbonil guruh ta'sir etadi.

Amidlar nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishganda aminoguruh almashinishi mumkin.

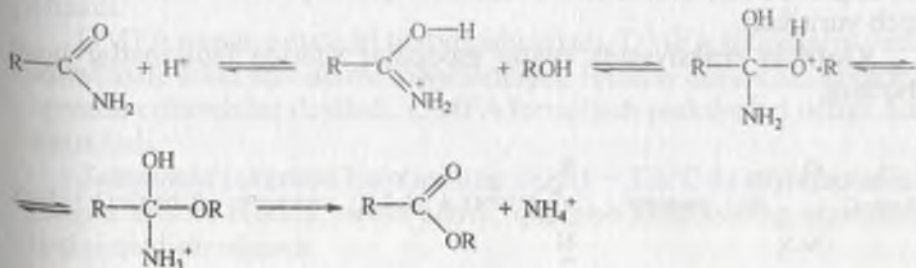


Yuqorida ta'kidlanganidek amidlar nukleofil reagentlar bilan qiyin reaksiyaga kirishadi. Ko'proq gidroliz va alkogoliz reaksiyalari ma'lum.

Amidlarning gidrolizlanish reaksiyasi neytral muhitda juda sekin, ishqoriy yoki kislotali muhitda oson ketadi. Ishqoriy muhitda amidlar karbon kislotalarning tuzlariga aylanadi.

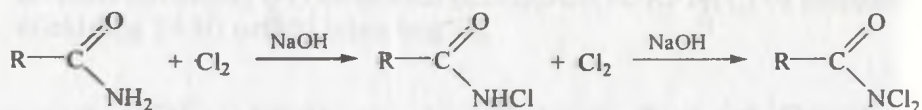


Kislotali muhitda amid molekulasini faollanadi va suv, spirt kabi kuchsiz nukleofil reagentlar bilan ta'sirlashuvi osonlashadi.

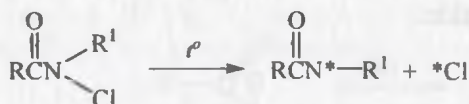


Imidlar yuqoridagi kabi reaksiyalarga faolroq kirishadi.

N-almashinmagan va N-biralmashingan amidlar azot atomi bo'yicha oson galogenlanadi. Galogenlash reaksiyasi ishqoriy muhitda olib boriladi.



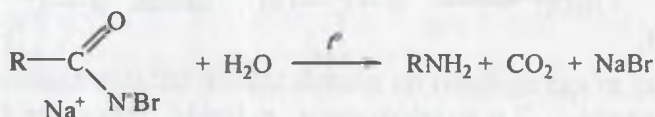
N-galogenamidlar oksidlovchi xossasiga ega juda beqaror birikmalardir. Ular galogenlovchi reagentlar sifatida ishlatiladi. N-galogen bog'i gomolitik parchalanishi mumkin.



N-H bog'i tutuvchi N-galogenamidlar o'ziga xos reaksiya qobiliyatiga ega. Ular ishqoriy sharoitda tuzlar hosil qiladi.

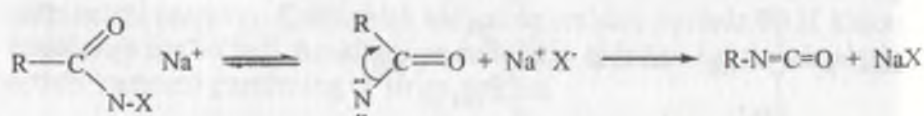


N-galogenamidlarning tuzlari qizdirilganda birlamchi aminlarga aylanadi.



Ushbu reaksiya birinchi marta 1881-yilda A.Gofman tomonidan ochildi bo'lib, amidlarni Gofman bo'yicha parchalanish reaksiyasi deb yuritiladi.

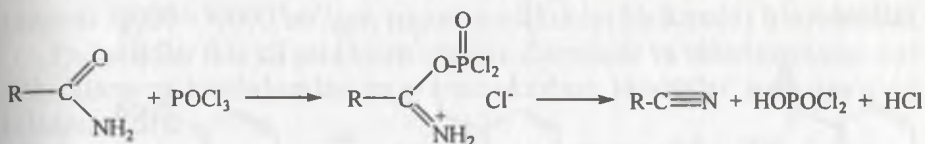
Gofman reaksiyasida oraliq moddalar sifatida izosianatlar hosil bo'ladi.



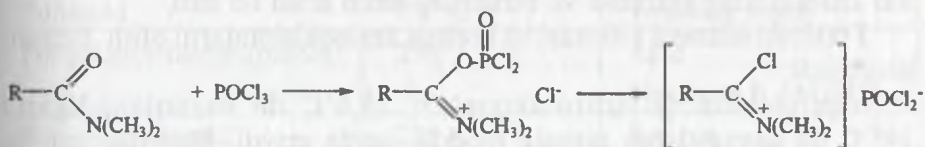
Izosianatlar suv biriktirib karbamin kislotalariga aylanadi va kislota dekarboksillanadi.



Elektrofil reagentlar amid molekulasidagi kislorod atomiga ta'sir etadi. Kuchli alkillovchi reagentlar ta'sirida imidoefirlarning hosilalari chiqadi. Kuchli Lyuis kislotalari ta'sirida esa keyingi o'zgarishlar sodir bo'ladi. N-almashinmagan amidlar nitrillarga aylanadi.



N,N-dialmashingan amidlar POCl_3 ta'sirida imidokislotalarning xlorangidridlariga — kuchli atsillovchi reagentlarga aylanadi. Masalan, N,N-dimetilformamid POCl_3 bilan reaksiyaga kirishib kuchli formillovchi reagent-N,N-dimetilformamidning tuzini hosil qiladi.



MUHIM VAKILLARI

Formamid — 210,5°C da qaynaydigan rangsiz gigroskopik suyuqlik, suv va organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

Formamid metilformiat va ammiakdan olinadi. Organik sintezda erituvchi va reagent sifatida ishlatiladi.

N,N-dimetilformamid (DMFA) — 153°C da qaynaydigan o'ziga xos hidli rangsiz suyuqlik, suv va organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

Sanoatda ko'p miqdorda bosim ostida dimetilamin va is gazidan olinadi.

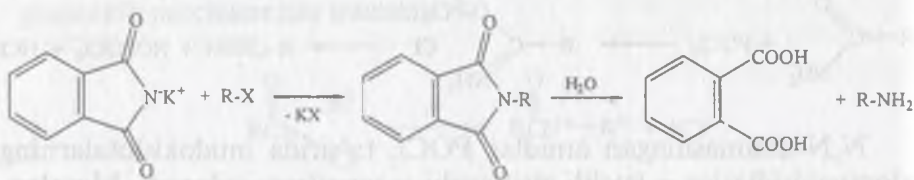
DMFA asosan erituvchi sifatida ishlatiladi. DMFA kationlarni yaxshi solvatlaydi, lekin anionlarni solvatlamaydi. Bunday erituvchilar bipolyar aproton erituvchilar deyiladi. DMFA formillash reaksiyalari uchun ham ishlatiladi.

Suksinimid (qahrabo kislotasining imidi) — 126°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, suvda eriydi, qahrabo kislotasining ammoniyli tuzini qizdirib olinadi.

Suksinimid organik sitezda ishlatiladi. Masalan, N-bromsuksinimid organik birikmalarni bromlash va oksidlash uchun ishlatiladi.

Ftalimid – 238°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, oson sublimatlanadi, ftal angidrid va ammiakni 170–240°C da qizdirib olinadi.

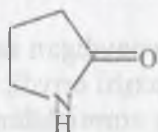
Ftalimid kuchsiz N-H kislota xossasiga ega ($pK_a=8,3$). Ftalimid ishqor eritmalarida erib asta-sekin siklning ochilishi bilan gidrolizlanadi va ftalimin kislotasining tuzi hosil bo'ladi. Ftalimidning tuzlari suvsiz muhitda olinadi. Ular organik sintezda, masalan, birlamchi aminlarni olishda ishlatiladi. Ushbu reaksiya 1887-yilda Z. Gabriel tomonidan taklif etilgan.



N-almashingan ftalimidlar ishqor yoki kislota eritmalarida gidroliz qilinadi. Gidroliz gidrazin ishtirokida olib borilgani yaxshiroq, bunda ftal kislotasining gidrazidi va birlamchi amin hosil bo'ladi.

Ftalimid antranil kislotasi va boshqa aminokislotalarni olish uchun ishlatiladi.

α -pirrolidon (γ -butirolaktam) – 25,6°C da suyuqlanadigan, 245°C da qaynaydigan rangsiz modda, suvda eriydi. Butirolakton va ammiakdan olinadi.

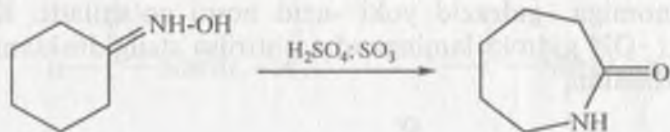


α -pirrolidon erituvchi sifatida, hamda ayrim polimerlarni olishda xomashyo vazifasini o'taydigan N-vinilpirrolidon olishda ishlatiladi. Molekulyar massasi 20000 bo'lgan toza polivinilpirrolidonning suvli eritmasi tibbiyotda ishlatiladi.

N-metilpirrolidon juda yaxshi bipolyar aproton erituvchi hisoblanadi. U ayrim polimerlarni ham yaxshi eritadi.

ϵ -kaprolaktam – 68°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, suvda eriydi. Sanoatda ko'p miqdorda ishlab chiqariladi.

Kaprolaktam ishlab chiqarishning asosiy metodlaridan biri 20–25 % oleum ishtirokida siklogeksanon oksimini Bekman qayta gruppalanish reaksiyasi hisoblanadi.



Kaprolaktam 250–260°C da kuchsiz kislota yoki asos katalizatorlari ishtirokida polimerlanib poliamid — poli-ε-kaproamid hosil qiladi.

Poliamidlar makromolekulasida amid guruhi tutuvchi, molekulyar massasi 10000–30000 boʻlgan yuqori molekulyar birikmalar hisoblanadi.

Poliamidlar ikki xil usul bilan olinadi: diaminlar va dikarbon kislotalar yoki ularning hosilalaridan va ε-aminokarbon kislotalar yoki ularning laktamlaridan.

26-jadval

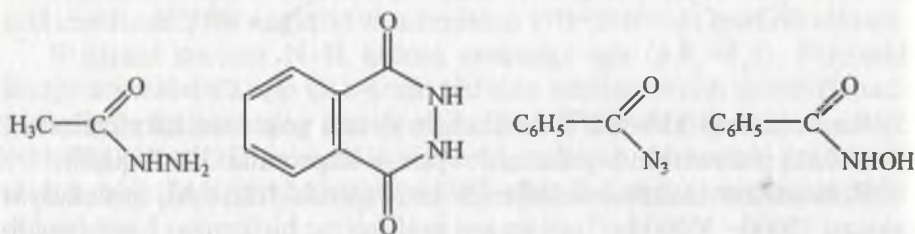
Ayrim poliamidlar va ulardan olinadigan tolalar

Poliamid	T.s °C	Tolaning nomi
Poligeksametilenadipamid	250	Anid Naylon-6,6 (AQSH)
Poli-ε-kaproamid	225	Kapron Naylon-6 (AQSH) Perlon (Germaniya)
Poli-ω-enantoamid	223	Enant Naylon-7 (AQSH)
Poli-ω-undekanamid	180–185	Undekan Naylon-11 (AQSH) Rilsan (Fransiya)

11.5. KARBON KISLOTALARNING GIDRAZIDLARI VA AZIDLARI

Karbon kislotalarning gidrazidlari karboksil guruhdagi -OH ni gidrazin goldigʻiga almashinishidan hosil boʻlgan birikmalardir. Azidlar esa karboksil guruhdagi -OH ni N₃ ga almashinishidan hosil boʻlgan birikmalar hisoblanadi. Ularni nomlash uchun kislota nomiga yoki kislota

qoldig'i nomiga -gidrazid yoki -azid nomi qo'shiladi. Karboksil guruhdagi -OH gidroksilaminga almashtirilsa atsilgidroksamlar hosil bo'ladi. Masalan,



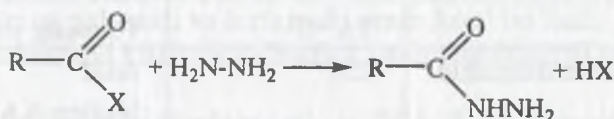
Sirka kislota
gidrazidi

Ftalgidrazid

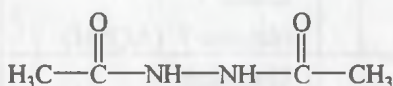
Benzoy kislota
azidi, benzoilazid

Benzoilgid-
roksam
kislotasi

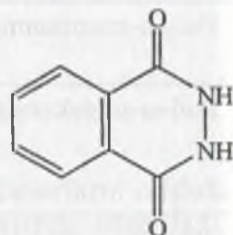
Karbon kislotalarning gidrazidlar yoki atsilgidrazinlar karbon kislotalarning galogenangidridlari, angidlari, murakkab efirlari yoki amidlariga gidrazin yoki uning alkil- va arilhosilalari ta'sir ettirib olinadi.



Shuningdek, N,N-diatsilgidrazinlar va siklik gidrazidlar ham ma'lum.

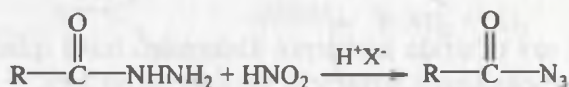
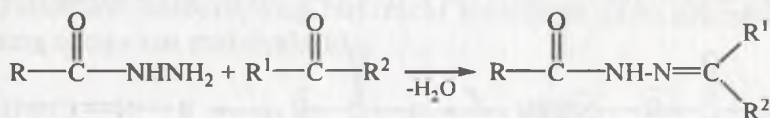
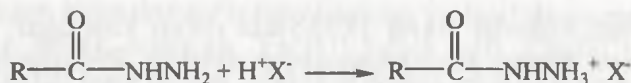


N,N-diatsetilgidrazin



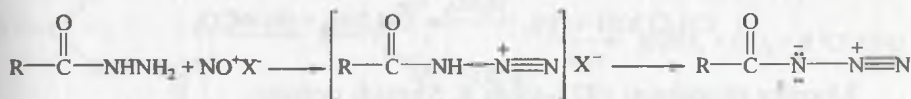
Ftalgidrazid

Gidrazidlar xossalari jihatdan amidlarga o'xshaydi. Farqi shundaki, gidrazidlar molekulasida karbonil guruh bilan bevosita ta'sirlashmaydigan $-\text{NH}_2$ mavjud. Shuning uchun gidrazidlar asos xossalarini namoyon qiladi, kislotalar bilan ta'sirlashib tuzlar hosil qiladi, karbonil birikmalar bilan reaksiyaga kirishadi va N-atsilgidrazonlar hosil qiladi, nitrit kislotasi bilan ta'sirlashadi.



Gidrazidlar organik sintezda ishlatiladi.

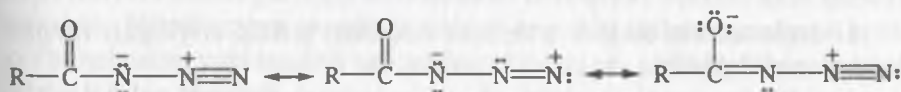
Karbon kislotalarning azidlari gidrazdlarni nitrozolab olinadi. Reaksiya mexanizmi aminlarni diazotirlash mexanizmiga o'xshash.



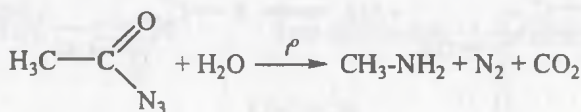
Azidlar olishning ikkinchi metodi noorganik azidlarga atsilgalo-genidlar ta'sir ettirishdan iborat.



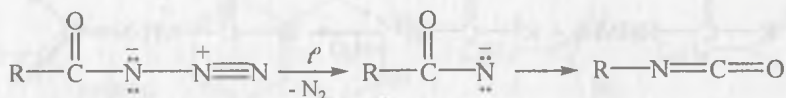
Azid guruhining tuzilishi diazoalkanlarning tuzilishiga o'xshaydi. Azid guruhining tuzilishini bir nechta rezonans struktura yordamida tasvirlash mumkin.



Azidlar beqaror birikmalar bo'lib, quyi vakillari portlash bilan parchalanishga moyil. Azidlarning suvli eritmaları qizdirilganda birlamchi aminlar hosil bo'ladi.



Reaksiyani birinchi marta 1890-yilda nemis kimyogari T.Kursius kashf qilgan va *Kursius qayta gruppalanishi* deyiladi. Reaksiya mexanizmi Gofman reaksiyasi mexanizmiga o'xshash. Azid parchalanganda atsilnitren hosil bo'lishi mumkin, u o'z navbatida izosianatga qayta gruppalanadi.



Izosianat suv ta'sirida karbamin kislotasini hosil qiladi. Karbamin kislotasi dekarboksillansa birlamchi amin hosil bo'ladi.

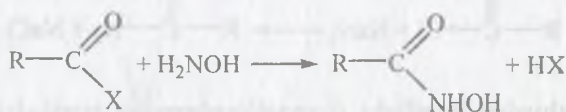
Azidlarning spirtidagi eritmasi parchalansa uretanlar, ya'ni karbamin kislotasining murakkab efirlari hosil bo'ladi. Azidlarni sof holda ajratib olmasdan eritmada parchalash mumkin. Shunday reaksiyalardan biri karbon kislotalarning azid kislotasi bilan kuchli kislota ishtirokidagi reaksiyasidir.



Mazkur reaksiyani 1923-yilda K.Shmidt ochgan.

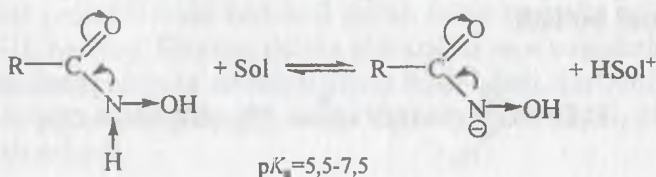
Shuningdek, ishqorlar, alkoksidlar, aminlar bilan ta'sirlashuvida azid guruhining nukleofil o'rin olish reaksiyalari ham ma'lum.

Gidroksam kislotalari karbon kislotalarning funksional hosilalariga gidroksilamin ta'sir ettirib olinadi.



Gidroksam kislotalari – termik beqaror, suvda eriydigan rangsiz kristall moddalaridir.

Amidlardan farqli ravishda gidroksam kislotalarining kislota xossalari kuchliroq.

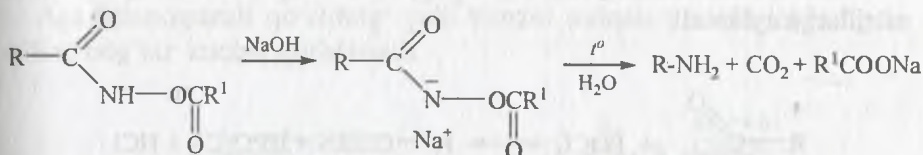


Gidroksam kislotalari og'ir metallarning ionlari bilan rangli kompleks tuzlar hosil qiladi, masalan, Fe(III) bilan qizil, Cu(II) bilan yashil rangli birikmalar hosil bo'ladi. Shuning uchun mazkur reaksiyalar karbon kislotalarining funksional hosilalarini sifat jihatdan aniqlashda qo'llaniladi.

Gidroksam kislotalarning birlamchi aminlarga qayta gruppalanishi ularning o'ziga xos reaksiyalaridir.



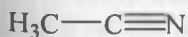
Qayta gruppalanish Lyuis kislotalari, polifosfat kislotasi, P_2O_5 , sirka anhidrid ishtirokida boradi. Gidroksam kislotalarining kislorod atomi bo'yicha atsilhosilalari yumshoq sharoitlarda qayta gruppalanadi.



Gidroksam kislotalarining qayta gruppalanish reaksiyalarini 1872-yilda V.Lossen kashf etgan. Reaksiya mexanizmi Gofman va Kursius reaksiyalari mexanizmiga o'xshash.

11.6. NITRILLAR

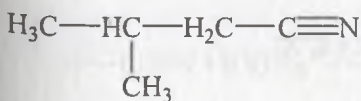
Nitrillar yoki sianidlar deb karboksil guruhdagi kislorod atomi va gidroksil guruhni azot atomiga almashinishidan hosil bo'lgan birikmalarga aytiladi. Shuningdek, nitrillarni uglevodorod molekulasidagi vodorod atom (lar) ini sianid guruhga almashinish mahsuloti sifatida ham qarash mumkin. Nitrillarning nomlash uchun tegishli kislota nomiga *-nitril* qo'shimchasini, yoki tegishli uglevodorod nomiga *-sianid* qo'shimchasini qo'shish bilan yasaladi.



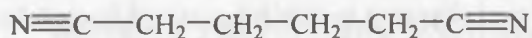
Atsetonitril, etanonitril



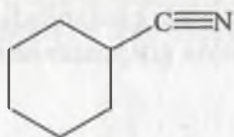
Butironitril, butanonitril, propilsianid



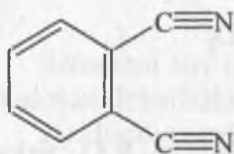
Izovaleronitril, 3-metilbutanonitril



Adiponitril,
geksandinitril



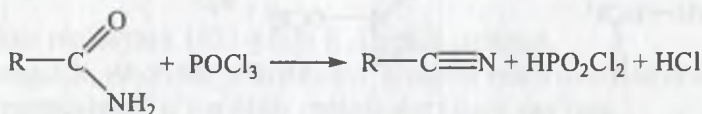
Siklogeksankarbonitril,
siklogeksilsianid



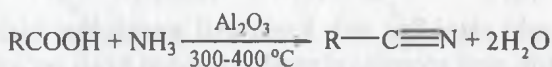
Ftalonitril,
1,2-ditsianobenzol

Nitrillar asosan quyidagi metodlar yordamida olinishi mumkin.

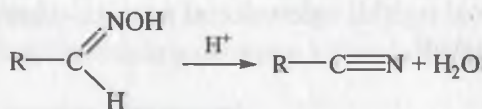
Karbon kislotalarning amidlari P_2O_5 yoki POCl_3 ta'sirida degidratlanib nitrillarga aylanadi.



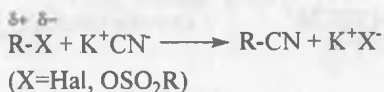
Sanoatda amidlarni Al_2O_3 sirtida katalitik degidratlash usuli ham qo'llaniladi. Buning uchun katalizator ustidan karbon kislota va ammiak aralashmasi o'tkaziladi.



Aldoksimsalar kislotalar ishtirokida degidratlanib nitrillarni hosil qiladi.



Kaliy yoki natriy sianidlar alkillansa nitrillar hosil bo'ladi.



Aromatik uglevodorodlarning sianidlari DMFA yoki fosfat kislotasining geksametiltriamidi eritmasida galogenarenlarga CuCN ta'sir ettirib olinadi.

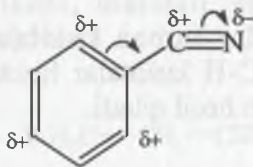
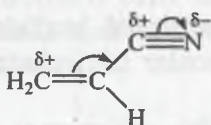


Nitrillarni olish uchun arendiazoniy tuzlaridan ham foydalanish mumkin.

FIZIK XOSSALARI

Nitrillar rangsiz suvda eriydigan moddalardir. Ularning molekulasida qutbli elektronoakseptor sianoguruh mavjud. Ushbu guruhdagi ikkala atom ham *sp*-gibridlangan holatda.

Agar sianoguruh qo'shbog' yoki benzol halqasi yonida joylashgan bo'lsa, bog'lar kuchli qutblanadi.

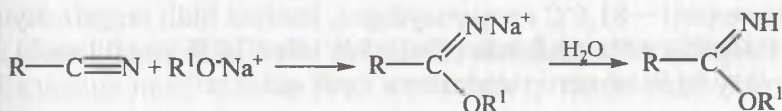


Elektron effektlar (*-I*, *-M*) nitroguruh effekti kabi, faqat kuchsizroq namoyon bo'ladi.

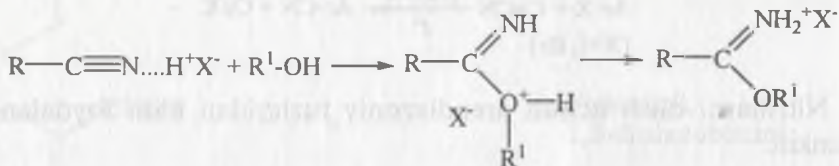
KIMYOVIY XOSSALARI

Nitrillar nukleofil reagentlarni biriktiradi. Kuchsiz nukleofillar bilan reaksiya kislota ishtirokida ketadi. Agar nitril molekulasida α -holatda uglerod-vodorod bog'i mavjud bo'lsa, karbanion hosil bo'lishi va keyingi reaksiyalar ketishi mumkin. Shuningdek, nitrillarni gidridlash reaksiyalari ham ma'lum.

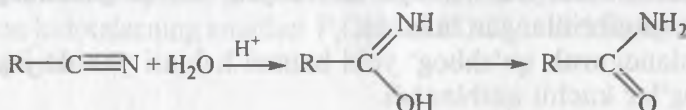
Nitrillar kuchli nukleofil anion reagentlar – karbanionlar, metallarning amidlari, ishqorlar, alkoksidlar, tiolyatlar bilan oson reaksiyaga kirishadi. Masalan,



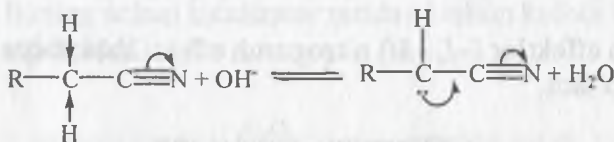
Nitrillarni suv, spirtlar kabi kuchsiz nukleofillar bilan reaksiyasi kislota katalizatorlari ishtirokida boradi. Kislotalar nitril molekulasidagi azot atomi bilan vodorod bog' hosil qiladi. Nitrillar juda kuchsiz asos xossasiga ega.



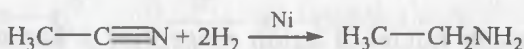
Masalan, nitrillar kislotali muhitda gidroliz qilinsa amidlar hosil bo'ladi.



Nitrillar karbon kislotalarning boshqa funksional hosilalari kabi kuchsiz C-H kislotalar hisoblanadi, kuchli asoslar ishtirokida tutash karbanion hosil qiladi.



Bunday karbanion karbonil birikmalarga va nitrillarga oson birikadi. Nitrillar odatda katalizatorlar ishtirokida gidridlanib birlamchi aminlarni hosil qiladi.



ASOSIY VAKILLARI VA ISHLATILISHI

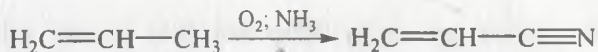
Atsetonitril — 81,6°C da qaynaydigan, kuchsiz hidli rangsiz suyuqlik, suv va organik erituvchilarda eriydi. Suv bilan 16 % suv tutuvchi, 76°C da qaynaydigan azeotrop aralashma hosil qiladi.

Atsetonitril sanoatda katalizator ishtirokida sirka kislotasi va ammiakdan olinadi.

Atsetonitril asosan erituvchi sifatida ishlatiladi.

Akrilonitril – 77°C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik, suvda eriydi. Akrilonitril zaharli modda.

Akrilonitril sanoatda katalizator ishtirokida propen, ammiak va kisloroddan olinadi.



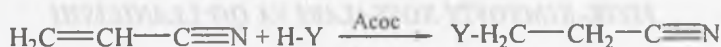
Akrilonitril atsetilendan va etilensiangidrinni degidratlab ham olinishi mumkin.

Akrilonitril oson polimerlanib molekulyar massasi 40000÷70000 bo'lgan poliakrilonitril (PAN) hosil qiladi.

PAN sintetik tola olish uchun ishlatiladi.

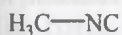
Akrilonitril va butadiyenni sopolimerlanishidan butadiyennitril kauchuk olinadi.

Akrilonitril turli xil organik sintezlarda, masalan, sianetillash reaksiyasida boshlang'ich modda hisoblanadi.

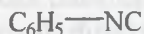


11.7. IZOSIANIDLAR

Izosianidlar yoki izonitrillar nitrillarning izomerlari hisoblanadi. Ularni nomlash nitrillarni nomlash kabidir. Masalan,



metilizosianid



fenilizosianid

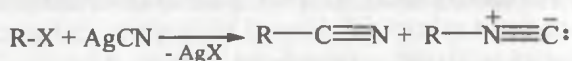


1,3-diizosianopropan

Izosianidlar rasman karbon kislotalarning hosilalari hisoblanadi.

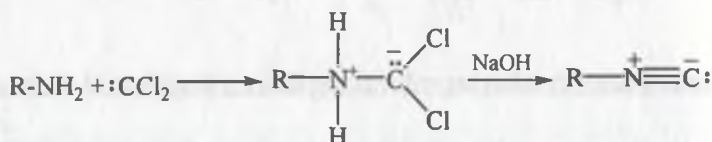
OLINISH USULLARI

1. Sianidlarni alkillash. Kumush sianid galogenalkanlar bilan alkillanganda nitrillar bilan birga izosianidlar ham hosil bo'ladi.



Ushbu reaksiyada nitril-ionni ambident xarakteri namoyon bo'ladi.

2. Birlamchi aminlarni dioxlorkarben bilan reaksiyasi. Birlamchi aminlar xloroform va ishqor bilan ta'sirlashib izosianidlarni hosil qiladi.



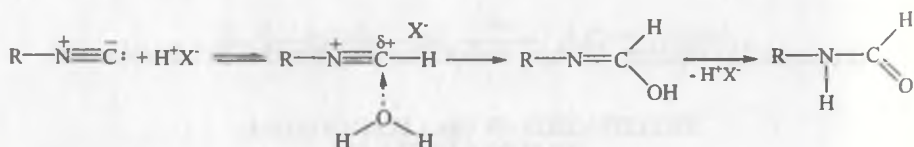
Ushbu reaksiya birlamchi aminlarni hidi bo'yicha sifat jihatdan aniqlashda qo'llanilishi mumkin. Ushbu reaksiya izonitril reaksiyasi deb ataladi. Bu reaksiya birinchi marta 1868-yilda A.Gofman tomonidan o'rganilgan.

FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI VA QO'LLANILISHI

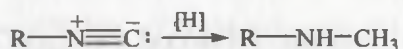
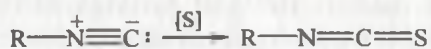
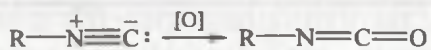
Izosianidlar yoqimsiz hidli, rangsiz zaharli moddalardir.

Izosianidlarning molekularida qutbli uchbog' mavjud, azot atomi to'rtta bog' tutadi, uglerod atomi esa bir juft taqsimlanmagan elektronga ega. Izosianid guruh tuzilishi jihatidan is gaziga o'xshaydi. Izosianidlar nukleofil reagentlar qatoriga kiradi.

Izosianidlar elektrofil reagentlar bilan uglerod atomi bo'yicha reaksiyaga kirishadi. So'ng keyingi reaksiyalar kuzatiladi. Masalan, kislotali muhitda izosianidlar gidrolizlanib formamidlar hosil qiladi.



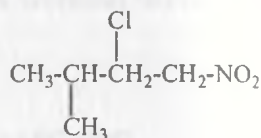
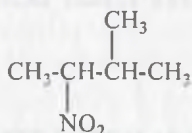
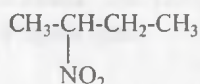
Izosianidlar oksidlanganda izosianatlar, gidridlanganda ikkilamchi aminlar hosil bo'ladi.



Izosianidlar yuqori reaksiya qobiliyatiga ega bo'lganliklari uchun organik sintezda ishlatiladi.

12-BOB. NITROALKANLAR

Alkanlardagi bir yoki bir nechta vodorod atomlarini nitro guruhga almashinishi natijasida hosil bo'lgan moddalar nitroalkanlar deb ataladilar. Nitroalkanlarni nomlash uchun tegishli alkan nomiga *nitro-*old qo'shimchasi qo'shiladi. Uglevodorod zanjiri agar boshqa kattaroq guruh, karrali bog'lar mavjud bo'lmasa, uglerod atomlari nitroguruh yaqin turgan tomondan raqamlanadi. Uglevodorod zanjiridagi o'rinbosarlar, galogen atomlari, alkil guruhlar va nitroguruh birikma nomida o'zakdan oldin alifbo tartibida joylashtiriladi. Uglerod zanjiri o'rinbosar yaqin turgan tomondan raqamlanadi.



2-nitrobutan

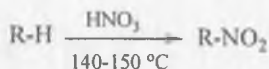
2-metil-3-nitrobutan

3-metil-1-nitro-2 xlorbutan

Nitroalkanlar alkanlarni to'g'ridan to'g'ri nitrolab, noorganik nitritlarni alkillab, ba'zan nitrozo- yoki aminobirikmalarni oksidlab olinadi.

Alkanlarni to'g'ridan to'g'ri nitrolash yuqori temperaturada, suyuq yoki gaz fazasidan suyultirilgan nitrat kislota yoki azot oksidlari ta'sirida olib boriladi.

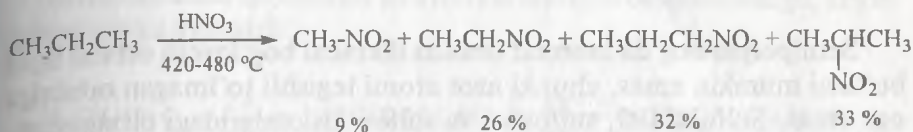
Alkanlarni suyuq fazada nitrolash reaksiyasi birinchi marta M.Konovalov tomonidan o'tkazilgan. Reaksiya alkanlarni 10–25 % li nitrat kislota bilan kavsharlangan ampulada 140–150°C da qizdirish bilan olib borilgan (1899).



Yonaki mahsulotlar sifatida ketonlar, karbon kislotalar hosil bo'ladi.

Alkanlarni gaz fazasida nitrolash X.Gess tomonidan amalga oshirilgan (1930). Alkan va nitrat kislotasining bug'ları maxsus reaktorlarda

0,2–2 sekund davomida 420–480°C gacha qizdiriladi va tezda sovitiladi. Metandan nitrometan hosil bo'ladi. Etan, propan yoki butanlar nitrolanganda uglerod-uglerod bog'lari uziladi va nitroalkanlar aralashmasi hosil bo'ladi. Aralashma haydash yo'li bilan ajratiladi.



To'g'ridan to'g'ri nitrolash reaksiyasi erkin radikal mexanizm bo'yicha boradi. Erkin radikallar nitrat kislotasining termik parchalanishi natijasida hosil bo'ladi.

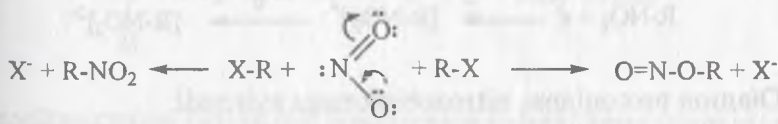


Kumush nitrit galogenalkanlar bilan alkillanganda nitroalkanlar va alkilnitritlar aralashmasi hosil bo'ladi (V. Meyer, 1872).

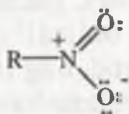


Boshqa nitritlarni ham tegishli erituvchi tanlab alkillash mumkin. Buning uchun bipolyar aproton erituvchilardan, masalan, dimetilsulfoksid va dimetilformamiddan foydalanish maqsadga muvofiqdir. Ushbu erituvchilar kationlarni kuchli solvatlaganligi uchun nitrit-ion faollanadi.

Nitrit-ion ikki tomonlama reaksiya qobiliyatiga ega zarracha hisoblanadi (ikkita reaksiya markazli ambident anion).



Nitroalkanlar rangsiz yoki sarg'ish tusli suyuq yoki kristall moddalardir. Mononitroalkanlar katta dipol momentiga ega ($10,5 \cdot 10^{-30} \dots 12,6 \cdot 10^{-30}$ K1/m, yoki 3,15–3,7 D). Bunga sabab nitroguruhning qutblanganligidir. Nitroguruh semipolyar bog' tutadi:



Semipolyar bog'da atomlar orasida ikkinchi bog'lovchi orbital hosil bo'lishi mumkin emas, chunki azot atomi tegishli to'lmagan orbitalga ega emas. Sulfoksidlar, sulfonlar va sulfon kislotalaridagi oltingugurt-kislorod bog'ining azot-kislorod bog'idan asosiy farqi ham aynan shunda, ya'ni oltingugurt to'lmagan *d*-orbitallarga ega.

Nitroguruh oddiy bog‘langan π -elektronli sistema hisoblanadi. Undagi azot atomi $-N^+$ birinchi kislorod atomi kabi sp^2 gibridlangan holatda, ikkinchi kislorod atomi esa taqsimlanmagan elektron jufti bilan qatnashadi. Shunday qilib 4 ta π elektronli sistema hosil bo‘ladi. Ikkala azot-kislorod bog‘lari tenglashadi va kislorod atomlari bir xil bo‘lib qoladi. Nitroguruhdagi N-O bog‘ining uzunligi (0,122 nm) gidroksilamindagiga (0,136 nm) qaraganda qisqaroq, nitrozoguruhdagiga qaraganda esa uzunroq bo‘ladi (0,115 nm).

Nitroguruhdagi atomlarning elektronga moyilligi ancha kuchli bo'lib, elektronoakseptor ta'sirga va $-I$ va $-M$ effektlarga ega.

KIMYOVTY XOSSALARI

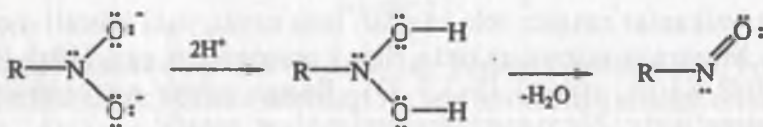
Nitroalkanlarning kimyoviy reaksiyalari ikki qismga bo'linadi:

1. Nitroguruh bo'yicha boradigan reaksiyalar;
2. α -uglerod atomi bo'yicha boradigan reaksiyalar.

Qaytaruvchilar ta'sirida yoki elektrolitik yacheykaning katodida nitroalkanlar qaytariladi. Ushbu jarayon bosqichli bo'lib, birinchi bosqichda elektron birikadi va metastabil anion-radikal hosil bo'ladi. Keyin dianion hosil bo'lishi bilan ikkinchi elektron birikadi.



Dianion protonlansa nitrozobirikmaga aylanadi:



Ba'zi holatlarda nitrozobirikma izomerlanib oksimga aylanadi:



Nitrozoalkanlar qaytarilish jarayonida alkilgidroksilaminlarga, keyin alkilaminlarga aylanadi:

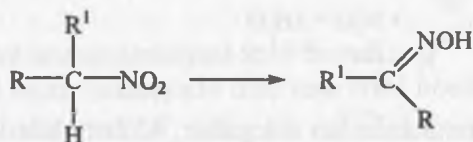


Birlamchi nitroalkanlar 80—95 % li sulfat kislotasida karbon kislotasi va gidroksilamin tuziga aylanadi:

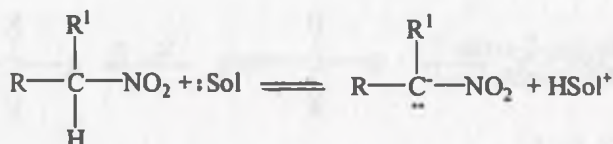


Shu yo'l bilan sanoatda nitrometandan yoki 1,2-dinitroetandan gidroksilamin olinadi.

Ikkilamchi nitroalkanlardan esa oksimlar hosil bo'ladi:

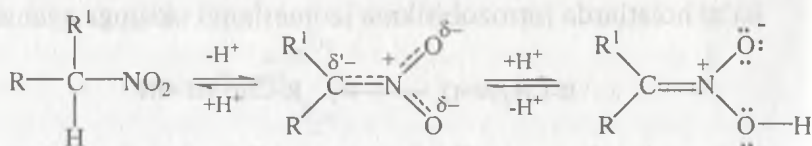


Birlamchi va ikkilamchi nitroalkanlar CH-kislotalar hisoblanadi:



Nitroalkanlarning kislotaliligi fenollarning kislotaliligiga yaqin keladi. Agar bitta uglerod atomida ikkita yoki uchta nitroguruh bo'lsa kislota xossasi keskin ortadi.

Nitroalkan anioni yenolyat-ion kabi ambident ion hisoblanadi. Masalan, protonlanganda nitroalkandan tashqari uning tautomer shakli ham hosil bo'ladi:

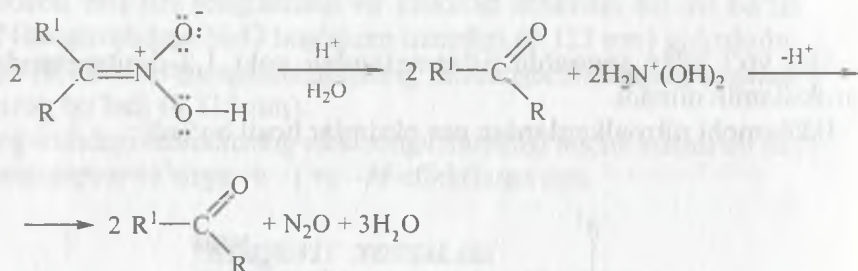


Nitron kislotalari

Nitroalkanning tautomer shaklini *atsi-nitro* shakl yoki *nitron kislotalari* deyiladi. Ushbu birikma toza holatda ajratib olinmagan. Nitron kislotalari o'rtacha kuchli kislotalar ($\text{pK} = 3,2$).

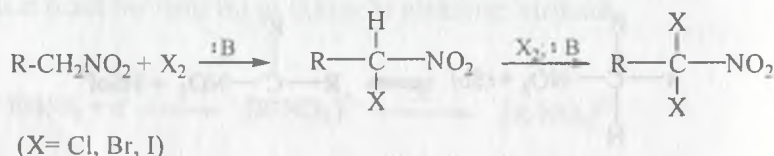
Nitroalkanlarning tuzlari kristall holatda ajratib olinishi mumkin. Ular kuchli qizdirilganda, hatto portlash bilan parchalanadi.

Nitron kislotalari kislotali muhitda gidrolizlanib karbonil birikmaga va N_2O ga parchalanadi (Nef reaksiyasi, 1894).

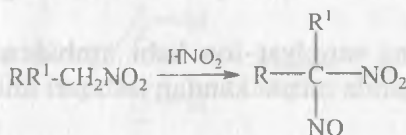


Birlamchi nitroalkanlardan aldegidlar, ikkilamchilaridan ketonlar hosil bo'ladi.

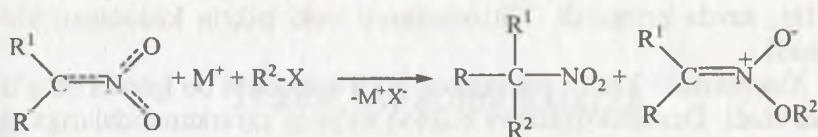
Nitroalkanlarning elektrofil reagentlar bilan asoslar ishtirokidagi reaksiyalari. Mazkur reaksiyalarda nitroalkan anioni (nitronat-ion) nukleofil zarracha hisoblanadi. Masalan, galogenlash reaksiyasi oson boradi:



Nitrozolanganida nitrozonitroalkanlar hosil bo'ladi:

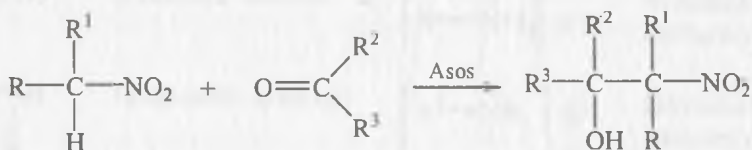


Alkillash natijasida biroz O-alkil birikma aralashgan (nitron kislota efiri) C-alkil birikmalar hosil bo'ladi. Sharoitni tanlab nitron kislota efirlarining unumini oshirish mumkin:



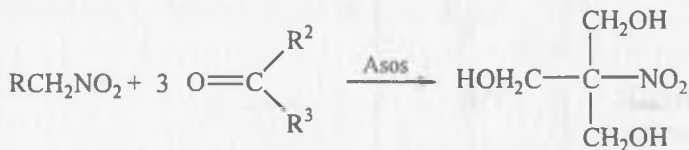
Nitron kislotasining efirlari reaksiya qobiliyati yuqori bo'lgan birikmalardir.

Nitroalkanlar aldegidlar va ketonlar bilan reaksiyaga kirishadi. Reaksiya natijasida nitroalkanollar yoki boshqa nitrogidrosil birikmalar hosil bo'ladi. Ba'zi holatlarda ikki molekula nitroalkan reaksiyaga kirishadi va dinitroalkanlar hosil bo'ladi.



Reaksiya aldol kondensatsiyasi kabi boradi.

Formaldegid bilan reaksiyada diol yoki triol hosil bo'ladi.



2-nitro-2-gidroksi-
metilpropandiol-1,3

MUHIM VAKILLARI

Nitrometan — rangsiz suyuqlik. Suvda kam eriydi. Zaharli. Sanoatda propanni nitrolab olinadi.

Sanoatda erituvchi sifatida, asosan polimerlarni eritishda, organik sintezda, hamda reaktiv dvigatellarning yoqilg'isi ishlatiladi.

Nitrosiklogeksan — rangsiz suyuqlik, suvda erimaydi. Siklogeksanni nitrat kislota bilan nitrolab olinadi. Kaprolaktam olishda boshlang'ich modda sifatida ishlatiladi.

Trixlornitrometan xlorpikrin deb atalib, o'tkir hidli rangsiz suyuqlik bo'lib, suvda erimaydi. Nitrometanni yoki pikrin kislotasini xlorlab olinadi.

Xlorpikrin — kuchli lakrimator, ko'p miqdorda bo'lganda bo'g'uvchi ta'sir etadi. Dezinfeksiyada va qishloq xo'jaligi zararkunandalariga qarshi kurashda qo'llaniladi.

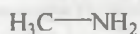
13-BOB. AMINOBIRIKMALAR

Uglevodorodlardagi bir yoki bir nechta vodorod atomlarini aminoguruhga almashinishi natijasida hosil bo'lgan moddalardir. Aminlar ammiakning almashingan hosilalari sifatida qaraladi. Almashingan ammoniy tuzlari esa o'z navbatida ammoniy ioni hosilalari hisoblanadi.

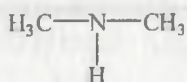
Ammiakning yoki ammoniy ionining almashinish darajasiga ko'ra aminlar ammoniy tuzlari quyidagicha sinflanadi:

$R-NH_2$	Birlamchi aminlar	$\left[R-\overset{+}{N}H_3 \right] X^-$	Birlamchi ammoniy tuzlari
$\begin{array}{c} R^1-NH \\ \\ R \end{array}$	Ikkilamchi aminlar	$\left[\begin{array}{c} R^1-\overset{+}{N}H_2 \\ \\ R \end{array} \right] X^-$	Ikkilamchi ammoniy tuzlari
$\begin{array}{c} R^1-N-R^2 \\ \\ R \end{array}$	Uchlamchi aminlar	$\left[\begin{array}{c} H \\ \\ R^1-\overset{+}{N}-R^2 \\ \\ R \end{array} \right] X^-$	Uchlamchi ammoniy tuzlari
		$\left[\begin{array}{c} R^2 \\ \\ R^1-\overset{+}{N}-R^3 \\ \\ R \end{array} \right] X^-$	To'rtlamchi ammoniy tuzlari

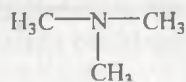
Aminlarning nomenklaturasi uglevodorod yoki uglevodorodlarning qoldiqlari nomiga «amin» qo'shimchasi qo'shish bilan yasaladi. Agar azot atomiga har uglevodorodlarning qoldiqlari birikkan bo'lsa azot atomiga birikkan eng uzun uglerod zanjiri asos qilib olinadi. $-NH_2$ guruh *aminoguruh*, $-NHR$ guruh *alkilaminoguruh*, $-NR_2$ guruh *dialkilaminoguruh* deb yuritiladi, lekin aminning nomini keltirib chiqarishda bu ifodalar faqat murakkab strukturalardagina qo'llaniladi.



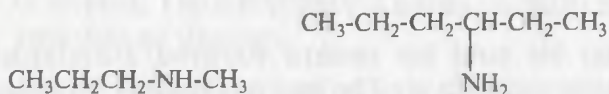
metilamin



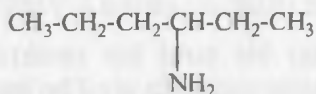
dimetilamin



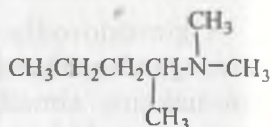
trimetilamin



N-metilpropanamin

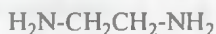


Geksanamin-3

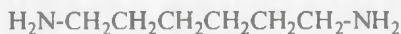


N,N-dimetilpentanamin-2

Diaminlarning nomlari uglevodorodning ikki valentli qoldig'i nomiga yoki to'yingan uglevodorod nomiga *-diamin* qo'shimchasi qo'shish bilan keltirib chiqariladi:

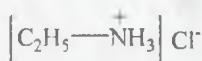


etilendiamin
etandiamin

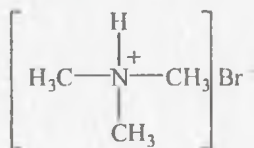


geksandiamin-1,6
geksametilendiamin

Ammoniy tuzlari aminning nomiga *-oniy* yoki *-iniy* qo'shimchasi qo'shib nomlanadi. Masalan:



etilammoniy xlorid

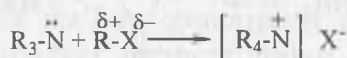
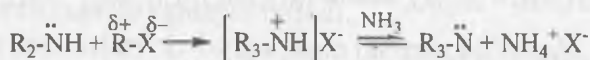
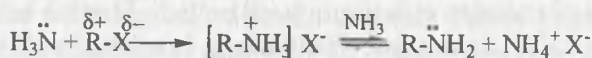


trimetilammoniy bromid

13.1. ALKILAMINLAR

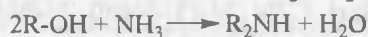
Alkilaminlar ammiak va aminlarning alkilash, ayrim azotli organik birikmalarni qaytarish, hamda bir qator maxsus metodlar yordamida olinadi.

Ammiak va aminlarni alkillash. Ammiakka galogenalkanlar, alkil- yoki dialkilsulfatlar va boshqa alkillovchi reagentlar ta'sir ettirilsa ammoniy tuzlari va aminlar hosil bo'ladi. Reaksiya 1850-yilda A. Gofman tomonidan ochilgan. Reaksiyaning birinchi bosqichida alkilammoniy tuzlari hosil bo'lib, ular teng qiymatli reaksiyada ammiak bilan ta'sirlashadi va alkilaminlar hosil qiladi. Shunday qilib bosqichma-bosqich trialkil- va tetraalkilammoniy tuzlari hosil bo'ladi:

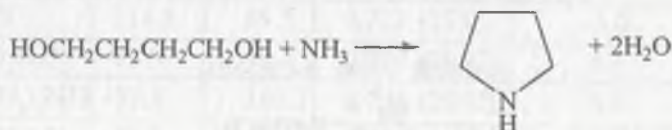


Mo'l miqdorda ammiak olinganda asosan birlamchi amin hosil bo'ladi. Tetraalkilammoniy tuzlarini olish uchun uchlamchi aminlarni alkillash maqsadga muvofiqdir.

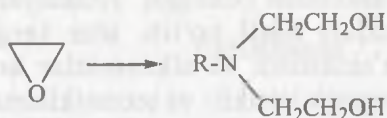
Alkillash uchun alkanollar, dialkil yoki siklik efirlar olinishi mumkin. Bunda katalizator sifatida Al_2O_3 dan foydalaniladi:



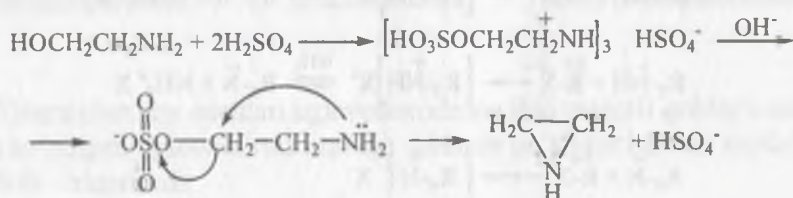
Shunday usul bilan siklik aminlarni ham olish mumkin:



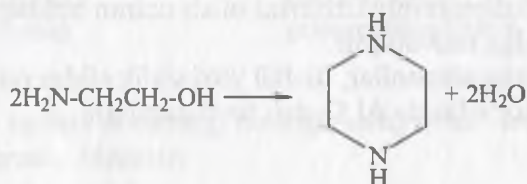
Epoksidlar juda aktiv alkillovchi reagentlar hisoblanadi:



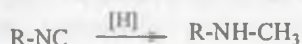
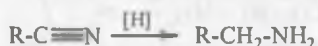
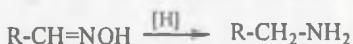
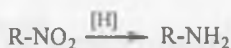
Shuningdek ichkimolekulyar alkylanish reaksiyalari ham mavjud. Masalan, etanolamindan etilenimin hosil bo'ladi. Dastlab konsentrlangan sulfat kislota ta'sirida aminoetilsulfat tuzi hosil bo'ladi. Unga ishqor ta'sir ettirilsa 2-aminoetilsulfonat sikllanadi:



Etanolamin suyultirilgan kislotalar bilan qizdirilganda piperazin hosil bo'ladi.



Qaytarish reaksiyalari. C-N, N-O, N=O, N-N, N=N, N≡N bog'lar tutuvchi, shuningdek, C=N, C≡N bog'lar tutuvchi azotli organik birikmalar oksidlanganda aminobirikmalar hosil bo'lishi mumkin. Masalan, nitrobirikmalar, oksimlar, nitrillar, izosianidlar va h.k.



Maxsus metodlar. Alkilaminlar olish uchun ko'plab maxsus metodlar ishlab chiqilgan. Masalan, sof alkilaminlar karbon kislotalarning amidlarini ishqoriy muhitda galogenlar bilan parchalab olish reaksiyasi A. Gofman tomonidan taklif etilgan.

Birlamchi aminlar ftalimidni alkilash va parchalashda ham hosil bo'ladi.

FIZIK XOSSALARI VA TUZILISHI

Alkilaminlar odatdagi sharoitlarda ammiak hidini eslatuvchi hidli rangsiz gazsimon yoki suyuq moddalardir. Suyultirilgan eritmalarining hidi baliq hidiga o'xshaydi. Katta molekulyar massali aminlar kristall moddalar bo'lishi ham mumkin.

Aminlar suvda yaxshi eriydi. Molekulada uglerod atomlarining soni ortishi bilan eruvchanlik kamayib boradi.

Molekulyar massalari bir-biriga yaqin bo'lgan birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlarning suyuqlanish va qaynash temperaturalari taqqoslanganda ma'lum qonuniyatni ko'rish mumkin. Uchlamchi aminlarning mazkur temperaturalari bir xil molekulyar massali ikkilamchi va birlamchi aminlarga qaraganda past. Bu molekulalararo vodorod bog'lar hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi. Lekin bu vodorod bog'lar alkanollardagi vodorod bog'lardan kuchsizroq, chunki azot-vodorod bog'i kislorod-vodorod bog'iga qaraganda kamroq qutblangan.

27-jadval

Ayrim alkilaminlarning fizik konstantalari

Birikma	T_S °C	T_Q °C	d_4	μ	
				$\times 10^{-30}$ Kl • m	D
CH_3NH_2	-92.5	-6.5	0.769 (-70°C)	4.9	1.46
$(CH_3)_2NH$	-96.0	7.4	0.680 (0°C)	3.9	1.17
$(CH_3)_3N$	-124.0	3.5	0.662 (-5°C)	2.9	0.86
$CH_3CH_2NH_2$	-80.6	16.6	0.706 (0°C)	4.3	1.3
$(CH_3CH_2)_2NH$	-50.0	55.5	0.706 (20°C)	4.0	1.2
$(CH_3CH_2)_3N$	-114.8	89.5	0.723 (25°C)	3.0	0.9
$CH_3CH_2CH_2NH_2$	-83.0	98.7	0.719 (20°C)	4.3	1.3
$(CH_3CH_2CH_2)_2NH$	-39.6	110.7	0.738 (20°C)	3.7	1.1
$(CH_3CH_2CH_2)_3N$	-93.5	156.0	0.757 (25°C)	2.5	0.75

Alkilaminlar alkanollarga qaraganda kamroq qutblangan. C-N bog'ining dipol momenti ($\approx 1.5 \times 10^{-30}$ Kl $\cdot$ m yoki 0.45 D) N-H bog'ining dipol momentidan ($\approx 4.3 \times 10^{-30}$ Kl $\cdot$ m yoki 1.3 D) kichik.

Ammiakdagi kabi aminlarda azot atomi kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektron juftlaridan harakatchanroq taqsimlanmagan elektron juftiga ega, chunki azot atomining yadro zaryadi va elektro-manfiyligi kichikroq.

Elektronodonor xossalari ionlanish energiyalari bilan tavsiflanishi mumkin. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ lar uchun ionlanish energiyasi 8.9, 8.0 va 7.5 eV ga teng. Bu ko'rsatkichlar tegishli alkanollar va efirlarga qaraganda 1.6-1.7 eV ga kam. Nisbatan kam ionlanish energiyalari shuni ko'rsatadiki, alkilaminlar, ayniqsa uchlamchi aminlar kuchli elektronodonorlardir va oson oksidlanadi.

Aminlar ammiak kabi piramidasimon molekula hosil qiladi. Azot atomi piramidaning uchida joylashadi. RNR^1 , RNR^2 va RNR^2 bog'lari orasidagi burchak o'rtacha $106-107^\circ$ ga teng, ya'ni tetraedrik shaklga yaqin keladi (quyidagi rasm):



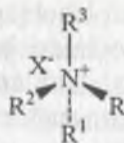
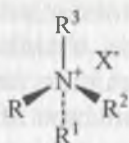
Azot atomining elektron orbitallari sp^3 -gibridlanish holatidagi uglerod atomi kabi gibridlangan deb hisoblash mumkin. Shuning uchun azot atomidagi taqsimlanmagan elektronlar jufti sp^3 -tipida fazoviy yo'nalgan orbitalni egallaydi. C-N bog'ining uzunligi 0.145 nm va N-H bog'ining uzunligi 0.1 nm ni tashkil qiladi.

Har xil o'rinbosarlar tutuvchi azot atomi asimmetrik bo'lib qoladi, shuning uchun ikkita enantiomer (oyna izomeri) mavjud bo'lishi mumkin, bunda to'rtinchi o'rinbosar o'rnida taqsimlanmagan elektron jufti bo'ladi. Lekin bunday konfiguratsiya o'zgaruvchan bo'lib bitta konfiguratsiya tezda *inversiya* yo'li bilan ikkinchisiga o'zgaradi.

Ammiak molekulasida inversiya juda tez, sekundiga taxminan 10^9 marta sodir bo'ladi. Alkiliminlarda inversiya tezligi kamayadi, ya'ni energetik baryer ortadi. Lekin o'tish tez boradi va optik aktiv enantiomerlarni ajratib olish mumkin emas. Faqat ma'lum strukturali aminlar, masalan, etileniminning ayrim hosilalarini ikkala enantiomerini ajratib olish mumkin.



To'rtlamchi ammoniy tuzlari stereokimyoviy jihatdan uglerod birikmalarining to'la analoglari hisoblanadi, ya'ni barqaror optik aktiv enantiomerlar hosil qilishi mumkin.



Aminlarning elektron spektrlarida yutilish faqat 195–215 nm ($\epsilon=1500\ldots4000$) li uzoq UB sohada kuzatiladi. Bu yutilish taqsimlanmagan elektron juftining qo'zg'alishi bilan bog'liq ($n\rightarrow\sigma^*$ o'tish).

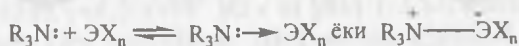
Birlamchi va ikkilamchi aminlarning IQ spektrlarida 3200–3500 sm^{-1} sohada N-H bog'larining valent tebranishlari uchun xarakterli yutilish kuzatiladi. Assotsiyanmagan aminlarning yutilishi uglevodorodlardagi suyultirilgan eritmalarda kuzatiladi: birlamchi aminlar $\sim 3500 \text{ sm}^{-1}$ va $\sim 3400 \text{ sm}^{-1}$ sohalarida ikkita yutilish chizig'i bilan, ikkilamchi aminlar 3310–3350 sm^{-1} sohada bitta chiziq bilan xarakterlanadi. Molekulararo vodorod bog'lar hosil bo'lishi yutilish maksimumi to'lqin sonini kamaytiradi. Ammoniy tuzlari 3030–3300 sm^{-1} da yutadi.

PMR spektrlarda N-H bog'ining kimyoviy siljishi 0.5–3 m.u. sohada kuzatiladi va konsentratsiya, erituvchi va temperaturaga bog'liq ravishda o'zgaradi.

KIMYOVIY XOSSALARI

Aminlarning kimyoviy reaksiyalari asosan azot atomidagi taqsimlanmagan elektronlar jufti bilan bog'liq. N-H va C-H bog'larining nukleofil reagentlar bilan reaksiyalari kamroq kuzatiladi. $\text{N}^+\text{-C}$ qutbli bog' tutuvchi ammoniy birikmalarining reaksiyalari o'ziga xos ahamiyatga ega.

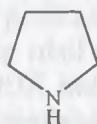
Asosililigi. Alkilaminlar va ularning analoglari, $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-N}$ bog'i tutuvchi aminlar kuchli asoslar bo'lib, proton va Lyuis kislotalarini oson biriktiradi. Asos xossalari suvli eritmalaridayoq bilina boshlaydi.



Asoslilikni tavsiflash uchun ammoniy ionlarining $pK_{BH^+} = \lg K_{BH^+}$ birliklarida kislotalik konstantasi K_{BH^+} dan foydalaniladi.

Ammiakdan farqli o'laroq barcha alkilaminlar va ularning analoglari nisbatan kuchli asoslar hisoblanadi (etilenimindan tashqari). Ikkilamchi aminlarning asos xossalari birlamchi aminlarning asos xossalariga qaraganda kuchliroq. Uchlamchi aminlar yanada kuchliroq asoslar bo'lishi kerak edi. Lekin suvli eritmalarda spetsifik solvatlanish natijasida bunday bo'lmaydi. Suvsiz muhitda esa uchlamchi aminlar eng kuchli asos xossalarini namoyon qiladi.

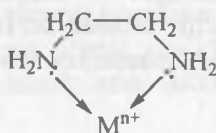
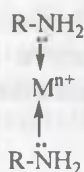
Birikma	$pK_{BH^+} (H_2O)$	Birikma	$pK_{BH^+} (H_2O)$
NH_3	9.25	$C_2H_5NH_2$	10.5
CH_3NH_2	10.6	$(C_2H_5)_2NH$	11.0
$(CH_3)_2NH$	10.7	$(C_2H_5)_3N$	10.8
$(CH_3)_3N$	9.8		11.3



Ikkilamchi va uchlamchi aminlar eng kuchli organik neytral aminlar bo'lib organik sintezda asos katalizatorlar sifatida keng qo'llaniladi.

Har xil elektrofil reagentlar bilan boradigan reaksiyalar. Aminlar kuchli nukleofillar sifatida turli xil elektrofil reagentlar bilan ta'sirlashadi.

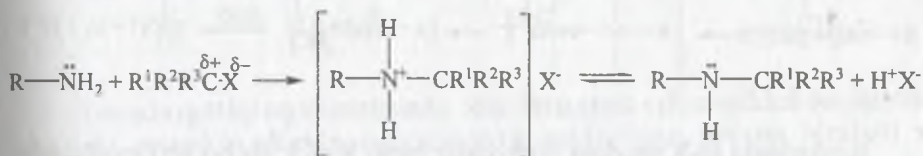
Aminlar ammiak kabi har xil metallarning ionlari bilan ta'sirlashadi va donor-akseptor komplekslar hosil qiladi. Bu komplekslarda aminlar elektronodonor (ikkita elektronli ligand) sifatida ishtirok etadi:



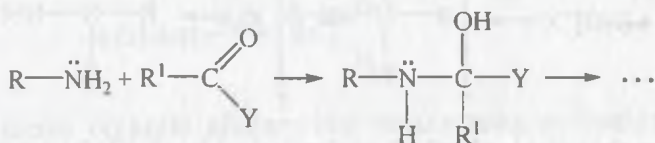
Umuman olganda asoslik va nukleofillik bir-biriga unchalik bog'liq emas. Asos xossasi kuchli aminlar doimo kuchli nukleofil bo'lavermaydi. Asoslik amin va ammoniy ioni o'rtasidagi termodinamik muvozanatni xarakterlaydi, nukleofillik esa ko'proq kinetik xossalarni, reaksiya tezligini xarakterlaydi va substrat tipiga bog'liq (reaksiya qaysi atomda boradi, reaksiyaga qanday fazoviy omillar xalaqit beradi).

Aminlarning reaksiyalari ko'rilganda birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlar orasidagi tafovutlarga e'tibor berish kerak. Birlamchi va ikkilamchi aminlarning elektrofil reagentlar bilan o'zaro ta'siri natijasida aksariyat holatlarda proton ajraladi, ya'ni azot atomida almashinish reaksiyasi boradi. Uchlamchi aminlarda esa azot atomi bilan mustahkam kovalent bog' hosil bo'ladi va azot atomida musbat zaryadi paydo bo'ladi.

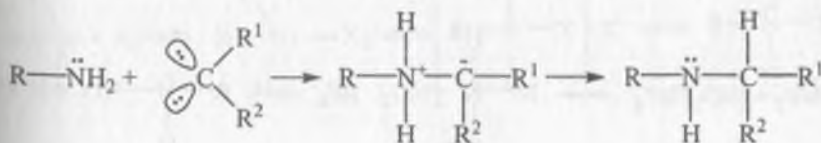
A) Aminlarning C-elektrofillar bilan reaksiyasi. Bunday reaksiyalarga aminlarning galogenalkanlar, noorganik va elementorganik kislotalarning efirlari bilan alkillash reaksiyalari kiradi.



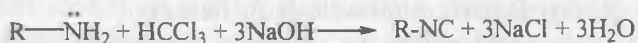
Karbonil birikmalar va karbon kislotalarining hosilalari bilan boradigan reaksiyalar ham muhim ahamiyatga ega.



Aminlar karbenlar ta'sirlashib har xil mahsulotlar hosil qiladi. Reaksiya N^+-C^- semipolyar bog' hosil bo'lishi bilan boshlanadi, keyin protonni ko'chishi sodir bo'ladi:

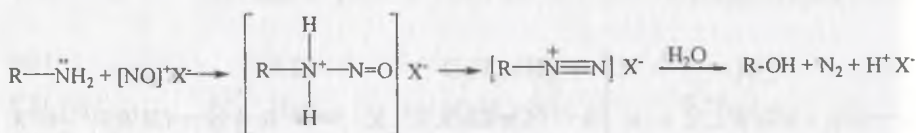


Xloroformdan ishqor ta'sirida hosil bo'ladigan dixlorkarben ($R^1=R^2=Cl$) bilan boradigan o'zaro ta'sir natijasida o'ziga xos keyingi reaksiya boradi, bunda qo'lansa hidli zaharli birikmalar — izosianidlar (izonitrillar) hosil bo'ladi.



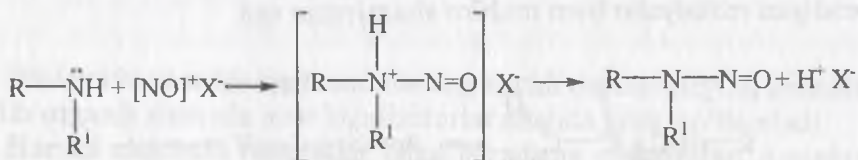
B) Aminlarning N-elektrofillar bilan reaksiyasi. Bunday reaksiyalar N-N bog' tutuvchi birikmalar olish uchun qo'llaniladi. Aminlarni nitrozolash reaksiyasi kislotali muhitda nitrit kislota ta'sirida olib boriladi. Nitrozolovchi reagent nitrozilhosila- $O=N^{\delta+}-X^{\delta-}$ ($X=Cl, Br, HOSO_3, ONO$) hisoblanadi. Erkin nitrozoniy kationi $[NO]^+ X^-$ hosil bo'lishi mumkin deb hisoblanadi.

Birlamchi aminlar nitrozolanganda diazoniy kationi hosil bo'lib, u o'z navbatida azot ajralib chiqishi bilan parchalanadi.



Reaksiyada R-X tipidagi birikmalar (agar $X=Cl, Br$ bo'lsa) va alkenlar ham hosil bo'ladi.

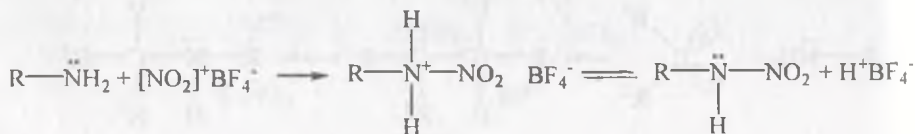
Ikkilamchi aminlar N-nitrozoaminlar hosil qiladi:



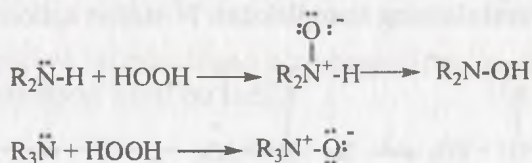
Uchlamchi aminlar birikish mahsulotlari hosil qilishi mumkin:



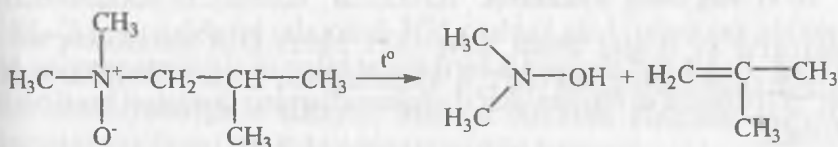
Aminlar nitroniy tuzlari, masalan, nitroniy tetraftorborat bilan nitrolanish reaksiyasiga kirisha oladi. Bunda N-nitroaminlar hosil bo'ladi:



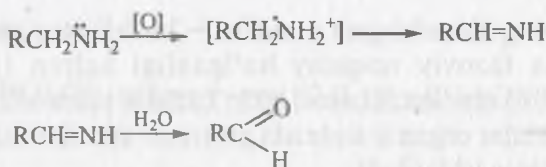
D) Aminlarning O-elektrofillar bilan reaksiyasi. Bunday reaksiyalar odatda oksidlanish reaksiyalari deyiladi. Oksidlovchi sifatida vodorod peroksid va organik peroksidlar qo'llaniladi. Yumshoq sharoitlarda oksidlash reaksiyalarining birlamchi mahsulotlari sifatida aminlarning N-oksidlari hosil bo'ladi. Birlamchi va ikkilamchi aminlarning reaksiyalarida hosil bo'lgan N-oksidlarni gidroksilamin hosilalariga qayta gruppalanadi:



N-oksidlarning DMFA yoki DMSO dagi eritmaları qizdirilganda alkenlar hosil bo'ladi.

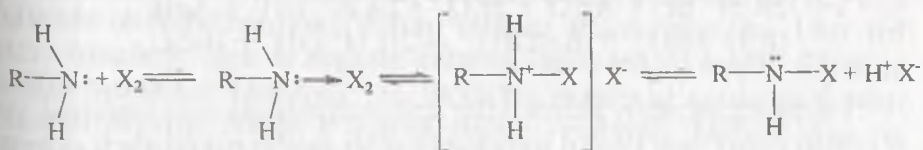


Yanada qattiqroq sharoitlarda oksidlanganda erkin radikal reaksiyalar borishi mumkin. Keyin uglevodorod qoldig'idan proton ajraladi va iminning C=N bog'i hosil bo'ladi:



Umuman olganda alkilaminlar va ularning analoglarini oksidlab karbonil birikmalar va karbon kislotalar olish mumkin.

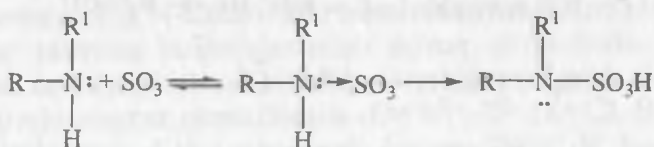
E) Galogenlar bilan boradigan reaksiyalar. Aminlar galogenlar bilan donor-akseptor komplekslar hosil qilib, bunday komplekslar tegishli N-galogenaminlarga aylanadi.



Ftor juda faol bo'lganligi uchun N-ftoraminlar maxsus usullar bilan olinadi. N-xlor-, N-brom- va N-iodaminlar juda beqaror birikmalar hisoblanadi.

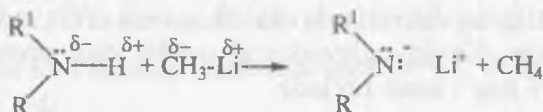
Aminlarning S-elektrofillar bilan reaksiyasi. Bunday reaksiyalarda N-S bog' tutuvchi birikmalar hosil bo'ladi. Bunda asosan aminlarning SO_3 va sulfonilxloridlar bilan reaksiyalarini keltirish mumkin.

Aminlar SO_3 bilan donor-akseptor komplekslari hosil qiladi. Birlamchi va ikkilamchi aminlarning komplekslari N-sulfon kislotalariga aylanadi.



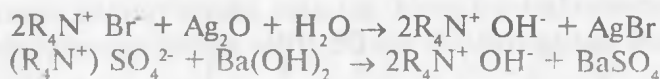
Aminlar sulfonilxloridlar bilan sulfonamidlar hosil qiladi.

N-H bog'ining ionlanishi. Birlamchi, ikkilamchi alkilaminlar va ularning analoglari juda kuchsiz NH-kislotalar hisoblanadi, $rK \approx 33...35$ ga teng. Faqat metallorganik birikmalar bilan ta'sirlashgandagina N-H bog' qutblanishi va alkilamidlar dialkilamidlarning hosilalari hosil bo'lishi mumkin.



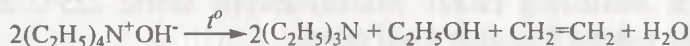
Metallarning almashingan amidlari – kuchli asoslardir. Nukloyefil hujum uchun fazoviy noqulay bo'lganligi uchun (masalan, litiy diizopropilamid) ular kuchli asos, lekin kuchsiz nukleofillar hisoblanadi. Bunday birikmalar organik sintezda protonni ajratib olish va karbanion hosil qilish uchun ishlatiladi.

To'rtlamchi ammoniyli tuzlarining o'ziga xos reaksiyon qobiliyati. Bunday tuzlar rangsiz kristall moddalar bo'lib, suvda yaxshi eriydi. Tetraalkilammoniy gidroksidlarini galogenidlariga Ag_2O , yoki sulfatlariga $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ta'sir ettirib, yoki eritmani ion almashinish smolasi (anionit) bilan to'ldirilgan kolonka orqali o'tkazib olish mumkin.

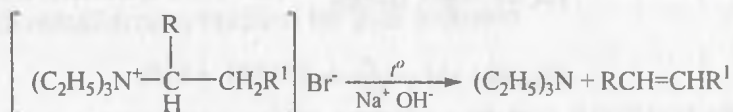


Tetraalkilammoniy gidroksidlar suvli eritmalarida to'la ionlanadi va o'yuvchi natriy va o'yuvchi kaliy kabi kuchli asoslar hisoblanadi. Ayrim

to'rtlamchi ammoniy gidroksidlar kristall holda, odatda gidrat shaklida olinishi mumkin. Suvli eritmalari qaynatilganda trialkilamin, alkanol va alkenga parchalanadi.

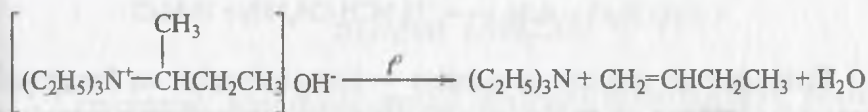


Alkenlar uzun va tarmoqlangan o'rinbosarlar tutuvchi tetraalkilammoniy tuzlaridan oson hosil bo'ladi.



Bu reaksiyani A.Gofman 1881-yilda kashf qilgan va o'rgangan. Reaksiya bimolekulyar parchalanish E_N2 bo'lib, galogenalkanlarning ayrim reaksiyalariga o'xshaydi. Mazkur holatda elektron tortuvchi o'rinbosar vazifasini trialkilammoniy guruhi bajaradi.

Agar parchalanish reaksiyasida ikkita har xil alken hosil bo'lsa, Zaysev qoidasiga aksincha kam almashingan alken hosil bo'ladi (*Gofman qoidasi*). Masalan, ikkilamchi-butiltrimetilammoniy gidroksid parchalanganda asosan buten-1 hosil bo'ladi.



Tetrametilammoniy gidroksid eng barqaror hisoblanadi. Suvli eritmalari 250°C dan yuqori temperaturada qizdirilganda trimetilamin va metanolga parchalanadi.

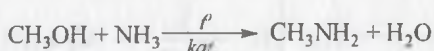
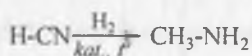
Ayrim tetraalkilammoniy gidroksidlar kuchli asoslar bo'lib, organik erituvchilarda eriganligi uchun organik reaksiyalarda katalizator sifatida, suvsiz titrlashda analitik reagent sifatida ishlatiladi.

Bitta yoki bir nechta uzun zanjirli uglevodorod o'rinbosarlari ($\text{C}_4\text{-C}_{12}$) tutuvchi tetraalkilammoniy tuzlari muhim ahamiyatga ega. Ular sirt aktiv xossalarga ega va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Shuning uchun fazalararo katalizatorlar, ya'ni bir reagentni qattiq yoki suvli fazadan organik fazaga o'tkazish uchun, masalan, karbanionlar va karbenlarni hosil qilish uchun ishlatiladi.

MUHIM VAKILLARI

Metilamin — o'tkir, ammiak hidli rangsiz gaz, kuchli suyultirilganda tuzlangan baliq hidi keladi. Suvda yaxshi eriydi, to'yingan eritmasi 35–40 % metilamin tutadi. Metilammoniy xlorid 225°C da suyuqlanadigan rangsiz kristallar hosil qiladi.

Metilamin sanoatda vodorod sianidni katalitik gidridlab yoki yuqori temperaturada katalizator ishtirokida metanolga ammiak ta'sir ettirib olinadi.



Metilamin organik sintezda dorivor moddalar, bo'yoqlar va sirt-aktiv moddalar olish uchun ishlatiladi.

Trietilamin — o'ziga xos hidli rangsiz suyuq modda. Sanoatda ammiakni etanol bilan katalizator ishtirokida alkillab olinadi. Trietilamin organik sintezda boshlang'ich modda, erituvchi va asos katalizatori sifatida ishlatiladi.

Etilendiamin — ammiak hidiga ega bo'lgan rangsiz suyuqlik, 8,5°C da suyuqlanadi, 117°C da qaynaydi, suvda yaxshi eriydi. Dixloreten va ammiakdan olinadi:



Etilendiamin analitik reagentlar — kompleksonlar va fungitsidlar sintezida boshlang'ich modda sifatida ishlatiladi. Etilendiaminning yuqori yog' kislotalari bilan hosil qilgan tuzlari to'qimachilik sanoatida yumshatuvchi vositalar sifatida ishlatiladi.

14-BOB. METALLOORGANIK BIRIKMALAR

Metallorganik birikmalar deb uglerod-metall bog'i tutuvchi organik birikmalarga aytiladi. Bunday birikmalar tarkibida davriy sistemaning birinchi, ikkinchi, uchinchi, to'rtinchi guruh metallari va o'zgaruvchan valentli metallarning vakillari bo'lishi mumkin.

14.1. BIRINCHI GURUH METALLARINING BIRIKMALARI

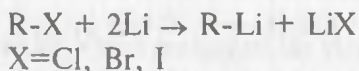
Metallorganik birikmalarning nomlari uglevodorod qoldig'i va metall nomlaridan hosil qilinadi. Birinchi guruh metallarining organik birikmalariga asosan litiy-, natriy- va misorganik birikmalar kiradi.



1. LITIYORGANIK BIRIKMALAR

OLINISH USULLARI

Litiyorganik birikmalar metall ionlarini solvatlaydigan erituvchi (masalan, TGF, dietil efiri) muhitida litiy metalini galogenuglevodorodlar bilan reaksiyasi natijasida hosil bo'ladi. Reaksiya inert atmosferada (azot, argon) olib boriladi.



FIZIK XOSSALARI VA TUZILISHI

Litiyorganik birikmalar organik erituvchilarda eriydigan toza holatda rangsiz suyuqliklar yoki kristall moddalardir.

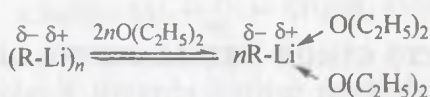
Toza holatda va konsentrlangan eritmalarda litiyorganik birikmalar dimerlar, tetramerlar, geksamerlar shaklida mavjud bo'ladi. Assotsiat-

larning hosil bo'lishiga sabab ko'pmarkazli molekulyar orbitallarning hosil bo'lishidir, chunki uglerod-litii bog'i kuchli qutblangan va ion bog' tabiatiga ega, Li^+ ioni esa to'lmagan orbitalga ega.

KIMYOVII XOSSALARI

Litiyorganik birikmalar toza holatda ajratib olinmaydi va ishlatilmaydi, chunki ular kislorod, karbonat angidrid, suv bilan jadal reaksiyaga kirishadi, o'z-o'zidan alangalanib ketishi mumkin.

Litiyorganik birikmalar eritmalaridan olinadi va shundayligicha ishlatiladi. Litiyorganik birikmalarning oligomerlari eritmalarida solvatlangan monomerlar bilan muvozanat holatda bo'lishi aniqlangan:



Kuchli solvatlovchi erituvchilarda litiyorganik birikmalarning ionlanishi kuzatiladi va karbanion hosil bo'ladi.

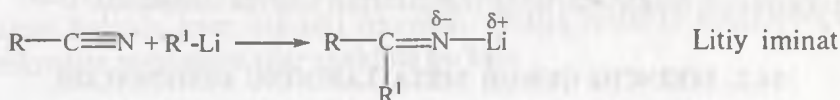
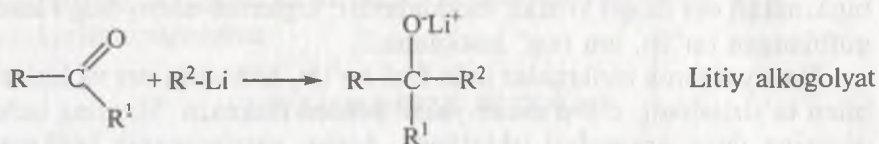


Yuqorida ta'kidlanganidek, uglerod-litii bog'i kuchli qutblangan. Litiyorganik birikmalarning barcha reaksiyalari ionlanishi va karbanion hosil qilishi mumkin bo'lgan uglerod-litii bog'ining qutblanishi bilan bog'liq. Litiyorganik birikmalar juda kuchli C-asoslar va C-nukleofillar hisoblanadi. Ular kislotalar va boshqa elektrofillar bilan reaksiyaga kirishadi. Litiyorganik birikmalar suv, spirtlar, ammiak, aminlar va boshqa faol vodorod atomini tutuvchi birikmalar bilan oson ta'sirlashadi. Mazkur reaksiyalarda uglevodorod va litiyning tuzi hosil bo'ladi. Masalan,

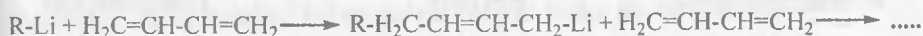


Har xil elementlarning, jumladan metallarning galogenidlari bilan reaksiyasi natijasida boshqa elementorganik birikmalar hosil bo'ladi. Masalan,

Litiyorganik birikmalarning qutbli karrali bog'larga birikishi muhim ahamiyatga ega.



Ayrim reaksiyalarda kam qutblangan va qutblanmagan uglerod-uglerod qo'shbog'larga birikish ham sodir bo'ladi. Bunday reaksiyalar elektronga moyilligi yuqori bo'lgan tutash sistemalarda kuzatiladi va karbanion mexanizmi bo'yicha polimerlanish reaksiyasiga sabab bo'ladi:



Litiyorganik birikmalar havo kislorodi bilan eritmalarda oksidlanganda litiyalkogolyatlar (yoki litiy fenolyatlar) hosil bo'ladi.

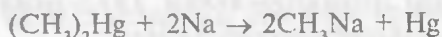


Oraliq mahsulotlar sifatida gidroperoksidlarning tuzlari hosil bo'ladi.

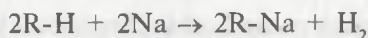
Litiyorganik birikmalar organik sintezda oraliq mahsulotlar sifatida ishlatiladi. Butillitiy sanoatda butadiyenni polimerlashda initsiator sifatida qo'llaniladi. Shuningdek, alkenlarni, diyenlarni va alkinlarni stereoregulyar polimerlash uchun ishlatiladigan kompleks metallorganik katalizatorlar olishda ham qo'llaniladi.

2. NATRIYORGANIK BIRIKMALAR

Natriyorganik birikmalar Vyurs reaksiyasi bo'yicha olinishi mumkin. Toza holdagi natriyorganik birikmalar simoborganik birikmaga natriy metalli ta'sir ettirib olinadi. Masalan,



Natriyorganik birikmalar natriyni atsetilenlar, siklopentadiyen kabi CH-kislota xossasiga ega bo'lgan birikmalar bilan reaksiyasi natijasida ham hosil bo'ladi.



Alkilnatriylar rangsiz, tutash sistemali uglevodorodlarning natriyli birikmalari esa rangli kristall moddalardir. Uglerod-natriy bog'i kuchli qutblangan bo'lib, ion bog' hisoblanadi.

Natriyorganik birikmalar juda faol bo'lib, havodagi suv va kislorod bilan ta'sirlashadi, o'z-o'zidan yonib ketishi mumkin. Shuning uchun ularning faqat eritmaları ishlatiladi. Ayrim natriyorganik birikmalar polimerlanish reaksiyalarining initsiatorlari sifatida ishlatiladi.

14.2. IKKINCHI GURUH METALLARINING BIRIKMALARI

Ikkinchi guruh metallarining organik birikmalari ikki xil turli bo'lishi mumkin; 1) bitta uglevodorod qoldig'i tutuvchi va 2) ikkita uglevodorod qoldig'i tutuvchi.

CH_3CH_2MgBr
etilmagniybromid

$CH_3CH_2ZnCH_2CH_3$
dietilrux

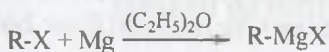
CH_3CH_2HgI
etilsimobiodid

Mazkur birikmalar ichida magniy-, rux- va simoborganik birikmalar yaxshi o'rganilgan.

MAGNIYORGANIK BIRIKMALAR

OLINISH USULLARI

Magniyorganik birikmalar galogenuglevodorodlarga magniy qirindisini ta'sir ettirib olinadi. Reaksiya dietil efir yoki TGF muhitida olib boriladi.



Mazkur reaksiyani 1901-1903-yillarda fransuz kimyogari V.Grinyar ishlab chiqqan, shuning uchun Grinyar reaksiyasi, $R-MgX$ shaklidagi birikmalar esa odatda *Grinyar reaktivlari* deyiladi.

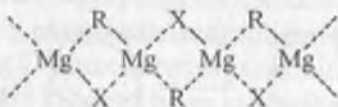
Viktor Grinyar (1871–1935) – fransuz kimyogari. Magniyorganik birikmalarni kashf qilganligi uchun 1912-yilda P.Sabatye bilan birgalikda Nobel mukofoti laureati bo'lgan.

Reaksiya metall sirtida boradi, magniy elektronodonor, uglerod-galogen bog'i esa elektronoakseptor sifatida qatnashadi. Erkin radikallar oraliq zarrachalar bo'lishi mumkin.

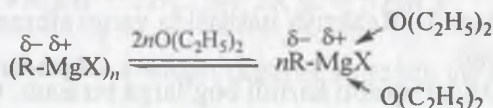
Ushbu reaksiya birinchi marta magniyorganik birikma eriydigan suvsiz dietil efiri muhitida o'tkazilgan. Keyinchalik, reaksiya uchun boshqa oddiy efirlar, jumladan siklik efirlar va uchlamchi aminlar qo'llanilishi mumkinligi aniqlangan.

FIZIK-KIMYOVIIY XOSSALARI

Magniyorganik birikmalarning faqat eritmaları ishlatiladi. Ular quruq kukun holatda ham olinishi mumkin. Qattiq holatda magniyorganik birikmalar poliassotsiatlar shaklida bo'ladi.



Magniyorganik birikmalar eritmalarida efir yoki boshqa elektro-nodonor molekullari bilan solvatlangan holatda bo'ladi.

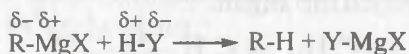


Amalda magniyorganik birikmalar eritmalarida solvatlangan $RMgX$, R_2Mg va ularning oligomerlaridan tashkil topgan murakkab aralashmadan iborat.

Birikmaning eritmadagi tuzilishidan qat'iy nazar odatda $RMgX$ formuladan foydalaniladi, bu yerda asosiy e'tibor qutblangan uglerod-magniy bog'i va uglerod atomining karbanion shakliga qaratilgan.

Kimyoviy xossallari jihatidan magniyorganik birikmalar litiyorganik birikmalarga o'xshaydi, faqat magniyorganik birikmalarning faolligi kamroq va ular kislorod ta'siriga chidamliroq. Shuning uchun magniyorganik birikmalar odatdagi sharoitlarda, inert gaz ishtirokisiz ishlatilishi mumkin. Bu mazkur birikmalarni organik sintezda keng qo'llash imkoniyatini beradi.

Litiyorganik birikmalar kabi harakatchan vodorod atomi tutuvchi birikmalar bilan oson ta'sirlashadi. Reaksiya natijasida uglevodorod va magniyning tuzi yoki boshqa birikmasi hosil bo'ladi:



Agar reaksiyada CH_3MgI ishlatilsa, metan ajralib chiqadi. Ajralib chiqqan metanning hajmidan faol vodorodli birikmaning miqdorini aniqlash mumkin. Ushbu reaksiya organik moddalarning miqdoriy analizida qo'llaniladi va *Chugayev-Serevitinov metodi* deyiladi.

Atsetilenlar va pentadiyen bilan reaksiyasi natijasida yangi magniyorganik birikmalar hosil bo'ladi. Ular keyingi reaksiyalar uchun ishlatilishi mumkin.



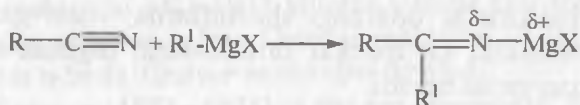
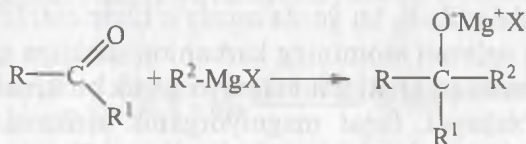
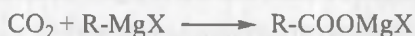
Iotsich reaktivi



Magniy
siklopentadiyenid

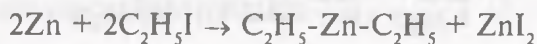
Magniyorganik birikmalarning har xil elementlarni galogenidlari bilan reaksiyasi oson ketadi. Reaksiya natijasida yangi elementorganik birikmalar hosil bo'ladi.

Grinyar reaktivlari qutbli karrali bog'larga birikadi. Organik sintezda ularning karbonat angidrid, aldegidlar va ketonlar, nitrillar bilan reaksiyalari keng qo'llaniladi.



RUXORGANIK BIRIKMALAR

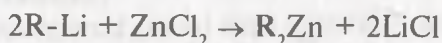
Ruxorganik birikmalarni birinchi marta 1849-yilda E. Frankland etilididga rux ta'sir ettirib olgan.



Dietilrux organik kimyo tarixidagi birinchi metallorganik birikma hisoblanadi.

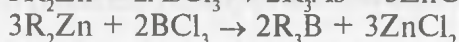
Galogenalkanlar rux bilan nisbatan oson reaksiyaga kirishadi, lekin reaksiyaning borishi rux kukuni yoki qirindisi sirtining tozaligiga bog'liq. Vinilgalogenidlar va galogenarenlar rux bilan reaksiyaga kirishmaydi.

Ruxorganik birikmalar olishning umumiy metodi litiyorganik birikmalarning suvsiz rux xlorid bilan reaksiyasi hisoblanadi:

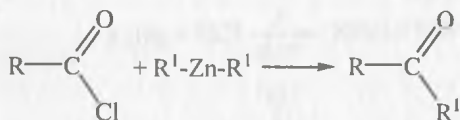
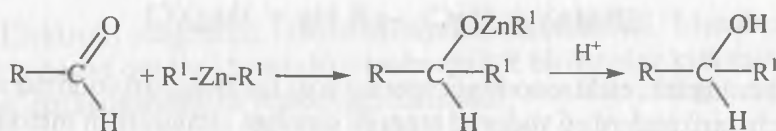


Eng sodda ruxorganik birikmalar nisbatan past qaynash temperaturali rangsiz suyuqliklardir. Bu magniyorganik birikmalardan farqli ravishda ruxorganik birikmalarning assotsiyanmaganligini bildiradi. Shuningdek, bitta uglevodorod qoldig'i tutuvchi ruxorganik birikmalar ham mavjud.

Ruxorganik birikmalar kislorod bilan juda oson reaksiyaga kirishadi, havoda alangalanib ketadi (pirofor birikma). Biroq, ruxorganik birikmalar boshqa elementorganik birikmalar olishda qo'llanib kelinadi.



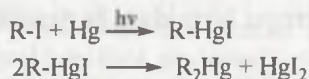
Ruxorganik birikmalar azaldan organik sintezda qo'llanilgan.



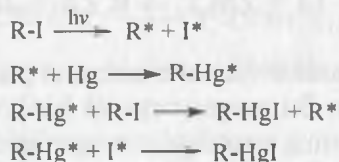
Ruxorganik birikmalarning reaksiya qobiliyati magniyorganik birikmalarga qaraganda kamroq, chunki uglerod-rux bog'i kamroq qutblangan. Shuning uchun ruxorganik birikmalar karbonat anhidrid, ketonlar, murakkab efirlar bilan qiyinroq reaksiyaga kirishadi.

SIMOBORGANIK BIRIKMALAR

Simoborganik birikmalarni birinchi marta 1853-yilda yodalkanlar va simobdan quyosh nuri ta'sirida olgan.



Reaksiyada dastlab alkilsimobiodidlar hosil bo'lib, ular keyinchalik dialkilsimobga aylanadi. Quyosh nuri ta'sirida alkilsimobiodidlarning hosil bo'lishi erkin radikal reaksiya hisoblanadi.



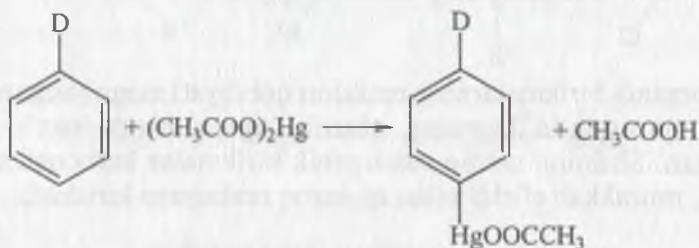
Galogenuglevodorodlarga natriy amalgamasi ta'sir ettirib simoborganik birikmalar olish samaraliroq metod hisoblanadi.



Faolroq metallorganik birikmalar yordamida istalgan simoborganik birikmani olish mumkin.



Shuningdek, elektronodonor arenlar yoki harakatchan vodorod atomi tutuvchi birikmalardagi vodorod atomini simobga almashtirish metodlari—*merkurlash reaksiyasi* ham mavjud.



Bundan tashqari simob tuzlarini karrali bog'larga birikish reaksiyalari ham mavjud. Masalan,



β -xlorvinilsimobxlorid

Bitta uglevodorod qoldig'i tutuvchi simoborganik birikmalar rangsiz kristall moddalardir. Dialkilsimoblar oson uchuvchan rangsiz suyuqliklar hisoblanadi. Barcha simoborganik birikmalar, ayniqsa uchuvchan vakillari juda zaharli moddalardir.

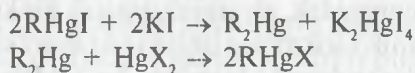
Uglerod-simob-uglerod guruhi chiziqli tuzilishga ega. Uglerod-simob bog'i kam qutblangan.

Simoborganik birikmalarning reaksiya qobiliyati nisbatan past, suvli muhitda barqaror.

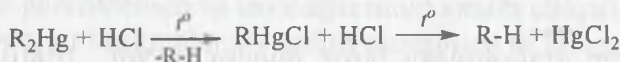
RHgX shaklidagi birikmalar biroz qutblangan va anionlar almashinishi sodir bo'ladi.



Har xil reagentlar ta'sirida simoborganik birikmalar o'ziga xos simmetrizatsiya va desimmetrizatsiya reaksiyalariga ham kirishadi.



Elektrofil reagentlar bilan reaksiyalar sekin ketadi. Masalan, bitta uglevodorod qoldig'i tutuvchi simoborganik birikmalar kislotalar bilan faqat qizdirilgandagina reaksiyaga kirishadi.



Amalda galogenlar, xlorangidridlar, bir qator elementlarning galogenidlari bilan reaksiya o'tkazish mumkin.

Faol metallar simoborganik birikmalardan simobni siqib chiqaradi. Masalan,



Simoborganik birikmalar organik sintezda qo'llanilishi mumkin, lekin bunga ularning zaharliligi monelik qiladi.

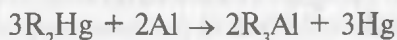
14.3. UCHINCHI GURUH METALLARINING BIRIKMALARI

Uchinchi guruh metallarining organik birikmalari ichida alyuminiyning birikmalari katta amaliy ahamiyatga ega. Alyuminiyorganik birikmalarning uch xil turi mavjud: $RAIX_2$, R_2AlX , R_3Al ($X=Cl, Br, I, H, HSO_4, OR, OOCR$ va boshqalar). Bundan tashqari alyuminiyning $[R_4Al]^-Li^+$ shakldagi birikmalari ham mavjud.

Alyuminiyorganik birikmalar birinchi marta 1859-yilda alyuminiy va galogenalkanlardan olingan.



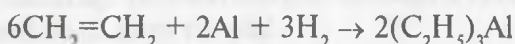
Biroq mazkur birikmalar toza holatda ajratib olinmagan. Trialkilalyuminiylar esa 1865-yilda simoborganik birikmalarga alyuminiy ta'sir ettirib olingan.



Trialkilalyuminiylar yuqori reaksiya qobiliyatiga ega bo'lib chiqqan, kislorod va suv bilan juda faol reaksiyaga kirishgan.

Yuqorida ta'kidlanganidek, alyuminiyorganik birikmalarni olish uchun litiy- va magniyorganik birikmalar ishlatilishi mumkin.

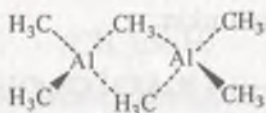
1955-yilda K. Sigler vodorod ishtirokida 3–20 MPa bosim va 60–100°C temperaturada alkenlarga alyuminiy birikish reaksiyasini ishlab chiqqan. Mazkur kashfiyot organik sintezda, ayniqsa polimerlar kimyosida katta amaliy ahamiyatga ega.



Reaksiya aralashmaga biroz miqdor tayyor trietilalyuminiy qo'shilishi reaksiyaning borishiga ijobiy ta'sir etadi. Oraliq mahsulotlar sifatida alyuminiy gidridi va alkilalyuminiy gidridlar hosil bo'ladi deb taxmin qilinadi.

Alyuminiyorganik birikmalar rangsiz kristall yoki suyuq moddalardir. Ular ko'pincha vakuum sharoitida haydaladi. Alyuminiyorganik birikmalar asosan dimer shaklida mavjud bo'ladi, faqat suyultirilgan eritmalaridagina monomer shaklida bo'lishi mumkin.

Trimetilalyuminiyning dimeri o'ziga xos tuzilishga ega. To'rtta metil guruhning uglerod atomlari va ikkita alyuminiy atomi bitta tekislikda joylashadi, ikkita metil guruhi esa perpendikulyar tekislikda yotadi.



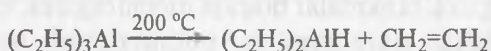
Alyuminiy-uglerod-alyuminiy burchagining kattaligi 75° , uglerod-alyuminiy-uglerod burchagining kattaligi 125° ga, uglerod-alyuminiy bog'ining uzunligi $0,19\text{--}0,22\text{ nm}$ teng. Ikkita uglerod atomi va ikkita alyuminiy atomi o'rtasida ko'p markazli bog' hosil bo'ladi. Bunga alyuminiy atomining to'lmagan orbitallari ijobiy ta'sir ko'rsatadi.

Alyuminiyorganik birikmalar yuqori reaksiyon qobiliyatga ega. Bunga uglerod-alyuminiy bog'ining qutbliligi va alyuminiy atomining to'lmagan orbitali sabab bo'ladi.

Alyuminiyorganik birikmalar suv va kislorod bilan juda reaksiyaga kirishadi, o'z-o'zidan alangalanib ketishi va portlashi mumkin. Shunga qaramasdan, alyuminiyorganik birikmalar sanoatda ko'p miqdorda ishlab chiqariladi va qo'llaniladi.

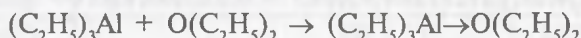
Alyuminiyorganik birikmalarning reaksiyalarini shartli ravishda uch turga bo'lish mumkin: 1) termik parchalanish reaksiyalari; 2) elektronodonor reagentlar bilan boradigan reaksiyalar; 3) elektrofil reagentlar va kislorod bilan boradigan reaksiyalar.

Alyuminiyorganik birikmalar termik beqaror birikmalardir. Ular termik parchalanganda alken va dialkilalyuminiy gidridi hosil bo'ladi.

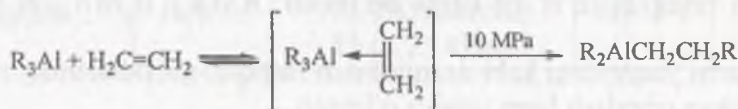


Triizobutilalyuminiy 100°C dayoq izubutilenga parchalanadi. Trimetilalyuminiydan tashqari boshqa barcha alyuminiyorganik birikmalar 300°C da to'la parchalanadi va toza alyuminiy ajralib chiqadi.

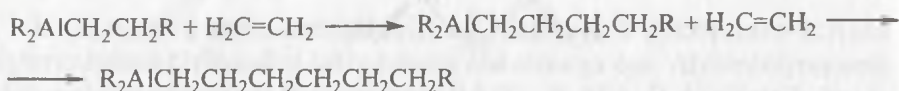
Elektronodonor birikmalar alyuminiy atomining to'lmagan orbitali hisobiga birikadi.



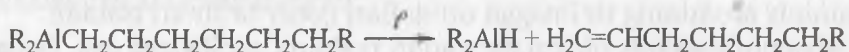
Alyuminiyorganik birikmalarning alkenlar bilan reaksiyasi ularning muhim reaksiyasidir. Bosim ostida alkenlar go'yoki alyuminiy va uglerod atomlarining orasiga kirib olib birikadi. Reaksiyada dastlab zaryad ko'chirish kompleksi hosil bo'ladi deb faraz qilinadi.



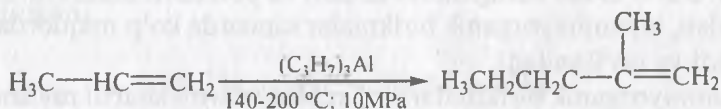
Reaksiya davom etishi mumkin:



Zanjir uzayishi bilan hosil bo'lgan birikma termik beqaror bo'lib qoladi va dialkilalyuminiy gidrid va alken hosil bo'ladi.



Shunday yo'l bilan alkenlarni dimerlash, oligomerlash mumkin. Masalan,



Alkinlar ma'lum sharoitlarda tutash qo'shbog'li polimerlarni hosil qiladi.

Alyuminiyorganik birikmalarning elektrofil reagentlar bilan reaksiyasi litiyorganik birikmalardagi kabi.

Alyuminiyorganik birikmalar boshqa metallorganik va elementorganik birikmalar, jumladan stereoregulyar polimerlanish reaksiyalari uchun kompleks katalizatorlar olishda arzon xomashyo sifatida ishlatiladi. Shuningdek, alyuminiyorganik birikmalar alkenlarni oligomerlash uchun ham ishlatiladi. Reaksiya natijasida S_6 dan S_{16} gacha bo'lgan, yuqori spirtlar va karbon kislotalar sintezida xomashyo bo'lgan alkenlar hosil bo'ladi.

Dialkilalyuminiygidridlari kuchli qaytaruvchilardir. Alyuminiyorganik birikmalarni termik parchalab 99,999 % tozalikka ega bo'lgan alyuminiy olinadi.

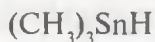
14.4. TO'RTINCHI GURUH METALLARINING BIRIKMALARI

To'rtinchi guruh metallarining organik birikmalari valentliklariga bog'liq ravishda to'rt xil turga bo'linadi: RMX_3 , R_2MX_2 , R_3MX va R_4M .

Ularni yuqoridagi kabi nomlashdan tashqari gidridlarining nomiga asoslangan nomlash ham tavsiya qilingan.



Metilgermaniytrixlorid
(metiltrixlorgerman)

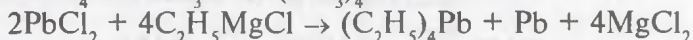
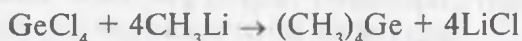


Trimetilqalaygidrid
(trimetilstannan)



Tetraetilqo'rg'oshin
(tetraetilplyumban)

To'rtinchi guruh metallarining organik birikmalari faol metallarning organik birikmalariga germaniy, qalay va qo'rg'oshinning galogenidlari ta'sir ettirib olinadi. Ikki valentli qo'rg'oshin birikmlarining reaksiyalarida Pb(IV) ning birikmalari hosil bo'ladi va qo'rg'oshin ajralib chiqadi.



Qo'rg'oshinorganik birikmalar o'ziga xos metod – galogenalkanlarga qo'rg'oshin va natriy qotishmasi ta'sir ettirib olinishi ham mumkin.



To'rtinchi guruh metallarining organik birikmalari rangsiz suyuqliklar yoki kristall moddalardir. Ular zaharli ta'sirga ega. Ayniqsa tetraalkilqo'rg'oshin hosilalari kuchli zaharli moddalardir.

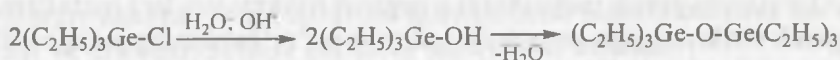
Ushbu birikmalarning molekulari tetraedrik tuzilishga ega. Ularning reaksiyon qobiliyati pastroq, chunki uglerod-metall bog'i kam qutblangan.

28-jadval

Ayrim germaniyorganik, qalayorganik va qo'rg'oshinorganik birikmalarning fizik konstantalari

Birikma	T.s. °C	T.q. °C	d_4^{20}	n_D^{20}
$(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$		98	1,2435	1,435
$(\text{CH}_3)_3\text{GeH}$	-123	26	1,009	1,389
$(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$		44	0,9725	1,39
$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$		78	1,2915	
$(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$	-27,5	110	1,995	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$	-136	198-202 (parch.) 82 (1,73 kPa)	1,652	1,52

Monogalogenli hosilalari ishqoriy muhitda gidroliz qilinganda germanollar, stannollar va plyumbanollarga aylanadi. Ular o'z navbatida degidratlanib germoksanlar, stanoksanlar va plyumboksanlarni hosil qiladi. Masalan,

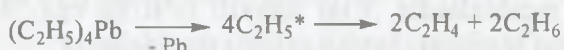


Digalogenli birikmalar gidroliz qilinganda esa oligomer birikmalar hosil bo'ladi.



Mazkur reaksiyalar galogensioanlarning reaksiyalariga o'xshaydi.

Germaniy, qalay va ayniqsa qo'rg'oshinning tetraalkil birikmalari 250–300°C dan yuqori temperaturada parchalanib metall, alken va alkan hosil qiladi. Reaksiya erkin radikallar hosil bo'lishi bilan boradi.



Termik parchalash reaksiyasi toza metall pardasi hosil qilish uchun qo'llaniladi. Tetraetilqo'rg'oshin ichki yonuv dvigatellari uchun antidetonator sifatida benzina qo'shiladi.

Qalayorganik birikmalar polimer materiallar uchun stabilizatorlar va antioksidantlar sifatida, fungitsidlar, antiseptik vositalar va qishloq xo'jaligida antigelmint moddalar sifatida ishlatiladi.

14.5. O'ZGARUVCHAN VALENTLI METALLARNING BIRIKMALARI

O'zgaruvchan valentli metallar beqaror organik birikmalar hosil qiladi. Mazkur birikmalar oson parchalanadi va natijada erkin uglevodorod radikallari hosil bo'ladi.

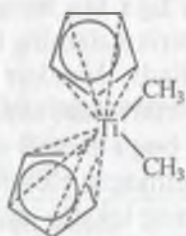
O'zgaruvchan valentli metallarning organik birikmalari ushbu metallarning galogenidlari va faol metallarning organik birikmalaridan past temperaturalaridan olinishi mumkin. Biroq keyin hosil bo'lgan uglerod-metall bog'i gomolitik parchalanadi.

Quyida ayrim o'zgaruvchan valentli metallarning organik birikmalari ko'rib chiqiladi.

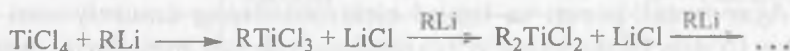
TITANORGANIK BIRIKMALAR

Oksidlanish darajasi IV bo'lgan titanni to'rt xil turdagi organik birikmalari mavjud: RTiX_3 , R_2TiX_2 , R_3TiX , R_4Ti .

Ikki va uch valentli titanning ham organik birikmalari mavjud. Titanning barcha organik birikmalari, ayniqsa tetraalkil- va tetraariltitanlar beqaror birikmalar hisoblanadi. Xlor atomining soni ortishi bilan ularning barqarorligi ham ortadi. Masalan, tetrametiltitan 0°C da, metiltitan-trixlorid esa 100°C da parchalanadi. Titan atomi bitta yoki ikkita π -ligand bilan bog'langan birikmalar, masalan, dimetil-bissiklopentadiyeniltitan barqarorroq hisoblanadi.



Titanorganik birikmalar metallorganik sintez usuli bilan, ya'ni TiCl_4 yoki Ti(OR)_4 ga litiy-, magniy- yoki alyuminiyorganik birikmalar ta'sir ettirib olinadi. Reaksiya $-80 \dots 0^\circ\text{C}$ da olib boriladi.

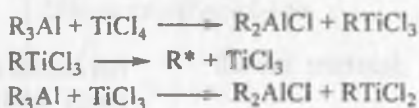


Titanorganik birikmalar qizdirilganda oson parchalanadi.



Titanorganik birikmalar orasida eng ahamiyatli vakillari alkenlar, alkadiyenlar va alkinlarni stereoregulyar polimerlanish reaksiyalarining kompleks metallorganik katalizatorlari, masalan, Sigler-Natta katalizatorlari hisoblanadi.

Katalizator olish uchun trietilalyuminiy yoki triizobutilalyuminiy va TiCl_4 yoki titanning boshqa birikmalari, masalan, ortotitan kislotasining efirlari (Ti(OR)_4) inert muhitda o'zaro ta'sir ettiriladi.



Katalizator inert erituvchida erimaydigan bo'lishi mumkin. Amalda ushbu geterogen sistema RTiCl_3 , RTiCl_2 , RAlCl_2 , va R_2AlCl lar aralashmasidan iborat. Alyuminiyorganik va titanorganik birikmalar dimerlar hosil qiladi. Uch valentli titanning birikmalari faolroq katalizatorlar hisoblanadi. Shuningdek, titanning siklopentadiyenil hosilalari va trietilalyuminiydan yoki titanning boshqa hosilalaridan olinadigan gomogen katalizatorlar ham mavjud.

14.6. O'ZGARUVCHAN VALENTLI METALLARNING π -KOMPLEKSLARI

O'zgaruvchan valentli metallar bir qator organik moddalar, erkin radikallar va ionlar bilan o'ziga xos barqaror birikmalar hosil qiladi. Ularning tuzilishi kompleks birikmalarning tuzilishiga o'xshash bo'lganligi uchun π -komplekslar deyiladi. Mazkur birikmalarda metall atomi elektronoakseptor, organik molekula, radikal yoki ion elektronodonor hisoblanadi. Metall-ligand bog'i metall atomining vakant orbitali va uglerod atomining taqsimlanmagan elektronlari hisobiga hosil bo'ladi. Shuning uchun ham π -komplekslar deyiladi. Shuningdek, metall atomining elektronlari va ligandning bo'shashtiruvchi orbitallari bilan ham o'zaro ta'sir (dativ bog') ham hosil bo'ladi.

O'zgaruvchan metallarning π -komplekslarida lokallashgan uglerod-metall σ -bog'i mavjud emas. Buning o'rniga ko'p markazli delokallashgan bog'lar hosil bo'ladi. Umumiy tarzda π -kompleksni ML_n ko'rinishida yozish mumkin.

Agar metall atomi va ligand elektronlarining umumiy soni 36 ta bo'lsa to'rtinchi davrning o'zgaruvchan valentli metallarini nisbatan barqaror π -komplekslari hosil bo'ladi. Agar elektronlarning umumiy soni 36 tadan kam bo'lsa π -kompleks koordinatsion to'yinmagan bo'ladi va yuqori reaksiya qobiliyatga ega bo'ladi.

Cr (0) (atomda 24 ta elektron) ning π -komplekslari



6

Cr

24



6



6

Cr

24

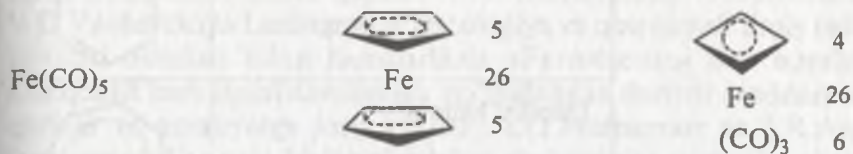
$(\text{CO})_3$

6

Dibenzolxrom, jigarrang kristall
 T_s 282°C

Benzoltrikarbonilxrom, sariq
rangli kristall, T_s 161°C

Fe (0) (atomda 26 ta elektron) ning π -komplekslari



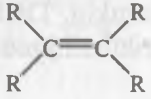
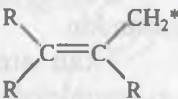
Temirpentakarbonil,
jigarrang suyuqlik

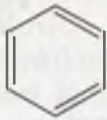
Ditsiklopentadiyeniltemir
(ferrotsen) sarg'ish-zarg'aldoq
rangli kristall

Siklobutadiyentrikarbo-
niltemir

29-jadval

Ligandlarning asosiy turlari

Ligand turi	Nomi	Formulasi
Ikki elektronli	Uglerod oksidi	$\text{:}\ddot{\text{C}}=\ddot{\text{O}}\text{:}$
	Alkenlar	
	Alkinlar	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$
Uch elektronli	Allil radikal	
	Siklopropenil radikal	
To'rt elektronli	Siklobutadiyen	
Besh elektronli	Siklopentadiyenil radikal	
Olti elektronli	Siklopentadiyenid-ion	

	Benzol	
	Tropiliy kationi	
Yetti elektronli	Siklogeptatriyenil radikal	

Agar metall atomi atrofida ligandlar yetarli bo'lmasa, π -kompleks koordinatsion to'yinmagan bo'ladi va u yangi ligandni biriktirib olishi mumkin. Masalan, o'zgaruvchan valentli metallarning σ -bog'li birikmalarini koordinatsion to'yinmagan π -kompleks deb hisoblash mumkin. Dialkilnikel $R_2Ni[Ni(0)+2R^*]$ uchta ikki elektronli ligandni biriktirishi mumkin.



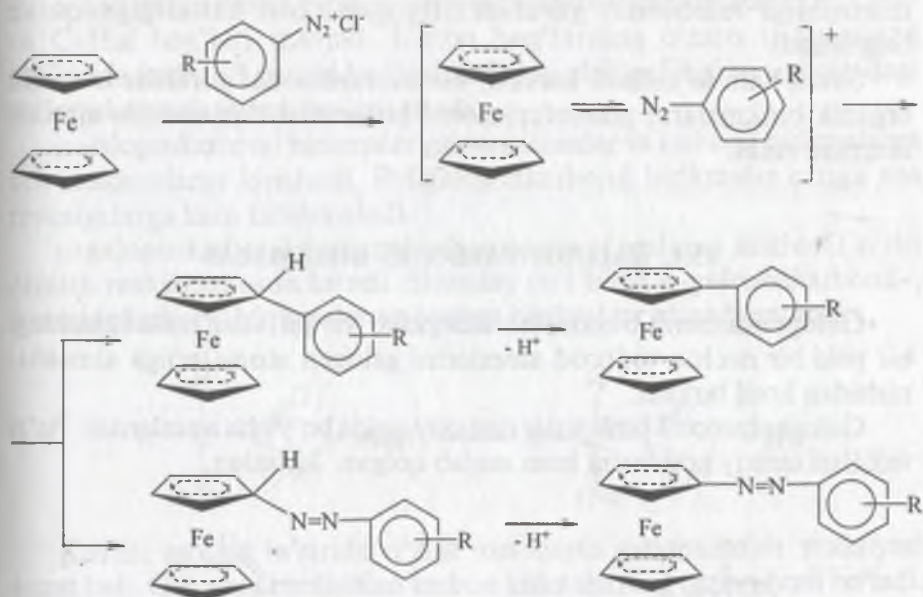
Ushbu reaksiya alkinni trimerlanishi, oligomerlanishiga sabab bo'lishi mumkin.

Titan atomida 22 ta elektron mavjud, shuning uchun uning π -komplekslari ko'pincha koordinatsion to'yinmagan bo'ladi. Masalan, bis-siklopetadiyenildietiltitanda titan atomi 22 elektron, ligandlar 12 ta elektron beradi. Demak, yana bitta, ikkita elektronli ligandni biriktirib olish imkoniyati mavjud. Ushbu jarayon oligomerlanish yoki polimerlanish reaksiyasini boshlab beradi.

Aksariyat tutash siklik sistemali ligandlar tutuvchi barqaror π -komplekslar ligandlar bo'yicha o'rin olish reaksiyalariga kirisha oladi. Masalan, ferrotsen elektrofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishadi, ya'ni aromatik xossalarni namoyon qiladi.

1951-yilda shotlandiyalik kimyogar-talaba Kili ustozi Posen bilan hamkorlikda tasodifan kashf etgan disiklopentadiyeniltemir keyinchalik ferrotsen deb nom oldi. Ferrotsen hosilalari V.Shlyogl, R.Vudvord, A.N.Nesmeyanov, N.S.Kochetkova, V.D.Vilchevskaya, S.Asatiani, A.G.Mahsumov, T.Yu.Nasriddinov kabi olimlar tomonidan olib borilgan

tadqiqotlar natijasida uning o'ziga xos aromatik xossalari asosida yuzlab yangi birikmalari sintez qilindi. A.N.Nesmeyanov, N.S.Kochetkova, V.D.Vilchevskaya Leningrad gematologiya va qon quyish ilmiy tadqiqot instituti olimlari bilan hamkorlikda «Ferrotseron» deb nomlangan kamqonlik kasalligini davolashga mo'ljallangan dorivor moddani sintez qildilar va amaliyotga joriy etdilar. A.G.Mahsumov va I.R.Asqarov ferrotsenni diazoniy birikmalar bilan reaksiyasini o'rganib, sharoitga ko'ra aril almashgan hosilalari va arildiazoniy birikmalari hosil bo'lishi mumkinligini isbotladilar. Bu reaksiya umumiy shaklda quyidagi tarzda amalga oshishi ko'rsatib berildi.



A.Q.Qosimov, I.R.Asqarov, T.A.Madumarov, S.K.Karimov, Sh.M.Qirg'izovlar paxtachilik ilmiy ishlab chiqarish birlashmasi olimlari bilan hamkorlikda paxta va boshqa ekinlar hosildorligini oshiruvchi ferrostimulyator-1 va MAKSIT deb ataluvchi biologik faol birikmalarni sintez qilib amaliyotga joriy etdilar.

15-BOB. GETEROFUNKSIONAL BIRIKMALAR

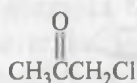
Geterofunksional birikmalar deb molekulasida ikki va undan ortiq xildagi funksional guruhlar tutuvchi organik birikmalarga aytiladi. Geterofunksional birikmaning organik birikmalarni qaysi sinfiga mansubligi funksional guruhlarning qaysi biri kattaligiga qarab belgilanadi.

Shuni ham ta'kidlash kerakki, har xil funksional guruhlar tutuvchi organik birikmalarni geterofunksional birikmalar deb alohida ajratish mumkin emas.

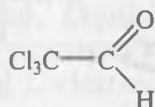
15.1. GALOGENKARBONIL BIRIKMALAR

Galogenkarbonil birikmalar aldegidlar va ketonlar molekulasidagi bir yoki bir nechta vodorod atomlarini galogen atom(lar)iga almashinishidan hosil bo'ladi.

Galogenkarbonil birikmalar umumiy qoida bo'yicha nomlanadi. Ba'zi vakillari tarixiy nomlarini ham saqlab qolgan. Masalan,



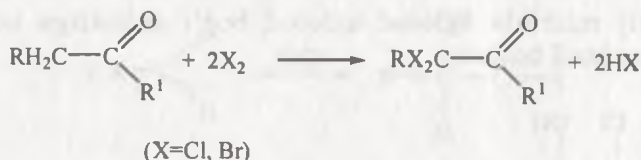
xloratseton



Trixlorsirka
aldegidi
xloral

OLINISH USULLARI

Galogenkarbonil birikmalar ichida α -galogenkarbonil birikmalar nisbatan yaxshi o'rganilgan. Ushbu birikmalar karbonil birikmalarni galogenlab, ba'zan galogenalkanollarni oksidlab olinadi. Galogenlash reaksiyasi yenol orqali boradi.



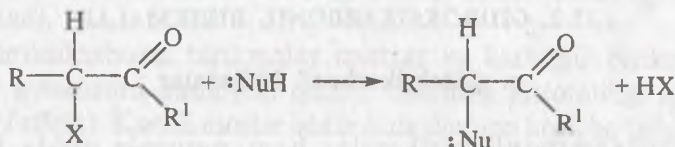
FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI

α -galogenkarbonil birikmalar o'ziga xos o'tkir hidli rangsiz, suyuq yoki kristall moddalardir, lakrimator. Agar bitta uglerod atomida ikkita yoki uchta galogen atomi bo'lsa lakrimator xossasi yo'qoladi.

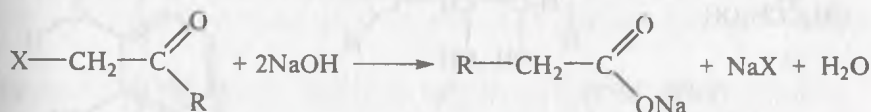
α -galogenkarbonil birikmalarining molekularlarida qutblangan C=O va C-Hal bog'lari mavjud. Ushbu bog'larning o'zaro ta'sirlashuvi natijasida karbonil guruhidagi uglerodning elektrofilligi va α -holatdagi vodorod atomlarining faolligi ortadi.

α -galogenkarbonil birikmalar galogenalkanlar va karbonil birikmalarga xos reaksiyalarga kirishadi. Poligalogenkarbonil birikmalar o'ziga xos reaksiyalarga ham kirisha oladi.

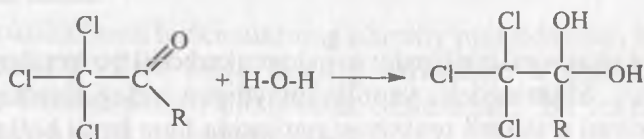
α -galogenkarbonil birikmalarda galogen atomining nukleofil o'rin olinish reaksiyasi oson ketadi. Shunday yo'l bilan α -gidroksikarbonil-, α -aminokarbonil birikmalar va boshqa birikmalar olinishi mumkin.



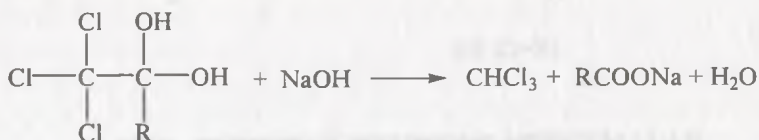
Kuchli asoslar ta'sirida o'ziga xos qayta gruppalanish reaksiyasi kuzatiladi. Galogenketonlardan karbon kislotalarning tuzlari hosil bo'ladi. Bunday reaksiyalar *Favorskiy qayta gruppalanishi* deyiladi (1895).



Poligalogenkarbonil birikmalardagi karbonil guruhning elektrofilligi yuqori va suvni biriktirib barqaror gidratlarni hosil qiladi.

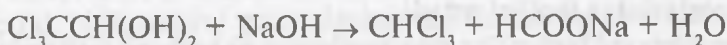


Ishqoriy muhitda uglerod-uglerod bog'i gidrolizga uchraydi va galoformlar hosil bo'ladi.



MUHIM VAKILLARI

Xloral — o'tkir hidli rangsiz suyuqlik, etil spirtini xlorlab olinadi. Xloral suvni juda oson biriktirib xloralgidrat hosil qiladi. Xloralgidrat xloroform ishlab chiqarishda oraliq mahsulot hisoblanadi.

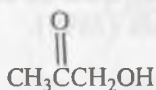


Bromatsetofenon — rangsiz kristall modda, lakrimator, atsetofenonni bromlab olinadi. Organik sintezda organik birikma molekulasiga fenatsil guruh ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2-$) ni kiritish uchun qo'llaniladi.

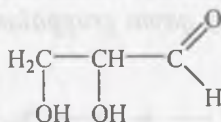
15.2. GIDROKSIKARBONIL BIRIKMALAR

α -gidroksikarbonil birikmalar

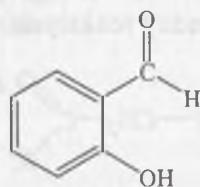
α -gidroksikarbonil birikmalar ham umumiy qoida bo'yicha nomlanadi. Ba'zi vakillari tarixiy nomlari bilan ham nomlanadi. Masalan,



gidroksiatseton

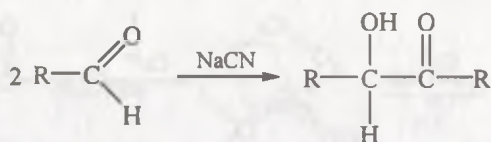


2,3-digidroksipropanal

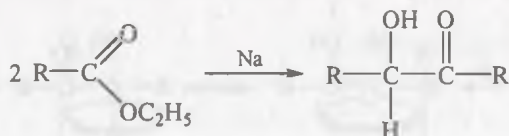


o-gidroksibenzaldegid
salitsil aldegidi

α -gidroksikarbonil birikmalar α -galogenkarbonil birikmalarni gidroliz qilib olinadi. Shuningdek, yenollanmaydigan aldegidlardan benzoin kondensatsiyasi o'xshash reaksiyasi natijasida ham hosil bo'ladi.



Karbon kislotalarning murakkab efirlari natriy metali ishtirokida dimerlanib α -gidroksikarbonil birikmalar hosil qiladi. Reaksiya natijasida *atsiloinlar* deb ataluvchi α -gidroksiketonlar hosil bo'lganligi uchun *atsiloin kondensatsiyasi* deyiladi.



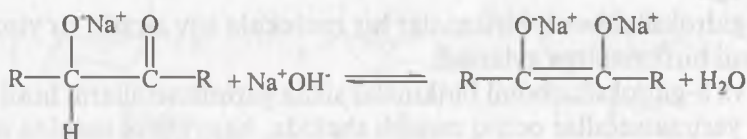
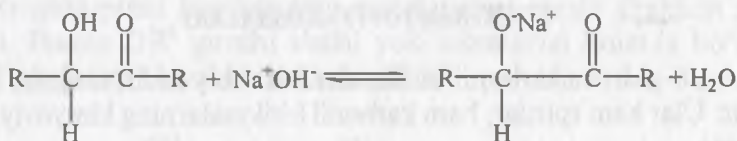
Shunday yo'l bilan siklik atsiloinlarni olish mumkin.

FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI

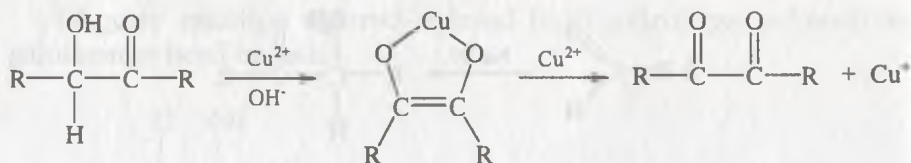
α -gidroksikarbonil birikmalar rangsiz yoki sarg'ish tusli, yoqimli hidli birikmalardir.

Gidroksikarbonil birikmalarning molekulari asimmetrik uglerod atomi tutadi.

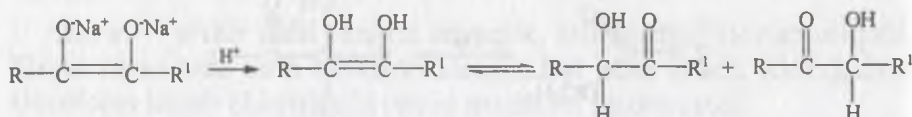
α -gidroksikarbonil birikmalar spirtlar va karbonil birikmalarning kimyoviy xossalarini namoyon qiladi. Ularning kislotaliligi spirtlardan yuqori (+I effekt). Kuchli asoslar ishtirokida dianion hosil bo'lishi mumkin.



α -gidroksikarbonil birikmalarning ishqoriy muhitda oson oksidlanishi dianion hosil bo'lishi bilan bog'liq. Masalan, α -gidroksikarbonil birikmalar Feling reaktivi bilan oson oksidlanadi. Bu reaksiyada mis ioni oksidlovchi sifatida ishtirok etadi.



α -gidroksikarbonil birikmalarning kuchli ishqorli eritmalariga kislota ta'sir ettirilsa yendiol hosil bo'lib, u o'z navbatida ikkita izomer α -gidroksikarbonil birikmaga aylanadi.



Yendiol va α -gidroksikarbonil birikma ikkita tautomer shakl hisoblanadi. Shuning uchun ishqoriy muhitda α -gidroksikarbonil birikma ikkinchi izomerga aylanishi mumkin. Bunday reaksiyalar uglevodlar kimyosida katta ahamiyatga ega.

β -, γ -, δ -gidroksikarbonil birikmalar

β -gidroksikarbonil birikmalar odatda aldol birikish reaksiyasi yordamida olinadi. γ -, va δ -gidroksikarbonil birikmalar esa boshqa metodlar bilan, masalan, diollarni tanlab oksidlash yo'li bilan olinishi mumkin.

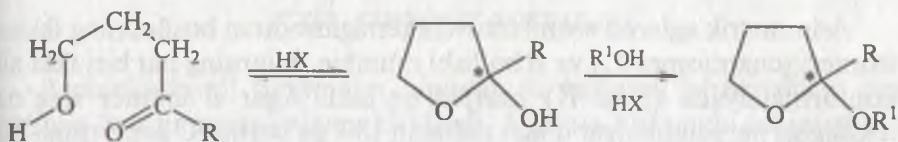
FIZIK-KIMYOVIIY XOSSALARI

β -, γ -, δ -gidroksikarbonil birikmalar xushbo'y hidli, rangsiz, suyuqliklardir. Ular ham spirtlar, ham karbonil birikmalarning kimyoviy xossalriga ega.

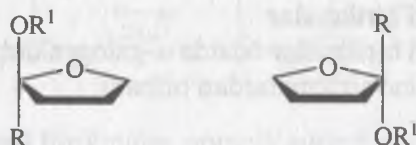
β -gidroksikarbonil birikmalar bir molekula suv ajratib to'yinmagan karbonil birikmalarga aylanadi.

γ - va δ -gidroksikarbonil birikmalar siklik yarimatsetallarni hosil qiladi. Siklik yarimatsetallar ochiq zanjirli shaklda, ham siklik shaklda mavjud bo'lishi mumkin. Bunday o'zgarish *halqali-zanjirli izomeriya* deyiladi. Ayrim holatlarda ochiq zanjirli va siklik shakllar o'zaro muvozanatda bo'ladi.

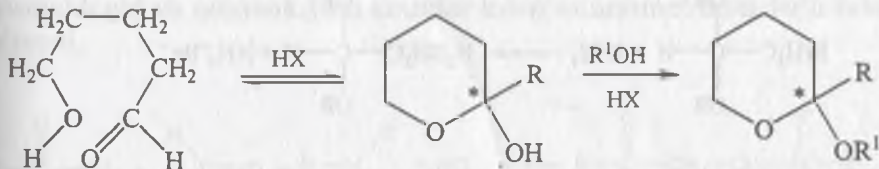
Siklik yarimatsetallar spirt muhitida, kislotali sharoitda atsetallar hosil qiladi.



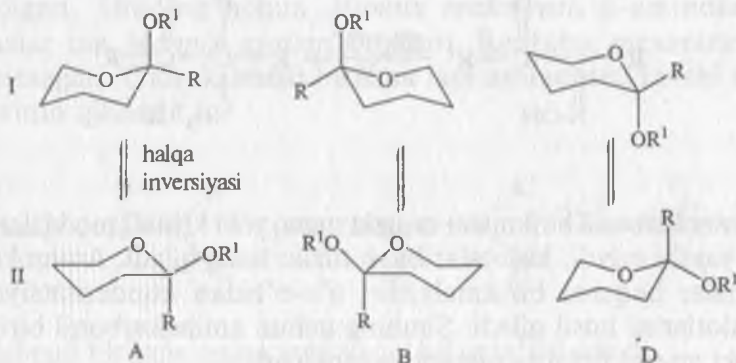
γ - va δ -gidroksikarbonil birikmalar tetragidrofuran hosilalarini hosil qiladi. Sikl hosil bo'lishida molekulada asimmetrik uglerod atomi paydo bo'ladi. 2-alkil-2-gidroksi(alkoksi)tetragidrofuran molekulalari xiral bo'lib, ikkita optik izomer (enantiomer) shaklida mavjud bo'ladi.



δ -gidroksikarbonil birikmalar tetragidropiran siklini, ya'ni 2-gidrok-sitetragidropiran va 2-alkoksitetragidropiran hosilalarini hosil qiladi. Ushbu birikmalarda asimmetrik uglerod atomi paydo bo'ladi. 2-alkil-2-gidroksi(alkoksi)tetragidrofuran molekulalari xiraldir.



Tetragidropiran hosilalarinig molekulalari kreslo shaklida mavjud bo'ladi. Bunda OR' guruhi aksial yoki ekvatorial holatda bo'ladigan ikki xil konformer hosil bo'lishi mumkin.

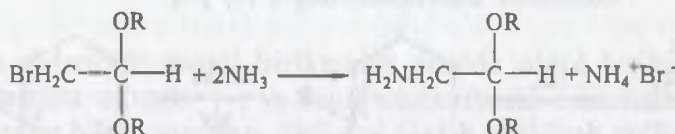
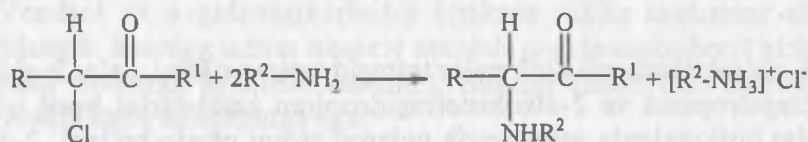


Asimmetrik uglerod atomi tutuvchi tetragidropiran hosilasining ikkita izomeri (enantiomeri) *A* va *B* bo'lishi mumkin. Ularning har biri ikki xil konformatsiyada (I va II) mavjud bo'ladi. Agar *B* izomer qog'oz tekisligiga perpendikulyar o'qqa nisbatan 180° ga burilsa *C* konformatsiya hosil bo'ladi. Bunday fazoviy o'zgarishlar uglevodlar kimyosida katta ahamiyatga ega.

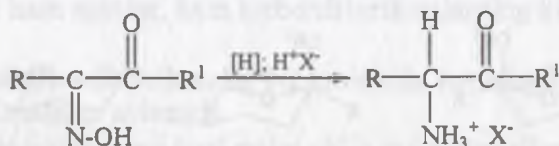
15.3. AMINOKARBONIL BIRIKMALAR

α -aminokarbonil birikmalar

α -aminokarbonil birikmalar odatda α -galogenkarbonil birikmalardan va ammiak yoki aminobirikmalardan olinadi.

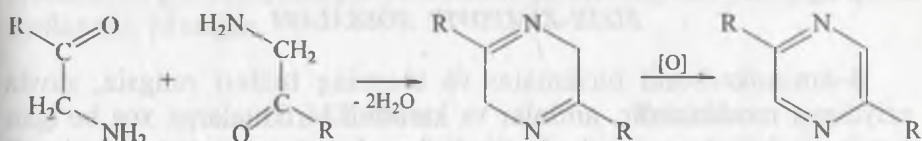


α -oksiminokarbonil birikmalar kislotali muhitda qaytarilganda α -aminokarbonil birikmalarning tuzlari hosil bo'ladi.



Aminokarbonil birikmalar rangsiz suyuq yoki kristall moddalar bo'lib, suvda yaxshi eriydi, kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi. Aminokarbonil birikmalar beqaror birikmalardir, o'z-o'zidan kondensatsiyalanish mahsulotlarini hosil qiladi. Shuning uchun aminokarbonil birikmalar tuz yoki atsetal holatda olinadi va saqlanadi.

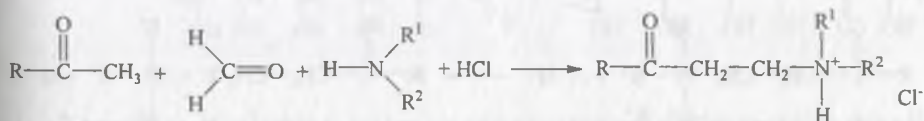
Aminokarbonil birikmalar aminlar va karbonil birikmalarga xos bo'lgan barcha reaksiyalarga kirishadi. Ayniqsa birlamchi aminoguruh tutuvchi birikmalar juda faol bo'ladi, ular geterosiklik birikmalar sintezida qo'llaniladi. Masalan, o'z-o'zidan kondensatsiyalanish natijasida digidropirazinlar hosil bo'ladi.



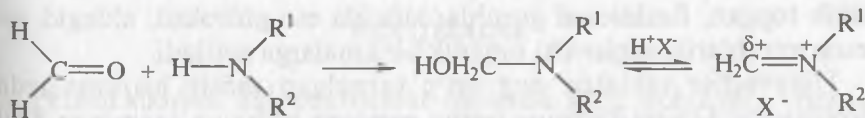
α -aminokarbonil birikmalar organik sintezda asosan fiziologik faol birikmalar olish uchun ishlatiladi.

β -aminokarbonil birikmalar

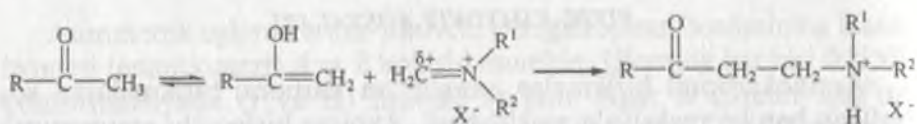
β -aminokarbonil birikmalar yenollanadigan karbonil birikmalarni formaldegid va ammiak yoki aminlar bilan aminometillash yo'li bilan olinadi.



Reaksiya kislotali muhitda olib boriladi va tegishli tuzi hosil bo'ladi. Ushbu reaksiya 1912-yilda K.Mannix tomonidan ochilgan va o'rganilgan. Shuning uchun *Mannix reaksiyasi*, β -aminokarbonil birikmalar esa *Mannix asoslari* deyiladi. Reaksiya mexanizmi to'la aniqlanmagan. Gidroksimetil birikma faol aminometillovchi reagent deb taxmin qilinadi.



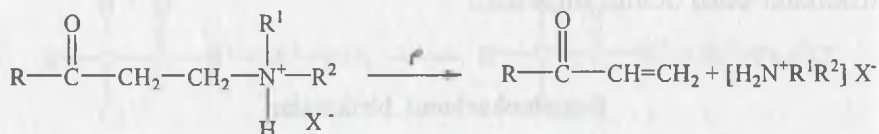
Karbonil birikma anion yoki yenol bilan ta'sirlashadi.



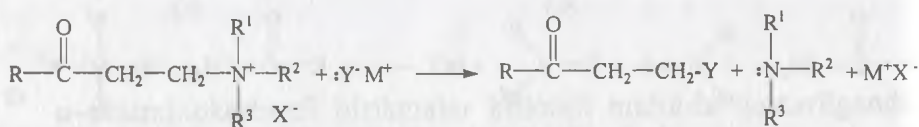
Aksariyat holatlarda Mannix reaksiyasida ikkilamchi aminlar qo'llaniladi.

FIZIK-KIMYOViy XOSSALARI

β -aminokarbonil birikmalar va ularning tuzlari rangsiz, suvda eriydigan moddalardir, aminlar va karbonil birikmalarga xos bo'lgan barcha reaksiyalarga kirishadi. Qizdirilganda α,β -to'yinmagan karbonil birikmalar hosil bo'ladi.



Nukleofil reagentlar bilan ta'sirlashganda aminoguruhning almashtirinishi kuzatiladi. Bu ayniqsa to'rtlamchi ammoniy tuzlari uchun xosdir.



β -aminokarbonil birikmalar asosan fiziologik faol birikmalar olish uchun ishlatiladi.

15.4. UGLEVODLAR

Uglevodlar deb molekulasida uglerod, vodorod va kislorod atomlaridan tarkib topgan, funksional guruhlar sifatida esa gidroksil, aldegid yoki keton guruhlarini saqlovchi organik birikmalarga aytiladi.

Uglevodlar tabiatda eng ko'p tarqalgan tabiiy birikmalardan hisoblanadi. O'simliklarning quruq massaga nisbatan taxminan 80 % ini, hayvonot organizmining 2 % ini uglevodlar tashkil etadi. Uglevodlar asosiy ozuqa moddalaridan biridir. Sanoatda qog'oz, etil spirti, sun'iy

tola va boshqa mahsulotlar ishlab chiqarish uchun xomashyo sifatida ishlatiladi.

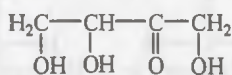
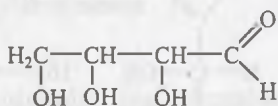
Uglevodlar, yoki «karbon suvlar» degan ibora 1844-yilda K.Shmidt tomonidan taklif etilgan. Chunki uglevodlarning element tarkibi $C_n(H_2O)_m$ umumiy formula bilan ifodalangan. Hozirga kelib uglevodlar deganda juda xilma-xil moddalar tushuniladi.

Uglevodlar odatda mono-, oligo- va polisaxaridlarga bo'linadi. Monosaxaridlar eng sodda uglevodlar bo'lib, uglerod zanjiridagi uglerod atomlarining soniga, aldegid yoki keton guruhining mavjudligiga qarab sinflanadi. Masalan,

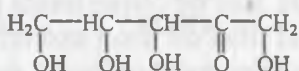
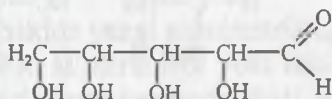
Aldozalar

Ketozalar

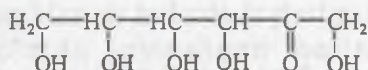
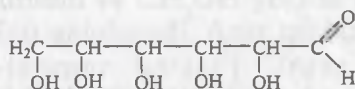
Tetrozalar



Pentozalar



Geksozalar

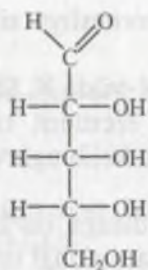


Kimyoviy tuzilishiga ko'ra monosaxaridlar poligidroksikarbonil birikmalar hisoblanadi. Monosaxaridlarning molekulari xiraldir, bitta yoki bir nechta asimmetrik markazga ega. Shuning uchun monosaxaridlar ko'plab fazoviy izomerlarga ega. Tabiiy mahsulotlardan ajratib olingan uglevodlar optik faol birikmalardir.

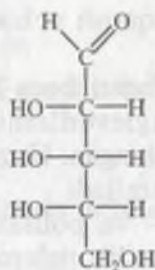
Monosaxaridlar ichida pentozalar va geksozalar, hamda ularning hosilalari keng tarqalgan.

PENTOZALAR

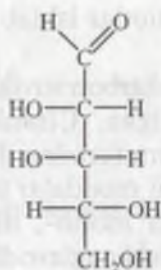
Pentozalardan aldopentozalar tabiatda ko'p uchraydi. Ularning molekulasida 3 ta asimmetrik uglerod atomi mavjud. Shuning uchun $2^3 = 8$ ta fazoviy izomer, 4 juft enantiomer bo'lishi mumkin.



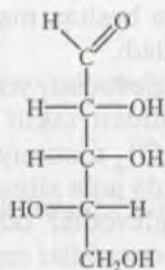
D-riboza



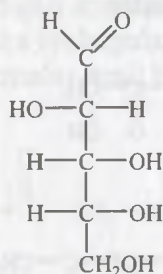
L-riboza



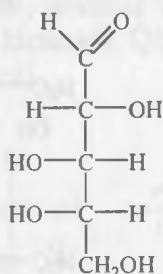
D-liksoza



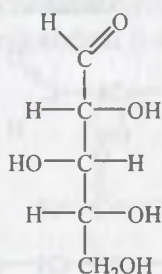
L-liksoza



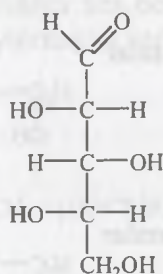
D-arabinoza



L-arabinoza

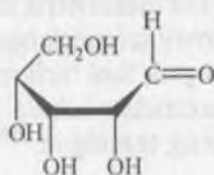
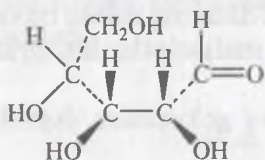


D-ksiloza

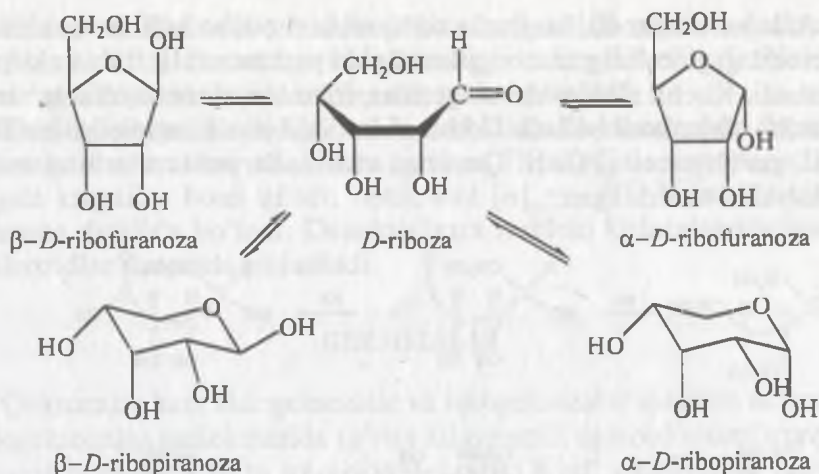


L-ksiloza

Molekulaning yanada aniqroq tuzilishini quyidagicha ifodalash mumkin:



Aldopentozalar 4- va 5-holatdagi gidroksil guruhlar orqali siklik yarimatsetallar hosil qilishi mumkin. Furanoza sikli hosil bo'lishida 3-4 bog'i atrofida aylanish sodir bo'ladi. Piranoza sikli hosil bo'lishida bunday aylanish kuzatilmaydi.



Aldopentozalarning eritmalarida ochiq zanjirli shakl va siklik shakllar o'zaro muvozanatda bo'ladi, ya'ni o'ziga xos tautomer sistema hosil bo'ladi.

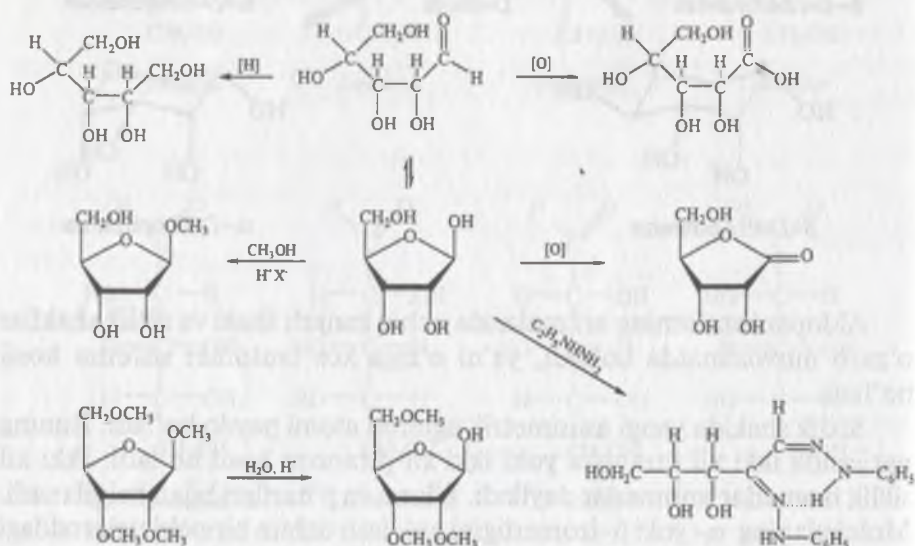
Siklik shaklda yangi asimmetrik uglerod atomi paydo bo'ladi. Buning natijasida ikki xil furanoza yoki ikki xil piranoza hosil bo'ladi. Ikki xil siklik izomerlar anomerlar deyiladi. Ular α va β harflari bilan belgilanadi. Molekulaning α - yoki β -izomerligini aniqlash uchun birinchi ugleroddagi gidroksil guruhni va CH_2OH yoki to'rtinchi ugleroddagi OH guruhni fazoviy holati aniqlanadi. Agar ushbu guruhlar *sis* holatda joylashgan bo'lsa β -izomer bo'ladi, *trans* holatda joylashgan bo'lsa α -izomer bo'ladi. Har bir anomerning o'ziga xos solishtirma optik burish qiymati mavjud.

Aldopentoza kristall holatda ma'lum bir shaklda mavjud bo'lsa, suvda eritilganda α - va β -izomerlarning miqdori muvozanatga kelgunga qadar tautomer o'zgarishlar kuzatiladi. Buning natijasida solishtirma optik burish ko'rsatkichi doimiy qiymatgacha o'zgaradi. Ushbu hodisa *mutarotatsiya* deyiladi.

KIMYOVIY XOSSALARI

Aldopentozalar aldegidlar va ko'p atomli spirtlarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Ular oksidlanadi, kumush ko'zgu reaksiyasiga kirishadi, Feling reaktivi bilan ta'sirlashadi, kuchsiz oksidlovchilar ta'sirida karbon kislotalar hosil qiladi (lakton shaklida), qaytarilganda besh atomli spirtlar — pentitlarga aylanadi va h.k.

Aldopentozalar alkillinganda oddiy efirlar hosil bo'ladi. Avval birinchi ugleroddagi gidroksil guruh — glikozid yoki yarimatsetal guruh reaksiyaga kirishadi. Kuchli alkillovchi reagentlar, masalan, dimetilsulfat ta'sirida tetraalkil efirlar hosil bo'ladi. Ushbu efirlardagi birinchi uglerodga birikkan metil guruh oson ajraladi. Quyidagi chizmada pentozalarning asosiy reaksiyalari tasvirlangan.



ASOSIY VAKILLARI

Ksiloza (yog'och shakari) — 145°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, optik faollikka ega: $[\alpha]_{\text{D}} = +93,6^{\circ}$. Ksilan polisaxaridlari tarkibiga kiradi. Ksilanlar yog'och, kungaboqar po'stloqlarida, makkajo'xori so'tasida, somonda uchraydi. Ular gidroliz qilinganda ksiloza hosil bo'ladi. Ksiloza D-qator monosaxiridlariga kiradi, kristall holatda piranoza shaklida bo'ladi, fazoviy tuzilishi α -anomeriga to'g'ri keladi.

α -D-ksilopiranoza suvda eritilganda mutarotatsiya kuzatiladi, $[\alpha]_{\text{D}} = +18,8^{\circ}$ ga teng bo'lgan, 33 % α -anomer tutuvchi muvozanat aralashma hosil bo'ladi.

Ksiloza sulfat kislota eritmalarida qizdirilsa degidratlanib geterosiklik birikma — furfurol hosil bo'ladi.

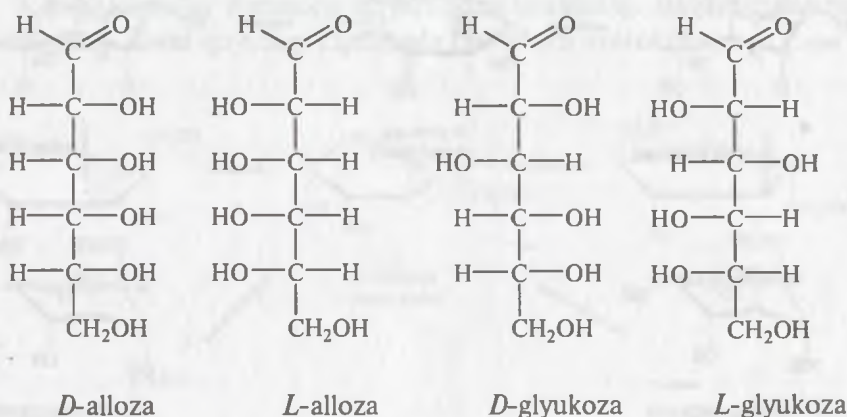
Riboza — 87°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, optik faol $[\alpha]_{\text{D}} = -23,1^{\circ}$. D-qator monosaxaridlariga kiradi, kristall holatda furanoza shaklida bo'ladi, fazoviy tuzilishi β -anomeriga to'g'ri keladi. Suvli eritmasida mutarotatsiya kuzatiladi. $[\alpha]_{\text{D}} = -23,7^{\circ}$ ga teng bo'lgan, 26 % α -anomer tutuvchi muvozanat aralashma hosil bo'ladi.

Riboza muhim tabiiy birikmalardan bo'lgan ribonuklein kislotalar tarkibiga kiradi. Ribonuklein kislotalarini gidroliz qilib olinadi. Nuklein kislotalar kimyosida nukleozidlar sintezida ishlatiladi.

Dezoksiribonuklein kislotalar tarkibida D-ribozaning hosilasi 2-dezoksiriboza uchraydi. Ushbu birikma 78–82°C da suyuqlanadigan rangsiz kristallar hosil qiladi, optik faol $[\alpha]_D = -91$. Kristall holatda furanoza shaklida bo'ladi. Dezoksiriboza nuklein kislotalar kimyosida nukleozidlar sintezida ishlatiladi.

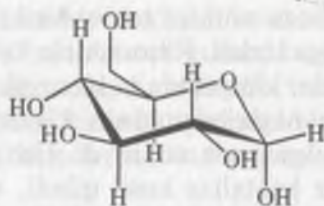
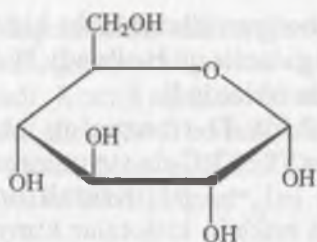
GEKSOZALAR

Geksozalar ham aldogeksozalar va ketogeksozalar shaklida uchraydi. Aldogeksozalar molekulasida to'rtta asimmetrik uglerod atomi mavjud, shuning uchun $2^4=16$ ta stereoizomer, yoki 8 juft enantiomer mavjud bo'lishi mumkin.

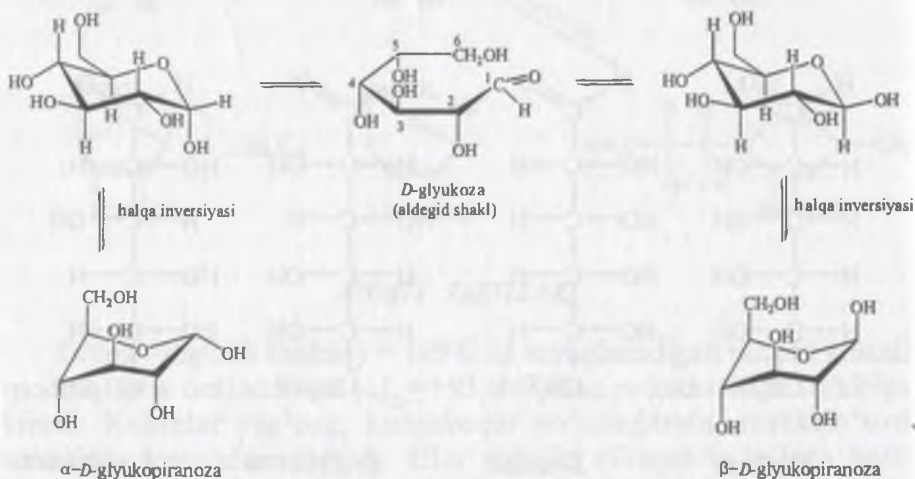


Aldogeksozalar kristall holatda piranoza shaklida bo'ladi, eritmalarida siklik va ochiq shakllarning muvozanat aralashmasi hosil bo'ladi.

Har bir aldogeksoza molekulasi ikkitadan piranoza va ikkitadan furanoza shakllarida mavjud bo'lishi mumkin. Siklik shakllarni ifodalash uchun E. Fisherning proyeksion formulalaridan, yoki yanada mukammalroq bo'lgan U. Xeorsning perspektiv formulalaridan foydalanish mumkin. Masalan, α -D-glyukopiranoza quyidagicha ifodalanadi:



D-glyukoza eritmada halqali-zanjirli tautomer o'zgarishlarga uchrashi mumkin. Aldogeksozalar 4- va 5- holatlardagi gidroksil guruhlar orqali siklik yarimatsetallar hosil qilishi mumkin. Bunda tegishli ravishda furanoza (aldogeksozalarda kamroq) va piranoza halqalari hosil bo'ladi. Halqali struktura hosil bo'lishida 4-5 uglerod atomlari o'rtasidagi bog' atrofida aylanish sodir bo'ladi.



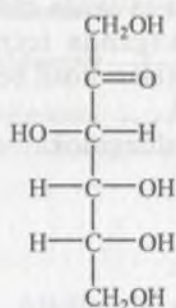
Molekulaning α - yoki β -izomerligini aniqlash pentozalardagi kabi aniqlanadi. Buning uchun geksozalardagi 4- (furanoza halqalari uchun) yoki 5-(piranoza halqalari uchun) holatdagi gidroksil guruhning konfiguratsiyasi aniqlanadi.

Bukilgan piranoza strukturalarda guruhlarning har xil fazoviy joylashuvi α -konformatsiyani, bir xil fazoviy joylashuvi β -konformatsiyani belgilaydi.

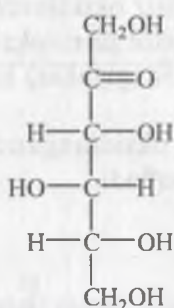
Piranoza strukturalarida inversiya natijasida ikki xil konformer hosil bo'ladi. Ekvatorial joylashgan OH guruhlar ko'proq bo'lgan konformer nisbatan barqaror bo'ladi. Misol uchun D-glyukoza stereoisomerlari

ichida β -D-glyukopiranozaning beshta ekvatorial joylashgan OH guruhlar tutuvchi konformer barqarorroq bo'ladi.

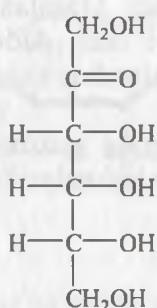
Ketogeksozalar molekulasida uchta asimmetrik uglerod atomi mavjud bo'lganligi uchun 8 ta stereozomer, ya'ni 4 juft enantiomer hosil bo'ladi.



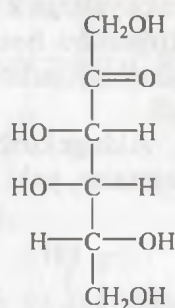
D-fruktoza



D-sorboza

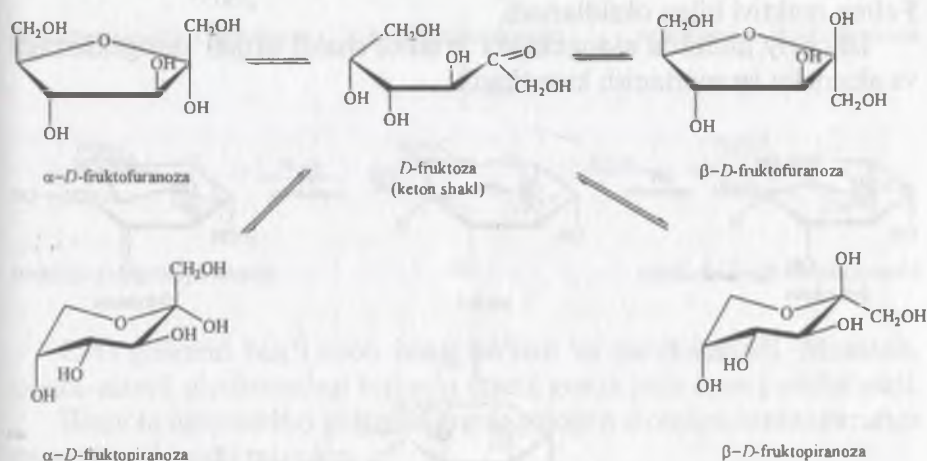


D-psikoza



D-tagatoza

Ketogeksozalar furanoza va piranoza shaklidagi siklik strukturalar hosil qiladi. Buni quyidagi chizmada tasvirlash mumkin.



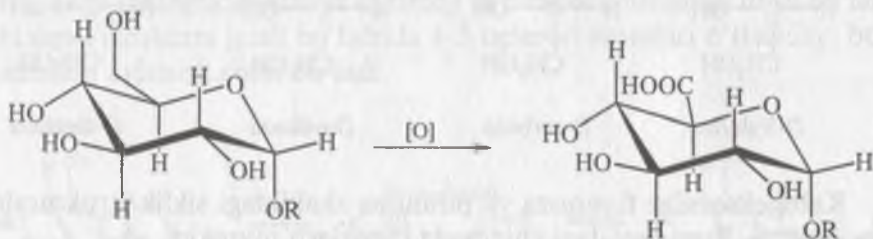
Furanoza strukturalarida glikozid OH guruhi va beshinchi ugleroddagi CH_2OH guruh o'zaro *sis*- holatda joylashsa β -shaklni, *trans*- holatda joylashsa α -shaklni belgilaydi.

Kreslo ko'rinishidagi piranoza strukturalarida glikozid OH guruhi va beshinchi ugleroddagi OH guruh o'zaro *sis*- holatda joylashsa β -shaklni, *trans*- holatda joylashsa α -shaklni belgilaydi.

Geksozalar suvda yaxshi eriydigan rangsiz kristall moddalardir, shirin ta'mga ega.

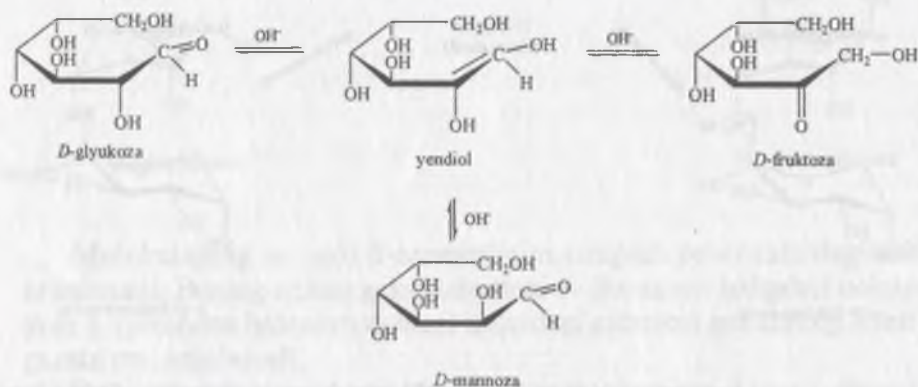
Geksozalar karbonil birikmalar va ko'p atomli spirtlarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Masalan, kuchsiz oksidlovchilar ta'sirida *aldon kislotalari* hosil bo'ladi. Aldon kislotalari oksidlanganda tetra-gidroksidikarbon kislotalar, yoki shakar (glyukar) kislotalari hosil bo'ladi.

Aldogeksozalarning glikozidlari oksidlanganda aldegidokarbon kislotalar, yoki *uron kislotalari* hosil bo'ladi.



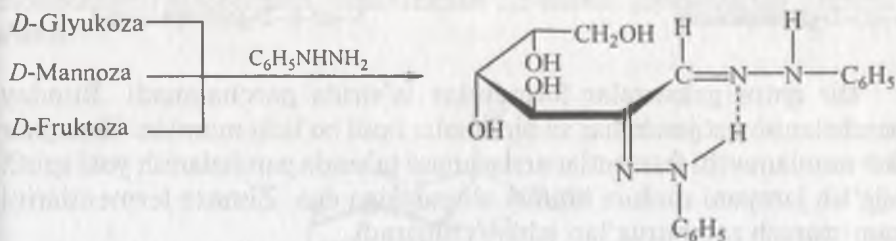
Aldogeksozalarni aldon kislotalarigacha bromli suv, kumush oksidi, Feling reaktivi bilan oksidlanadi.

Ishqoriy muhitda aldogeksoza yendiol shakli orqali ketogeksozaga va aksincha izomerlanish kuzatiladi.

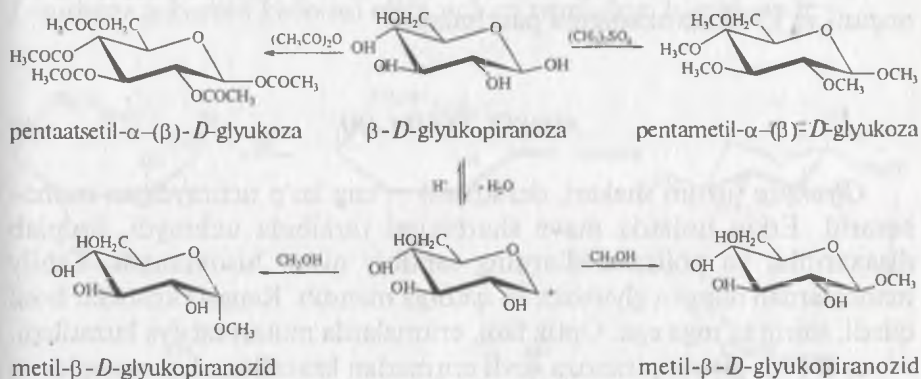


Yendiol shakli orqali D-glyukoza D-mannozaga aylanadi va aksincha. Ushbu monosaxaridlar bir-biridan faqat ikkinchi ugleroddagi gidroksil guruhning joylashuvi bilan farq qiladi. Bunday o'zgarish *epimerlanish* deyiladi.

Geksozalar fenilgidrazin bilan qizdirilganda yaxshi kristallanadigan sariq tusli birikmalar — ozazonlar hosil qiladi. Epimer geksozalar bir xil ozazonlar hosil qiladi.

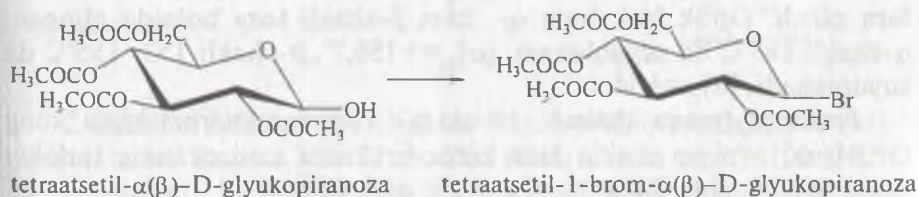


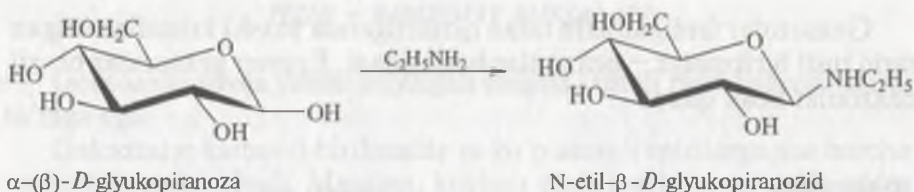
Alkillovchi va atsillovchi reagentlar ta'sirida oddiy va murakkab efirlar hosil bo'ladi. Glikozid gidroksil guruh oson reaksiyaga kirishadi, reaksiya natijasida α - va β - glikozidlarning aralashmasi hosil bo'ladi.



C-O glikozid bog'i oson hosil bo'ladi va parchalanadi. Masalan, penta-atsetil-glyukozadagi birinchi atsetil guruh juda oson parchalandi.

Birinchi ugleroddagi gidroksil guruh galogen atomiga, aminoguruhga oson almashinishi mumkin.





Bir qator geksozalar fermentlar ta'sirida parchalanadi. Bunday parchalanish natijasida har xil birikmalar hosil bo'lishi mumkin. *Zimazalar* deb nomlanuvchi fermentlar aralashmasi ta'sirida parchalanish yoki spirtli big'ish jarayoni muhim amaliy ahamiyatga ega. Zimaza fermentlarini xamirturush zamburug'lari ishlab chiqaradi.

Spirtli big'ish jarayoni mexanizmi juda murakkab bo'lib umumiy tarzda quyidagicha ifodalanadi:



Xamirturush zamburug'larining fermentlari D-glyukozani, D-mannozani va D-fruktozanigina parchalaydi.

ASOSIY VAKILLARI

Glyukoza (uzum shakari, dekstroza) — eng ko'p uchraydigan mono-saxarid. Erkin holatda meva sharbatlari tarkibida uchraydi, ko'plab disaxaridlar va polisaxaridlarning tarkibiy qismi hisoblanadi. Tabiiy manbalardan olingan glyukoza D- qatorga mansub. Rangsiz kristallar hosil qiladi, shirin ta'mga ega. Optik faol, eritmalarda mutarotatsiya kuzatiladi.

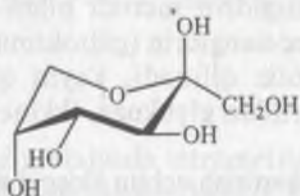
$\alpha\text{-D}(+)$ -glyukopiranoza suvli eritmadan kristallanadi, monogidrat 83°C da, suvsizi 146°C da suyuqlanadi, $[\alpha]_D = +112,2^\circ$. $\beta\text{-D}(+)$ -glyukopiranoza piridindan kristallanadi, 148–150°C da suyuqlanadi, $[\alpha]_D = +18,9^\circ$.

Toza glyukoza kartoshka yoki makkajo'xori kraxmalini gidroliz qilib olinadi.

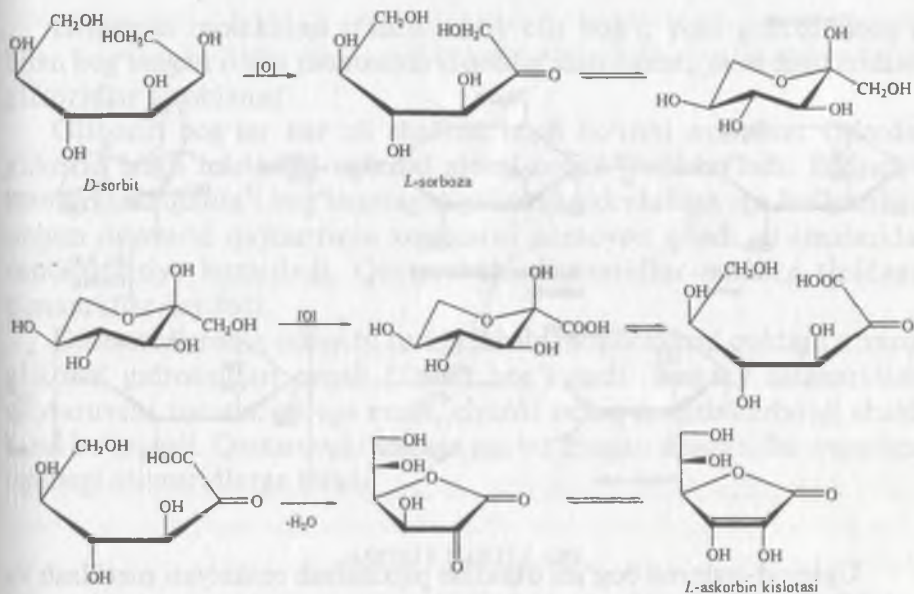
Galaktoza — tabiatda erkin holatda yoki glikozidlar tarkibida uchraydi. Glyukozadan 4-uglerod atomidagi gidroksil guruhning joylashuvi bilan farq qiladi. Optik faol, ham α -, ham β -shakli toza holatda olingan. α -shakli 167°C da suyuqlanadi, $[\alpha]_D = +150,7^\circ$, β -shakli 153–155°C da suyuqlanadi, $[\alpha]_D = +54,4^\circ$.

Fruktoza (meva shakari, levuloza)—mevalar sharbatlarida keng tarqalgan, ayniqsa asalda juda ko'p. Fruktoza saxarozaning tarkibiy qismi hisoblanadi. Saxarozani gidroliz qilib olinadi.

Tabiiy fruktoza *D*- qatorga mansub, kristall holatda β -piranoza shaklida bo'ladi, 102–104°C da suyuqlanadi, $[\alpha]_D = -133,5^\circ$. Fruktozaning suvli eritmasida mutarotatsiya kuzatiladi, muvozanat aralashmaning solishtirma burish qiymati $[\alpha]_D = -92^\circ$ ga teng. Fruktoza eng shirin monosaxarid hisoblanadi, saxarozadan 1,5 marta, glyukozadan 3 marta shirin.



Sorboza – tabiiy mahsulotlar tarkibiga kiradi, *L*-qatorga mansub. *D*-sorbitni fermentativ oksidlab olinadi. Kristall holda *L*-sorboza piranoza shaklida mavjud bo'ladi, suvli eritmalarida mutarotatsiya kuzatiladi. *L*-sorboza askorbin kislotasi olish uchun xomashyo hisoblanadi.



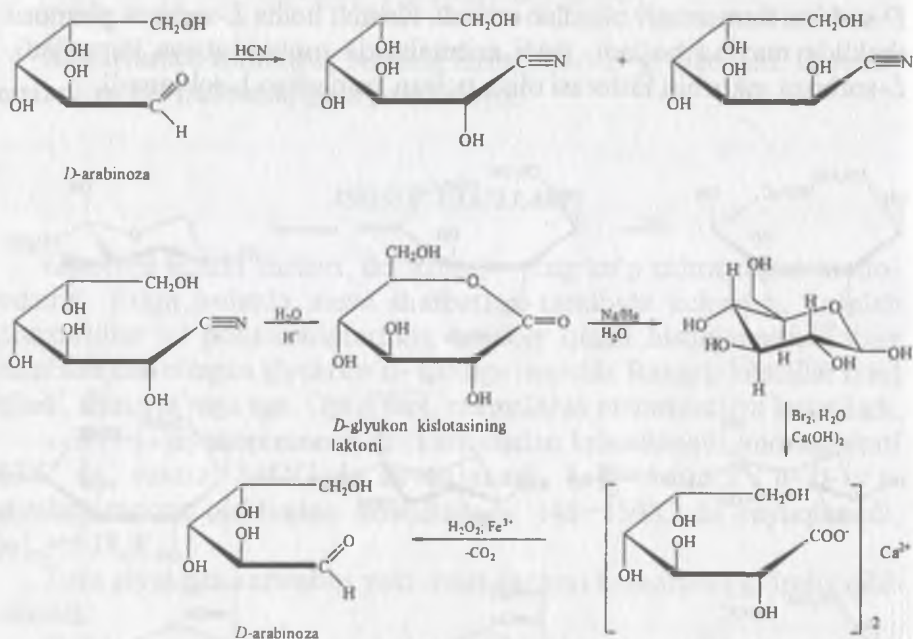
L-askorbin kislotasi (2,3-degidro-*L*-gulon kislotasining γ -laktoni) – nordon ta'mli rangsiz kristall modda, suvda yaxshi eriydi, 190–192°C da suyuqlanadi, $[\alpha]_D = +23^\circ$.

L-askorbin kislotasi yoki C vitamini muhim biologik faol birikmalardan hisoblanadi, hujayralarda oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini katalizlaydi. Askorbin kislotasi kuchli qaytaruvchidir.

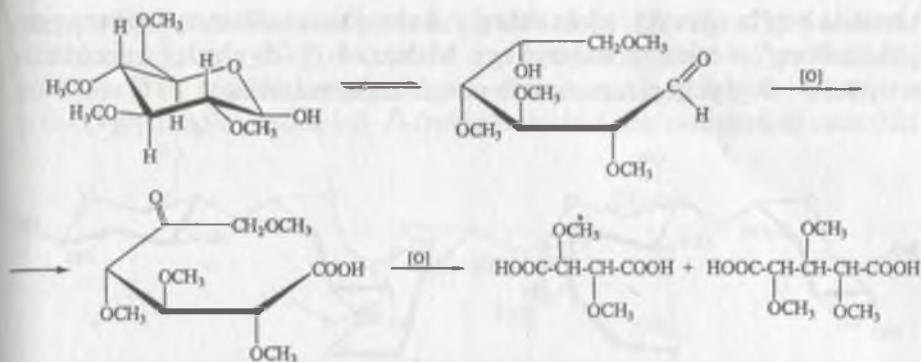
Uglevodlar kimyosida, ayniqsa monosaxaridlarning strukturasi aniqlashda uglerod zanjirini bosqichma-bosqich uzaytirish yoki qisqartirish katta ahamiyatga ega. Bundan tashqari, uglerod zanjirini oksidlash yo'li bilan parchalash reaksiyalari ham ahamiyatlidir.

Uglerod zanjiri siangidrin metodi bilan uzaytiriladi. Reaksiya davomida ikki xil izomer siangidrin (gidroksinitril) hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan nitrillar gidroliz qilinadi, keyin qaytariladi (G.Kiliani, E.Fisher). Birinchi nitrildan glyukoza, ikkinchisidan mannoza hosil bo'ladi.

Uglerod zanjirini qisqartirish uchun aldegid guruhi oksidlanadi, keyin $H_2O_2 + Fe^{3+}$ ta'sirida dekarboksillanadi (Ruff).



Uglerod-uglerod bog'ini oksidlab parchalash reaksiyasi metillash va oksidlash yo'li bilan amalga oshiriladi.



Masalan, yuqoridagi reaksiyada tetrametilglukopiranoza metillanmagan gidroksil guruh bo'yicha oksidlanadi, keyin C-C bog'i uziladi. Reaksiya natijasida trimetoksiglutar kislotasi va dimetoksiqahrabo kislotasi hosil bo'ladi. Bundan metillanmagan gidroksil guruh beshinchi uglerod atomida ekanligi kelib chiqadi. Ushbu metod piranoza yoki furanoza halqasining o'lchamini aniqlashda qo'llaniladi.

DISAXARIDLAR

Disaxarid molekulasida o'zaro oddiy efir bog'i, yoki glikozid bog'i bilan bog'langan ikkita monosaxarid qoldig'idan iborat, ya'ni disaxaridlar glikozidlar hisoblanadi.

Glikozid bog'lar har xil shaklda hosil bo'lishi mumkin. Odatda glikozid bog'i to'rtinchi uglerod atomi orqali hosil bo'ladi. Ikkinchi monosaxarid qoldig'i bog'lanmagan glikozid gidroksiliga ega bo'lganligi uchun disaxarid qaytaruvchi xossalarni namoyon qiladi, eritmalarida mutarotatsiya kuzatiladi. Qaytaruvchi disaxaridlar *maltoza* tipidagi disaxaridlar deyiladi.

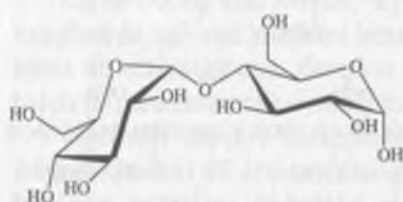
Disaxaridlarning ikkinchi turida ikkala monosaxarid qoldig'i o'zaro glikozid gidroksillari orqali (1→1') bog'lanadi. Bunday disaxaridlar qaytaruvchi xossalarga ega emas, chunki ochiq zanjirli karbonil shakl hosil bo'lmaydi. Qaytaruvchi xossaga ega bo'lmagan disaxaridlar *tregaloza* tipidagi disaxaridlarga kiradi.

ASOSIY VAKILLARI

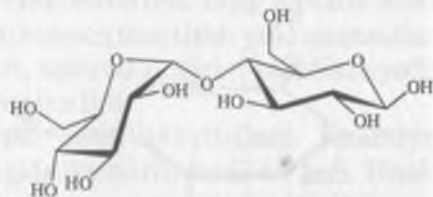
Maltoza — oz miqdorda ayrim o'simliklarda uchraydi. Sanoatda kraxmalni fermentativ gidroliz qilib olinadi.

Kristall holatda maltoza α - hamda β -shaklda mavjud bo'ladi, eritmalarida mutarotatsiya kuzatiladi. Maltoza molekulasida o'zaro 1→4

tartibda bog'langan ikki molekula glyukoza qoldiqlaridan tashkil topgan, glikozid bog'i α -konfiguratsiyaga ega. Maltoza 4-(β -*D*-glyukopiranozido)- α - yoki β - *D*-glyukopiranoza deb nomlanishi mumkin.



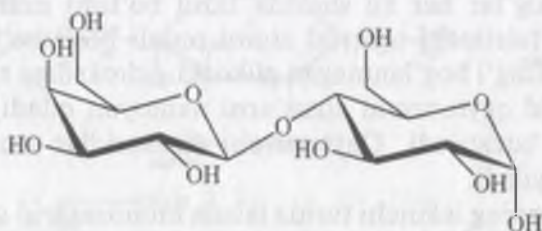
α -maltoza



β -maltoza

α -maltoza 108°C da suyuqlanadigan kristall modda, $[\alpha]_D^{20} = +173^{\circ}$. β -maltoza esa $102\text{--}103^{\circ}\text{C}$ da suyuqlanadi, $[\alpha]_D^{20} = +111,7^{\circ}$. Maltoza suvda yaxshi eriydi, shirin ta'mga ega. Organizmda glyukozagacha oson fermentativ parchalanadi.

Galaktoza (sut shakari) — sut tarkibida bo'ladi. Laktoza molekulasida galaktoza va glyukoza qoldiqlaridan iborat. Ular o'zaro 1 $\rightarrow$ 4 tartibda bog'langan, glikozid bog'i β -konfiguratsiyaga ega. Kristall holatda laktoza α - hamda β -shaklda mavjud bo'ladi, odatda α -shaklda kristallanadi, eritmalarida mutarotatsiya kuzatiladi. Laktoza 4-(β -*D*-galaktopiranozido)- α - yoki β - *D*-glyukopiranoza deb nomlanishi mumkin.



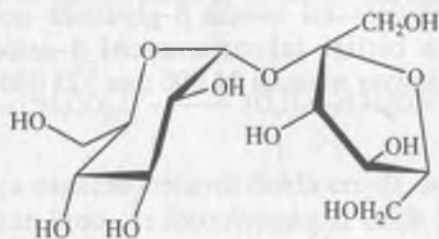
α -laktoza

Laktoza suvda kamroq eriydi, shirinligi saxarozadan 5 marta kam. Laktoza spirtli bijg'ishga uchramaydi, maxsus fermentlar ta'sirida sut kislotasigacha parchalanadi.

Saxaroza (shakarqamish shakari) — birinchi marta shakarqamishdan olingan. Qadimdan ma'lum bo'lgan, Yevropaga XVI asrda olib kelingan. Qand lavlagi tarkibida saxaroza borligi 1747-yilda aniqlangan.

Saxaroza 185°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, suvda yaxshi eriydi, mutarotatsiya kuzatilmaydi $[\alpha]_D^{20} = +66,5^{\circ}$. Saxaroza

qaytarmaydigan disaxaridlardan hisoblanadi, chunki erkin glikozid gidroksil guruhi yo'q. Saxaroza molekulasida glyukoza va fruktoza qoldiqlaridan tashkil topgan, ular 1→4 tartibda bog'langan. Saxaroza 4-(α -D-glyukopiranozido)- β -D-fruktofuranozid deb nomlanishi mumkin.



saxaroza

Saxarozaning suvli eritmasi kislota ishtirokida qaynaguncha qizdirilsa glyukoza va fruktoza aralashmasi (invert shakar, sun'iy asal) hosil bo'ladi.

POLISAXARIDLAR

Polisaxaridlar tabiiy yuqori molekulyar birikmalar bo'lib, makromolekulalari o'zaro glikozid bog'lar bilan bog'langan monosaxarid monomerlardan tashkil topgan.

ASOSIY VAKILLARI

Kraxmal — o'simliklarda zaxira ozuqa sifatida to'planadi, ayniqsa donli o'simliklarda, kartoshkada ko'p miqdorda bo'ladi. Oq yoki biroz sarg'ish tusli kukunsimon modda. Sanoatda kartoshkadan va makka-jo'xori donidan olinadi. Kraxmal 20–100 mkm o'lchamli mikroskopik donachalar hosil qiladi. Suvda bo'kadi, asta-sekin gidrolizlanib yopishqoq eritmalar, kleyster hosil qiladi.

Kraxmal bir-biridan tuzilishi bilan farq qiladigan ikki xil polisaxariddan — *amiloza* va *amilopektindan* tashkil topgan.

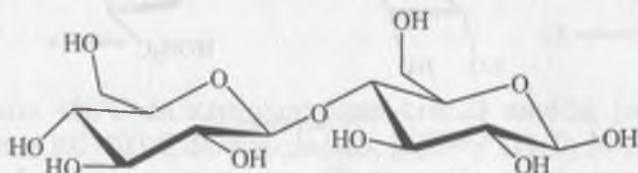
Amiloza molekulasida α -glyukoza qoldiqlaridan iborat, glikozid bog'lari α -konfiguratsiyaga ega. Amiloza makromolekulasi tarmoqlanmagan, fazoviy tuzilishi spiral ko'rinishga ega.

Amilopektin makromolekulasi 6-uglerod atomi orqali tarmoqlangan, molekulyar massasi 100 000 dan 1 000 000 gacha bo'ladi.

Kraxmal eritmasiga yod eritmasi ta'sir ettirilsa ko'k rang paydo bo'ladi ($\lambda_{\text{max}} = 620\text{--}650\text{ nm}$). Ushbu reaksiya yodid-ionlar uchun (yoki kraxmal uchun) sifat reaksiya hisoblanadi.

Kraxmal xalq xo'jaligining turli sohalarida keng qo'llaniladi. Kraxmaldan glyukoza, patoka (sirop), etil spirti, butil spirti, sut kislotasi, limon kislotasi va boshqa mahsulotlar olinadi. Kraxmal to'qimachilik sanoatida, dori-darmon, yelim va bo'yoqlar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Sellyuloza – o'simliklarda keng tarqalgan polisaxaridlardan biri. Sellyuloza makromolekulasi asosan β -glyukoza qoldiqlaridan tashkil topgan, struktura birligi takrorlanuvchi β -sellobioza disaxaridi hisoblanadi. Molekulyar massasi 21 000 dan 525 000 gacha.



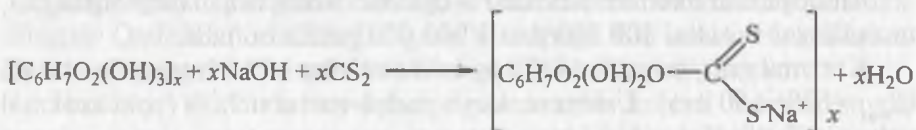
β -sellobioza

Sellyuloza makromolekulasi tarmoqlanmagan, chiziqli tuzilishga ega. Makromolekulalar o'zaro parallel joylashib tola hosil qiladi. Shuning uchun selluloza suvda bo'kmaydi va erimaydi, ishqor eritmalarida bo'kadi. Bu alkoksidlarni hosil bo'lishi bilan bog'liq.



Molekulyar massasi kichikroq selluloza ishqor eritmasida eriydi. Shuningdek, selluloza ikki valentli mis tuzlari va ammoniy gidroksid aralashmasi (Shveyser reaktivi) da ham eriydi. Shveyser reaktivida $[Cu(NH_3)_4]^{2+} 2OH^-$ hosil bo'lib, u selluloza bilan reaksiyaga kirishadi va mis alkoksidlari hosil qiladi. Sellyulozaning Shveyser reaktividagi eritmasi kislota bilan neytrallansa selluloza boshqacha modifikatsiyada cho'kmaga tushadi. Bunday selluloza sun'iy tola (sun'iy ipak, mis-ammoniyli ipak) ishlab chiqarish uchun ishlatilishi mumkin.

Sellyuloza ishqorda uglerod sulfid ishtirokida oson erib ksantogenatlar hosil qiladi.



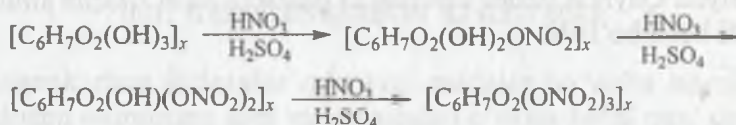
Hosil bo'lgan eritma (viskoza) kislota bilan neytrallansa sellyuloza ajralib chiqadi. Viskozani ingichka teshikcha (filyera) lar orasidan kuchli kislota eritmasiga o'tkazib *viskoza tolasi* olinadi. Viskoza yupqa tirqishlardan o'tkazilib *sellofan* olinadi.

Sellyuloza sirka ангидриди bilan ta'sirlashganda atsetilsellyuloza hosil bo'ladi.



Atsetilsellyuloza organik erituvchilarda eriydi, sun'iy tola — atsetat ipak va yonmaydigan kino- va fotoplyonkalar olish uchun ishlatiladi.

Sellyulozaga nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi bilan ishlov berilganda nitrat kislotasining efiri nitrosellyuloza hosil bo'ladi. Nitrolash sharoitiga muvofiq har darajada nitrolangan nitrosellyuloza hosil bo'ladi.



Nitrosellyuloza organik erituvchilarda eriydi. Kam nitrolangan selluloza nitrosellyuloza laklari tayyorlash uchun ishlatiladi. Ko'proq nitrolangan sellyulozadan *kollodiy* — sellyulozaning etil spirti va dietil efiri aralashmasidagi eritmasi olinadi. Eritmadan erituvchilar uchirib yuborilsa plyonka hosil bo'ladi.

Maksimal darajada nitrolangan sellyuloza piroksilin deb ataladi va undan tutunsiz porox va boshqa mahsulotlar olinadi.

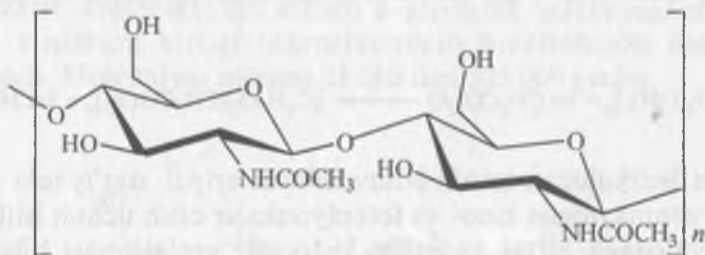
Sellyuloza sulfat kislota eritmasida gidroliz qilinganda glyukoza hosil bo'ladi. Olingan glyukozadan gidroliz spirti deb ataluvchi etil spirti olinadi.

Odam organizmida sellyulozani parchalaydigan fermentlar mavjud bo'lmaganligi uchun sellyuloza parchalanmaydi.

Yuqori molekulyar tabiiy birikmalar asosida Sh.I.Solihov va A.S.To'rayev shogirdlari bilan hamkorlikda «Lagoden», «Timoptin», «Gazolidon» kabi biologik faol moddalarni o'rganib amaliyotga joriy etdilar. Yu.T.Toshpo'latov, A.S.To'rayev, G'.Rahmonberdiyev karboksimetilsellyuloza olish usullarini ishlab chiqdilar.

Xitin — aminopolisaxarid bo'lib, hasharotlar va qisqichbaqasimonlarning muguz qatlamini tashkil qiladi. Xitin ayrim zamburug'larning hujayra devorlarida ham mavjud.

Tuzilishi va xossalari jihatdan xitin sellyulozaga o'xshaydi. Monomeri 2 holatda gidroksil guruh o'rniga atsetilaminoguruh tutuvchi β -glukoza (N-atsetilglyukozamin) hisoblanadi.



Xitin suvda, kislotalarda va ishqorlarda erimaydi, chumoli kislotasida kam eriydi. Qaynoq ishqor eritmasida deatsetillanib *xitozan* aminopoli-saxaridi hosil bo'ladi.

16-BOB. KARBON KISLOTALARNING BOSHQA FUNKSIONAL GURUHLAR TUTUVCHI HOSILALARI

Karbon kislotalarning boshqa funksional guruhlar tutuvchi hosilalarini molekuladagi funksional guruh turlariga ko'ra quyidagi sinflarga bo'lish mumkin:

- 1) Galogenkarbon kislotalar;
- 2) Gidroksikarbon kislotalar;
- 3) Oksokarbon kislotalar;
- 4) Aminokarbon kislotalar.

16.1. GALOGENKARBON KISLOTALAR

Galogenkarbon kislotalar odatdagi qoidalar bo'yicha nomlanadi. Ular galogen atomining soni va joylashgan o'rniga ko'ra quyi sinflarga bo'linadi. Masalan,



Xlorsirka kislota,

Xloretnan kislota



β -xlörpropion kislota,

3-xlorpropan kislota

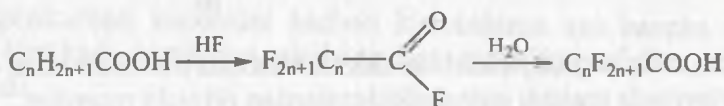
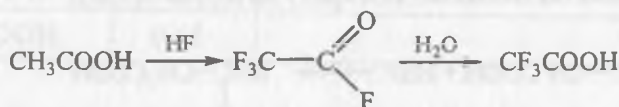


α , β -dixlorpropion kislota,

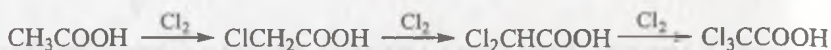
2,3-dixlorpropan kislota

OLINISH USULLARI

α -galogenkarbon kislotalar karbon kislotalarni galogenlab olinadi (yoddan tashqari). Ftorlash reaksiyasi natijasida perftorkarbon kislotalar hosil bo'ladi. Sanoatda ftorkarbon kislotalar suyuq HF eritmasida elektrokimyoviy usul bilan olinadi. Reaksiya natijasida atsilftoridlar hosil bo'ladi.

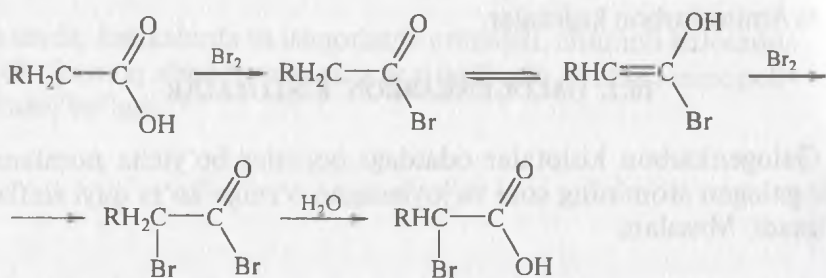


Karbon kislotalar qizdirilganda va yorug'lik ta'sirida xlorlanadi. Reaksiya natijasida vodorod atomlari xlor atomlariga almashinadi. Masalan,



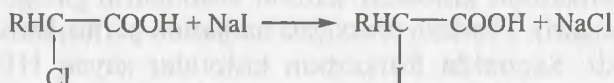
Boshqa karbon kislotalar xlorlanganda α -, β - va γ -xlorkarbon kislotalar ham hosil bo'ladi. PCl_3 ishtirokida xlorlanganda asosan α -xlorkarbon kislotalar chiqadi.

Karbon kislotalarni bromlash reaksiyasi qizil fosfor yoki PBr_3 ishtirokida boradi. Reaksiyada dastlab atsilbromidlar hosil bo'ladi, keyin ular uglevodorod qoldig'i bo'yicha oson bromlanadi.

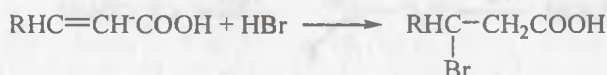


Karbon kisotalarni qizil fosfor ishtirokida xlorlash va bromlash reaksiyasini birinchi marta 1881-yilda K.Xell, 1887-yilda Ya.Folgard va N.Zelinskiy o'rganganlar.

α -ftorkarbon va α -yodkarbon kislotalar xlor — yoki brom atomini nukleofil o'rin olish reaksiyasi natijasida olinadi. Masalan,

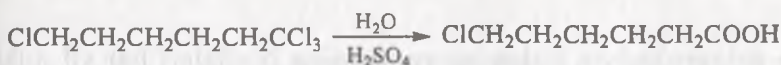


β -galogenkarbon kislotalar α , β -to'yinmagan kislotalarga vodorod galogenidlar (vodorod ftorididan tashqari) birlashtirib olinadi.



γ -, δ -, ϵ - va ω -galogenkarbon kislotalar maxsus metodlar bilan olinadi. Laboratoriyada tegishli gidroksikislotalardan olinishi mumkin.

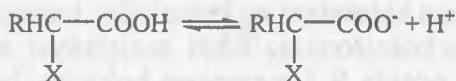
Masalan, ω -xlorkapron kislotali alkenlarni telomerlanishidan hosil bo'ladigan 1,1,1,6-tetraxlorheksandan olinishi mumkin.



FIZIK VA KIMYOVIY XOSSALARI

Galogenkarbon kislotalar suvda eriydigan, rangsiz suyuqliklar yoki kristall moddalardir.

Galogenkarbon kislotalar oddiy kislotalarga qaraganda kuchli kislotalardir (galogen atomining manfiy induktiv effekti). Galogen atomining elektromanfiyligi ortishi bilan, hamda galogen atomlarining soni ortishi bilan kislota kuchi ham ortadi. Shuningdek, galogen atomi karboksil guruhdan uzoqlashishi bilan kislotalilik kamayadi.



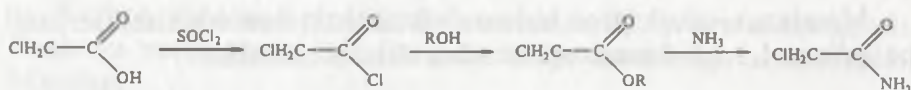
Ayrim galogenkarbon kislotalarning kislotalilik konstantalari quyidagi jadvalda ko'rsatilgan.

30-jadval

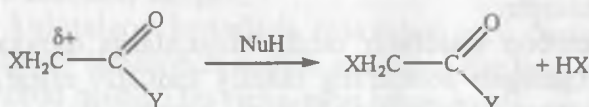
Ayrim galogenkarbon kislotalarning suvli eritmalaridagi kislotalilik konstantalari

Kislota	pK_a	Kislota	pK_a
FCH_2COOH	2,58	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4,82
ClCH_2COOH	2,86	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{COOH}$	2,85
BrCH_2COOH	2,90	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{COOH}$	4,05
ICH_2COOH	3,17	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4,60
CF_3COOH	-0,2		
CCl_3COOH	0,65		

Galogenkarbon kislotalar karbon kislotalarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi, jumladan, atsilxloridlar, murakkab efirlar, amidlar hosil qiladi.

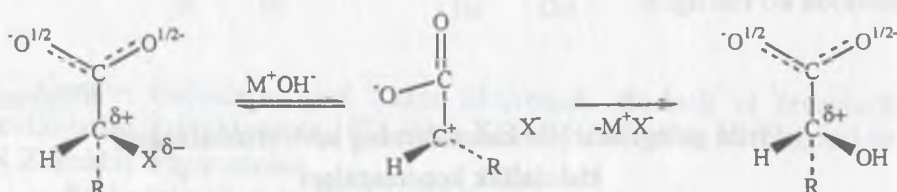


α -galogenkarbon kislotalar va ularning hosilalari har xil nukleofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirishadi. Reaksiya tezligi galogenalkanlarga qaraganda kattaroq bo'lib, bu karboksil guruhning induktiv effektiv ta'siri bilan bog'liq.



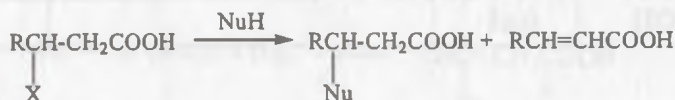
$\text{NuH}=\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{HNR}_2, \text{HSR}$ va b.

α -galogenkarbon kislotalarning karboksilat-ionlari nukleofillar bilan ta'sirlashganda karbokationning ichki molekulyar stabillashuvi sodir bo'ladi. Reaksiya odatda S_N1 mexanizm bo'yicha, biroq konfiguratsiyaning saqlanishi bilan boradi.



α -galogenkarbon kislotalar gidroksi- va aminokislotalar olishda dastlabki moddalar hisoblanadi.

Shunga o'xshash reaksiyalar β -, γ -, δ - va ω -aminokislotalarda ham kuzatiladi. β -galogenkarbon kislotalar nukleofil o'rin olish reaksiyalari bilan bir vaqtda boradigan parchalanish reaksiyasiga ham kirishadi.



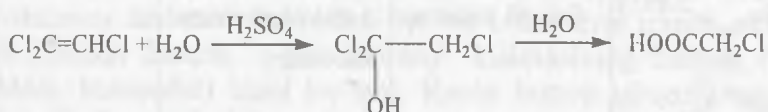
α -galogenkarbon kislotalar, ayniqsa, α -trigalogenkarbon kislotalar qizdirilganda oson dekarboksillanadi.



MUHM VAKILLARI

Xlorsirka kislotalari — 61°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

Sanoatda xlorsirka kislotalari sirka kislotalarini fosfor xloridlar yoki oltingugurt xloridlar ishtirokida xlorlab olinadi. Shuningdek, trixloretilenni 180°C da, 90 % li sulfat kislotalaridagi eritmada gidratlash va gidroliz qilish usuli ham qo'llaniladi.



Xlorsirka kislotalari bo'yoq moddalar, gerbitsidlar, kompleksonlar, ionitlar va boshqa moddalar olishda qo'llaniladi.

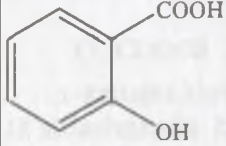
Triftorsirka kislotalari — 72,4°C da qaynaydigan, o'tkir hidli rangsiz suyuqlik, havoda tutaydi, terini shikastlaydi. Suv va organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

Triftorsirka kislotalari sanoatda sirka kislotalari yoki sirka angidrididan elektro-kimyoviy usul bilan olinadi.

Triftorsirka kislotalari organik sintezda erituvchi, hamda samarali kislota katalizatori sifatida qo'llaniladi. Triftorsirka kislotalarining angidridi 38,5°C da qaynaydigan suyuqlik bo'lib, atsillash reaksiyalarida katalizator sifatida va suv tortib oluvchi vosita sifatida ishlatiladi.

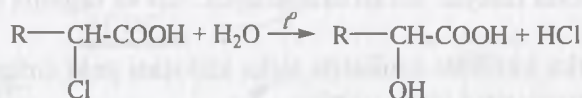
16.2. GIDROKSIKISLOTALAR

Gidroksikislotalarga gidroksikarbon, gidroksidikarbon, gidroksitri-karbon, digidroksikarbon, digidroksidikarbon va boshqa shu kabi kislotalar, shuningdek, fenolkarbon kislotalar kiradi. Gidroksil guruh joylashgan o'rniga qarab α -, β -, γ -, δ -gidroksikarbon kislotalarga bo'linadi.

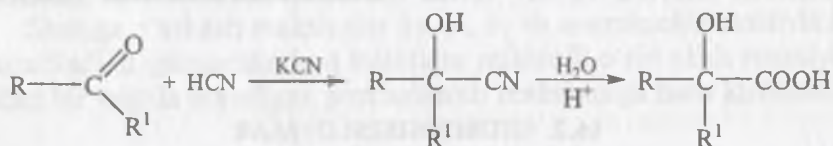
Formulasi	Nomlanishi		
	Tarixiy	Ratsional	Sistematik
HOCH_2COOH	Glikol kislotasi	Gidroksisirka kislotasi	Gidroksietan kislotasi
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Sut kislotasi	α -gidroksi-propion kislotasi	2-gidroksipropan kislotasi
$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	Olma kislotasi	Gidroksiqahrabo kislotasi	2-gidroksibutan-dikislotasi
$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	Vino kislotasi	Digidroksiqahrabo kislotasi	2,3-digidroksibutandikislotasi
	Salitsil kislotasi	o -gidroksibenzoy kislotasi	

OLINISH USULLARI

α -gidroksikislotalar α -galogenkarbon kislotalardan oson hosil bo'ladi:

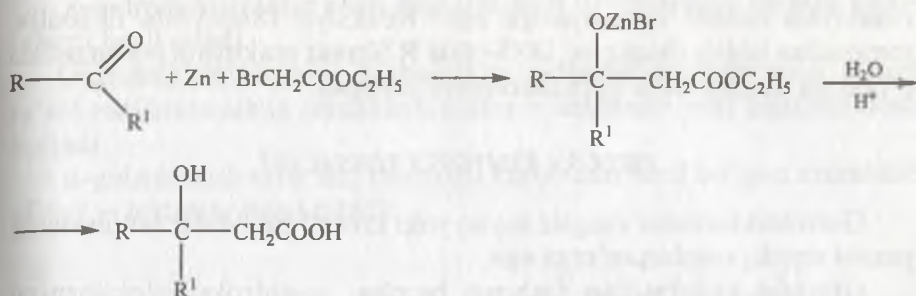


Ikkinchi usul siangidrin usuli bo'lib, bunda dastlab vodorod sianid karbonil birikmaga biriktiriladi, keyin hosil bo'lgan α -gidroksinitril-siangidrin gidroliz qilinadi:



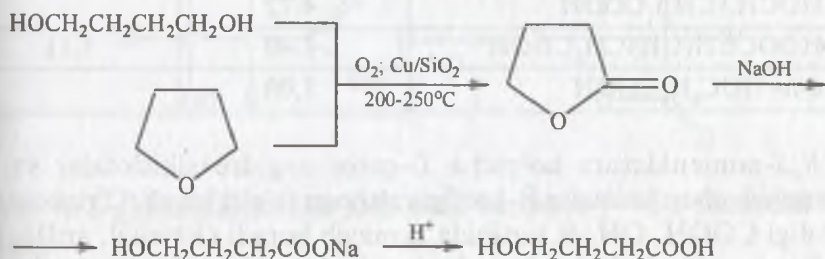
Ayrim α -gidroksikislotalar tabiiy mahsulotlarda ham topilgan. Tabiiy α -gidroksikislotalar optik aktiv birikmalardir. Sintetik α -gidroksikislotalar bunday aktivlikka ega emas, ya'ni ratsemat aralashmalardir.

β -gidroksikislotalar *S.Reformatskiy* metodi bo'yicha oson olinadi (1887-y.). *Reformatskiy* reaksiyasida α -galogenkarbonkislotalarning murakkab efirlariga rux ishtirokida karbonil birikmalar ta'sir ettiriladi:

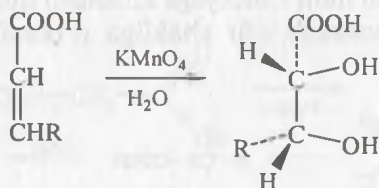


Bundan tashqari α , β -to'yinmagan karbon kislotalarga suv biriktirib, β -galogenkarbon kislotalarni gidroliz qilib, β -oksokarbon kislotalarni gidridlab ham β -gidroksikislotalar olish mumkin.

γ - va δ -gidroksikislotalar har xil metodlar bilan olinadi. Masalan, γ -gidroksimoy kislota butandiol-1,4 va tetragidrofuran oksidlab olinadi. Bunda dastlab γ -gidroksimoy kislotasining laktoni (γ -butirolakton, butanolid) hosil bo'ladi. Keyin lakton ishqoriy muhitda gidroliz qilinib γ -gidroksimoy kislotasining tuzi olinadi.



Digidroksikarbon- va digidroksidikarbon kislotalar to'yinmagan karbon kislotalardagi qo'shbo'g'ni oksidlab olinishi mumkin:



KMnO_4 bilan oksidlash *sis*-birikish kabi stereoselektiv boradi.

Fenolkarbon kislotalar. Fenolkarbon kislotalar arenlarning hosilalarini karboksillab yoki gidroksillab olinish mumkin. Fenollarni karboksillash

reaksiyasi sanoat ahamiyatiga ega. Reaksiya 1860-yilda G.Kolbe tomonidan ishlab chiqilgan, 1885-yilda R.Shmitt reaksiyani bosim ostida o'tkazish usulini taklif qilib takomillashtirilgan.

FIZIK VA KIMYOVIY XOSSALARI

Gidroksikislotalar rangsiz suyuq yoki kristall moddalar bo'lib suvda yaxshi eriydi, nordon ta'mga ega.

Glioksal kislotasidan tashqari barcha α -gidroksikislotalarning molekulari asimmetrik uglerod atomi tutganligi uchun xiraldir. Sof enantiomerlar optik faol. Ularning solishtirma burish burchagi bir xil, lekin qarama-qarshi ishoraga ega.

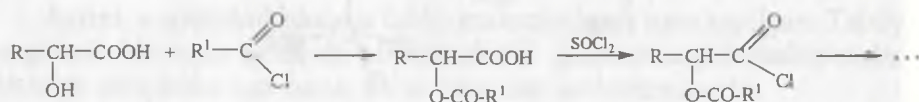
α -gidroksikislotalar gidroksialdegidlar va monosaxaridlar kabi D- yoki L- izomerlarga bo'linishi mumkin.

Birikma	pK ₁	pK ₂
HOCH ₂ COOH	3.83	
CH ₃ CH(OH)COOH	3.06	
HOCH ₂ (CH ₂) ₂ COOH	4.72	
HOOCCH(OH)CH ₂ COOH	3.40	5.11
orto-HOC ₆ H ₄ COOH	3,00	

R,S-nomenklatura bo'yicha D-qator α -gidroksikislotalar va α -gidroksidikarbon kislotalar R-konfiguratsiyaga to'g'ri keladi. O'rinbosarlar kattaligi COOH, OH, R tartibida kamayib boradi (R=alkil, aril).

Barcha gidroksikislotalar odatdagi karbon kislotalardan kuchliroq kislotalar hisoblanadi (OH guruhining elektronoakseptor ta'siri yoki -I effekt).

Gidroksikislotalar karbon kislotalarga xos bo'lgan barcha reaksiyalarga kirishadi. Karboksil guruhning reaksiyalariga ba'zan gidroksil guruh xalaqit beradi, ya'ni bu guruh ham reaksiyaga kirishishi mumkin. Shuning uchun uni oddiy yoki murakkab efir shakliga o'tkaziladi (himoyalanadi). Masalan,

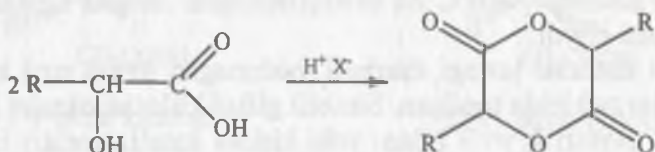


Shu bilan birgalikda gidroksil guruh spirtlarga xos reaksiyalarga kirishadi. Agar karboksil guruh bunga xalaqit bersa, karboksil guruh murakkab efirga aylantiriladi.

β -gidroksikislotalar oson degidratlanib to'yinmagan karbon kislotalarni hosil qiladi.

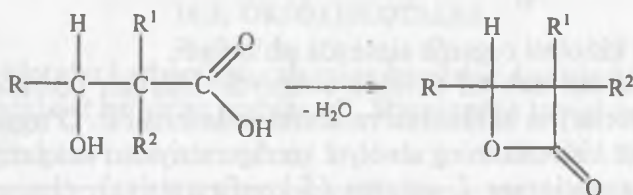
Gidroksikislotalarning karboksil va gidroksil guruhlarining o'zaro ta'siri natijasida siklik murakkab efirlar — *laktonlar yoki laktidlar* hosil bo'ladi.

α -gidroksikislotalar ikki molekula kislotadan hosil bo'lgan murakkab efirlar — laktidlar hosil qiladi:

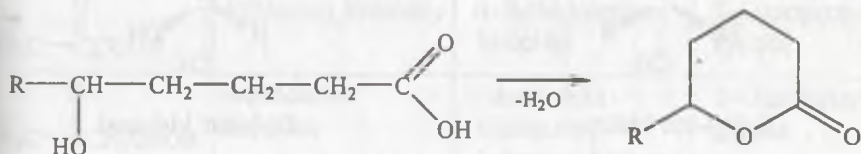
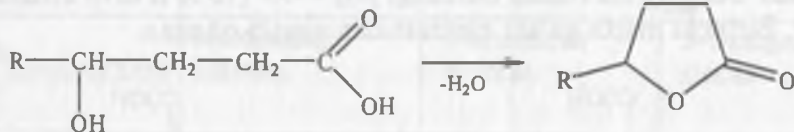


Barqaror α -laktonlar hozirgacha olinmagan.

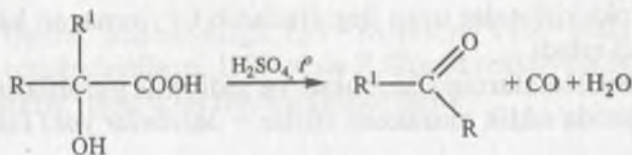
β -gidroksikislotalar faqat maxsus metodlar yordamida β -laktonlarga aylantirilishi mumkin:



γ - va δ -gidroksikislotalar juda oson barqaror γ - va δ -laktonlar hosil qiladi:



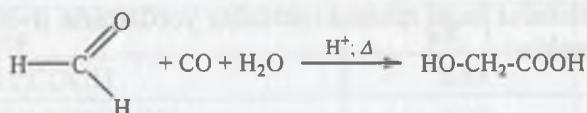
Konsentrlangan sulfat kislotasidagi eritmada α -gidroksikislotalar o'ziga xos reaksiyaga kirishadi, ya'ni CO va H₂O ajratib chiqarib aldegidlar yoki ketonlarga aylanadi.



MUHIM VAKILLARI

Glikol kislotalari – 80°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, suvda yaxshi eriydi.

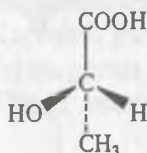
Glikol kislotalari lavlagi sharbati, pishmagan uzum suvi kabi tabiiy mahsulotlar tarkibida topilgan. Sintetik glikol kislotalari oksalat kislotalarini elektrolitik qaytarish yo'li bilan, yoki kislota katalizatorlari ishtirokida bosim ostida formaldegid, is gaz va suvdan, yoki xlorosirka kislotalaridan olinadi.



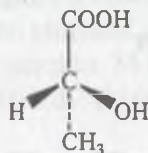
Glikol kislotalari organik sintezda ishlatiladi.

Sut kislotalari uch xil shaklda uchraydi. Ulardan ikkitasi optik faol (enantiomerlar) va uchinchi ratsemat aralashmadir. O'ngga va chapga buruvchi sut kislotalarining absolyut konfiguratsiyalari aniqlangan. O'ngga buruvchi enantiomer *L*-qatarga (*S*-konfiguratsiya), chapga buruvchi enantiomer *D*-qatarga (*R*-konfiguratsiya) mansub.

Toza *L*-sut kislotalari 26°C da suyuqlanadigan juda gigroskopik kristall modda. Biroq, odatda ushbu kislota yopishqoq suyuqlik ko'rinishida bo'ladi. Solishtirma burish burchagi $[\alpha]_D^{25} = +3,8^\circ$ (10 % li suvli eritma) ga teng. Birinchi marta go'sht ekstraktidan ajratib olingan.



L (+)-sut kislotalari

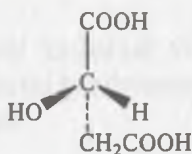


D (-)-sut kislotalari

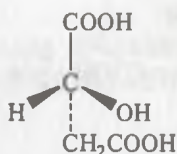
(±)-Sut kislotalari 18°C da suyuqlanadigan yopishqoq suyuqlik bo'lib, sut, tuzlangan karam, bodring tarkibiga kiruvchi uglevodlarni sut kislotalari biyog'ishi natijasida hosil bo'ladi. Birinchi marta 1780-yilda K.Sheele tomonidan sut tarkibida topilgan.

Sut kislotasi oziq-ovqat, charm sanoati, hamda to'qimachilik sanoatida matolarni bo'yash uchun ishlatiladi.

Olma kislotasi rangsiz kristall modda, yoqimli nordon ta'mga ega, suvda yaxshi eriydi. Olma kislotasining ikkita enantiomeri va bitta ratsemat shakli mavjud.



L (-)-olma kislotasi



D(+)-olma kislotasi

L-Izomer *S*-konfiguratsiyaga to'g'ri keladi, shuning uchun *S*(-)-olma kislotasi va *R*(+)-olma kislotasi ko'rinishida yozish mumkin.

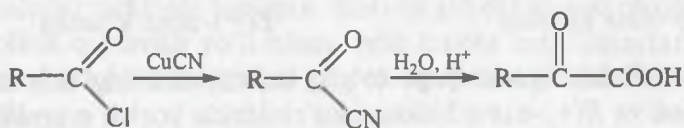
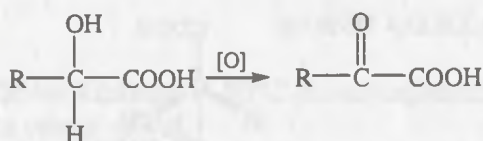
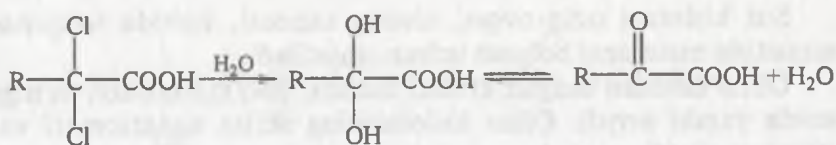
L-Olma kislotasi 99-100°C da suyuqlanadi, $[\alpha]_D = -5,7^\circ$ (atseton)ga teng.

16.3. OKSOKISLOTALAR

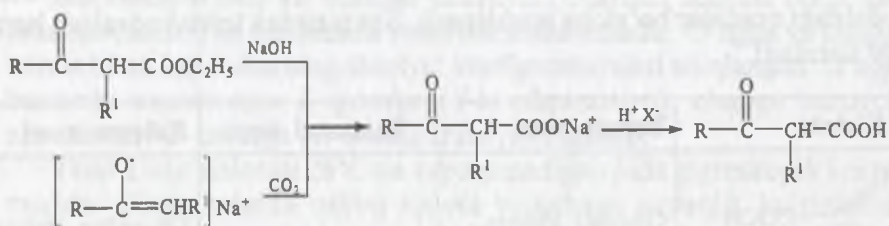
Oksokislotalar karbon kislotalarning hosilalaridan hisoblanadi. Ular odatdagi qoidalar bo'yicha nomlanadi. Shuningdek trivial nomlash ham qo'llaniladi.

Kislota	Tarixiy nomi	Ratsional nomi	Xalqaro nomi
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} \text{---} \text{C} \text{---} \text{COOH} \end{array}$	Gliksil kislota		Oksoetan kislota
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	Malonaldegid kislotasi	Formilsirka kislotasi	3-Oksopropan kislota
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{COOH} \end{array}$	Pirouzum kislotasi	α -Ketopropion kislotasi	2-Oksopropan kislota
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	Atsetosirka kislotasi	Atsetilsirka kislotasi, β -ketomoy kislotasi	3-Oksobutan kislota

α -oksokislotalar α , α -digalogenkarbon kislotalarni gidroliz qilib, α -gidroksikislotalarni oksidlab, atsilgalogenidlarga sianidlar ta'sir ettirib olinadi:

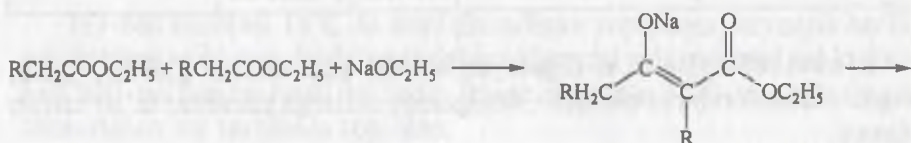


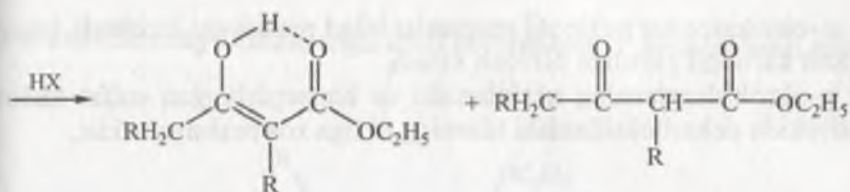
β-oksokislotalar β-oksokislotalarning murakkab efirlarini gidroliz qilib, yoki yenolyatlarni karboksillab olinishi mumkin.



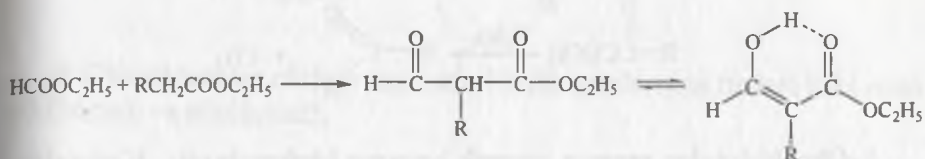
β-oksokislotalar va ularning tuzlari beqaror bo'lib, oson dekarboksillanadi. Shuning uchun ko'pincha β-oksokislotalarning murakkab efirlari ishlatiladi.

Murakkab efir kondensatsiyasida β-oksokislotalarning tuzlari olinadi. Tuzlar kislotalar bilan neytrallanganda β-oksokislota murakkab efirining yenol va dikarbonil ko'rinishdagi tautomer aralashmasi hosil bo'ladi.

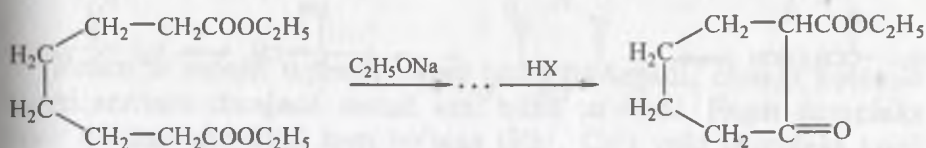




Chumoli kislotalari va boshqa kislotalarning murakkab efirlari aralashmalarini kondensatsiyasi natijasida β -aldehidokislotalarning efirlari hosil bo'ladi.



Dikarbon kislotalarning murakkab efirlarini kondensatsiyasi natijasida sikloalkankarbon kislotalarning efirlari chiqadi (Dikman kondensatsiyasi).

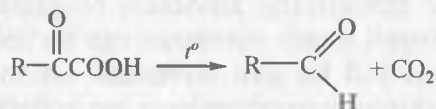


γ - va δ -oksokislotalar tegishli oksikislotalarni oksidlab olinadi. Shuningdek, maxsus metodlar ham qo'llaniladi.

FIZIK – KIMYOVIY XOSSALARI

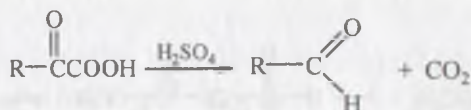
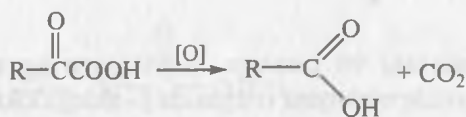
α -oksokislotalar suvda eriydigan rangsiz moddalardir. Ular karbon kislotalar va karbonil birikmalarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Karboksil va karbonil guruhlar bir-birini faollashtirgani uchun α -oksokislotalar oddiy karbon kislotalarga qaraganda kuchliroq reaksiyon qobiliyatga ega.

α -oksokislotalar α -gidroksikislotalarga qaraganda kuchliroq kislotalardir. Shuning uchun qizdirilganda osonroq dekarboksillanadi.

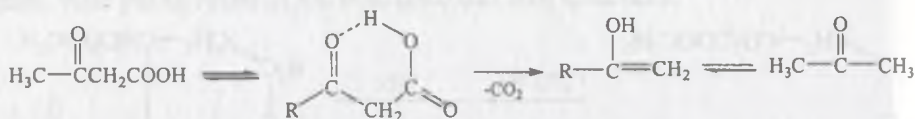


α -oksokislotalar nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishadi, bunda asosan karbonil guruhga birikish ketadi.

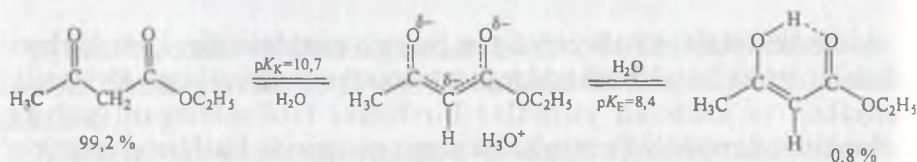
α -oksokislotalarning oksidlanishi va konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida dekarboksillanishi ularning o'ziga xos reaksiyalidir.



β -Oksokislotalar rangsiz, termik beqaror birikmalardir. Kislotalar tuzlaridan ko'ra osonroq dekarboksillanadi. Dekarboksillanish ichki molekulyar vodorod bog' hisobiga osonlashadi degan taxmin mavjud.



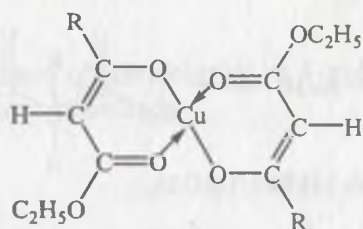
β -oksokislotalarning murakkab efirlari xushbo'y hidli rangsiz suyuqliklardir. Ular yenol va dikarbonil shakldagi tautomerlar aralashmasidan iborat. Kimyoviy jihatdan β -diketonlarga o'xshaydi. Lekin kislota xossalari kuchsizroq. Buni β -oksomoy kislotasining etil efiri (atsetosirka efiri) ni tautomer o'zgarishida ko'rish mumkin.



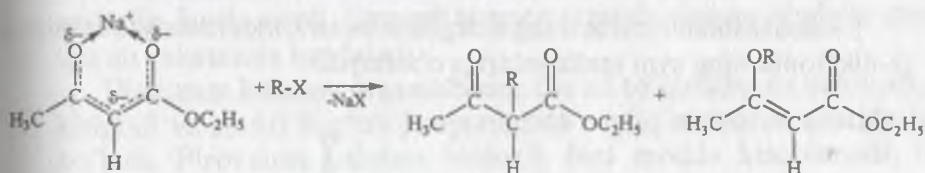
Atsetosirka kislotasining suvli eritmasida 0,8 % yenol, spirtidagi eritmasida 8,7 %, suyuqlashtirilgan eritmasida esa 7 % atrofida yenol bo'lishi aniqlangan.

β -oksokislotalar efirlarining anionlari tenglashgan bog'lar va delokallashtirilgan elektronli tutash sistemaga ega bo'lib, ular bir nechta reaksiyon markazi mavjud bo'lgan ambident anionlar hisoblanadi. Ularning tuzlari suyuqlashtirilgan eritmada ion juftlari shaklida bo'ladi.

Og'ir metallarning ionlari rangli ichki komplekslar — xelatlar hosil qiladi.



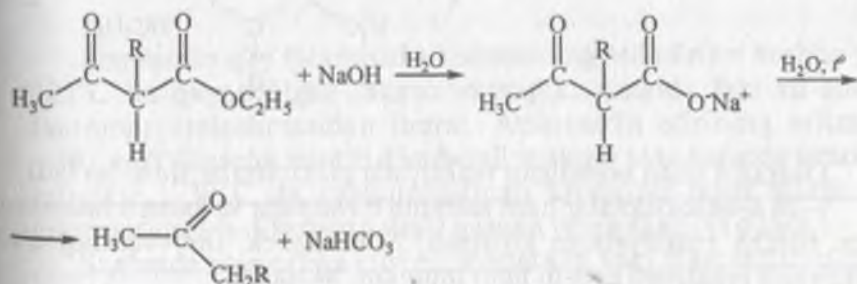
β -Oksokislotalar efirlarining tuzlari β -diketonlarning tuzlari kabi oson alkillanadi va atsillanadi.



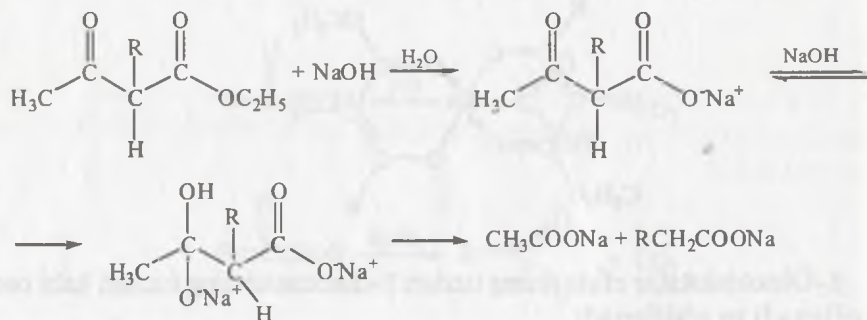
Reaksiya asosan uglerod atomi bo'yicha ketadi, chunki kislorod atomi sezilarli darajada metall ioni bilan to'siladi. Faqat kompleks hosil qilishga moyilligi kam bo'lgan (Rb^+ , Cs^+) yoki kompleks hosil qilmaydigan (masalan, tetrametilammoniy) ionlarning tuzlari qo'llanilgandagina kislorod atomi bo'yicha alkillash reaksiyasi ketadi.

Atsetosirka efirining, shuningdek, boshqa β -ketokislotalar efirlarining uglerod atomi bo'yicha alkil hosilalari ketonlar va karbon kislotalar olishda boshlang'ich moddalar hisoblanadi.

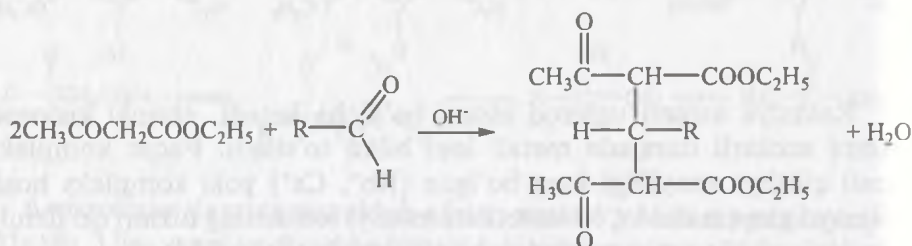
Almashingan atsetosirka efirining suvli eritmalarida kislotalar bilan yoki suyultirilgan jishqor eritmalarida gidroliz qilinishi natijasida dekarboksillanish kuzatiladi va keton hosil bo'ladi. Atsetosirka efirining mazkur reaksiyasi *ketonli parchalanish* deyiladi.



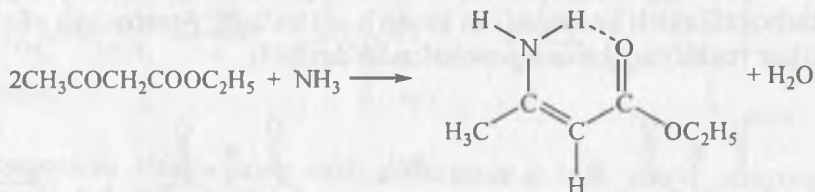
Konsentrlangan ishqor eritmaları ta'sirida uglerod-kislorod va uglerod-uglerod bog'lari gidrolitik uziladi va karbon kislotaning tuzi hosil bo'ladi atsetosirka efirining ushbu reaksiyasi *kislotali parchalanish* deyiladi.



β -oksokislotalar efirlarining aldegidlar bilan kondensatsiya reaksiyasi β -diketonlarning ayni reaksiyalariga o'xshaydi.

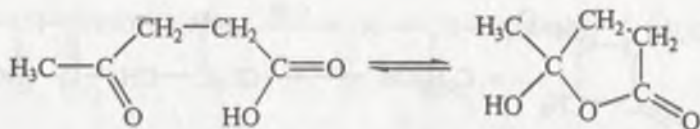


β -oksokislotalar efirlarining N-nukleofil reagentlar bilan reaksiyasi ham β -diketonlarning ayni reaksiyalari kabi boradi.



Gidrazin bilan boradigan reaksiyada pirazonlar hosil bo'ladi.

γ - va δ -oksokislotalar ham karbonil birikmalar va karbon kislotalarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Shuningdek, bir vaqtning o'zida sikllanish reaksiyasi ketishi ham mumkin. Masalan,



Bunday izomer o'zgarishlar γ - va δ -gidroksikarbonil birikmalar va uglevodlarda ham kuzatiladi.

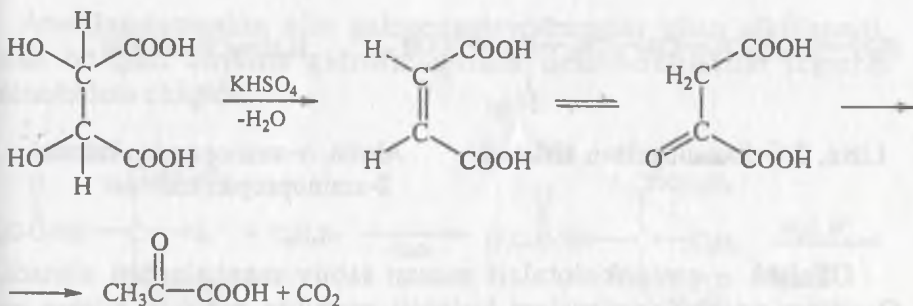
ASOSIY VAKILLARI

Gliksil kislotasi — 98°C da suyuqlanadigan kristallgidrat shaklida bo'ladi. Ushbu kislota dioxlorsirka kislotasidan olinadi. Reaksiyon qobiliyati yuqori bo'lganligi uchun organik sintezda qo'llaniladi.

Pirouzum kislotasi — sirka kislota hidli, 165°C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik. Suvda eriydi. Qaynash temperaturasida qisman parchalanganligi uchun vakuumda haydaladi.

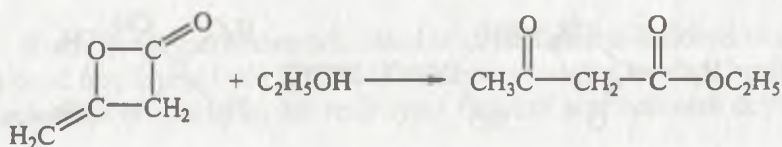
Pirouzum kislotasi organizmning har xil to'qimalarida uchraydi, sut kislotali va spirtli bijg'ish jarayonlarida oraliq mahsulot sifatida hosil bo'ladi. Pirouzum kislotasi biologik faol modda hisoblanadi, turli biokimyoviy reaksiyalarda ishtirok etadi.

Sintetik pirouzum kislotasi vino kislotasini KHSO_4 ishtirokida qizdirib olinadi.



Atsetosirka efiri (atsetosirka kislotasining etil efiri) — xushbo'y hidli, 181°C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik. Amalda ikki xil shakldagi tautomer aralashmasidan iborat. Atsetosirka efirining eritmalarini $-40\ldots-50^\circ\text{C}$ gacha sovitib dikarbonil shaklini toza holatda ajratib olish mumkin. -39°C da suyuqlanadigan kristallar hosil qiladi. Xona temperaturasida dikarbonil shakl qisman yenol shakliga o'tadi.

Sanoatda atsetosirka efiri etilatsetatdan yoki diketendan olinadi.



Atsetosirka efiri pirazonlar, akrixin kabi dorivor moddalar, bo'yoqlar va piridin hosilalari olish uchun ishlatiladi.

16.4. AMINOKISLOTALAR

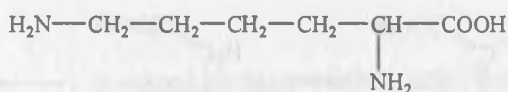
Karbon kislotalardagi radikal vodorodlaridan bir yoki bir nechta aminoguruhga almashinishi natijasida hosil bo'lgan moddalar aminokislotalar deb ataladi. Shuning uchun aminokislotalar karbon kislotalarning aminoguruh tutuvchi hosilalaridir. Tarkibidagi karboksil, aminoguruhlar, hamda aminoguruhning joylashuviga qarab sinflanadi. Aminokislotalar umumiy qoidalar bo'yicha nomlanadi. Ayrim aminokislotalar, xususan oqsillar tarkibiga kiruvchi aminokislotalar tarixiy nomlar bilan ham nomlanadi. Masalan,



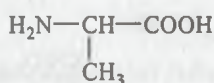
Glitsin, aminosirka kislotali
aminoetan kislotali



β-aminopropion kislotali
3-aminopropan kislotali



Lizin, 2,6-diaminogeksan kislotali

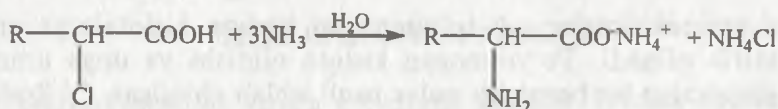


Alanin, α-aminopropion kislotali
2-aminopropan kislotali

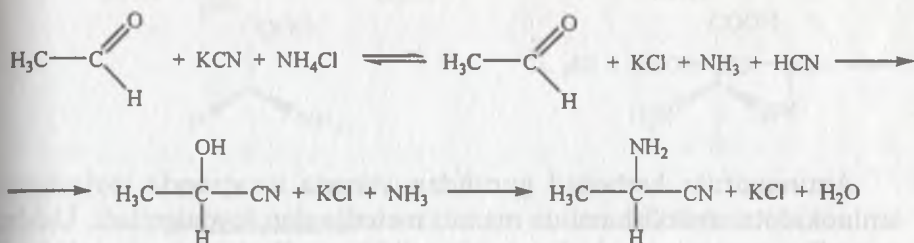
Olinishi. α-aminokislotalari asosan tabiiy manbalardan olinadi. Oqsillarning suvli eritmaları kislotali muhitda gidroliz qilinsa α-aminokislotalar aralashmasi hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan aralashmadan alohida aminokislotalar har xil usullar bilan ajratib olinadi. Oqsillardan ajratib olingan aminokislotalar (aminosirka kislotalidan tashqari) optik faol.

α-aminokislotalar α-galogenkarbon kislotalardan, aldegidlardan, galogenuglevodorodlardan sintez qilinishi mumkin.

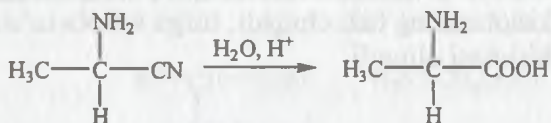
α-galogenkarbon kislotalar ammiak bilan oson reaksiyaga kirishib tegishli α-aminokislotalarga aylanadi.



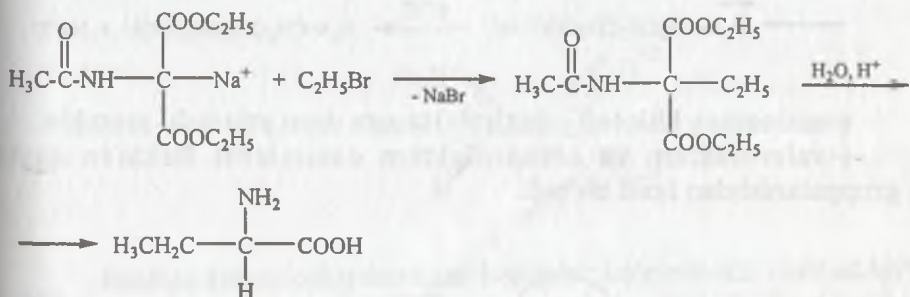
Aldegidlar vodorod sianid va ammiak bilan ta'sirlashib α -amino-kislotalarning nitrillarini hosil qiladi. Reaksiya uchun kaliy sianid va ammoniy xlorid ishlatiladi (Shtrekker-Zelinskiy reaksiyasi, 1906-y.).



Hosil bo'lgan nitril gidroliz qilinsa tegishli aminokislota aylanadi.

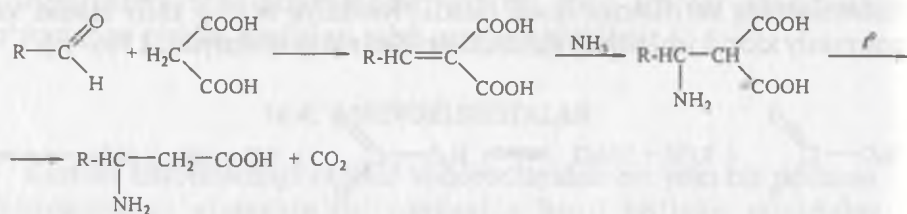


Atsetilaminomalon efiri galogenuglevodorodlar bilan alkillanadi. Hosil bo'lgan birikma gidroliz qilinsa dekarboksillanib tegishli aminokislota chiqadi.



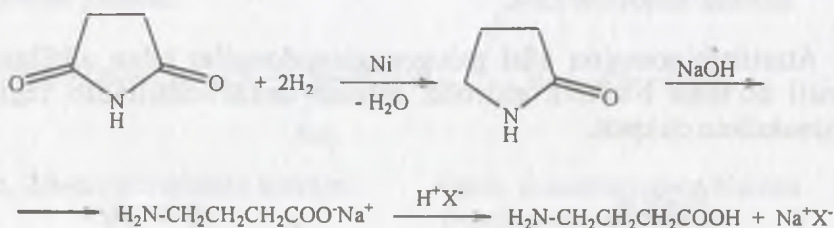
Aminokislotalarning kimyoviy sintezi natijasida optik faol bo'lmagan ratsemat aminokislotalar hosil bo'ladi. Ratsematlar maxsus usullar yordamida ajratib olinadi.

β -aminokislotalar α, β -to'yinmagan karbon kislotalarga ammiak biriktirib olinadi. To'yinmagan kislota olinishi va unga ammiakni biriktirishning bir bosqichli qulay usuli ishlab chiqilgan (V. Rodionov, 1926-y.). Reaksiya aldegidni, malon kislota va ammiakni sirka kislotasidagi eritmasida olib boriladi.



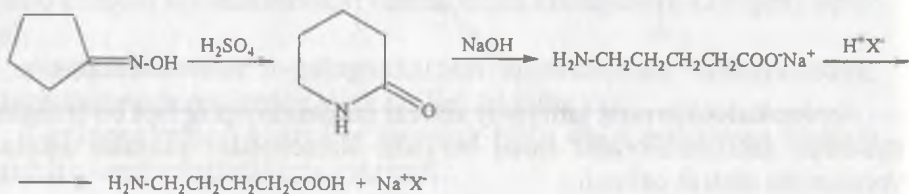
Aminoguruhi karboksil guruhdan yanada uzoqroqda joylashgan aminokislotalarni olish uchun maxsus metodlardan foydalaniladi. Ushbu metodlar asosan aminokislotalarning siklik amidlari-laktamlar olishga, keyin ularni ishqoriy muhitda gidroliz qilishdan iborat.

γ -butirolaktam (pirrolidon) qahrabo kislotasining imidini katalitik gidrogenlab olinadi. γ -butirolaktam ishqoriy muhitda gidroliz qilinsa γ -aminomoy kislotasining tuzi chiqadi, tuzga kislota ta'sir ettirib qilinsa γ -aminomoy kislotasi olinadi.



γ -aminomoy kislotasi γ -butirolaktamga oson aylanishi mumkin.

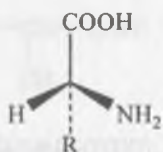
γ -valerolaktam va ϵ -kaprolaktam oksimlarni Bekman qayta gruppalanishdan hosil bo'ladi.



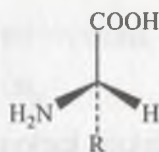
FIZIK VA KIMYOVIIY XOSSALARI

Aminokislotalar suvda eriydigan rangsiz kristall moddalardir, ayrimlari, masalan, glitsin shirin ta'mga ega. Aminokislotalarning suyuqlanish temperaturalari yuqori (parchalanish bilan suyuqlanadi).

Yuqorida aytib o'tilganidek α -aminokislotalar optik faollikka ega. Gidrosikislotalar kabi aminokislotalar ham D- yoki L-izomerlarga bo'linadi.

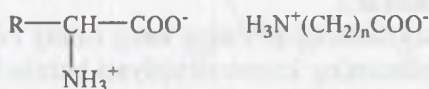


D-aminokislota

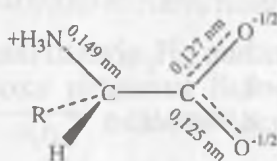


L-aminokislota

Aminokislotalarning molekulasida qarama-qarshi tabiatli ikkita funksional guruh mavjud: karboksil va aminoguruhlar. Ushbu guruhlar molekula ichida o'zaro ta'sirlashib ichki tuzlar — betainlarni hosil qiladi.

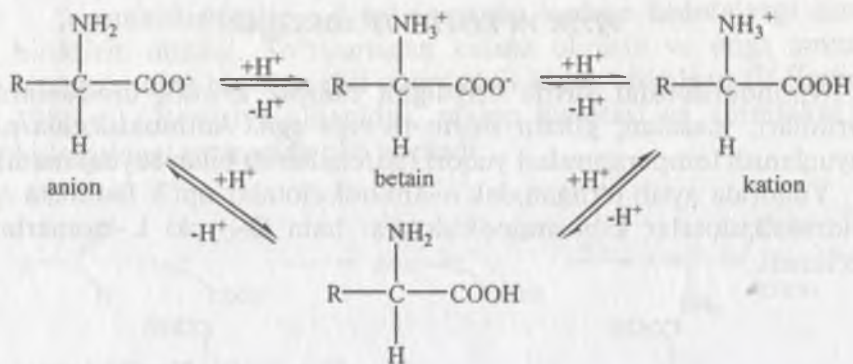


α -aminokislotalarning kristallarini rentgenstruktura analiziga ko'ra karboksil guruh ionlangan holatda bo'ladi, uglerod-kislorod bog'larining uzunligi deyarli bir xil.



Boshqa aminokislotalar ham betainlar ko'rinishida mavjud bo'ladi. Aminoarenkarbon kislotalarda aminoguruhning asosiligi kam bo'lganligi uchun betain hosil bo'lish ehtimoli ham kam.

Aminokislotalarning suvli eritmalarida muhitning pH ga qarab betain, anion yoki kationning miqdorlari o'rtasida muvozanat vujudga keladi.



Betain, anion, kation va aminokislotaning muvozanatdagi nisbati tegishli ionlanish konstantalari bilan aniqlanadi. Protonlangan α -aminokislota (kation) kuchli OH-kislota hisoblanadi ($pK_a \sim 2,35$). Shuning uchun asosan karboksil guruh ionlanadi va betain hosil bo'ladi. Protonlangan aminoguruh juda kam miqdorda ionlanadi va aminokislota ham juda oz hosil bo'ladi.

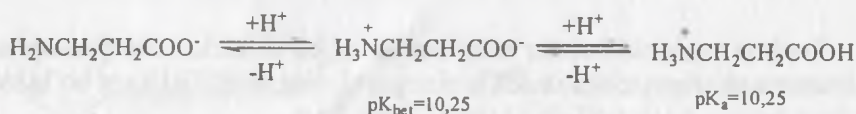
Betain kuchsiz NH-kislota hisoblanadi, ionlanishi natijasida aminokislota anioni hosil bo'ladi: $pK_{\text{betain}} \sim 9,7 \dots 9,9$. Anion azot atomi bo'yicha protonlanadi.

Betain suvli eritmalarida pH ning keng oralig'i (intervali) da mavjud bo'ladi. Aminokislotaning konsentratsiyasi betain konsentratsiyasining $10^{-5} - 10^{-6}$ qisminigina tashkil etadi.

pH ning shunday qiymati ham mavjudki, unda betainning miqdori maksimal bo'ladi. Ushbu qiymat aminokislota eritmasini pH ning har xil qiymatlarida elektr o'tkazuvchanligini o'lchash asosida aniqlanadi. Eng kam elektr o'tkazuvchanlik betain eng ko'p miqdorda bo'lganda kuzatiladi. pH ning bunday qiymati *izoelektrik nuqta* deyiladi va pH_i bilan belgilanadi.

α -aminokislotalar uchun pH_i qiymati taxminan 6,1 ga teng.

Aminoguruh karboksil guruhdan uzoqlashgan sari kislotalik konstantasi ham o'zgaradi. Masalan,

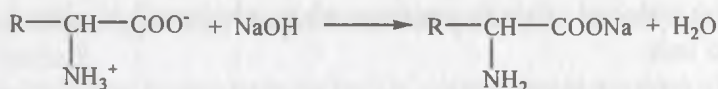


Diamino- va aminodikarbon kislotalar ham ichki tuzlar hosil qiladi. Diaminokislotalar uchta dissotsiyanlash konstantasiga ega. Ularning

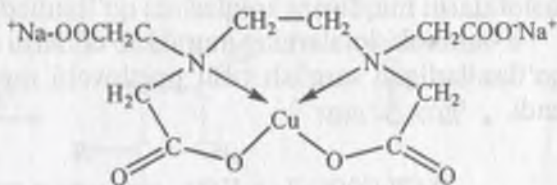
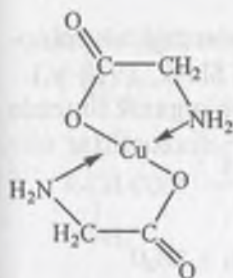
pH_i qiymati 7 dan kichik bo'ladi. Kislotali muhitda dikation ko'rinishiga ega bo'ladi. Diaminokislotalarning asos xossalari ammiakning xossalariiga yaqin.

Aminodikarbon kislotalarning pH_i qiymati 7 dan katta, ishqoriy sharoitda dianion ko'rinishda bo'ladi. Aminodikarbon kislotalarning kislota xossalari sirka kislotaning xossalariidan kuchliroq.

Karboksil guruhning reaksiyalari. Aminokislotalar oddiy kislotalar kabi asoslar bilan reaksiyaga kirishib tuzlar hosil qiladi.

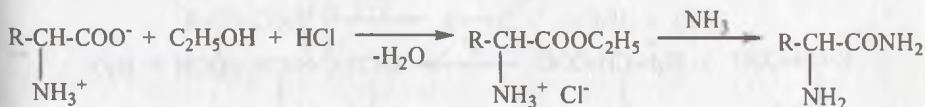


Og'ir metallarning ionlari aminokislotalar bilan ta'sirlashganda ichki molekulyar kompleks birikmalar – xelatlar hosil qiladi.



Aminodikarbon kislotalar metall ionlari bilan suvda eriydigan komplekslar hosil qiladi. Bunday aminokislotalar *kompleksonlar* deyiladi. Eng ko'p ishlatiladigan komplekson etilendiamintetrasirka kislotasi (trilon B) hisoblanadi.

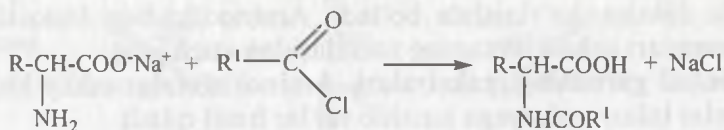
Aminokislotalar oson murakkab efirlarni hosil qiladi, ular amidlarga aylantirilishi mumkin.



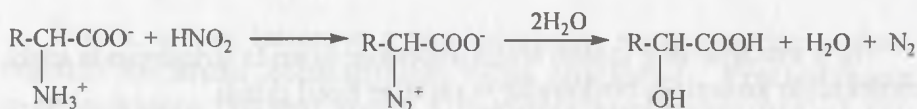
Eterifikatsiya reaksiyasida murakkab efirlarning tuzlari hosil bo'ladi, ulardan toza efirlar ajratib olinadi.

Aminoguruhning reaksiyaga kirishib ketishi mumkin bo'lganligi uchun aminokislotalarning o'zidan bevosita xlorangidridlarni va angidridlarni olib bo'lmaydi. Shuning uchun aminoguruh atsillash yo'li bilan himoyalanadi, keyin N-atsilaminokislotaning xlorangidridi olinadi.

Aminoguruhning reaksiyalari. Aminokislotalar birlamchi aminlarga xos barcha reaksiyalarga kirisha oladi. Aminoguruh protonlanmasligi alkillash va atsillash reaksiyalari uchun ishqoriy muhitda o'tkaziladi.



Nitrit kislotasi ta'sirida aminoguruh parchalanadi va gidroksikislota hosil bo'ladi.



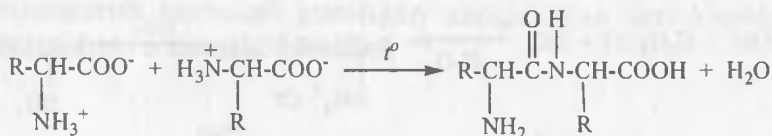
Mazkur reaksiyada azot ajralib chiqadi, bu eritmalardagi α -amino-kislotalarni miqdorini aniqlashda qo'llaniladi (D. Van Slayk, 1910-y.).

α -aminokislotalarning murakkab efirlarni diazotirlab organik sintezda qo'llaniladigan sarg'ish tusli portlovchi moddalar — diazoeffirlar olinadi.



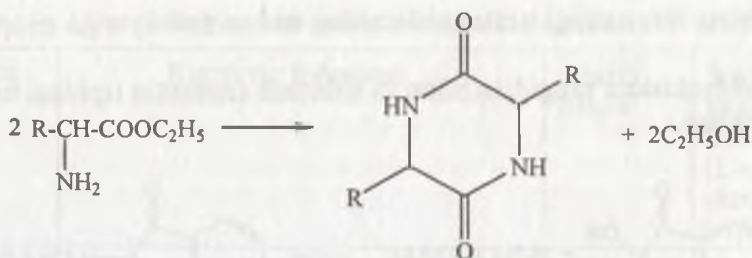
Ushbu birikmalarning tuzilishi va xossalari diazoketonlarga o'xshaydi.

Ikki tomonlama reaksiyalar. A) α -aminokislotalar qizdirilganda ikki molekula aminokislotalarning kondensatsiyasidan amid hosil bo'ladi. Bunday birikmalar oqsillar kimyosida *dipeptidlar* deb yuritiladi.



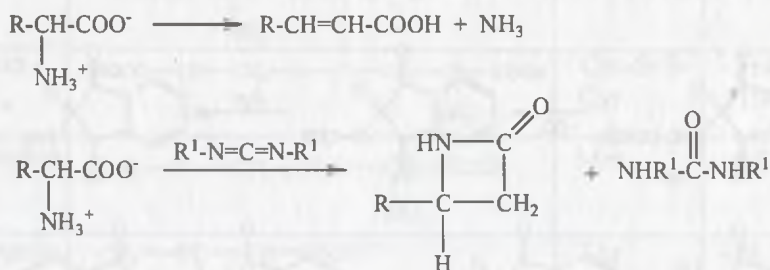
Reaksiya natijasida yonaki mahsulotlar ham chiqadi. Peptidlar olishning maxsus usullari ishlab chiqilgan.

B) α -aminokislotalarning murakkab efirlari qizdirilganda siklik amidlar — diketopiperazinlar hosil bo'ladi.



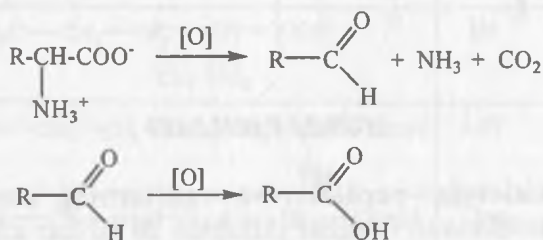
Reaksiya sharoitiga bog'liq ravishda chiziqli oligo- va polipeptidlar ham hosil bo'ladi.

β -aminokislotalar termik beqaror bo'lib, qizdirilganda ammiak ajralib chiqadi. Faqat ayrim holatlarda, maxsus reagentlar, masalan, karbodiimidlar ishlatilganda β -laktamlar olish mumkin.



γ - va δ -aminokislotalar juda oson laktamlar hosil qiladi.

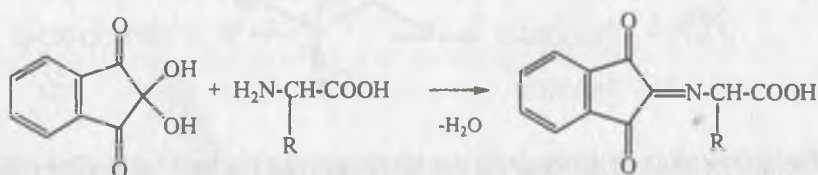
D) Oksidlovchilar ta'siri. α -aminokislotalar kuchli oksidlovchilar ta'sirida oksidlanadi. Reaksiya natijasida ammiak, karbonat anhidrid va aldegid hosil bo'ladi. Aldegid keyin karbon kislotagacha oksidlanadi.



E) Ningidrin reaksiyasi. α -aminokislotalarning o'ziga xos reaksiyalaridan biri ningidrin (nidantriion-1,2,3 ning gidrati) bilan reaksiyasidir. Suvli eritmalarida qizdirilganda ko'k-binafsha rang hosil bo'ladi.

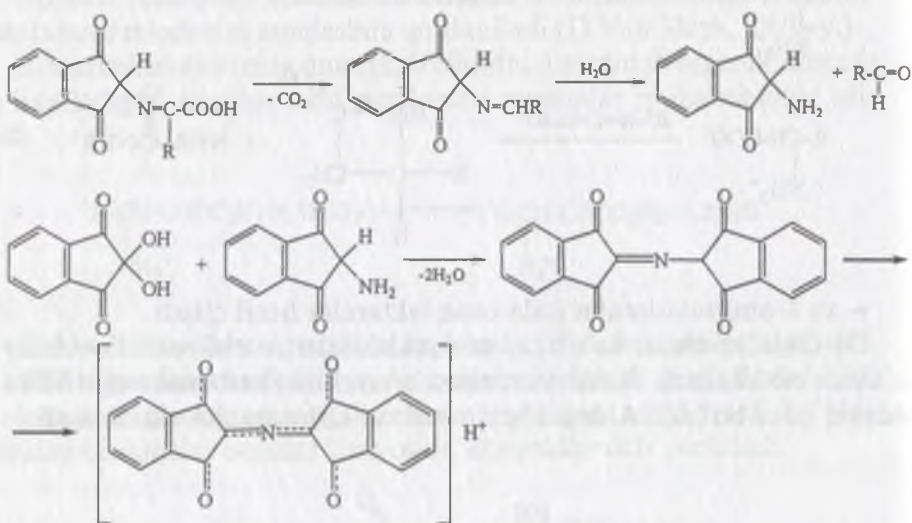
Rangning intensivligi aminokislotaning konsentratsiyasiga proporsional.

Aminokislota ningidrin bilan ta'sirlashib azometin tipidagi birikma hosil qiladi.



Kondensatsiya reaksiyasi mahsuloti qayta gruppalanadi va gidrolizlanib 2-aminoindandion hosil qiladi, ushbu birikma ningidrin bilan ta'sirlashib bo'yoq moddaga aylanadi.

Ningidrin reaksiyasida rang hosil bo'lishi bo'yoq modda — *Rueman ko'king* hosil bo'lishi bilan bog'liq.

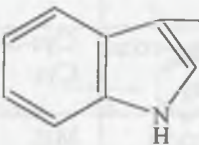
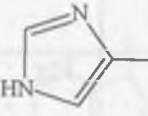
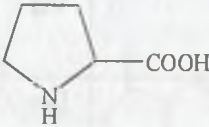
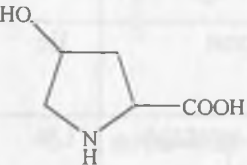


MUHM VAKILLARI

α -Aminokislotalar peptidlar va oqsillarning asosiy struktura elementlari hisoblanadi. Oqsillar tarkibida 20 xil har xil aminokislota uchraydi. Ulardan bir qismi organizmda hosil bo'ladi, qolgan qismi esa ozuqa moddalari bilan birga iste'mol qilinadi. Odam organizmi uchun almashtirib bo'lmaydigan aminokislotalar quyidagilar: lizin, treonin, triptofan, metionin, fenilalanin, leysin, izoleysin va valin.

Eng muhim tabiiy α -aminokislotalar

Nomi	Kimyoviy formulasi	Shartli belgisi	Solishtirma burish burchagi (L-qator uchun) $[\alpha]_D^{25} (H_2O)$
Glitsin	H_2N-CH_2-COOH	Gly	-
α -Alanin	$H_3C-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Ala	+1,8
Serin	$HO-H_2C-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Ser	-7,5
Sistein	$HS-H_2C-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Cys	-16,5
Sistin	$HOOC-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-CH_2-S-S-CH_2-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Cys-S-S-Cys	-211,9 (1M HCl)
Metionin	$H_3C-S-CH_2-H_2C-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Met	-9,8
Treonin	$CH_3-\underset{\substack{ \\ OH}}{HC}-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Thr	-28,5
Valin	$CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{HC}-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Val	+5,6
Leysin	$H_3C-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-H_2C-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Leu	-11
Izoleysin	$H_3C-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{HC}-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Ile	+12,4
Lizin	$H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Lys	+13,5
Ornitin	$H_2N-CH_2-H_2C-H_2C-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Orn	+11,5
Arginin	$H_2N-\underset{\substack{ \\ NH}}{C}-NH-CH_2-H_2C-H_2C-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Arg	+12,5

Fenilalanin	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Phe -34,5
Tirozin	$p\text{-(HO)C}_6\text{H}_4-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Tyr -10 (5M HCl)
Asparagin kislotalari	$\text{HOOC}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Asp +5,0
Asparagin	$\text{H}_2\text{NOC}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Asn -5,6
Glutamin kislotalari	$\text{HOOC}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Glu +12,6
Glutamin	$\text{H}_2\text{NOC}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Gln +6,3
Triptofan		Trp -33,7
Gistidin		Hys -38,5
Prolin		Pro -86,2
Oksiprolin		Hypro -72,5

AMINOKISLOTALARNING AMALIY AHAMIYATI

Aminokislotalar dori vositalari sifatida tibbiyotda keng qo'llaniladi. Ushbu aminokislotalar quyidagilar: glutamin kislotalari, metionin, gistidin, glitsin va sistein.

Glutamin kislotasi oqsillar va uglevodlar almashinuvida ishtirok etadi, atsetilxolin neyromediatori, ATF sintezi, kaliy ionini o'tkazilishini ta'minlaydi, oksidlanish jarayonlarini stimullaydi. Glutamin kislotasi markaziy nerv sisitemasi sinapslarida qo'zg'alishni stimullovchi neyromediatorlardan hisoblanadi. Iste'mol qilinganda hujayra membranalari orqali markaziy nerv sistemasiga oson o'tkaziladi. Glutamin kislotasi markaziy nerv sistemasida kasalliklarini davolashda qo'llaniladi.

Metionin organizmda o'sish va azot muvozanatini ta'minlashda ishtirok etadi. Metionin boshqa birikmalarga o'tkazilishi mumkin bo'lgan harakatchan metil guruhi tutadi. Ushbu aminokislota qayta metillash kabi muhim jarayonlarda ishtirok etadi. Metil guruhini berish bilan metionin xolin sintezini ta'minlaydi. Xolinni yetishmasligi natijasida lipid almashinuvi izdan chiqishi mumkin. Metionin adrenalni sintezida ishtirok etadi, gormonlar, vitaminlar va fermentlar ta'sirini faollashtiradi.

Metionin jigar kasalliklari va toksik zaharlanishlarini oldini olish va davolashda, shuningdek, alkogolizm va diabetni davolashda qo'llaniladi. Metionin aterosklerozda qondagi xolesterin miqdorini kamaytirishda va fosfolipidlar miqdorini ko'paytirishda ham qo'llaniladi.

Glitsin tormozlovchi ta'sirga ega bo'lgan mediatorlardandir. Glitsin miyadagi modda almashinuv jarayonlarini yaxshilaydi va muskul distrofiyasida ijobiy ta'sir etadi. Mazkur aminokislota tibbiyotda alkogolga moyillikni kamaytiruvchi va surunkali alkogolizm bilan kasallangan bemorlarda tushkunlik va serjahlilikni kamaytiruvchi vosita sifatida qo'llaniladi.

Sistein molekulasida reaksiya qobiliyati yuqori bo'lgan sulfhidril guruhi mavjudligi sababli disulfid bog'i hosil qiladi. Sisteinni sistinga oson aylanishi va mazkur reaksiyaning qaytarligi moddalar almashinuvida katta ahamiyatga ega. Tibbiyotda sistein kataraktaning o'sishini va ko'z gavharini tiniqlanishini to'xtatuvchi vosita sifatida qo'llaniladi.

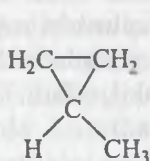
16.5. PEPTIDLAR VA OQSILLAR

Tabiiy peptidlar va oqsillarning aksariyati asosan 20 ta L- α -aminokislotalardan tashkil topgan.

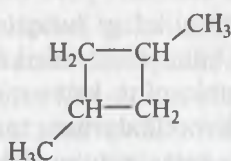
Peptidlar o'zaro peptid (amid) bog'i bilan bog'langan aminokislotalardan iborat tabiiy yoki sintetik birikmalardir. Aminokislotalar soniga ko'ra dipeptidlar, tripeptidlar, tetrapeptidlar va boshqalarga bo'linadi. 10 tagacha aminokislota qoldig'idan tashkil topgan peptidlar oligopeptidlar, 10 tadan ortiq aminokislota qoldig'idan tashkil topganlari esa *polipeptidlar* deyiladi. Katta molekulyar massali (6000 dan ortiq

Siklopropan va siklobutan ba'zan kichik halqali sikloalkanlar ham deyiladi. Halqadagi uglerod atomlari soni 6 tadan ko'p bo'lishi ham mumkin. Halqada 14 tadan ko'p uglerod atomi tutuvchi sikloalkanlar *makrosiklik sikloalkanlar* deyiladi.

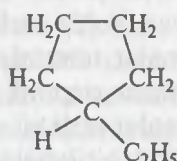
Monosiklik sikloalkanlar almashingan sikloalkanlar hosil qiladi. Agar o'rinbosar bittadan ortiq bo'lsa uglerod atomlari raqamlanadi.



metilsiklopropan



1,3-dimetilsiklobutan

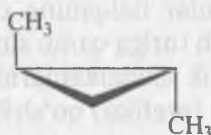


etilsiklopentan

Ikki almashingan planar sikloalkanlarda o'rinbosarlar har xil fazoviy joylashishi mumkin. O'rinbosarlar halqa tekisligining bir tomonida (*sis-izomer*) yoki qarama-qarshi tomonida (*trans-izomer*) joylashadi.



sis-dimetilsiklopropan

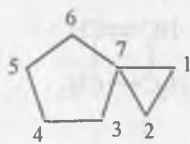


trans-dimetilsiklopropan

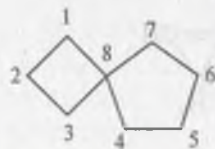
Ikkita umumiy halqali sikloalkanlar *bisiklik sikloalkanlar* deyiladi. Agar ikkita halqa bitta umumiy uglerod atomiga ega bo'lsa, bunday birikmalar spiroalkanlar deb yuritiladi.



spiro[2.2]pentan

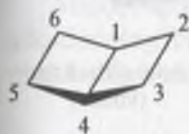


spiro[2.4]geptan

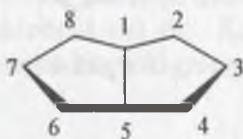


spiro[3.4]oktan

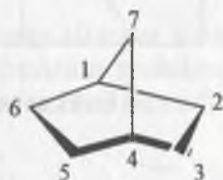
Spiroalkanning nomi tegishli alkan nomidan keltirib chiqariladi va kvadrat qavs ichida umumiy (bog'lovchi) uglerod atomining ikkala tomonida nechtdan uglerod atomi mavjudligi raqamlar bilan ko'rsatiladi. Spiroalkan molekulasida halqalar o'zaro perpendikulyar tekisliklarda joylashgan. Bunday joylashuv umumiy uglerod atomining sp^3 -gibridlanishi bilan belgilanadi. Spiroalkanlardagi uglerod atomlari doim kichik halqadan boshlab, umumiy uglerod atomi oxirida raqamlanadi.



bisiklo[2.2.0]geksan



bisiklo[3.3.0]oktan



bisiklo[2.2.1]heptan

Agar ikkita halqa ikkita va undan ortiq umumiy uglerod atomiga ega bo'lsa, bunday birikmalar *bisikloalkanlar*, ba'zan ko'prikhali *uglevodorodlar* ham deyiladi. Chunki bitta halqaning ikkita uglerod atomi go'yoki, ko'prik hosil qiladi.

Bisikloalkanni nomlashda kvadrat qavs ichida uchta raqam ko'rsatiladi. Birinchi va ikkinchi raqam umumiy (bog'lovchi) atomlarning ikkala tomonidagi uglerod atomlarini sonini, uchinchi raqam esa ko'prikladagi uglerod atomlari sonini bildiradi. Almashingan bisikloalkanlarni nomlash uchun dastlab bisikloalkanning asosiy halqasi bog'lovchi uglerod atomidan boshlab raqamlanadi, keyin ko'prikladagi uglerod atomlari raqamlanadi. Raqamlash birinchi bog'lovchi atomdan uzunroq yo'l bilan ikkinchisiga tomon amalga oshiriladi.

Uchta va undan ortiq halqali sikloalkanlar bo'lishi ham mumkin. Bunday birikmalar molekulasida bir nechta ko'pricha bo'ladi. Ularni nomlash ancha qiyin. Tri-, tetra yoki penta- qo'shimchalari sikloalkanni ochiq zanjirli birikmaga aylantirish uchun uzish kerak bo'lgan bog'larning sonidan kelib chiqadi. Bunday bog'lar formulada ~ belgisi bilan ifodalanadi.

bo'lgan) yoki shartli ravishda 100 tadan ortiq aminokislota qoldig'i tutuvchi polipeptidlar *oqsillar* deyiladi.

Peptidlar va oqsillar har xil birikmalar bo'lishiga qaramasdan ularning tuzilish prinsipi bir xil, ya'ni struktura birligi peptid bog'i hisoblanadi. Peptid bog'i kimyoviy jihatdan amid bog'i hisoblanadi. Peptid bog'i bir aminokislotaning karboksil guruhi va ikkinchi aminokislotaning aminoguruhi hisobiga hosil bo'ladi.

Erkin aminoguruh tutuvchi chetki aminokislota qoldig'i peptid zanjirining N- *uchi*, erkin karboksil guruh tutuvchi aminokislota qoldig'i esa C-*uchi* deyiladi.

Oqsillar yuqori molekulyar massali birikmalar bo'lganligi uchun ularning molekulyar massasi bir necha yuz millionga yetadi. Eng sodda fermentlar va gormonlarning molekulyar massasi nisbatan kichikroq bo'lishi mumkin. Masalan, insulinning molekulyar massasi 6500, gripp virusining molekulyar massasi 32000000g teng.

Polipeptid zanjirining aminokislota ketma-ketligi peptid yoki oqsilning *birlamchi tuzilishini* belgilaydi. Har bir peptid yoki oqsil uning biologik faolligini belgilovchi o'ziga xos aminokislota tarkibiga va ketma-ketligiga ega. Birlamchi tuzilish deganda polipeptid zanjiridagi α -aminokislotalarning chiziqli ketma-ketligi tushuniladi va odatda *sekvensiya* deb yuritiladi. Oqsil tabiatidagi ayrim gormonlarni misol tariqasida keltirish mumkin.

Angiotenzin II gormoni 8 ta aminokislota qoldig'idan tashkil topgan.



Angiotenzin II gormoni buyrakning po'stloq qismida hosil bo'ladi va qon tomirlarining silliq muskullariga ta'sir etadi. Shuningdek, buyrak usti bezlarining faoliyatiga ta'sir qilib, organizmda tuzlar almashinuvida ishtirok etadigan steroid gormon — aldosteron hosil bo'lishining stimulyatori vazifasini bajaradi.

Oqsillarning aminokislota tarkibini o'rganish uchun oqsillar asosan kislotali gidroliz qilinadi. Buning uchun oqsillar 6–10 mol/l konsentratsiyali xlorid kislotasi eritmasida 100–110°C da qizdiriladi. Gidroliz natijasida aminokislotalar aralashmasi hosil bo'ladi. Aralashmadan ajratib olingan alohida aminokislotalar xromatografik metodlar yordamida ajratib olinadi va analiz qilinadi. Aminokislotalar analizida rentgenostruktura analizi, mass-spektrometriya kabi usullar qo'llaniladi. Aminokislotalar analizi uchun maxsus avtomatlashtirilgan uskunalari ham ishlab chiqilgan.

Oqsillarni fermentativ gidrolizi ham keng qo'llaniladi. Bu usulning afzalligi shundaki, ayrim fermentlar oqsil makromolekulasini muayyan aminokislota qoldig'i joylashgan joyidan tanlab parchalaganligi uchun

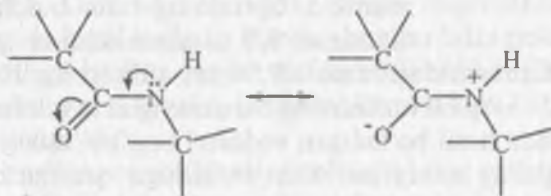
oqsilni bosqichma-bosqich, aminokislotalarni saqlab qolgan holda gidroliz qilish mumkin. Kimyoviy gidrolizda esa ayrim aminokislotalar qisman, ayrimlari esa to'la parchalanib ketadi.

Oqsillar gidrolizida taxminan 30 xil α -aminokislota hosil bo'ladi. Oqsillar tarkibida asosan 20 xili uchraydi. 20 xil α -aminokislotadan juda ko'p miqdorda (10^{18} tadan ortiq kombinatsiya) polipeptid hosil qilish mumkin.

Oqsillar va peptidlarni identifikatsiyalash uchun o'ziga xos reaksiyalardan foydalaniladi. Masalan, *biuret* reaksiyasida $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ta'sirida peptid bog'larni aniqlash uchun qo'llaniladi. *Ksantoprotein* reaksiyasi esa konsentrolangan nitrat kislotasini oqsil molekulasida fenilalanin va tirozin qolliqlari bilan reaksiyasiga asoslangan. Reaksiyon aralashmaga ammiak qo'shilsa zarg'aldoq rang paydo bo'ladi. *Millon* reaksiyasi oqsillarga $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, HNO_3 va HNO_2 aralashmasi ta'sir ettirilganda sariq rang paydo bo'lishiga asoslangan. *Ningidrin* reaksiyasida oqsillarga ningidrin ta'sir ettirilishi natijasida binafsha rang hosil bo'ladi. Oqsillar ishqoriy muhitda qo'rg'oshin tuzlari ishtirokida qizdrilsa qora rangli PbS cho'kmaga tushadi. Bu reaksiya oqsil tarkibida oltingugurt tutuvchi aminokislotalar borligini bildiradi.

Oqsillar odatda kolloid eritmalar hosil qiladi. Ayrim kimyoviy moddalar ta'sirida oqsillar koagullanishi, ya'ni cho'kish mumkin. Oqsillar koagulyatsiyasi qaytar yoki qaytmas bo'lishi mumkin. Masalan, MgSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kabi tuzlar, etil spirti va atseton ta'sirida oqsillar qaytar koagullanadi. Oqsillarning qaytmas koagulyatsiyasi *denaturatsiya* deyiladi. Oqsillarni qizdirish, mineral kislotalar, pikrin kislotasi, tannin, og'ir metallarning tuzlarini ta'sir ettirish natijasida oqsillar qaytmas denaturatsiyaga uchraydi.

Peptid bog'ining geometrik o'lchamlari aniqlanganda uglerod-azot bog'ining uzunligi odatdagidan qisqaroq, uglerod-kislorod bog'ining uzunligi esa kattaroq bo'lib chiqqan. Bunday o'zgarish ikkita strukturaning o'zaro rezonansi bilan tushuntiriladi.



Azot atomining taqsimlanmagan elektronlari karbonil guruhdagi π -elektronlar bilan ta'sirlashadi, p , π -ta'sirlashuv natijasida elektron zichligi

kislorod atomi tomon suriladi. Shunday qilib uglerod-azot bog'i qisman qo'shbog' tabiatiga ega bo'ladi. Buning oqibatida peptid zanjirining uglerod-azot bog'i atrofida aylanishi qiyinlashadi. Peptid guruhi va unga qo'shni uglerod atomlari bitta tekislikda joylashadi.

Peptid bog'i polipeptid zanjirining haraktchanligini cheklab molekulaning qat'iy strukturali qismlarini hosil qiladi. Shuning bilan birgalikda peptid zanjiri oddiy σ -bog'lar atrofida erkin aylana olishi mumkin. Shuning uchun polipeptid zanjirida qat'iy va bukiluvchan strukturalar ketma-ketligi kelib chiqadi. Peptid bog'i energetik qulay bo'lganligi uchun uni nisbatan kam energiya sarflab hosil qilish yoki parchalash mumkin.

Qat'iy cho'zilgan polipeptid zanjiri oqsillar uchun xos emas. Nativ (tabiiy) holatda oqsillar o'ziga xos konformatsiyaga ega bo'lib, ushbu konformatsiya aminokislota ketma-ketligi bilan belgilanadi va vodorod bog'lar, gidrofob bog'lar, elektrostatik ta'sirlashuvlar vositasida barqarorlashadi. Oqsillarning to'rt xil tuzilish darajasi farqlanadi. Bunday farqlash nisbiy va eskirgan bo'lsa-da, o'z ahamiyatini yo'qotmagan va oqsillarning tuzilishi haqida tushuncha hosil qilishni osonlashtiradi.

Ikkilamchi tuzilish polipeptid zanjirini fazoda joylashuvi shaklini ifodalaydi. 1949–1951-yillarda L. Poling va R. Kori oddiy bog'lar atrofida aylanishni cheklovchi omillarni hisobga olgan holda hisoblash yo'li bilan polipeptid zanjiri uchun o'ng tomonga buralgan spiral tuzilish eng qulay ekanligini aniqladilar. Ular bunday tuzilishni α -spiral deb atadilar. α -spiralning fazoviy tuzilishini uni qandaydir silindrni atrofiga o'ralgan deb tasavvur qilish mumkin. Spiralning bitta bukilgan bo'lagiga taxminan 3,6 ta aminokislota qoldig'i to'g'ri

keladi. Bo'laklar orasidagi masofa 0,54 nm, silindrning diametri 0,5 nm ni tashkil qiladi. α -spiral tuzilishning barqarorligini ta'minlanishida peptid bog'lari o'rtasida hosil bo'ladigan vodorod bog'lari asosiy rol o'ynaydi. Vodorod bog'ning energiyasi kam bo'lishiga qaramasdan, vodorod bog'larning soni ko'p bo'lganligi uchun molekulaning fazoviy tuzilishidagi ahamiyati juda kattadir.

Ikkilamchi tuzilishning yana bir shakli β -struktura (yoki β -qatlam, taxlangan varaq) hisoblanadi. Mazkur tuzilish shaklida polipeptid

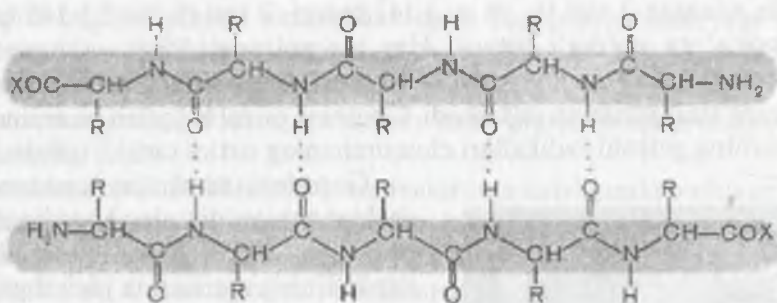


zanjirlari cho'zilgan va bir-birga nisbatan parallel joylashtirilgan. Bunday joylashuvda ham polipeptid zanjirlari o'zaro vodород bog'lar bilan bog'lanadi.

Polipeptid zanjirning o'zagi bitta tekislikda yotmaydi, balki to'liq-simon qatlam hosil qiladi, bunda yon zanjirdagi aminokislota qoldiqlari qatlam tekisligiga perpendikulyar joylashadi.

Taxlanuvchan qatlamlar o'zaro parallel (N- va C-uchlari muvofiq keluvchi) yoki antiparallel (N- va C-uchlari muvofiq kelmaydigan) bo'lishi mumkin.

Har xil oqsillarda α -spiral va β -strukturalarning nisbati turlicha bo'ladi. Mioglobin va gemoglobinda α -spiralning ulushi 75 % ga yetadi, keratin, fibroin kabi fibrillar oqsillarda β -strukturaning ulushi ko'proq.



Ikkilamchi tuzilish elementlariga ega bo'lgan oqsillarning fazoviy joylashuvi uchlamchi strukturani belgilaydi. Uchlamchi tuzilish deganda oqsil molekulasining uch o'lchamli tuzilishiga tushuniladi. Uchlamchi tuzilishning shakllanishida polipeptid tarkibiga kiruvchi aminokislotalar qoldiqlarining yon zanjirdagi o'rinbosarlari qatnashadi. Ushbu o'rinbosarlar vodород bog'lardan tashqari gidrofob bog'lar, elektrostatik tortishuv kuchlari, dipol-dipol tortishuv kuchlari orqali o'zaro ta'sirlashadi.

Oqsillarning uchlamchi tuzilishini shakllanishida disulfid bog'lar katta ahamiyatga ega. Disulfid bog'lar bir-biriga yaqinlashtirilgan sistein qoldiqlari orasida hosil bo'ladi. Bunday bog'lar bitta polipeptid zanjiri ichida yoki boshqa-boshqa zanjir orasida hosil bo'ladi. Disulfid bog'lar vazopressin, oksitotsin, insulin, lizotsim, keratin kabi ko'plab peptidlar va oqsillarda uchraydi.

Gidrofob bog'lar aminokislotalar qoldiqlarining qutbsiz yon qismlari orasida hosil bo'ladi. Ular suv molekulari ta'sirida molekula ichiga «yashiriladi» va o'zaro tortilib birikadi va yog' tomchilarini hosil qiladi.

Elektrostatik tortishuv kuchlari aminokislotalar qoldiqlarining qarama-qarshi zaryadlangan qismlari orasida hosil bo'ladi. Masalan,

lizinning ikkinchi, ya'ni bog'lanmagan aminoguruhi va glutamin kislotasining ikkinchi karboksil guruhi o'zaro ta'sirlashib birikadi.

Qutblangan guruhlar orasida esa dipol-dipol o'zaro tortishuv kuchlari hosil bo'ladi. Masalan, serin, treonin qoldiqlaridagi gidroksil guruhlar dipol-dipol bog'lanish vujudga keladi.

Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi tuzilish elementlariga ega bo'lgan bir nechta polipeptid zanjirlari yoki subbirliliklar ion, vodorod va gidrofob bog'lari bilan o'zaro birikib o'ziga xos komplekslarni, yoki agregatlarni hosil qiladi. Oqsillarning bunday tuzilish darajasi *to'rtlamchi tuzilish* deyiladi. Kompleks hosil qiluvchi subbirliliklar bir xil yoki har xil bo'lishi mumkin.

To'rtlamchi tuzilishi yaxshi o'rganilgan oqsillardan biri gemoglobindir. Gemoglobin molekulasida to'rtta polipeptid zanjiridan iborat bo'lib, ulardan 2 tasi (α_1 va α_2) 141 tadan, 2 tasi (β_1 va β_2) 146 tadan aminokislota qoldig'i tutadi. Har bir polipeptiddagi «chuqurcha» (cho'ntak)larda gem joylashadi. Chuqurchaning ichki gidrofob qismiga gemning vinil guruhlar joylashadi. Gemning pirrol halqalari va aminokislotalarning gidrofil radikallari chuqurchaning sirtini tashkil qiladi.



Gemdagi temir ioni oktaedrik shaklga ega, ya'ni uning koordinatsion soni 6 ga teng. Fe^{2+} ioni yassi porfin kvadratining markazida joylashgan va pirrol halqalaridagi to'rtta azot atomlari bilan birikkan. α -zanjirdagi 87 qoldig'i beshinchi ligand hisoblanadi. Oltinchi koordinatsion joyni kislorod bo'lmaganda suv molekulasida egallaydi. O'pkaga kislorod tushganda suv o'rnini kislorod molekulasida oladi va oksigemoglobin hosil bo'ladi. Bunda Fe^{2+} Fe^{3+} gacha oksidlanmaydi, chunki kislorod gem chuqurchasida gidrofob guruhlar qurshovida bo'ladi.

Kisloroddan tashqari boshqa ligandlar ham suvning o'rnini olishi mumkin. Jumladan karbonat anhidrid, is gazi gemoglobin bilan kislorodga nisbatan kuchliroq bog'lana oladi.

Shunday qilib, har bir murakkab oqsilda bir nechta tuzilish darajasi mavjud bo'lib, ularning har biri avvalgi tuzilish darajasining uzviy davomidir. Oqsillar ustida o'tkazilgan tajribalar tuzilishni belgilovchi asosiy omil aminokislota tartibi yoki ketma-ketligi ekanligini ko'rsatgan.

PEPTIDLAR SINTEZI

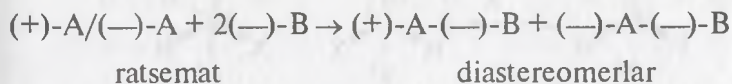
Oqsillarning o'zaro peptid bog'i bilan bog'langan α -amino-kislotalardan tashkil topganligi XIX asrning oxirida aniqlangan. Dastlabki peptid sintezi 1903—1907-yillarda nemis kimyogari E. Fisher tomonidan amalga oshirilgan. U glitsin va leysin asosida bir nechta oligopeptidni sintez qilishga muvaffaq bo'lgan.

Peptidlar sintezini amalga oshirishda bir qator qiyinchiliklar yuzaga keladi. Avvalo α -aminokislotalarning toza optik izomerlar — enantiomerlar zarur. Bundan tashqari bosqichma-bosqich peptid bog'larini hosil qilish uchun maxsus usullar qo'llanilishi kerak, jumladan aminoguruhni himoyalash, karboksil guruhni faollash, himoya guruhlarini ajratish, hamda ko'plab maxsus reagentlar ishlatiladi.

Optik faol bo'lmagan birikmadan optik faol izomer olish ikki usul bilan amalga oshiriladi: 1) ratsemlarni toza optik faol izomerlarga ajratish; 2) to'g'ridan-to'g'ri *asimmetrik sintez*.

Ratsemlarni ajratishning umumiy usuli *diastereomerlarni ajratish* hisoblanadi.

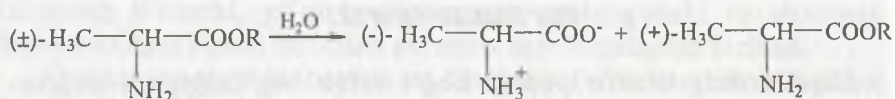
Ratsema optik faol birikma bilan reaksiyaga kirishganda boshlang'ich moddaga qaraganda asimmetrik atomlari ko'proq bo'lgan hosila chiqadi. Shuning uchun reaksiya mahsuloti fizik xossalari bilan farqlanuvchi, kristallash yoki xromatografiya yo'li bilan ajratish mumkin bo'lgan ikkita diastereomerdan iborat.



Shunday yo'l bilan 1852-yilda L. Paster vino kislotasini optik antipodlarga ajratgan. Buning uchun vino kislotasining optik faol birikma — sinxonin alkaloidi bilan tuzli eritmasi tayyorlangan. (—)-vino kislotasi tuzining eruvchanligi kam bo'lganligi uchun kristallanib eritmadan ajralib chiqqan.

α -aminokislotalar ratsemlarini ajratish uchun ularni (+)-dibenzoyl-vino kislotasi bilan reaksiyasidan foydalanish mumkin.

Ratsemlarni ajratish uchun biologik va fermentativ usullar ham qo'llaniladi. Aniqlanishicha, ayrim mikroorganizmlar faqat bir enantiomerni iste'mol qiladi, ikkinchisi esa eritmada to'planadi. Fermentativ usullar ko'proq qo'llaniladi. Maxsus fermentlar faqat bitta enantiomerning kimyoviy o'zgarishini katalizlaydi. Masalan, amino-kislotalarning murakkab efirlari fermentlar ishtirokida stereoselektiv gidrolizlanadi.



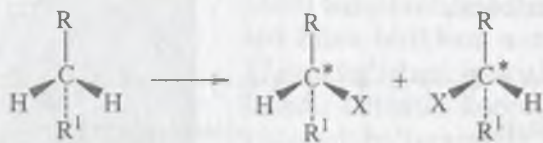
Faqat bitta enantiomerning murakkab efiri gidrolizlanadi. Aralashma oson ajraladi, chunki murakkab efirning eruvchanligi aminokislotaning eruvchanligidan keskin farq qiladi.

Shunga o'xshash, ratsemt N-atsetilaminokislotalar ham gidrolizlanadi (deatsillanadi). Buning uchun moddalar aralashmasi inert tashuvchiga immobilizatsiyalangan ferment bilan to'ldirilgan kolonkadan o'tkaziladi.

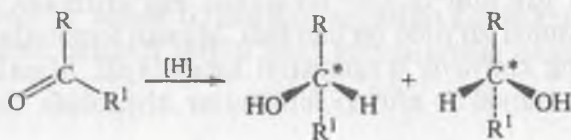
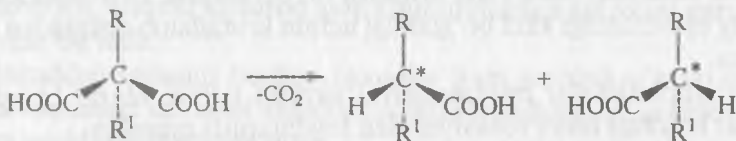
Ratsemlarni ajratish uchun xiral sorbentlardagi xromatografiyadan ham foydalaniladi.

Asimmetrik sintez metodi molekulada yangi asimmetrik atom hosil qilish bilan optik faol bo'lmagan birikmadan optik faol birikma olishdan iborat. Bunda faqat bitta enantiomer hosil bo'ladi.

Nazariy jihatdan asimmetrik sintez proxiral molekulaning enantiotop atomlari yoki guruhlarini stereospetsifik o'rin almashtirish, guruhlardan birini stereospetsifik ajratish yoki qo'shbog'ga birlashtirish bilan amalga oshiriladi.

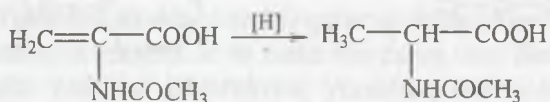


vodorod atomlari
enantiotop

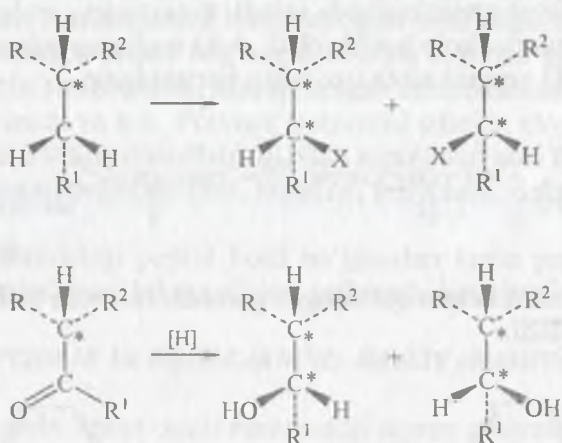


Tirik organizmlarda asimmetrik sintez biokatalizatorlar — fermentlar ishtirokida boradi. Kolbada bunday reaksiyalarni amalga oshirish qiyin. Bunday sharoitda kerakli optik faol birikmaning unumi kam bo'lib, asosan ratsemat hosil bo'ladi.

Maxsus sharoitlarda, optik faol gidridlash katalizatorlari yoki reagentlari ishtirokida deyarli optik faol birikmalar hosil bo'lishi bilan $C=O$, $C=C$, $C=N$ bog'larni gidridlash mumkin. Reaksiya deyarli to'la unum bilan boradi. Masalan, 2-atsetilaminopropen kislotasi optik faol rodiiy-fosfinli katalizator ishtirokida gidridlansa optik faol atsetilamino- α -alanin chiqadi.



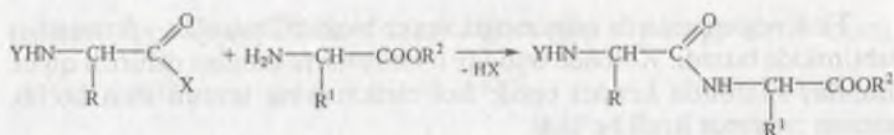
Ayrim holatlarda xiral molekulada ikkinchi xiral atom hosil bo'ladi. Bunda diastereomerlar chiqadi.



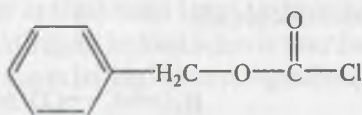
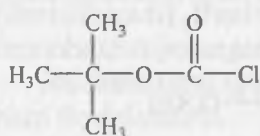
Diastereomerlar optik antipodlar emas, ular bir-biridan fizik xossalari bilan farq qiladi va odatdagi usullar yordamida ajratish mumkin.

Diastereomerlar hosil bo'lish reaksiyasida xiral katalizatorni ishtirok etishi ularning nisbatiga ta'sir ko'rsatadi va bitta diastereomerning hosil bo'lishiga sabab bo'ladi.

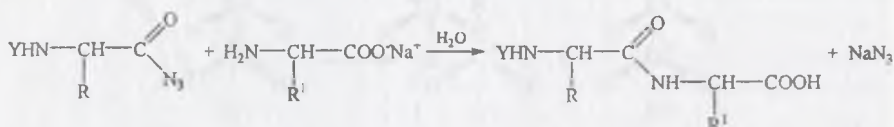
Peptid sintezi reaksiyasi aminoguruhi himoyalangan va karboksil guruhi faollangan aminokislota hamda karboksil guruhi himoyalangan aminokislota o'rtasida ketadi.



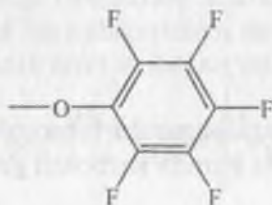
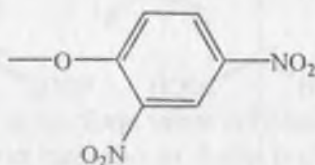
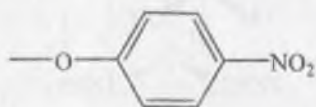
Aminoguruhni himoyalash uchun alkoksikarbonil birikmalardan, masalan, ko'pincha *tert*-butoksikarbonilxloriddan, karbobenzoksixloriddan foydalaniladi.



Peptid bog'ini hosil qilish uchun aminoguruhi himoyalangan aminokislota ning karboksil guruhi faollashtirilishi kerak. Buning uchun aminokislota xlorangidridga, murakkab efirga (E.Fisher), azidga (T.Kursius) aylantirilishi mumkin. Xlorangidridlar va murakkab efirlarning reaksiyalari faqat suvsiz muhitda ketadi, shuningdek, reaksiya davomida yonaki mahsulotlar ko'p hosil bo'ladi. Azid usulining qulayligi reaksiyani suvli eritmada aminokislota tuzi bilan borishidir.

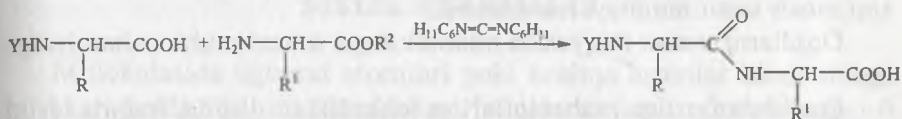


Peptid sintezi uchun qutblangan guruhlar tutuvchi faollangan efirlar ham qo'llaniladi.



Umuman olganda peptid sintezi metodlari karboksil guruhni faollash usuli bilan farqlanadi.

Aminoguruhi himoyalangan aminokislotalarni karboksil guruhi himoyalangan aminokislotalar bilan to'g'ridan-to'g'ri reaksiyasi maxsus reagentlar-karbodiimidlar ishtirokida o'tkaziladi.



Himoya guruhlarini ajratib olish bir qator qiyinchiliklar bilan bog'liq. Buning uchun maxsus reagentlar va metodlar zarur. *tret*-Butoksikarbonil guruh triftorsirka kislotasi ishtirokida, yumshoq sharoitlarda amalga oshiriladi.

Peptidlarni *qattiq fazali sintezi* metodi boshqa usullarga qaraganda qulayroq hisoblanadi. Mazkur metod 1962-yilda V. Merifild tomonidan ishlab chiqilgan bo'lib, peptid zanjiri granulalangan qattiq polimer tashuvchi sirtida hosil qilinadi. Polimer $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$ kabi faol guruhlar tutadi. Aminoguruhi himoyalangan aminokislota polimerga murakkab efir bog'i orqali bog'lanadi. Keyin himoya guruhi ajratib olinadi, ikkinchi aminoguruhi himoyalangan aminokislota bilan peptid bog'i hosil qilinadi va h.k. Polimer tashuvchi sifatida xlormetillangan polistirol, polistirolning divinilbenzol bilan sopolimeri yoki maxsus ishlov berib tayyorlangan polisaxaridlar, masalan, selluloza, dekstranlar qo'llaniladi.

Kerakli uzunlikdagi peptid hosil bo'lgandan keyin peptid HBr va CF_3COOH aralashmasi bilan polimer tashuvchidan ajratiladi.

PEPTIDLAR VA OQSILLARNING AMALIY AHAMIYATI

Hozirgi paytda ozuqa oqsili muammosi dunyo miqyosidagi dolzarb muammolardandir. BMT ning ma'lumotlariga ko'ra, dunyo aholisining yarmidan ko'prog'i tarkibida zarur miqdorda oqsil bo'lgan ozuqa bilan ta'minlanmagan. Oqsilning ozuqa qiymati uning aminokislota tarkibiga, asosan almashtirib bo'lmaydigan aminokislota miqdoriga bog'liq. O'simlik oqsillari tarkibidan lizin, metionin, triptofan kabi almashtirib bo'lmaydigan aminokislotalar juda kam bo'lganligi uchun yetarli ozuqa qiymatiga ega emas. Oson o'zlashtiriladigan hayvonot oqsilining aminokislota tarkibi odam oqsilining tarkibiga yaqin turganligi uchun almashtirib bo'lmaydigan aminokislotalarga bo'lgan ehtiyoj go'sht mahsulotlari hisobiga qondirilishi mumkin. Chorvachilik mahsulotlarini ko'paytirish yo'li bilan

oqsil muammosini hal qilish qiyin. Chunki o'simlik oqsilini hayvonot oqsiliga aylantirishda yo'qotishlar katta (6:1), shuningdek, chorva hayvonlarini o'sishi uchun ko'p miqdorda to'yimli ozuqa kerak bo'ladi. Muammoni hal qilish yo'llaridan biri chorva hayvonlari ozuqasiga fermentativ yoki sintetik yo'l bilan olingan aminokislotalarni qo'shishidan iborat. Masalan, parrandachilikda metionin bilan boyitilgan soya uni asosiy oqsil manbayi hisoblanadi.

Oqsillarni sanoat miqyosida mikrobiologik sintezi muhim ahamiyatga ega.

Qadimdan ozuqa mahsulotlari va ichimliklar olishda, hamda terini oshlashda qo'llaniladigan fermentlar oqsillar ichida alohida ahamiyatga ega. Tozalangan fermentlar sun'iy ozuqa olish uchun aminokislotalar olishda ishlatiladi. Polimer tashuvchilarda immobilizatsiyalangan fermentlarni qo'llash kelajakka ega bo'lgan yo'nalishlardan hisoblanadi. Fermentlar sintetik yuvuvchi vositalar ishlab chiqarishda va kimyo sanoatida qo'llaniladi.

Tibbiyotda peptid tabiatidagi moddalardan bo'lgan gormonlar, jumladan gipofiz gormonlari: kortikotropin, somatotropin, oshqozon osti bezi gormoni insulin keng qo'llaniladi. Ayrim peptidlari, masalan, siklosporin A, aktinomitsinlar antibiotiklar sifatida ishlatiladi.

UCHINCHI QISM

SIKLIK BIRIKMALAR

Molekulasida uglerod atomlari yoki boshqa atomlar bilan o'zaro birikkan holda turli xil kattalikdagi halqalarni hosil qiluvchi organik birikmalar umumiy nom bilan siklik birikmalar deb yuritiladi. Siklik birikmalar organik birikmalarning katta qismini tashkil qiladi. Siklik birikmalar turli xil organik moddalarning tarkibiga kiradi.

Siklik birikmalar ikkita katta guruhga bo'linadi:

1. Karbosiklik (yoki izosiklik) birikmalar.
2. Geterosiklik birikmalar.

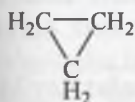
Karbosiklik birikmalar o'z navbatida quyidagi kichik sinflarga bo'linadi: *sikloalkanlar*, *sikloalkenlar*, *aromatik uglevodorodlar* yoki *arenlar*.

Geterosiklik birikmalar alohida bobda o'rganiladi.

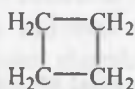
17-BOB. SIKLOALKANLAR VA ULARNING HOSILALARI

Sikloalkanlar halqaning o'lchami, halqalar soni va halqalarning o'zaro birikish turiga qarab sinflanadi.

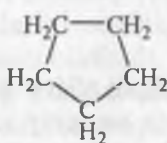
Monosiklik sikloalkanlarning nomi tegishli alkan nomiga *siklo-* old qo'shimchasi (prefiksi) qo'shib yasaladi.



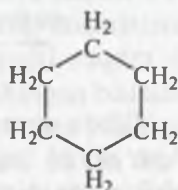
siklopropan



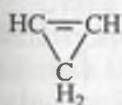
siklobutan



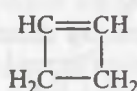
siklopentan



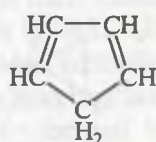
siklogeksan



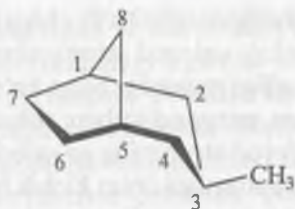
Siklopropen



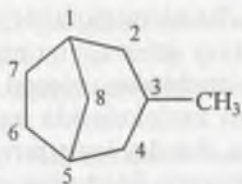
Siklobuten



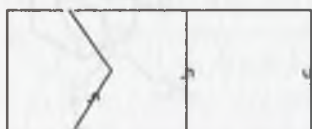
Siklopentadiyen



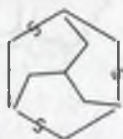
yoki



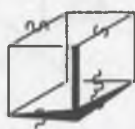
3-metilbisiklo[3.2.1]oktan



trisiklononan

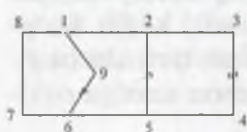


trisiklodekan

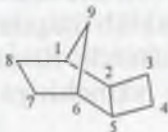


pentasiklooktan
(kuban)

Bunday murakkab birikmalarni to'g'ri nomlash uchun asosiy halqani va asosiy (uglerod soni ko'p bo'lgan) ko'priklarni tanlab olish zarur. Kvadrat qavs ichida dastlab asosiy halqani va asosiy ko'priklarni tashkil qiluvchi bisiklga tegishli uchta raqam ko'rsatiladi. Keyingi raqamlar boshqa ko'priklardagi uglerod atomlarining sonini ko'rsatadi. Bunda ba'zan qaysi uglerod atomlari ko'priklarga bilan bog'langanligini ko'rsatib qo'yish kerak. Shuning uchun asosiy bisikl yuqoridagi qoida bo'yicha raqamlanadi, ko'priklarga bilan bog'langan uglerod atomlari ko'priklardagi uglerod atomlarini sonini ifodalovchi raqam bilan birga yoziladi. Masalan,



trisiklo[4.2.1.0^{2,5}]nonan



trisiklo[3.3.1.1^{3,7}]dekan,
(adamantan)

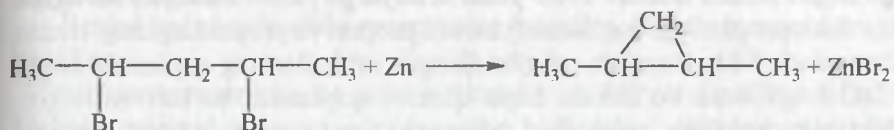
Adamantanda asosiy halqa sakkiz a'zolidir.

C_nH_n tarkibli uglevodorodlar o'ziga xos fazoviy tuzilishga ega. Ularning fazoviy tuzilishi har xil ko'p yonli shakllarga, masalan, kubga,

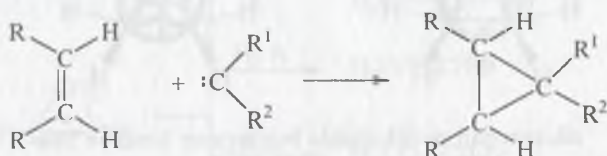
tetraedrga va b. to'g'ri keladi. Bunday tuzilishli birikmalar poliedrlar deyiladi. Ularning aksariyati hali sintez qilinmagan.

17.1. SIKLOPROPANLAR VA ULARNING HOSILALARI

Siklopropanlar 1,3-digalogenalkanlarga aktiv metallar ta'sir ettirib olinadi. Ushbu reaksiyani Vyurs reaksiyasining ichki molekulyar shakli deb qarash mumkin.

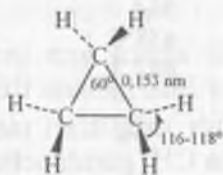


Siklopropanlarni olishning ikkinchi usuli karbenlarga alkenlar yoki alkinlarning birikishi (siklobirikish) dir. Karbenlar bevosita reaksiyon muhitning o'zida diazoalkanlardan yoki galogenalkanlardan hosil qilinadi.



FIZIK XOSSALARI

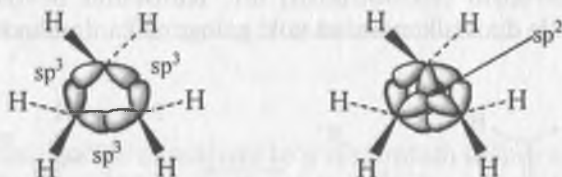
Siklopropanlar va siklopropenlar suvda erimaydigan rangsiz gazsimon moddalar yoki suyuqliklardir. Siklopropan molekulasi muntazam uchburchak shakliga ega. H-C-H burchagi odatdagidan ancha katta.



Siklopropan halqasi hosil bo'lishida tetraedrik burchaklar 60° gacha kichrayishi kerak, buning natijasida valent burchaklar kuchlanishi ortadi. 1885-yilda A.Bayer siklopropanning yuqori reaksiya qobiliyatini aynan valent burchaklarning kuchlanishi bilan tushuntirgan (*Bayerning kuchlanish nazariyasi*).

Adolf fon Bayer (1835–1917) – nemis kimyogari, R.Bunzen va F.Kekulening shogirdi. «Organik bo'yoqlar va gidroaromatik birikmalar bo'yicha ishlari asosida organik kimyo va kimyo sanoatini rivojlanishiga qo'shgan hissasi uchun» 1905-yilda A.Bayerga Nobel mukofoti berilgan.

Siklopropanidagi bog'larning tabiati propan va propandagi bog'lardan farq qiladi. Siklopropanida sp^3 -gibridlangan orbitallarning qoplanishi orqali C-C bog'i hosil bo'lishida faqat qisman qoplanish bo'lishi mumkin. Natijada bukilgan orbitallar («banansimon bog'lar») hosil bo'lishi mumkin.



siklopropan molekulasida bog'larning hosil bo'lishi

Agar siklopropanidagi uglerod atomlari sp^2 -gibridlangan holatda deb faraz qilinsa, bog'lar p -orbitallarning qisman qoplanishidan hosil bo'ladi va halqaning markazida sp^2 -gibridlangan orbitallar o'zaro ta'sirlashadi. Siklopropan bog'larining hosil bo'lishida gibridlanmagan atom orbitallari qatnashadi deb taxmin qilish ham mumkin. Siklopropan bog'larining hosil bo'lishida p -orbitallarning ishtirok etishini ularning IE larini nisbatan past bo'lishi ham tasdiqlaydi, propan IE 11,5 eV ga, siklopropan 10,5 eV ga, propen esa 9,7 eV ga teng.

Sikloalkan	Yonish issiqligi, kJ/mol	Siklogeksanga nisbatan energiya farqi, kJ/mol
Siklopropan	697,1	38,5
Siklobutan	686	27,4
Siklopentan	664	5,4
Siklogeksan	658,6	-
Siklogeptan	662,3	3,7

Sikloalkanlarning yonish issiqliklari taqqoslanganda siklopropan siklogeksanga nisbatan bitta CH_2 guruh uchun eng ko'p issiqlik farqiga

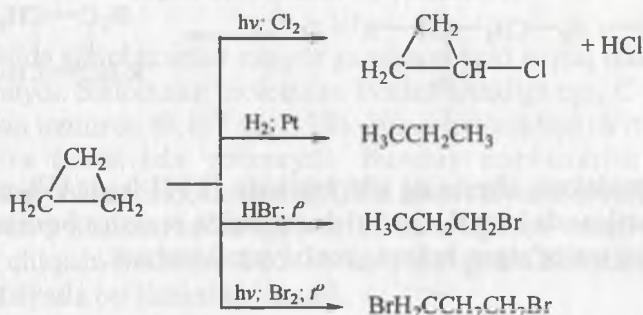
ega ekanligini ko'rish mumkin, ya'ni siklopropandagi C-C bog'i siklogeksandagiga qaraganda kamroq energiyaga ega.

KIMYOVIY XOSSALARI

Siklopropanlar reaksiyalarda ikki xil kimyoviy xossalarni namoyon qiladi; alkanlar kabi vodorod atomining almashinishi bilan va alkenlar kabi birikish, ya'ni halqaning ochilishi bilan boradigan reaksiyalariga kirishadi.

Reaksiyaning yo'nalishi reagentning tabiatiga, hamda temperaturaga bog'liq.

Siklopropenlar juda beqaror birikmalar bo'lib, oson polimerlanadi. Uchala uglerod atomiga o'rinbosarlar biriktirilsa siklopropenlarning barqarorligi ortadi.



Siklopropenlarning o'ziga xos reaksiyalaridan biri barqarorlashgan karbokation-siklopropeniliy-kationining hosil bo'lishidir.



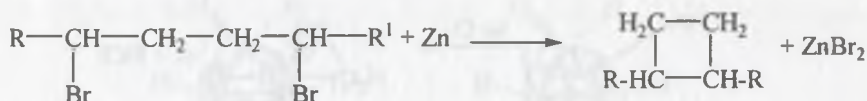
Siklopropeniliy-kationi eng sodda siklik bog'langan sistema hisoblanadi va ochiq zanjirli analogi-allil-kationiga qaraganda barqaror.

ASOSIY VAKILLARI

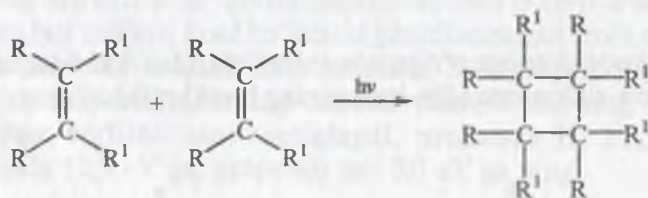
Siklopropan — rangsiz gazsimon modda, $-34,5^{\circ}\text{C}$ da qaynaydi. 1,3-dibrompropandan olinadi. Siklopropan tibbiyotda umumiy anesteziya uchun ishlatiladi.

17.2. SIKLOBUTAN VA UNING HOSILALARI

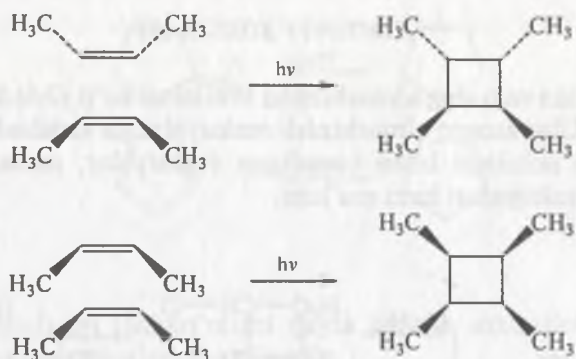
Siklobutanlarni bir necha xil usul bilan ochiq zanjirli birikmalardan olish mumkin. Masalan, 1,4-digalogenalkanlarni va 1,4-digalogenalkenlarni aktiv metallar taʼsirida sikllash, almashingan alkenlarni siklodimerlash reaksiyalari maʼlum.



Ikki molekula alkenning siklobirikishi [2+2] faqat UB-nurlar bilan yoritib turilganda ketadi. Qizdirish natijasida reaksiya bormaydi. Alken molekulasini qoʻzgʻalgan holatda reaksiyaga kirishadi.

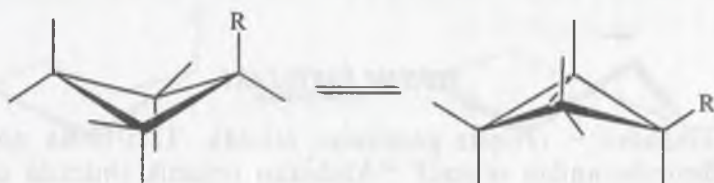


Aksariyat hollarda ushbu reaksiya perisiklik reaksiya sifatida qaraladi. Masalan, sis-buten-2 dan ikki xil 1,2,3,4-tetrametilsiklobutan hosil boʻladi, chunki butenning ikkita molekulasini siklobirikish reaksiyasida ikki xil holatda boʻlishi mumkin.



FIZIK XOSSALARI VA TUZILISHI

Eng sodda siklobutanlar rangsiz gazsimon yoki suyuq moddalardir, suvda erimaydi. Siklobutan molekulasi kvadrat shakliga ega, C-C bog'lari odatdagidan uzunroq (0,157 nm). Siklobutan halqasidagi to'rtta uglerod atomi bitta tekislikda yotmaydi. Bunday noplanarlik vodorod atomlarining yoki o'rinbosarlarning ichki molekulyar itarilishidan kelib chiqadi va ko'p jihatdan tuzilishga bog'liq. Bitta uglerod atomi tekislikdan $25-30^\circ$ ga chiqishi mumkin. Bu monoalmashingan siklobutanlar ikki xil konformatsiyada bo'lishini ko'rsatadi.

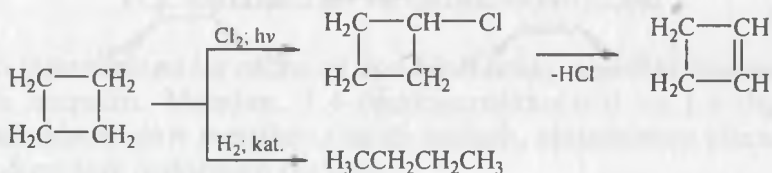


PMR metodi asosida konformatsiyalar orasidagi tez muvozanat qaror topishi tasdiqlangan. Ushbu muvozanatni faqat past temperatura-lardagina to'xtatish mumkin.

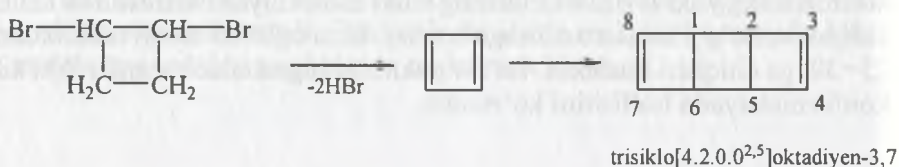
Siklobutanda valent burchaklar siklopropanga qaraganda kamroq kuchlangan, atom orbitallari ko'proq bir-biri bilan qoplanishi mumkin, shuning uchun siklobutan halqasi nisbatan barqaror.

KIMYOVIIY XOSSALARI

Siklobutan va uning almashingan hosilalari ko'p jihatdan alkanlarga o'xshaydi. Ular asosan almashinish reaksiyalariga kirishadi. Siklobutan halqasining ochilishi bilan boradigan reaksiyalar, masalan, katalitik gidridlash reaksiyalari ham ma'lum.



Siklobutadiyen o'ziga xos kimyoviy xossalarga ega. Ushbu moddaning reaksiyon qobiliyati juda yuqori bo'lganligi uchun toza holda ajratib olib bo'lmaydi. Siklobutadiyen hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyalarda faqat uning dimerlanish mahsulotlari chiqadi.

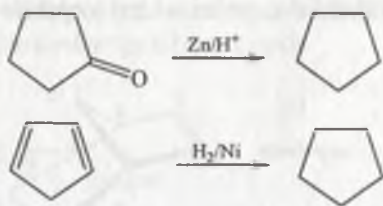


MUHIM VAKILLARI

Siklobutan — rangsiz gazsimon modda, 12,5°C da qaynaydi, 1,4-dibrombutandan olinadi. Siklobutan organik sintezda qo'llaniladi.

17.3. SIKLOPENTAN VA UNING HOSILALARI

Siklopentan va uning gomologlari ayrim neftlar (naftenlar) tarkibiga kiradi. Sintetik yo'l bilan kislorodli birikmalarini qaytarib yoki to'yinmagan hosilalarini gidridlab olinadi.



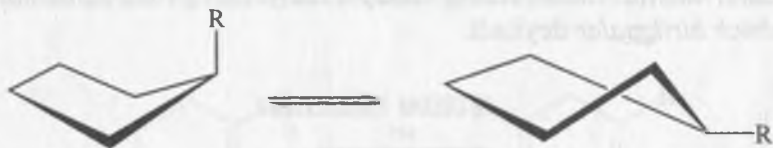
Siklopentadiyen toshko'mirni qayta ishlash mahsulotlaridan yoki neftni piroliz mahsulotlaridan olinadi.

Ayrim dikarbon kislotalarining kondensatsiya reaksiyalarida siklopentan halqasi hosil bo'ladi.

FIZIK XOSSALARI VA TUZILISHI

Siklopentanlar va ularning to'yinmagan hosilalari o'ziga xos hidli rangsiz suyuq moddalardir, suvda erimaydi.

Siklopentan molekulasida to'g'ri beshburchak shakliga ega. Ichki burchak kattaligi 108° ni tashkil qiladi, ya'ni tetraedrik burchakka yaqin. Lekin siklopentan halqasi noplanar tuzilishga ega. Vodorod atomlari orasidagi o'zaro itarilish kuchlari ta'sirida halqadagi ikkita uglerod atomi halqa tekisligidan tashqariga chiqadi. Alohida uglerod atomlari qat'iy joylashmagan, halqa go'yoki to'liqinsimon harakat qilayotganga o'xshaydi.

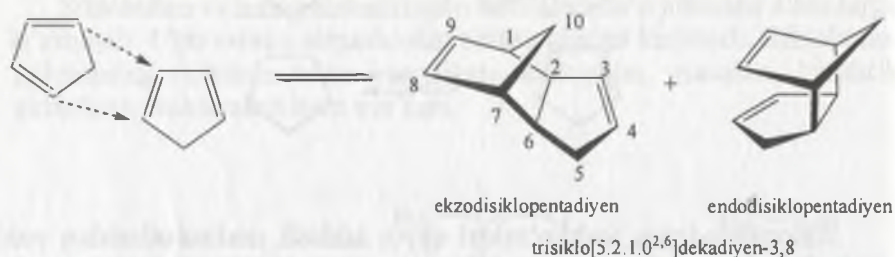


KIMYOVII XOSSALARI

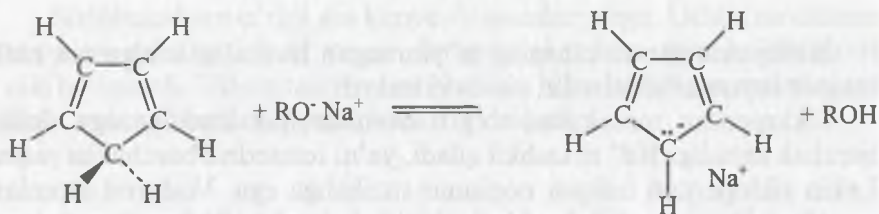
Siklopentan alkanlarga xos, siklopenten alkenlarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Siklopentadiyen faol diyen-1,3 hisoblanadi, diyen sintezi reaksiyalariga, jumladan dimerlanish reaksiyasiga oson kirishadi.

Disiklopentadiyen odatdagi sotuvga chiqariladigan shakli bo'lib, undan siklopentadiyen $200-250^\circ\text{C}$ gacha qizdirib olinadi. Disiklopentadiyen to'yinmagan trisiklik ko'priqchali birikma hisoblanadi, ikki

xil fazoviy izomer shaklida, ya'ni *ekzo*- va *endo*- shakllarida mavjud bo'лади.



Siklopentadiyen CH-kislota xossasiga ega ($pK_a \approx 15$). Konsentrlangan ishqor eritmaları va alkoksıdlar ta'sir ettırılса tuzlar – siklopentadiyenıdlar hosıl qıladı.



Siklopentadiyenid-ion (bog'langan) tutash karbanion bo'lib, uning barqarorligi π -elektronlarning siklik delokallanishiga bog'liq. Siklopentadiyenidlar kuchli nukleofil reagentlardir, oson oksıdlanadı. O'zgaruvchan valentli metallarning siklopentadiyenıdları *metalloşenlar* yoki *sendvıch bırikmalar* deyiladı.

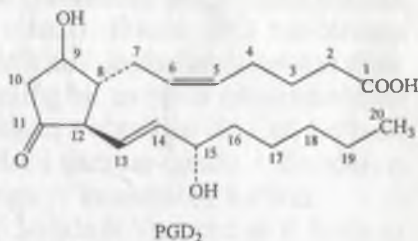
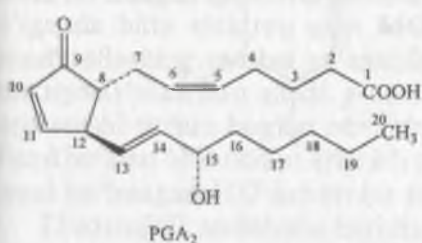
MUHIM VAKILLARI

Siklopentan – rangsiz suyuqlik, 49,5°C da qaynaydi. Neftni qayta ishlash mahsulotlaridan olinishi mumkin. Laboratoriya sharoitida siklopentadiyenni gidridlab olinadi. Organik sintezda ishlatiladi.

Siklopenten – rangsiz suyuqlik, 44,2°C da qaynaydi. Siklogeksanolni degidratlab olinadi. Organik sintezda siklopentan hosıllarını olish uchun ishlatiladı.

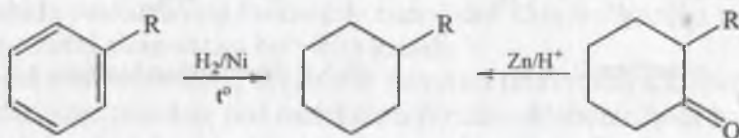
Siklopentadiyen – o'ziga xos hidli rangsiz suyuqlik, 41°C da qaynaydi. Toshko'mir va neftni qayta ishlash mahsulotları tarkibida bo'ladigan disiklopentadiyendan olinadı. Siklopentadiyen organik sintezda insektitsıdlar, metalloşenlar olish uchun ishlatiladı.

Siklopenten va siklopentan sistemasi biologik faol moddalardan sanaladigan *prostaglandinlar* tarkibiga kiradi.

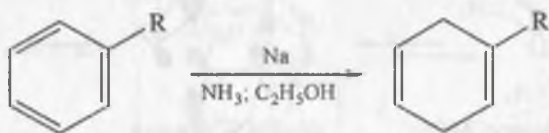


17.4. SIKLOGEKSAN VA UNING HOSILALARI

Siklogeksan va uning gomologlari ayrim neftlar, ya'ni naftenlar tarkibidan ajratib olinadi. Sintetik yo'l bilan benzol va uning gomologlarini gidridlab, yoki siklogeksanonni qaytarib olinadi.

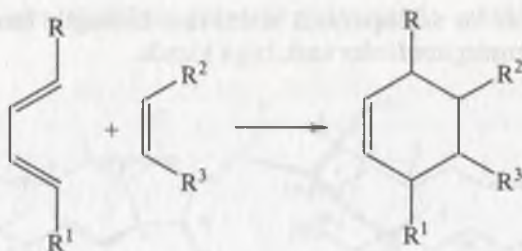


Siklogeksen, siklogeksadiyen va ularning gomologlari alkenlar va akadiyenlar sintez qilish usullari bilan olinadi. Benzol va uning hosilalarini suyuq ammiak muhitida spirt ishtirokida natriy metali bilan qaytarilsa 1,4-siklogeksadiyenlar hosil bo'ladi (A.Berch, 1944-y.).



Siklogeksan hosilalarini olishda perisiklik reaksiyalar; diyen sintezi va geksatriyen-1,3,5 hosilalarining elektrosiklik reaksiyalari alohida o'rin tutadi.

[2+4] siklobirikish reaksiyasida diyen sintezi [2+2] siklobirikish reaksiyasidan farqli ravishda xona temperaturasida yoki yengil qizdirilganda oson ketadi.



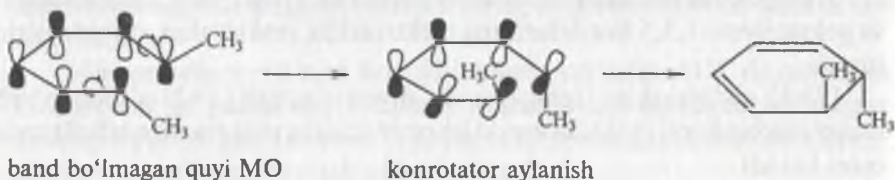
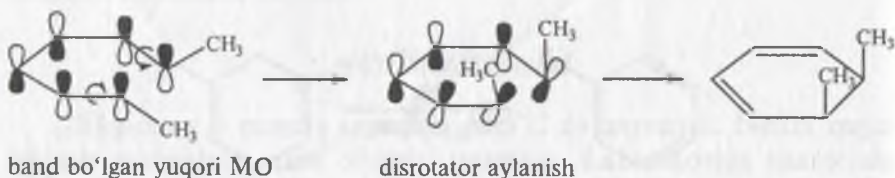
Geksatriyen-1,3,5 hosilalari qizdirilganda, shuningdek yoritilganda siklogeksadiyen-1,3 hosilalariga aylanadi.



oktatriyen-2, 4, 6

sis-5,6-dimetilsiklogeksadiyen-1,3

Odatda, termik sikllash reaksiyasi natijasida *sis*-dialmashgan siklogeksadiyenlar, fotokimyoviy sikllash natijasida *trans*-dialmashgan birikmalar hosil bo'лади. Bu sikllanishda ishtirok etayotgan molekulyar orbitalar xususiyatlariga bog'liq.

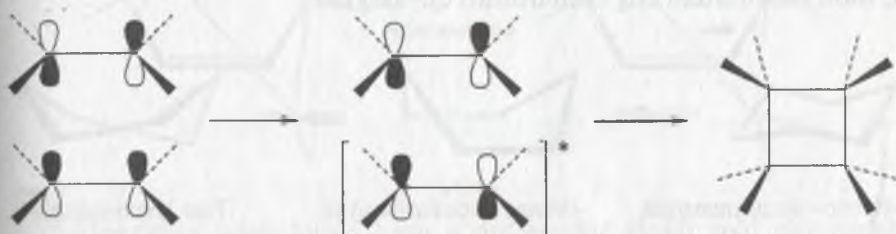


Termik sikllanish reaksiyasida bog'langan geksatriyen sistemasining band bo'lgan yuqori MO ishtirok etadi, fotokimyoviy reaksiyada esa band bo'lmagan quyi MO ishtirok etadi (molekula qo'zg'algan holatga o'tganda bitta elektron quyi MO ga o'tadi). Ikkala MO bir-biridan p -orbitallarning musbat va manfiy qismlarini joylashuvi (orbital simmetriyasi) bilan farq qiladi. p -orbitallarning bir zaryadli qismlari o'zaro qoplanishi uchun bog'lar atrofida aylanish yo'nalishi ikki xil bo'ladi. Band bo'lgan MO uchun aylanish yo'nalishi qarama-qarshi — disrotator, band bo'lmagan MO uchun bir tomonga — konrotator bo'ladi.

Elektrosiklik reaksiyalar borishini 1965-yilda R.Vudvord va R.Xofman izohlab berganlar. Ularning izohlashicha, qaysi jarayonda orbitallar maksimal bir-biri bilan qoplanadigan bo'lsa o'sha mexanizm amalga oshadi. Vudvord-Xofman qoidasiga asosan kelishilgan (perisiklik) reaksiyalarda orbital simmetriya saqlanib qoladi. Agar orbitallar maksimal darajada qoplanadigan bo'lsa reaksiya minimal faollanish energiyasiga ega bo'ladi. Bunday reaksiya «orbital simmetriya bo'yicha mumkin», aksincha bo'lsa «orbital simmetriya bo'yicha taqiqlangan» bo'ladi.

Misol uchun, oktatriyen-2,4,6 ning disrotator aylanishidagi termik sikllanishida reaksiyaning faollanish energiyasi kam bo'lganligi uchun reaksiya orbital simmetriya bo'yicha ketadi.

Orbital simmetriyaning saqlanishi haqidagi tasavvurlar siklobirikish reaksiyalarining, masalan, ikki molekula etilendan siklobutan hosil bo'lishi reaksiyasining ketishini izohlashda ham qo'llaniladi. Reaksiyani bitta etilen molekulasining band bo'lgan yuqori MO bilan ikkinchi molekula etilenning band bo'lmagan quyi MO ini o'zaro ta'siri deb qarash mumkin. Ushbu orbitallarning simmetriyalari turlicha va maksimal qoplanishi mumkin emas.



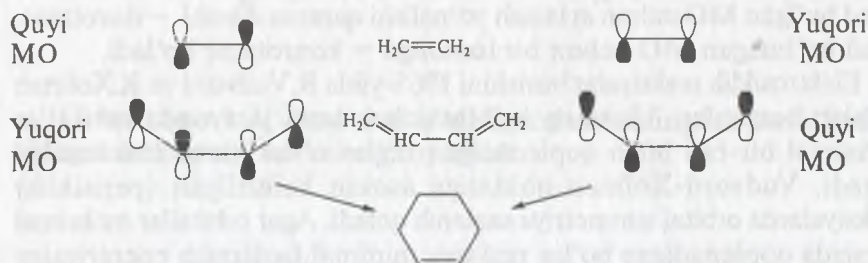
Reaksiya simmetriya
bo'yicha taqiqlangan

Qo'zg'algan molekula
Reaksiya simmetriya
bo'yicha ketadi

Shuning uchun reaksiya orbital simmetriya bo'yicha taqiqlangan. Etilenning qo'zg'algan holatida bitta elektron bilan band bo'lmagan

quyi MO da joylashadi va mazkur orbital band bo'lgan yuqori MO ga aylanib qoladi. Natijada o'zaro ta'sirlashuvchi orbitallarning simmetriyalari bir xil bo'lib qoladi va reaksiya orbital simmetriya bo'yicha ketadi.

Diyen sintezi simmetriya bo'yicha ketadigan termik stimullangan jarayondir.

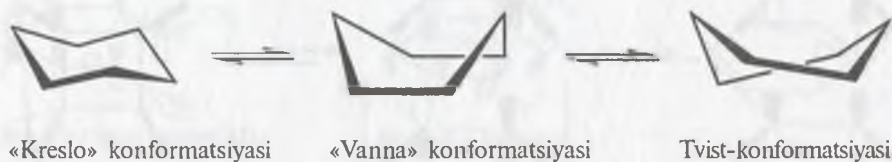


FIZIK XOSSALARI VA FAZOVIIY TUZILISHI

Siklogeksan va uning to'yinmagan hosilalari rangsiz, o'ziga xos hidli suyuq moddalardir.

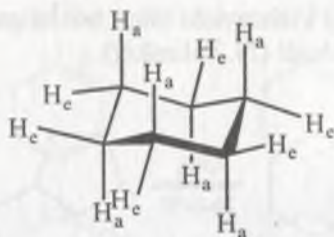
Olti a'zoli halqaning ichki burchaklari kattaligi, tetraedrik burchak kattaligidan katta bo'lib, 120° ga teng. Noplanar molekulaning hosil bo'lishi fazoviy jihatdan qulay bo'lganligi uchun ichki burchaklar kichrayadi va yonma-yon joylashgan vodorod atomlari bir-biridan itariladi.

Siklogeksan molekulasining bir necha noplanar shakllari mavjud. Ushbu shakllardan eng barqarorlari quyidagilar:



«Kreslo» shaklning barqarorligi yuqoriroq. Shuningdek «vanna» konformatsiyasidan barqarorroq bo'lgan tvist-shakl hosil bo'lishi ham mumkin.

Siklogeksan «kreslo» shaklida ikki xil fazoviy holatda joylashgan vodorod atomlarini tutadi: aksial joylashgan (H_a) va ekvatorial joylashgan (H_e).



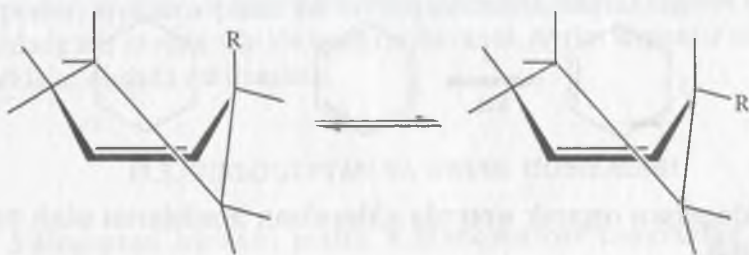
Bir almashingan siklogeksanlar «kreslo» shaklida ikkita konformer va «vanna» shaklida bir nechta konformerlarga ega.



aksial-metilsiklogeksan *ekvatorial*-metilsiklogeksan

Aksial va ekvatorial konformerlarning o'zaro bir-biriga aylanishi *siklning inversiyasi* deyiladi.

Siklogeksen va uning hosilalari ham noplanar tuzilishga ega.

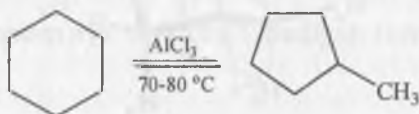


Siklogeksan hosilalarida ham o'rinbosarlar aksial yoki ekvatorial joylashishlari mumkin.

KIMYOVIY XOSSALARI

Siklogeksan kimyoviy xossalari jihatdan alkanlarga o'xshaydi. Siklogeksan galogenlanadi, nitrolanadi, oksidlanadi. Katalitik degidridlash natijasida benzol hosil bo'ladi.

Siklogeksan siklning kichrayishi bilan boradigan qayta gruppalanish reaksiyalariga ham kirishadi (N.Zelinskiy).



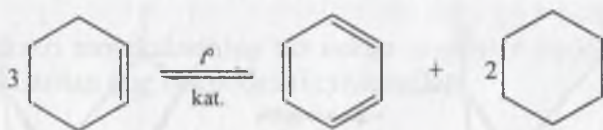
Ayni sharoitda teskari reaksiya ham borishi mumkin.

Siklogeksen va siklogeksadiyen alkenlar va alkadiyenlarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi.

MUHIM VAKILLARI

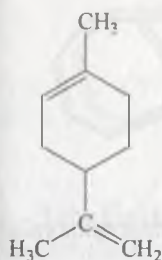
Siklogeksan — $80,7^\circ\text{C}$ da qaynaydigan o'ziga xos hidli rangsiz suyuqlik. Benzolni katalitik gidridlab olinadi. Siklogeksan erituvchi sifatida, hamda kaprolaktam, adipin kislotalari kabi monomerlarni sintez qilishda xom-ashyo sifatida ishlatiladi.

Siklogeksen — 83°C da qaynaydigan o'tkir hidli rangsiz suyuqlik. Siklogeksanolni digidratlab olinadi. Siklogeksen alkenlarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Shuningdek, o'ziga xos katalitik disproporsiyalanish reaksiyasi ham ma'lum (N.Zelinskiy).

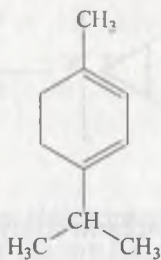


Siklogeksen organik sintezda siklogeksan hosilalarini olish uchun ishlatiladi.

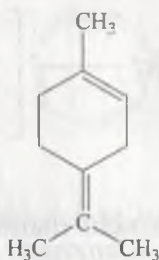
Terpenlar — ayrim efir moylarining tarkibida uchraydigan moddalardir. Birinchi marta 1887–1889-yillarda O.Vallax va U.Perkin tomonidan terpentin moylari (skipidar) dan ajratib olingan. Terpenlar molekulasining asosini siklogeksanning monosiklik yoki bisiklik hosilalari tashkil etadi. Oddiy terpenlar ikki molekula izoprenning dimerlanish mahsulotlari hisoblanadi. Bunday birikmalarning tabiiy vakillari izoprenoidlar deyiladi. Bitta (gemiterpen), ikki (monoterpen), uch (seskviterpen), to'rt (diterpen), olti (triterpen), sakkiz (tetraterpen) molekula izoprendan tashkil topgan terpenlar ham ma'lum.



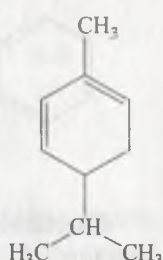
(±) dipenten



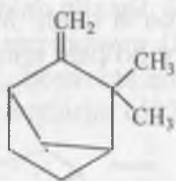
α-terpinen



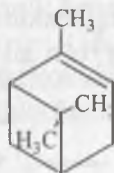
terpinolen



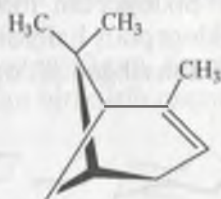
felandren



kamfen



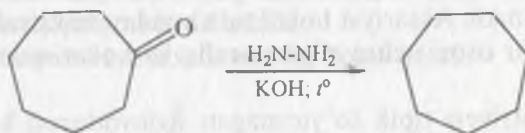
α-pinen (2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.1]gepten-2)



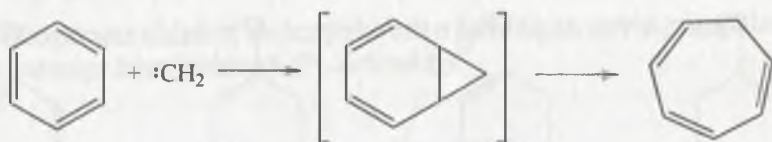
α-pinen qarag'ay skipidarining asosiy tarkibiy qismi hisoblanadi. Terpenlar, ayniqsa α-pinen lok-bo'yoq sanoatida, hamda organik sintezda boshlang'ich modda sifatida keng qo'llaniladi. Ayrim terpenlar xushbo'y moddalar olishda qo'llaniladi.

17.5. SIKLOGEPTAN VA UNING HOSILALARI

Siklogeptan birinchi marta V.Markovnikov tomonidan kavkaz neftidan ajratib olingan. Siklogeptan siklogeptanonni qaytarib olinishi mumkin.



Siklogeptatriyen benzolga karben biriktirib olinadi.

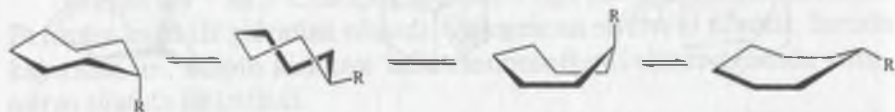


Geptatriyen birinchi marta alkaloidlarni kimyoviy destruksiyalab olingan.

FIZIK XOSSALARI VA TUZILISHI

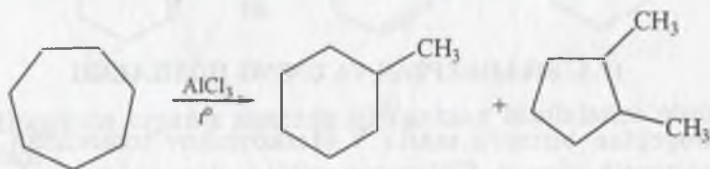
Siklogeptanlar o'ziga xos hidli rangsiz suyuqliklardir. Suvda erimaydi.

Siklogeptan molekulası siklogeksan kabi noplanar tuzilishga ega. Siklogeptan halqasi bir nechta shaklda mavjud bo'la oladi. Masalan, bir almashgan siklogeptanning to'rt xil konformerı bo'lishi mumkin.



KIMYOVIIY XOSSALARI

Siklogeptan va uning gomologlari kimyoviy jihatdan alkanlarga o'xshaydi. Kislota katalizatorlari ishtirokida halqaning kichrayishi bilan boradigan izomerlanish reaksiyalariga kirishadi (teskari reaksiya ham ketadi).



Sikloalkanlar halqaning kichrayishi, aksariyat holatlarda kattalashishi bilan izomerlanadi. Aksariyat holatlarda bunday reaksiyalar har xil qayta gruppalanishlar oson uchraydigan oraliq karbokationlar hosil bo'lishi bilan ketadi.

Siklogeptatriyen tipik to'yinmagan uglevodorod bo'lib, birikish, polimerlanish reaksiyalariga oson kirishadi. Elektronokseptor reagentlar ishtirokida siklogeptatriyeniliy (tropiliy) kationiga aylanadi.



Tropiliiy-kation π -elektronlarning siklik delokallanishi natijasida juda barqarorlashgan karbokation hisoblanadi va aromatik xossalarni namoyon qilishi mumkin.

MUHIM VAKILLARI

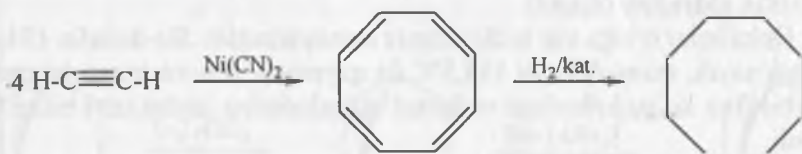
Siklogeptan — oʻziga xos hidli, 119°C da qaynaydigan suyuqlik. Neftni qayta ishlab olinadi, asosan organik sintezda ishlatiladi.

Siklogeptatriyen (tropiliden) — $115,5^{\circ}\text{C}$ da qaynaydigan rangsiz suyuqlik. Benzolga mis tuzlari ishtirokida diazometan biriktirib olinadi. Tropiliiy tuzlarini olish uchun ishlatiladi.

17.6. SIKLOOKTAN VA UNING HOSILALARI

Siklooktanlar siklooktatetrayenlarni katalitik gidridlash natijasida hosil boʻladi.

Siklooktatetrayen atsetilenni tetramerlab olinadi (V. Reppe).



Siklooktatetrayen birinchi marta 1911-yilda R. Vilshtetter tomonidan psevdopelterin alkaloidini parchalab olingan.

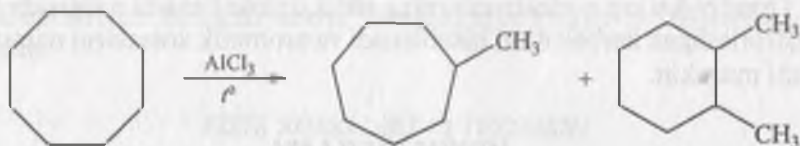
Fizik xossalari va tuzilishi. Siklooktan va uning gomologlari rangsiz, siklooktatriyen esa sariq tusli suyuq moddalardir. Siklooktan molekulasida turli xil konformatsiyalarni hosil qiladi.

Siklooktatetrayen ham konformerlar hosil qiladi.



KIMYOVIY XOSSALARI

Siklooktan va uning gomologlari alkanlarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Kislota katalizatorlari ishtirokida halqa kichrayishi bilan izomerlanadi.



MUHIM VAKILLARI

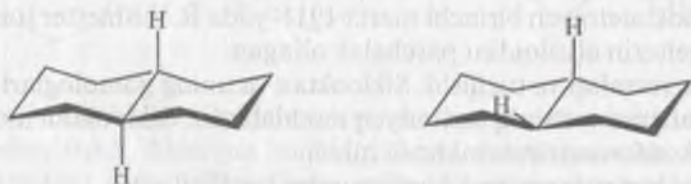
Siklooktan — kamfora hidli 145°C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik. Siklooktatetrayenni katalitik gidridlab olinadi. Organik sintezda qoʻllaniladi.

Siklooktatetrayen — 142°C da qaynaydigan sariq rangli suyuqlik. Atsetilendan olinadi. Siklooktatetrayen oson polimerlanadi.

17.7. DEKALINLAR

Dekalinlar (dekagidronaftalinlar, bisiklo [4.4.0]dekan) naftalinni katalitik gidridlab olinadi.

Dekalinlar oʻziga xos hidli rangsiz suyuqliklardir. *Sis*-dekalin 194,6°C da qaynaydi, *trans*-dekalin 185,5°C da qaynaydi. *Sis*- va *trans*- izomerlar bir-biridan koʻprikchadagi vodorod atomlarining joylashuvi bilan farq qiladi.



Dekalinlarning kimyoviy xossalari siklogeksanlarning xossalariга oʻxshash. Naftalin gidridlanganda *sis*- va *trans*- dekalinlarning aralashmasi hosil boʻladi. Ular erituvchi sifatida ishlatiladi.

17.8. ADAMANTAN



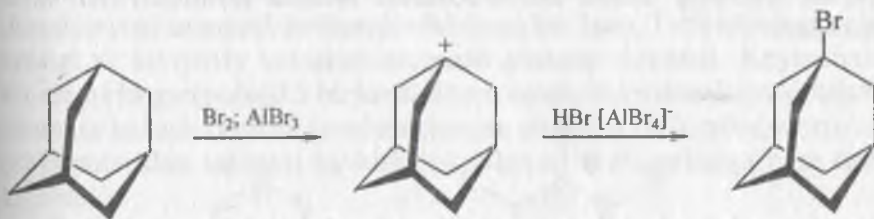
Adamantan $C_{10}H_{16}$ tarkibli uglevodorod bo'lib, kamfora hidli $269^{\circ}C$ da suyuqlanadigan (sublimatlanadi) rangsiz kristall moddadir.

Adamantan molekulasining fazoviy tuzilishi olmosning kristall panjarasiga o'xshab ketadi. Adamantan kristallari oktaedr shakliga ega.

Adamantan birinchi marta 1933-yilda ayrim neftlarni qayta ishlash natijasida olingan. Sintetik yo'l bilan disiklopentadiyenni gidridlab, keyin qayta gruppalar olinadi.



Adamantanning ionlanish energiyasi nisbatan kichik, 9,25 eV ni tashkil qiladi. Shuning uchun elektrofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirisha oladi. Oraliq zarracha sifatida kislotalarning konsentrlangan eritmalarida hosil bo'ladigan adamantanil-kation bo'lishi mumkin.



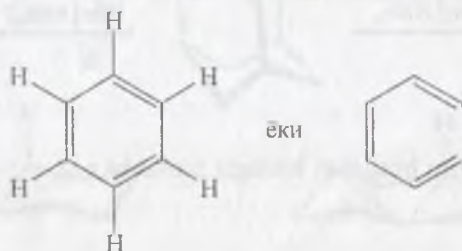
Adamantanning ayrim hosilalari biologik faollikka ega.

18-BOB. ARENLAR

Arenlar deb molekulasida aromatik halqa saqlovchi uglevodorodlarga aytiladi. Arenlar molekuladagi halqalar soniga va halqalarning birikish turiga qarab sinflanadi. Eng sodda arenlar monosiklik arenlar hisoblanadi, ya'ni benzol uning gomologlari va hosilalaridir.

Polisiklik arenlar izolirlangan va kondensirlangan siklik arenlarga bo'linadi. Arenlarni dastlabki vakili benzol birinchi marta M.Faradey tomonidan 1825-yilda toshko'mir gazidan ajratib olingan va miqdoriy analiz qilingan. 1834-yilda E.Mitcherlix benzolni benzoy kislotasining tuzlarini qizdirib olgan va benzin deb nomlashni taklif qilgan. Keyinroq Yu.Libix bu birikmani benzol deb atashni taklif qilgan.

Benzol o'ziga xos hidga ega bo'lib, g'aroyib xossalarni namoyon qilgan. To'yinmaganligiga qaramasdan birikish reaksiyalariga juda qiyin, lekin o'ziga xos almashinish reaksiyalariga oson kirishgan. Shuning uchun benzol va uning gomologlari alohida sinfga ajratilgan va *aromatik uglevodorodlar* deb nomlangan. Ularning hosilalari esa *aromatik birikmalar* nomini olgan. Benzolning struktura formulasini siklogeksatriyen sistemasi sifatida 1865-yilda nemis kimyogari A.Kekule taklif qilgan. Shuning uchun ushbu formula Kekule formulasi deb ham yuritiladi.



Lekin A.Kekule benzolning tuzilishi va kimyoviy xossalari orasidagi bog'liqlikni to'la izohlab bera olmagan. U benzolda haqiqiy qo'shbog'lar yo'q deb taxmin qilgan va *bog'lar ossilyatsiyasi* g'oyasini ilgari surgan.



Bundan kelib chiqib *aromatik birikmalar* va *aromatik xossalar* tushunchalari alohida ma'no kasb eta boshladi. Uchta qo'shbog'li, olti a'zoli siklik tuzilishga va o'ziga xos kimyoviy xossalarga ega bo'lgan birikmalar shunday nomlana boshlandi.

Keyinchalik kvant kimyosi rivojlangandan keyin aromatik birikmalarning tuzilishi va kimyoviy xossalari izohlab berildi.

Hozirda *aromatik uglevodorodlar* tushunchasi o'rniga *arenlar*, *aromatik birikmalar* tushunchasi o'rniga *arenlarning hosilalari* ishlatilishi taklif qilingan.

Arenlar molekuladagi sikllar soni va ularning birikish shakliga qarab ajratiladi. Eng sodda birikmalar — *monosiklik arenlarga* benzol va uning gomologlari va hosilalari kiradi. *Polisiklik arenlar* izolirlangan va kondensirlangan arenlarga bo'linadi.

18.1. AROMATIKLIK HAQIDA TUSHUNCHA

Benzol sistemasi o'ziga xos barqarorlikka ega. Benzol sistemasi shartli to'yinmagan bo'lsa-da, amalda birikish reaksiyalari qiyin, o'rin olish reaksiyalari esa nisbatan oson ketadi. Shuning uchun benzol halqasi tutuvchi birikmalar alohida sinfga ajratilib, ularga *aromatik uglevodorodlar* yoki *aromatik birikmalar* deb nom berilgan. Tuzilishining o'ziga xosligi va kimyoviy xossalari *aromatik xossalar* deyiladi. Keyinchalik kondensirlangan polisiklik birikmalar ham aromatik birikmalarga kiritilgan. Shuni ta'kidlash kerakki, kondensirlangan polisiklik birikmalar o'rin olish reaksiyalaridan tashqari birikish, oksidlanish reaksiyalariga ham oson kirishadi.

Benzol qatori birikmalar deyarli barcha reaksiyalarda benzol sistemasini saqlab qolishga, qayta tiklashga (regeneratsiya) moyil. Kondensirlangan polisiklik birikmalarda esa qayta tiklanish qobiliyati kamroq. Bu ayniqsa chiziqli kondensirlangan polisiklik birikmalarda yaqqol ko'rinadi. Perkondensirlangan aromatik birikmalar esa qayta tiklanish qobiliyati kamroq o'zgaradi va bu jihatdan naftalinga o'xshaydi.

Benzol halqasining barqarorligini kvant-kimyoviy hisoblashlar asosida 1931-yilda nemis fizigi E.Xyukkel tushuntirib berdi. Xyukkel tutash yopiq siklik sistemalar hosil bo'lishida energetik jihatdan qulay bo'lgan π -elektronlarning siklik delokalizatsiyasi sodir bo'lishini ko'rsatib berdi.

Siklik tutash sistemalar uchun «aynigan» orbitallar xarakterlidir. Xyukkelning taxminicha, sistemaning barqarorligi mazkur orbitallarni elektronlar bilan to'lishiga bog'liq. Hisoblashlar natijalariga ko'ra, ikkala bog'lovchi «aynigan» orbital elektronlar bilan to'lganda (4 ta π -elektron) barqaror sistemalar hosil bo'ladi. Shuningdek, har bir siklik sistema ikkita π -elektronli eng quyi joylashgan bitta orbitalga ega. Bundan kelib chiqib Xyukkel siklik tutash sistemalarning barqarorligi qoidasini ishlab chiqdi.

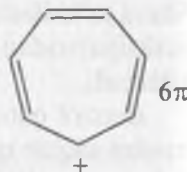
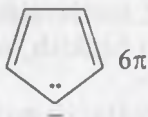
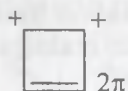
Qoida quyidagicha ta'riflanadi: *halqada $4n+2$ ta π -elektron tutuvchi siklik planar tutash sistemalar barqaror hisoblanadi. Bunda $n=0,1,2,\dots$*

Shunday qilib, 2, 6, 10, 12 ta π -elektronli siklik planar tutash sistemalar barqarordir.

Shuni ta'kidlash kerakki, Xyukkel qoidasi faqat yassi tuzilishli monosiklik sistemalar taalluqlidir. Polisiklik sistemalarda, masalan, naftalin, fenantrenda «aynigan» molekulyar orbitallar mavjud emas, shuningdek, ularning barqarorligini xarakterlovchi umumiy qoidalar ham yo'q. Ushbu birikmalarning barqarorligini baholash har bir birikma uchun alohida hisoblash o'tkazilgandan keyin mumkin bo'ladi.

Xyukkel qoidasi asosida birinchi marta benzol qator aromatik birikmalarning va qisman polisiklik birikmalarning barqarorligi va reaksiyon qobiliyatini tushuntirish mumkin bo'ldi.

Barqarorlik effekti faqat olti a'zoli sistemalar emas, balki, π -elektronlari soni Xyukkel qoidasiga muvofiq keladigan uch-, to'rt-, besh- va yetti a'zoli tutash sistemalar ham xos ekanligi nazariy jihatdan asoslangan. Keyinchalik shunday birikmalar sintez qilinib, batafsil o'rganilgan. Benzol tuzilishiga ega bo'lmagan, lekin π -elektronlari soni Xyukkel qoidasiga muvofiq keladigan siklik tutash sistemalar *nobenzoid* (*nobenzol*) *aromatik sistemalar* deb nomlangan.



Siklopropenil-
kation

Siklobutendil-
kation

Siklopentadiyenid-
ion

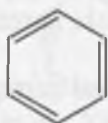
Tropiliy-kation

Agar siklik planar tutash sistemada π -elektronlar soni Xyukkel qoidasiga muvofiq kelmasa, bunday birikmalar odatda beqaror bo'ladi. Mazkur sistemalar ba'zan *antiaromatik sistemalar* ham deyiladi.

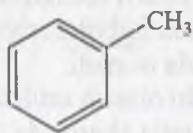
Shuni ham ta'kidlash zarurki, katta halqali siklik tutash sistemalarda π -elektronlar soni rasman Xyukkel qoidasiga muvofiq kelsa-da (masalan, 14 ta, 18 ta va h.k.), ularning molekulasini planar bo'lmaydi va barqarorligi ham kamayadi.

18.2. BENZOL QATOR ARENLAR

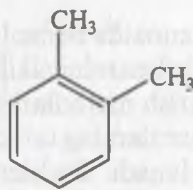
Benzol qator arenlarni benzol siklidagi vodorod atomlarini alkil, alkenil, alkinil guruhlariga almashingan hosilalari deb qarash mumkin. Masalan:



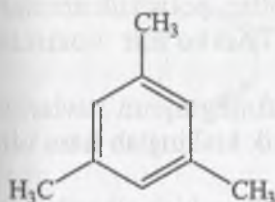
benzol



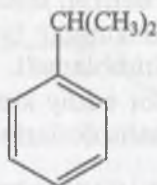
toluol



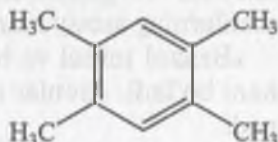
o-ksilol



1,3,5-trimetilbenzol
(mezitilen)



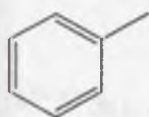
izopropilbenzol
(kumol)



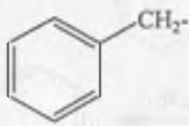
1,2,4,5-tetrametilbenzol
(durol)

IYUPAK nomenklaturasi bo'yicha arenlarning nomi *-en* qo'shimchasiga ega bo'lishi kerak, ya'ni benzol *benzen*, toluol *toluyen* deb atalishi kerak. Bunday nomlash ingliz tilidagi adabiyotlarda qo'llaniladi. Lekin boshqa tillarda ba'zi chalkashliklarga qaramasdan *-ol* qo'shimchasi bilan nomlash saqlanib qolgan.

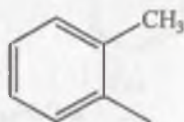
Arenlarning qoldiqlarini nomi *-il* (aril-) qo'shimchasi bilan yasaladi. Ba'zi qoldiqlar trivial nomlarini saqlab qolgan. Masalan:



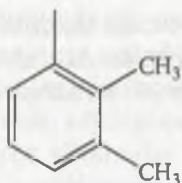
fenil-



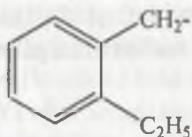
benzil-



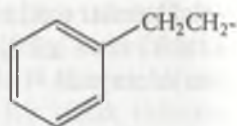
o-tolil



2,3-ksilil-



2-etilfenil-



fenetil-

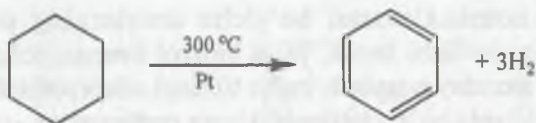
OLINISH USULLARI

Sanoatda benzol qator arenlari toshko'mirni va neftni qayta ishlab, hamda benzolni alkillab olinadi. Laboratoriyada alkillash, hamda atsillab qaytarish metodlari yordamida olinadi.

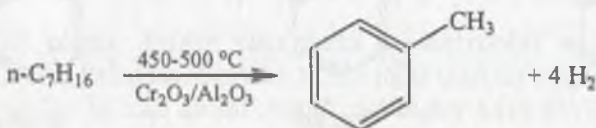
Arenlarning tarixiy birinchi olinish usuli toshko'mirni quruq haydash hisoblanadi. Toshko'mir havosiz sharoitda $900-1000^{\circ}\text{C}$ da qizdiriladi. Bunda koks (quruq qoldiq), koks gazi va toshko'mir smolasi hosil bo'ladi. 1 m^3 koks gazida taxminan 30 gr benzol, 10 gr toluol bo'ladi. Smolaning tarkibida esa ozgina miqdor benzol, toluol, ksilollar, polisiklik arenlar, fenollar va geterosiklik birikmalar bo'ladi. Toshko'mir hozircha arenlarning asosiy manbayi hisoblanadi.

Benzol toluol va bir qator oddiy arenlar neftning ayrim navlarida ham bo'ladi. Arenlar neft mahsulotlarini katalitik krekinglab ham olinadi.

Arenlar olishning muhim sintetik usullaridan biri alkanlar va sikloalkanlarni katalitik degidrogenlash hisoblanadi. Masalan, siklogeksan oson benzolga aylanadi.



Alkanlar oksid katalizatorlaridan o'tkazilsa, sikl hosil qilib degidrogenlanadi va arenga aylanadi:

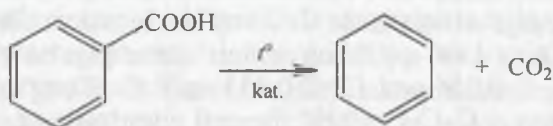
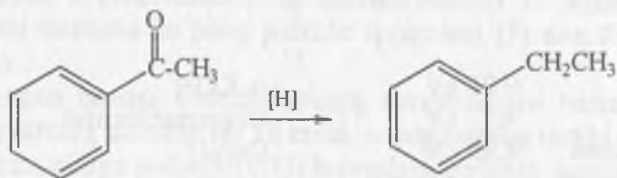


Bu jarayon alkanlarni *degidrosikllash* yoki neftni *aromatizatsiyalash* deyiladi.

Siklotrimerlanish. Alkinlar metallorganik katalizatorlar ishtirokida trimerlanib arenlarga aylanadi.

Alkillash. Benzolni alkillash reaksiyalarida alkilbenzollar hosil bo'ladi. Alkillash spirtlar, alkenlar yoki galogenalkanlar ta'sirida olib boriladi.

Kislorodli hosilalaridan olish. Arenlar kislorodli hosilalarini qaytarish yo'li bilan ham olinishi mumkin. Masalan:



FIZIK XOSSALARI VA TUZILISHI

Benzol va uning gomologlari rangsiz suyuqlik yoki kristall moddalar bo'lib, o'ziga xos hidga ega. Suvdan yengil va ancha katta nur sindirish ko'rsatkichiga ega.

Atomlardan benzol hosil bo'lganda oddiy va qo'shbog'larning termokimyoviy energiyalarning yig'indisi bo'yicha hisoblangandan ko'ra ko'proq issiqlik ajralib chiqadi. Farq ~160 kJ/molni tashkil qiladi.

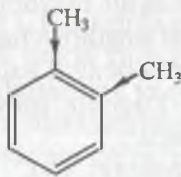


$\mu \cdot 10^{30}$, Kl m

1.34

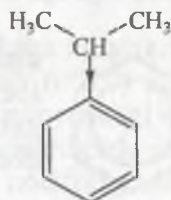
μ D

0.4



1.77

0.53



1.44

0.43

Energiyalarning bunchalik katta farqi ΔE olti a'zoli halqadagi uchta qo'shbog'ning o'zaro ta'sirlashuvi natijasida benzol molekulasining spetsifik stabillashuvidan darak beradi (Rezonans, bog'lanish, delokallanish energiyasi). Shunga o'xshash natijani benzol va siklogeksenni gidridlanish reaksiyasi issiqliklarini taqqoslab ham olish mumkin.

Benzol qutbsiz birikma ($\mu=0$), lekin alkilbenzollar dipol momentiga ega. Bu elektron sistemasining sezilarli bog'langanligidan darak beradi. Benzolning elektron sistemasini suriluvchanligi va alkil guruhlarining elektrodonor xossalarini ancha kichik ionizatsiya energiyalaridan ham bilish mumkin.

Benzol	9,24 eV	o-Ksilol	8,45 eV
Toluol	8,72 eV	Geksametilbenzol	7,9 eV
Psevdokumol	8,45 eV	Durol	8,1 eV

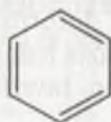
Molekulalarning geometriyasi. Benzol molekulasining elektronografik tahlili asosida molekula yuqori darajada simmetrik to'g'ri yassi oltiburchak shaklga ega ekanligi aniqlangan. C-C bog'lari bir xil va ularning uzunligi oddiy bog'ning ham qo'shbog'ni ham uzunligiga to'g'ri kelmaydi (0,1399 nm, C-C-0,154 nm, C=C 0,133 nm). C-H bog'larning uzunligi — 0,1101 nm < C-C-C= 120°. Benzol gomologlarida bog'larning uzunligi va burchaklar juda kam o'zgaradi.

Benzol sistemasida uglerod atomida sp^2 gidridlangan holda va ular 3 tadan σ -bog' hosil qiladi. Oltita elektrondan iborat yaxlit sistema hosil qilish uchun har bir uglerod atomidan bittadan p -orbital bilan qatnashadi. Benzol molekulasida oltita π -elektrondan iborat bog'langan sistemani saqlab qolishga intiladi. Shuning uchun ko'plab reaksiyalarda vaqtincha buzilgan siklik bog'langan sistema regeneratsiyalanadi, ya'ni qayta tiklanadi. Taxmin qilinishicha, benzol molekulasida yopiq molekulyar orbitalar hosil bo'lganligi uchun tashqi omillar ta'sirida elektronlarni halqa bo'ylab harakati natijasida qandaydir aylana oqim (tok) vujudga kelishi mumkin.

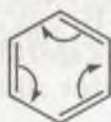


Bu magnit maydoni ta'sirida kuzatiladi va benzolning diamagnit singdiruvchanligini kamayishi bilan, hamda PMR spektrlarda benzol halqasidagi protonlarning singnallarini yanada kuchsiz maydonlarga tomon surilishi bilan ifodalanadi.

Benzoldagi C-C bog'lar bir xil bo'lganligi uchun benzolning struktura formulasini to'g'ri tasvirlash borasida muammolar kelib chiqqan. Tasvirlashning bir necha xil shakllari mavjud:



I



II



ёки

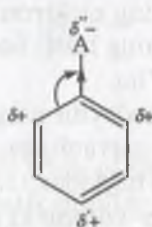
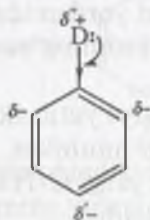


III

Almashinmagan benzol uchun III formulani yozish maqsadga muvofiq, lekin π -elektronlarning delokallanishi va π -bog'larning tenglashishini nazarda ko'proq Kekule formulasi (I) dan foydalanish odat bo'lgan.

Almashingan benzol sistemalarining simmetriyasi benzoldagidan kamroq, bog'larning uzunligi bir xil emas, π -bog'larning tartibi o'zgargan. Shuning uchun ularga nisbatan (III) formulani qo'llash unchalik to'g'ri kelmaydi. Kekule formulalari ham o'rinbosarlarni π -elektron zichligiga ta'sirini to'la ifodalab bera olmaydi.

MO hisoblashlarining ko'rsatishicha, o'rinbosarlar benzol halqasidagi uglerod atomlarining π -elektronlar zichligini o'zgarishini keltirib chiqaradi. Elektronodonor o'rinbosarlar (D) o- va n- holatdagi uglerod atomlarida elektronlar zichligini orttirsa, elektronoakseptor o'rinbosarlar (A) aksincha kamaytiradi. Bu egri strelkalar yordamida tasvirlashni qiyinlashtiradi, chunki o'rinbosar butun sistemaga ta'sir ko'rsatadi.



Benzol va gomologlari spektrning UB qismida juda katta xarakterli 170–210 nm da intensiv va 240–270 nm da kam intensiv ($\epsilon \sim 200$) nur yutadi. Intensivlikning kamligi π -orbitallarning yuqori simmetrikligi va aynigan orbitallarning mavjudligi bilan tushuntiriladi (birinchi elektron o'tish ehtimoli juda kam). Ushbu struktura qo'zg'algan holatning bir-biridan ancha farq qiladigan tebranma qavatlar (darajalar) ni vujudga kelishiga bog'liq.

IQ-spektrlarda benzol va uning gomologlari 3000–3050 cm^{-1} (C-H bog'larning valent tebranishlari), 1500–1600 cm^{-1} (C-C bog'larning valent

tebranishlari) va $700-900\text{ cm}^{-1}$ (C-H bog'larning deformatsion tebranishlari) sohalarda nur yutadi. YaMR spektrlarda benzol halqasidagi protonlar kuchsiz magnit maydonlariga siljishi bilan tavsiflanadi ($\delta = 6,4, \dots, 8,2$).

KIMYOVIY XOSSALARI

Benzol va uning gomologlari uchun elektrofil reagentlar bilan o'zaro ta'sirlashib, o'rin olish reaksiyasiga kirishi xarakterlidir. Benzol gomologlari shuningdek yon zanjir bo'yicha ham reaksiyaga kirishadi. Bu reaksiyalar doim erkin radikal mexanizm bo'yicha boradi. Birikish reaksiyalari benzol va uning gomologlari uchun unchalik xos emas. Bunday reaksiyalar alohida sharoitlarda boradi.

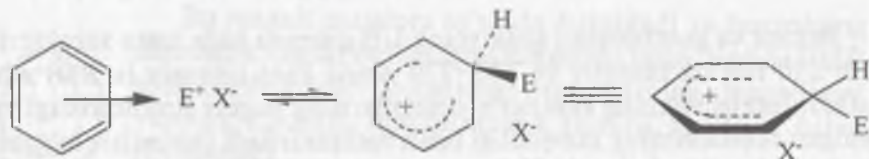
1. Elektrofil o'rin olish reaksiyalari.

A) Mexanizmlari. Elektrofil reagentlar bilan ta'sirlashganda benzol va uning gomologlari dastlab π -kompleks (zaryad ko'chirish kompleksi) hosil qiladi.



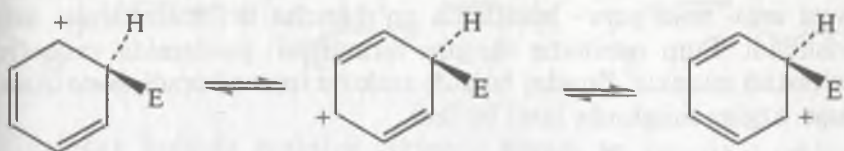
Buni yutilishning elektron spektrlari yordamida aniqlash mumkin, chunki kompleksning hosil bo'lishi yutilishning yangi chizig'ini paydo bo'lishi bilan bog'liq.

π -kompleks qandaydir miqdor energiya yutib aktivlanish to'sig'idan o'tishi va yangi zarrachaga aylanishi mumkin. Aynan mana shu zarrachada bog'lar qaytadan taqsimlanib yangi C-H σ - bog' hosil bo'ladi. Bunday zarracha σ -kompleks deb yuritiladi.

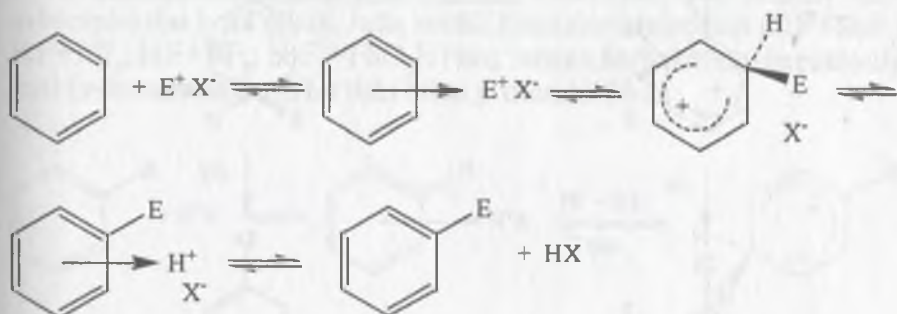


σ -kompleks bog'langan karbokation bo'lib, unda musbat zaryad beshta uglerod atomi orasida delokallashtirilgan, 6-uglerod atomi esa sp^3 -gibridlangan holatda bo'ladi va bog'lanishda qatnashmaydi. Bog'langan

karbokationdagi elektron zichligining taqsimlanishi 3 ta bir-biriga o'tuvchi rezonans struktura bilan ham tasvirlash mumkin.



σ -kompleks beqaror zarracha bo'lib, uning hosil bo'lishi benzolning barqaror 6 ta π -elektronli sistemani buzilishi bilan bog'liq, shuning uchun u E^+ yoki H^+ chiqarib yana barqaror benzol sistemasiga aylanadi. Aksariyat holatlarda H^+ ning ajralishi oson kechadi (π -kompleks CH kislota sifatida ishtirok etadi) va almashingan benzol hosil bo'ladi. Oraliq mahsulot sifatida boshqa π -kompleks hosil bo'lishi mumkin. Bu kompleksdagi elektrofil zarracha H^+ hisoblanadi. Shunday qilib o'rin olish jarayonini umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:

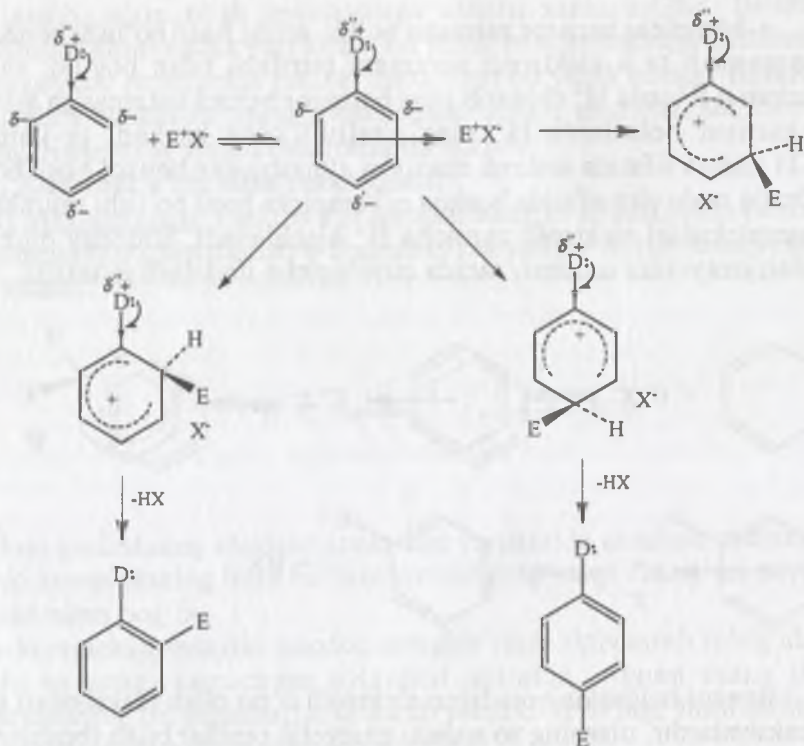


Benzol halqasida boradigan elektrofil o'rin olish reaksiyalari qaytar reaksiyalardir, ularning yo'nalishi energetik omillar bilan (boshlang'ich va oxirgi holatlar energiyasi, C-E bog'ning energiyasi), elektrofil va elektrofugning nisbiy faolligi bilan belgilanadi. Benzol halqasidagi o'rinbosarlar va π - va σ -komplekslarning hosil bo'lishiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi va reagentni *orto*-, *para*- yoki *meta*- holatga yo'naltirishi mumkin.

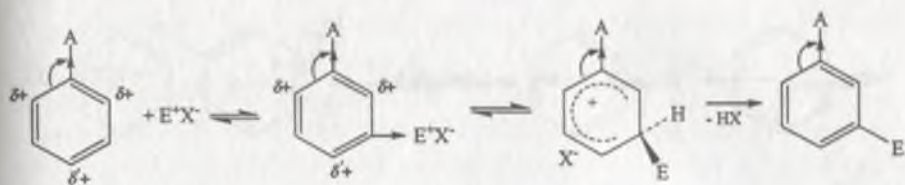
O'rinbosarlar elektrofil o'rin olish reaksiyalarni osonlashtiradi yoki qiyinlashtiradi va oriyentatsiya effektini namoyon qiladi. Elektronodonor o'rinbosarlar π -kompleks hosil bo'lishini osonlashtiradi, chunki ular ionlanish energiyasini kamaytirib, σ -kompleksni stabillaydi. Elektro-noakseptor o'rinbosarlar π -kompleks hosil bo'lishini ancha qiyinlashtiradi, chunki ionlanish energiyasini orttiradi va σ -kompleksni juda kam

stabillaydi. Elektronodonor o‘rinbosarlarining σ -kompleksni stabillashi σ -kompleksda guruhlarining ma’lum oriyentatsiyasidagina mumkin bo‘ladi.

σ -kompleksning stabillashuvi o‘rinbosar ishtirokida musbat zaryadni faqat *orto*- yoki *para*- holatlarda qo‘shimcha delokalizatsiyasi bilan erishiladi. Buni rezonans chegara formulalari yordamida yaqqolroq ko‘rsatish mumkin. Bunday holatda reaksiya tezroq boradi, *meta* izomer faqat ozgina miqdorda hosil bo‘ladi.



Alkil, alkenil, aril guruhlar, $-OH$, $-OR$, $-NH_2$, $-NHR$ guruhlar, shuningdek galogenlar atomlari elektrodonor o‘rinbosarlar hisoblanadi. Galogenbenzollar alkilbenzollarga qaraganda elektrofil o‘rin olish reaksiyalariga sekinroq kirishadi. Chunki galogen atomlari katta induktiv effektga ega ($-I$). Galogenbenzollarning ionlanish energiyasi (IE) benzolning ionlanish energiyasiga yaqin keladi. *Orto*- yoki *para*- oriyentirlovchi o‘rinbosarlar *birinchi tur o‘rinbosarlar* yoki *yo‘naltiruvchilar* deyiladi. Elektroakseptor o‘rinbosarlar elektrostatik omillar ta’sirida elektrofil reagentlarni *meta*- holatga yo‘naltiradi.

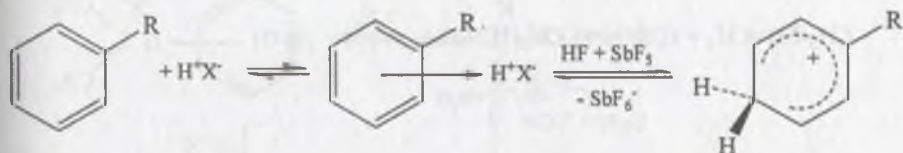


Bunday holatda reaksiya sekinroq boradi va yanada kuchliroq sharoitlarni talab qiladi. Reaksiyaning asosiy mahsuloti meta- izomer bo'ladi.

$-\text{COOH}$, $-\text{C(O)R}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ guruhleri elektronoakseptor o'rinbosarlar hisoblanadi. Ular 2-tur o'rinbosarlar yoki yo'naltiruvchilar deyiladi.

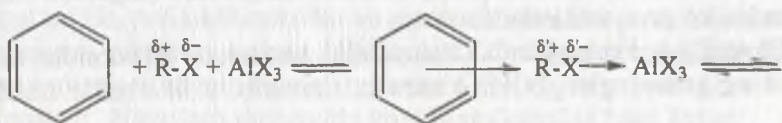
Bundan tashqari aniq oriyentatsiyalovchi effektga ega bo'lmagan o'rinbosarlar, masalan, $-\text{CHCl}_2$, $-\text{CCl}_3$ ham mavjud, bunday holatda reaksiyalarda orto-, meta- va para- izomerlarning aralashmasi hosil bo'ladi.

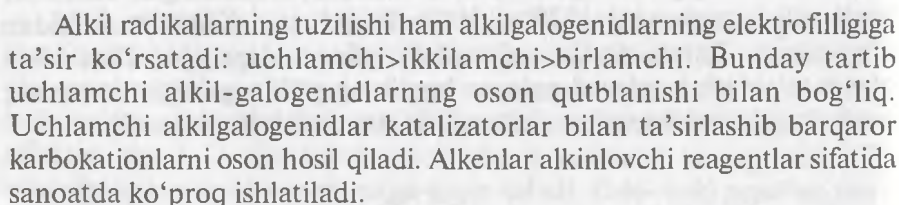
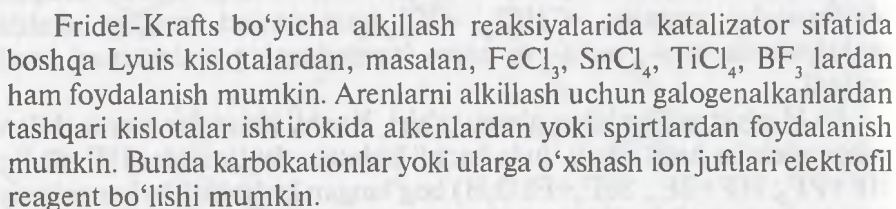
B) H-elektrofillar bilan o'zaro ta'siri. Kuchli kislotalar arenlar bilan π -komplekslar hosil qiladi. Juda kuchli kislotalar ishtirokida ($\text{HF} + \text{SbF}_5$; $\text{HF} + \text{PF}_5$; $\text{HF} + \text{BF}_3$; $\text{SbF}_5 + \text{FSO}_3\text{H}$) bog'langan karbokation-benzoloni yoni (σ -kompleks) hosil bo'lishi bilan proton birikadi.



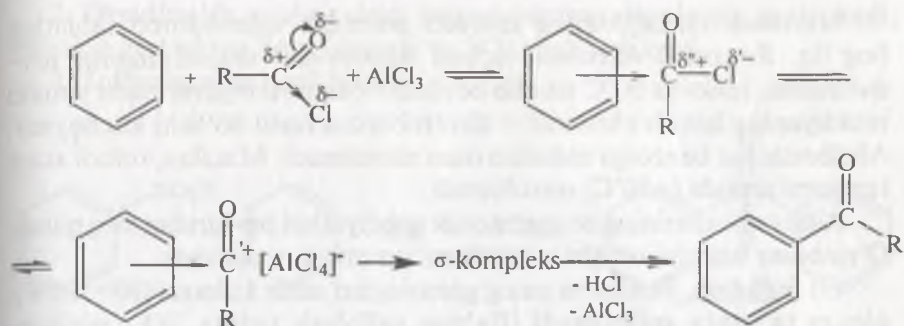
Shunday yo'l bilan vodorod atomlari almashadi. Deyteriy kislotalari ishtirokida esa deyteroalmashinuv sodir bo'ladi. Masalan, benzol suyultirilgan D_2SO_4 bilan qayta ishlansa, C_6D_6 hosil bo'ladi.

D) Alkillash. Galogenalkanlar alyuminiy galogenidlari ishtirokida benzol va uning gomologlari bilan ta'sirlashib, almashingan benzollar hosil qilish reaksiyasi 1877-yilda Sh.Fridel va J.Krafts tomonidan o'rganilgan. Bunda dastlab, alyuminiy galogenid galogenalkan bilan o'zaro ta'sirlashib uglerod-galogen bog'ining qutblanganligini orttiradi, natijada galogenalkaning elektrofilligi ortadi deb hisoblanadi.



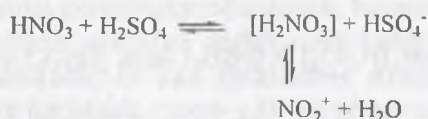


426



Alyuminiy xlorid atsilxlorid molekulasini qutblaydi. Koordinatsiya kislorod atomi bilan ham galogen atomi bilan ham amalga oshadi. Baʼzan atsiliy ioni $RC+O$ hosil boʻladi deb taxmin qilinadi.

F) Nitrolash. Benzol va uning gomologlari kons. HNO_3 va H_2SO_4 aralashmasi bilan oʻzaro taʼsirlashib, nitrobirikmalar hosil qiladi. Nitrollash reaksiyasida elektrofil reagent (NO_2^+) nitrollash kislotaning protonlanishidan, ayniqsa, kons. sulfat kislota ishtirokida hosil boʻladi.



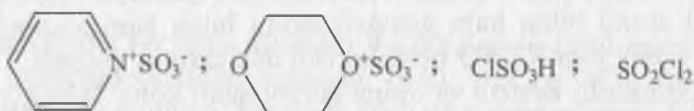
Nitrolashni davom ettirish qiyin boʻladi. Chunki NO_2 guruh kuchli elektronoakseptor oʻrinbosar hisoblanadi. Nitrolovchi aralashmalarda NO_2^+ ionlarning mavjud spektroskopik usullar bilan isbotlangan. Baʼzan nitrolovchi aralashma oʻrniga KNO_3 va H_2SO_4 aralashmasidan foydalaniladi. Bunda nitrolovchi reagent miqdorini nazorat qilish va reaksiya aralashmada suvning miqdorini kamaytirish imkoniyatini beradi. Nitroniy tetraftorborat kuchli kislotali sharoitda faol nitrolovchi reagent hisoblanadi. Oson nitrolanuvchi aromatik birikmalar nitrollash uchun 68 %, 98 % va 100 % li nitrat kislotasi qoʻllaniladi.

Nitrat kislotaning sirka kislotadagi eritmasi yumshoq nitrolovchi reagent boʻlib, polialkilbenzollar va geterosikllarni nitrolashda ishlatiladi. Shuningdek nitrolash uchun HNO_3 ni CCl_4 dagi eritmasi, fenollar va anilinni nitrolash uchun tetranitrometan $C(NO_2)_4$ va suyultirilgan HNO_3 qoʻllaniladi. Nitrolash davomida yonaki reaksiyalar ham ketadi.

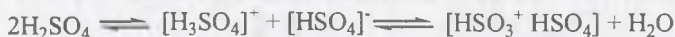
Nitrolash reaksiyasining sharoiti aromatik uglevodorod tabiatiga bog'liq. Benzolni nitrolash uchun nitrolovchi aralashmadan foydalaniladi, reaksiya 50°C da olib boriladi. Yuqori temperaturada yonaki reaksiyaning borish ehtimoli – dinitrobenzol hosil bo'lishi kuchayadi. Alkilbenzollar benzolga nisbatan oson nitrolanadi. Masalan, toluol xona temperaturasida ($\sim 20^{\circ}\text{C}$) nitrollanadi.

Alkil radikallarining oriyentatorlik qobiliyatlari bir-biridan farq qiladi. O'rinbosar hajmini ortishi o-izomerni unumli kamaytiradi.

G) Sulfolash. Benzol va uning gomologlari sulfat kislotalari (80–100%), oleum ta'sirida sulfolanadi. Ba'zan sulfolash uchun SO_3 , piridin-sulfotrioksid, dioksansulfotrioksid, xlorosulfon kislotalari va sulfuril xlorid qo'llaniladi.

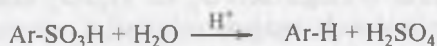


Alkilbenzollar benzolga nisbatan oson sulfolanadi. Sulfolash reaksiyalarida SO_3 yoki HSO_3^+ ioni elektrofil zarracha hisoblanadi. 100 % li yoki konsentrlangan H_2SO_4 ishlatilganda ichki protonlanish sodir bo'ladi va HSO_3^+ ioni hosil bo'ladi.



Oleumda sulfolovchi reagent SO_3 hisoblanadi. Oleum H_2SO_4 ga nisbatan kuchliroq sulfolovchi reagent hisoblanadi. Sulfolash reaksiyalarida bir qator yonaki reaksiyalar ham boradi. Bulardan eng asosiylari quyidagilar:

1. Arensulfokislotalarning gidrolizi. Bu reaksiya sulfolashga teskari reaksiya hisoblanadi.



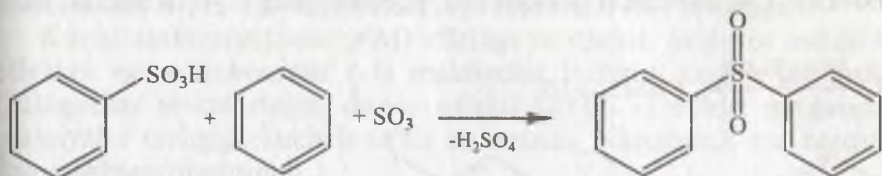
Gidroliz reaksiyasini sekinlatish uchun hosil bo'lgan suvni ortiqcha aromatik uglevodorod bilan azeotrop aralashma sifatida reaksiya muhitidan chiqarish, yoki suvni bog'lash usullaridan foydalaniladi. Masalan, reaksiya oleum bilan olib borilsa SO_3 suv bilan bog'lanadi.

Sulfolashda suvni bog'lash uchun SOCl_2 dan foydalanish qulay hisoblanadi.



2. Oksidlanish reaksiyalari yuqori temperaturalarda tezlashadi, reaksiyon aralashma ko'mirlanadi va SO_3 ajralib chiqadi.

3. Sulfonlarning hosil bo'lishi.

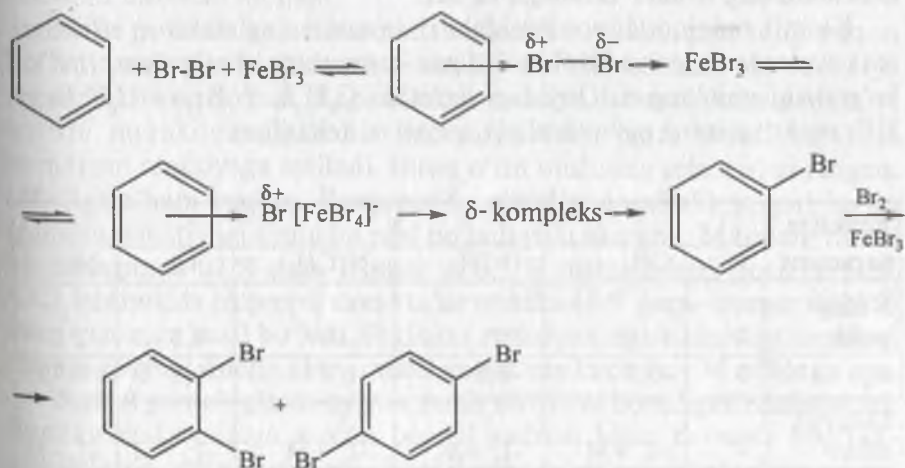


Temperaturaga bog'liq ravishda reaksiya natijasida turli xil mahsulotlar hosil bo'ladi. Toluol H_2SO_4 bilan sulfolanganda yuqori temperaturalarda m- va n- izomerlarning miqdori ortadi:

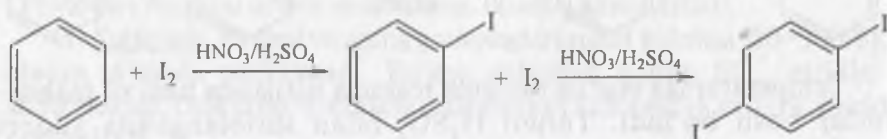
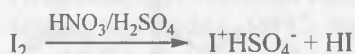
izomer	0°C	100°C
Orto	32	13
Meta	6	8
Para	62	79

Arensulfokislota qanchalik oson hosil bo'lsa, shunchalik tez gidrolizlanadi.

H) Benzol va uning gomologlari xlorlanadi, bromlanadi va yodlanadi. Reaksiyalarni galogen atomini qutblovchi katalizatorlar — Lyuis kislotalari osonlashtiradi. Ba'zan katalizator sifatida temir qirindisi ishlatiladi. Reaksiya natijasida mono-, di- va poligalogenbenzollar hosil bo'ladi.



Arenlarni yodlash maxsus sharoitlarda o'tkaziladi. Yod arenlar bilan to'g'ridan to'g'ri ta'sirlashmaydi. Yod bilan arenlarning reaksiyasi kuchli oksidlovchilar, masalan, HNO_3 , $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, H_2O_2 ishtirokida olib boriladi. Oksidlovchilar ta'sirida yod molekulasidan I^+ -ioni hosil bo'ladi.



Benzol va toluolni xlrlash sanoatda keng qo'llaniladi. Aromatik birikmalarni bromlash asosan laboratoriya amaliyotida qo'llaniladi. Aromatik uglevodorodlarni to'g'ridan to'g'ri ftorlash juda kam qo'llaniladi. Ftor juda shiddatli reaksiyaga kirishadi. Reaksiya davomida vodorodning o'rin olishigina emas, C-C bog'larning uzilishi va ftorning birikishi ham sodir bo'ladi. Aromatik birikmalarni ftorlash uchun bilvosita usullardan, masalan, diazoniyl tuzlaridan va diazoniyni ftorga almashtirish yoki boshqa galogenlarni ftorga almashtirish reaksiyalaridan foydalaniladi.

Toluolni to'g'ridan to'g'ri galogenlash reaksiyasi reaksiya sharoitiga qarab ikki xil yo'nalishda borishi mumkin. Katalizator ishtirokida galogen aromatik yadro bo'yicha o'rin olish reaksiyasiga kirishadi (E_N2). Yorug'lik va temperatura ta'sirida esa yon zanjir bilan radikal mexanizm bo'yicha ta'sirlashadi.

O'rinbosarlarning benzol halqasining reaksiya qobiliyatiga va reaksiya mahsulotining izomer tarkibiga ta'siri.

Kinetik tadqiqotlar yordamida o'rinbosarlarning elektron effektlari reaksiyalar tezligiga va hosil bo'ladigan izomerlar nisbatiga kuchli ta'sir ko'rsatishi aniqlangan. Quyidagi jadvalda $\text{C}_6\text{H}_5\text{X} + \text{Br}_2 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$ reaksiyasining nisbiy tezligi qiymatlari keltirilgan:

Reaksiya parametri	X					
	H	CH_3	OCH_3	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Cl	NO_2
Nisbiy tezlik	1	$3 \cdot 10^2$	10^9	$5 \cdot 10^{18}$	0,1	$2 \cdot 10^{-6}$
σ_n^+	0	-0,3	-0,6	-1,7	-0,1	+0,78
Elektron effekt	-	+I, +M	-I, +M	-I, +M	-I, +M	-I, -M

σ^+n – Gammet-Braun konstantasi. Molekulaning tuzilishi – o‘rinbosar effektini reaksiya tezligiga ta‘sirini ifodalaydi.

Quyidagi jadvalda esa $C_6H_5X + HNO_3 \leftrightarrow O_2NC_6H_4X + H_2O$ reaksiyadagi o-, m-, p- izomerlarning miqdorlari (%) keltirilgan.

Kuchli elektronodonor (+M) effektga va kuchsiz akseptor induktiv effektga ega o‘rinbosarlar (-I) reaksiyalar tezligini keskin oshiradi. Galogenlar atomlarining donor effekti kuchli -I effekt natijasida reaksiyalar tezligiga kuchsiz ta‘sir ko‘rsatadi. Nitroguruh esa benzol halqasini passivlashtiradi.

Izomer	X				
	CH ₃	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	Cl	NO ₂
Orto	58,5	16,0	44	29,5	6,0
Meta	4,5	11,5	2	1	93,5
Para	37,0	72,5	54	69,5	0,5

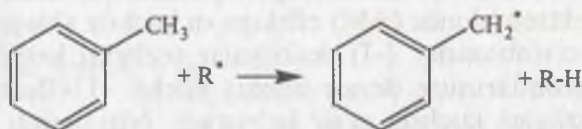
Elektrodonor o‘rinbosarlar ta‘sirida reaksiya mahsulotining 66,7% o-izomer (ikkita o- holat) va 33,3 % n-izomer bo‘lishi kerak. Lekin amalda bunday bo‘lmaydi. Bu birinchidan sterik omillar (fazoviy itarilish, o-effekt) bilan, ikkinchidan elektron effekt (o-holatda -I effekt kuchliroq ta‘sir etadi) bilan tushuntiriladi. o-effekt ayniqsa CH₃ va C(CH₃)₃ misolida yaqqol ko‘rinadi.

Elektroakseptor o‘rinbosarlari reaksiya mahsulotida m-izomerning miqdorini ko‘payishiga sabab bo‘ladi. o-, m- va p- holatlardagi reaksiya qobiliyat *partial tezlik omillari* bilan xarakterlanadi va o-, m- va p- o‘rin olish reaksiyalar tezliklaridan kelib chiqib almashinmagan benzolga nisbatan hisoblab topiladi.

o- va p- holatlar uchun partial tezlik omillari qanchalik yuqori bo‘lsa, m-holat uchun shunchalik kichik bo‘ladi va reaksiya regioselektivroq bo‘ladi. Regioselektiv reaksiya deb molekulada reaksiya borishi mumkin bo‘lgan bir necha holatdan faqat bittasi bo‘yicha boradigan reaksiyaga aytiladi. Biroq o‘rin olishning selektivligi reagent aktivligiga ham bog‘liq. Reagentning aktivligi qanchalik yuqori bo‘lsa reaksiya selektivligi shuncha past bo‘ladi yoki akinchu. Masalan, toluol bromlanganda 67 % para-izomer va 0,3 % meta-izomer hosil bo‘ladi, AlCl₃ ishtirokida izopropil xlorid ta‘sir ettirilsa 46 % para- izomer va 26 % meta- izomer hosil bo‘ladi. Ikkinchi reaksiyaning selektivligi kamroq, chunki reagent ancha aktiv, metil guruh esa kuchsiz +M effektga ega.

Benzol gomologlarining yon zanjir bo‘yicha boradigan reaksiyalari. Bunday reaksiyalarga asosan benzol yadrosi bilan bevosita bog‘langan uglerod atomi kirishadi. Reaksiyalar odatda radikal tabiatiga ega

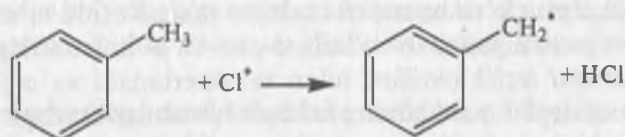
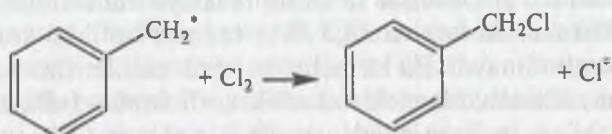
(galogenlash, oksidlash). Oraliq zarracha benzil tipidagi erkin radikal hisoblanadi. Radikaldagi toq elektron bog‘lanish natijasida sezilarli darajada delokallashgan.



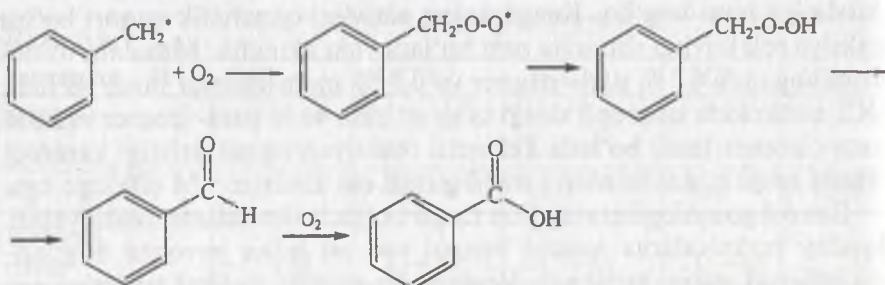
Benzil radikali stabillashgan erkin radikal hisoblanadi.

Benzil radikalining mavjud bo‘lish vaqti oddiy alkil radikallarga qaraganda ko‘proq. Barqarorligi jihatdan allil radikallarga yaqin turadi.

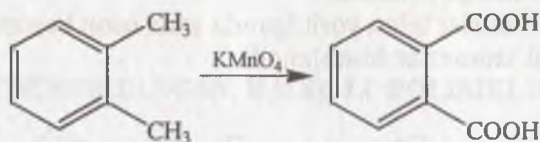
Yon zanjir bo‘yicha boradigan reaksiyalar qizdirish, yoritish, radikal hosil qiluvchi moddalar qo‘shish bilan olib boriladi. Masalan, toluolni yon zanjir bo‘yicha xlrlash va bromlash reaksiyasi qizdirish va intensiv yoritish bilan boradi.



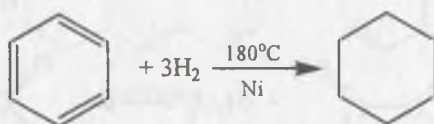
Erkin benzil radikallari kislorod bilan oson ta’sirlashib gidroperoksid radikallar, gidroperoksidlar va ularning keyingi mahsulotlari — aldegidlar va karbon kislotalar hosil qiladi.



Mazkur reaksiyalar o'zgaruvchan valentli metallarning tuzlari bilan ham katalizlanishi mumkin. $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ kabi oksidlovchilar bilan oksidlanganda alkilbenzollardan aromatik karbon kislotalar hosil bo'ladi.



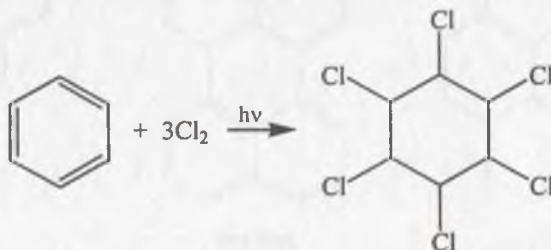
Birikish reaksiyalari. Benzol va uning gomologlari yuqori temperatura va bosim ostida, hamda katalizator ishtirokida gidrogenlanadi. Katalizator sifatida metall katalizatorlar, masalan, *Reney nikeli* deb ataladigan g'ovak nikeldan foydalaniladi.



Gidridlash reaksiyasida faqat siklogeksan hosil bo'ladi, oraliq mahsulotlarni ajratib olish mumkin emas, chunki ular benzolga nisbatan tez gidridlanadi. Bu vodorodni benzolning 6π -elektron sistemasiga birikishi uchun sikloalken va sikloalkadiyenlarga qaraganda ko'proq energiya talab qilishni ko'rsatadi.

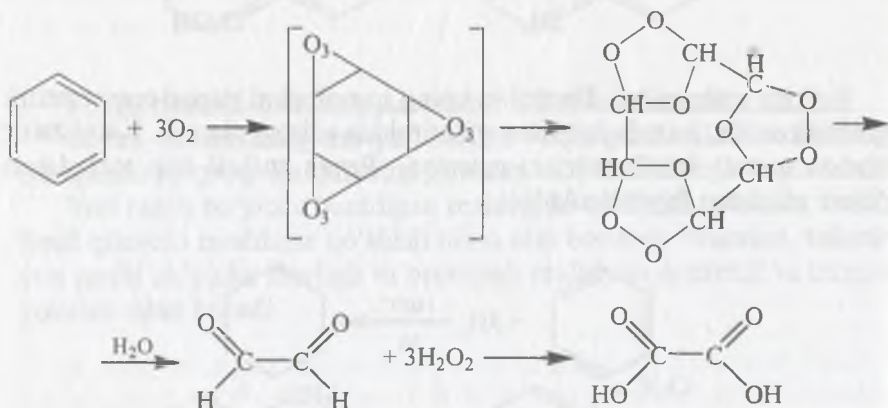
Benzol gidridlanganda ~ 208 kJ/mol issiqlik (gidridlash issiqligi) ajralib chiqadi, siklogeksen gidridlanganda esa 120 kJ/mol issiqlik ajraladi. Uchta izolirlangan (ajratilgan) qo'shbo'g'ni va benzolni gidridlash issiqliklari orasidagi farq $3 \times 120 - 208 = 152$ kJ/mol ni tashkil qiladi. Bundan kelib chiqadiki, benzolning stabillashuv energiyasi ~ 150 kJ/molga teng.

Xlor intensiv yoritib turganda ayniqsa, UB nurlar bilan yoritib turilganda benzolga birikadi. Bu reaksiyani 1826-yilda birinchi marta M.Faradey xlorini benzoldagi eritmasini quyosh yorug'ida turganda kuzatgan.

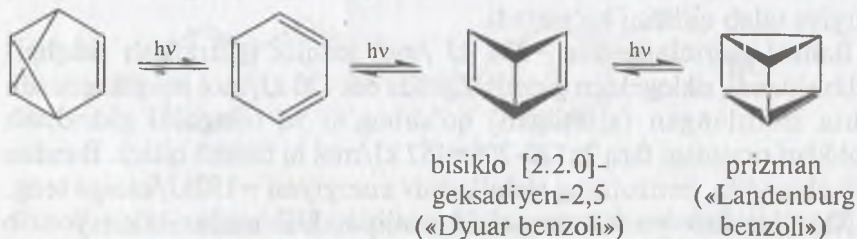


Benzol va uning gomologlari ozonni biriktiradi, bunda kuchli portlovchi moddalar – triozonidlar hosil bo‘ladi. Triozonidlar gidroliz qilinganda dikarbonil birikmalar va ularning oksidlanish hosilalari – dikarbon kislotalarga aylanadi.

Benzol UB nurlar bilan yoritilganda yana oson benzolga aylanuvchi beqaror valent izomerlar hisoblanadi.



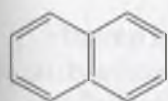
Fotokimyoviy izomerlanish. Benzol UB-nurlar bilan nurlantirilganda yana benzolga oson aylanuvchi beqaror *valent izomerlar* hosil bo‘ladi:



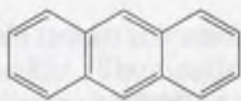
19-BOB. KONDENSIRLANGAN HALQALI POLISIKLIK ARENLAR

Kondensirlangan halqali polisiklik birikmalar deb ikki yoki undan ortiq benzol halqalari o'zaro tutashib hosil qilgan organik birikmalarga aytiladi. Kondensirlangan aromatik sistemalarning uch xil turi mavjud:

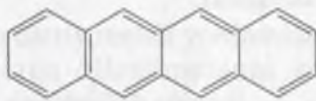
1. Chiziqli kondensirlangan halqalar:



naftalin

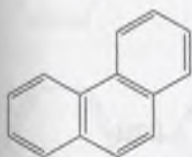


antratsen

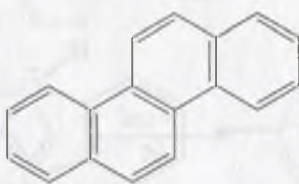


tetratsen

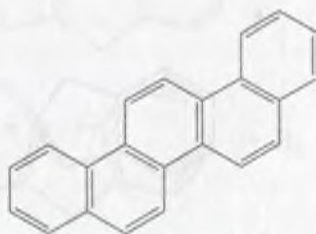
2. Angulyar kondensirlangan halqalar:



fenantren



xrizen



pitsen

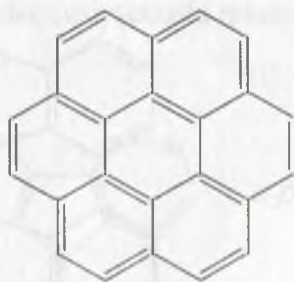
3. Perkondensirlangan halqalar:



piren

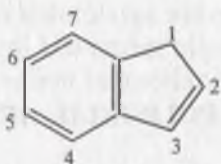


perilen

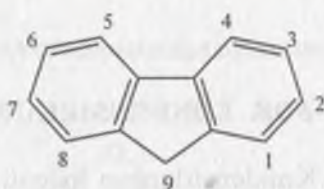


koronen

Kondensirlangan arenlarga inden, fluoren kabi tarkibida siklopenten halqasi tutuvchi birikmalarni ham kiritish mumkin.



inden

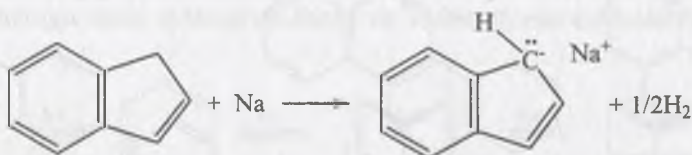


fluoren

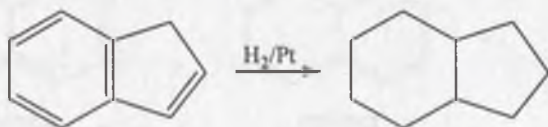
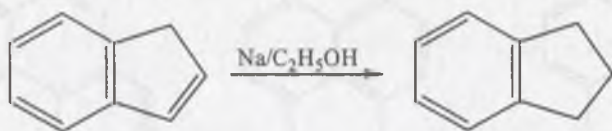
Quyida kondensirlangan arenlarning ayrim muhim vakillarini ko'rib chiqamiz.

19.1. INDEN

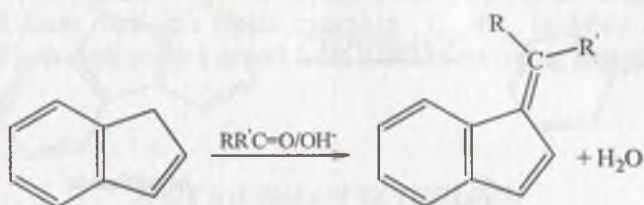
Inden toshko'mir smolasidan natriy metali bilan qizidirib tuz ko'rinishida olinadi. Hosil bo'lgan tuz suv bug'i bilan haydalib toza indenga aylantiriladi.



Inden — 2°C da suyuqlanadigan, 182°C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik, oson polimerlanadi. Indenni spirtli eritmasi natriy metali bilan qaytarilsa indan (gidroinden) ga, katalizator ishtirokida vodorod bilan qaytarilsa bisiklo-[4,3,0]nonan (gidrindan) ga aylanadi.

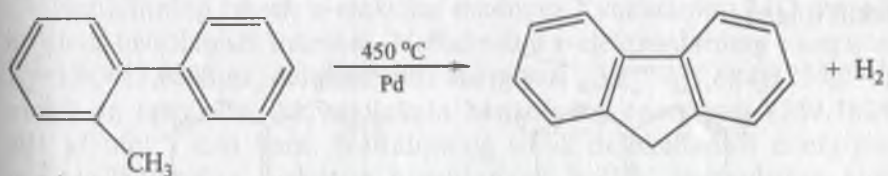
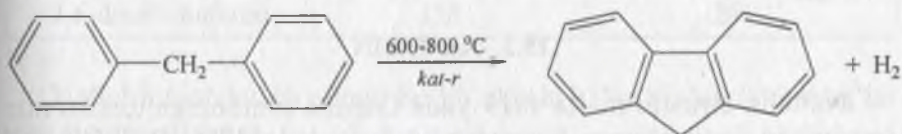


Inden siklopentadiyen-1,3 kabi asoslar ishtirokida aldegidlar va ketonlar bilan kondensatsiyalanib benzfulvenlarga aylanadi.

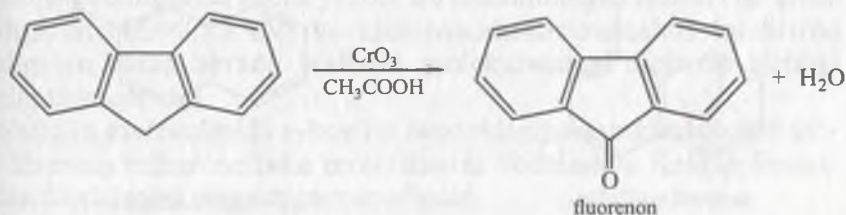


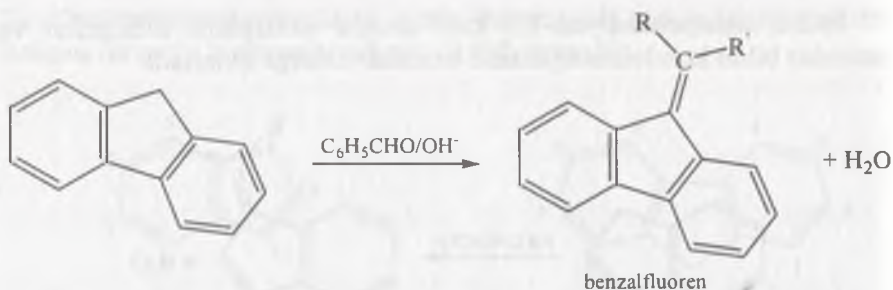
19.2. FLUOREN

Fluoren inden kabi toshko'mir smolasidan natriy metali yordamida ajratib olinishi mumkin. Shuningdek, fluoren difenilmetanni va 2-metilbifenilni katalizator ishtirokida termik degidridlab olinadi.



Fluoren 115°C da suyuqlanadigan rangsiz, yaltiroq kristall modda. Uning molekulasida faol metilen guruhi mavjud bo'lib, ushbu guruh oson oksidlanishi, karbonil birikmalar bilan kondensatsiyalanishi mumkin.



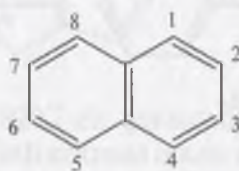
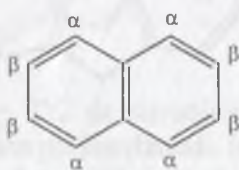


Elektrofil o'rin olish reaksiyalarida dastlab 2-holat bo'yicha, keyin 2- va 7-holatlar bo'yicha birikmalar hosil bo'ladi.

I.P.Sukervanik, A.R.Abdurasulova, N.G.Sidorova, X.Yuldashev, Q.Ahmedov, A.Abdushukurov, H.Tojimuhammedov kabi yetakchi olimlar molekulasida aromatik halqa saqlovchi birikmalarni alkillash, atsillash, arillash va boshqa reaksiyalarini o'rganib, ular asosida xalq xo'jaligi uchun muhim amaliy ahamiyatga ega bo'lgan biologik faol moddalarni sintez qilish usullarini ishlab chiqdilar.

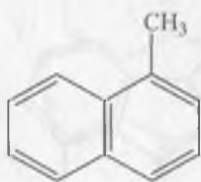
19.3. NAFTALIN

Naftalin birinchi marta 1819-yilda Garden tomonidan toshko'mir smolasidan ajratib olingan. Uning tuzilish formulasini 1866-yilda K.Grahe taklif qilgan.

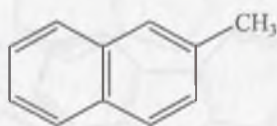


Naftalin molekulasidagi uglerod atomlari bir xil emas. α -holatdagi to'rtta uglerod atomi β -holatdagi to'rtta uglerod atomidan farq qiladi.

Bir almashingan ikkita izomer naftalin bo'lishi mumkin.



α -metilnaftalin



β -metilnaftalin

Ikki almashingan bir xil o'rinbosarli naftalinlar o'nta bo'lishi mumkin.

Naftalin asosan toshko'mir smolasidan olinadi. Smoladagi naftalinning miqdori 6 % ga yetadi. Benzin va kerosin pirolizi natijasida hosil bo'ladigan qoldiqdan ham naftalin olish mumkin. C_{10} - C_{12} tarkibli alkanlarni degidrosikllash reaksiyalari orqali ham naftalin va uning gomologlari olinadi.

FIZIK XOSSALARI VA TUZILISHI

Naftalin va uning gomologlari o'ziga xos hidli, rangsiz kristall yoki suyuq moddalardir.

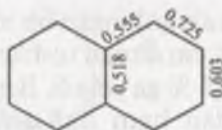
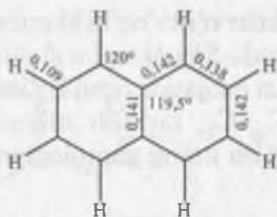
Birikma	T. s °C	T. q °C
Naftalin	80	218 (sublimatlanadi)
1-metilnaftalin	-22	241
2-metilnaftalin	32	241
2,6-dimetilnaftalin	110	261

Naftalin molekulasida planar bo'lib, ikkala halqa bir xil, lekin bog'lar uzunligi bir xil emas.

Naftalinning tutash π -elektron sistemasi Xyukkelning MO metodi bo'yicha tavsiflanishi mumkin. Naftalindagi π -elektronlarning energiyasi $E_{\pi} = 10\alpha + 13,684\beta$ ga, delokallanish energiyasi $\Delta E_{\pi}^{del} = 3,684\beta$ (255,2 kJ/mol⁻¹) ga teng. Bu ikki molekula benzolning energiyasi (150,1x2=301 kJ/mol⁻¹) dan kam. Naftalinning siklik delokallanish energiyasi o-divinilbenzolga nisbatan hisoblangan bo'lib, benzolning ayni energiyasidan kam: $\Delta E_{\pi}^{skl del} = 0,844\beta$. Bu qiymat shuni ko'rsatadiki, ikkita halqadan kondensirlangan sistema hosil bo'lishi natijasida energiya tejamlorligi kam bo'ladi va birikish reaksiyalari, naftalin sistemasini ikki almashingan benzol sistemasiga aylanishi, ya'ni halqalardan birining ochilishi bilan boradigan reaksiyalar ketishi osonlashadi.

Naftalinning yuqori band bo'lgan molekulyar orbitali (MO) benzolnikiga qaraganda ancha yuqori. Bu naftalinning ionlanish energiyasi kamligidan (IE=8,13 eV) va elektronodonor xossalari kuchliroq ekanligidan darak beradi. Naftalin molekulasidagi elektron zichligi α -holatda yuqoriroq.

Naftalin molekulasida π -bog'lar benzoldagiga qaraganda lokallashgan. Shuning uchun naftalin molekulasini ifodalashda Kekule formulasidan foydalanish maqsadga muvofiqdir.



Naftalin molekulasidagi bog'lar uzunligi
(nm) va valent burchaklar kattaligi

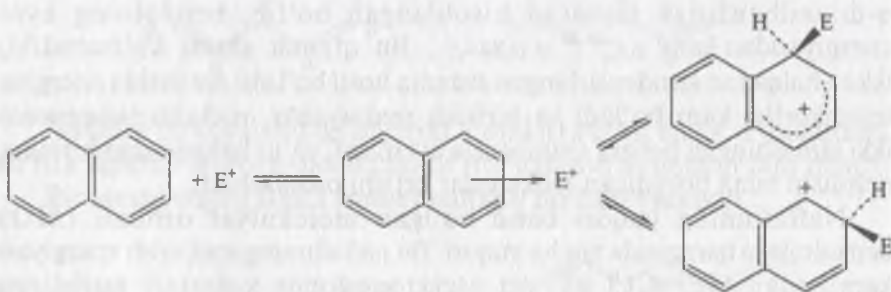
π -bog'lar tartibi p_n

KIMYOVY XOSSALARI

Naftalin benzolga nisbatan elektrofil o'rin olish va birikish reaksiyalariga oson kirishadi.

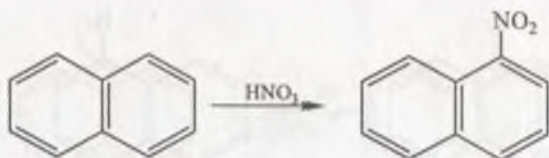
Naftalinning elektrodonor xossalari yuqori bo'lganligi uchun π -komplekslarni oson hosil qiladi. Elektrofil reagentlar ta'sirida α - va β - holatlar bo'yicha σ -komplekslar hosil bo'lishi mumkin.

Shuning uchun elektrofil o'rin olish reaksiyalari ikki xil izomer hosil bo'lishi mumkin. Bu kvant-kimyoviy hisoblashlar natijalariga mos keladi. Bundan tashqari, α -holatdagi σ -kompleksning barqarorligi yuqori bo'lganligi uchun α -holat bo'yicha reaksiyalar tezroq ketadi. Ayrim hollarda, agar reaksiya qaytar bo'lsa, yuqori temperaturalarda β -izomer hosil bo'ladi. Ba'zan reaksiya yo'nalishiga erituvchi ham ta'sir qiladi.



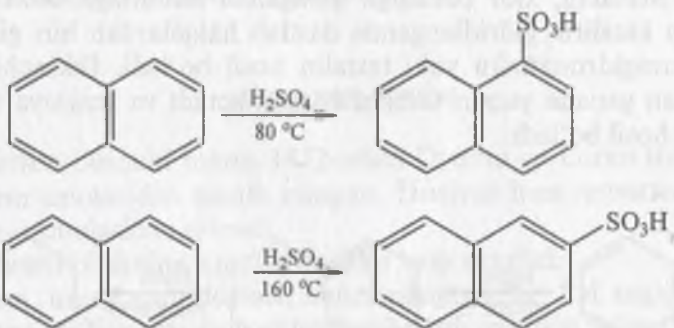
Naftalin alkillanganda va atsillanganda α - va β -izomerlarning aralashmasi hosil bo'ladi. Izomerlar nisbati reaksiya temperaturasiga va erituvchiga bog'liq.

Naftalin nitrat kislota ta'sirida oson nitrolanadi.



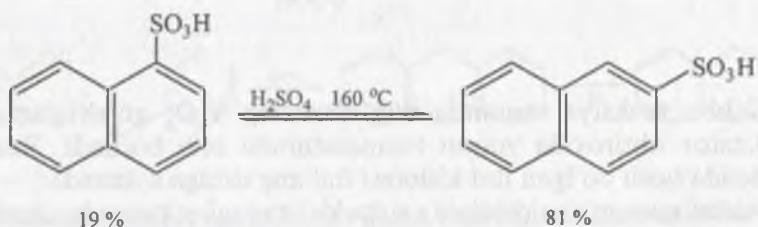
Nitrolash davom ettirilsa 1,5- va 1,8-dinitronaftalinlar aralashmasi hosil bo'ladi.

Naftalin konsentrlangan sulfat kislotada eritilsa sulfolanadi. Reaksiya natijasida α - yoki β -naftalinsulfon kislotalari hosil bo'ladi.

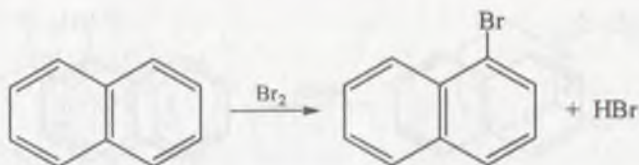


α -naftalinsulfon kislotsi sulfat kislotasida qizidirilsa β -izomerga aylanadi. 160°C da asosan β -izomerdan iborat bo'lgan aralashma hosil bo'ladi.

β -izomer termodinamik jihatdan α -izomerga qaraganda barqaror. Shuning uchun qaytar sulfolash reaksiyasida termodinamik muvozanat qaror topadigan yuqori temperaturalarda β -izomer ko'proq hosil bo'ladi (termodinamik nazorat qilinadigan reaksiya). Nisbatan past temperaturalarda termodinamik muvozanat qaror topmaganligi uchun α -izomer hosil bo'ladi (kinetik boshqariladigan reaksiya).

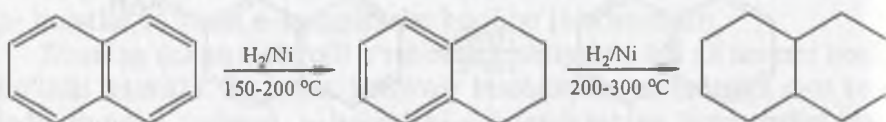


Naftalinning bromlanishi ham oson ketadi.

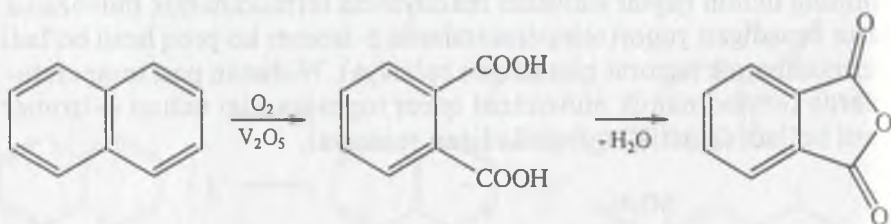


Mo'1 miqdorda brom ta'sir ettirilganda 1,4- va 1,5-dibromnaftalinlar aralashmasi hosil bo'ladi. Ba'zida galogenlash reaksiyasida galogenning benzol halqalaridan biriga birikishi ham mumkin.

Yuqorida ta'kidlanganidek, naftalin uchun birikish reaksiyalari ham xosdir. Masalan, xlor benzolga qaraganda naftalinga oson birikadi. Naftalin katalitik gidridlanganda dastlab halqalardan biri gidridlanib oson tetragidronaftalin yoki tetralin hosil bo'ladi. Ikkinchi halqani gidridlash yanada yuqori temperaturada ketadi va reaksiya natijasida dekalin hosil bo'ladi.

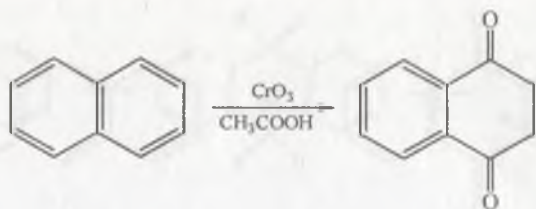


Naftalin turli oksidlovchilar ta'sirida oksidlanishi mumkin. Reaksiya natijasida ftal kislotalari hosil bo'ladi.



Ushbu reaksiya sanoatda bug' fazasida V_2O_5 qo'shilgan oksid katalizator ishtirokida yuqori temperaturada olib boriladi. Reaksiya sharoitida hosil bo'lgan ftal kislotalari ftal angidridga aylanadi.

Naftalin xrom angidridining sirka kislotalagi eritmasida oksidlansa 1,4-naftoxinon hosil bo'ladi.



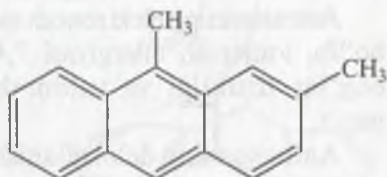
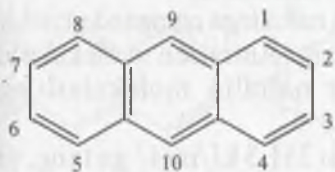
Naftalin asosan ftal angidrid ishlab chiqarish uchun ishlatiladi. Naftalin bir qator bo'yoq moddalar, dorivor moddalar va oshlovchi moddalar ishlab chiqarishda xomashyo sifatida qo'llaniladi. Naftalin insektitsid (*kuyadori*) sifatida ham ishlatiladi.

19.4. ANTRATSEN

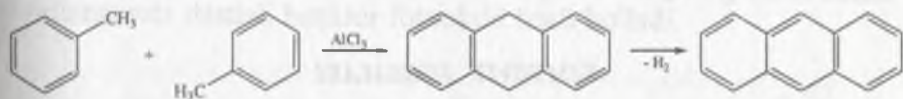
Antratsen birinchi marta 1832-yilda Dyuma va Loran tomonidan toshko'mir smolasidan ajratib olingan. Hozirda ham antratsen asosan toshko'mir smolasidan olinadi.

Antratsen olishning sintetik usullari ham mavjud.

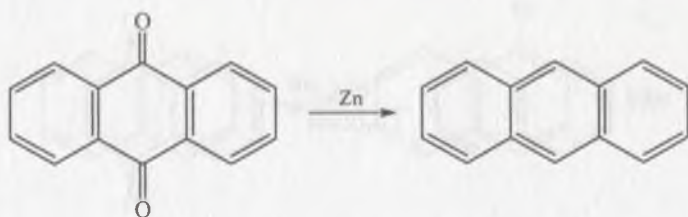
Benzol, uning gomologlari, benzilgalogenidlar, ftal angidridi kabi reagentlarni qo'llab antratsen siklini hosil qilish mumkin. Masalan, benzil xlorid AlCl_3 ta'sirida antratsenga aylanadi. Oraliq mahsulot sifatida 9,10-digidroantratsen hosil bo'ladi.



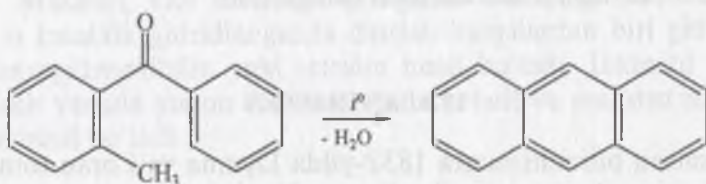
2,9-dimetilantratsen



9,10-antraxinon rux kukuni bilan qaytarilganda ham antratsen hosil bo'lishi mumkinligi 1867-yilda A. Bayer tomonidan isbotlangan.



2-metilbenzofenon piroliz qilinganda antratsen ajralib chiqishi 1884-yilda Elbs tomonidan amalga oshirilgan.



FIZIK XOSSALARI VA TUZILISHI

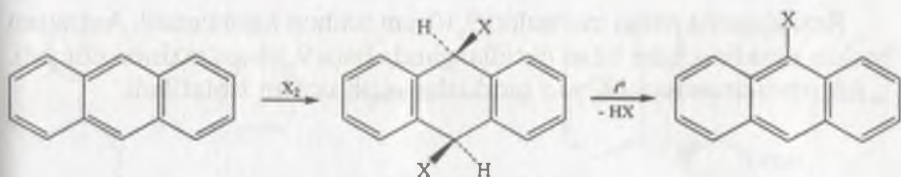
Antratsen va uning gomologlari yuqori temperaturalarda suyuqlanadigan, rangsiz yoki sarg'ish tusli kristall moddalardir. Masalan, antratsen 216,6°C da suyuqlanadi. Toza eritmaları va o'ta toza kristallarida binafsha rangli fluoressensiya kuzatiladi.

Antratsenning elektronodonor xossalari naftalinga qaraganda kuchliroq bo'lib, ionlanish energiyasi 7,4 eV ga teng. Antratsen molekulasidagi bog'lar uzunligi va valent burchaklar naftalin molekulasidagiga yaqin.

Antratsenning delokallanish energiyasi 351,5 kJ/mol⁻¹ ga teng, ya'ni aromatik xossasi naftalinga qaraganda kamroq, reaksiya qobiliyati kuchliroq. Antratsen molekulasida reaksiya markazi asosan 9- va 10-holatdagi uglerod atomlari hisoblanadi.

KIMYOVIIY XOSSALARI

Antratsen elektrofil reagentlar bilan naftalinga qaraganda osonroq kirishadi. Aksariyat reaksiyalarda dastlab birikish mahsulotlari hosil bo'lib, ular qizdirilganda almashingan birikmalarga aylanadi. Shuningdek, antratsen birikish reaksiyalariga ham oson kirishadi.



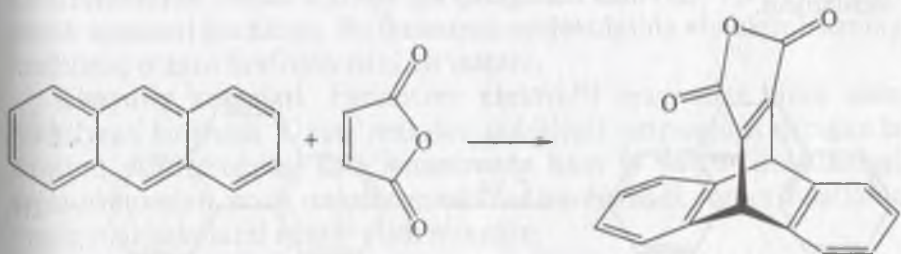
(X=Cl, Br)

Antratsen yuqori temperaturada sulfolanganda 1- va 2-antratsensulfon kislotalarini olish mumkin. Dastlab 9-antratsensulfon kislotasi hosil bo'lib, keyin u qayta gruppalanadi.

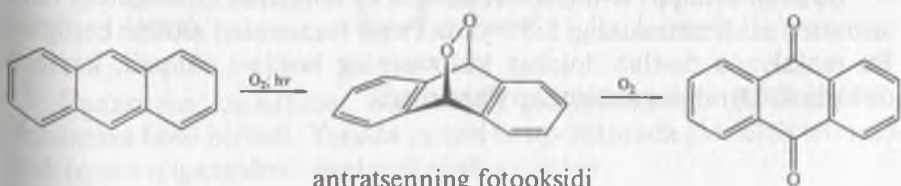


Antratsen katalizator ishtirokida gidridlanganda 9,10-digidroantratsen chiqadi.

Faol diyenofillar bilan ta'sirlashganda antratsen tutash diyen sifatida reaksiyaga kirishadi.



Antratsen juda oson oksidlanadi. Kislorod bilan yorug'lik ta'sirida oksidlanganda dastlab beqaror fotooksid hosil bo'ladi.



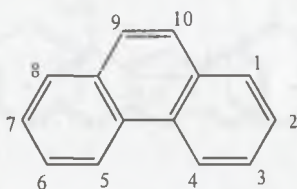
antratsenning fotooksidi

Reaksiyaning oxirgi mahsuloti 9,10-antraxinon hisoblanadi. Antratsen boshqa oksidlovchilar bilan oksidlanganda ham 9,10-antraxinon chiqadi. Antratsen asosan bo'yoq moddalar olish uchun ishlatiladi.

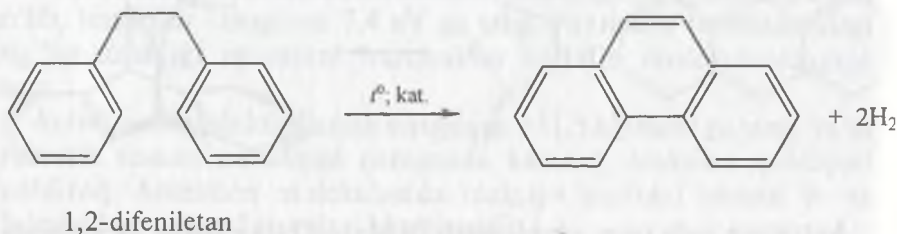
19.5. FENANTREN

Fenantren birinchi marta 1872-yilda K.Grabe tomonidan toshko'mir smolasidan ajratib olingan.

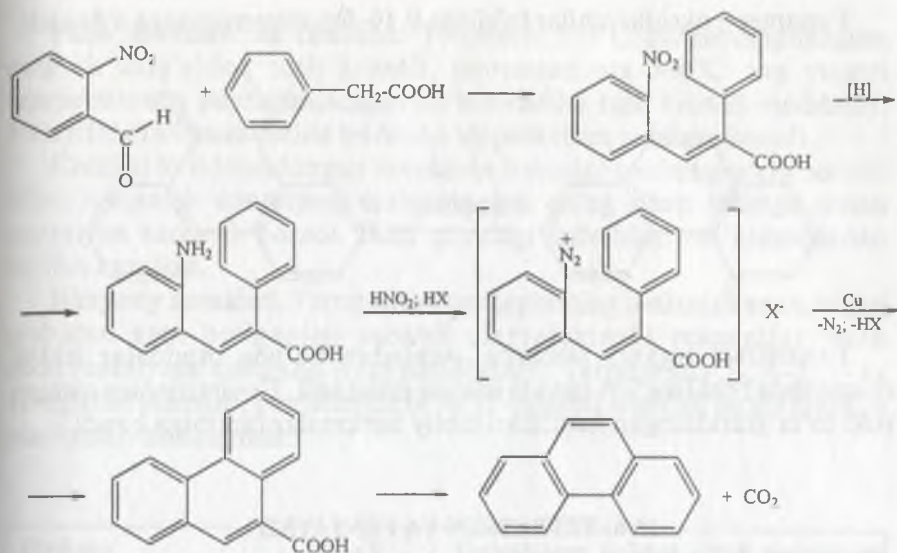
Fenantren antratsenning struktura izomeri hisoblanadi. Bir almashingan fenantrenning 5 ta izomeri mavjud: 1-, 2-, 3-, 4- va 9-.



Olinishi. Fenantren va uning gomologlari toshko'mirdan tashqari sintetik usullar bilan ham olinishi mumkin. Ushbu usullar o,o'-dialkilbifenillar yoki 1,2-difeniletan hosilalarini degidrosikllashga asoslangan.



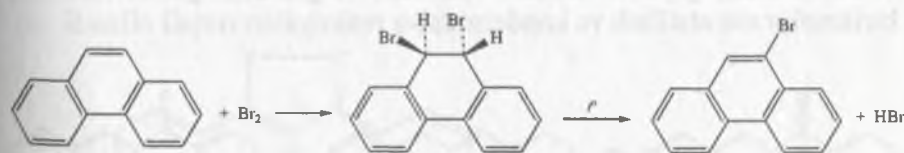
Bundan tashqari o-nitrobenzaldegid va fenilsirka kislotasidan ham antratsen olish mumkinligi 1896-yilda Pshor tomonidan asoslab berilgan. Bu reaksiyada dastlab dolchin kislotasining hosilasi chiqadi, keyin u dekarboksillanib fenantren ga aylantiriladi.



Fizik xossalari va tuzilishi. Fenantren va uning gomologlari rangsiz kristall moddalardir. Ularning suyuqlanish temperaturalari antratsen va uning gomologlariga qaraganda past. Masalan, fenantren 100°C da suyuqlanadi.

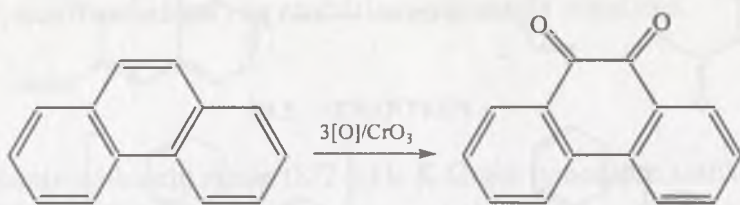
Fenantren molekulasi antratsen molekulasiga qaraganda barqaror, energiya farqi taxminan 33 kJ/mol ni tashkil qiladi. Fenantrenning elektronodonor xossasi antratsenga qaraganda kam ($IE=7,9 \text{ eV}$) va aromatik xossalari kuchliroq. Bu fenantren molekulasida π -elektronlarning kuchliroq o'zaro ta'sirlashuvini ko'rsatadi.

Kimyoviy xossalari. Fenantren elektrofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirishadi. Uning reaksiya qobiliyati antratsenga qaraganda kamroq. Antratsendagi kabi fenantrenda ham 9- va 10- holatlardagi uglerod atomlari asosiy reaksiya markazlar hisoblanadi. Ayrim holatlarda oraliq mahsulotlarni ajratib olish mumkin.



Fenantren katalizator ishtirokida gidridlanganda 9,10-digidrofenantren hosil bo'ladi. Yanada yuqori temperaturada gidridlab tetragidrofenantren (pergidrofenantren) olish mumkin.

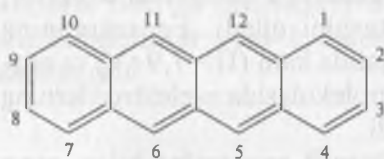
Fenantren oksidlovchilar ta'sirida 9,10-fenantrenxinonga aylanadi.



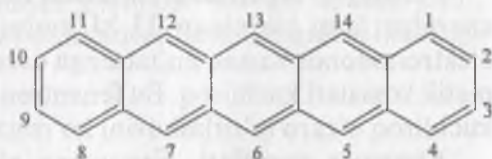
Fenantren organik sintezda, jumladan bo'yoq moddalar ishlab chiqarishda boshlang'ich modda sifatida ishlatiladi. Fenantrenning qisman yoki to'la gidridlangan hosilalari tabiiy birikmalar tarkibiga kiradi.

19.6. TETRATSEN VA PENTATSEN

Tetratsen va pentatsen oz miqdorda toshko'mir smolasi tarkibida uchraydi. Tetratsen birinchi marta xromatografiya usuli bilan texnik (tozalanmagan) antratsen tarkibidan ajratib olingan.

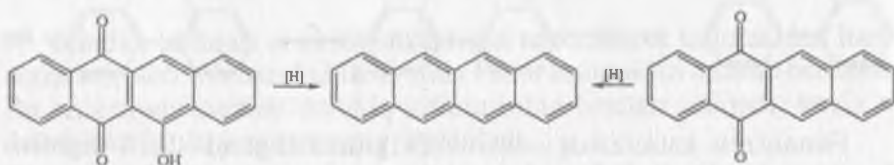


tetratsen



pentatsen

Olinishi. Tetratsen va pentatsen xinonlar va gidroksilli birikmalaridan vodorod bilan qaytarib olinadi. Xinonlar va gidroksil guruh tutuvchi birikmalar esa atsillash va kondensatsiya reaksiyalari orqali olinadi.



gidroksitetratsenxinon

tetratsenxinon

Fizik xossalari va tuzilishi. Tetratsen 357°C da suyuqlanadigan sarg'ish zarg'aldoq tusli kristall, pentatsen esa 300°C dan yuqori temperaturada parchalanadigan ko'k-binafsha tusli kristall moddadir. Pasaytirilgan bosim ostida tetratsen va pentatsen sublimatlanadi.

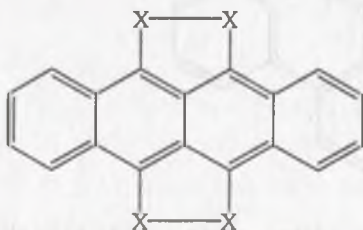
Chiziqli kondensirlangan arenlarda halqalar sonining ortib borishi bilan ionlanish energiyasi molekulaning qo'zg'algan holatga o'tish energiyasi kamayib boradi. Buni quyidagi jadvaldagi ma'lumotlardan ko'rish mumkin.

Kimyoviy xossalari. Tetratsen va pentatsenning ionlanish energiyalari nisbatan kam bo'lganligi sababli ular elektrofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirishadi, oson oksidlanadi. Tetratsenda 5-, 6-, 11- va 12-uglerod atomlari, pentatsenda 6- va 12-uglerod atomlari asosiy reaksiya markazlari hisoblanadi.

Birikma	IE, eV	Qo'zg'algan holatga o'tish maksimumi	
		λ , nm	ϵ
Benzol	9,24	261,5	~200
Naftalin	8,13	315	~300
Antratsen	7,41	374	~8000
Tetratsen	7,01	473	~10000
Pentatsen	6,64	580	~12000

Tetratsen va pentatsen organik yarimo'tkazuvchi va fotoo'tkazuvchi sifatida ishlatilishi mumkin. Tetratsen va pentatsendan tayyorlangan yupqa plyonkalar yoritilganda ularning elektr o'tkazuvchanligi keskin ortadi.

Tetratsenning xalkogenli hosilalari metallar kabi o'tkazuvchanlikka ega bo'lgan materiallar olishda qo'llaniladi.

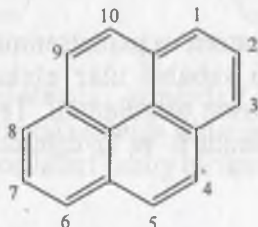


X= S, Se, Te

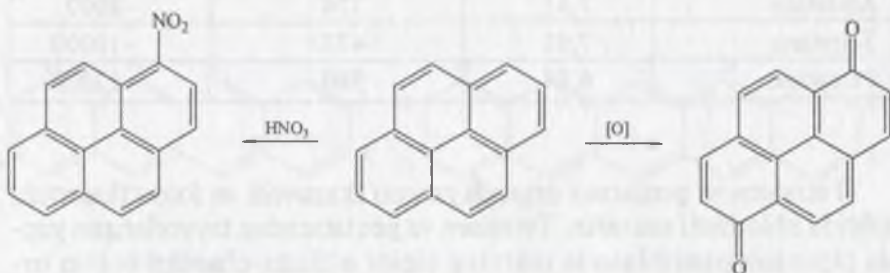
19.7. PERKONDENSIRLANGAN POLISIKLIK ARENLAR

Perkondensirlangan polisiklik arenlarning asosiy manbai toshko'mir smolasi hisoblanadi. Quyida ularning ayrim vakillari ko'rib chiqiladi.

1. Piren. Piren 156°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, uning eritmaları havorangli fluorensensiyalanadi.

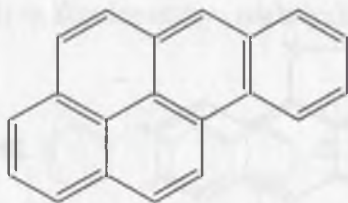


Pirenning ionlanish energiyasi 7,4 eV ga teng. Piren elektrofil o'rin olish reaksiyalariga oson kirishadi. Piren kimyoviy xossalariga ko'ra naftalinga o'xshaydi. Piren nitrolanganda 1-nitropiren, oksidlanganda 1,6-pirenxinon hosil bo'ladi.



Piren bo'yoq moddalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

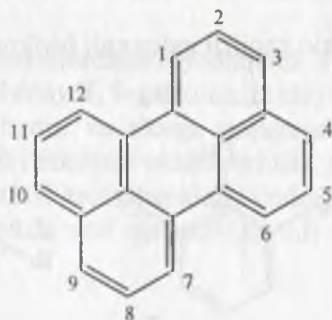
2. Benzpiren.



Benzpiren 156°C da suyuqlanadigan sariq rangli kristall modda. Oz miqdorda toshko'mir smolasi tarkibida uchraydi. Benzpiren kanserogen

moddalar qatoriga kiradi, ya'ni organizmda zararli shishlar, asosan teri saratoni kelib chiqishiga sabab bo'ladi.

3. Perilen. Perilen 274°C da suyuqlanadigan sariq rangli kristall modda. Birinchi marta toshko'mir smolasidan topilgan. Sintetik yo'l bilan 1,8-diiodnaftalinni mis ishtirokida qizidirib, yoki 3,4,9,10 perilentetrakarbon kislotasini termik dekarboksillab olish mumkin.

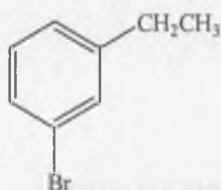


Perilenning ionlanish energiyasi $7,0\text{ eV}$ ga teng. Perilen elektrofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirishadi, oson oksidlanadi. Perilen kimyoviy xossalriga ko'ra naftalinga o'xshaydi. Perilen nitrolanganda 3,10-dinitroperilen, oksidlanganda 3,10-perilenxinon hosil bo'ladi.

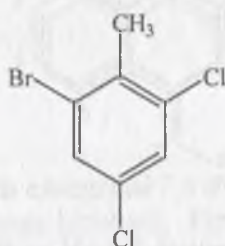
Perilen hosilalari organik bo'yoqlar, jumladan luminessensiyalanuvchi bo'yoqlar hisoblanadi.

20-BOB. GALOGENARENLAR

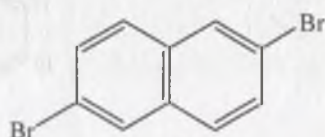
Galogenarenlar ochiq zanjirli galogenli birikmalar kabi nomlanadi. Masalan,



1-brom-3-etilbenzol



1-brom-2-metil-
3,5-dixlorbenzol



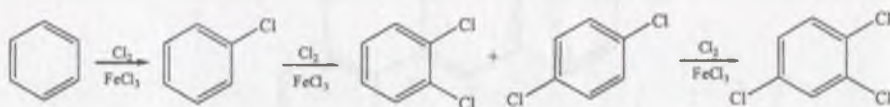
2,6-dibromnaftalin

OLINISH USULLARI

Galogenarenlar arenlarni to'g'ridan to'g'ri galogenlash, yoki boshqa guruhlarni galogenga almashtirish yo'li bilan olinadi.

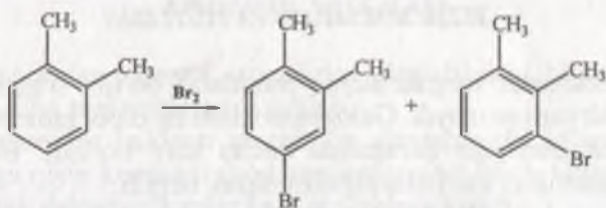
To'g'ridan to'g'ri galogenlash galogenarenlar olishning asosiy metodi (ftorarenlardan tashqari) hisoblanadi.

Arenlarni xlor bilan ta'sirlashuvi ozroq miqdor katalizator (Fe , FeCl_3 , boshqa Lyuis kislotalari) ishtirokida juda oson boradi. Benzol xlorlanganda xlorbenzol, dixlorbenzol va trixlorbenzol hosil bo'ladi:

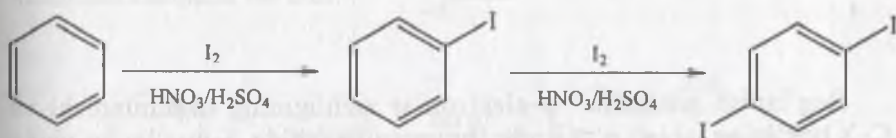
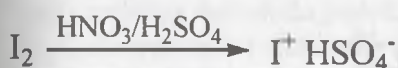


Toluol, ksilollar, bifenil, naftalin oson xlorlanadi.

Arenlarni bromlash xlorlashga qaraganda qiyinroq boradi, reaksiya Fe , FeBr_3 , I_2 bilan katalizlanadi:

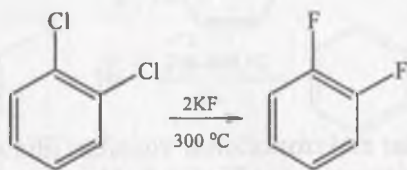


Arenlar maxsus sharoitlardagina yodlanadi. Yod aren bilan to'g'ridan to'g'ri reaksiyaga kirishmaydi, faqat kuchsiz zaryad ko'chirish kompleksi hosil qiladi, chunki brom va xlorga qaraganda elektronga moyilligi kam. Arenlarni yodlash reaksiyasi oksidlovchilar, masalan, yodat kislotasi, nitrat va sulfat kislotalari aralashmalari, vodorod peroksid ishtirokida boradi. Bunday sharoitda yod nisbatan kuchli elektrofil zarracha - I^+ ga aylanadi.



Aktivlangan arenlarni yodlash uchun yod xloriddan ICl foydalanish ham mumkin.

Boshqa guruhlarini galogenga almashtirish reaksiyalari asosan ftorarenlar olish uchun qo'llaniladi. Masalan, yuqori temperatura va bosim ostida xlor atomi ftorga almashinishi mumkin.



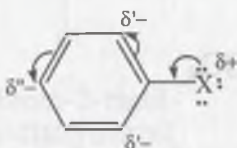
Galogenarenlar arendiazoniy tuzlaridan ham olinishi mumkin.

FIZIK XOSSALARI VA TUZILISHI

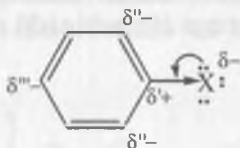
Galogenarenlar rangsiz suyuq moddalar bo'lib, o'ziga xos hidga ega, suvda deyarli erimaydi. Galogenarenlarning dipol momenti o'xshash galogenalkanlardagiga qaraganda ancha kam bo'ladi. Bu $C(sp^2)-X$ bog'ining qutbliligi kam ekanligidan darak beradi.

$C-X$ bog'ining qutbliligini kamayishi uglerod atomining gibridlanish holatini o'zgarishi bilan bog'liq. Bunday o'zgarish uglerod atomining elektromanfiyligini ortishiga va galogen atomining taqsimlanmagan elektronlarini arenning π -elektronlari bilan ta'sirlashuviga sabab bo'ladi.

Galogen atomining taqsimlanmagan elektronlari arenning π -elektronli sistemasi bilan bog'lanishi natijasida galogen atomidagi elektron zichligi uglerod atomlari tomonga suriladi, ya'ni galogen atomi $+M$ -effekt namoyon qiladi:



Bog'lanish natijasida π -elektronlar zichligining taqsimlanishi va $C-X$ bog'ining tabiati o'zgaradi. Bir vaqtning o'zida δ -bog'lar bo'yicha kuchli elektronoakseptor induktiv effekt ($-I$) ham ta'sir ko'rsatadi. Shuning uchun δ - va π -bog'lar bo'yicha umumiy effektни sifat jihatdan baholash, δ -zaryadlar ko'rinishida ifodalash mushkul.

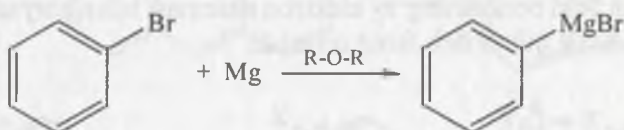


Galogenbenzollar elektronodonor xossalari jihatdan benzolga yaqin turadi. Masalan, ftorbenzolning IE si 9.2 eV ga, xlorbenzolniki esa 9.08 eV ga teng.

KIMYOVIY XOSSALARI

Galogenarenlar galogen atomlarini almashinishi bilan va benzol halqasi bo'yicha reaksiyalarga kirishadi.

Galogenarenlar galogen atomining almashinishi bilan boradigan reaksiyalarga qiyin kirishadi (yodarenlardan tashqari). Galogenarenlar metallar bilan galogenalkanlar kabi reaksiyaga kirishadi:

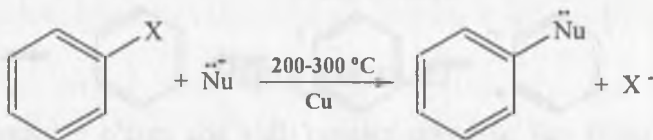


Galogenarenlarning nukleofil reagentlar bilan reaksiyalari doim qiyin boradi, bunday reaksiyalar uchun yanada kuchliroq sharoit talab qilinadi, lekin reaksiya davomida yonaki reaksiyalar ham kuzatiladi.

Galogenarenlar nukleofil reagentlar bilan faqat 200°C dan yuqori temperaturalarda reaksiyaga kirishadi. Bunday temperaturalarda benzol sistemasi barqaror bo'ladi.



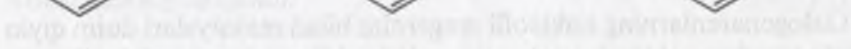
Shu yo'l bilan xlorbenzoldan fenol olinishi mumkin. Bunday reaksiyalarni Cu yoki bir valentli Cu tuzlari katalizlaydi.



Aksariyat holatlarda kerakli anion tutgan bir valentli Cu tuzlaridan foydalaniladi.

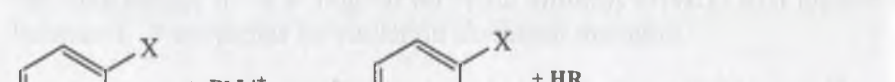


kompleks hosil qiladi deb faraz qilinadi.



Ishqorlarning konsentrlangan eritmalari ta'sirida galogenarenlar galogenidlar bilan bir qatorda gidroksidlar ham hosil bo'ladi.

degidrobenzol hosil bo'ladi (G.Vittig).

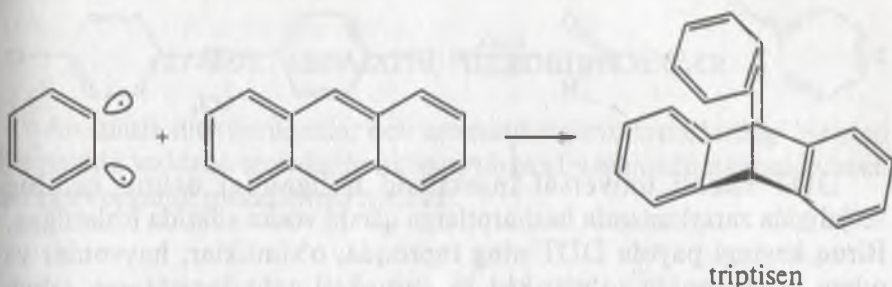


yordamida bog'lash mumkin. Odatdagi uch bog'li strukturaning mavjud

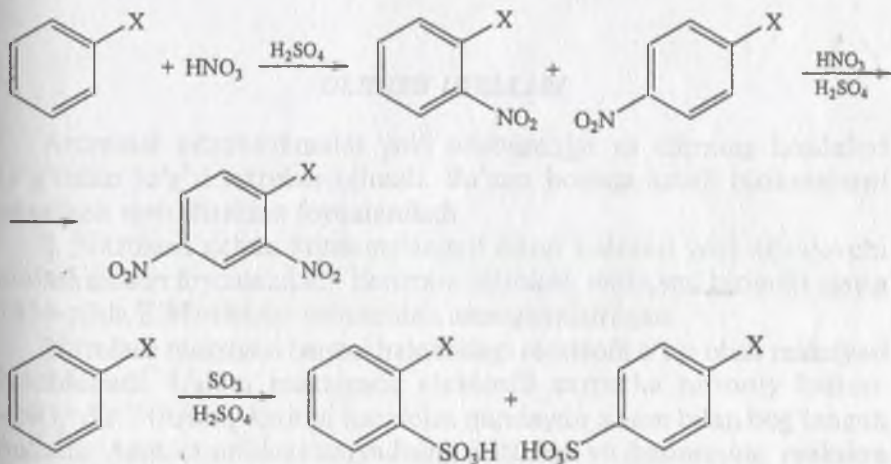
456

bo'lish ehtimoli juda kam, chunki biradikalda ikkita *p*-orbitalning o'zaro qoplanishi juda kichik.

Degidrobenzol faol diyenofil bo'lib 1,3 diyenlar va antratsenga biri-kadi.



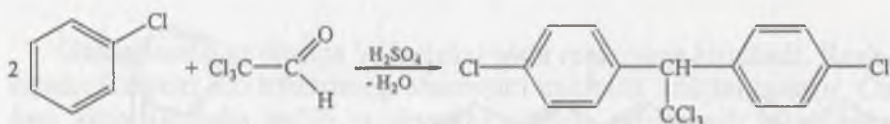
O'rin olish reaksiyalari. Galogenarenlar nitrolash, sulfolash, galogenlash reaksiyalariga kirishadi. Reaksiyalarning tezliklari benzolning yuqoridagi kabi reaksiyalari tezliklariga yaqin. Bunday reaksiyalarda galogen atomlari elektrodonor xossalarini namoyon qiladi va reaksiyaga kirishayotgan o'rinbosarlarni o- va *p*- holatlarga yo'naltiradi.



MUHIM VAKILLARI

Xlorbenzol — o'ziga xos hidli rangsiz suyuqlik. Suv bilan tarkibida 71,6 % xlorbenzol tutuvchi, 90,2°C da qaynaydigan azeotrop aralashma hosil qiladi. Sanoatda benzolni 75–85°C da temir qirindisi ishtirokida xlorlab olinadi. Xlorbenzol erituvchi sifatida, hamda fenol, anilin va boshqa benzol hosilalarini olishda ishlatiladi.

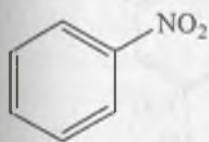
Dixlordifeniltrixlormetilmetan (1,1,1-trixlor-2,2-bis(4'-xlorfenil)etan, DDT)- 108-109°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda. DDT xlorbenzol va trixlorsirka aldegidi (xloral) dan olinadi.



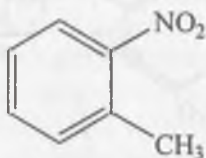
DDT kuchli universal insektitsid bo'lganligi uchun qishloq xo'jaligida zararkunanda hasharotlarga qarshi vosita sifatida ishlatilgan. Biroq keyingi paytda DDT ning tuproqda, o'simliklar, hayvonlar va odam organizmida to'planishi va surunkali zaharlanishlarga sabab bo'lganligi bois ushbu birikmadan foydalanish dunyoning ko'plab mamlakatlarida taqiqlangan.

21-BOB. AROMATIK NITROBIRIKMALAR

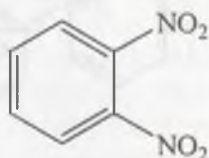
Aromatik nitrobirikmalar deb aromatik uglevodorodlardagi bir yoki bir nechta vodorod atomlarini nitroguruhga almashinishi natijasida hosil bo'lgan organik moddalarga aytiladi.



Nitrobenzol



o-nitrotoluol



o-dinitrobenzol

OLINISH USULLARI

Aromatik nitrobirikmalar yoki nitroarenlar va ularning hosilalari to'g'ridan to'g'ri nitrolab olinadi. Ba'zan boshqa azotli birikmalarni oksidlash metodlaridan foydalaniladi.

1. Nitrolash uchun konsentrlangan nitrat kislotasi yoki nitrolovchi aralashmadan foydalaniladi. Benzolni nitrolash reaksiyasi birinchi marta 1834-yilda E.Mitcherlix tomonidan amalga oshirilgan.

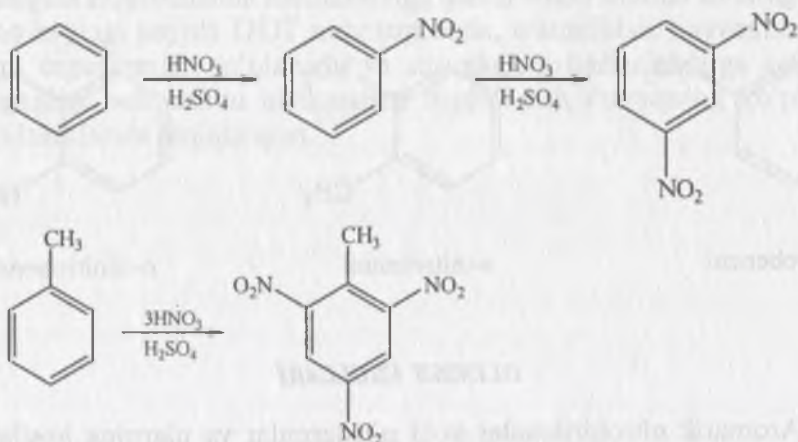
Nitrolash reaksiyasi benzol halqasidagi elektrofil o'rin olish reaksiyasi hisoblanadi. Ushbu reaksiyada elektrofil zarracha nitroniy kationi - NO_2^+ dir. Nitroniy kationi har doim qandaydir anion bilan bog'langan bo'ladi. Azot atomidagi zaryadning kattaligi va kationning reaksiya qobiliyati anionning tabiatiga bog'liq. Eng faol nitroniy kationi BF_4^- , SbF_6^- , PF_6^- lar bilan hosil qilgan tuzlari hisoblanadi. Bunday birikmalarda erkin nitroniy kationi hosil bo'ladi. Rentgenostruktura tahlilining ko'rsatishicha nitroniy kationi chiziqli tuzilishga ega.

Nitrat va sulfat kislotalarining aralashmasida, oz miqdorda nitrat kislotasida nitroniy kationi hosil bo'ladi. Amalda protonlangan nitrat kislotasi va nitroniy gidrosulfatning murakkab aralashmasi hosil bo'ladi.

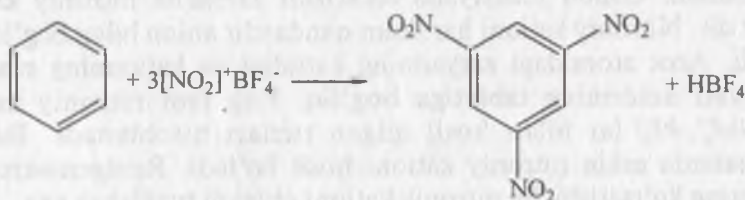


Reaksiyon muhitda suv qancha kam bo'lsa nitroniy kationi shunchalik faol bo'ladi. Shuning uchun 100 % li nitrat kislota va ayniqsa uning sulfat kislotasi bilan aralashmasi juda kuchli nitrolovchi reagent hisoblanadi.

Nitrolash reaksiyasida birinchi navbatda mononitroaren hosil bo'ladi. Yana-da yuqori temperaturalarda va kuchli nitrolovchilar ta'sirida dinitro- va trinitroarenlar hosil bo'ladi.

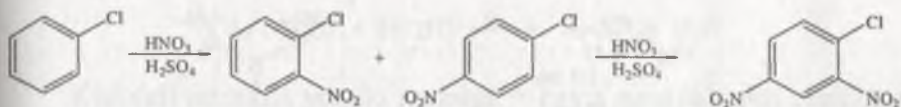


Odatdagi nitrolovchi reagentlar ta'sirida trinitrobenzol hosil bo'lmaydi yoki juda oz miqdorda hosil bo'ladi. Lekin nitroniy tetraftorborat ta'sirida benzol oson trinitrobenzolga aylanadi.



Almashingan benzollar, naftalin va boshqa arenlar oson nitrolanadi.

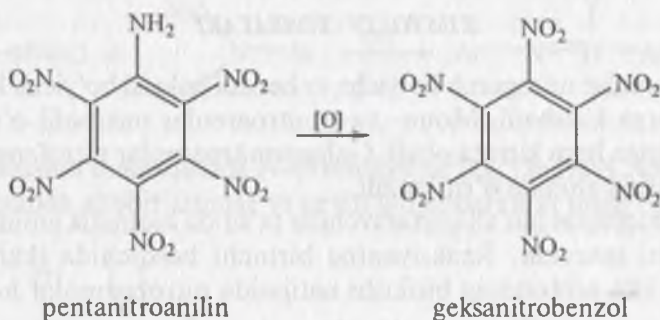
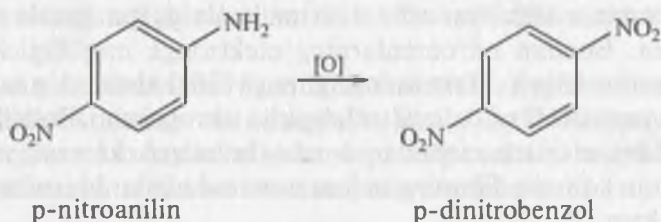
Galogenarenlar nitrolanganda mono- va dinitrohosilalar chiqadi.



Fenollar nisbatan oson nitrolanadi.

2. Aminoguruhni aromatik halqaga ta'sir etmagan holda oksidlab nitroarenlar olish mumkin. Oksidlovchi sifatida peroksidlar, masalan, peroksisulfat kislotali H_2SO_5 va vodorod peroksid ishlatilishi mumkin.

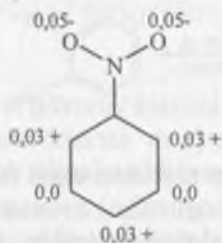
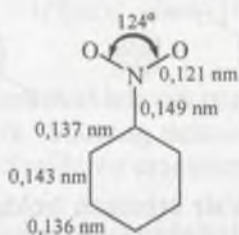
Nitroanilinlar oksidlanganda to'g'ridan to'g'ri nitrolash yo'li bilan olib bo'lmaydigan nitroarenlar hosil bo'ladi.



FIZIK XOSSALARI

Nitroarenlar o'ziga xos hidli sarg'ish tusli birikmalardir. Di- va polinitroarenlar kristall moddalardir. Nitrobenzol va boshqa nitroarenlar 10 ta π -elektronli sistemalar hosil qiladi. Ushbu sistema nitroguruhning elektronoakseptor ta'siri natijasida kuchli qutblanadi. Shuning uchun nitroarenlar katta dipol momentiga ega.

Mononitroarenlar kuchsiz elektronoakseptorlar hisoblanadi. Nitroguruhlarning ortishi bilan akseptor xossalari ham kuchayadi. Masalan, 1,3-dinitrobenzolning elektronga moyilligi 1,35 eV ga, 1,3,5-trinitrobenzolning elektronga moyilligi 1,75 eV ga teng. Nitrobenzoldagi bog'lar uzunligi benzoldagiga qaraganda juda kam o'zgaradi.



effektiv π -zaryadlar

Quyi erkin molekulyar orbital nitroalkanlarga qaraganda pastroqda joylashgan. Bundan nitroarenlarning elektronga moyilligi kuchliroq ekanligi kelib chiqadi. Elektron nitroarenga birikkanda erkin molekulyar orbitalga joylashadi va deyarli to'laligicha nitroguruhda lokallanadi.

Effektiv π -elektron zaryadlari *o*- va *n*- holatlarda kamroq, *m*-holatda esa nisbatan ko'proq. Shuning uchun *o*- va *n*-holatlarda reaksiya ketishi ehtimoli kam.

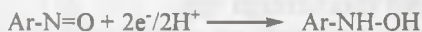
KIMYOVIIY XOSSALARI

Nitroarenlar nitroguruh bo'yicha va benzol halqasi bo'yicha kimyoviy reaksiyalarga kirishadi. Mono- va trinitroarenlar nukleofil o'rin olish reaksiyalariga ham kirisha oladi. Galogennitroarenlar nitrofenollarning reaksiyalarida alohida o'rin tutadi.

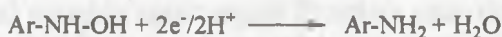
1. Nitroarenlar har xil qaytaruvchilar ta'sirida aromatik aminlarga qaytarilishi mumkin. Reaksiyaning birinchi bosqichida ikkita elektron va ikkita protonning birikishi natijasida nitrozoarenlar hosil bo'ladi.



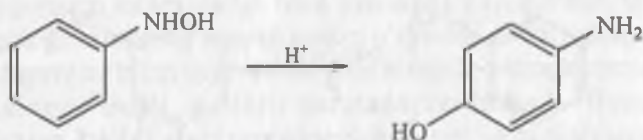
Nitroarenlarni qaytarib sof holda nitrozoarenlarni ajratib olish juda qiyin. Nitrozoarenlar arilgidroksilaminlarga oson qaytariladi.



Arilgidroksilaminlar nitroarenlarga qaytariladi. Reaksiya tezligi sezilarli darajada muhitning kislotaliligiga bog'liq. Kislotali muhitda ($\text{pH} < 6$) arilgidroksilaminlar nitroarenlarga aylanadi.

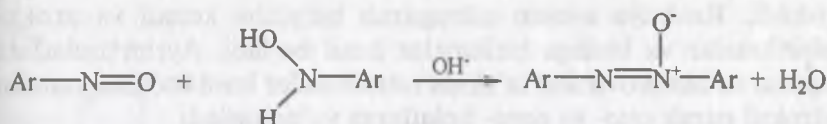


Kislotali muhitda yonaki reaksiya — qayta gruppalanish reaksiyasi kuzatiladi; arilgidroksilaminlar aminofenollarga aylanadi.

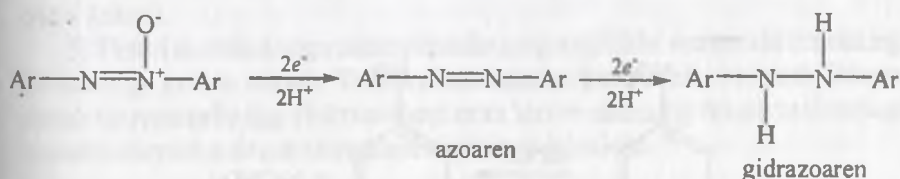


Sof holdagi arilgidroksilaminlar nitroarenlarni neytral muhitda qaytarib olinadi.

Ishqoriy muhitda ($\text{pH} > 8$) arilgidroksilaminlar nitrozoarenlar bilan kondensatlanib azoksi- va azoarenlar hosil qiladi. Ishqoriy muhitda nitrozoarenlar sekin qaytariladi, shuning uchun reaksiya muhitda ularning kondensatlanishi uchun konsentratsiyasi yetarli bo'ladi.



Azoksiaren molekulasida N-O semipolyar bog'i mavjud. Azoksiarenlar qaytarilganda azobirikmalar va keyin gidrazoarenlar hosil bo'ladi.

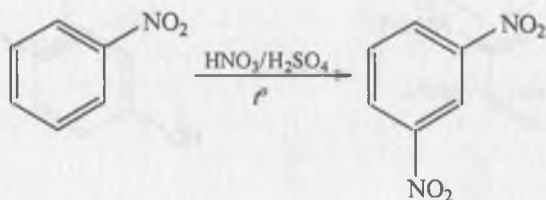


Gidrazoarenlar (N,N'-diarilgidrazinlar) qaytarilganda arilaminlar hosil bo'ladi.



Shunday qilib, muhitning pH ini va qaytaruvchi reagentlarni o'zgartirib har xil qaytarilish mahsulotlari olish mumkin.

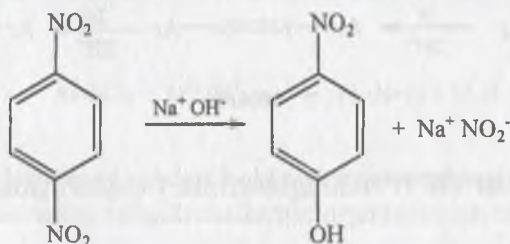
2. Nitroarenlarning elektrofil reagentlarga nisbatan faolligi juda kam. Bunga sabab nitroguruhning elektronoakseptor ta'siridir. Elektrofil o'rin olish reaksiyasi faqat kuchli reagentlar ta'siridagina ketadi. Elektrofil zarracha asosan *meta*-holatda yo'naltiriladi.



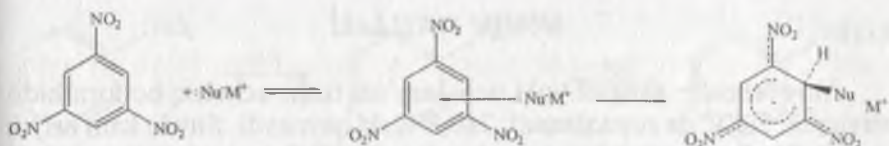
3. Mononitroarenlar faqat kuchli nukleofil reagentlar bilangina ta'sirlasha oladi. Di- va ayniqsa polinitroarenlar kuchsiz nukleofillar bilan ham reaksiyaga kirishib zaryad ko'chirish kompleksi (π -kompleks) hosil qiladi.

Mononitroarenlar kuchli nukleofillar va asoslar bilan sekin reaksiyaga kirishadi. Reaksiya asosan nitroguruh bo'yicha ketadi va azoksi-, azobirikmalar va boshqa birikmalar hosil bo'ladi. Ayrim holatlarda ishqorlar va oksidlovchilar ta'sirida nitrofenollar hosil bo'lishi mumkin. Gidroksil guruh *orto*- va *para*- holatlarga yo'naltiriladi.

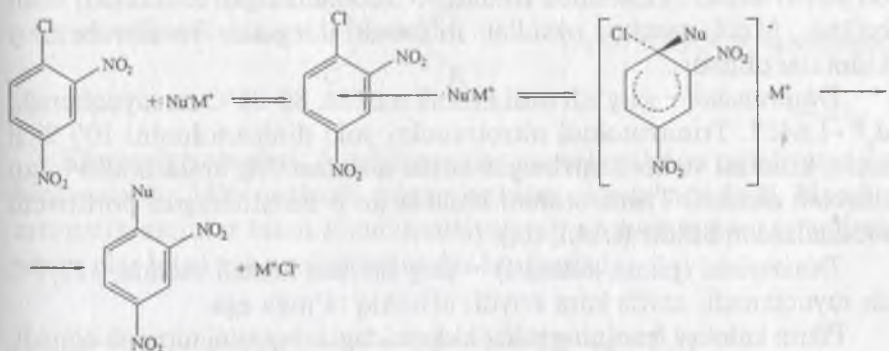
Dinitroarenlar faolroq reaksiyaga kirishadi. Agar nitroguruhlar o'zaro nisbatan *orto*- yoki *para*- holatlarda joylashgan bo'lsa bir-birini aktivlaydi va nitrit-ionning chiqib ketishi bilan boradigan o'ziga xos nukleofil almashinish reaksiyasi kuzatiladi.



Molekulada *meta*-holatda ikkita, ayniqsa uchta nitroguruhning mavjud bo'lishi nukleofil reagentning benzol halqasiga birikishini osonlashtiradi. Natijada siklik bog'langan sistemasi buzilgan anion hosil bo'ladi. Lekin anion nitroguruh bilan bog'lanishi natijasida barqaror bo'ladi.

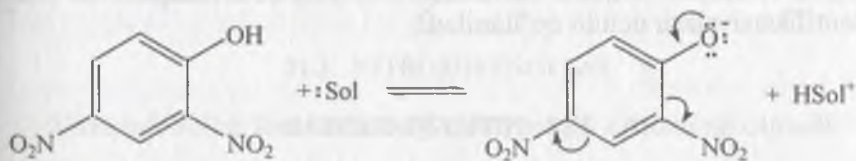


4. Galogenaren molekulasiga bitta yoki ikkita nitroguruhning kiritilishi natijasida galogenarenning xossasi keskin o'zgaradi. Oddiy galogenarenlar nukleofil reagentlar bilan qiyin reaksiyaga kirishsa, nitrogalogenarenlarda uglerod-galogen bog'i sezilarli darajada zaiflashadi. Bunga sabab nitroguruhning kuchli elektronoakseptor ta'siri va reaksiyaning oraliq mahsulotlarni barqarorligiga ijobiy ta'siridir. Nitroguruhning ta'siri faqat galogen atomiga nisbatan *orto*- va *para*- holatlarda ko'rinadi. 2,4-dinitro va 2,4,6-trinitrohosilalar ayniqsa faol birikmalar hisoblanadi.



Reaksiya suv, spirtlar, aminlar kabi neytral nukleofillar bilan ham oson ketadi.

5. Fenol molekulasiga nitroguruhlarning kiritilishi natijasida fenolning kislotaliligi keskin ortadi. Trinitrofenol kuchli kislota hisoblanadi. Bunga sabab nitroguruhning elektroakseptor ta'siri va ularning fenolyat-iondagi manfiy zaryadni delokallashtirishida ishtirok etishidir.



Birikma	Fenol	<i>p</i> -nitrofenol	2,4,6-trinitrofenol
pKa (H ₂ O)	9,95	7,21	0,38

Nitrobenzol — rangsiz yoki och-sarg'ish tusli, achchiq bodom hidli suyuqlik. 5,8°C da suyuqlanadi, 210,8°C da qaynaydi. Suvda kam eriydi ($\approx 0,2\%$). Suv bug'i bilan oson haydaladi, 98°C da qaynaydigan 12 % nitrobenzol tutuvchi azeotrop aralashma hosil qiladi. Nitrobenzol zaharli.

Nitrobenzol sanoatda benzolni nitrolab olinadi. Nitrobenzol organik sintezda ishlatiladi, undan asosan anilin olinadi.

Nitrotoluollar — toluolni 30–40°C da nitrolab olinadi. Reaksiya mahsuloti tarkibida 60 % *o*-nitrotoluol, 36 % *p*-nitrotoluol va 4 % *m*-nitrotoluol bo'ladi. Izomerlar bir-biridan muzlatish va fraksiyalab haydash yo'li bilan ajratiladi. Asosan *orto*- va *para*- izomerlar amaliy ahamiyatga ega.

Nitrotoluollar organik sintezda ishlatiladi. Ular qaytarilganda bo'yoqlar ishlab chiqarishda xomashyo hisoblanadigan toluidinlar hosil bo'ladi. Metil guruhni oksidlab nitrobenzaldegidlar va nitrobenzoy kislotalar olinadi.

Trinitrotoluol — sarg'ish tusli kristall modda, 80–81°C da suyuqlanadi, $d_4^{25} = 1,6407$. Trinitrotoluol nitrotoluolni yoki dinitrotoluolni 100 % li nitrat kislotasi va konsentrlangan sulfat kislotasining aralashmasi bilan nitrolab olinadi. Trinitrotoluol amalda ko'p ishlatiladigan portlovchi moddalardan biridir (trotil, tol).

Trinitrofenol (pikrin kislotasi) — sarg'ish tusli kristall modda, 122,5°C da suyuqlanadi, suvda kam eriydi, achchiq ta'mga ega.

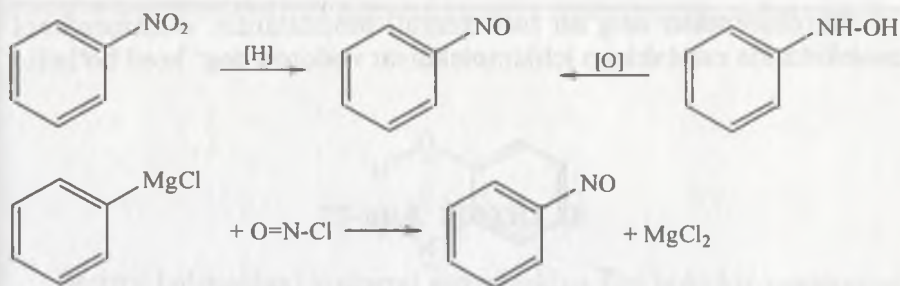
Pikrin kislotasi fenolning sulfat kislotasidagi eritmasini nitrolab olinadi. 2,4-dinitrofenol nitrolanganda ham oson pikrin kislotasi hosil bo'ladi.

Pikrin kislotasi sariq bo'yoq sifatida ishlatilgan, portlovchi xususiyati XIX asrda aniqlangan. Pikrin kislotasining tuzlari pikratlar deyiladi. Pikratlar termik beqaror moddalar bo'lib, qizidirilganda portlaydi.

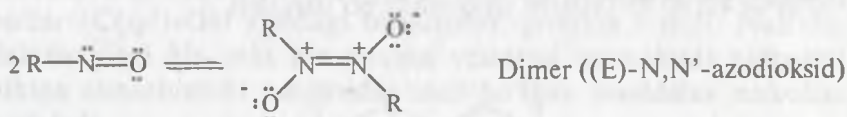
Pikrin kislotasi kuchli elektronakseptor bo'lib elektronodonor birikmalar — arenlar, fenollar, aminlar bilan kristall holatdagi zaryad ko'chirish komplekslari hosil qiladi. Zaryad ko'chirish kompleksi hosil bo'lish reaksiyasi organik birikmalarni suyuqlanish nuqtasi bo'yicha identifikatsiyalash uchun qo'llaniladi.

21.1. NITROZOARENLAR

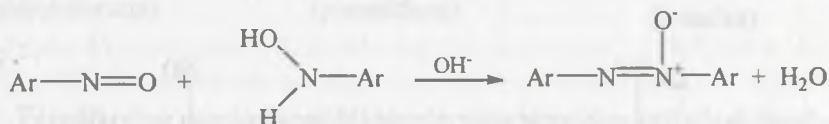
Nitrozoarenlar nitroarenlarga kuchsiz qaytaruvchilar ta'sir ettirib, yoki arilgidroksilaminlarni har xil oksidlovchilar bilan oksidlab olish mumkin. Shuningdek, metallorganik sintez yordamida ham nitrozoarenlar olinadi.



Fizik xossalari. Nitrozoarenlar rangsiz kristall moddalardir, amalda dimer holatida mavjud bo'лади. Eritmalarida monomer holatga o'tadi va eritma yashil rangga kiradi.



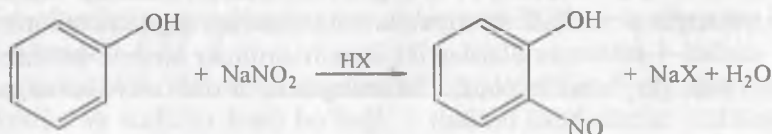
Kimyoviy xossalari. Nitrozoarenlar yuqori reaksiya qobiliyatiga ega birikmalardir. Ular nukleofil reagentlar bilan oson ta'sirlashadi. Masalan, aromatik aminlar bilan kondensatsiyalanib azobirikmalar, arilgidrok-silaminlar bilan esa azoksibirikmalar hosil qiladi.



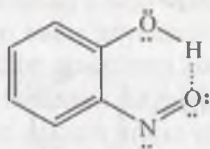
Avval ta'kidlanganidek, nitrozobirikmalar, jumladan nitrozoarenlar oson oksidlanib nitroarenlarga aylanadi.

21.2. NITROZOFENOLLAR

Nitrozofenollar fenollarni to'g'ridan to'g'ri nitrozolab olinadi.

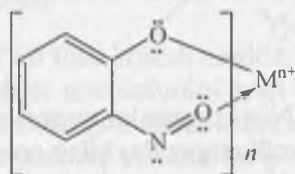


Nitrozofenollar sarg'ish tusli kristall moddalardir. *o*-nitrozofenol molekulasida mustahkam ichkimolekulyar vodorod bog' hosil bo'ladi.

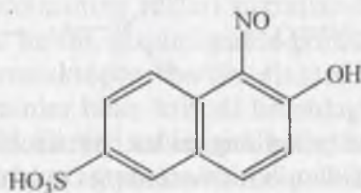
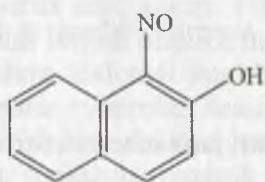


p-nitrozofenollar kristall holatda dimer shakliga ega.

Kimyoviy xossalari. Nitrozofenollar nitroarenlarga xos reaksiyalarga kirishadi. *o*-nitrozofenollar og'ir metallarning ionlari bilan ichki kompleks birikmalar — xelatlar hosil qiladi. Shuning uchun ushbu birikmalar analitik kimyoda ayrim metallarni aniqlashda qo'llaniladi.



Nitrozonaftollar va Fe(II) asosida yashil rangli bo'yoqlar olinadi. Bo'yoq olish uchun 1-nitrozo-2-naftol va 1-nitrozo-2-naftol-6-sulfon kislotasi ishlatiladi.

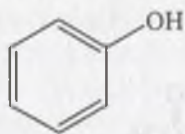


Muhim vakillari. *Nitrozobenzol* — 68°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, yashil rangli eritmalar hosil qiladi. Nitrozobenzol nitrobenzolni qaytarib, yoki N-fenilgidroksilaminni oksidlab olinadi.

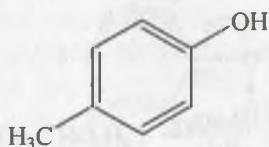
4-nitrozofenol — 126°C da suyuqlanadigan sariq rangli kristall modda. N,N'-dialkil-4-nitrozoanillardan ikkilamchi aminlar olishda qo'shimcha modda sifatida hosil bo'ladi. Shuningdek, fenol nitrozolanganda regioselektiv tarzda hosil bo'ladi.

22-BOB. FENOLLAR

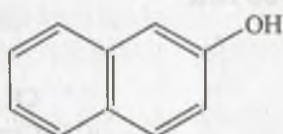
Benzol halqasidagi vodorod atomlaridan biri yoki bir nechtasini gidroksil guruhga almashinishi natijasida hosil bo'lgan organik birikmalar fenollar deb ataladi. Fenollar molekulasidagi gidroksil guruh soniga ko'ra bir atomli, ikki atomli va ko'p atomli fenollarga sinflanadilar. Fenollar yoki arenollar arenlarning halqadagi uglerod atomi bilan bog'langan gidroksil guruh tutuvchi hosilalari hisoblanadi. Fenollar ($C(sp^2)$ -OH) tipidagi birikmalar qatoriga kiradi. Naftalin molekulasidagi bir yoki bir nechta vodorod atomlarini gidroksil guruhiga almashinishi natijasida hosil bo'lgan moddalar naftollar deb ataladi.



fenol
(gidroksibenzol)



p-krezol
(p-metilfenol)



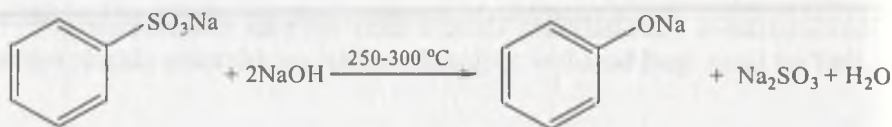
naftol-2
(β-naftol)

Fenollarning nomlari tegishli arenlarning nomidan keltirib chiqariladi. Halqadagi uglerod atomlarini raqamlash gidroksil guruh tutgan uglerod atomidan boshlanadi. Ko'plab fenollar tarixiy (trivial) nomlarini saqlab qolgan. Ba'zan murakkab birikmalarni nomlashda gidroksil guruhlar *gidroksi* (*oksi-*) prefiksi bilan belgilanadi.

OLINISH USULLARI

Fenol va uning gomologlari toshko'mir smolasidan va sintetik usullar bilan olinadi.

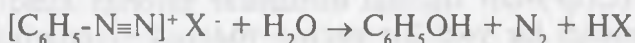
1. Arensulfon kislotalarning tuzlari ishqor bilan suyuqlantirilganda fenolyatlar va sulfitlar hosil bo'ladi.



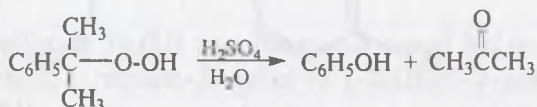
Xlorbenzoldagi xlor atomini gidroksil guruhga nukleofil almashinishi yuqori temperaturada va bosim ostida boradi.



Arendiazoniy tuzlarining suvli eritmaları qizdirilganda azot ajralib chiqadi va fenol hosil bo'ladi.



Kumol usuli (Udris-Sergeyev reaksiyasi, 1942-y.). Izopropilbenzolning gidroperoksidi H_2SO_4 ishtirokida parchalansa fenol va atseton hosil bo'ladi.



Ushbu metod yordamida fenolning gomologlarini yoki boshqa arenollarni olish mumkin. Shunga o'xshash reaksiyalarni 1944-yilda X.Xok va S.Lang ham ishlab chiqqanlar.

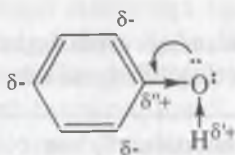
Bundan tashqari benzol atomidagi vodorod atomlarining o'rniga H_2O_2 ta'sirida gidroksil guruh kiritish usullari ham mavjud. Reaksiya Fe(II) , Cu(II) , Ti(III) tuzlari ishtirokida boradi.

FIZIK XOSSALARI

Fenollar rangsiz suyuq yoki kristall moddalardir. Ko'pchilik fenollar zaharli birikmalar ekanligi bilan xarakterlanadilar. Ular o'ziga xos barqaror hidga ega bo'lib, bu hid «karbol» hidi degan nomni olgan. Fenollar suvda kam eriydilar. Saqlanish davomida havo kislorodi ta'sirida asta-sekin oksidlanib qorayadi.

Birikmaning formulasi	Ts °C	Tq °C	d_4^{20}	n_D^{20}
C ₆ H ₅ OH	41.0	182.0	1.072	1.5425 (40°C)
<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ OH	30.0	191.0	1.0465	1.5453
<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ OH	11.0	203.0	1.034	1.5398
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ OH	36.0	202.0	1.035	1.5395

Fenol va uning gomologlari qutbli birikmalar bo'lib, dipol momenti $5 \cdot 10^{-30} - 5,3 \cdot 10^{-30}$ Kl·m (1,5-1,6 D) ga teng. Dipol moment alkonollar va siklo-alkonollardan farqli o'laroq benzol halqasi tomoniga yo'nalgan. Bu kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektron juftini benzol halqasidagi π -elektronlar sistemasini bilan o'zaro ta'sirlashuviga bog'liq. Kislorod atomining elektrodonor ta'siri (*+M-effekti*) σ -bog'lar bo'yicha elektronoakseptor ta'siridan (*-I effekti*) ustun keladi.

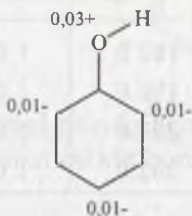


Bunday sistemaning hosil bo'lishi fenollarning elektronodonor xossalarini ortishiga sabab bo'ladi. Fenolning ionlanish energiyasi arenlar va alkanollarning ionlanish energiyalaridan kam bo'lib 8,5-8,6 eV tashkil qiladi (C₆H₆ 9,24 eV, C₂H₅OH 10,6 eV).

MO metodi bo'yicha fenol molekulasi kvant-mexanik hisoblash natijalariga ko'ra fenolning π -elektron sistemasiga 8 ta elektron - benzol halqasidagi 6 ta va kislorod atomidagi 2 ta elektron kiradi. Xyukkelning MO metodi bo'yicha hisoblash natijalarining ko'rsatishicha, benzol halqasidagi *o*- va *p*- holatlarda joylashgan uglerod atomlarida elektron zichliklari ortadi va kislorod atomida esa elektron zichligi kamayadi.

Fenollarda C-O bog'i haqiqiy δ -bog' tabiatini yo'qotadi va qisman π -elektron zichligiga ega bo'lib qoladi. Yuqori band bo'lgan molekulyar orbitalning (YuBMO) energiyasi benzoldagiga qaraganda ortadi. Bu ionlanish energiyasining kamayishiga muvofiq keladi. YuBMO da elektronlarning lokallashuvi elektrofil reagentlar bilan o'zaro ta'sir-

lashganda *o*- va *n*- holatlarda reaksiya qobiliyatining ortishiga sabab bo'ladi.



$n-q_r$ effektiv zaryadlari

n – tutash sistemadagi elektronlar soni.

q_r – π -elektron zichligi.

Fenolning π -elektron sistemasi benzol sistemasiga qaraganda oson qo'zg'aladi. Shuning uchun yutilish maksimumlari uzun to'liqinli tomonlarga siljiydi (batoxrom siljish).

IQ spektrlarda OH - guruhning xarakterli yutilish chiziqlari erituvchi va tekshirilayotgan modda konsentratsiyasiga bog'liq ravishda 3200–3600 sm^{-1} ga to'g'ri keladi.

Benzol va fenolning geksandagi eritmalarini elektron spektrlardagi xarakterli yutilish maksimumlari

Birikma	Yutilish maksimumi, nm	Intensivligi ϵ
C_6H_6	~200	8000
	~260	~230
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	~210	6200
	~275	~2000

PMR spektrlarda OH guruhlar protonlarining signali $\delta = 9,0 \dots 9,3$ da (DMSO dagi eritma) va $\delta = 4,5 \dots 7,5$ da (CCl_4 dagi eritma) kuzatiladi, δ ning qiymati moddaning konsentratsiyasiga bog'liq.

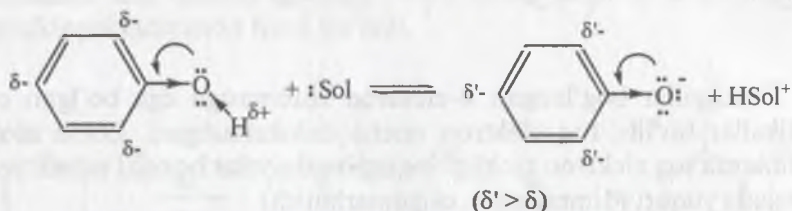
KIMYOVIIY XOSSALARI

Fenollarning kimyoviy xossalari o'rganilganda alkanollar va yenollarning kimyoviy xossalari bilan o'xshash va farqli tomonlarini aniqlash maqsadga muvofiq. Reaksiyalarning bir qismi qutbli OH-guruh orqali boradi. Bu reaksiyalar asosan kislorod atomining saqlanishi bilan boradigan reaksiyalardir. Kislorod atomini benzol halqasidan ajralishi bilan boradigan reaksiyada qiyin boradi, shuning uchun unchalik

o'rganilgan emas. Fenollar uchun ko'proq benzol halqasi bo'yicha elektrofil o'rin olish reaksiyalari xosdir. Bunday reaksiyalar ayniqsa fenolyat-ionlar bilan oson boradi.

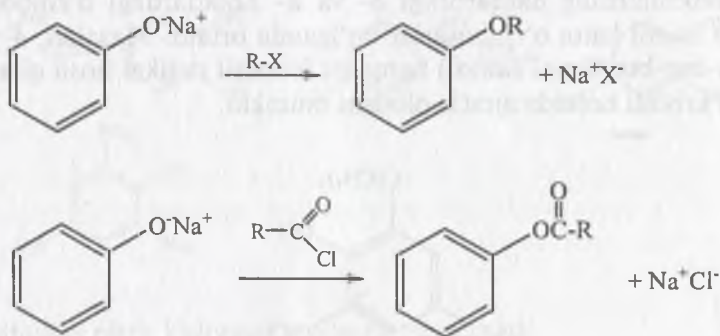
1. Fenollar kuchsiz OH-kislotalardir, lekin alkanollarga nisbatan ancha kuchli kislotalar hisoblanadi. Bu ikkita omil bilan, ya'ni OH-bog'ining kuchli qutblanganligi va fenolyat-ion hosil bo'lishi bilan bog'liq. Fenolyat-iondagi manfiy zaryad sezilarli darajada delokallasadi.

Fenol va uning gomologlari uchun kislotalilik konstantasi (pK_a) 9,9 ÷ 10,4 ga teng. Ishqorlarning suvli eritmalarida fenollar fenolyatlar hosil qiladi. Fenolyat-ionda *o*- va *n*- holatlardagi uglerod atomlaridagi elektron zichligi fenoldagiga qaraganda ancha yuqori.

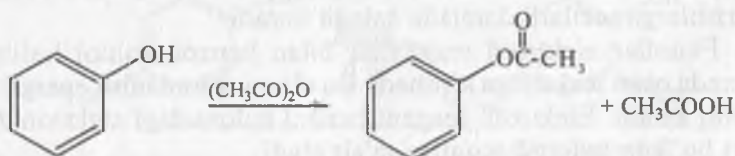


Fenollar o'ziga xos rangli reaksiyaga ega, suvli eritmalarida FeCl_3 bilan qizg'ish binafsha rangga bo'yaladi. Bu rang kuchli kislota yoki etanol qo'shilganda yo'qoladi. Rang Fe^{+3} ishtirokida kompleks fenolyatlar hosil bo'lishiga bog'liq deb taxmin qilinadi.

Fenolyatlar kislorod atomi bo'yicha oson alkillanadi va atsillanadi.

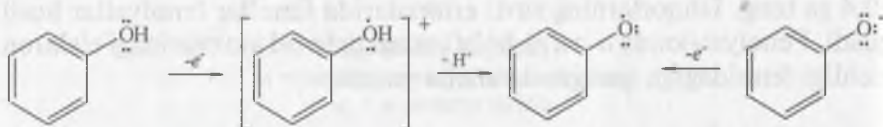


Fenollar karbon kislotalarning angidridlari ta'sirida ham atsillanadi.

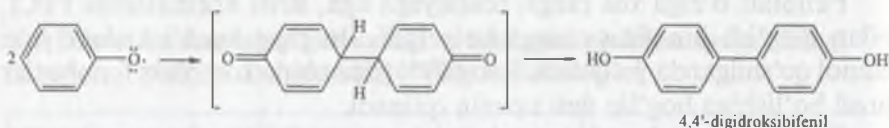


Karbon kislotalar bilan H_2SO_4 ishtirokida atsillash reaksiyalari sekin boradi. Bunga sabab kislorod atomidagi elektron zichligining kamayishidir.

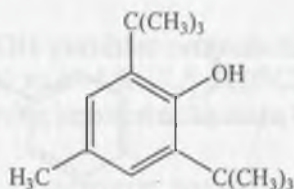
2. Fenollar nisbatan oson oksidlanishi mumkin. Elektron ajratib olinganda kation-radikal hosil bo'ladi, u o'z navbatida erkin fenoksil-radikalga va protonga ajraladi. Fenoksil-radikallar fenolyat-ionlar oksidlanganda oson hosil bo'ladi.



Fenoksillar bog'langan π -elektron sistemasiga ega bo'lgan erkin radikallar bo'lib, toq elektron ancha delokallashtgan. Lekin alohida atomlarda toq elektron zichligi keyingi reaksiyalar borishi uchun yetarli darajada yuqori (dimerlanish, oligomerlanish).



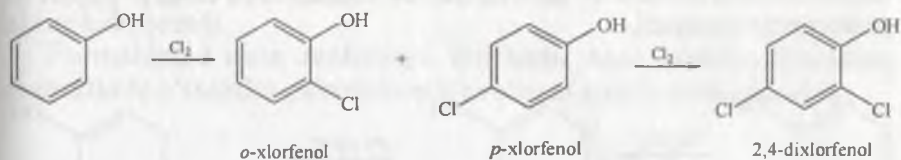
Fenoksillarning barqarorligi *o*- va *n*- holatlardagi o'rinbosarlar, ayniqsa hajmi katta o'rinbosarlar bo'lganda ortadi. Masalan, 4-metil-2,6-bis-*tert*-butilfenol (ionol) barqaror fenoksil radikal hosil qiladi. Bu radikal kristall holatda ajratib olinishi mumkin.



Hajmi katta o'rinbosarlar dimerlanish reaksiyalari va boshqa o'zgarishlarga sezilarli darajada xalaqit beradi

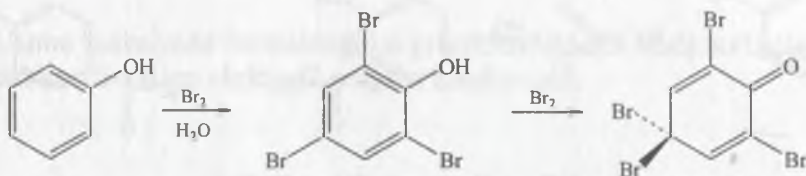
3. Fenollar elektrofil reagentlar bilan benzol, toluol kislotalarga qaraganda oson reaksiyaga kirishadi. Bu ularning ionlanish energiyalariga muvofiq keladi. Elektrofil reagent benzol halqasidagi elektron zichligi yuqori bo'lgan uglerod atomiga ta'sir etadi.

Galogenlash reaksiyalari katalizatsiz oson boradi.

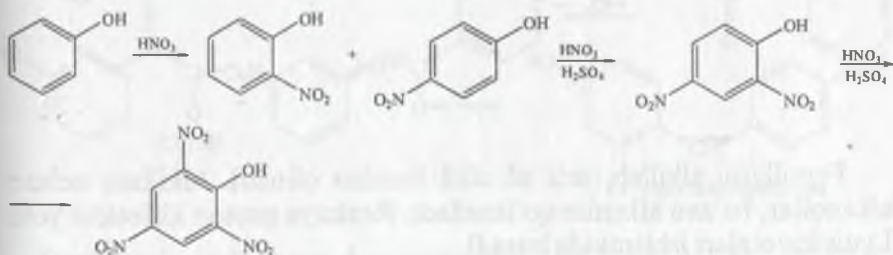


Xlorlashning oxirgi mahsuloti pentaxlorfenol bo'lishi mumkin.

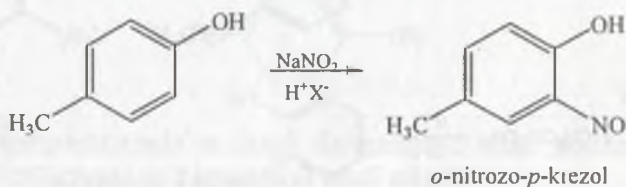
Ayniqsa bromlash reaksiyasi oson boradi. Suyultirilgan suvli eritmalarida darhol 2,4,6-tribromfenol hosil bo'ladi. Fenolyat - ion faol bromlanadi deb taxmin qilinadi. Mo'l brom ta'sirida 2,4,4,6-tetrabromsiklogeksadiyenon hosil bo'ladi.



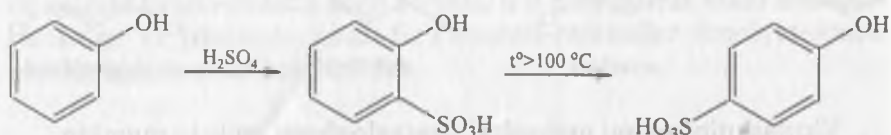
Fenollar nitrolanganda nitrofenollar hosil bo'ladi. Reaksiyaning oxirgi mahsuloti trinitrofenol hisoblanadi.



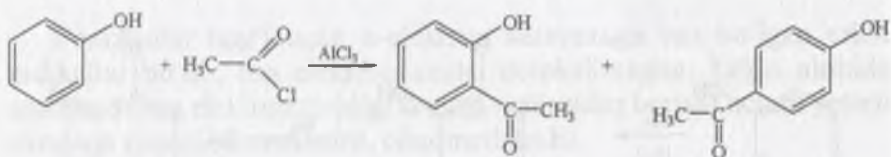
Fenollar nitrit kislota ta'sirida nitrozolanadi.



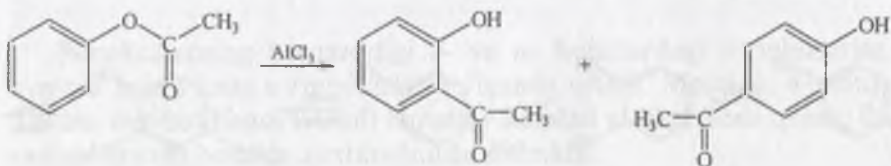
Fenollar sulfolansa fenolsulfokislotalar hosil bo'ladi. *o*- va *p*-izomerlarning nisbati t° ga bog'liq. *o*- izomer 100°C dan yuqori t° *p*-izomerga aylanadi.



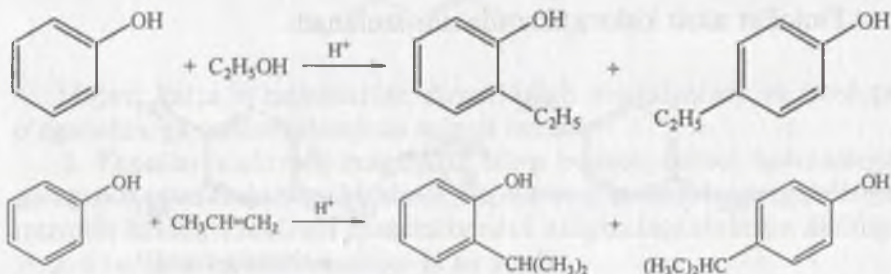
Fenollar atsilxloridlar va angidridlar bilan Lyuis kislotalari ishtirokida oson atsillanadi.



Atsilfenollar fenollarning murakkab efirlarini AlCl_3 ishtirokida qayta gruppalanishi natijasida ham hosil bo'ladi (Fris qayta gruppalanishi).

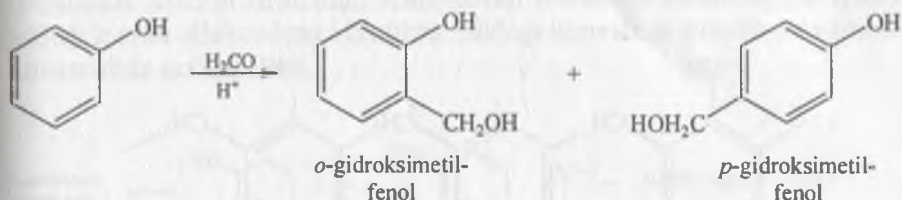


Fenollarni alkillab turli xil alkil fenollar olinadi. Alkillash uchun alkanollar, ba'zan alkenlar qo'llaniladi. Reaksiya proton kislotalar yoki Lyuis kislotalari ishtirokida boradi.



Fenollar elektrofil reaksiyalarda aldegidlar va ketonlar kabi kuchsiz elektrofillar bilan reaksiyaga kirishadi. Reaksiya kislotalar yoki asoslar ishtirokida boradi.

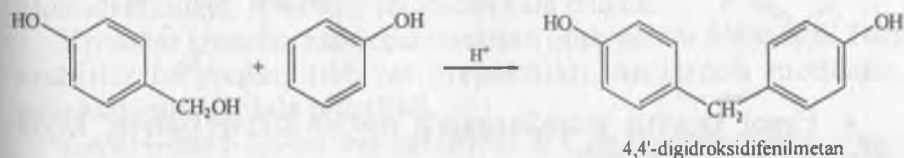
Formaldegid oson reaksiyaga kirishadi. Agar reaksiya yumshoq sharoitlarda o'tkazilsa gidroksimetilfenollarni ajratib olish mumkin.



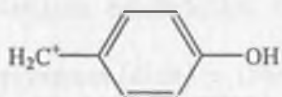
Ushbu reaksiyada formaldegidni protonlanishidan hosil bo'ladigan gidroksimetil-kation elektrofil reagent hisoblanadi.



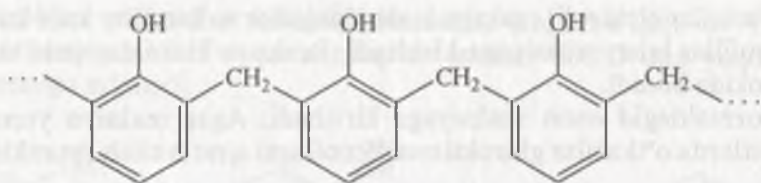
Gidroksimetilfenollar kislotalar ishtirokida alkillovchi reagent sifatida reaksiyaga kirishishi mumkin.



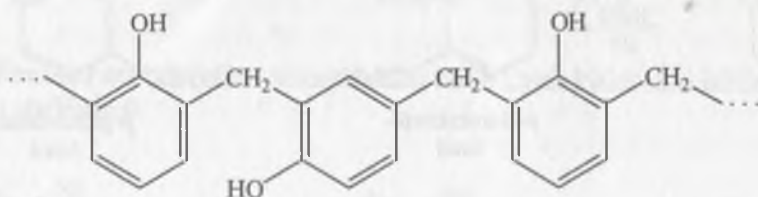
Reaksiyada oraliq zarracha *n*-gidroksifenilmetil-kation hisoblanadi. Bu zarracha gidroksifenil guruhning elektronodonor ta'siri natijasida barqarorlashadi.



Yuqori temperaturada va fenol formaldegid bilan polikondensatsiyalanib fenolformaldegid smolasini hosil qiladi.



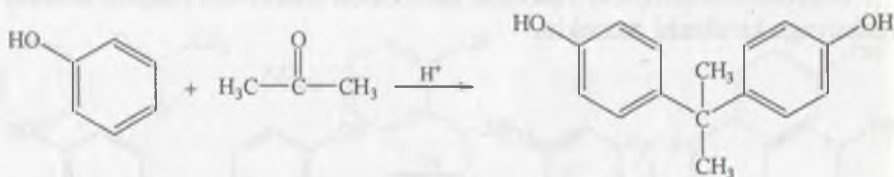
muntazam (regulyar)zanjir



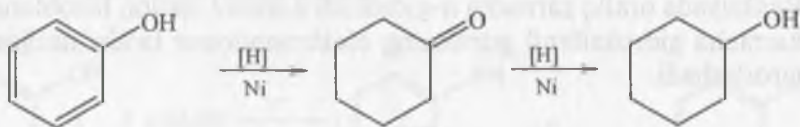
nomuntazam (noregulyar)zanjir

Zanjirlar orasida metilen ko'pirikchalari hosil bo'lishi bilan reaksiya davom etishi mumkin. Bunda to'rsimon polimer hosil bo'ladi.

Fenol ketonlar bilan reaksiyaga kirishganda difenilmetan hosilalari chiqadi.



4. Fenol katalitik gidridlanganda dastlab siklogeksanon, keyin siklogeksanol hosil bo'ladi.



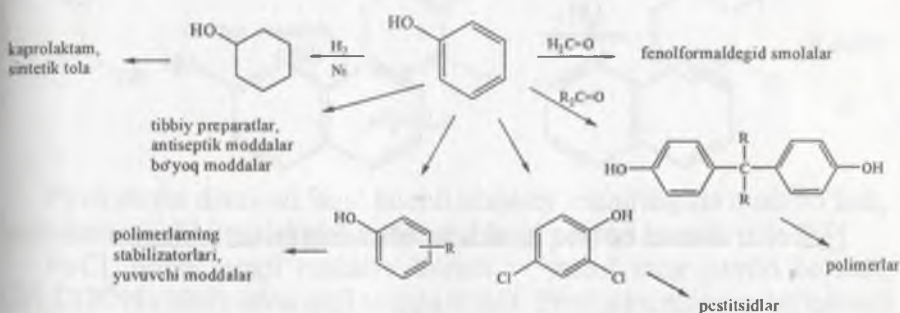
MUHIM VAKILLARI

Fenol — rangsiz kristall modda, havo kislorodi ta'sirida oksidlanib qizg'ish rangga kiradi. 43°C da suyuqlanadi, 181,8°C da qaynaydi.

Fenol sovuq suvda kam eriydi, 60°C da to'la erib ketadi. Fenol zaharli, terini kuydiradi.

Fenol ko'p miqdorda ishlab chiqariladigan organik moddalardan biri. 90 % fenol sintetik yo'l bilan, qolgan 10 % i toshko'mir smolasidan olinadi. Sintetik fenolning taxminan 50 % i kumol metodi bilan olinadi.

Fenolning asosiy qismi fenolformaldegid smolasi olish uchun ishlatiladi. Ushbu smoladan fenoplastlar olinadi. Fenolning bir qismi siklogeksanol olish uchun ishlatiladi. Siklogeksanol esa sintetik tola ishlab chiqarishda qo'llaniladi.



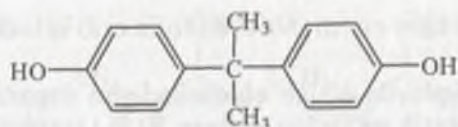
Fenolning ishlatilishi

Krezollar toshko'mir, qo'ng'ir ko'mir, torf va yonuvchi slanetsni quruq haydab olinadi. Krezollarni ajratmasdan yoki alohida ajratib ishlatish mumkin. Krezollar toluoldan ham olinadi.

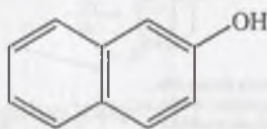
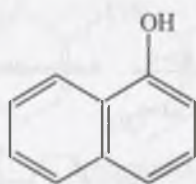
Krezollar krezolformaldegid smolalari olish uchun ishlatiladi. Toza krezollar bo'yoqlar, tibbiyot preparatlari, antiseptik moddalar, antioksidantlar olishda ishlatiladi.

Ionol (4-metil-2,6-bis-*tret*-butilfenol) 70°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda. Sanoatda *n*-krezolni 2-metilpropen yoki *tret*-butil spirti bilan kislotalar ishtirokida alkillab olinadi. Ionol polime materillarni, atir-upa mahsulotlari va boshqa mahsulotlarni stabillash uchun antioksidant sifatida ishlatiladi. Ionolning antioksidant xususiyati shundan iboratki, ionol faol erkin radikallar bilan ta'sirlashib barqaror fenoksil radikal hosil qiladi. Natijada erkinradikal oksidlanish jarayoni to'xtaydi.

4,4'-Digidroksidifenilpropan (dian) – 156-157°C da suyuqlanadigan kristall modda. Fenol va atsetondan olinadi. Dian har xil sintetik smolalar, masalan, epoksid, fenolformaldegid, polikarbonat smolalar olishda monomer sifatida va antioksidantlar va gerbitsidlar olish uchun xom-ashyo sifatida ishlatiladi.



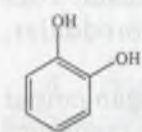
Naftollar. Ikki xil naftol mavjud. Birinchisi- α -naftol 96°C da suyuqlanadigan kristall modda, β -izomeri esa 123°C da suyuqlanadigan kristall modda. Naftollar naftalinsulfokislotalarni quruq ishqor bilan suyuqlantirilib olinadi. Kumol metodi bilan ham olinishi mumkin.



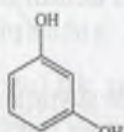
Naftollar asosan bo'yoq moddalar olish uchun ishlatiladi.

22.1. IKKI VA UCH ATOMLI FENOLLAR

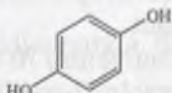
Molekulasida ikki yoki uchta gidroksil guruh saqllovchi fenollar arendiollar yoki arentriollar deb ataladi. Arendiollar va arentriollar odatdagi qoidalar bo'yicha nomlanadi. Eng sodda vakillari uchun tarixiy nomlanish saqlanib qolgan. Masalan:



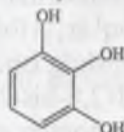
pirokatexin
(1,2-digidroksi-
benzol)



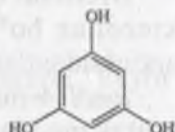
rezorsin
(1,3-digidroksi-
benzol)



gidroksinon
(1,4-digidroksi-
benzol)



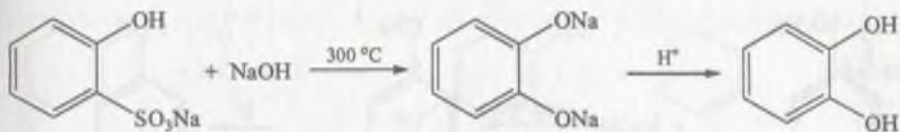
pirogallol
(1,2,3-trigidroksi-
benzol)



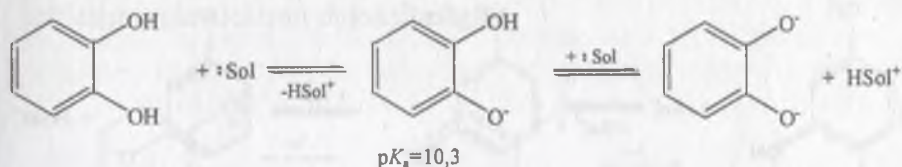
floroglutsin
(1,3,5-trigidroksi-
benzol)

Pirokatexin birinchi marta ayrim tabiiy smolalarni piroliz qilib olingan. Pirokatexin sintetik yo'l bilan *o*-xlorfenoldan yoki *o*-fenolsulfon kilotasini ishqor bilan 300°C da qizdirib olish mumkin.

Sanoatda fenolni H_2O_2 yoki RCOOH bilan kislotalar yoki og'ir metall tuzlari ishtirokida to'g'ridan to'g'ri gidroksillash reaksiyasi qo'llaniladi. Bunda pirokatexin va gidroksinon aralashmasi hosil bo'ladi.



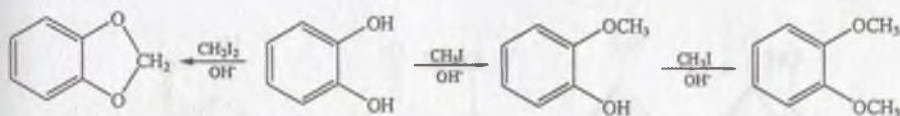
Pirokatexin suvda yaxshi eriydi, 104°C da suyuqlanadigan kristallar hosil qiladi. Pirokatexin fenol kabi kuchsiz OH-kislota hisoblanadi, ikkita ionlanish konstantasiga ega.



Pirokatexin dianioni faqat kuchli ishqoriy muhitdagina hosil bo'ladi, ionlanishga ichki molekulyar vodorod bog' xalaqit beradi.

FeCl_3 bilan rangli reaksiya boradi — yashil rang paydo bo'ladi, CH_3COONa ishtirokida qizil rangga o'tadi. Pirokatexinning qo'rg'oshinli tuzi suvda erimaydi va oq tusli cho'kma hosil qiladi.

Pirokatexin oson alkallanadi va oddiy efirlar, jumladan siklik efirlar hosil qiladi.

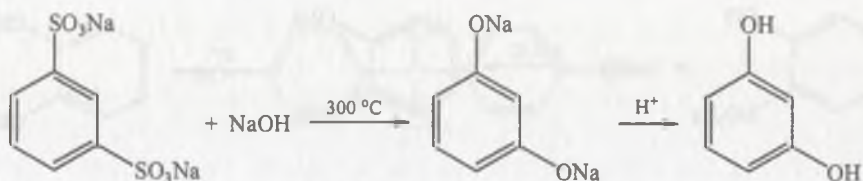


Pirokatexin fenolga qaraganda oson oksidlanadi, oksidlanish mahsulotlaridan biri *o*-xinondir. Pirokatexinning ishqoriy eritmalari yanada oson oksidlanadi.

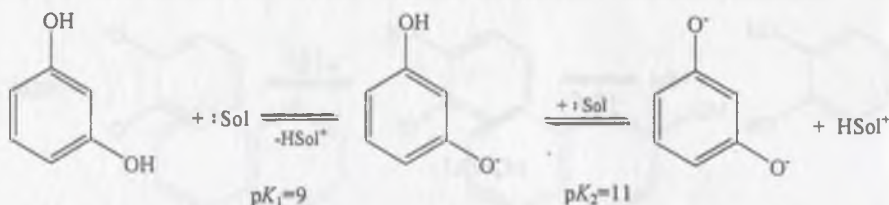
Benzol halqasida elektrofil o'rin olish reaksiyalari oson boradi.

Pirokatexin turli xil reaksiyalarda ishlatiladi, fotografiyada kuchli qaytaruvchi sifatida, Ti, Mo, W, Fe, Ge kabi metallarni kolorimetrik aniqlash uchun analitik reagent sifatida ishlatiladi.

Rezorsin — rangsiz kristall modda bo'lib, suvda yaxshi eriydi, sublimatlanadi, $110,8^{\circ}\text{C}$ da suyuqlanadi. Rezorsin *m*-benzoldisulfon kislotadan olinadi.



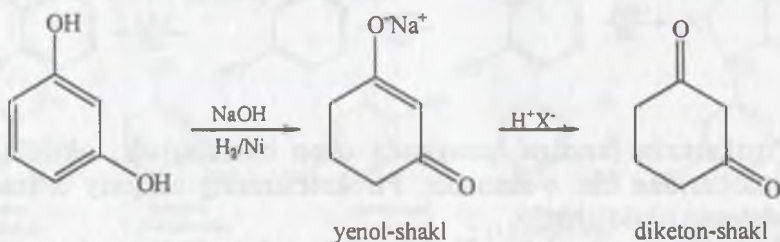
Rezorsin ham kuchsiz ikki asosli OH-kislota hisoblanadi.



FeCl_3 bilan ta'sirlashganda to'q-binafsha rang hosil bo'ladi, kuchsiz ishqoriy muhitda (natriy atsetat qo'shilganda) rang yo'qoladi.

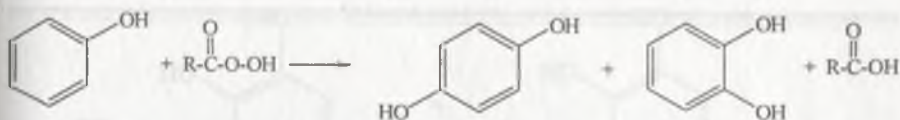
Rezorsin juda oson alkillaadi, atsillanadi, nitrolanadi. Reaksiya mahsulotlari bo'yoq moddalar, antiseptik moddalar, antioksidantlar, portlovchi moddalar olishda ishlatiladi.

Ishqoriy muhitda katalitik gidridlanganda siklogeksadion-1,3 hosil bo'ladi.



Gidroxinon rangsiz kristall modda bo'lib, $169-171^\circ\text{C}$ da suyuqlanadi, sublimatlanadi, suvda eriydi. Birinchi marta F.Veler 1844-yilda *p*-xinonni qaytarib olgan. *p*-xinon har xil organik moddalarni oksidlanishi natijasida hosil bo'ladi.

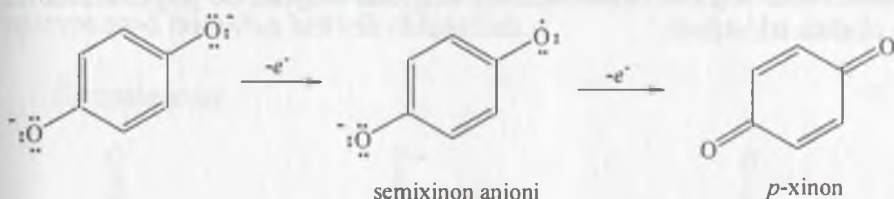
Gidroxinon *p*-xlorofenol yoki *p*-benzoldisulfonkislota $280-320^\circ\text{C}$ da ishqor bilan qizdirib olinadi. Bundan tashqari to'g'ridan to'g'ri gidroksillash usuli ham qo'llaniladi.



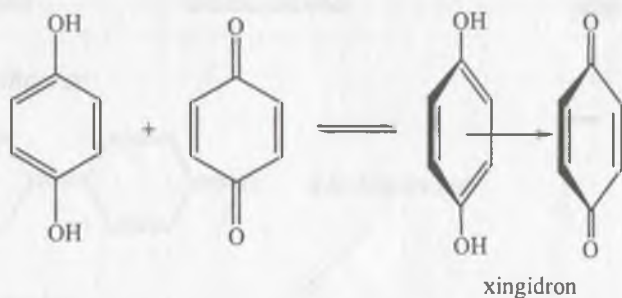
Gidroxinon ham kuchsiz ikki asosli kislota hisoblanadi.

Ishqoriy oson alkillanib oddiy efirlar hosil qiladi.

Monoanion, ayniqsa dianion juda oson oksidlanadi. Oksidlash reaksiyasining oraliq mahsuloti stabil anion-radikal bo'lib, unda juftlashmagan elektron delokallasgan.



Gidroxinon FeCl_3 suvli eritmasida ham oson oksidlanadi, qoramtir-binafsha tusli yaltiroq kristallar tushadi. Bu kristallar elektronodonor gidroxinon va elektronoakseptor xinondan tashkil topgan zaryad ko'chirish kompleksidan iborat.



Gidroxinon antioksidant, polimerlanish reaksiyalarining ingibitori va bo'yoq moddalar ishlab chiqarishda xomashyo sifatida ishlatiladi.

Pirogallol rangsiz kristall modda bo'lib, 133–135°C da suyuqlanadi, quruq haydaladi, suvda yaxshi eriydi.

Pirogallol birinchi marta 1786-yilda K. Sheele tomonidan o'simlik moddalari — taninlar tarkibiga kiradigan gall kislotasini dekarboksillab olingan.



Piragollol ishqoriy muhitda favqulodda oson oksidlanadi. Uning eritmaları havo kislorodini intensiv yutadi. Pirogallolning ushbu xossasi gaz aralashmalari analizida foydalaniladi.

Pirogallol samarador qaytaruvchi sifatida va gaz aralashmalaridagi kislorodni bog'lash uchun, analitik kimyoda va ayrim bo'yoq moddalarini olishda ishlatiladi.

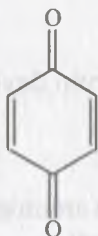


23-BOB. XINONLAR

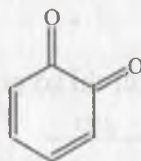
Xinonlar deb halqada ikkita qo'shbog' va ikkita karbonil guruh tutuvchi siklik birikmalarga aytiladi.

Xinonlar molekuladagi halqalar soniga va karbonil guruhlarining joylashuviga qarab sinflanadi. Ularning nomlari tegishli aromatik uglevodorod nomidan keltirib chiqariladi.

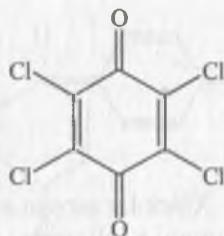
Benzoxinonlar



1,4-benzoxinon
p-benzoxinon

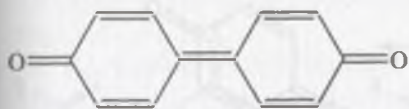


1,2-benzoxinon
o-benzoxinon



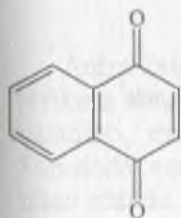
tetraxlor-1,4-benzoxinon
xloranil

Difenoxinonlar

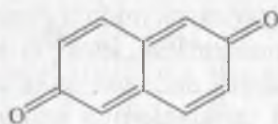


4,4'-difenoxinon

Naftoxinonlar

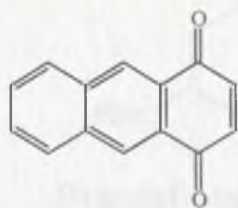


1,4-naftoxinon
 α -naftoxinon

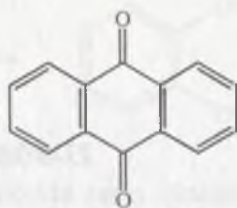


2,6-naftoxinon

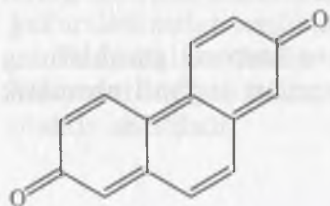
Antraxinonlar va fenantrenxinonlar



1,4-antraxinon



9,10-antraxinon



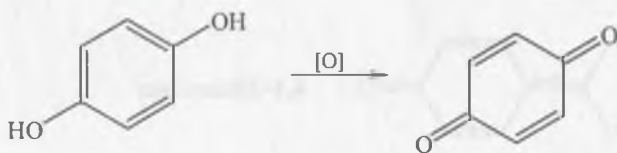
2,7-fenantrenxinon



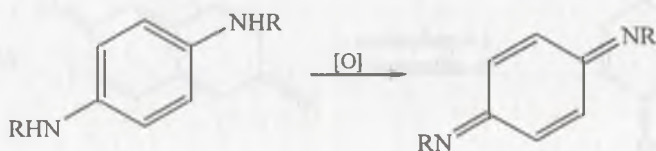
guruhi ko'pincha *xinoid* guruhi deyiladi.

Xinonlar asosan arenlarni, hamda arenlarning gidroksil va aminoguruh tutuvchi hosilalarini oksidlash reaksiyalari yordamida olinadi.

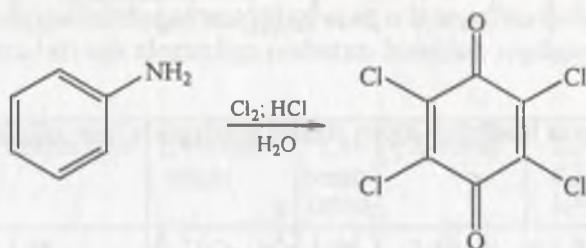
1. Benzoxinonlar. Benzoxinonlar odatda ikki asosli fenollarni va ularning hosilalarini oksidlab olinadi. Oksidlovchi sifatida xromli aralashma, FeCl_3 , Ag_2O va boshqa reagentlar qo'llanilishi mumkin.



p-fenilendiamin hosilalari oksidlanganda benzoxinonning hosilalari – xinoniminlar hosil bo'lishi mumkin.

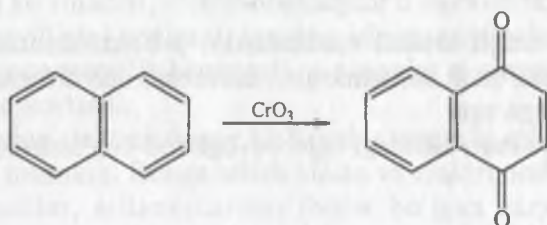


Anilin faol xlorlanganda tetraxlor-1,4-benzoxinon (xloranil) hosil bo'ladi.



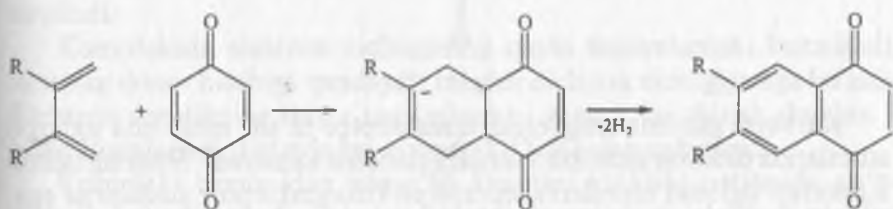
Pirokatexin xlorlanganda tetraxlor-1,2-xloranil (o-xloranil) hosil bo'ladi.

Naftalin xrom angidridining muz sirka kislotasidagi eritmasi bilan oksidlansa 1,4-naftoxinon hosil bo'ladi.

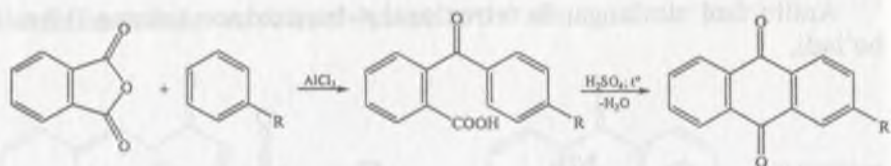


1,4-naftoxinon naftalinni bug' fazasida oksidlab ftal angidridi olishda qo'shimcha mahsulot sifatida hosil bo'ladi.

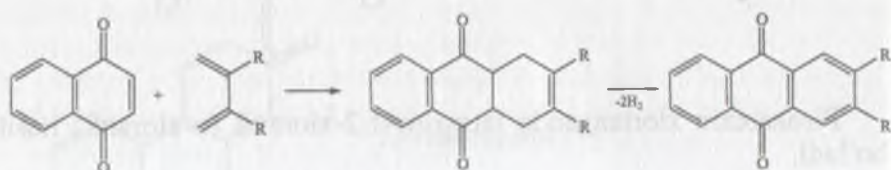
1,4-naftoxinon olish uchun diyen sintezidan foydalanish mumkin.



Antraxinonlar ichida 9,10-antraxinon muhim ahamiyatga ega. Ushbu birikma shunchaki antraxinon ham deyiladi. Antraxinon antratsenni oksidlab, masalan, xrom angidridi bilan oksidlab olinishi mumkin. Sanoatda antraxinon benzol yoki uning gomologlarini ftal angidridi bilan atsillab, hosil bo'lgan o-benzofenonkarbon kislotani sikllab olinadi.



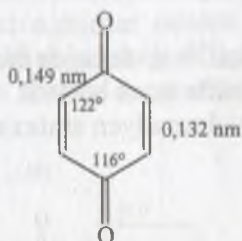
Antraxinon hosilari diyen sintezi yordamida ham olinishi mumkin.



FIZIK XOSSALARI

Xinonlar rangli kristall moddalardir: *p*-benzoxinonlar sariq tusli, *o*-benzoxinonlar qizil; naftoxinonlar, antraxinonlar va fenantrenxinonlar och-sariq rangga ega.

Olti a'zoli xinon siklidagi uglerod-uglerod bog'larining uzunligi bir xil emas.



Karbonil guruhlarining elektronoakseptor ta'siri natijasida uglerod atomlarida elektron zichliklari sezilarli darajada kamayadi. Shuning uchun xinondagi uglerod atomlari sistemasi elektronoakseptor xossalarga ega.

Xinonlarning elektronoakseptor xossalari ularning elektronga moyilligi va qaytarilish potentsiallari (oksidlanish-qaytarilish yoki redoks-potentsiallar) bilan xarakterlanadi. Elektronga moyillik har xil metodlar, masalan, elektron ko'chirish komplekslarining yutilishning elektron spektrlarini o'rganish yo'li bilan, qaytarilish potentsiallari polyarografik yoki voltamperometrik metodlar bilan o'rganiladi. Xinonlar barqaror qaytar *xinon-gidroxinon* redoks-sistemalarini hosil qiladi.

Quyidagi jadvalda ayrim xinonlarning elektronga moyillik qiymatlari va qaytarilish potentsiallari (standart elektrod-kalomel elektrodga nisbatan) qiymatlari keltirilgan.

Xloranilning elektronga moyilligi aniq o'lgan, qolgan birikmalarning qiymatlari esa xloranilga nisbatan hisoblab topilgan.

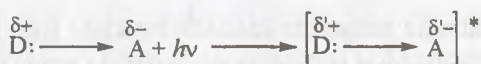
	Antraxinon	1,4-nafto-xinon	1,4-benzo-xinon	Xloranil	2,3-dixlor-4,5-ditsiano-1,4-benzoxinon
Elektronga moyillik, eV	1,55	1,75	1,85	2,45	3,0
$E_{\text{qayt}}, \text{ V}$	-0,94	-0,7	-0,51	+0,01	+0,51

Jadvaldan ko'rinadiki, elektronoakseptor o'rinbosarlar xinonlarning elektronga moyilligini orttiradi, kondensirlangan halqalar qancha ko'p bo'lsa elektronga moyillik kamayadi. *o*-xinonlar *n*-xinonlarga nisbatan kuchliroq akseptorlardir.

Xinonlarning elektrondonor birikmalar tutuvchi eritmalarida rang hosil bo'lishi mumkin. Bunga sabab xinon va elektronodonor birikma, masalan, fenollar, arilaminlardan iborat bo'lgan zaryad ko'chirish kompleksining (donor-akseptor kompleks, π -kompleks) hosil bo'lishidir. Kompleksning hosil bo'lishi elektron spektrlardagi yutilish maksimumlarini ko'rinadigan sohaga surilishi bilan bog'liq. Kompleksning qo'zg'algan holatga o'tishi boshlang'ich moddalarga nisbatan osonroq bo'ladi. Shuning uchun yangi yutilish maksimumi spektrning ko'rinadigan sohasida paydo bo'ladi va *zaryad ko'chirish maksimumi* deyiladi.

Kompleksda elektron zichligining qayta taqsimlanishi kuzatiladi, akseptor donor hisobiga qandaydir miqdor elektron zichligiga ega bo'ladi. Elektron zichlikning qayta taqsimlanishi zaryad ko'chirish darajasi δ bilan ifodalanadi. Odatda bu qiymat 0,02-0,1 dan oshmaydi.

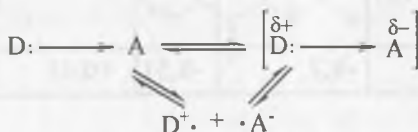
Kompleks tomonidan yorug'lik kvantini yutilishi natijasida qo'zg'algan holatda o'tadi. Bunday holatda kompleksda elektron zichligi boshqacha taqsimlanadi, odatda elektronni donordan akseptorga to'la ko'chishiga va ion-radikallar jufti hosil bo'lishiga to'g'ri keladi.



Agar eritmada xinonning va donorning miqdori ko'p bo'lsa rangli komplekslar kristallanadi.

Kompleks hosil bo'lish konstantasi va kompleksning xossalari (zaryad ko'chirish darajasi, zaryad ko'chirish energiyasi) komponentlarning, asosan akseptorning elektronga moyilligi va donorning ionlanish energiyasiga bog'liq.

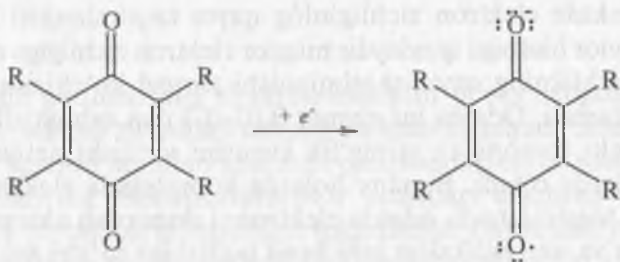
Ionlanish energiyasi va elektronga moyillik qiymatlari orasidagi farq qanchalik kichik bo'lsa elektronning ko'chishi shunchalik oson bo'ladi va zaryad ko'chirish darajasi ortadi. Xinon bitta elektronli qaytarilishi va donor bitta elektronli oksidlanishi mumkin:



Juda kuchli donor va akseptorlardan zaryad ko'chirish kompleksining yoki ion-radikal juftining hosil bo'lishi sezilarli darajada erituvchi tabiati, solvatlanish effektlari bilan belgilanadi. Kuchsiz qutblangan erituvchilarda zaryad ko'chirish komplekslar, kuchli qutblanganlarida esa ion-radikallar oson hosil bo'ladi.

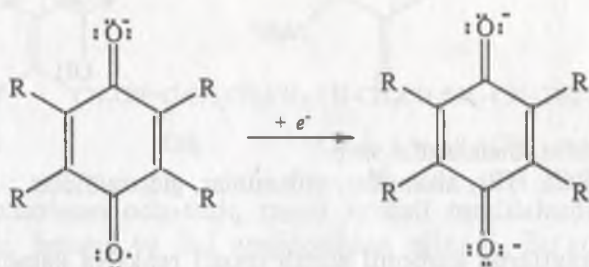
KIMYOVIIY XOSSALARI

1. Xinonlarning qaytarilishi va semixinonlarning hosil bo'lishi. Xinonlarga elektron birikishi natijasida anion-radikal – semixinon anioni hosil bo'ladi.

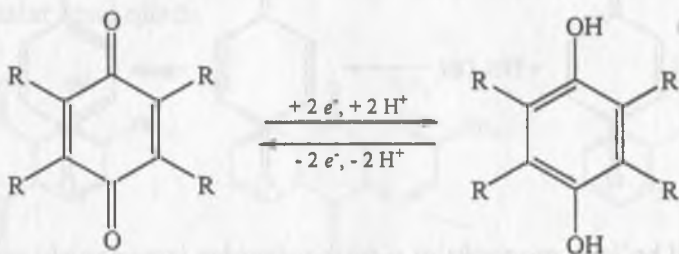


Elektron elektroliz natijasida katodda birikishi yoki kuchli noorganik yoki organik qaytaruvchilar (elektronodonorlar) ta'sirida birikishi mumkin.

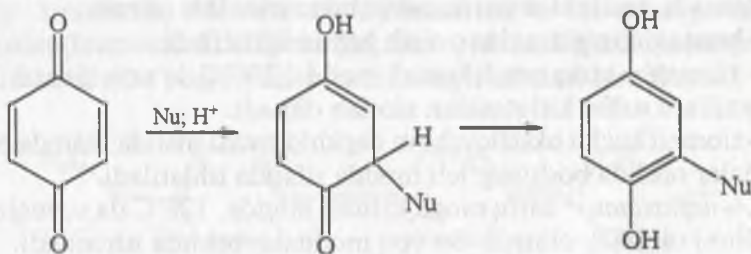
Semixinon anioni manfiy zaryad va toq elektron delokallashgan. Semixinon anioni yana bitta elektronni biriktirib gidroxinon dianioniga aylanishi mumkin:

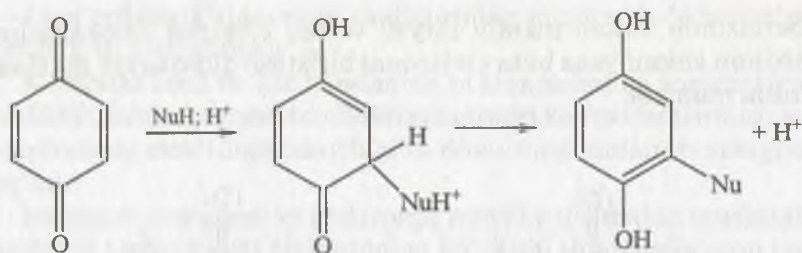


Xinonlar va gidroxinonlar qaytar redoks-sistemalar hosil qiladi, semixinon anionlar oraliq moddalardir.



2. Xinonlarning nukleofil reagentlar bilan o'zaro ta'siri. Xinonlar har xil nukleofillarni biriktirishi mumkin. Proton kataliz reaksiyaga ijobiy ta'sir etadi.

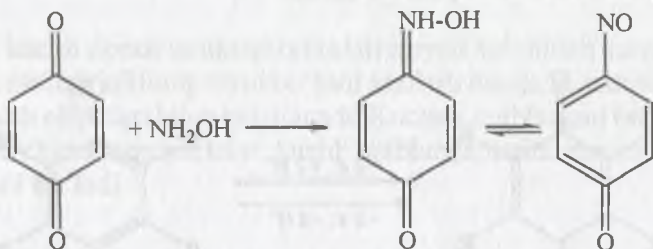




Nu = piridin, dialkilsulfid va b.

NuH = HCl, HBr, alkanollar, arilaminlar, gidrosulfidlar.

Ayrim holatlarda karbonil guruh orqali reaksiya ketadi. Masalan, benzoxinonlar gidroksilamin bilan reaksiyaga kirishib monooksimlarga aylanadi.



Hosil bo'lgan monooksim *p*-nitrozofenolga izmerlanishi mumkin.

Xinonlar aktiv diyenofillar bo'lganligi uchun ko'pincha polisiklik birikmalar olish uchun ishlatiladi.

MUHIM VAKILLARI

p-benzoxinon — sariq tusli, o'ziga xos hidli kristall modda, 116°C da suyuqlanadi, anilinni xrom angidrid bilan oksidlab olinadi.

p-benzoxinon gidroxinon olish uchun ishlatiladi.

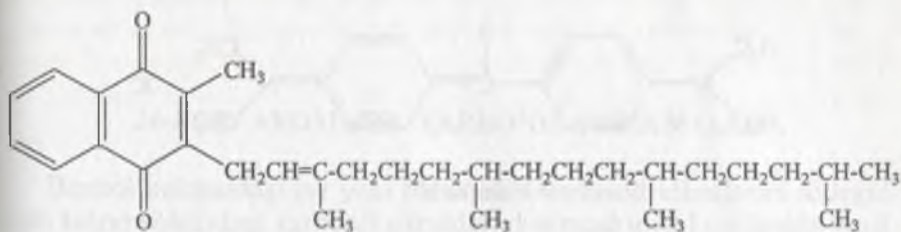
p-xloranil — sariq rangli kristall modda, 290°C da suyuqlanadi, fenol yoki anilinni sulfat kislotasidan xlorlab olinadi.

p-xloranil kuchli oksidlovchi va degidridlovchi sifatida, hamda bo'yoq moddalar olishda boshlang'ich modda sifatida ishlatiladi.

1,4-naftoxinon — sariq rangli kristall modda, 128°C da suyuqlanadi, naftalinni oksidlab olinadi. Bo'yoq moddalar olishda ishlatiladi.

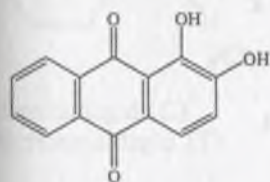
2-metil-1,4-naftoxinonning ayrim hosilalari biologik faollikka ega. Ushbu birikmalar qonni ivishini yaxshilaydi (qon koagulyantlari) va

K vitaminlari deyiladi. Masalan, K vitamini yoki fitoxinon muhim ahamiyatga ega.

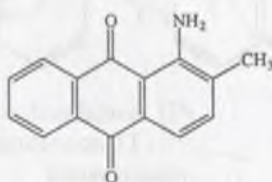


9,10-antraxinon och-sariq rangli kristall moddalardir, 286°C da suyuqlanadi, benzol va ftal angidrididan olinadi. Bo'yoq moddalar olishda ishlatiladi.

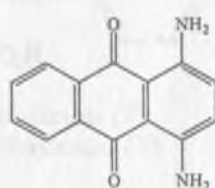
Antraxinon bo'yoqlari antraxinonning elektronodonor o'rinbosarlar tutuvchi hosilalaridir. Masalan, 1,2-digidroksiantraxinon yoki *alizarin* metallarning ionlari bilan rangli kompleks birikmalar hosil qiladi. Alyuminiy tuzlari qizil rangli, temir (III) tuzlari binafsha rangli komplekslar hosil qiladi.



alizarin



dispers zarg'aldoq

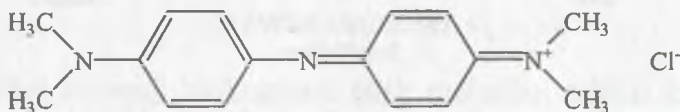


dispers binafsha

Aminoantraxinonlar dispers bo'yoqlar sifatida va yorug'likka chidamli kub bo'yoqlar olish uchun dastlabki modda sifatida ishlatiladi.

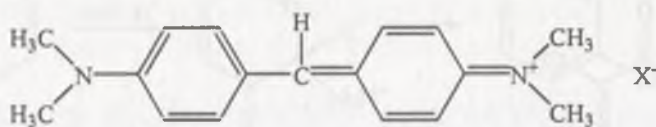
Xinon sistemasi tutuvchi bo'yoqlar. Shartli ravishda xinoid guruhi tutuvchi ko'plab muhim amaliy ahamiyatga ega bo'lgan bo'yoq moddalar mavjud. Bularga xinonimin, difenilmetan, trifenilmetan va bir qator geterosiklik birikmalar (ksantein, akridin, oksazin, tiazin) ni misol qilish mumkin.

Xinonimin bo'yoqlari difenilaminning hosilalari hisoblanadi.



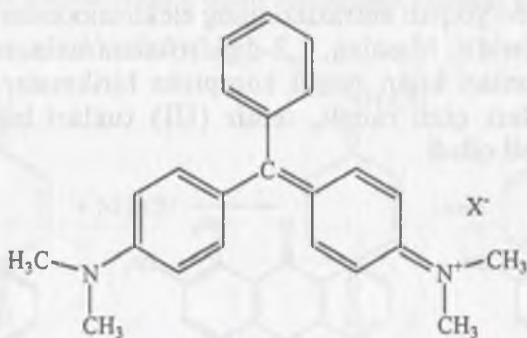
Bindshedler yashili

Difenilmetan kation bo'yoqlari elektronodonor o'rinbosarlar hisobiga stabillangan difenilmetan kationning hosilalaridir.

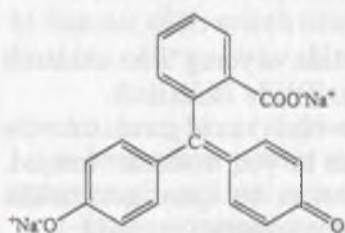


Mixler ko'ki

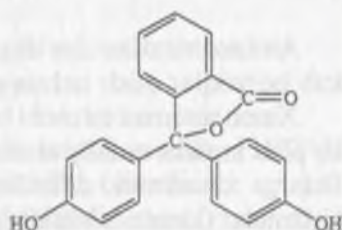
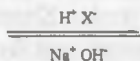
Trifenilmetan bo'yoqlari kationli yoki anionli bo'lishi va molekularida amino- yoki gidroksil guruhlar tutishi mumkin.



malaxit yashili



qizil



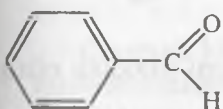
rangsiz

fenolftalein

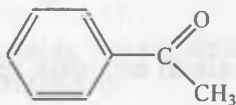
24-BOB. AROMATIK KARBONIL BIRIKMALAR

Benzol halqasidagi bir yoki bir nechta vodorod atomlarini aldegid yoki keton shaklidagi karbonil guruhlariga almashinishi natijasida hosil bo'lgan birikmalarga aromatik karbonil birikmalar deb ataladi. Aromatik karbonil birikmalarga aromatik aldegidlar va ketonlar kiradi. Aromatik ketonlar ikki turli bo'lishi mumkin: 1) alkilaromatik ketonlar va 2) diarilketonlar.

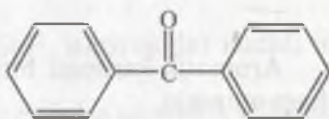
Aromatik karbonil birikmalar odatdagi qoidalar bo'yicha nomlanadi. Ko'pincha trivial nomlash ham qo'llaniladi. Masalan,



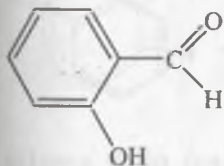
Benzaldegid (C)
Benzoy aldegid (T)



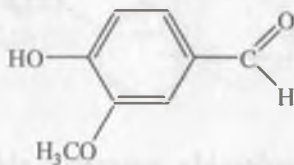
Metilfenilketon (P)
Atsetofenon (T)



Difenilketon (P)
Benz(o)fenon (T)



o-Oksibenzoy aldegid
2-gidroksibenzaldegid
Salitsil aldegidi

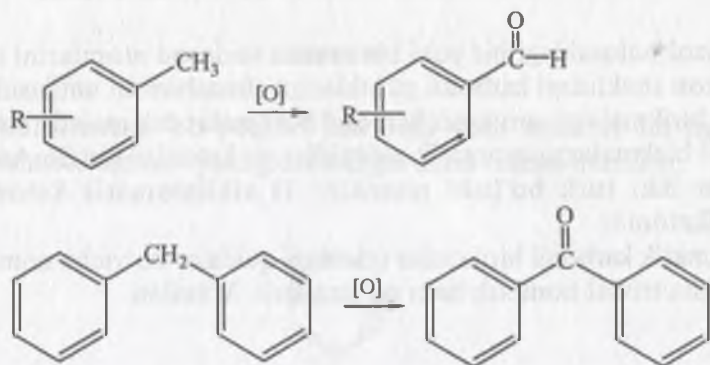


4-gidroksi-3-metoksibenzaldegid
Vanilin

OLINISH USULLARI

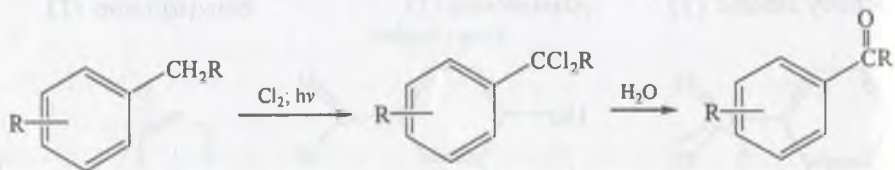
Aromatik karbonil birikmalarni olish metodlari alifatik karbonil birikmalarni olinishiga o'xshash. Bundan tashqari bir qator boshqa usullari ham mavjud.

Alkilarenlar, diarilmetanlar oksidlanganda aromatik karbonil birikmalar hosil bo'ladi. Oksidlovchi sifatida kobalt yoki marganes tuzlari ishtirokida kisloroddan foydalanish mumkin. Reaksiya erituvchisiz yoki muz sirka kislota eritmasida olib boriladi. Diarilketonlar olish uchun oddiy noorganik oksidlovchilar qo'llanilishi mumkin. Quyidagi ayrim muhim metodlari bilan tanishib chiqamiz.



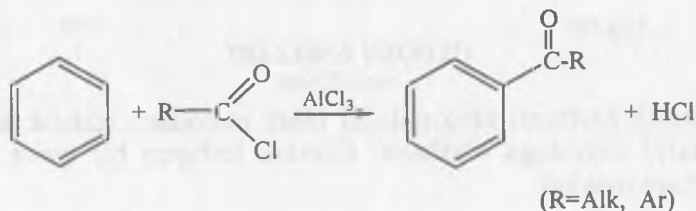
Aromatik karbonil birikmalarni aromatik spirtlarni oksidlab olish ham mumkin.

Alkilarenlar galogenlanganda digalogenalkilarenlar hosil bo'ladi. Ushbu birikmalar gidroliz qilinganda karbonil birikmalarga aylanadi.

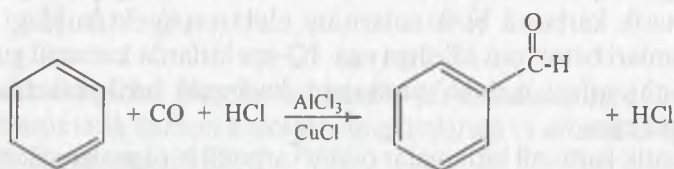
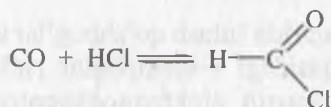


Yuqoridagi usul yordamida aromatik aldegidlarni olish amaliy ahamiyatga ega.

Aromatik uglevodorodlar Lyuis kislotalari ishtirokida atsilkloridlar bilan ta'sirlashib alkilarilketonlarga, yoki diarilketonlarga aylanadi (Fridel-Krafts bo'yicha atsillash).

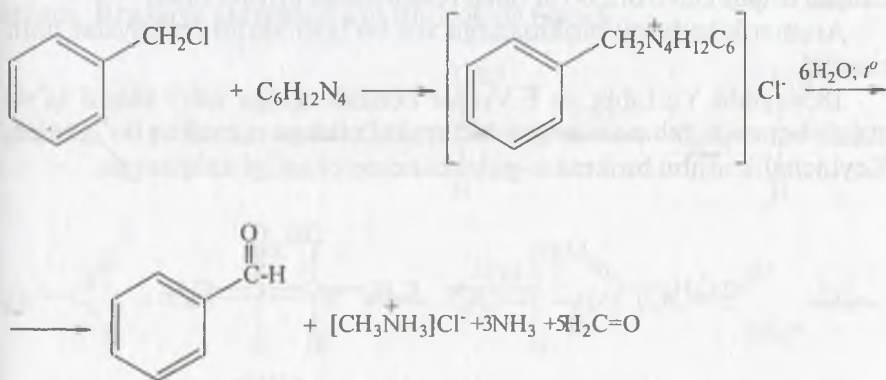


Aromatik aldegidlar olish uchun arenlarni formillash (aldegid guruhi kiritish) reaksiyasi ham qo'llaniladi. Buning uchun chumoli kislotasining xlorangidrididan foydalaniladi. Lekin ushbu birikma juda beqaror bo'lib, tezda CO va HCl ga parchalanadi. Formillash reaksiyasini AlCl_3 va CuCl ishtirokida CO va HCl aralashmasi bilan o'tkazish mumkin (Gatterman-Kox metodi, 1897).



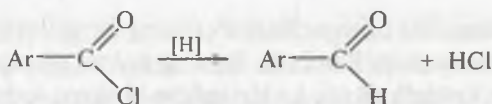
Chumoli kislotasining ftorangidridi (SbF_5 ishtirokida) kuchli formillovchi reagent hisoblanadi.

Galogenmetilarenlarga urotropin ta'sir ettirilsa aromatik aldegidlar hosil bo'ladi (Sommelet reaksiyasi, 1913).



Ushbu reaksiyada dastlab urotropin tuzi hosil bo'ladi, keyin mazkur tuz oksidlanish-qaytarilish bilan parchalanadi. $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$ oksidlovchi, ArCH_2NH_2 qaytaruvchi vazifasini bajaradi.

Aromatik karbon kislotalarning xlorangidridlari vodorod bilan qaytarilganda aromatik aldegidlar hosil bo'ladi.



FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI

Aromatik karbonil birikmalar xushbo'y hidli, rangsiz suyuqliklar yoki kristall moddalardir.

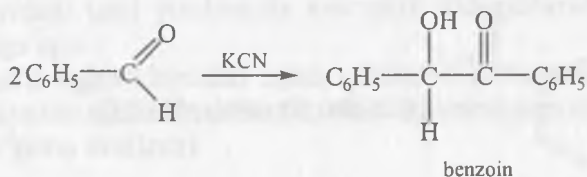
Karbonil birikmalarning molekularida tutash qo'shbo'g'lar sistemasi hosil bo'lganligi uchun benzol halqasidagi π -elektronlar zichligining taqsimlanishi o'zgaradi. Karbonil guruh elektronoakseptor guruh bo'lganligi uchun o - va n - holatlarda elektron zichligi kamayadi.

Aromatik karbonil birikmalarning elektron spektrlaridagi yutilish maksimumlari batoxrom siljishga ega. IQ-spektrlarda karbonil guruhning yutilish chiziqlari α, β -to'yinmagan karbonil birikmalardagi kabi ko'rinishga ega.

Aromatik karbonil birikmalar oddiy karbonil birikmalarga xos bo'lgan reaksiyalarga kirisha oladi. Tutash elektron sistema mavjudligi sababli karbonil guruhdagi uglerod atomida effektiv musbat zaryad kamayganligi uchun aromatik karbonil birikmalarning nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishish qobiliyati kamayadi. Aromatik aldegidlar va diarilketonlarda α -holatda vodorod atomi mavjud emas, shuning uchun yenollanmaydi. Bundan tashqari aromatik karbonil birikmalar benzol halqasi orqali elektrofil o'rin olish reaksiyasiga kirisha oladi.

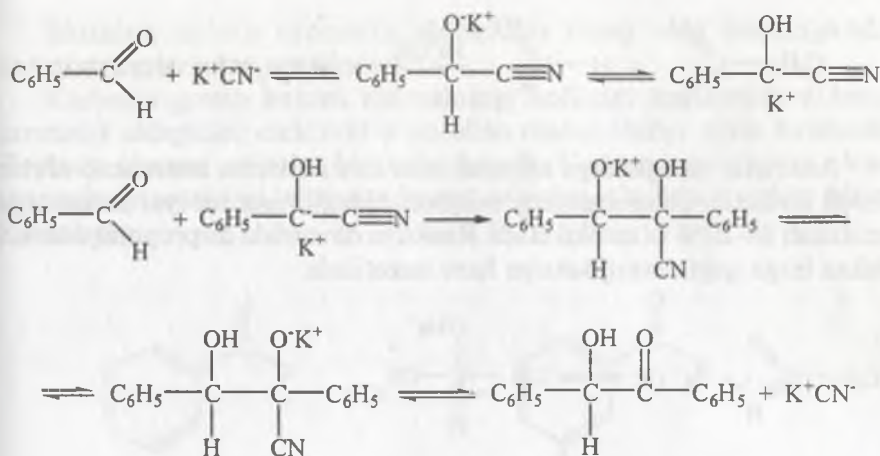
Aromatik karbonil birikmalarga xos bo'lgan ayrim reaksiyalar ham mavjud.

1834-yilda Yu.Libix va F.Vyoler benzaldegidga kaliy sianid ta'sir ettirib benzoin deb nomlangan birikmani olishga muvaffaq bo'lganlar. Keyinchalik ushbu birikma α -gidroksiketon ekanligi aniqlangan.

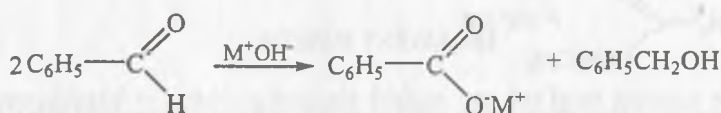


Mazkur reaksiya benzoin kondensatsiyasi deyiladi. Barcha aromatik aldegidlar shunday reaksiyaga kirisha oladi.

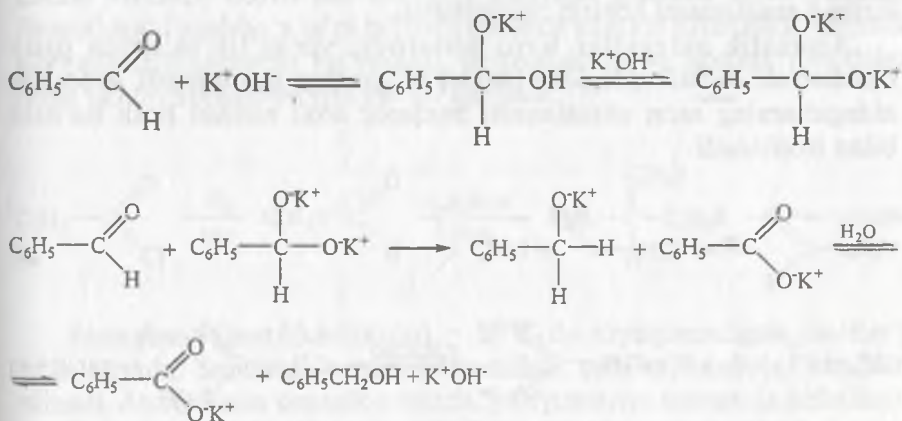
Benzoin kondensatsiyasi karbonil guruhga anion C-nukleofil birikishi reaksiyalariga kiradi. Nukleofil reagent aromatik aldegid molekulasidan sianid-ion ta'sirida hosil bo'lishi aniqlangan.



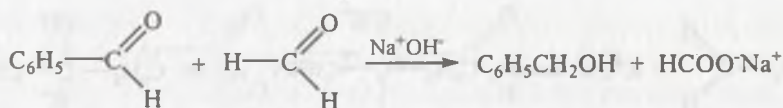
Aromatik aldegidlar ishqoriy va ishqoriy-yer metallarining gidroksidlari ishtirokida aromatik karbon kislotalarning tuzlariga va aromatik spirtlarga aylanadi (S.Kannitsaro, 1853).



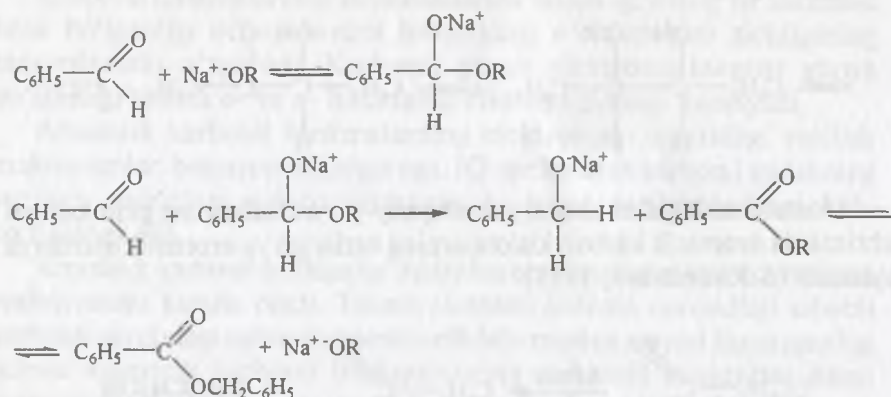
Ushbu reaksiyada bir molekulada aldegid oksidlanib, ikkinchisi qaytariladi. Reaksiya gidroksid-ion ishtirokida boradi.



Yenollanmaydigan alifatik aldegidlar ham Kannitsaro reaksiyasiga kirisha oladi. Formaldegid Kannitsaro reaksiyasida qaytaruvchi vazifasini o'tashi mumkin.

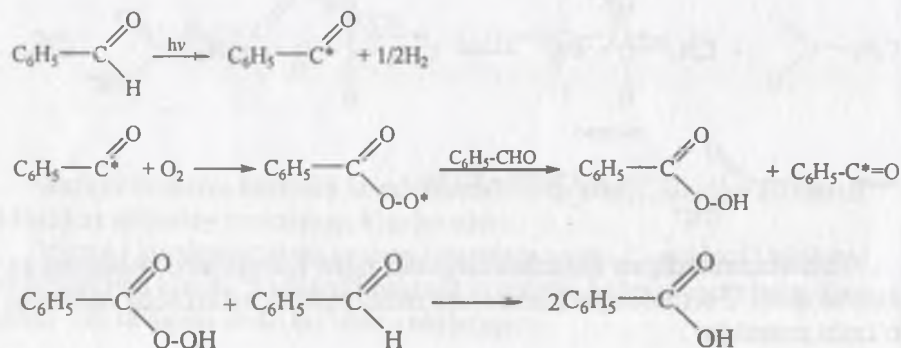


Aromatik aldegidlarga alkogolyatlar ta'sir ettirilsa murakkab efirlar hosil bo'ladi. Alkogolyatning miqdori aldegidning molyar miqdoriga nisbatan 10-20 % ni tashkil etadi. Reaksiya davomida disproporsiyalanish bilan birga qayta eterifikatsiya ham kuzatiladi.



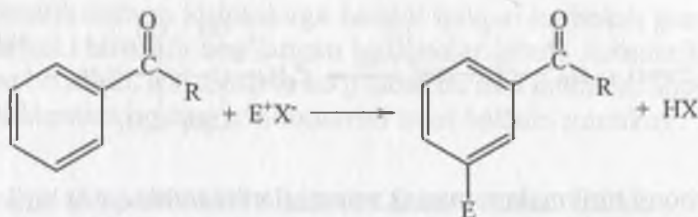
Aldegidlardan murakkab efirlar olish uchun alyuminiy alkogolyatlardan foydalanish mumkinligi 1903-yilda V.Tishenko tomonidan asoslab berilgan. Tishenko reaksiyasiga alifatik aldegidlar ham kirishadi, chunki alyuminiy alkogolyatlari natriy alkogolyatlaridan farqli ravishda aldol birikish reaksiyasini keltirib chiqarmaydi.

Aromatik aldegidlar havo kislorodi, yorug'lik ta'sirida oson oksidlanadi. Alifatik aldegidlar bunday o'zgarishga uchramaydi. Aromatik aldegidlarning oson oksidlanishi barqaror aroil radikal hosil bo'lishi bilan izohlanadi.



Shuning uchun aromatik aldegidlar uzoq vaqt saqlanganda antioksidantlar bilan stabilanadi.

Karbonil guruh benzol halqasining faolligini kamaytirgani bois, aromatik aldegidlar elektrofil o'rin olish reaksiyalariga qiyin kirishadi. Reaksiya asosan *m*-holat bo'yicha ketadi. Karbonil guruhning elektronoakseptor ta'siri nitroguruhning ta'siriga o'xshaydi, lekin biroz kuchsizroq.

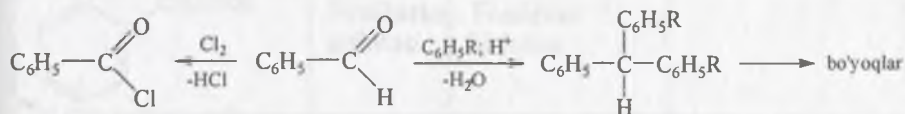


Shuni ham e'tiborga olish kerakki, elektrofil o'rin olish reaksiyasi bilan bir vaqtda aldegid yoki atsil guruh oksidlanishi ham mumkin.

MUHIM VAKILLARI

Benzaldegid — achchiq bodom hidiga ega bo'lgan rangsiz suyuqlik, -26°C da suyuqlanadi, $179,5^\circ\text{C}$ da qaynaydi, suvda kam eriydi.

Benzaldegid erkin holda ayrim efir moylari tarkibida uchraydi. Sanoatda toluolni oksidlab, yoki toluolni benzalxlorid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$) gacha xlorlab, keyin uni kislotali muhitda gidroliz qilib olinadi. Benzaldegid xushbo'y ta'm beruvchi modda sifatida ishlatiladi, organik sintezda trifenilmetan bo'yoqlari, benzoilxlorid va boshqa moddalar olish uchun xomashyo sifatida qo'llaniladi.

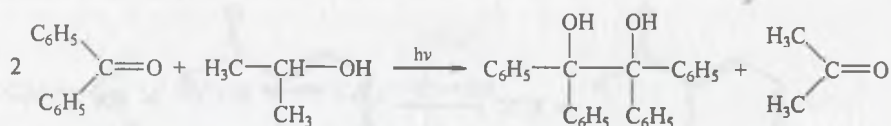


Atsetofenon (metilfenilketon) — 20°C da suyuqlanadigan xushbo'y hidli modda. Sanoatda benzolni atsetillab, yoki etilbenzolni oksidlab olinadi. Atsetofenon organik sintezda, parfyumeriya sanoatida ishlatiladi.

Benzofenon (difenilketon) — 49°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda. Sanoatda difenilmetanni oksidlab olinadi. Benzofenon organik sintezda va *fotosensibilizator* sifatida ishlatiladi. Fotosensibilizator deb, qo'zg'algan holatdagi energiyasini boshqa moddaga berish yo'li bilan

fotokimyoviy reaksiyani keltirib chiqaruvchi moddaga aytiladi. Benzo-
fenzon uzoq muddat mavjud bo'la oladigan ($\sim 10^{-2}$ sekund) qo'zg'algan
triplet holatda bo'la oladi. Bunday holat boshqa moddaga o'tib
fotokimyoviy reaksiya, masalan, sis-trans-izomerlanish, alkenlarni
dimerlanishi kabi reaksiyalarni boshlanishiga sabab bo'ladi.

Bundan tashqari qo'zg'algan benzo-
fenzon molekulasi kimyoviy
reaksiyaga kirishishi mumkin. Masalan,



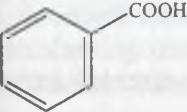
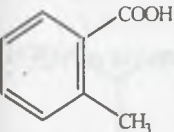
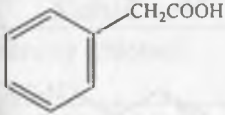
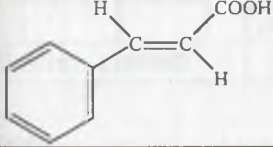
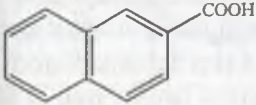
Karbonil birikmalar ammiak va aminlar bilan bir qator birikmalarni
hosil qiladi. Ushbu birikmalarining molekulasida C=N bog'i mavjud,
o'ziga xos kimyoviy xossalarga ega bo'lib, organik sintezda keng
qo'llaniladi.

25-BOB. AROMATIK KARBON KISLOTALAR

Aromatik karbon kislotalarga benzol halqasi karboksil guruh bilan bevosita yoki bilvosita bog'langan birikmalar kiradi. Aromatik karbon kislotalar bir asosli, ikki asosli va ko'p asosli bo'lishi mumkin. Shuningdek, benzol halqasida boshqa o'rinbosarlar ham bo'lishi mumkin.

25.1. AROMATIK MONOKARBON KISLOTALAR

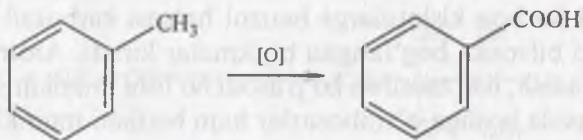
Aromatik monokarbon kislotalarning nomi kislotaning tuzilishiga bog'liq. Aksariyat aromatik kislotalar trivial nomlarini saqlab qolgan.

Formula	Nomlash		
	Trivial	Kislota nomi bilan	Karbon kislota nomi bilan
	Benzoy kislotasi		Benzol karbon kislotasi
	<i>o</i> -Toluil kislotasi		<i>o</i> -toluol karbon kislotasi
	Fenilsirka kislotasi	Feniletan kislotasi	
	Dolchin kislotasi	<i>trans</i> -3-fenil-propen kislotasi	
			Naftalin-2-karbon kislotasi

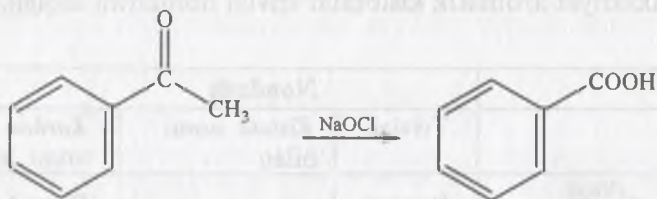
OLINISH USULLARI

Aromatik monokarbon kislotalar asosan alkilarenlardan, ko'proq metilarenlardan olinadi. Bunda benzol halqasida karboksil guruh tutuvchi aromatik karbon kislotalar hosil bo'ladi.

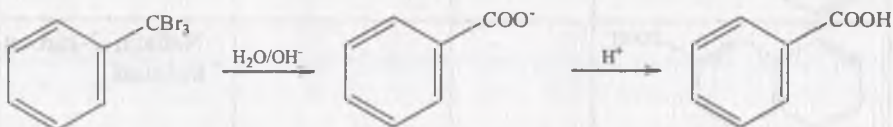
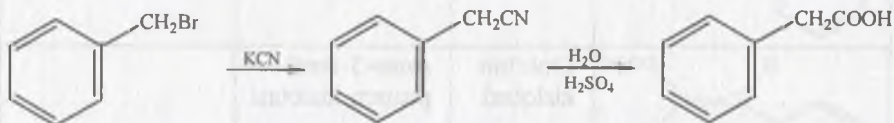
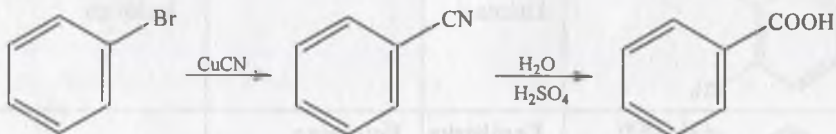
Oksidlovchi sifatida KMnO_4 , CrO_3 yoki kobalt va marganes tuzlari ishtirokida kislorod ishlatiladi.



Metilarilketonlarni oksidlash ham mumkin. Oksidlovchi sifatida odatda gipoxloridlardan foydalaniladi.



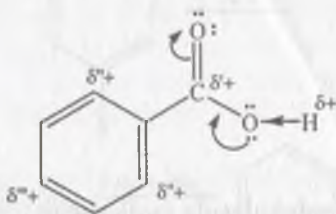
Nitrillar, galogenmetilarenlar gidroliz qilinganda ham aromatik karbon kislotalar hosil bo'ladi.



Yuqoridagi usullardan tashqari aromatik karbon kislotalar olishda metallorganik sintez, karbonillash va boshqalardan ham foydalaniladi.

FIZIK XOSSALARI VA TUZILISHI

Aromatik monokarbon kislotalar rangsiz kristall moddalardir, ayrim vakillari xushbo'y hidga ega. Karboksil guruhi benzol halqasi bilan bevosita bog'langan kislotalarda tutash elektron sistema hosil bo'ladi. Karboksil guruh elektronoakseptor guruh sifatida ta'sir etadi.



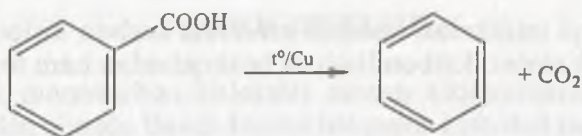
KIMYOVIY XOSSALARI

Aromatik monokarbon kislotalarning kislota xossalari α, β -to'yinmagan kislotalarning xossalaridan kuchliroq. Karboksil guruh benzol halqasidan uzoqlashishi bilan kislota xossasi kamayadi.

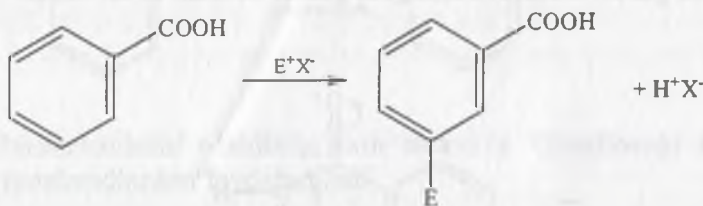
Ayrim aromatik monokarbon kislotalarning ionlanish konstantasi pK_a (H_2O , $25^\circ C$)

Kislota	pK_a	Kislota	pK_a
Benzoy kislotalasi	4,17	Naftalin-1-karbon kislota	3,70
Fenilsirka kislotalasi	4,31	Naftalin-2-karbon kislota	4,16
Dolchin kislotalasi	4,44		

Aromatik monokarbon kislotalar karboksil guruh bo'yicha to'yingan monokarbon kislotalarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Aromatik karbon kislotalar mis kukuni ishtirokida, yoki ularning Ca, Cu li tuzlari $200^\circ C$ dan yuqori temperaturada qizdirilsa dekarboksillanadi.



Aromatik benzol halqasi bo'yicha monokarbon kislotalar elektrofil reagentlar bilan ta'sirlashadi. O'rinbosar odatda *meta*-holatga yo'naltiriladi.



Arilsirka kislotalar molekulasida faollashgan metilen ($-\text{CH}_2-$) guruhi mavjud bo'lganligi uchun ular metilen guruhi bo'yicha galogenlanish, kondensatsiya reaksiyalariga kirisha oladi. Arilsirka kislotalari metilen guruhi bo'yicha karbanion hosil qilishi mumkin. Masalan, metallorganik birikmalar ta'sirida tegishli anion hosil bo'lib, u o'z navbatida aldegidlar, ketonlar, angidridlar kabi har xil C-elektrofillar bilan ta'sirlashadi.



MUHIM VAKILLARI

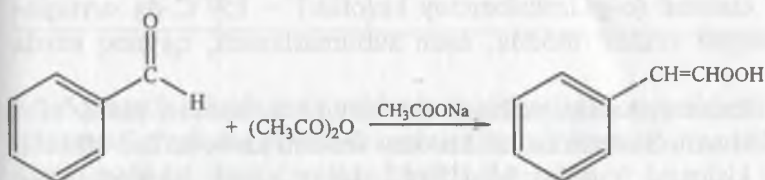
Benzoy kislotasi — 122°C da suyuqlanadigan, rangsiz kristall modda, yaproqchalar shaklida yaxshi kristallanadi, suv bug'i bilan oson haydaladi. Benzoy kislotasi birinchi marta tabiiy mahsulotlar — benzoy smolalaridan ajratib olingan. O'txo'r sutemizuvchilar organizmidan modda almashinuvi mahsuloti sifatida benzoy kislotasi gippur kislotasi (N-benzoyilglitsin) shaklida siydik bilan ajralib chiqadi. Benzoy kislotasi sanoatda toluolni kobalt tuzlari ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlab olinadi.

Benzoy kislotasi sanoatda bo'yoqlar, dorivor va xushbo'y moddalar olishda ishlatiladi. Benzoy kislotasi bakteritsid xossaga ega. Uning natriyli tuzi oziq-ovqat mahsulotlarini konservalashda ishlatiladi.

Fenilsirka kislotasi – 77°C da suyuqlanadigan, rangsiz kristall modda, shirin ta'mga ega. Benzilsianidni gidroliz qilib, yoki benzilxloridni karboksillab olinadi. Fenilsirka kislotasi dorivor va xushbo'y moddalar olish uchun ishlatiladi.

Dolchin kislotasi – 133°C da suyuqlanadigan, o'ziga xos hidli rangsiz kristall modda.

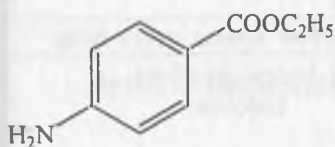
Dolchin kislotasi murakkab efir ko'rinishida ayrim efir moylari, smolalar va balzam tarkibida uchraydi. Sintetik dolchin kislotasi suvsiz natriy atsetat ishtirokida benzaldegid va sirka anhidrididan olinadi (U.Perkin, 1868).



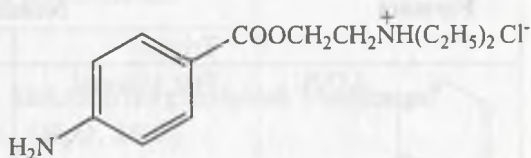
Dolchin kislotasi xushbo'y va dorivor moddalar ishlab chiqarish uchun ishlatiladi.

p-aminobenzoy kislotasi – 186°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, suvda kam eriydi. *p-aminobenzoy kislotasini* qaytarib olinadi.

p-aminobenzoy kislotasi vitamin faolligiga ega, modda almashinuvida ishtirok etadi. Uning murakkab efirlari og'riq qoldiruvchi ta'sirga ega bo'lib, mahalliy anestetiklar hisoblanadi.

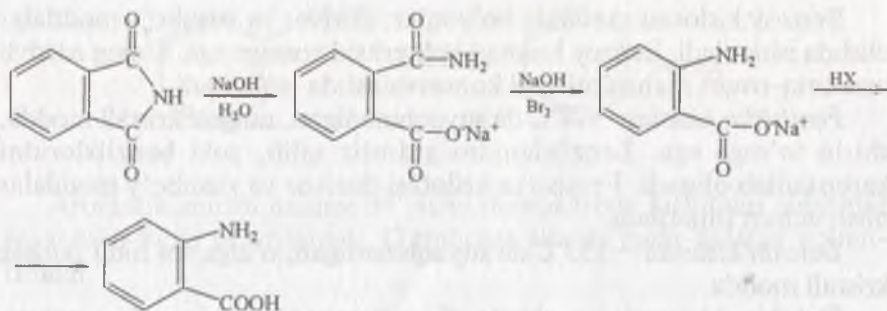


p-aminobenzoy kislotasining
etil efiri, anestezin



p-amino-(β-dietilamino)etilbenzoat
gidrokslorid, novokain

o-aminobenzoy kislotasi (antranil kislotasi) – 144°C da suyuqlanadigan, suvda kam eriydigan kristall modda. Sintetik antranil kislota Gofman reaksiyasi bo'yicha ftalimiddan olinadi.



Antranil kislotasi ko'plab metallarning ionlari bilan erimaydigan komplekslar hosil qilganligi uchun analitik reagent sifatida ishlatiladi. Ayrim efirlari esa parfyumeriya sanoatida qo'llaniladi.

Salitsil kislotasi (o-gidroksibenzoy kislotasi) – 159°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, oson sublimatlanadi, qaynoq suvda eriydi.

Salitsil kislotasi tabiiy mahsulotlar tarkibida, asosan metil efiri shaklida uchraydi. Sintetik salitsil kislotasi fenolni karboksillab olinadi.

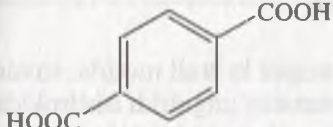
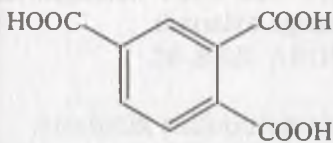
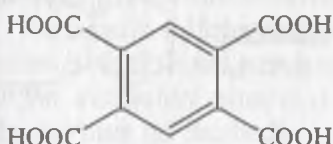
Salitsil kislotasi fenollar kabi FeCl_3 bilan rangli birikma hosil qiladi.

Salitsil kislotasining hosilalari, masalan, atsetilsalitsil kislotasi (aspirin), metilsalitsilat tibbiyotda dori vositalari sifatida qo'llaniladi.

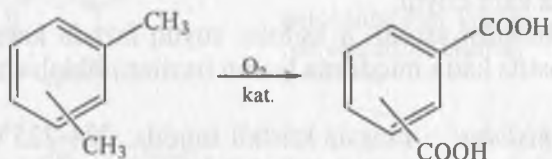
25.2. AROMATIK DI- VA POLIKARBON KISLOTALAR

Ayrim aromatik di- va polikarbon kislotalar umumiy qoidalar bo'yicha nomlanadi. Ushbu kislotalar trivial nomlarini ham saqlab qolgan.

Formula	Nomlash	
	Trivial	Karbon kislota nomi bilan
	Ftal kislotasi	1,2-benzoldikarbon kislotasi
	Izoftal kislotasi	1,3-benzoldikarbon kislotasi

	Tereftal kislotasi	1,4-benzoldikarbon kislotasi
	Trimellit kislotasi	1,2,4-benzoltrikarbon kislotasi
	Piromellit kislotasi	1,2,4,5-benzoltetrakarbon kislotasi

Aromatik dikarbon va polikarbon kislotalar asosan dimetil-, trimetil-, tetrametil arenlarni oksidlash reaksiyalari yordamida olinadi. Reaksiyalar suyuq yoki gaz-bug' fazasida boradi. Masalan,



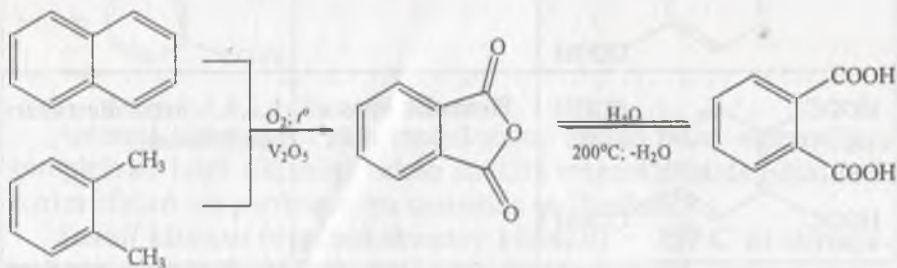
Aromatik dikarbon va polikarbon kislotalar monokarbon kislotalarga qaraganda kuchliroq kislotalar hisoblanadi.

Ayrim aromatik karbon kislotalarning ionlanish konstantasi $\text{p}K_{\text{a}}$ (H_2O , 25°C)

Kislota	$\text{p}K_{\text{a},1}$	$\text{p}K_{\text{a},2}$	$\text{p}K_{\text{a},3}$	$\text{p}K_{\text{a},4}$
Benzoy kislotasi	4,17			
Ftal kislotasi	2,95	5,41		
Izoftal kislotasi	3,46	4,46		
Tereftal kislotasi	3,51	4,82		
Trimellit kislotasi	2,52	3,84	5,20	

MUHIM VAKILLARI

Ftal kislotasi—200°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, suvda kam eriydi. Sanoatda naftalin yoki o-ksilolni vanadiy angidridi ishtirokida gaz-bug' fazasida oksidlab olinadi. Reaksiya sharoitida ftalangidridi hosil bo'lib, u suvni biriktiradi va ftal kislotasiga aylanadi.



Ftal kislotasining angidridi va murakkab efirlari katta amaliy ahamiyatga ega.

Tereftal kislotasi — rangsiz kristall modda, 300°C da haydaladi, kavsharlangan ampulada 425°C da suyuqlanadi. Suvda va organik erituvchilarda kam eriydi.

Tereftal kislotasi asosan *n*-ksilolni suyuq fazada katalitik oksidlab olinadi. Sanoatda katta miqdorda lavsan (terilen) ishlab chiqarish uchun ishlatiladi.

Trimellit kislotasi — rangsiz kristall modda, 224–225°C da angidrid hosil qilib suyuqlanadi. Suvda eriydi. 1,2,4-trimetilbenzol (psevdokumol) ni katalitik oksidlab olinadi.

Trimellit kislotasining angidridi issiqlikka chidamli polimerlar olishda ishlatiladi.

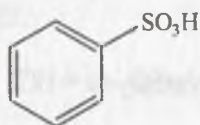
Pirromellit kislotasi — rangsiz kristall modda, 275°C da angidrid hosil qilib suyuqlanadi. Suvda yaxshi eriydi. 1,2,4,5-tetrametilbenzol (durol) ni gaz-bug' yoki suyuq fazada katalitik oksidlab olinadi. Gaz fazasida oksidlanganda diangidrid hosil bo'ladi.

Pirromellit kislotasining diangidridi issiqlikka chidamli polimerlar olishda ishlatiladi.

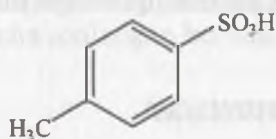
26-BOB. AROMATIK SULFOBIRIKMALAR

Aromatik sulfobirikmalarga benzol halqasida bitta yoki bir nechta sulfoguruh tutuvchi birikmalar va ularning hosilalari kiradi.

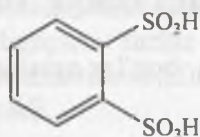
Aromatik sulfobirikmaning nomi uglevodorod nomi va oltingugurt tutuvchi funksional guruh nomidan yasaladi. IYUPAK nomenklaturasi *sulfon kislotalari* nomini qo'llashni tavsiya etadi. Ba'zan *sulfokislotalar* iborasi ham qo'llaniladi.



Benzolsulfon kislota



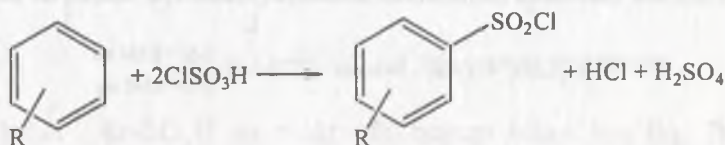
p-toluolsulfon kislota
(p-toluolsulfokislota)



1,2-benzoldisulfon kislota

Arensulfokislotalar arenlarni H_2SO_4 yoki oleum bilan sulfolab olinadi.

Arenlarga mo'lmiqdorda xlorosulfon kislota ta'sir ettirilsa arensulfonil xloridlar hosil bo'ladi:



Sulfonilxloridlar boshqa hosilalarni olishda boshlang'ich modda hisoblanadi:

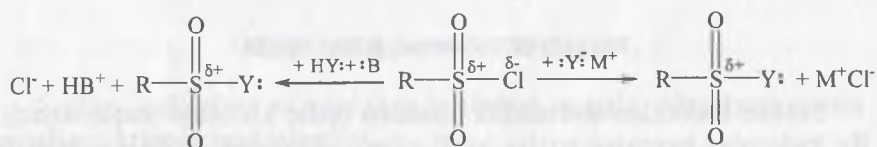
Ikkinchidan, sulfoguruh nukleofil reagentlar ta'sirida boshqasiga almashtirilishi mumkin. Arensulfon kislotalar uchun bunday reaksiyalar yaxshi ma'lum. Masalan, fenollar olishda ishqorlar bilan qo'shib qizdirish (suyuqlantirish)ni ko'rsatish mumkin:



Sulfoguruhning elektronoakseptor ta'siri natijasida aromatik sistemadagi uglerod atomi biroz musbat zaryadlanib qoladi, buning natijasida nukleofil reagentning ta'siri sulfoguruhning sulfit-ion ko'rinishida ajralishi osonlashadi. Biroq reaksiya birmuncha qattiq sharoitlarda, 250–300°C da boradi. Shunday yo'l bilan fenollardan tashqari nitrillar, aminlar olinishi mumkin.

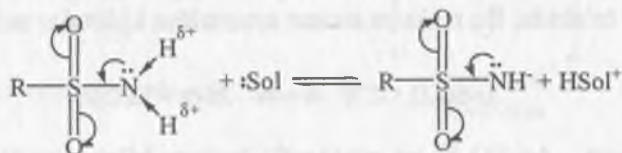
SULFON KISLOTALARINING HOSILALARI

Sulfonilxloridlar yaqqol namoyon bo'lgan elektrofil xossalari bilan xarakterlanadi va har xil nukleofil reagentlar bilan oson ta'sirlashganligi uchun boshqa hosilalarni olishda boshlang'ich modda sifatida ishlatiladi.

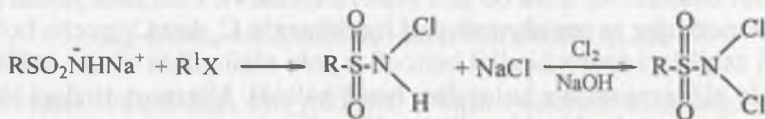
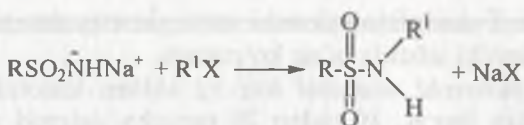


Sulfonatlar (sulfon kislotalarning efirlari) yaxshi alkillovchi reagentlar hisoblanadi (dimetil sulfat kabi). Ular organik sintezda keng qo'llaniladi.

Sulfonamidlar — ancha inert moddalardir. Ular kuchsiz NH-kislotalar bo'lib, ishqor eritmalarida eriydi.



Sulfonamid-anion delokallashtirilgan anion bo'lib, nukleofil xossalarga ega. Uni alkillovish, galogenlash mumkin:



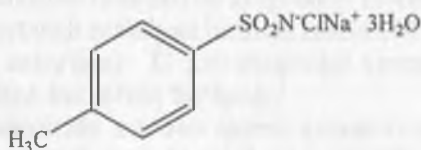
Sulfonlar, ayniqsa diarilsulfonlar kimyoviy inert va termik barqaror birikmalardir. Sulfon guruh kuchli elektronoakseptor xossasiga ega va karbanionning elektron jufti delokallash qobiliyatiga ega. Alkilsulfonlar kuchsiz CH-kislotalardir.

MUHIM VAKILLARI

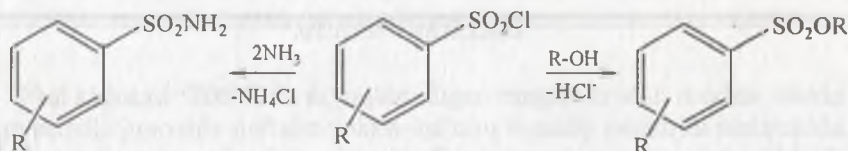
p-toluolsulfon kislota — rangsiz kristall modda, 104°C da suyuqlanadi (monogidрати), suvda yaxshi eriydi. Toluolni sulfolab, yoki *p*-toluol-sulfanilxloridni gidrolizlab olinadi. Ko‘plab organik reaksiyalarda kislota katalizator sifatida ishlatiladi, chunki u aksariyat organik erituvchilarda eriydi.

Alkil-p-toluolsulfonatlar (tozilatlar) — rangsiz kristall moddalar. Suyuqlanish temperaturalari nisbatan past. Masalan, R=CH₃ uchun 28°C, R=C₂H₅ uchun 32°C. Tozixloriddan va alkanollardan ishqor ishtirokida olinadi. Alkillovchi reagentlar sifatida ishlatiladi.

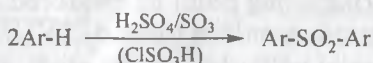
p-toluolsulfonamid — 138°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda. Suvda kam eriydi, ishqorda eriydi. Xlorlanganda N-xlor-sulfonamid hosil qiladi. N-xlor-*p*-toluolsulfonamidning natriyli tuzi katta amaliy ahamiyatga ega (xloramin-T).



xloramin-T



Sulfolash reaksiyalarida qo'shimcha moddalar sifatida sulfonlar hosil bo'ladi. Reaksiya temperaturasi o'ttirilganda va boshqa effektiv sulfolovchi reagentlar ta'sir ettirilganda arenlar diarilsulfonlarga aylanishi mumkin.



Sulfonlar sulfonillash reaksiyasida oson hosil bo'ladi (Fridel-Krafts reaksiyasining analogi).

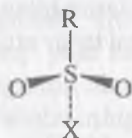


Sulfonlar sulfidlarni oksidlash reaksiyalarining oxirgi mahsuloti hisoblanadi.

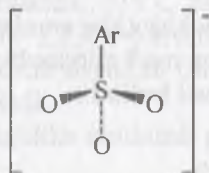
FIZIK XOSSALARI VA TUZILISHI

Sulfon kislotalari va ularning hosilalari rangsiz, aksariyati suvda eriydigan kristall moddalardir.

Sulfonat-ion tetraedrik tuzilishga ega, bog'lar orasidagi burchaklar 108–110°ni tashkil qiladi.



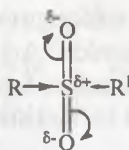
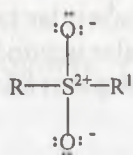
(X = OH, O⁻, Cl, NH₂, OR¹, R¹)



S-Ar = 0.182 nm

S-O = 0.142 nm

Uchala S-O bog'lar bir xil va manfiy zaryad uchala kislorod atomi o'rtasida delokallashgan. S=O bog'ining tuzilishini rasman semipolyar bog'lar yordamida quyidagicha tasvirlash mumkin.



Shuningdek oltingugurt atomi to'lmagan 3d-orbitallarga ega bo'lib, bu orbitallar kislorod atomining taqsimlanmagan elektron juftlarini delokallanishida ishtirok etishi mumkin. Shunday yo'l bilan qutbli S=O bog' hosil bo'lib, zaryadning miqdori $\delta = 0,5-0,6$ ga teng. Bu S=O bog'larning dipol momentlaridan kelib chiqadi ($\mu \approx 10 \times 10^{-30}$ Kl.m yoki 3 D). Agar S=O bog' haqiqiy semipolyar bog' bo'lganda dipol moment $20 \times 10^{-30} - 23 \times 10^{-30}$ Kl.m yoki $\sim 6-7$ D bo'lishi kerak edi.

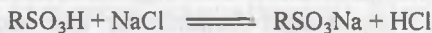
SO₂ guruh kuchli elektronoakseptor hisoblanib -I va -M effektlarni namoyon qiladi.

KIMYOVIIY XOSSALARI

Sulfon kislotalari juda kuchli kislotalar hisoblanadi, suvli eritmalarda to'laligicha ionlangan bo'ladi.



Sulfon kislotalari kislotalilik jihatdan sulfat kislotaga yaqin turadi. Bu kislotalar barqaror tuzlar hosil qiladi. Aksariyat hollarda natriyli tuzlar suvli eritmalaridan sulfon kislotalarning eritmalarini NaCl bilan to'yintirib olinadi.



Sulfoguruh uglerod atomi bilan unchalik mustahkam bog'langan emas. Uni ikki xil yo'l bilan ajratib chiqarish mumkin. Birinchisi elektrofil reagentlar ta'sirida. Bu reaksiya asosan arensulfon kislotalar uchun xosdir:



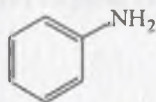
Reaksiya Ar-SO₃H ga elektrofil hujum bilan bog'liq. Buning natijasida σ-kompleks hosil bo'ladi. σ-kompleks XSO₃H ni ajralishi bilan barqarorlashadi. Masalan, kislotalarning suvli eritmalarida 120–150°C da arensulfon kislotalar arenlarga va sulfat kislotalarga aylanadi.

Xloramin-T dezinfeksiyalovchi va degazatsiyalovchi vosita bo'lib, kuchli oksidlovchi sifatida ta'sir ko'rsatadi.

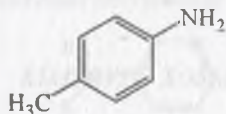
Sintetik yuvuvchi vositalar har xil sulfon kislotalarning tuzlari aralashmasidan iborat. 10 tadan 20 tagacha uglerod atomi tutuvchi alkanlarning aralashmasi sulfolanganda alkansulfon kislotalar va ularning tuzlari aralashmasi hosil bo'ladi («mersolyatlar»). Ular juda yaxshi sirt - aktiv moddalar va yuvish vositalari hisoblanadi. C_6 dan C_{15} gacha bo'lgan alkil zanjirlari tutuvchi alkil benzollar yoki alkilnaftilaminlar sulfolanganda alkilarensulfon kislotalari hosil bo'ladi. Ularning tuzlari yaxshi yuvuvchi vositalar hisoblanadi («sulfonollar»).

27-BOB. AROMATIK AMINOBIRIKMALAR

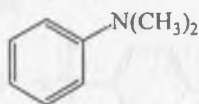
Benzol halqasidagi bir yoki bir nechta vodorod atomlarini aminoguruhga almashinishi natijasida hosil bo'lgan organik birikmalarni aromatik aminobirikmalar deb ataladi. Aromatik aminobirikmalar yoki arilaminlar umumiy qoidalar bo'yicha nomlanadi. Aksariyat arilaminlar trivial nomlarini saqlab qolgan. Masalan,



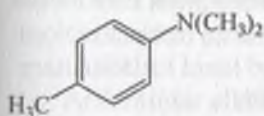
fenilamin
anilin



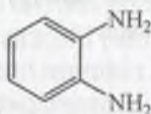
p-aminotoluol
p-toluidin



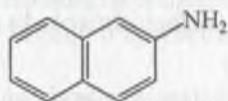
N,N-dimetilanilin



p-(N,N-dimetil)toluidin



1,2-diaminobenzol
o-fenilendiamin



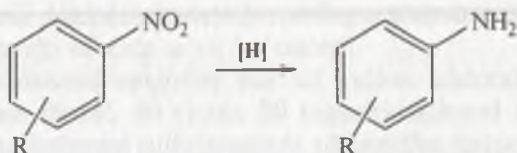
β -naftilamin

OLINISHI

Aromatik aminobirikmalar-arilaminlar aromatik nitro-birikmalarni qaytarish, arilaminlarni alkillash, ammiakni arillash metodlari bilan olinishi mumkin. Bulardan tashqari ba'zi spetsifik metodlar ham mavjud.

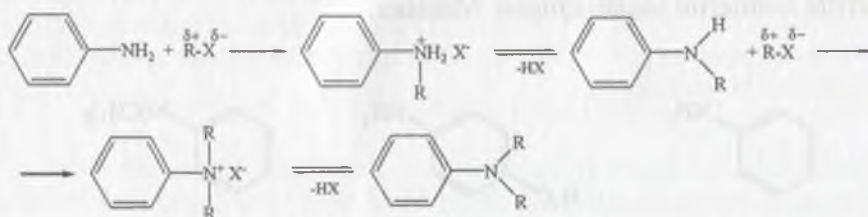
Nitrobenzolni qaytarish reaksiyasi birinchi marta 1842-yilda N.N.Zinin tomonidan amalga oshirilgan. U nitrobenzolni ammoniy sulfid bilan qaytarib anilin olishga muvaffaq bo'lgan.

Laboratoriya sharoitida nitroarenlarni arilaminlargacha qaytarish uchun Fe, Zn, Sn metallari va kislotalardan, SnCl_2 , TiCl_3 kabi quyi oksidlanish darajasidagi metallarning tuzlaridan, yoki vodorod bilan katalitik gidridlash usulidan foydalaniladi.

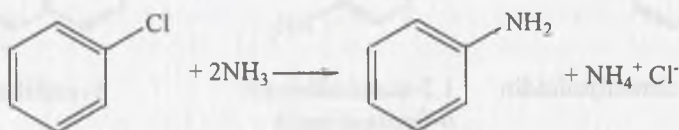


Sanoatda asosan suyuq yoki gaz fazasida vodorod bilan katalitik gidridlash metodi qo'llaniladi.

Alkillash reaksiyalari N-alkil, N, N-dialkilarilaminlar olish uchun qo'llaniladi. Alkillash uchun galogenalkanlar, alkanollar va boshqa alkillovchi reagentlar ishlatiladi.



Galogenarenlar ammiak va aminlar bilan faqat kuchli sharoitlarda reaksiyaga kirishadi (200–300°C, bosim). Reaksiyalar mis yoki uning tuzlari ishtirokida osonroq boradi.



Agar galogenaren molekulasida *o*- yoki *p*- holatlarda elektro-noakseptor o'rinbosarlar mavjud bo'lsa, galogen atomining nukleofil o'rin olish reaksiyalari oson boradi.

Galogenarenlarning mis katalizatorlari ishtirokida arilaminlar bilan reaksiyalarida di- va triarilaminlar hosil bo'ladi.

FIZIK XOSSALARI

Arilaminlar toza holatda rangsiz, suyuq yoki kristall moddalar bo'lib, o'ziga xos hidga ega. Saqlash davomida havo kislorodi ta'sirida sarg'ish tusga kiradi.

Arilaminlar molekulasida kuchli bog'langan sistema hosil bo'ladi. Aminoguruh kuchli elektronodonor ta'sir ko'rsatadi va $+M$ -effektini namoyon qiladi. Dipol momenti benzol halqasi tomon yo'nalgan. Arenlar va fenollarga qaraganda arilaminlarning elektronodonor ta'siri kuchliroq. Molekulada alkil va aril guruhlarning ortishi bilan elektronodonor ta'sir ham ortib boradi. Buni ionlanish energiyalaridan ko'rish mumkin:

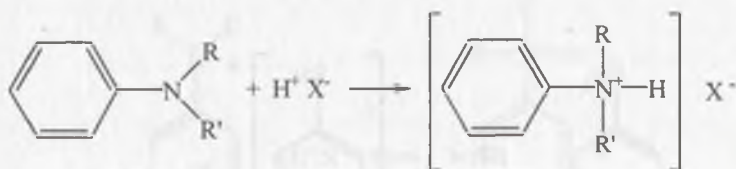
Birikma	IE, eV
C_6H_5OH	8,4
$C_6H_5NH_2$	7,7
$C_6H_5N(CH_3)_2$	7,1
$(C_6H_5)_3N$	6,9

Arildiaminlar ichida N,N,N',N'-tetrametil-*n*-fenilendiamin kabi juda kuchli neytral elektronodonor birikmalar mavjud.

KIMYOVIIY XOSSALARI

Arilaminlar bir necha reaksiya markazga ega. Elektrofilyk reagentlar ham azot atomiga, ham benzol halqasidagi *o*- va *p*- holatlardagi uglerod atomlariga hujum qilishi mumkin. Oraliq mahsulotlar sifatida zaryad ko'chirish komplekslari hosil bo'lishi mumkin. Ba'zi holatlarda arilamin molekulasidan elektron to'la ajralishi (oksidlanish) va keyingi o'zgarishlar mahsulotlari hosil bo'lishi ham mumkin.

Arilaminlar alkilaminlarga qaraganda kuchsizroq asoslardir, masalan, anilin metilaminga qaraganda deyarli million marta kuchsiz asos hisoblanadi. Proton azot atomiga birikadi.

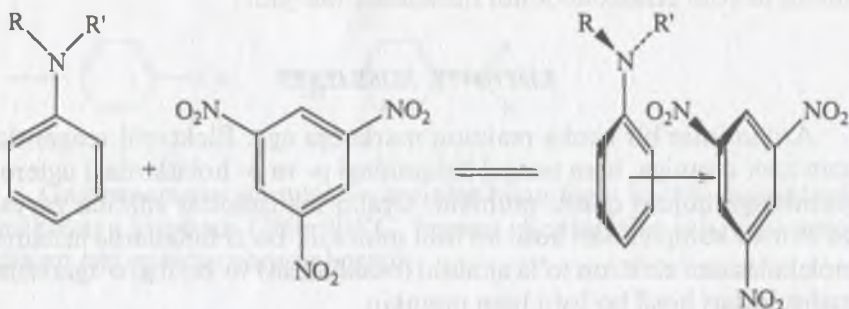


Anilinning asos xossasi kuchsiz bo'lishiga sabab azot atomidagi taqsimlanmagan elektronlar juftining kuchliroq delokallashtirilganligidir. Protonning birikishiga bog'langan sistemaning barqarorligi xalaqit beradi, chunki azotning protonlanishi bog'langan sistemaning buzilishiga olib keladi, taqsimlanmagan elektronlar jufti bog'lanadi.

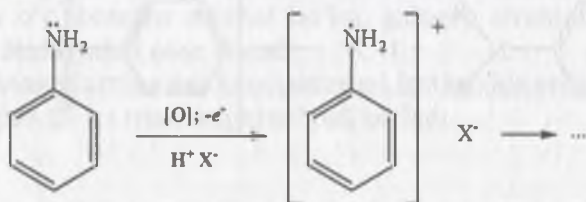
Benzol halqasida elektronoakseptor o'rinbosarning mavjudligi yoki azot atomiga aril guruhning birikishi arilaminlarning asos xossalari kamaytiradi.

Arilammoniy tuzlari suvda eriydigan rangsiz kristallar hosil qiladi. Suvli eritmalarda ular qisman gidrolizlanadi. Arilammoniy gidrosulfatlar nisbatan kam eriydi.

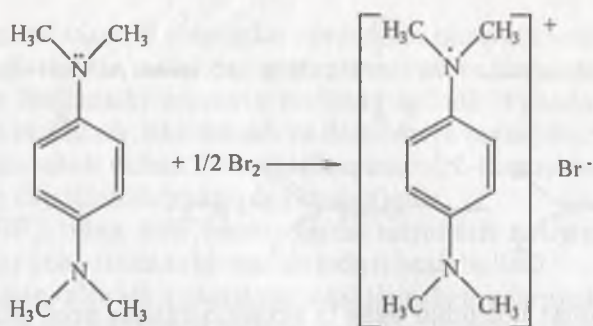
Arilaminlar kuchli elektronoakseptorlar bilan donor-akseptor komplekslarini (zaryad ko'chirish komplekslari) hosil qiladi. Ko'pincha bu holat komponentlar bir-biri bilan aralshtirilganda eritmaning rangini o'zgarishida ko'rinadi. Chunki kompleks hosil bo'lishida spektrning ko'rinadigan sohasida yangi yutilish chizig'i paydo bo'ladi. Ayrim vaqtlarda kompleksni kristall holatida ajratib olish mumkin. Masalan, trinitroarenlarni hosil bo'lishini quyidagicha tasvirlash mumkin:



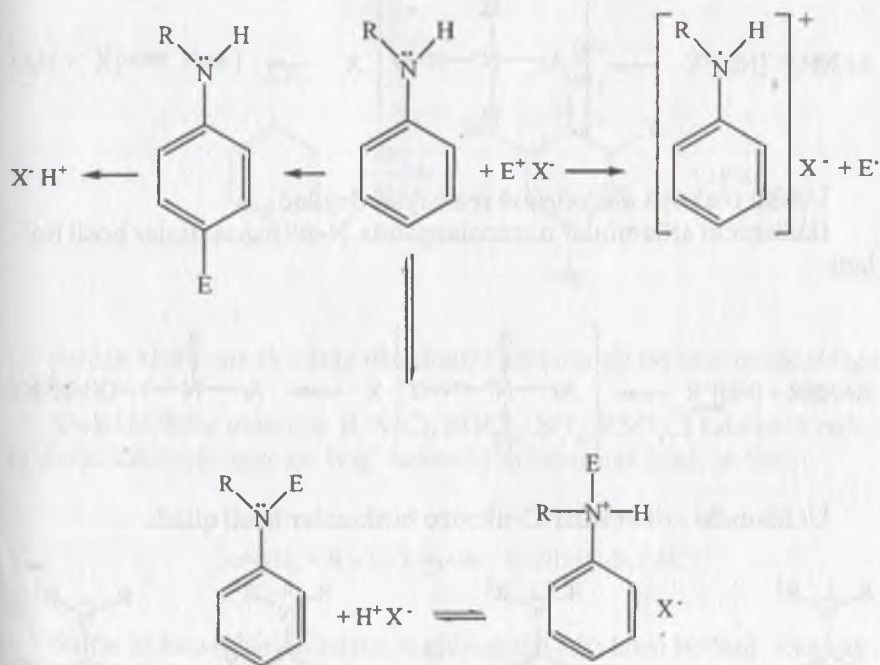
Arilaminlar kuchli oksidlovchilar bilan ta'sirlashganda elektron ajralib chiqadi va kation-radikallar hosil bo'ladi. Ushbu kation-radikallar keyin reaksiyaga kirishishda davom etib bo'yoq moddalar hosil qiladi.



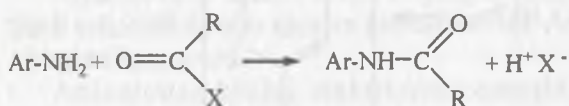
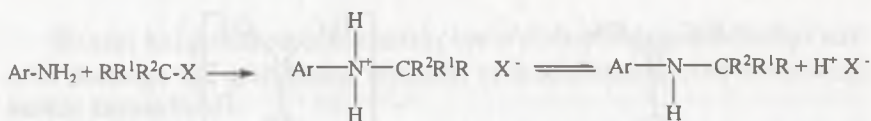
Arilaminlarning elektronodonor xossalari ortishi bilan barqaror kation-radikallar olish mumkin. Bu *n*-fenilendiamin hosilalari, triarilaminlar uchun xosdir.



Elektrofil reagentning turi, reaksiya sharoitlari va arilaminning ionlanish energiyasiga bog'liq ravishda elektrofil reagentlar bilan boradigan reaksiyalar azot yoki uglerod atomi bo'yicha boradi, yoki oksidlanish reaksiyasi sodir bo'ladi:



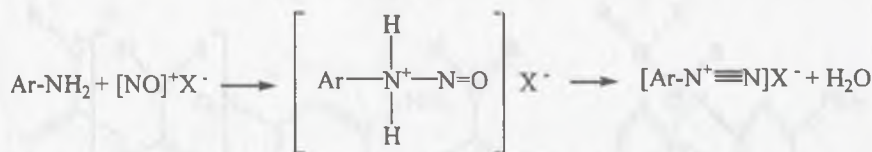
C-elektrofillar bilan boradigan reaksiyalar natijasida C-N bog'i hosil bo'ladi. N-alkillash va N-atsillash reaksiyalari ariaminlarning asosiligi kamroq bo'lganligi uchun alkilaminlarga qaraganda sekinroq boradi.



Arilaminlar aldegidlar bilan ta'sirlashib iminlar hosil qiladi. Ba'zan reaksiya benzol halqasi bo'yicha boradi.

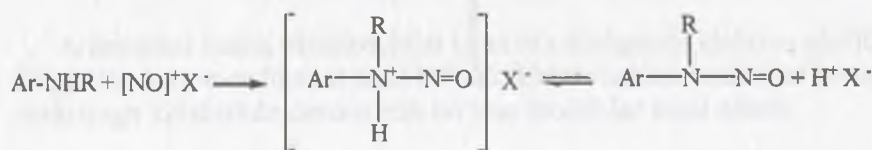
Arilaminlar xloroform va ishqor bilan ta'sirlashib izosianidlar hosil qiladi.

N-elektrofillar bilan boradigan reaksiyalarga nitrozolashni misol qilish mumkin. Birlamchi arilaminlar diazoniyl tuzlari hosil qiladi.

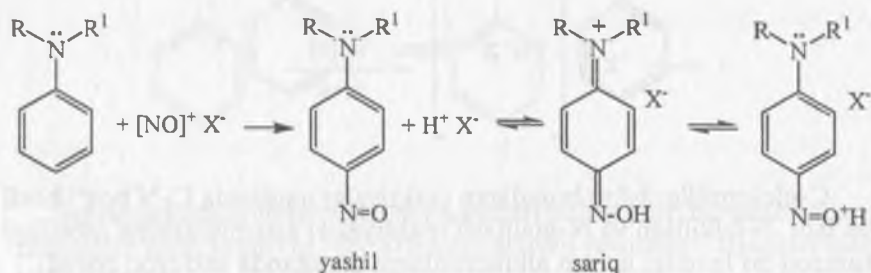


Ushbu reaksiya *diazotirlash* reaksiyasi deyiladi.

Ikkilamchi arilaminlar nitrozolanganda N-nitrozoaminlar hosil bo'ladi:



Uchlamchi arilaminlar C-nitrozo birikmalar hosil qiladi.

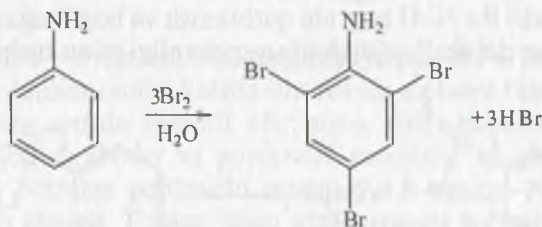


Odatdagi nitrolovchi reagentlar yordamida nitrolash yaxshi natijalar bermaydi. Kislotali muhitda azot atomi protonlanadi va benzol halqasining faollanishi mumkin bo'lmay qoladi. Yanada kuchliroq sharoitlarda nitrollash, oksidlanish va destruksiya reaksiyalar kuzatiladi. Nitroanilinlar olish uchun N-atsilarilaminlar (N-himoyalangan arilaminlar) dan foydalanish maqsadga muvofiqdir.

$[\text{NO}_2]^+ \text{BF}_4^-$ bilan past haroratlarda nitrollash natijasida N-nitroarilaminlar yoki oksidlanish mahsulotlari hosil bo'ladi.

Peroksidlar ta'sirida arilaminlar oksidlanishga uchraydi. Yumshoq sharoitlarda N-oksidlari hosil bo'lishi mumkin. Elektronakseptor guruhlar tutuvchi arilaminlar oksidlovchilar ta'siriga ancha barqaror bo'ladi.

Galogenlar ishqoriy muhitda xona temperaturasida arilaminlar bilan ta'sirlashib N-galogenarilaminlar hosil qiladi. Mazkur birikmalar galogenarilaminlarga qayta gruppalanadi. Bromli suv ta'sirida bromarilaminlar hosil bo'ladi:

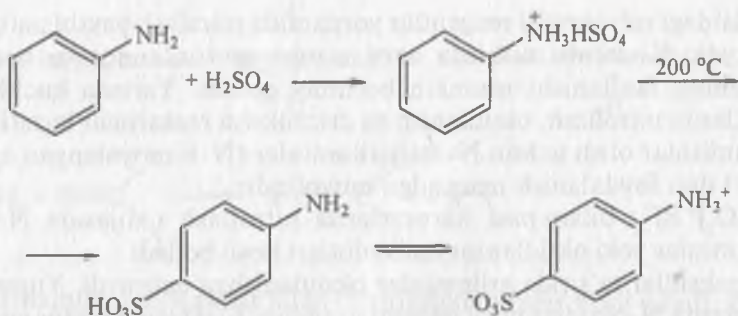


Anilin xlorli suv ta'sirida oksidlanib ko'k rangli bo'yoq moddalarga aylanadi.

S-elektrofillar masalan, R-S-Cl , SOCl_2 , SO_3 , RSO_2Cl kabi birikmalar ta'sirida azot-oltingugurt bog' tutuvchi arilaminlar hosil bo'ladi:

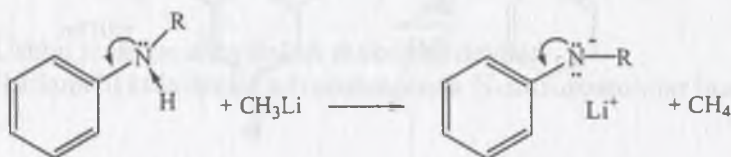


Sulfat kislota ta'sirida arilamin gidrosulfat tuzi hosil bo'ladi. Reaksiya 200°C gacha haroratda olib borilsa mazkur tuz sulfon kislotaga aylanadi. Bunda ammoniy ioni bilan muvozanatda bo'lgan, protonlanmagan arilamin sulfolanadi deb taxmin qilinadi.



Elektrofil o'rin olish reaksiyalarida aminoguruh atsillash yo'li bilan himoyalanaadi. Shunday yo'l bilan azot atomi bo'yicha reaksiya borishining oldi olinadi. Lekin atsilaminoguruh elektronodonor xossasini saqlab qoladi. Reaksiya oxirida atsil guruh kislotali yoki ishqoriy muhitda gidroliz qilib ajratiladi. Mazkur reaksiyalar yordamida nitroarilaminlar, sulfonilxloridlar va boshqa birikmalar olinadi.

Arilaminlar alkilaminlarga nisbatan kuchliroq N-H kislotalar hisoblanadi. Bu N-H bog'ida qutblanish va bog'langan anionda manfiy zaryadning delokallanishi kattaroq ekanligi bilan tushuntiriladi.



Metall arilamidlari arilaminlarga metallorganik birikmalar ta'sir ettirib olinadi.

Arilaminlarning kislota xossalari *o*- va *p*- holatlarga yoki azot atomiga elektronoakseptor o'rinbosarlar kiritilishi bilan ortadi.

Birikma	<chem>C6H5NH2</chem>	<chem>p-O2NC6H5NH2</chem>	<chem>2,4,6-(O2N)3C6H2NH2</chem>
pK_a	27	18,4	12,2

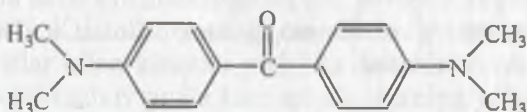
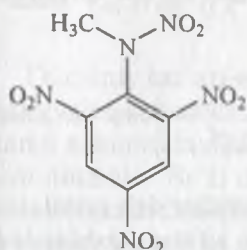
ENG MUHIM VAKILLARI

Anilin — o'ziga xos hidli - 6°C da suyuqlanadigan va $184,4^{\circ}\text{C}$ da qaynaydigan suyuqlikdir. Suvda kam eriydi.

Anilin birinchi marta 1826-yilda O. Unferdorben tomonidan indigoni Ca(OH)2 bilan qizdirib olingan va kristallin deb atalgan. 1834-yilda F. Runge anilinni toshko'mir smolasidan ajratib olgan va kianol deb

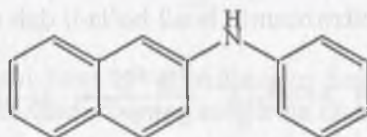
nomlagan. 1841-yilda Yu. Fritsshe indigoni o'yuvchi kaliy bilan qizdirib olingan moddani anilin deb atagan. 1842-yilda N. Zinin nitrobenzolni ammoniy sulfid bilan qaytarib olgan moddani benqidam deb atagan. 1843-yilda A. Gofman yuqoridagi barcha moddalar bir ekanligini isbotlab anilin degan nomni qoldirilishini taklif qilgan.

Hozirgi vaqtda anilin asosan nitrobenzolni gaz fazasida $\text{NiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ yoki Cu/SiO_2 sirtida 200–300°C da vodorod bilan qaytarib olinadi. Anilin asosan poliuretanlarning monomeri-diizosianatlar, vulkanlash jarayonini tezlashtiruvchi benziazol hosilalari, antioksidantlar, bo'yoqlar, dorivor moddalar va boshqa birikmalar olish uchun ishlatiladi.

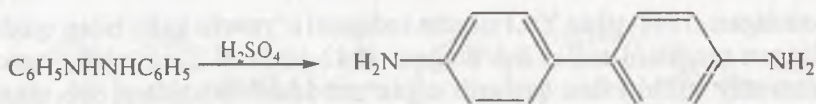


N,N-dimetilanilin — o'ziga xos hidli rangsiz suyuqlik. 193°C da qaynaydi, suvda kam eriydi. Anilinni sulfat kislota ishtirokida metanol bilan yoki gaz fazasida katalizator sirtida dimetil efir bilan alkilab olinadi. *N,N*-dimetilanilin bo'yoq moddalar va portlovchi moddalar ishlab chiqarish uchun ishlatiladi. Nitrolab portlovchi modda-2,4,6-trinitro-*N*-nitro-*N*-metilanilin (tetril) olinadi. Fosgen bilan atsillanganda bo'yoq moddalar olishda xomashyo hisoblanadigan birikma — *Mixler ketoni* hosil bo'ladi.

β-Naftilamin. Rangsiz, havoda qorayadigan kristall modda, 113°C da suyuqlanadi. *β*-naftol 130–150 °C da suvli muhitda NH_3 , SO_2 bilan qizdirib olinadi (X. Buxerer, 1903–1904). *β*-naftilamin bo'yoq moddalar sintez qilish uchun ishlatilgan. Kanserojen ta'siri mavjudligi uchun hozirda ishlab chiqarish to'xtatilgan. Uning hosilalari ichida *N*-fenil-*β*-naftilamin katta ahamiyatga ega. Ushbu birikma rezina va boshqa polimer materiallarni stabillovchi vosita sifatida ishlatiladi.



Benzidin (4,4'-diaminobifenil) — 127°C da suyuqlanadigan kristall modda. Hidrazobenzoldan benzidin qayta gruppalanishi reaksiyasi yordamida olinadi.



Benzidin azobo'yoqlar olishda va analitik reagent sifatida ishlatiladi.

Sulfanil kislota (p-aminobenzolsulfon kislota) rangsiz, qiyin suyuqlanadigan modda, suvda kam eriydi. Anilinga sulfat kislota ta'sir ettirib olinadi. Sulfanil kislota ichki tuz shaklida mavjud bo'ladi, kuchsiz NH-kislota hisoblanadi ($pK_s=4,2$). Azobo'yoqlar olish uchun ishlatiladi.

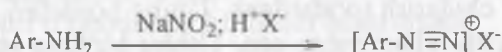
Sulfanil kislotasining amidi va uning N-almashingan hosilalari (amid guruhi bo'yicha) muhim amaliy ahamiyatga ega. Ushbu birikmalar p-atsetil-aminobenzolsulfonilxloriddan olinadi.



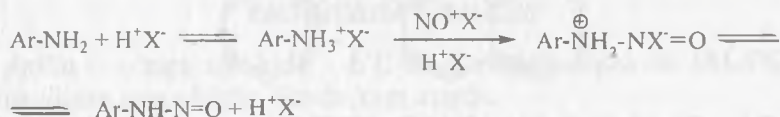
Mazkur birikmalar umumiy tarzda sulfanilamidlar deb nomlanadi va tibbiyotda effektiv antibakterial vositalar sifatida ishlatiladi. Sulfanilamidlarning terapevtik ta'siri 1932-yilda G.Domagk tomonidan aniqlangan. Tibbiyot amaliyotida hozirda oq streptotsid ($\text{R}=\text{H}$), norsulfazol ($\text{R}=2\text{-tiazolil}$), sulfadimezin ($\text{R}=3\text{-metoksipirazil}$) kabi sulfanilamid preparatlar qo'llaniladi.

27.1. ARENDIAZONIY TUZLARI

Diazoniy tuzlari asosan arilaminlarga nitrozolovchi reagentlar (HNO_2 + HX , NOX , $[\text{NO}]^+\text{BF}_4^-$, $\text{NO} + \text{NO}_2$, $\text{RONO} + \text{HX}$) ta'sir ettirib olinadi (*diazotirlash reaksiyasi*). Reaksiya $0-5^\circ\text{C}$ da olib boriladi. Ushbu reaksiya 1858-yilda P.Gris tomonidan ochilgan.



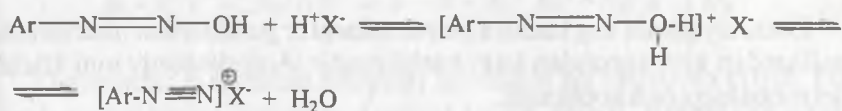
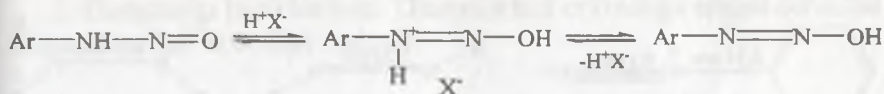
Diazotirlash reaksiyasining mexanizmi ancha murakkab. Oraliq mahsulot sifatida N-nitrozoamin hosil bo'ladi deb taxmin qilinadi.



NaNO_2 ni kislota bilan o'zaro ta'siri natijasida HNO_2 hosil bo'ladi. U o'z navbatida nitrozil birikmaga aylanadi:



N-nitrozoamin kislotali muhitda tautomer shakli bo'lgan diazogid-roksidga o'tadi. Diazogidroksid esa diazoniy kationiga aylanadi.

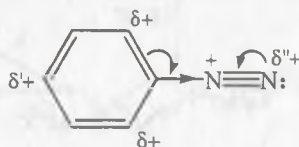


Diazoniy tuzlari odatda suvli eritmalaridan olinib, bevosita keyingi reaksiyalar uchun ishlatiladi. Kristall holatdagi arendiazoniy tuzlarini etanol eritmasida alkilnitritlar bilan kislotali muhitda diazotirlab olish ham mumkin. Ba'zi diazoniy tuzlari suvda kam eriydi, shuning uchun suvli eritmalaridan ajratib olish mumkin ($ArN_2^+ X^-$, $X=BF_4, ClO_4, HgCl_3$ va boshqa kompleks anionlar).

FIZIK XOSSALARI

Arendiazoniy tuzlari suvda eriydigan rangsiz kristall moddalardir. Arendiazoniy tuzlari beqaror, ba'zilar portlovchi moddalar, ayniqsa perxloratlari va nitratlari ishqalanishdan yoki qizdirish natijasida portlab ketishi mumkin. Tetraflorboratlari va boshqa kompleks anionli tuzlari nisbatan barqaror.

Arendiazoniy ioni bog'langan ion bo'lib, unda benzol halqasidagi π -elektronlar va diazoniy guruhining uchbog'i o'rtasida kuchli o'zaro ta'sir vujudga keladi.

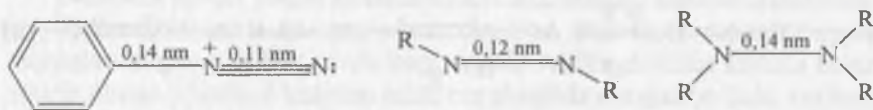


Ikkala azot atomi ham sp^2 -gibridlangan holatda bo'ladi. Ulardan bittasi musbat zaryadlanadi. Buning natijasida diazoniy guruhida elektron siljishi sodir bo'ladi.



Ikkinchi azot atomi qisman musbat zaryadlanadi. Musbat zaryad ushbu atomda to'la lokallashadi. Shuning uchun diazoniyl tuzlarining reaksiyalarida ikkinchi azot atomi asosiy reaksiya markazi bo'ladi.

N-N bog'ining uzunligi uchbog' uzunligiga muvofiq keladi.

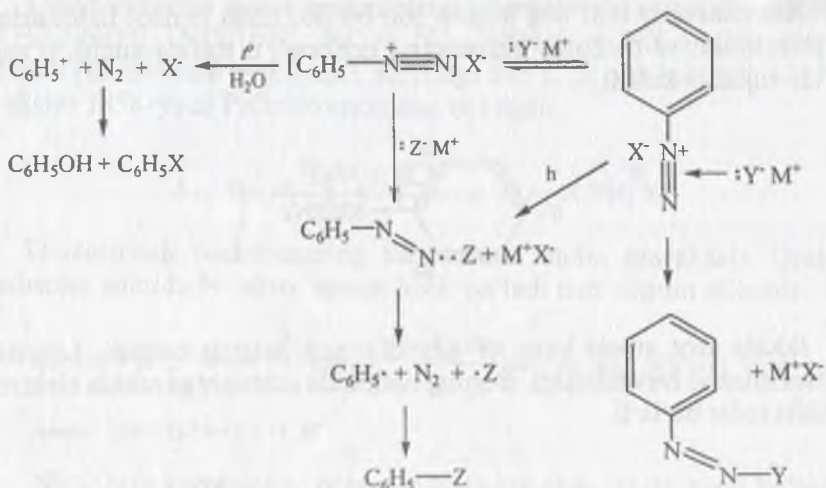


Diazoniyl guruhi eng kuchli elektronoakseptor guruhlardan hisoblanadi, bu jihatdan nitroguruhdan ham kuchliroqdir. Arendiazoniyl ioni kuchli elektronoakseptor hisoblanadi.

KIMYOViy XOSSALARI

Arendiazoniyl tuzlari uchun ikki xil turdagi reaksiyalar xarakterlidir: azot atomining saqlanib qolishi bilan, hamda azot ajralib chiqishi bilan boradigan reaksiyalar. Barcha reaksiyalar nukleofil reagentlar ta'sirida boradi.

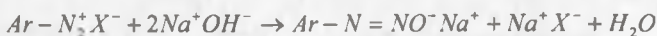
Diazoniyl kationi elektrofil zarracha sifatida (Lyuis kislotasi) elektronodonor reagentlar bilan zaryad ko'chirish kompleksi hosil qilishi va azot atomi bo'yicha birikish mahsuloti hosil qilishi mumkin. Kuchli donorlar ta'sirida erkin radikallar hosil bo'lishi bilan elektronning to'la ko'chishi va hosil bo'lgan radikallarning parchalanish va almashinish mahsulotlariga aylanishi mumkin. Termik o'zgarishlar alohida ahamiyatga ega, bunda karbokationlar hosil bo'lishi mumkin. Ayrim almashingan diazoniyl tuzlari UB va ko'rinadigan nurlar ta'sirida fotokimyoviy parchalanishga uchraydi.



Diazoniyl tuzining kimyoviy o'zgarishlari

Nukleofil zarrachaning diazoniy guruhiga birikishi natijasida doim *sin*-diazobirikma yoki azobirikma hosil bo'ladi. Bunday o'zgarishlarning sababi aniq emas. *sin*-diazobirikma va azobirikma juda oson *anti*-izomerga aylanadi.

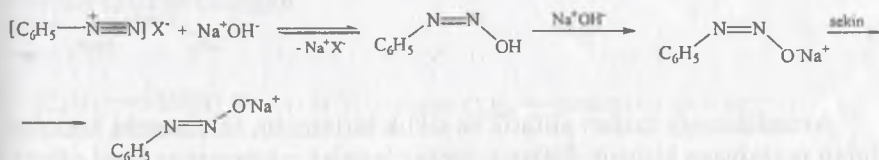
1. Diazotatlar hosil bo'lishi. Diazoniylar tuzi eritmasiga ishqor qo'shilsa diazotat tuzlari kristallga tushadi.



Diazotatlar — nisbatan barqaror moddalar bo'lib, suvda eriydi. Har bir diazoniylar tuziga ikkitadan diazotat to'g'ri keladi. Eritmadan ajralib chiqadigan diazotat diazoniylar tuzlarining ayrim xossalari saqlab qoladi, masalan, fenollar, arilaminlar bilan azobirikish reaksiyalariga kirishadi. Ushbu diazotatni saqlash yoki kristallashtirishdan keyin hosil bo'ladigan diazotat azobirikish reaksiyasiga kirishmaydi. Diazotat eritmalariga kislotalar ta'sir ettirilsa yana diazoniylar tuzlari hosil bo'ladi. 1894-yilda A.Ganch *sin*- va *anti*- tuzilishli diazotatlar mavjudligini tushuntirib bergan.

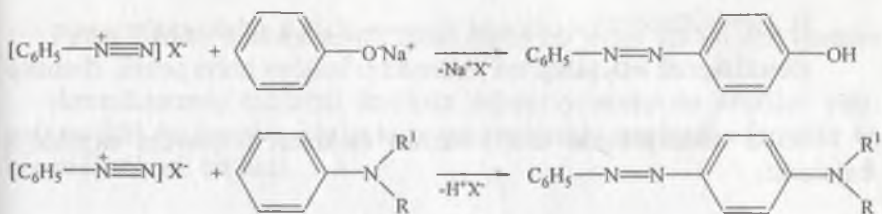
Diazoniylar ioni ishqoriy muhitda juda tez gidroksil ionini biriktirib *sin*-diazotatga aylanadi. U o'z navbatida sekin izomerlanadi va *anti*-diazotatga o'tadi. Izomerlanish reaksiyasi qizdirilganda va benzol halqasida elektronoakseptor o'rinbosarlar bo'lganda tezlashadi. Masalan, *sin*-p-nitrobenzoldiazotat 20°C da bir necha sekund davomida *anti*-izomerga aylanadi.

Sin- va *anti*-diazotatlar fazoviy tuzilishiga ko'ra bir-biridan farq qiladi. *sin*-izomer halqaning *orto*- holatida kislorod va vodorod atomlarining itarilishi natijasida planar strukturaga ega bo'lmasligi kerak. Bunday holatda sistemaning barqarorligi kamroq bo'ladi.



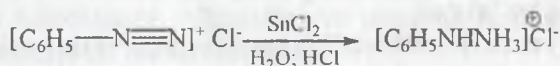
Yenolyat-ion kabi diazotat-ion bir nechta nukleofil reaksiya markazli bog'langan ambident ion hisoblanadi. Elektrofildan kislorod yoki azot atomiga ta'sir etishi mumkin.

o‘rin olish reaksiyasi boradi. Reaksiya *azobirikish* deyiladi va azobo‘yoqlar olishda fundamental ahamiyatga ega.



Azobirikish reaksiyasida dastlab *sin*-azobirikma hosil bo‘ladi, keyin u tezda *anti*-azobirikmaga aylanadi.

Arendiazoniy tuzlari kislotali muhitda qaytarilganda arilgidrazinlar hosil bo‘ladi.



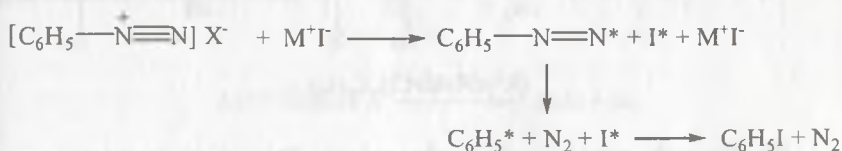
3. Azot ajralib chiqishi bilan boradigan reaksiyalar. Arendiazoniy tuzlari azot ajralib chiqishi bilan reaksiyaga kirishishi mumkin, bunda N_2^+ boshqa guruhga almashishi mumkin. Mazkur reaksiyalar uch xil yo‘l bilan amalga oshadi:

A) kuchli elektronodonorlar bilan, ba‘zan katalizator ishtirokida ta’sirlashganda;

B) qizdirilganda;

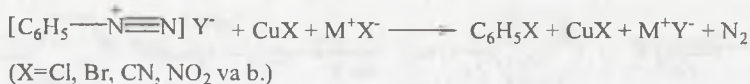
D) UB nurlar bilan, ba‘zan ko‘rinadigan nurlar yoritilganda.

A) Arendiazoniy tuzlarining nukleofil reagentlar va alkenlar bilan reaksiyalari. Arendiazoniy tuzlari yodidlar ta’sirlashib yodarenlar hosil qiladi va azot ajralib chiqadi. Reaksiya erkinradikal mexanizmi bo‘yicha borishi taxmin qilingan.

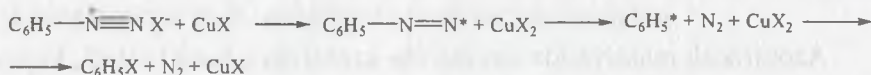


Xloridlar va bromidlar arendiazoniy tuzlari bilan reaksiyaga kirishmaydi, chunki ular kuchsiz elektronodonorlar hisoblanadi. Biroq,

Cu(I) tuzlari ishtirokida reaksiya amalga oshishi 1884-yilda T.Zandmeyer tomonidan izohlab berilgan.



Ushbu reaksiyalarda Cu(I) tuzlari elektron tashuvchi vazifasini bajaradi:



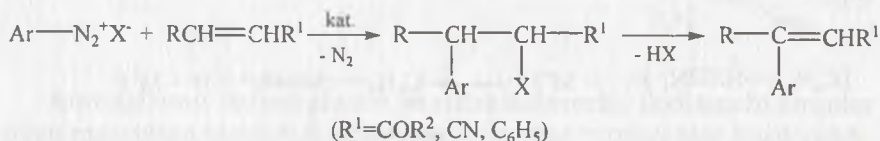
Erkin radikallar diazoniyl tuzi-mis tuzi kompleksida hosil bo'ladi va reaksiyaga kirishadi, lekin eritmada kinetik jihatdan mustaqil zarracha sifatida hosil bo'lmaydi.

Diazoniyl tuzlarini nukleofil reagentlar bilan reaksiyasida katalizator sifatida boshqa o'zgaruvchan valentli metallarning tuzlari ham ishlatilishi mumkin.

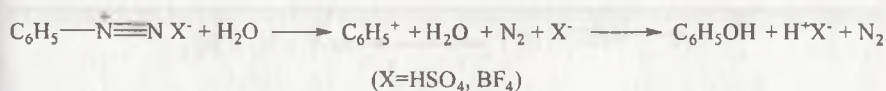
Zandmeyer reaksiyasi kabi diazoniyl tuzlari simob, qalay, surma, vismut tuzlari ishtirokida metallorganik birikmalar hosil bo'lishi bilan parchalanadi. Bunday reaksiyalar birinchi marta 1929-yilda A.Nesmeyanov tomonidan o'rganilgan. Masalan,



Arendiazoniyl tuzlari mis tuzlari ishtirokida aktivlangan qo'shbog'li birikmalar bilan reaksiyaga kirishishi X.Meyerveytn tomonidan asoslab berilgan.

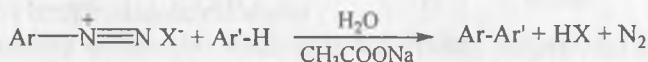


B) Termik parchalash reaksiyalari. Diazoniyl tuzlari termik parchalanganda mahsulotlar aralashmasi chiqadi. Diazoniyl tuzlarining suvli eritmaları kuchsiz nukleofillar va kompleks anionlar bilan qizdirilganda asosan fenollar hosil bo'ladi.

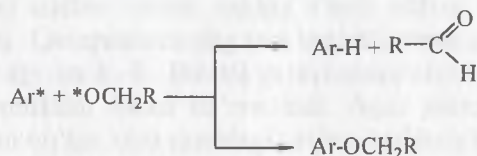
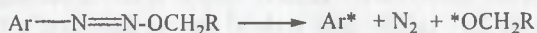


Parchalanish reaksiyasi ion mexanizmi bo'yicha ketadi deb taxmin qilinadi. Biroq erkin radikal mexanizm bo'lishi ham mumkin.

Arendiazoniy tuzlarni kuchsiz ishqoriy muhitda arenlar yoki geterosiklik birikmalar ishtirokida parchalanishi natijasida fenollar va bis-arillar hosil bo'ladi.

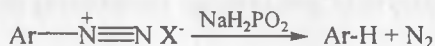


Arendiazoniy tuzlari alkanollar yoki oddiy efirlar ishtirokida qizdirilsa diazoniy guruhi vodorod atomiga almashadi. Reaksiya natijasida arenlar va biroz alkilaril efirlar hosil bo'ladi. Reaksiya diazoniy tuzlarini gomolitik parchalanishi hisoblanadi. Alkanollar va ularning hosilalari vodorod atomining manbayi bo'lib xizmat qiladi.

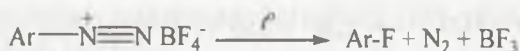


Reaksiya preparativ ahamiyatga ega bo'lib, arilaminlar molekulasidan aminoguruhni ajratish uchun qo'llaniladi.

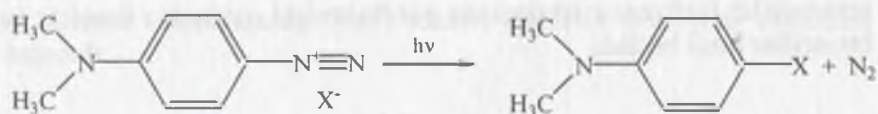
Bundan tashqari diazoniy tuzlari gipofosfitlar bilan qaytarilganda ham arenlar hosil bo'ladi.



Arendiazoniylarning borftoridlari o'ziga xos termik parchalanishga uchraydi. Ular 100°C dan yuqori temperaturada qizdirilsa ftorarenlar hosil bo'lishi Bals va Shiman tomonidan amalga oshirilgan.



D) Fotokimyoviy parchalanish molekulasida elektronodonor guruhlar tutuvchi arendiazoniy tuzlari uchun xosdir.



Molekulaga yorug'lik ta'sir ettirilganda va ma'lum miqdorda energiya yutilganda elektronodonor guruhdan akseptor diazoniy guruhiga ichki molekulyar zaryad ko'chishi kuzatiladi. Natijada uglerod-azot bog'i uziladi va azot ajralib chiqadi.

Bunday diazoniy tuzlari kumushsiz fotografiya, yoki *diazotipiya* yo'li bilan ma'lumotlarni yozishda qo'llaniladi.

TO'RTINCHI QISM

GETEROSIKLIK BIRIKMALAR

Molekulasida halqa hosil bo'lishida uglerod atomlaridan tashqari boshqa atomlar ham ishtirok etishi natijasida hosil bo'lgan moddalar geterosiklik birikmalar deb ataladi.

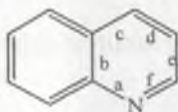
Geterosiklik birikmalar siklik uglevodorodlar halqasidagi bitta yoki bir nechta uglerod atomlarini boshqa atomga — geteroatomga almashinishidan hosil bo'ladi. Odatda geteroatom sifatida azot, kislorod va oltingugurt uchraydi. Ba'zan fosfor, selen ham bo'lishi mumkin.

Geterosiklik birikmalar sikldagi atomlar soniga, geteroatomning turiga va soniga qarab sinflanadi.

Halqadagi geteroatom tegishli prefikslar bilan belgilanadi. Masalan, kislorod *oksa-*, azot *aza-*, oltingugurt *tia-*, fosfor *fosfa-*. Ushbu qo'shimchalar tegishli karbosiklik birikma nomiga qo'shiladi.

IYUPAK nomenklaturasiga muvofiq siklning kattaligi maxsus suffiks bilan belgilanadi. Uch a'zoli sikllar *-irin* (azot tutmaydigan sikllar *-iren*), to'rt a'zoli sikllar *-et*, besh a'zoli sikllar *-ol*, olti a'zoli sikllar *-in*, yetti a'zoli sikllar *-yepin*, sakkiz a'zoli sikllar *-otsin* suffikslari bilan nomlanadi. Geteroatomning turi tegishli o'zak so'zi bilan ko'rsatiladi: *oks-*, *ti-*, *az-* va h. k. Bir xil geteroatomlarning soni esa *di-*, *tri-* va boshqa prefikslar bilan ko'rsatiladi. Agar geterosiklda bir necha xil geteroatom bo'lsa, ular quyidagi ketma-ketlikda belgilanadi: *oksa-*, *tia-*, *selena-*, *aza-*, *fosfa-*, *arsa-* va h.k.

Ikkita va undan ortiq kondensirlangan sikllardan iborat geterosiklik birikmalarda geteroatomlar bitta siklda joylashgan bo'lsa, qolgan sikllar benzol sikli bo'lsa bunday birikmalar **benzologlar** deyiladi. Mazkur birikmalarning nomiga benz- (yoki benzo-), dibenz- (yoki dibenzo-) prefikslari qo'shiladi. Benzol siklining holatini ko'rsatish uchun geterosiklik birikmaning bog'lari a, b, c, d, e va boshqa harflar bilan belgilanadi. Belgilash geteroatom-uglerod bog'idan boshlanadi. Masalan, benz[b]piridin.



Geterosiklik birikmaning nomida geterosiklning qo'shbog'lar sistemasini to'yinganlik (gidridlanish) darajasi ham ko'rsatiladi. Asosiy nom odatda eng ko'p qo'shbog' tutuvchi siklga tegishli bo'ladi. To'la gidridlangan birikmaning nomiga *-idin* yoki *-an* qo'shimchalari qo'shiladi. Qisman gidridlangan birikmalarning nomi *digidro-*, *tetragidro-* kabi qo'shimchalar qo'shish bilan yasaladi va vodorod atomlari birikkan atomlar raqamlar bilan ko'rsatiladi. Agar vodorod bitta atomga birikkan bo'lsa H harfi bilan belgilanadi, yoki gidridlangan atom raqam bilan ko'rsatiladi.

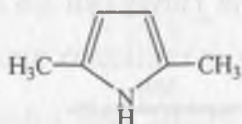
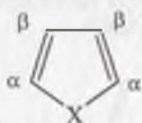
Geterosiklik birikmalarning hosilalarini nomlash uchun sikldagi atomlar raqamlanadi. Raqamlash geteroatomdan boshlanib o'rinbosar yaqin turgan tomonga qarab amalga oshiriladi. Agar siklda ikkita va undan ortiq geteroatom bo'lsa, raqamlash O, S, Se, Te, N, P, As, Sb, Bi, Si, Ge, Sn, Pb, Hg tartibida bo'ladi. Ko'plab geterosiklik birikmalar uchun trivial nomenklatura saqlanib qolgan.

Geterosiklik birikmalar odam, hayvon va o'simlik organizmida muhim ahamiyatga ega bo'lgan moddalarning asosini tashkil qilishi bilan xarakterlidir.

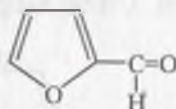
Geterosiklik birikmalar asosida olingan kardiamin, etemizol, anabazin gidrokslorid, strixinin, triftazin, furosemid, merkazolil kabi yuzlab dorivor moddalar tibbiyot amaliyotida keng qo'llanilmoqda.

28-BOB. BESH A'ZOLI BITTA GETEROATOMLI GETEROSIKLIK BIRIKMALAR

Geterosiklik halqa hosil bo'lishida bitta geteroatom va to'rtta uglerod atomi ishtirok etgan bo'lsa, bunday moddalarni besh a'zoli, bir geteroatomli birikmalar deb ataladi. Bunday birikmalarga asosan pirrol, furan, tiofen, hamda ularning hosilalari kiradi. Pirrol, furan va tiofenning hosilalarini nomlashda o'rinbosarning joylashgan holati α va β harflari bilan yoki raqamlar bilan ko'rsatiladi.



2,5-dimetilpirrol



2-furankarbaldegid,
furfural

Bundan tashqari pirrol, furan va tiofenning qisman to'yingan va to'yingan hosilalari ham mavjud.



2,3-digidro-
pirrol



2,5-digidro-
pirrol



1,2-digidro-
pirrolidin



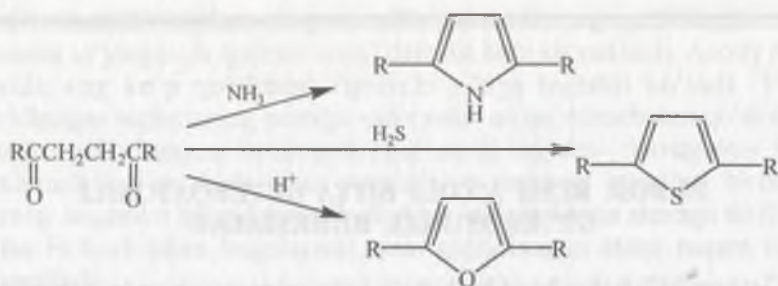
pirrolidin



tetragidro-
furan

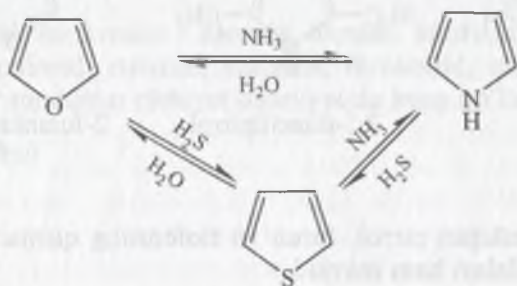
OLINISH USULLARI

Pirrol, furan, tiofen va ularning hosilalari tabiiy manbalardan, hamda sintetik usullar bilan olinadi.



γ -dikarbonil birikmalarning nukleofil reagentlar bilan reaksiyasi natijasida geterosiklik birikmalar, jumladan pirrol, furan, tiofen hosilalari hosil bo'ladi (yuqoridagi chizma).

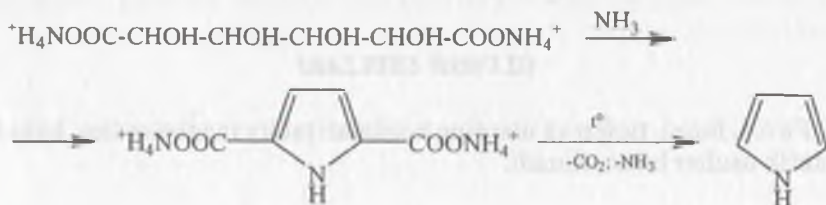
Furan katalizator (Al_2O_3) ishtirokida ammiak bilan $400\text{--}500^\circ\text{C}$ da qizdirilsa pirrol, vodorod sulfid bilan qizdirilsa tiofen hosil bo'ladi. Amalda qarama-qarshi o'zgarishlar ham boradi. Reaksiyani 1936-yilda Yu.K.Yuryev ochgan. Ushbu halqali reaksiya Yuryev sikli deb nom olgan.



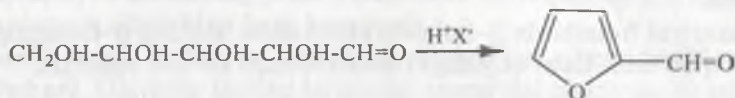
Pirroldan tiofen hosil bo'lishi yoki tiofendan furan hosil bo'lishining unumi 2 %dan ortmaydi. Furandan pirrol va tiofen olish reaksiyasigina amaliy ahamiyatga ega.

Spetsifik olinish usullari. Pirrol oz miqdorda toshko'mir tarkibida o'ziga xos bo'ladi. Ayrim oqsillar quruq haydalganda ham pirrol hosil bo'ladi.

Pirrol aldogeksozalarni oksidlanishi natijasida hosil bo'ladigan shakar kislotalarining ammoniyli tuzlarini qizdirib olinadi:



Aldopentozalar kislotalar ishtirokida degidratlanib furfural hosil qiladi. Aldogeksozalar bunday sharoitda 5-oksimetilfurfuralga aylanadi.



Shakar kislotalari 2-furankarbon kislota (pirosiz kislota) hosil qiladi. Furfural furan va uning hosilalarini olishda asosiy xomashyo hisoblanadi.

Tiofen toshko'mir smolasi tarkibida uchraydi, benzol bilan birgalikda haydaladi. Shuning uchun benzol ishlatilishidan avval tiofen bor yoki yo'qligiga tekshirib ko'riladi. Tiofenni benzoldan kimyoviy usullar bilan ajratiladi, masalan, konsentrlangan sulfat kislota (tiofen sulfolanadi) yoki simob atsetat bilan ishlov beriladi. Simob atsetat ta'sirida simoborganik birikma hosil bo'lib, u kislota ta'sirida toza tiofenga aylanadi.

FIZIK XOSSALARI VA TUZILISHI

Pirrol, furan va tiofen biroz xushbo'y hidli, rangsiz suyuq, katta molekulyar massali hosilalari esa kristall moddalardir. Pirrol, furan va tiofenning molekularlari qo'shbog'lar va taqsimlanmagan elektronlarga ega bo'lgan atomdan iborat sistema hosil qiladi. Rasman 6 ta π -elektronli siklik bog'langan sistema hosil bo'ladi. Bundan kelib chiqib Xyukkel qoidasiga binoan mazkur birikmalar «aromatik» xarakterga ega.

Geteroatomning taqsimlanmagan π -elektronlari elektronodonor ta'sir ko'rsatadi, shuning uchun sikldagi uglerod atomlarida π -elektronlarning zichligi ortadi.

Besh a'zoli geterosikllarning delokallanish energiyasi benzolga qaraganda kam (taxminan 150 kJ/mol). Energiya quyidagicha kamayib boradi: tiofenda ~120 kJ/mol, pirrolda ~110 kJ/mol, furanda ~80 kJ/mol. Dipol momenti geteroatomdan siklga tomon yo'nalgan.

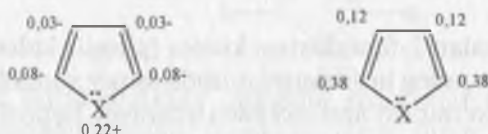
Pirrol, furan va tiofen elektronodonor birikmalar hisoblanadi. Ularning ionlanish energiyasi benzolning ionlanish energiyasidan kam bo'lib, tegishli ravishda 8.2, 8.9 va 9.0 eVni tashkil qiladi.

Pirrol, furan va tiofendagi uglerod-uglerod, uglerod-azot, uglerod-kislorod va uglerod-oltigugurt bog'larining uzunligi oddiy bog'larning uzunligidan kamroq (C-C = 0,142-0,144 nm, C-N = 0,142 nm, C-O = 0,136 nm, C-S = 0,171 nm). Bu bog'langan qo'shbog'li sistema hosil bo'lishini ko'rsatadi.

MO metodi bo'yicha hisoblashlar natijasida yuqoridagi sistemalar π -elektronlarning siklik delokallanishi natijasida stabillashadi. Siklik

delokallanish energiyasi geteroatomning elektromanfiyligiga va C-X bog'ining rezonans integraliga bog'liq. Siklik delokallanish energiyasi taxminan 0,6 β (furanda) dan 0,9 β (tiofenda) gacha oraliqda bo'lishi mumkin.

Aksariyat holatlarda β-holatda elektronlar zichligi β-holatdagidan kattaroq bo'ladi. Buni quyidagi tasvirdan ham ko'rish mumkin:

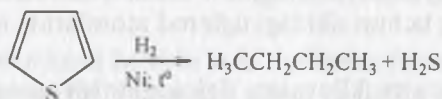


Pirrol, furan va tiofen spektrning UB sohasida nur yutadi. Bu jihatdan benzolga o'xshaydi (furandan tashqari). Intensiv yutilish uzoq UB da (180–210 nm) va kam intensiv yutilish 230–270 nm sohada kuzatiladi.

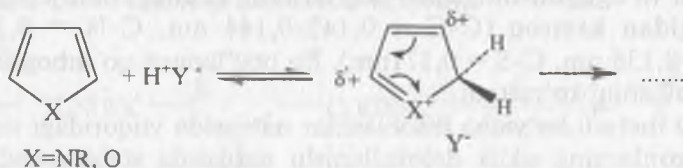
KIMYOViy XOSSALARI

Pirrol, furan va tiofen katalizatorlar ishtirokida, qizdirish va bosim ostida gidridlanadi. Reaksiya natijasida tetragidro- birikmalar hosil bo'ladi. Tiofen va uning birikmalari nisbatan qiyin gidridlanadi. Maxsus sharoitda tiofen sikli ochilishi mumkin:

Pirrol, furan va tiofen kuchli kislotalar bilan ta'sirlashadi. Pirrol, furan va ularning hosilalari kislotalar bilan ta'sirlashib smolalanadi



(oligomerlanadi va polimerlanadi), tiofen sulfat kislota ishtirokida sulfolanadi. Bunday holatda pirrol va furanning, qisman tiofenning *atsidofob* xossasi kuzatiladi. Atsidofoblik protonning asosan α-holatga birikishi bilan, stabillashgan yopiq sistemaning buzilishi bilan bog'liq. Hosil bo'lgan diyen sistemaning keyingi o'zgarishlariga uchraydi.

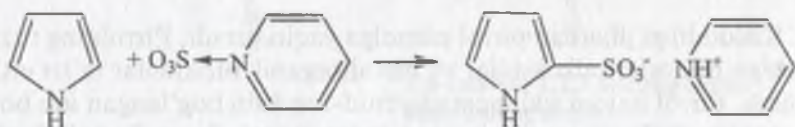


Pirrol nisbatan oson, tiofen qiyinroq protonlanadi, shuning uchun u kamroq atsidofobdir.

Molekulaga elektronoakseptor o'rinbosarlarni kiritilishi natijasida pirrol, furan va tiofenning proton biriktirish qobiliyati keskin kamayadi va ularning atsidofobligi ham kamayadi.

Pirrol, furan, tiofen va ularning hosilalari har xil elektrofillar bilan ta'sirlashadi. Ularning faolligi ionlanish energiyasi qiymatlariga muvofiq keladi, ya'ni pirrol nisbatan oson, tiofen esa qiyin reaksiyaga kirishadi. Geterosiklning, elektrofil reagent turiga va reaksiya sharoitiga ko'ra har xil birikmalar hosil bo'ladi: elektrofil almashinish yoki birikish sodir bo'lishi, yoki atsidfoblik kuzatilishi mumkin.

Pirrolning elektronodonorligi yuqoriroq bo'lganligi uchun kuchsiz elektrofillar, masalan, diazoniyl tuzlari, aldegidlar bilan oson ta'sirlashadi. Pirrolning bromlanishi va yodlanishi natijasida tetragalogenli birikmalar hosil bo'ladi. Pirrolni to'g'ridan-to'g'ri nitrolash amalda mumkin emas. α -nitropirrol pirrol tuzlaridan olinadi. Sulfolash esa yumshoq sharoitlarda kompleks holatda birikkan SO_3 , masalan, piridinsulfotrioksid ta'sirida olib borilishi A.P.Terentyev tomonidan asoslab berilgan.



Furan kislotalarning anhidridlari bilan Lyuis kislotalari ishtirokida atsillanadi. Piridinsulfotrioksid ta'sirida sulfolash reaksiyasi oson boradi. Nitrolash reaksiyasi esa suvsiz nitrat kislotasi ta'sirida sirka anhidridi eritmasida boradi. Bunda atsetilnitrat $\text{CH}_3\text{COONO}_2$ nitrolovchi reagent hisoblanadi. Oraliq birikish mahsulotini ajratib olish mumkin:

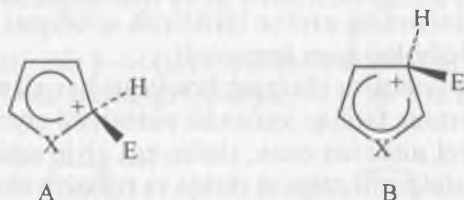


Bunday 2,5-birikish mahsulotlari furan va uning hosilalarini reaksiyalarida, masalan, nitrolashda ko'proq kuzatiladi. Bu hodisa furan sistemasining siklik delokallanish energiyasi ancha kamligini ko'rsatadi.

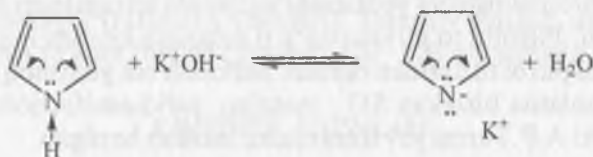
Tiofen oson galogenlanadi, atsillanadi, sulfat kislotasi bilan sulfolanadi, atsetilnitrat bilan nitrolanadi.

Elektrofil o'rin olish reaksiyalari deyarli to'laligicha ikkinchi holat bo'yicha boradi. Bu oraliq ion A ning B ionga nisbatan energetik qulay

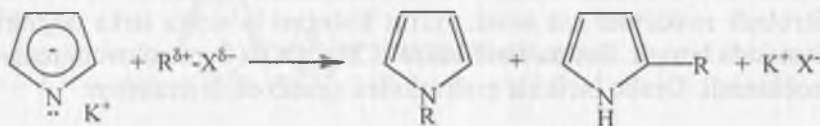
tuzilishi, hamda ikkinchi holatda YuBMO dagi elektronlar zichligining kattaligi bilan bog'liq.



Pirrol va uning hosilalarini kimyoviy xossalari. Pirrol qutbli azot-vodorod bog'i tutadi va kuchsiz N-H kislota hisoblanadi ($pK_a \approx 16.5$).



Kislotaliligi jihatdan pirrol etanolga yaqin turadi. Pirrolning tuzlari pirrolga ishqorlar, alkoksidlar va metallorganik birikmalar ta'sir ettirib olinadi. Pirrol anioni siklopentadiyenid-ion kabi bog'langan ion bo'lib bir nechta reaksiya markaziga ega (azot atomi, 2- va 3- holatlardagi uglerod atomlari).

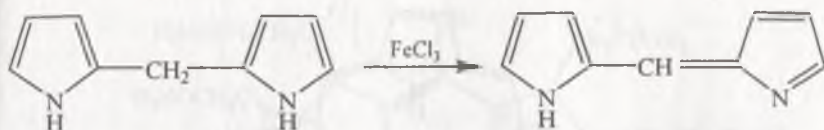


R=alkil, atsil; X=galogen

Pirrol tuzlari pirrol molekulasiga alkil yoki atsil guruhlar kiritish uchun ishlatiladi.

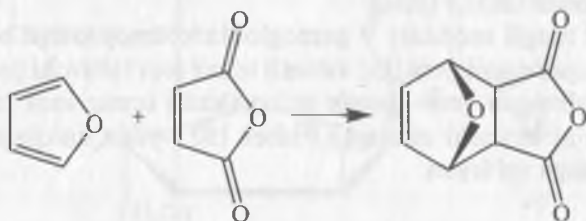
Past temperaturalarda asosan N-almashingan, yuqori temperaturalarda esa C-almashingan birikmalar hosil bo'ladi.

Formilatsetat bilan reaksiya natijasida pirrolkarbaldegid, alkilnitratlar bilan esa — nitropirrol hosil bo'ladi. Pirrolning formaldegid bilan reaksiyasi natijasida dipirrilmetan hosil bo'lib, uni pirrometengacha oksidlash mumkin.



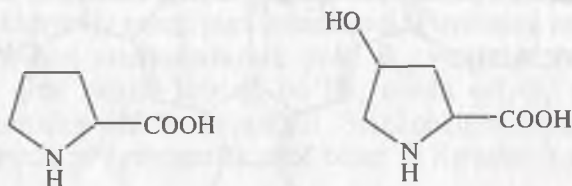
Pirrol yoki pirrolkarbaldegidni chumoli kislotasi bilan kondensatsiyasi natijasida ham pirrometen hosil bo'ladi. Pirrometenlar porfirinlar sintezida oraliq mahsulot sifatida hosil bo'ladi.

Furan ko'plab reaksiyalarda 1,3-diyen kabi reaksiyaga kirishadi; masalan, malein anhidridi bilan diyen sintezi reaksiyaga kirishadi.

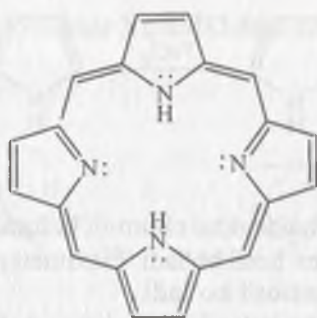


3,6-endokso-1,2,3,6-tetragidroftal
kislotasining anhidridi

Pirrolning qaytarilgan halqasi tabiiy aminokislotalar -prolin va oksiprolin tarkibiga kiradi.

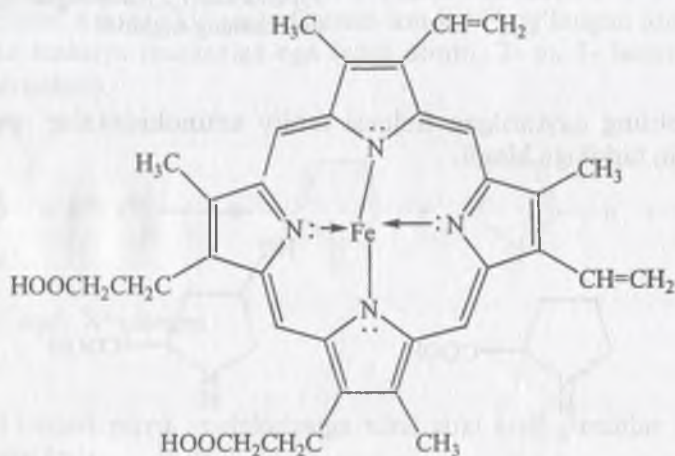


Porfin molekulasida makrosiklik bog'langan sistemadan iborat bo'lib, to'rtta pirrol halqasi tutadi. Ikkita azot atomi metall atomiga almashishi mumkin. Buning natijasida barqaror komplekslar hosil bo'ladi.

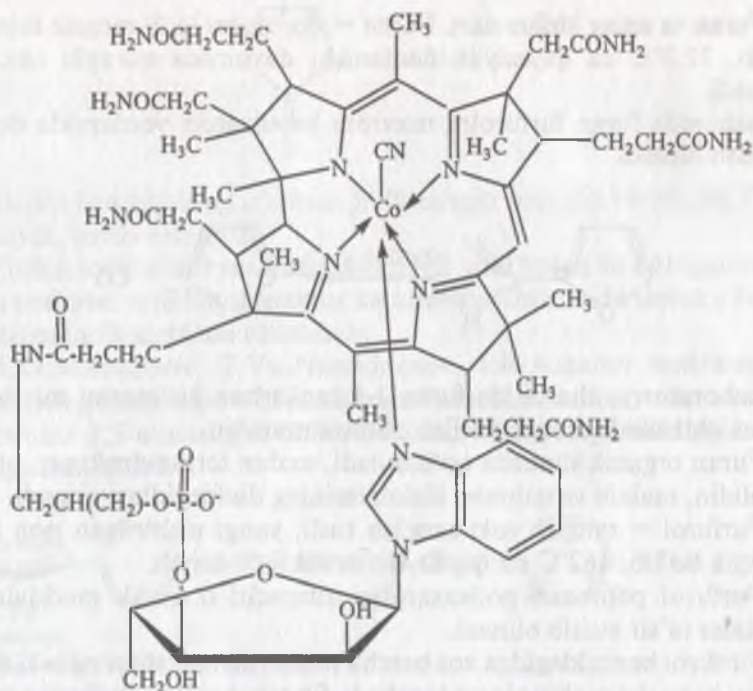


Almashingan porfinlar *porfirinlar* deyiladi. Ular muhim tabiiy birikmalarning asosini tashkil qiladi.

Qonning qizil rangli moddasi – gemoglobin xromoproteid bo‘lib, uning oqsil bo‘lmagan qismi gem ikki valentli temir ioni tutuvchi porfirin hisoblanadi. Oksidlangan gem- *gemin* uch valentli temir ioni tutadi. Gemning tuzilishini birinchi marta G.Fisher 1927-yilda aniqlagan va to‘la sintezini amalga oshirgan.



O‘simliklarning yashil pigmenti – *xlorofill* qisman gidridlangan porfin halqasida kompleks bog‘langan magniy tutadi. Propion kislotasining qoldig‘i fitol spirti bilan eterifikatsiyalangan ($C_{20}H_{39}OH$).



O'simliklardan qoramtir tusli xlorofill *a* va yashil tusli xlorofill *b* ajratib olingan. Xlorofill optik faol. Xlorofillarning strukturasi R.Vilshetter, M.Shtol va G.Fisherlar tomonidan 1913–18-yillarda aniqlangan. To'la sintezi 1956–60-yillarda R.Vudvord boshchiligida amalga oshirilgan.

Xlorofillar fotosintez jarayonida mutlaq ahamiyatga ega: yorug'lik energiyasini kimyoviy energiyaga aylantiradi. Pirrolning muhim tabiiy hosilalaridan biri siankobalamin yoki B₁₂ vitamini hisoblanadi. Bu birikma qizil rangli kristall bo'lib, suvda eriydi, mikroorganizmlar tomonidan ishlab chiqariladi. Siankobalaminning tuzilishini 1948–56-yillarda rentgenografik usul bilan D.Kroufut-Xodjkin aniqlagan.

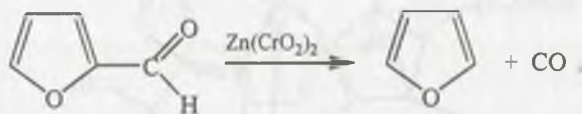
Uning strukturasi asosini to'rtta qisman gidridlangan pirrol qoldig'idan iborat makrosikl tashkil qiladi.

Siankobalaminning to'la sintezi 1960–71-yillarda R.Vudvord va A.Eshenmozer boshchiligida amalga oshirilgan.

Sanoatda siankobalamin mikrobiologik yo'l bilan olinadi. Siankobalamin kamqonlik – anemiyaga qarshi samarali vosita hisoblanadi.

Furan va uning birikmalari. Furan – xloroform hidli rangsiz suyuqlik bo'lib, 31.3°C da qaynaydi. Saqlanishi davomida qorayib smolaga aylanadi.

Sanoatda furan furfurolni ruxxrom katalizatori yordamida dekarbonillab olinadi.



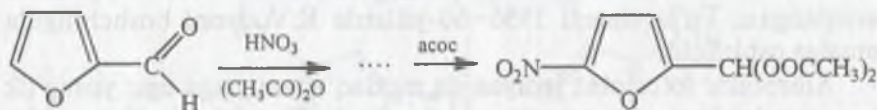
Laboratoriya sharoitida furan 2-furankarbon kislotasini mis birikmalari ishtirokida dekarboksillab olinishi mumkin.

Furan organik sintezda qo'llaniladi, undan tetragidrofuran, pirrol, pirrolidin, malein va qahrabo kislotalarining dialdegidlari olinadi.

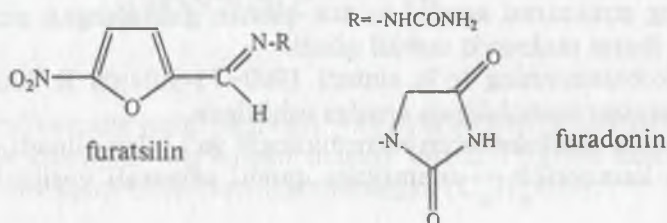
Furfurol – rangsiz yoki sarg'ish tusli, yangi pishirilgan non hidli suyuqlik bo'lib, 162°C da qaynaydi, suvda 9 % eriydi.

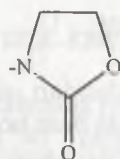
Furfurol pentozan polisaxaridlar tutuvchi o'simlik moddalariga kislotalar ta'sir ettirib olinadi.

Furfurol benzaldegidga xos barcha reaksiyalarga, shuningdek, furan halqasi bo'yicha reaksiyalarga kirishadi. Shuning uchun furfurol organik sintezda muhim xomashyodir. Furfurolni gaz fazasida katalizator sirtida oksidlab malein angidrid olinadi. Atsetilnitrat bilan nitrolash natijasida 5-nitrofurfuoldiatsetat hosil bo'ladi.



5-Nitrofurfuoldiatsetat 5-nitrofurfurol hosilalarini sintez qilish uchun dastlabki modda hisoblanadi, mazkur birikma meditsina va veterinariyada kuchli bakteritsid sifatida ishlatiladi:



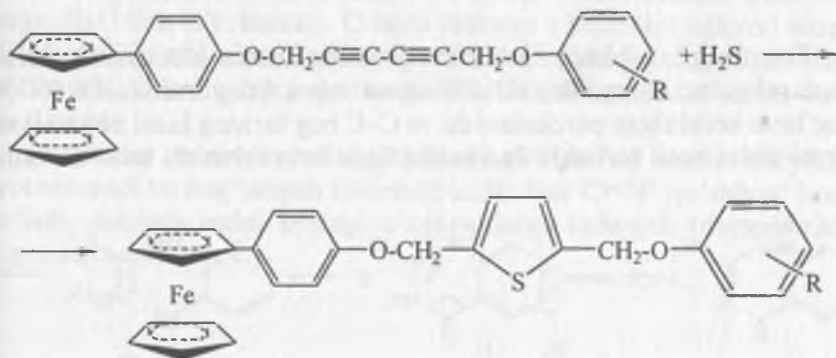


furazolidon

Tiofen benzol hidiga o'xshash hidli rangsiz suyuqlik bo'lib, 84,1°C da qaynaydi, suvda erimaydi.

Tiofen toshko'mir smolasidan olinadi yoki butan va oltingugurtdan (yoki vodorod sulfiddan) maxsus katalizator ishtirokida sintez qilinadi. Tiofen organik sintezda ishlatiladi.

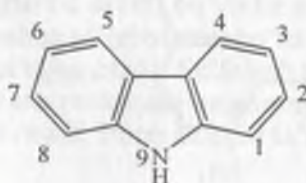
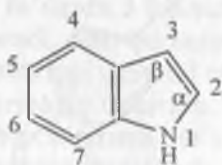
A.G.Maxsumov, T.Yu.Nasriddinov, I.R.Asqarov molekulasida diatsetilen guruhi saqllovchi temirorganik birikmalardan vodorod sulfidi yordamida 2,5-almashgan tiofen hosilalarini quyidagi reaksiya asosida amalga oshirdilar:



Olingan moddalar orasida biologik faol birikmalar borligi isbotlandi.

28.1. INDOL

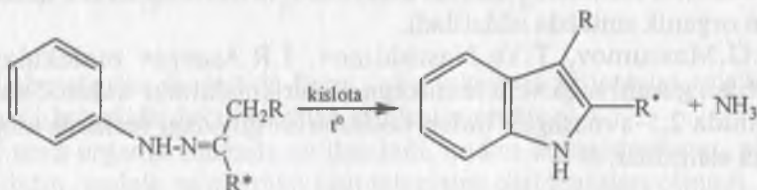
Indol va karbazol pirrolning benzologlari hisoblanadi. Indoldagi atomlar geteroatomdan boshlab, karbazoldagi atomlar esa benzol halqasidagi uglerod atomidan boshlab raqamlanadi. Geterosikldagi uglerod atomlari ba'zan α va β harflari bilan ham belgilanadi.



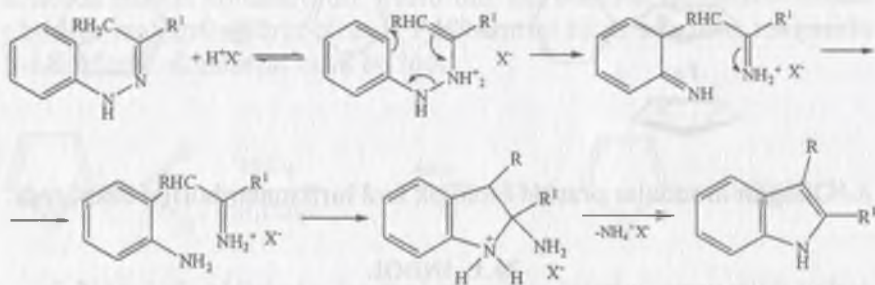
OLINISHI

Indol va karbazol toshko'mir smolasidan olinadi. Indol va uning ayrim hosilalari tabiiy birikmalar tarkibida ham uchraydi. Indol, karbazol va ularning hosilalari sintetik yo'llar bilan ham olinadi.

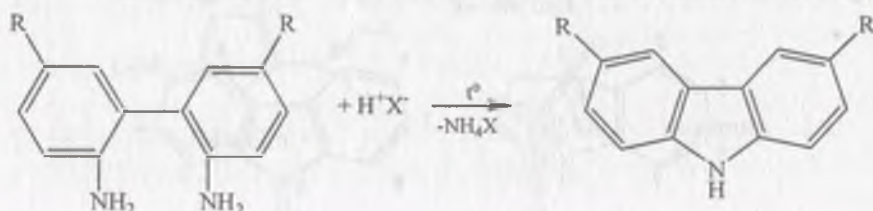
Sintetik usullardan eng ko'p qo'llaniladigani fenilgidrazonlarni kislotalar, masalan, sulfat, fosfat, xlorid, polifosfat kislotalari, bor florid, rux xloridlar ishtirokida sikllash reaksiyasidir (E. Fisher, 1883-y.).



Taxmin qilinishicha, Fisher reaksiyasida kislota ishtirokida gidrazonlarni gidrazinlarga keyinchalik sigmatrop qayta guruhlaniishi (N-N bog'larni kelishilgan parchalanishi va C-C bog'larning hosil bo'lishi) va pirrol siklni hosil bo'lishi bilan kechadigan izomerlanishi sodir bo'ladi.



Karbazol va uning hosilalari sintezi. Karbazol hosilalarini olish uchun bifenil hosilalari boshlang'ich modda bo'lishi mumkin. Masalan:



Indol, karbazol va ularning hosilalari rangsiz kristall moddalar bo'lib, suvda erimaydi. Indol va uning alkil hosilalari o'ziga xos yoqimsiz hidga ega.

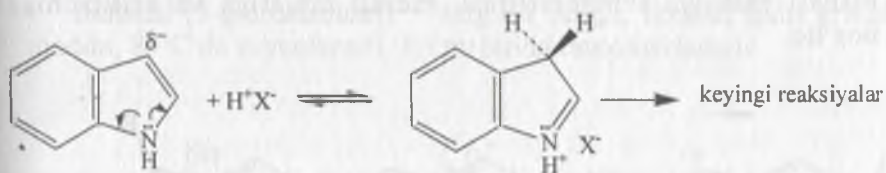
Indol va karbazol siklik bog'langan sistemaga ega. Indolni benzolning analogi deb, karbazolni esa fenantrenning analogi deb qarash mumkin. Indol va karbazol aromatik tabiatga ega.

Indol va karbazolda azot atomi elektronodonor ta'siri kuzatiladi. Shuning uchun uglerod atomlarida, ayniqsa indoldagi 3, 5 va 7 holatlardagi uglerod atomlarida va karbazoldagi 1, 3, 6 va 8 uglerod atomlarida elektronlar zichligi nisbatan yuqori.

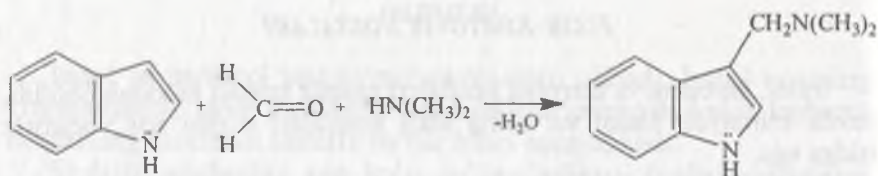
Indol va karbazol elektronodonor birikmalar bo'lib, ularning ionlanish energiyasi tegishli ravishda 7,8 va 7,6 eV ni tashkil qiladi.

Indol elektronodonor birikma va kuchsiz asos sifatida elektrofil reagentlar bilan ta'sirlashadi. Odatda reaksiya 3 holatdagi uglerod atomi hisoblanadi (pirrol bilan taqqoslang!). Bu benzol halqasining ta'siri bilan izohlanadi. Shuningdek indol kuchsiz NH-kislota sifatida tuzlar ham hosil qiladi.

Kislotalar ta'sirida indol 3 holatdagi uglerod atomi bo'yicha protonlanadi va bog'langan sistema buzilib faol $C=N^+$ qo'shbog' hosil bo'ladi, natijada indol keyingi o'zgarishlarga uchraydi (dimerlanish, oligomerlanish va h.k.):

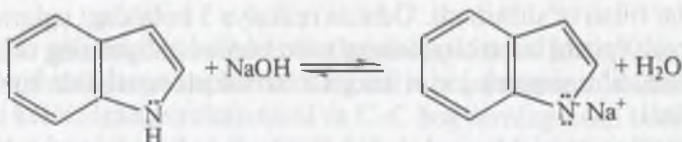


Indol yaqqol elektronodonor xossasiga ega bo'lganligi va atsi-dofobligi uchun kuchli elektrofillar bilan ta'siri natijasida odatda oksidlanish va oligomerlanish reaksiyalari kuzatiladi. Kuchsizroq elektrofillar ta'sirida 3 holatdagi uglerod atomi bo'yicha o'rin olish reaksiyasi boradi. Agar bu holatda boshqa o'rinbosarlar bo'lsa elektrofil reagent 2 holatdagi uglerod atomiga ta'sir etadi. Sulfolash reaksiyasi piridinsulfotrioksid ta'sirida, bromlash reaksiyasi bromning dioksan bilan kompleks birikmasi ta'sirida boradi. Formaldegid ta'sirida esa Mannix reaksiyasi kuzatiladi.

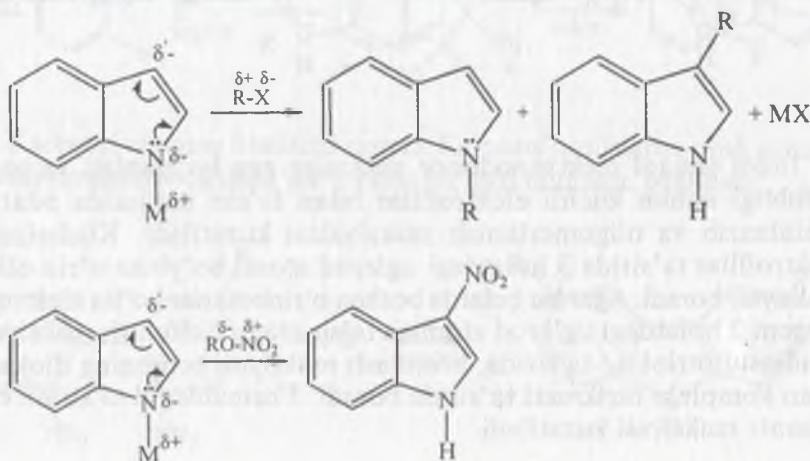


Ayrim elektrofil o'rin olish reaksiyalari indolning metall hosilalari — tuzlari orqali boradi. Indol kuchsiz oksidlovchilar ta'sirida ko'k rangli bo'yoq — indigogacha oksidlanadi.

Indol kuchsiz NH-kislota hisoblanadi ($pK_a=16\ldots 17$ pirrolning kislotaliligi bilan taqqoslang). Ishqorlar, alkoksidlar, metallorganik birikmalar ta'sirida indol tuzlari hosil bo'ladi.

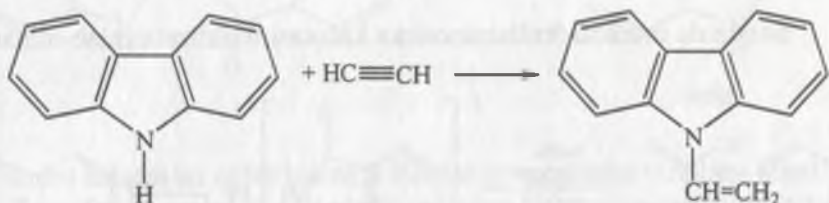


Indol tuzlari yuqori nukleofil faollikka ega, alkillanishi, atsillanishi, alkilnitratlar bilan nitrolanishi mumkin. Azot atomi va 3-holatdagi uglerod atomi reaksiya markazlari bo'lishi mumkin. C- va N-hosilalarning nisbati reaksiya temperaturasi, metall tabiatiga va erituvchiga bog'liq.



28.2. KARBAZOL

Karbozol yoki dibenzopirrol sezilarli elektronodonor xossalarga ega, elektronoakseptorlar (masalan, xinonlar, polinitroarenlar) bilan rangli zaryad ko'chirish komplekslarini hosil qiladi.

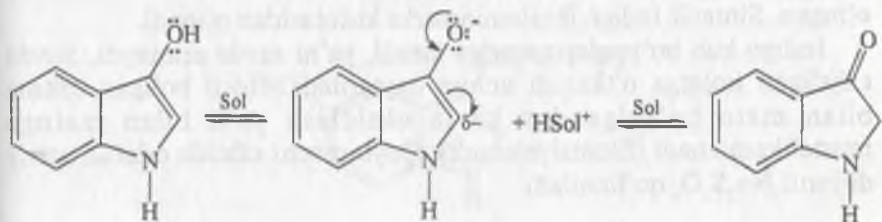


Kimyoviy xossalari jihatdan karbazol difenilaminga o'xshab ketadi, juda kuchsiz asos va kuchsiz kislota hisoblanadi. Ishqorlar ishtirokida atsetilen bilan reaksiyaga kirishib N-vinilkarbazol hosil qiladi.

MUHIM VAKILLARI VA HOSILALARI

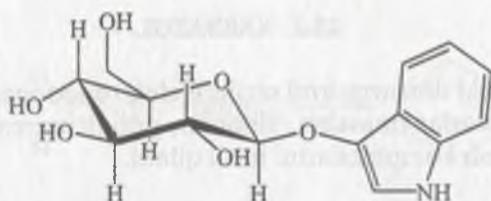
Indol — rangsiz, noxush hidli kristall modda, 52°C da suyuqlanadi, 253°C da qaynaydi. Organik sintezda fiziologik faol moddalar olshida va parfyumeriyada ishlatiladi.

Indoksil (3-gidroksiindol) — sarg'ish rangli, noxush hidli kristall modda, 85°C da suyuqlanadi, eritmalarida tautomerlanadi:

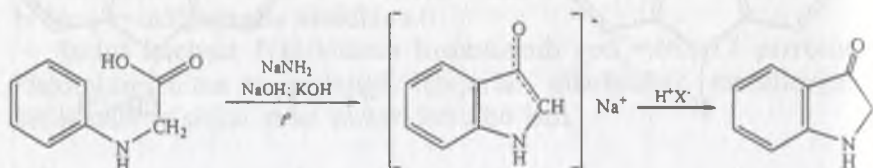


Indoksil kristall holatda keto-shaklda (3-oksoindolin) mavjud bo'ladi. Uning kislotaliligi fenolga yaqin turadi.

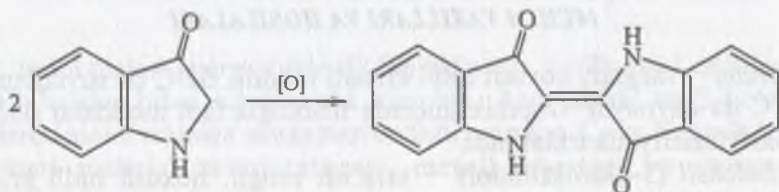
Indoksil *indikan* glikozidi shaklida *indigofera* turkumi o'simliklarida uchraydi. Indikan fermentlar ta'sirida gidrolizlanib indoksil va glyukozaga aylanadi.



Sanoatda indoksil fenilaminosirka kislotasini siklizatsiyalab olinadi.

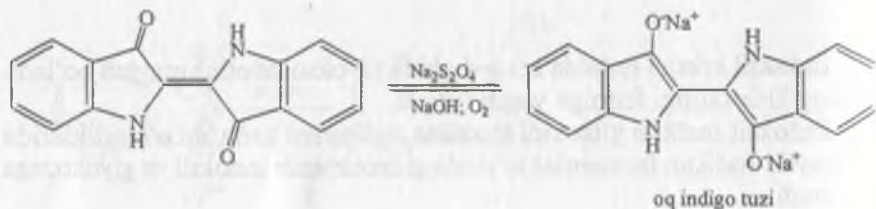


Indoksil odatda toza holatda chiqmaydi, balki havo kislorodi ta'sirida, ayniqsa ishqoriy muhitda oson oksidlanib ko'k rangli bo'yoq modda-indigoga aylanadi.

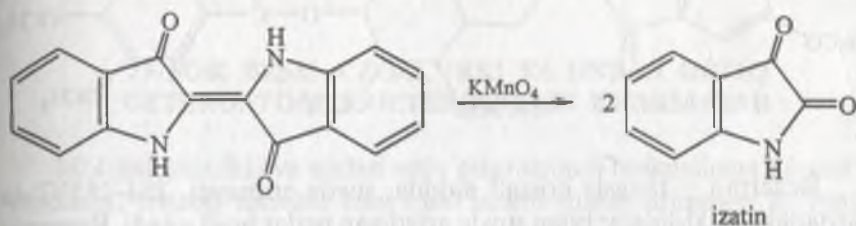


Indigo yoki indigotin — ko'k rangli qiyin suyuqlanadigan va kam eriydigan kristall modda. Qadimda indigofera turkumi o'simliklaridan olingan. Sintetik indigo fenilaminosirka kislotasidan olinadi.

Indigo kub bo'yoqlar qatoriga kiradi, ya'ni suvda erimaydi. Suvda eriydigan holatga o'tkazish uchun qaytariladi. Hosil bo'lgan eritma bilan mato bo'yalgandan keyin oksidlash yo'li bilan matoga mustahkamlanadi (fiksatsiyalanadi). Qaytaruvchi sifatida odatda natriy ditionit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ qo'llaniladi.

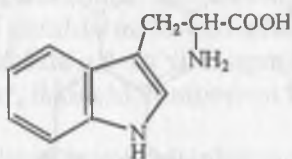


Kuchli oksidlovchilar ta'sirida indigo izatinga, ya'ni indolindion-2,3 ga aylanadi.

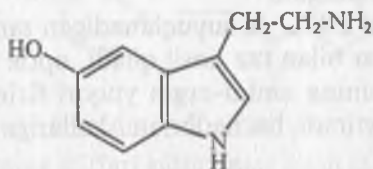


Indol halqasi bir qator biologik faol tabiiy moddalar tarkibiga kiradi.

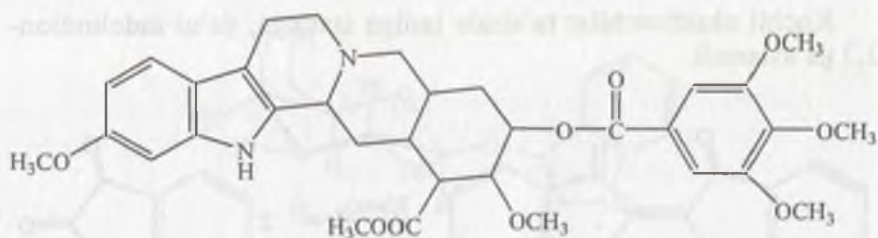
Triptofan (α -amino- β -(3-indolil)-propion kislotasi) — tarkibida indol tutuvchi, inson organizmi uchun almashtirib bo'lmaydigan muhim aminokislotalardan biri.



Serotonin (3-aminoetil-5-gidroksiindol) — indol qatoriga mansub biogen amin hisoblanadi. Ushbu modda yuqori biologik faollikka ega, markaziy nerv sistemasida nerv impulslarini o'tkazilishida qatnashadi. Organizmda triptofandan hosil bo'ladi.



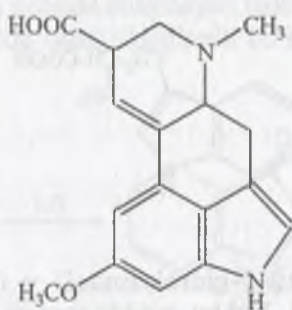
Indol qoldig'i ko'plab alkaloid moddalar tarkibiga ham kiradi. Bunday alkaloidlar guruhi *indol alkaloidlari* deb yuritiladi. Masalan, *rezerpin* rauvolfiya turkumi o'simliklaridan ajratib olingan. Uning tuzilishi va to'liq kimyoviy sintezi 1956-yilda R.Vudvord tomonidan amalga oshirilgan.



Rezerpin – rangsiz kristall modda, suvda erimaydi, 284–285°C da suyuqlanadi, kislotalar bilan suvda eriydigan tuzlar hosil qiladi. Rezerpin optik faol $[\alpha]_D = -118^\circ$ (CHCl_3).

Rezerpin tibbiyotda qon bosimini tushiruvchi va tinchlantiruvchi vosita sifatida ishlatiladi (markaziy nerv sistemasiga ta'sir etadi).

Lizergin kislotalari ayrim zamburug'lar alkaloidlari tarkibida uchraydi.



Uning tuzilishi 1936-yilda aniqlangan, to'liq sintezini 1954-yilda R. Vudvord amalga oshirgan.

Lizergin kislotalari 238°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, kislotalar va ishqorlar bilan tuz hosil qiladi, optik faol, $[\alpha]_D = +40^\circ$.

Lizergin kislotalarining amidi-ergin yuqori fiziologik faollikka ega, qon tomirlarini toraytiradi, bachadon muskullariga ta'sir qilib, tug'ishni osonlashtiradi.

Lizergin kislotalarining dietilamidi *LSD-25* preparati kuchli gallyu-sinogen vosita.

N-Vinilkarbazol – 65°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda. Oson polimerlanib polivinilkarbazol (PVK) hosil qiladi. Ushbu polimerdan shaffof plyonkalar olinadi. Bunday plyonkalar elektron-fotografiya qo'llaniladi.

29-BOB. BESH A'ZOLI, IKKI VA UNDAŢ ORTIQ GETEROATOMLI GETEROSIKLIK BIRIKMALAR

Molekulasida ikki va undan ortiq geteroatomli birikmalarga pirazol va imidazol, triazol, tetrazol kabi moddalarni misol tariqasida ko'rsatish mumkin.

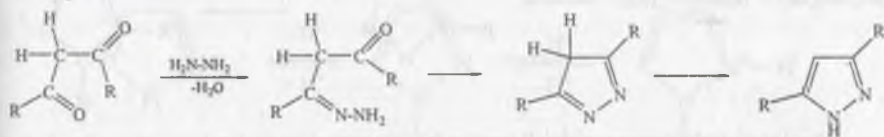
Pirazol va imidazol hosilalarini nomlash uchun sikldagi atomlar N-H dagi azot atomidan boshlab ikkinchi azot atomi tomonga raqamlanadi.

Pirazol va imidazolning to'rttadan monoalmashingan hosilalari bo'lishi mumkin. 3- va 5- almashingan pirazol, hamda 4- va 5- almashingan imidazollar muvozanat tautomer aralashmalar hosil qiladi.

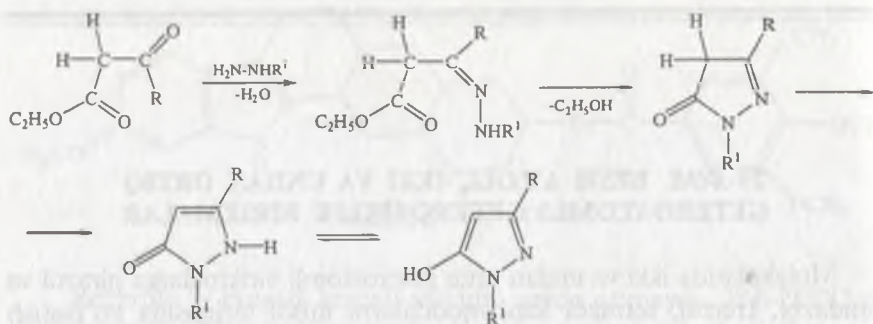
Pirazol yoki gidropirazollarni (pirazolin, pirazolidin) hosil qilish uchun C-C-C va N-N guruhlarini tashkil qiluvchi komponentlar zarur. Birinchi komponent sifatida α,β -to'yinmagan karbonil birikmalar, yoki β -dikarbonil birikmalar, ikkinchi komponent sifatida gidrazin va uning hosilalari ishlatiladi.

Bundan tashqari alkenlar yoki alkinlar va diazobirikmalardan ham foydalanish mumkin.

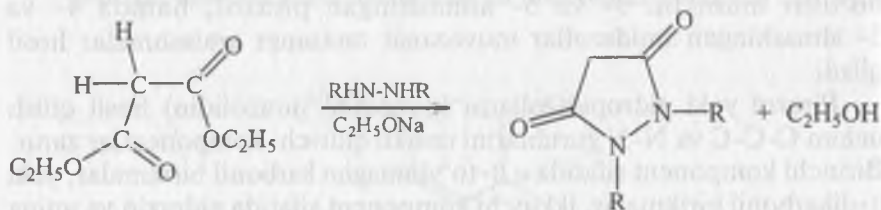
1. β -dikarbonil birikmalar va gidrazinlar ishtirokidagi sintezlar. Gidrazinlar β -diketonlar bilan oson reaksiyaga kirishadi:



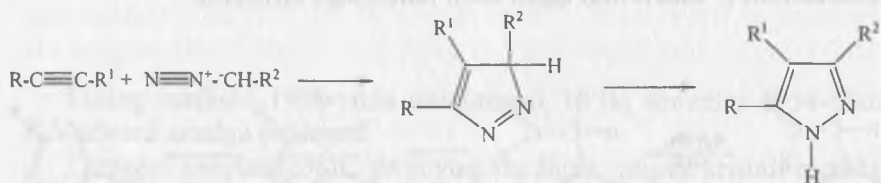
β -oksokislotalarning efirlari gidrazinlar bilan ta'sirlashib pirazolonlar (gidroksipirazollar) hosil qiladi:



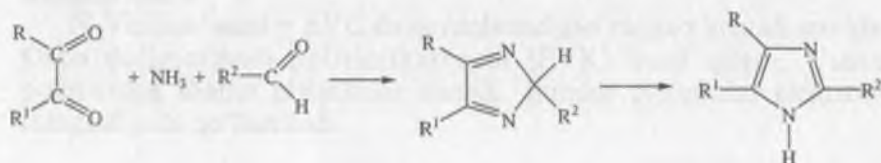
Malon kislotasining efirlari gidrazinlar bilan reaksiyaga kirishib pirazolidindionlarga aylanadi:

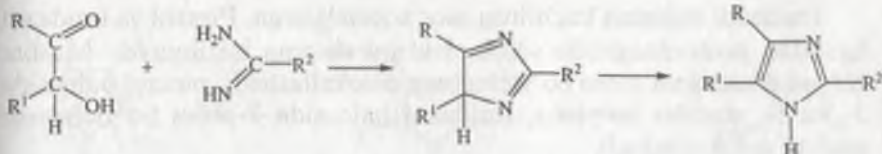


2. Diazoalkanlar ishtirokidagi reaksiyalar. Atsetilen va uning hosilari diazoalkanlar bilan reaksiyaga kirishib pirazollar hosil qiladi (1,3-dipolyar birikish).



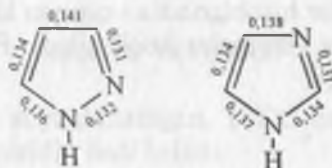
Imidazol yoki uning gidridlangan hosilalarining halqalarini hosil qilish uchun α -karbonil birikmalarining ammiak va aldegidlar bilan, hamda α -gidroksikarbonil birikmalarining amidinlar bilan reaksiyalaridan foydalaniladi:





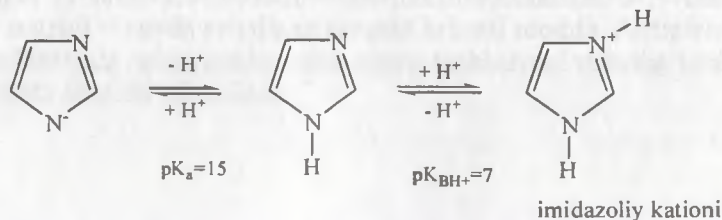
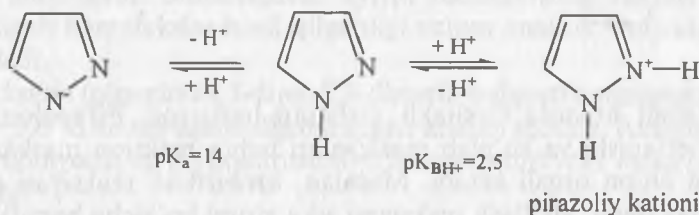
Pirazol, imidazol va ularning hosilalari rangsiz, asosan kristall moddalardir. Pirazol va imidazol halqalari 6 ta π -elektronli siklik bog'langan sistemalar hosil qiladi, ya'ni shartli ravishda Xyukkel qoidasi bajariladi. Azot atomining taqsimlanmagan elektronlari elektronodonor sifatida qatnashadi. Pirazol, ayniqsa imidazol halqasi katta dipol momentiga ega ($\mu=7,3 \cdot 10^{-30}$ Kl $\cdot$ m, 2,2 D, $\mu=13,3 \cdot 10^{-30}$ Kl $\cdot$ m, 4,0 D).

Pirazol va imidazol atomidagi ikkinchi azot atomining elektromanfiyligi kattaroq, uning taqsimlanmagan elektron jufti halqadan tashqariga yo'nalgan va elektronlarning siklik delokallanishida qatnashmaydi.



Pirazol va imidazol halqalari pirrol halqalariga nisbatan barqarorroq, ya'ni aromatik xossalari kuchliroq.

Pirazol va imidazol amfoter birikmalar, ya'ni kuchsiz NH-kislotalar va o'rtacha kuchli asoslar hisoblanadi.

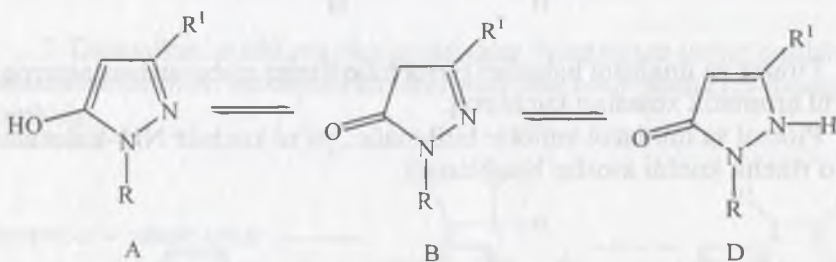


Imidazol nisbatan kuchliroq asos xossasiga ega. Pirazol va imidazol halqalari protonlanganda siklik elektron sistema buzilmaydi. Musbat zaryad ikkala azot atom bo'yicha teng delokallashadi, pirazol halqasida 3- va 5- atomlar bo'yicha, imidazol halqasida 2-atom bo'yicha esa qisman delokallashadi.

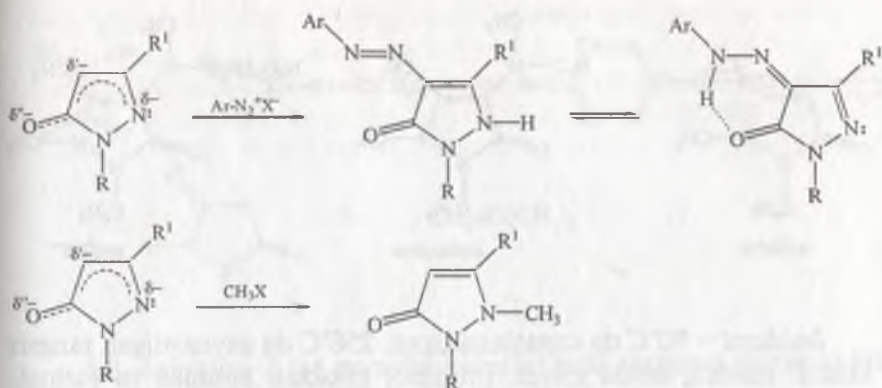
Elektrofil reagentlar birinchi navbatda pirazol halqasidagi ham, imidazol halqasida ham ikkinchi azot atomiga hujum qiladi. Hosil bo'lgan pirazoliy va imidazoliy kationlari kuchli elektrofil reagentlar ta'sirida almashinish mahsulotlariga aylanadi. Shunday yo'l bilan nitrolash, sulfolash, galogenlash reaksiyalarini o'tkazish mumkin. Pirazolda 4-holat bo'yicha, imidazolda 4- va 5-holatlar bo'yicha almashinish mahsulotlari chiqadi. Alkillash va atsillash natijasida N-almashingan birikmalar hosil bo'ladi.

Pirazol va imidazol tuzlari kuchsiz elektrofil reagentlar bilan oson ta'sirlashadi.

Pirazonlarning kimyoviy xossalari. Pirazonlar (gidroksipirazollar) kuchsiz asoslar hisoblanadi va qisman kislota xossalriga ega. Pirazonlar tautomer sistemalar hosil qiladi. Pirazon-5 hosilalari muhim ahamiyatga ega.



Kristall holatda C-shakli nisbatan barqaror. Pirazonlarning tautomerlanishi va ko'plab reaksiyalari uchta reaksiyon markazga ega bo'lgan anion orqali ketadi. Masalan, azobirikish reaksiyasi uglerod atomi bo'yicha, alkillash reaksiyasi azot atomi bo'yicha boradi.



Pirazolonlar kimyoviy xossalar jihatdan siklik β -diketonlarga o'xshab ketadi.

MUHIM VAKILLARI

Pirazol — 70°C da suyuqlanadigan, 187°C da qaynaydigan rangsiz kristall modda, biroz piridin hidi keladi.

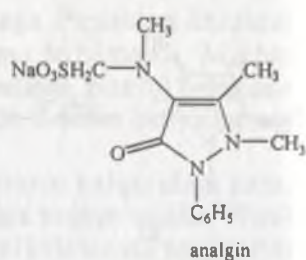
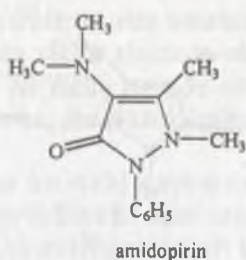
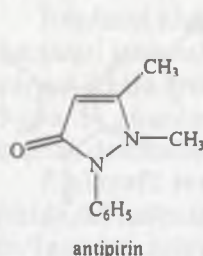
Pirazol 3,5-dimetilpirazolni 3,5-pirazoldikarbon kislotagacha oksidlab va hosil bo'lgan kislotani dekarboksillab olinadi. Pirazol organik sintezda ishlatiladi.

Antipirin (1-fenil-2,3-dimetilpirazolon-5) — 114°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda.

Antipirin bir qator dori moddalarini olishda boshlang'ich modda sifatida ishlatiladi. Shuningdek, ayrim metallarning ionlari bilan erimaydigan komplekslar hosil qilganligi uchun analitik kimyoda ham qo'llaniladi.

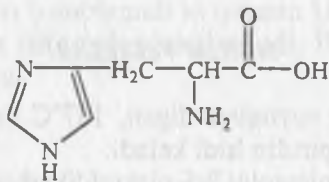
Amidopirin (piramidon, 1-fenil-2,3-dimetil-4-dimetilaminopirazolon-5) — 107–109°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda. Antipirindan olinadi, tibbiyotda og'riq qoldiruvchi va isitma tushiruvchi vosita sifatida ishlatiladi.

Analgin (1-fenil-2,3-dimetil-4-metilaminopirazolon-5-N-metan-sulfonat natriy) — suvda eriydigan rangsiz kristall modda. Antipirindan olinadi, tibbiyotda og'riq qoldiruvchi, isitma tushiruvchi va yallig'lanishga qarshi vosita sifatida ishlatiladi.



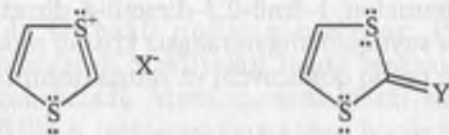
Imidazol – 90°C da suyuqlanadigan, 256°C da qaynaydigan rangsiz kristall modda, suvda eriydi. Imidazol glioksal, ammiak va formaldegiddan olinadi, organik sintezda ishlatiladi.

Gistidin (imidazolilalanin) – imidazol halqasi tutuvchi muhim α -aminokislota hisoblanadi.

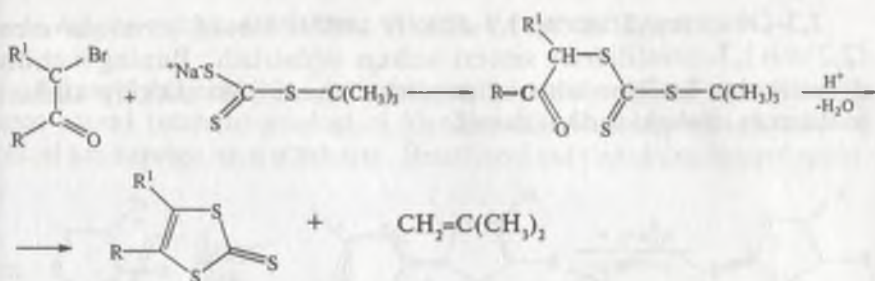


29.1. 1,3-DITIOLIY TUZLARI VA 1,3-DITIOIOL HOSILALARI

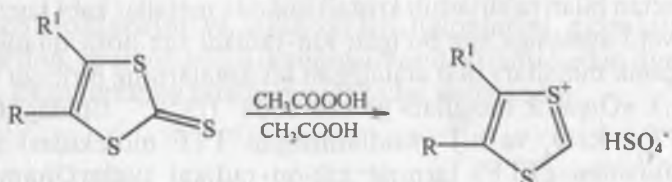
1,3-ditioliy tuzlari azot atomi o'rniga oltingugurt atomlari tutuvchi imidazol analoglari hisoblanadi.



1,3-Ditiollar yoki 1,3-ditioianlar har xil usullar bilan olinishi mumkin. α -galogenkarbonil birikmalar tritioarbonat kislotasining hosilalari bilan ta'sirlashganda 1,3-ditioion-2 lar hosil bo'ladi.



1,3-ditioltion-2 lar persirka kislotasi yoki vodorod peroksid bilan oksidlanganda 1,3-ditiol tuzlari hosil bo'ladi.

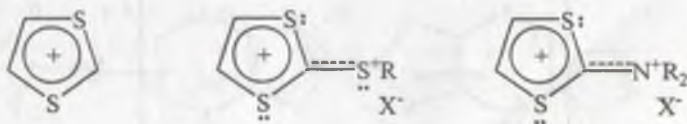


FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI VA MUHIM VAKILLARI

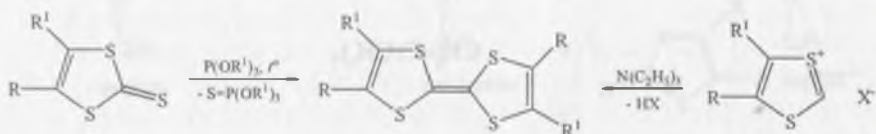
1,3-ditioltion-2 lar sariq rangli kristall moddalar, ditiolning boshqa hosilalari va ditioliy tuzlari rangsiz moddalardir.

1,3-ditioliy kationining elektron sistemasi imidazoliy kationiga o'xshaydi, ya'ni 6 ta π -elektronli siklik sistema hosil qiladi, siklik delokallanish bo'lishi mumkin.

Buning natijasida halqaning barqarorligi ortadi. Biroq, 1,3-ditioliy tuzlari ancha beqaror bo'lib, nukleofil reagentlar bilan faol reaksiyaga kirishadi. Reaksiya 2-holatdagi uglerod atomi bo'yicha ketadi. 2-holatda elektronodonor o'rinbosarlarning, masalan, alkiltio-, ayniqsa dialkilaminoguruhning bo'lishi ditioliy tuzlarining barqarorligini oshiradi.

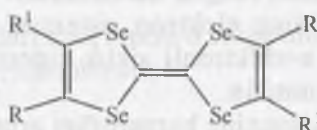


1,3-Ditioltion-2 lar va 1,3-ditioliy tuzlari asosan *tetratiofulvalen* (2,2'-bi-1,3-ditioliliden) sintezi uchun ishlatiladi. Buning uchun ditioltionlar fosfitlar ishtirokida dimerlanadi yoki ditioliy tuzlari trietilamin ishtirokida dimerlanadi.

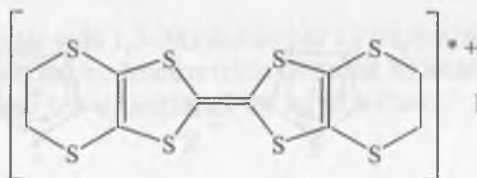


Tetragidrofulvalenlar juda kuchli elektronodonorlardir (IE = 6,3... 6,8 eV). Kuchli oksidlovchilar ta'sirida barqaror kation-radikal tuzlar hosil qiladi. Tetragidrofulvalen kuchli elektronoakseptor-tetratsiano-xinodimetan bilan ta'sirlashib kristall holatda metallar kabi kuchli elektr o'tkazuvchi xossasiga ega bo'lgan ion-radikal tuz hosil qiladi. Ushbu tuz «organik metallar» deb ataladigan birikmalarning birinchi vakilidir (1972-y.). «Organik metallar» ga kristalida $\text{TTF}^+ \text{X}^-$ tipidagi ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{ReO}_4$ va b.) oksidlanmagan TTF molekulasi tutuvchi tetratiofulvalen (TTF) larning kation-radikal tuzlari ham kiradi. TTF va uning kation-radikalining yassi molekulalari ustma-ust joylashib, taxlam hosil qiladi. Eng yuqori o'tkazuvchanlik taxlam o'qi bo'ylab kuzatiladi.

Tetratselenafulvalenning kation-radikal tuzlari yanada kuchliroq «organik metall» xossalriga ega.

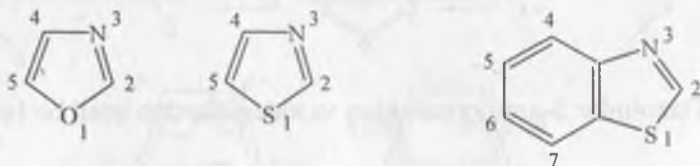


Tetratselenafulvalenning shuningdek tetratiofulvalenning kation-radikal tuzlari orasida 8,5°K dan past temperaturada o'ta o'tkazuvchanlik xossasiga ega bo'lgan birikmalar topilgan. Bunday birikmalarga bis-etilenditiotetratiofulvalen yodidni misol qilish mumkin.



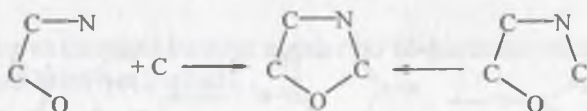
29.2. OKSAZOL, TIAZOL VA BENZTIAZOL

Oksazol va tiazol furan va tiofenning 3-holatda uglerod atomi o'rniga azot atomi tutuvchi analoglari hisoblanadi. Shuningdek, oksazol va tiazol imidazolga ham o'xshaydi. Benztiazol esa tiazolning benzologidir.

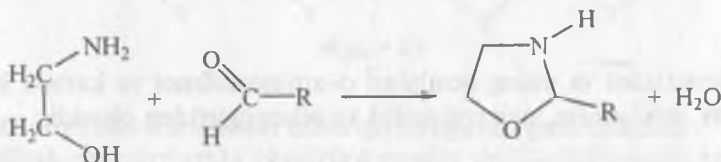


OLINISHI

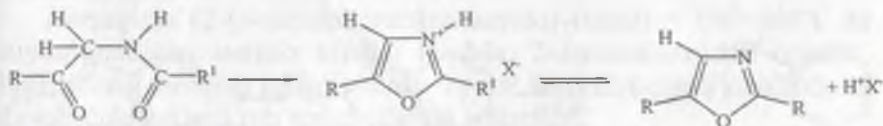
Oksazol, oksazolin va oksazolidin halqalarini gidroksiamino-birikmalardan, shuningdek, α -aminokarbonil birikmalardan hosil qilish mumkin. Buni umumiy tarzda quyidagicha ifodalanadi:



Aldegidlar va etanolamindan oksazolidin halqasini hosil qilish mumkin.

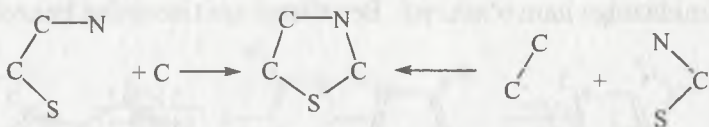


α -atsilaminokarbonil birikmalar kislotalar ishtirokida oksazollarga aylanadi.

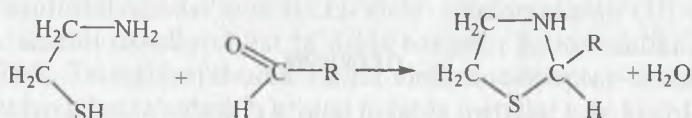


Tiazol va uning hosilalarini olinishi.

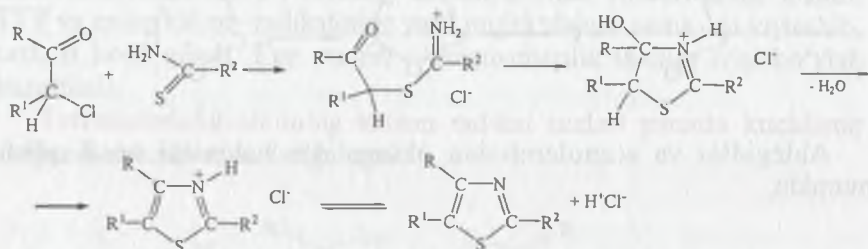
Tiazol, tiazolin va tiazolidin halqalari aminotiollardan, tioamidlardan hosil qilinishi mumkin.



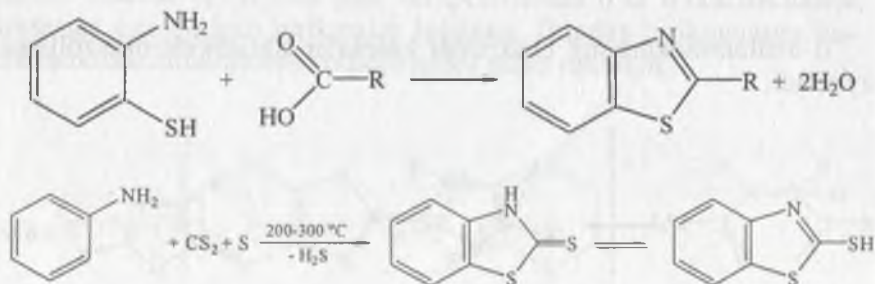
Tiazolinlar 2-aminotiollardan va aldegidlardan hosil bo'ladi.



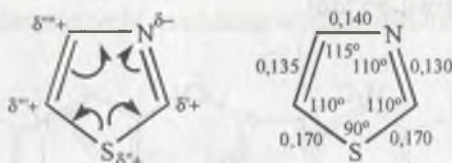
α -galogenkarbonil birikmalar tioamidlar bilan ta'sirlashib tiazollarga aylanadi (A.Ganch, 1888-y.).



Benzotiazol va uning hosilalari o-aminotiofenol va karbon kislotalardan, yoki anilin, uglerod sulfid va oltingugurtdan olinadi.



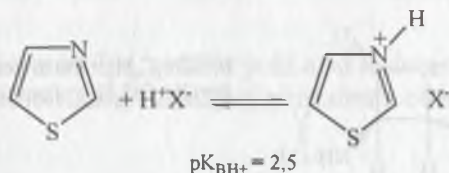
Oksazollar va tiazollar suvda eriydigan rangsiz moddalardir. Oksazol va tiazol molekulasida 6 ta π -elektronli siklik sistema hosil bo'ladi. π -elektronlarning siklik delokallanishi natijasida sistema barqarorlashishi, ya'ni aromatik xossalarni namoyon qilishi mumkin.



Azot atomining elektromanfiy ta'siri natijasida halqadagi boshqa atomlar qisman musbat zaryadlanib qoladi. Bog'larning uzunligi aromatik birikmalardagi kabi biroz tenglashadi.

Oksazolning siklik delokallanish energiyasi tiazolning ayni energiyasidan kam.

Oksazollar va tiazollar kuchsiz asoslar bo'lib kislotalar bilan oksazoliy va tiazoliy tuzlarini hosil qiladi.



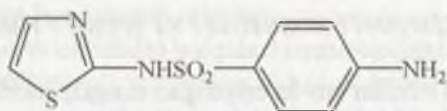
Oksazoliy tuzlari kislotalar bilan qizdirilganda parchalanadi.

Alkillash reaksiyalarida N-alkiloksazoliy va N-alkiltiazoliy tuzlari hosil bo'ladi.

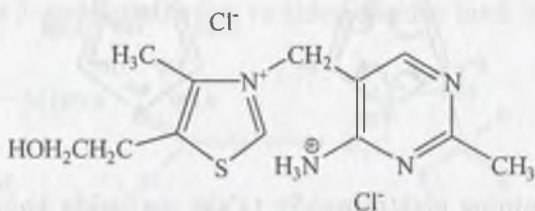
Tiazol — 117°C da qaynaydigan, piridin hidli rangsiz suyuqlik, xloratsetaldegid va tioformamiddan olinadi.

Tiazol organik sintezda qo'llaniladi. Uning bir qator biologik faol hosilalari mavjud.

Norsulfazol (2-(p-aminobenzolsulfamido)-tiazol) — 198–200°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, 2-aminotiazoldan olinadi. Norsulfazol samarali sulfanilamid preparat bo'lib, yuqumli kasalliklarni davolashda antimikrob vosita sifatida ishlatiladi.

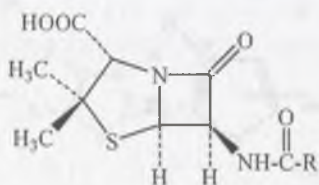


Vitamin B₁ (tiamin) — suvda eriydigan rangsiz krsitall modda. Prostetik guruh sifatida dekrboksillash reaksiylarida ishtirok etadigan ayrim fermentlar tarkibiga kiradi. Tiamin bir qator mikroorgnaizmlar va o'simliklarda hosil bo'ladi.



Hozirgi paytda tiamin sintetik yo'l bilan olinadi.

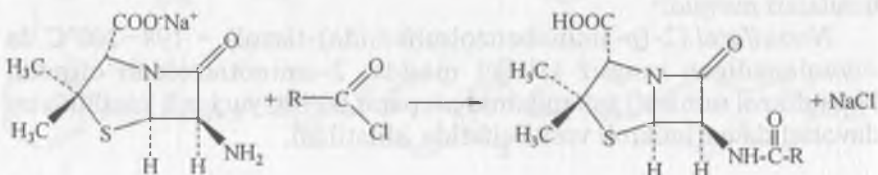
Penitsillinlar — penitsillan kislotasining hosilalari bo'lgan, har xil mikroorganizmlarga samarali ta'sir etuvchi antibiotiklar guruhi. Penitsillinlar strukturasiining asosini kondensirlangan tiazolidin va β -laktam halqalari tashkil etadi.



$R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ — benzilpenitsillin

$R = \text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ — fenoksimetilpenitsillin va b.

Penitsillinlar ayrim mog'or zamburug'larining hayot faoliyati davomida hosil bo'ladi. Biosintetik yo'l bilan olinadigan bir qator penitsillinlar, masalan, benzilpensillin, fenoksimetilpenitsillin, shuningdek, aminopenitsillan kislotasi va atsilxloridlardan olinadigan yarimsintetik penitsillinlar, masalan, ampitsillin ($R = \text{CH}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_5$) tibbiyotda keng qo'llaniladi.



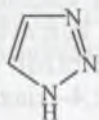
Ayrim yiringli kasalliklarni davolashda mog'or zamburug'laridan foydalanishni buyuk vatandoshimiz Abu Ali ibn Sino tavsiya qilgan. Lekin penitsillin birinchi marta 1928-yilda angliyalik mikrobiolog A.Fleming tomonidan aniqlangan.

2-merkaptobenziazol (kaptaks) — 179°C da suyuqlanadigan sarg'ish tusli kristall modda. Tautomerlanadi, benziazolintion shakli barqarorroq bo'ladi.

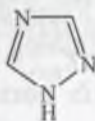
Sanoatda kaptaks anilin, uglerod sulfid va oltingugurtdan olinadi. Kaptaks kauchukni vulkanlanishini tezlashtiruvchi sifatida va boshqa vulkanlashni tezlashtiruvchi moddalar olishda ishlatiladi.



29.3. TRIAZOLLAR VA TETRAZOL



1,2,3-triazol

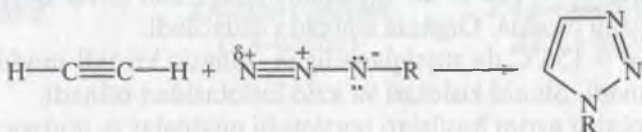


1,2,4-triazol

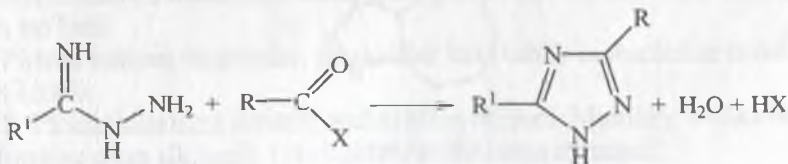


tetrazol

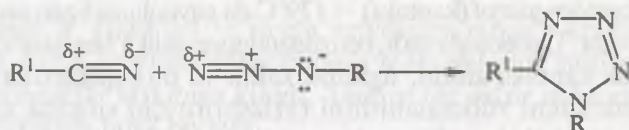
1,2,3-triazollar atsetilen, azidlar yoki azid kislotasidan 1,3-dipolyar birikish ([2+3] siklobirikish) reaksiyasi yordamida olinadi.



1,2,4-triazollar imidokislotalarning gidrazidlari va karbon kislotalarning hosilalaridan sintez qilinadi.



Tetrazollar nitrillar, yoki sianid kislotali va azidlar (yoki azid kislotali HN_3) ning 1,3-dipolyar birikish ([2+3] siklobirikish) reaksiyasi natijasida hosil bo'ladi.



FIZIK VA KIMYOViy XOSSALARI

Triazollar, tetrazol va ularning hosilalari suvda eriydigan rangsiz kristall moddalardir.

Ushbu birikmalar pirazol va imidazol kabi 6 ta π -elektronli siklik delokallashgan sistema hosil qiladi (aromatik xossalarga ega). Lekin bitta yoki ikkita uglerod atomlarini azot atomlariga almashinishi natijasida triazollar va tetrazolning elektronodonor xossalari kamayadi.

Triazollar va tetrazol kuchsiz asoslar va kuchsiz NH-kislotalar hisoblanadi. Ularning asosiligi quyidagicha kamayadi: 1,2,4-triazol ($\text{p}K_{\text{BH}^+}=2,3$) > 1,2,3-triazol ($\text{p}K_{\text{BH}^+}=1,2$) > tetrazol. Xuddi shunday tartibda kislotali xossalari ortib boradi: 1,2,4-triazol, 1,2,3-triazol ($\text{p}K_{\text{a}}=9,4$) < tetrazol ($\text{p}K_{\text{a}}=4,9$).

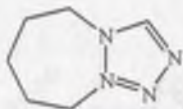
Elektrofil reagentlar bilan ta'sirlashganda N-almashingan birikmalar hosil bo'ladi. Azot atomi bo'yicha tuzlari orqali reaksiyalari ham mavjud.

1,2,3-triazol – 23°C da suyuqlanadigan, 203°C da qaynaydigan rangsiz kristall modda. 1,2,3-triazol-4-karbon kislotalarini dekarboksillab olinadi. Organik sintezda ishlatiladi.

1,2,4-triazol – 120°C da suyuqlanadigan, 260°C da qaynaydigan rangsiz kristall modda. Organik sintezda ishlatiladi.

Tetrazol – 156°C da suyuqlanadigan, rangsiz kristall modda. Oson sublimatlanadi. Sianid kislotali va azid kislotalaridan olinadi.

Tetrazolning ayrim hosilalari portlovchi moddalar va dorivor vositalar sifatida qo'llaniladi. Masalan, korazol preparati markaziy nerv sistemasi faoliyatini stimullaydi.



30-BOB. OLTI A'ZOLI BITTA GETEROATOMLI GETEROSIKLIK BIRIKMALAR

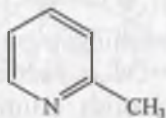
Olti a'zoli bitta geteroatomli geterosiklik birikmalarni benzol molekulasidagi bitta uglerod atomini boshqa element atomiga almashgan birikma sifatida qarash mumkin.

Ushbu birikmalar ichida piridin, piriliy tuzlari va benzologlar katta ahamiyatga ega.

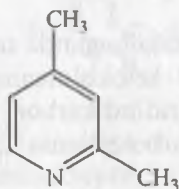
30.1. PIRIDIN

Piridin hosilalarini nomlashda halqadagi atomlari raqamlanishi yoki yunon harflari bilan belgilanishi mumkin.

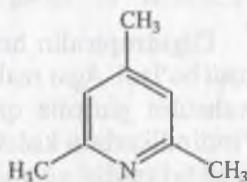
Ayrim sodda hosilalari trivial nomlarini saqlab qolgan.



α -pikolin



2,4-dimetilpiridin
(2,4-lutidin)



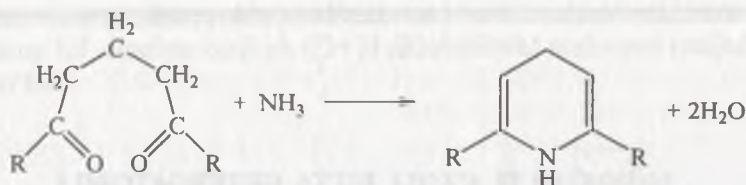
2,4,6-trimetilpiridin
(2,4,6-kollidin)

OLINISH USULLARI

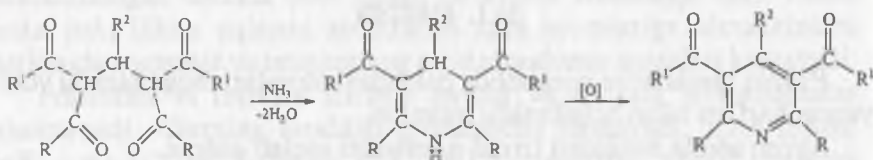
1. Piridin va alkilpiridinlar toshko'mirni quruq haydash mahsulotlaridan olinadi. Piridin suyaklarni quruq haydash mahsulotlari tarkibida ham bo'ladi.

Piridin halqasi vitaminlar, alkaloidlar kabi tabiiy mahsulotlar tarkibiga ham kiradi.

2. Piridin sistemasi sintetik usullar bilan olinadi. Masalan, δ -dikarbonil birikmalar oson sikllanib 1,4-digidropiridinlarga aylanadi.

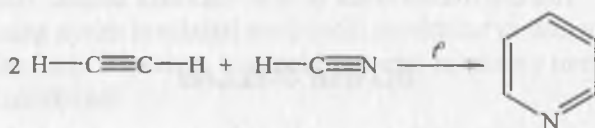


1882-yilda Ganch tomonidan β -dikarbonil birikmalar, aldegid va ammiakdan foydalanilib 1,4-digidropiridin hosilalari olindi. β -dikarbonil birikmalar aldegidlar bilan kondensatlanib β -dikarbonil birikmaning struktura elementi saqlovchi mahsulotlar hosil qiladi. Hosil bo'lgan birikmaga ammiak ta'sir ettirilib halqa hosil qilinadi.



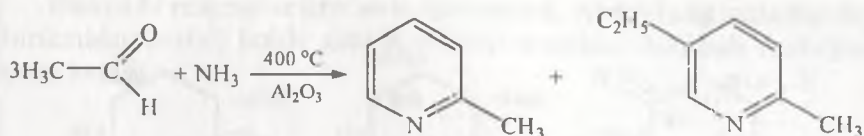
Digidropiridin hosilasi oksidlanganda tegishli almashingan piridin hosil bo'ladi. Agar reaksiyada β -ketokislotaning efiri ($\text{R}^1=\text{OC}_2\text{H}_5$) ishlatilsa mahsulot gidroliz qilinib piridindikarbon kislotasini olish mumkin. Piridindikarbon kislotasi dekarboksillansa 2,4,6-almashingan piridinlar hosil bo'ladi.

Atsetilen va vodorod sianid yuqori temperaturada sikllansa piridin hosil bo'ladi.



Piridinni yuqoridagi usul bilan olish faqat nazariy ahamiyatga ega. O'zgaruvchan metallarning komplekslari ishtirokida sikllash reaksiyasi amaliy ahamiyatga ega.

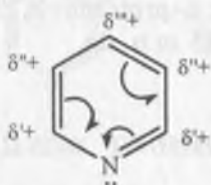
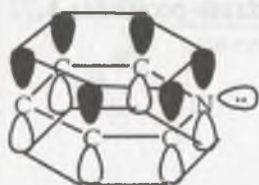
Aldegidlar va ammiakni katalizator ishtirokida sikllash reaksiyasi natijasida alkilpiridinlar aralashmasi hosil bo'ladi.



Mazkur reaksiyada aldol kondensatsiyasi, iminobirikmalarning hosil bo'lishi, degidratlanish va degidridlanish sodir bo'ladi.

FIZIK XOSSALARI VA TUZILISHI

Piridin molekulasida benzoldagi kabi 6 ta π -elektronli siklik bog'langan sistema mavjud. Azot atomi sp^2 -gibridlangan holatda. Azot atomidagi taqsimlanmagan elektronlar fazoviy joylashuviga ko'ra bog'lanishda qatnashmaydi.



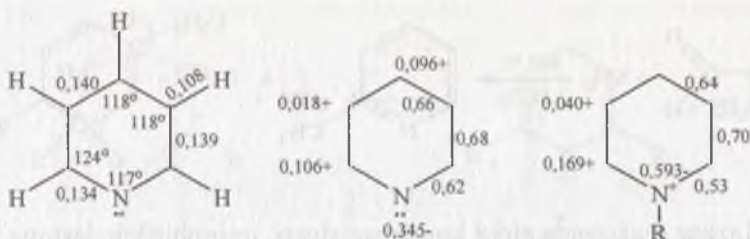
$$\mu = 7,3 \cdot 10^{-30} \text{Kl.m (2,2 D)}$$

Azot atomining elektronoakseptor ta'siri natijasida uglerod atomlari qisman musbat zaryadga ega bo'lib qoladi.

Piridinining elektronodonor xossasi benzoldagiga qaraganda kamroq. Azot atomidagi elektron juftidan ($IE=9,6 \text{ eV}$) va bog'langan sistemaning yuqori band bo'lgan molekulyar orbitalidan ($IE=9,75 \text{ eV}$) elektronni ajratib olish mumkin. Bundan elektrofil reagentlar birinchi navbatda azot atomiga ta'sir etishi kelib chiqadi.

Piridin molekulasidagi uglerod-uglerod bog'larining uzunligi benzoldagi kabi.

Xyukkel metodi bo'yicha MO hisoblashlar natijalari ham piridindagi uglerod atomlari musbat zaryadlanishini ko'rsatadi. Agar azot atomiga elektrofil zarracha birikkan bo'lsa, effektiv musbat zaryadlar, ayniqsa α - va γ -holatlarda ortadi.



Piridin molekulasining siklik delokallanish energiyasi ($0,99\beta$ - $1,03\beta$) benzolning ayni energiyasiga yaqin turadi. Bundan kelib chiqadiki, piridin sistemasi katta barqarorlikka ega (aromatik birikma).

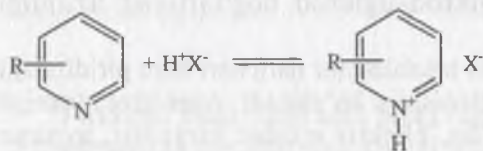
Spektrning UB sohasida piridin uchun ikkita yutilish maksimumi xosdir: 251 nm ($\epsilon=2000$) va 270 nm ($\epsilon=450$). Ikkinchi yutilish maksimumi taqimlanmagan elektron juftining qo'zg'alishi bilan bog'liq ($\pi \rightarrow \pi^*$ o'tish). Suvli eritmada ikkala maksimum 257 nm da ($\epsilon=2750$) qo'shilib ketadi. Piridiniy kation 256 nm da ($\epsilon=5250$) yutadi.

PMR spektrlarda piridin vodorodlarining signallari kuchsiz sohalarda (maydonlarda) kuzatiladi: α -protonlar 8,29 m.u. da, β -protonlar 6,77 m.u. da va γ -protonlar 7,15 m.u. da.

KIMYOVIIY XOSSALARI

Piridin va uning hosilalari elektrofil reagentlar bilan azot atomi va 3-holatdagi uglerod atomi bo'yicha, nukleofil reagentlar bilan 2- va 4-uglerod atomlari bo'yicha reaksiyaga kirishadi. Piridinlarning N-oksidlari, N-almashingan piridiniy kationlari va α -piridinlar o'ziga xos reaksiyalarga kirishadi.

Piridin va uning hosilalari asoslar hisoblanadi va kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi. Piridinning asosiligi anilinning asosililigiga yaqin turadi ($pK_{BH^+}=4,60$).



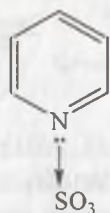
R
 $pK_{BH^+}(H_2O)$

H
5,23

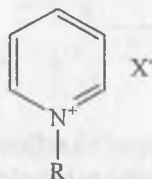
α -CH₃
5,97

γ -CH₃
6,02

Elektrofil reagentlar azot atomiga birikadi. Ayrim holatlarda bunday birikmalar kristall holda ajratib olinishi mumkin. Alkillash reaksiyasi oson ketadi.

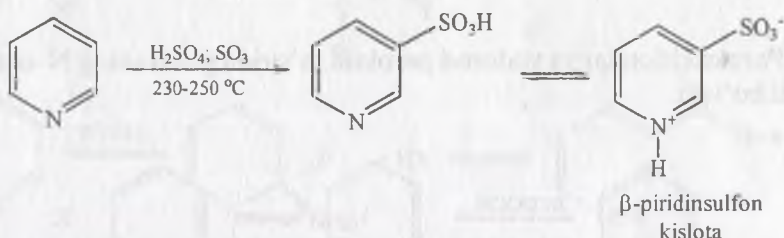


piridinsulfo-
trioksid



N-alkilpiridiniy
tuzi

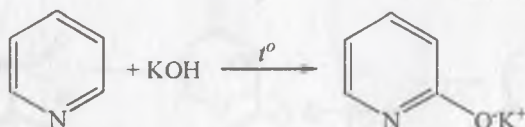
Elektrofil o'rin olish reaksiyalari faqat yuqori temperatura va kuchli reagentlar ta'sirida boradi. O'rinbosar β -holatdagi uglerod atomi bo'yicha reaksiyaga kirishadi.



Piridinni β -holat bo'yicha nitrolash va bromlash mumkin. α - va γ -holat bo'yicha to'g'ridan to'g'ri elektrofil o'rin olish reaksiyasini o'tkazib bo'lmaydi. Bunday reaksiyani o'tkazish uchun piridinining N-oksidadan foydalaniladi.

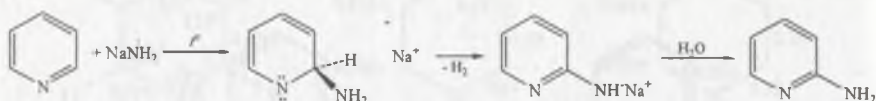
Piridin va uning hosilalari faqat kuchli nukleofillar bilan ta'sirlashadi.

Ishqorlar faqat 400°C dagina reaksiyaga kirishib, α -gidroksipiridon (α -piridon) tuzlarini hosil qiladi.

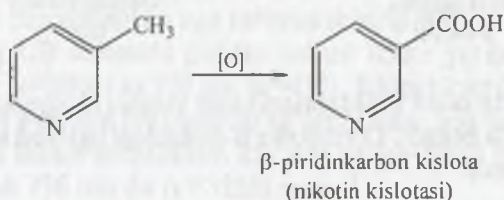


Natriy amidi piridin bilan 130°C da ta'sirlashadi. Reaksiya natijasida α -aminopiridin (ozroq γ -aminopiridin bilan birgalikda) hosil bo'ladi. Ushbu reaksiya 1914-yilda A.E.Chichibabin tomonidan ochilgan.

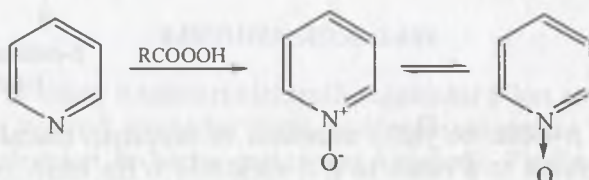
Reaksiyaning birinchi bosqichida α -aminopiridinning natriyli tuzi hosil bo'lad¹ va vodorod ajralib chiqadi.



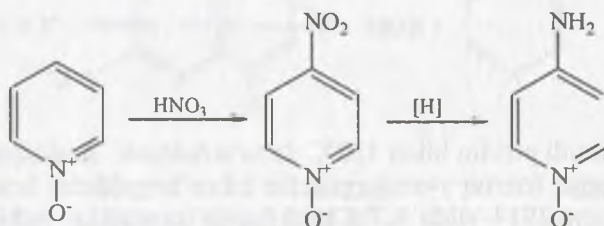
Piridin halqasi oksidlovchilar ta'siriga chidamli. Alkilpiridinlar oson oksidlanib tegishli piridinkarbon kislotalariga aylanadi.

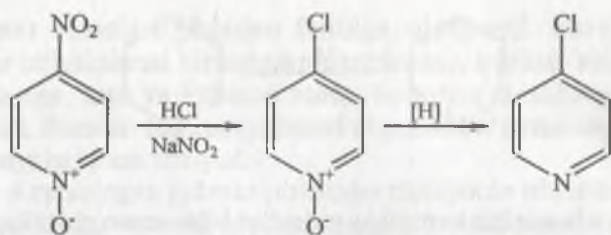


Peroksikislotalar va vodorod peroksid ta'sirida piridin²ning N-oksidi hosil bo'lad¹.

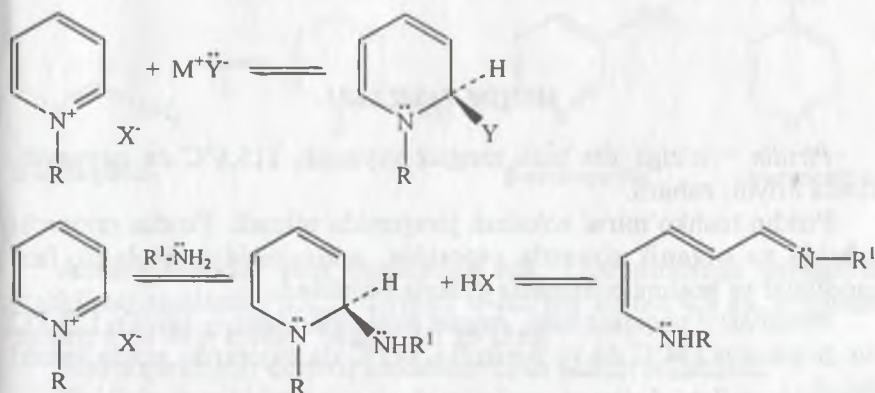


Piridin²ning N-oksidi nisbatan oson nitrolanadi. Reaksiya natijasida γ -nitropiridin²ning N-oksidi hosil bo'lad¹. Bunday o'rin olish oriyentatsiyasi kislorod atomidagi taqsimlanmagan elektronlarning elektrondonor ta'siri bilan bog'liq. Mazkur reaksiya piridin²ning γ -almashingan hosilalarini olishda qo'llaniladi.



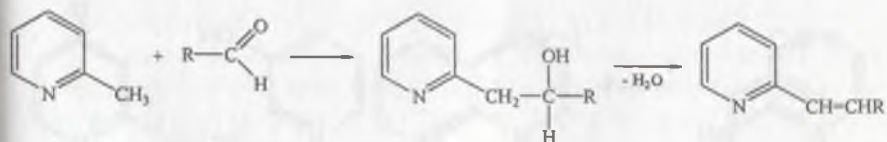


Piridiniy kationi nukleofil reagentlar bilan juda oson reaksiyaga kirishadi, reaksiya natijasida birikish mahsulotlari hosil bo'lishi, hamda halqa ochilishi mumkin.

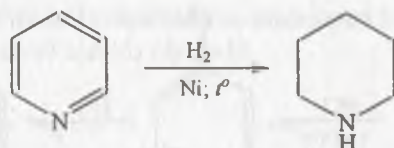


α - va γ -metilpiridinlardagi metil guruhda harakatchan vodorod atomlari mavjud. α -pikolindagi metil guruhining reaksiya qobiliyati metilketonlarning reaksiya qobiliyatiga yaqin turadi.

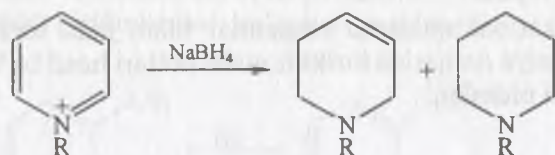
Asoslar, ba'zan kislotalar katalizatorlari (ZnCl_2 , polifosfat kislotasi) aldegidlar va ketonlar bilan kondensatsiya reaksiyasini ketadi.



Piridin qiyin gidridlanadi. Nikel metali ishtirokida bosim ostida vodorod bilan qaytarilsa piperidin hosil bo'ladi.



Piridiniy hosilalari kompleks gidridlar bilan oson gidridlanadi.



MUHIM VAKILLARI

Piridin — o'ziga xos hidli rangsiz suyuqlik, 115,6°C da qaynaydi, suvda eriydi, zaharli.

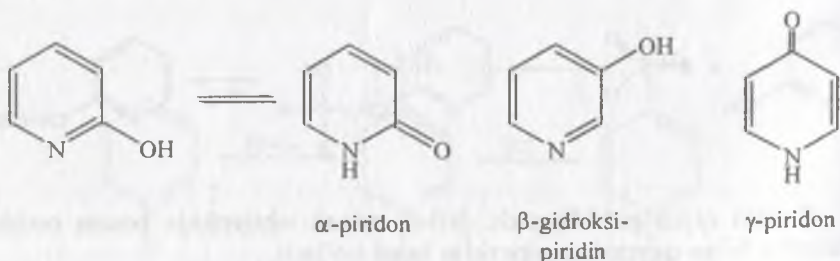
Piridin toshko'mirni kokslash jarayonida olinadi. Piridin erituvchi sifatida va organik sintezda piperidin, aminopiridin, biologik faol moddalar va boshqa birikmalar olishda ishlatiladi.

Pikolinlar — yoqimsiz hidli, rangsiz suyuq moddalar, α -pikolin 129,5°C da, β -pikolin 144°C da va γ -pikolin 145°C da qaynaydi, suvda yaxshi eriydi.

Pikolinlar toshko'mir smolasidan olinadi, organik sintezda ishlatiladi.

Gidroksipiridinlar — suvda eriydigan rangsiz kristall moddalar. Tegishli galogenpiridinlar, aminopiridinlar yoki piridinsulfon kislotalardan olinadi. Shuningdek, α - yoki γ -pironlardan, yoki piridinni to'g'ridan to'g'ri gidroksillab ham olinadi (asosan α -izomer).

α - va γ -gidroksipiridinlar tautomer birikmalar bo'lib, nisbatan barqaror tautomer shakli piridon shakli hisoblanadi.

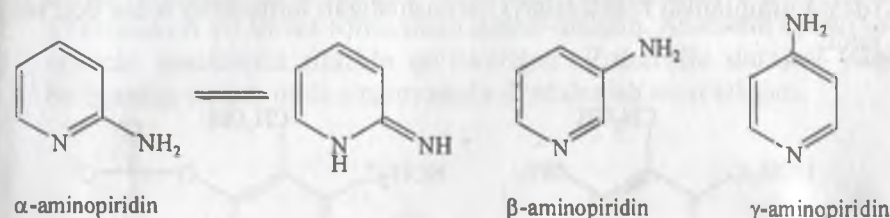


β -izomer xossalari jihatdan fenolga o'xshaydi. Barcha gidroksipiridinlar bifunksional birikmalar hisoblanadi, kuchsiz kislota va asos xossalari ega, azot va kislorod atomi bo'yicha reaksiyalarga kirishi-shi mumkin. Bundan tashqari uglerod atomlar bo'yicha elektrofil o'rin olish reaksiyalari ham mavjud.

Ayrim almashingan gidroksipiridinlar tibbiyotda ishlatiladi.

Aminopiridinlar — suvda eriydigan rangsiz kristall moddalar. Piridinni to'g'ridan to'g'ri aminlab (asosan α -izomer) yoki nitro- va galogenpiridinlardan arilaminlar kabi olinadi (β - va γ -izomerlar).

α - va γ -aminopiridinlar tautomer birikmalar bo'lib, ikkinchi shakli piridonimin shakl deyiladi, amino- shakli nisbatan barqarordir.



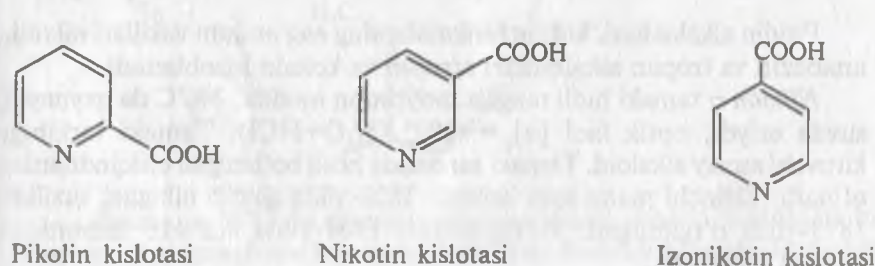
Aminopiridinlar asos xossalari ega. Ular piridinga qaraganda kuchliroq asoslardir. pK_{BH+} qiymati α -izomer uchun 6,9 ga, β -izomer uchun 6 ga va γ -izomer uchun 9,2 ga teng.

Aminopiridinlar dorivor moddalar olish uchun ishlatiladi.

Piridinkarbon kislotalar — suvda eriydigan rangsiz kristall moddalardir. Piridin hosilalarini oksidlab olinadi.

Piridinkarbon kislotalar aminokislotalar sifatida kristall holatda va qisman eritmalarda ichki tuz-betain ko'rinishida bo'ladi.

Nikotin kislotalari birinchi marta nikotinni oksidlab olingan. Kislotalarning o'zi provitamin bo'lib, uning amidi PP vitamini hisoblanadi. Ushbu vitamin yetishmasligi natijasida *pellagra* deb ataladigan teri kasalligi kelib chiqadi.

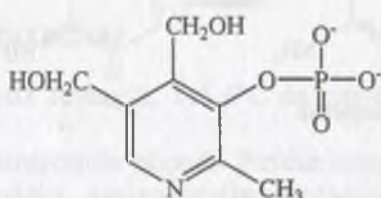
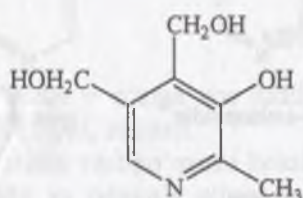


Izonikotin kislotasining gidrazidi (izoniazid) va uning hosilalari sil kasalligini davolashda ishlatiladi.

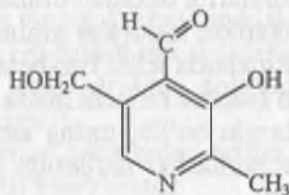
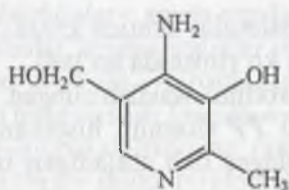
Piridoksin (B_6 vitamini, aderman) – oson eriydigan rangsiz kristall modda. Birinchi marta 1932-yilda oqlangan guruchdan ajratib olingan, molekulaning tuzilishi 1936-yilda aniqlangan. Hozirgi paytda sintetik usullar bilan ishlab chiqariladi.

Piridoksin har xil tabiiy mahsulotlar tarkibida uchraydi. Odam organizmida ichakdagi ayrim mikroorganizmlar tomonidan ham ishlab chiqariladi.

Umuman olganda piridoksin B_6 vitamini biosintezi uchun boshlang'ich modda vazifasini bajaradi. Organizmda piridoksin dan piridoksal-5-fosfat hosil bo'ladi. U o'z navbatida aminokislotalarni o'zgarishlarida (qayta aminlanish reaksiyalari) qatnashadigan fermentlar bilan bog'lanadi.

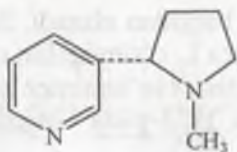


Piridoksin dan tashqari piridoksamin va piridoksal ham B_6 vitamini biosintezi uchun boshlang'ich moddadir.



Piridin alkaloidlari. Ushbu birikmalarning eng muhim vakillari nikotin, anabazin va tropan alkaloidlari atropin va kokain hisoblanadi.

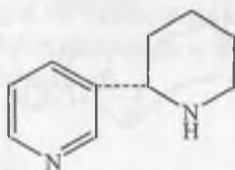
Nikotin – tamaki hidli rangsiz moysimon modda, $246^\circ C$ da qaynaydi, suvda eriydi, optik faol $[\alpha]_D = +102^\circ$ ($H_2O + HCl$). Tamaki tarkibiga kiruvchi asosiy alkaloid. Tamaki sanoatida hosil bo'ladigan chiqindilardan olinadi. Birinchi marta toza holatda 1828-yilda ajratib olingan, tuzilishi 1893-yilda o'rganilgan. To'liq sintezi 1904-yilda A. Pikte tomonidan amalga oshirilgan.



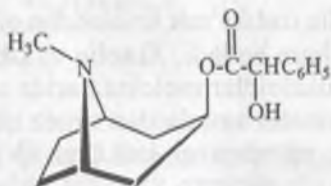
Nikotin zaharli, markaziy va periferik nerv sistemasiga ta'sir qiladi. 40 mg nikotin odamni halok qiladi. Kam dozalarda markaziy nerv sistemasini qo'zg'atadi, qon bosimini oshiradi, yuqori dozalarda nerv sistemasini falajlaydi.

Nikotin insektitsid sifatida ishlatiladi.

Anabazin — 276°C da qaynaydigan moysimon suyuqlik. Markaziy osiyo mintaqasida o'sadigan *Anabasis* turkumidagi o'simliklardan 1929-yilda A.P.Orexov tomonidan ajratib olingan. Anabazin kuchli ta'sir etuvchi insektitsid sifatida qo'llanilgan. Zaharlilik darajasi yuqori bo'lganligi uchun undan turmushda foydalanish man etilgan.



Atropin — tropan qatori alkaloidlaridan biri, molekulasida kondensirlangan pirrolidin va piperidin halqalari tutadi. 115-116°C da suyuqlanadigan kristall modda, parasimpatik nerv sistemasiga ta'sir etadi, ko'z qorachig'ini kengaytiradi. Birinchi marta 1833-yilda Solanaceae oilasiga mansub o'simliklardan ajratib olingan. Atropin periferik nerv sistemasiga ta'sir ko'rsatadi: oshqozon-ichak, o't pufagi, bronxlar va boshqa a'zodagi silliq muskullarning tonusini kamaytiradi. Tibbiyotda qo'llaniladi.

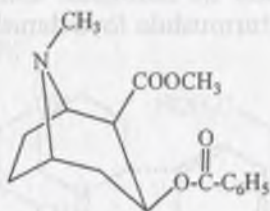


Kokain — 98°C da suyuqlanadigan kristall modda, kislotalar bilan suvda eriydigan tuzlar hosil qiladi. Kokain Janubiy Amerikada o'sadigan

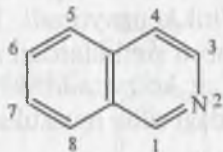
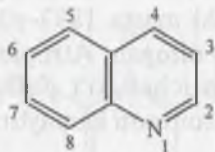
butasimon o'simlik — *koka* bargidan olinadi. Birinchi marta K.Niman tomonidan *Erythroxylon coca* L. o'simligidan ajratib olingan (1860-y.). kokainni 1909-yilda R.Vilshtetter to'liq sintez qilgan. Kokainning nisbiy va absolyut konfiguratsiyasi 1953-yilda G.Fodor va S.P.Findel bosh-chiligida aniqlangan.

Kokain gidroliz qilinsa benzoy kislotasi, metanol va ekgonin (2-gid-roksi-3-karboksitropan) hosil bo'ladi.

Kokain nerv sistemasini qo'zg'atadi, ko'tarinki kayfiyat hosil qilib, keyin nerv sistemasini tormozlaydi. Kuchli mahalliy og'riqsizlanish (anesteziya)ni keltirib chiqaradi. Asta-sekin organizmda ko'nikish paydo bo'ladi (kokainizm). Kokainning tuzilishi ko'plab sodda, ko'nikish keltirib chiqarmaydigan moddalar sintez qilish uchun model (andoza) bo'lgan.



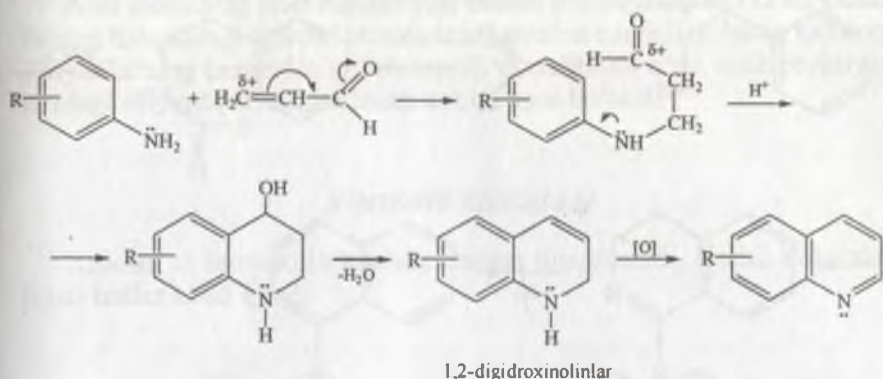
30.2. XINOLIN VA IZOXINOLIN



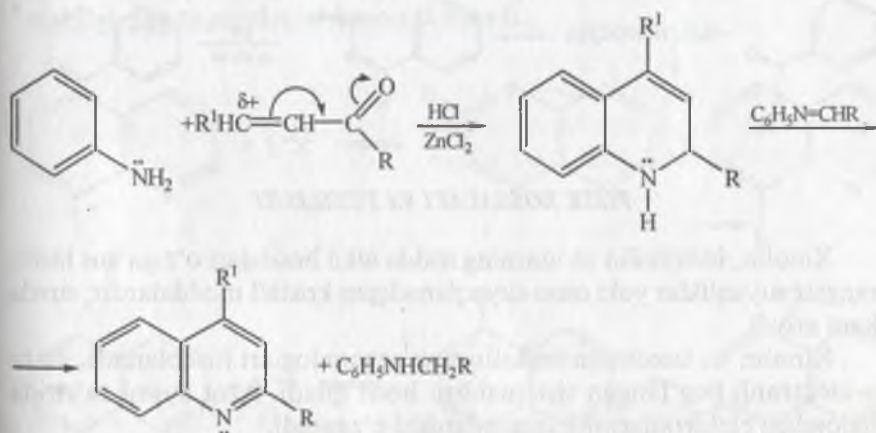
Xinolin va izoxinolin toshko'mir smolasidan olinadi. Smola tarkibida ayrim metilxinolinlar ham bo'ladi. Xinolin va izoxinolinning struktura elementlari bir qator alkaloidlar molekularida uchraydi.

Xinolin asosan aromatik aminlardan sintez qilinadi.

Aromatik aminlar nitrobenzol, mishyak (V) oksidi kabi kuchsiz oksidlovchilar ishtirokida glitserin va sulfat kislotasi bilan ta'sirlashib xinolin va uning hosilalariga aylanadi (Z.Skraup, 1880-y.). Ushbu reaksiyada dastlab glitserindan akrolein hosil bo'lib, u arilamin bilan ta'sirlashadi deb taxmin qilingan.



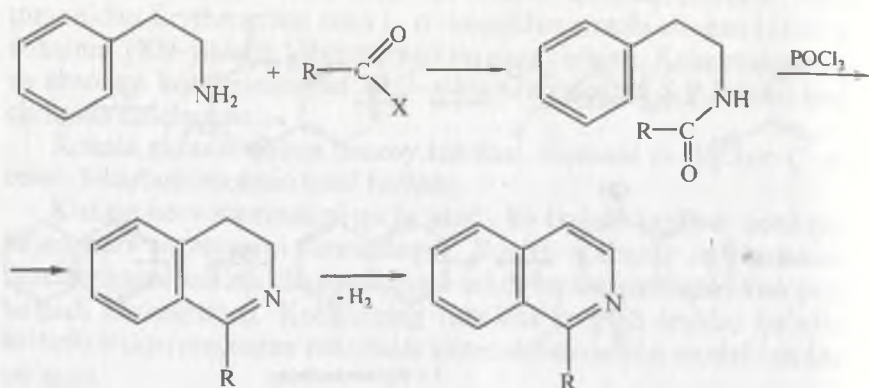
Arilaminlar HCl , ZnCl_2 va boshqa kislotalar ishtirokida α, β -to'yinmagan aldegidlar bilan reaksiyaga kirishib xinolinlarni hosil qiladi. Odatda to'yinmagan aldegid bevosita reaksiyon muhitda hosil qilinadi. Reaksiya mexanizmi Skraup reaksiyasiga o'xshash. Oksidlovchi sifatida aldiminlar $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{CHR}$ ishlatiladi.



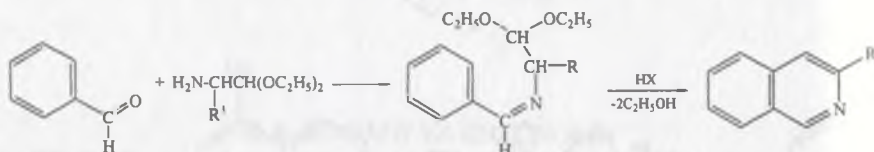
Ushbu reaksiya 1881-yilda O. Debner va V. Miller tomonidan amalga oshirilgan.

Izoxinolin va uning hosilalari benzol hosilalaridan olinishi mumkin.

2-feniletilamin atsillanib, sikllanadi va hosil bo'lgan birikma degidridlansa tegishli izoxinolin hosilasi chiqadi.



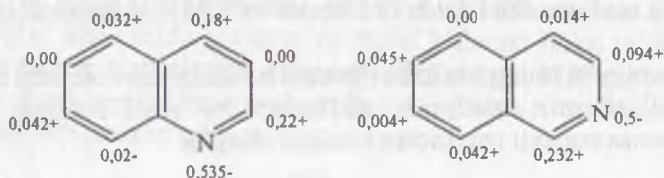
Boshlang'ich modda sifatida arenkarbaldegidlar ishlatilishi mumkin. Arenkarbaldegidlar α -aminoaldegidlarning atsetallari bilan kondensatlanadi, keyin hosil bo'lgan birikma sikllanadi. Ushbu reaksiya 1893-yilda S.Pomerans va P.Frich tomonidan amalga oshirilgan.



FIZIK XOSSALARI VA TUZILISHI

Xinolin, izoxinolin va ularning sodda alkil hosilalari o'ziga xos hidli, rangsiz suyuqliklar yoki oson suyuqlanadigan kristall moddalardir, suvda kam eriydi.

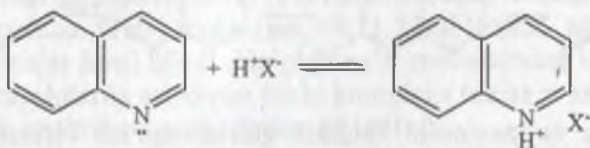
Xinolin va izoxinolin naftalinning azaanaloglari hisoblanadi, 10 ta π -elektronli bog'langan sistemalarni hosil qiladi. Azot atomi ta'sirida halqadagi elektronlarning taqsimlanishi o'zgaradi.



Azot atomining elektromanfiyligi asosan piridin halqasiga ta'sir qiladi. Benzol halqasidagi uglerod atomlarining musbat zaryadi nisbatan kamroq. Zaryadlarning taqsimlanishi elektrofil va nukleofil o'rin olish reaksiyalaridagi oriyentatsiyani izohlash uchun asos bo'ladi.

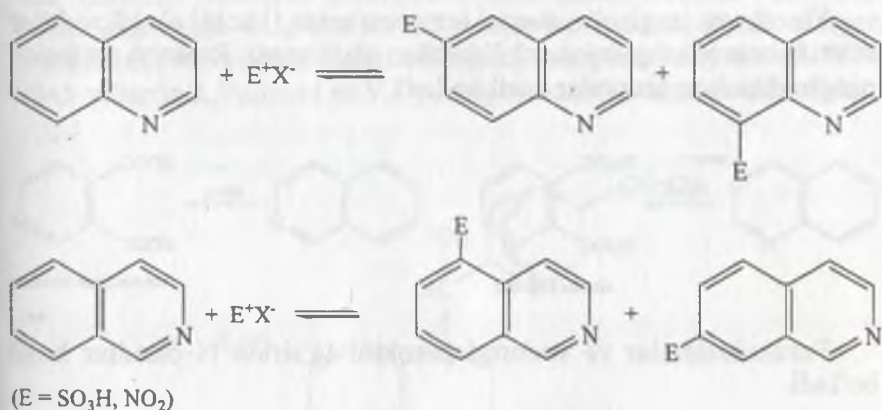
KIMYOVIIY XOSSALARI

Xinolin va izoxinolin kuchsiz asoslar hisoblanadi, kuchli kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi.



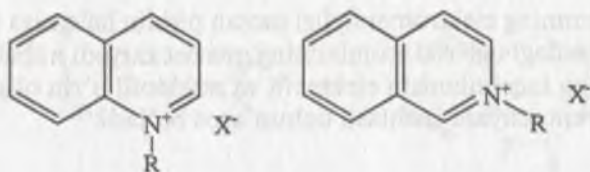
Xinoliniiy kationi uchun $pK_{\text{BH}^+} = 4,94$ ga, izoxinoliniiy kationi uchun 5,14 ga teng.

Elektrofil reagent azot atomiga hujum qiladi. Natijada tegishli kation hosil bo'ladi, keyingi o'rin olish reaksiyasi benzol halqasida elektron zichligining taqsimlanishi asosida ketadi.

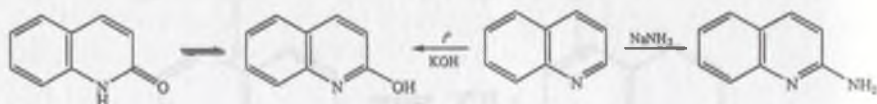


Xinoliniiy kationi 6- va 8- holatlardagi, ba'zan 5- holatdagi uglerod atomi bo'yicha reaksiyaga kirishadi, izoxinoliniiy kationi esa 5- va 7- holatlardagi, ba'zan 4- holatdagi uglerod atomi bo'yicha reaksiyaga kirishadi.

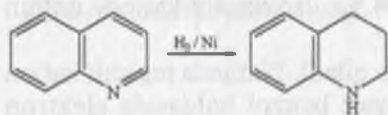
Alkillovchi reagentlar ta'sirida oson N-alkil tuzlari hosil bo'ladi.



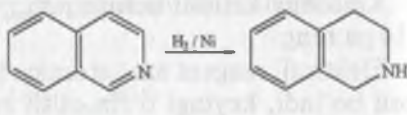
Nukleofil reagentlar xinolin molekulasida 2-holatdagi uglerod atomiga, izoxinolin molekulasida 1-holatdagi uglerod atomiga hujum qiladi. Ishqor bilan ta'sirlashganda Chichibabin reaksiyasi oson ketadi.



Xinolin va izoxinolin katalitik gidridlanganda birinchi navbatda piridin halqasi gidridlanadi.

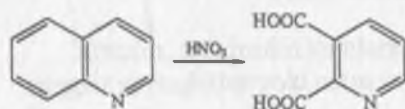


1,2,3,4-tetragidroxinolin

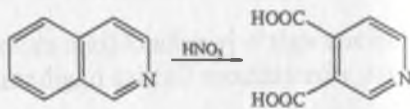


1,2,3,4-tetragidroizoxinolin

Xinolin va izoxinolin yuqori temperaturada, kuchli oksidlovchilar ta'sirida benzol halqasining ochilishi bilan oksidlanadi. Reaksiya natijasida piridin dikarbon kislotalar hosil bo'ladi.

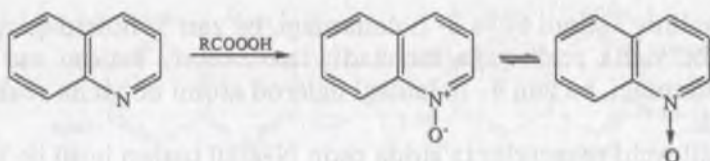


xinolin kislotasi



sinxomeron kislotasi

Peroksikislotalar va vodorod peroksid ta'sirida N-oksidlar hosil bo'ladi.



MUHIM VAKILLARI

Xinolin — 237°C da qaynaydigan, juda noxush hidli rangsiz suyuqlik. Toshko'mir smolasidan olinadi. Erituvchi va analitik reagentlar, dorivor moddalar sintez qilishda ishlatiladi.

Xinaldin (2-metilxinolin) — 247°C da qaynaydigan, noxush hidli rangsiz suyuqlik. Toshko'mir smolasidan olinadi.

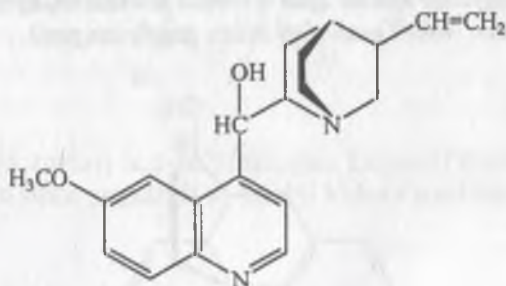
Xinaldindagi metil guruhi kondensatsiya reaksiyalariga oson kirishadi. Bo'yoq moddalar sintezida ishlatiladi.

Oksin (8-gidroksixinolin) — 75°C da suyuqlanadigan sarg'ish tusli kristall modda. Skraup metodi bo'yicha o-aminofenoldan yoki 8-xinolinsulfon kislotasini ishqor bilan suyuqlantirib olinadi.

Oksin kuchsiz OH-kislota ($pK=9,7$) hisoblanadi, asoslar bilan ta'sirlashib tuzlar hosil qiladi. Ko'plab og'ir metallarning ionlari bilan organik erituvchilarda eriydigan ichki kompleks tuzlar — xelatlar hosil qiladi. Oksin analitik reagent sifatida ishlatiladi.

Tioksin (8-xinolintioli) — qizil rangli kristall modda (digidrat). 8-xinolinsulfonilxloridni qaytarib olinadi. Tioksin ko'plab metallarning ionlari bilan organik erituvchilarda eriydigan rangli kompleks tuzlar hosil qiladi. Tioksin juda kam miqdordagi metallarni aniqlash uchun ishlatiladigan analitik reagentdir.

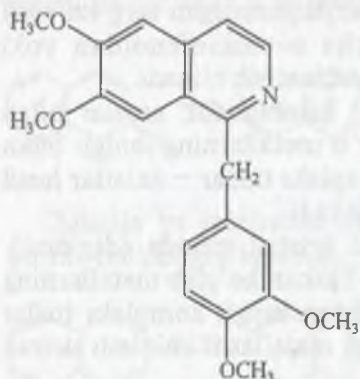
Xinin — xinini daraxti po'stlog'idan olinadigan alkaloid. Nordon ta'mli, 177°C da suyuqlanadigan rangsiz kukun, optik faol, $[\alpha]_D = -158^\circ$ (EtOH). Kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi. Birinchi marta toza holda 1820-yilda P.J.Pelte va J.Kaventu tomonidan ajratib olingan. Tuzilishini 1907-yilda K.Rabe aniqlagan, to'liq kimyoviy sintezi 1944-1945-yillarda R.Vudvord va V.Dyoring tomonidan amalga oshirilgan.



Xinin bezgak kasalligini davolashda ishlatiladi. Xininning tuzilishi bezgakka qarshi ishlatiladigan boshqa moddalar sintezi uchun model vazifasini o'tagan.

Izoxinolin — 24,5°C da suyuqlanadigan, 242,5°C da qaynaydigan rangsiz, nordon hidli modda. Toshko'mir smolasidan olinadi. Izoxinolin organik sintezda ishlatiladi.

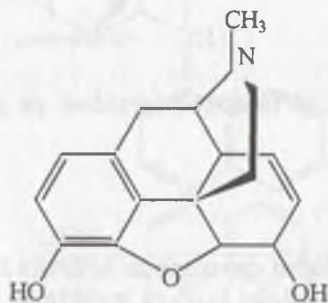
Izoxinolin strukturasi *izoxinolin alkaloidlari* deb ataluvchi bir qator tabiiy moddalar tarkibiga kiradi. Bunday birikmalarga papaverin va morfinni misol qilish mumkin.



Papaverin — 147°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda. 225°C da suyuqlanadigan xlorid tuzini hosil qiladi. Birinchi marta 1848-yilda V.Merk tomonidan toza holda ko'knori (*Papaver somnifera*) o'simligidan ajratib olingan. Tuzilishini 1883—1898-yillarda G.Goldshmidt aniqlagan. To'liq kimyoviy sintezini 1909-yilda A.Pikte amalga oshirgan.

Papaverin tibbiyotda og'riq qoldiruvchi va qon tomirlarini kengaytiruvchi vosita sifatida ishlatiladi. Hozirgi paytda asosan sintetik usullar bilan olinadi. Uning sintetik analoglaridan *noshpa* va *dibazol* keng qo'llanilmoqda.

Morfin — ko'knorining asosiy alkaloidi. Toza holda 1806-yilda F.Sertyurner tomonidan ajratib olingan. Morfinning tuzilishini 1925—1927 yillarda R.Robinson aniqlagan. (**Robert Robinson (1886—1975) ingliz kimyogari, tabiiy birikmalar kimyosining asoschilaridan biri. Asosiy ishlari tabiiy birikmalarni o'rganishga bag'ishlangan. 1947-yilda «Biologik ahamiyatga ega bo'lgan o'simlik moddalar, ayniqsa alkaloidlar tadqiqoti uchun» Nobel mukofoti bilan taqdirlangan.**

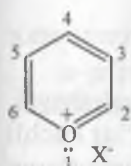


To'liq kimyoviy sintezi 1951–1956-yillarda G.Tsudi va M.Geyts tomonidan amalga oshirilgan. Morfinning to'liq stereokimyoviy tuzilishi rentgenostruktura analizi yordamida D.Xodjkin tomonidan 1955-yilda aniqlangan.

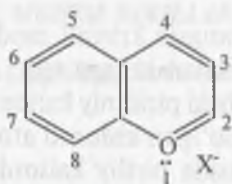
Morfin kuchli og'riq qoldiruvchi modda, narkotik, ko'tarinki kayfiyat paydo qiladi. Organizmda morfinga nisbatan ko'nikish, ya'ni narkomaniya (morfinizm) keltirib chiqaradi. Markaziy nerv sistemasini kuchsizlantirib falajlaydi.

H.M.Shohidoyatov, Yu.V.Kurbatov kabi olimlar tabiiy geterosiklik birikmalar asosida bir qator biologik faol moddalar sintez qilish usullarini ishlab chiqdilar.

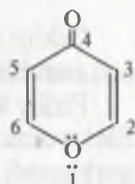
30.3. PIRILIIY TUZLARI VA PIRONLAR



Piriliy tuzlari

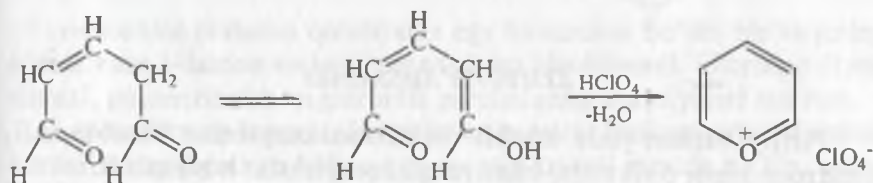


Benzo[b]piriliy tuzlari

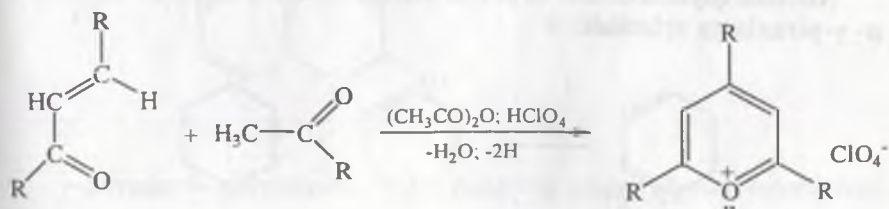


γ -piron

Piriliy halqasi to'yinmagan δ -dikarbonil birikmalardan hosil qilinishi mumkin.

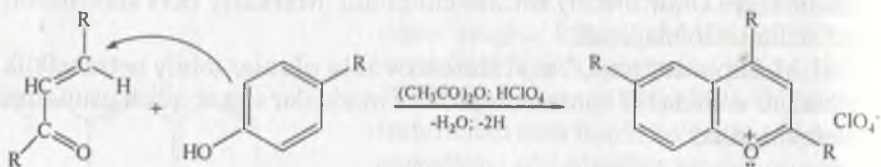


Odatda piriliy tuzlari α,β -to'yinmagan karbonil birikmalardan va metilketonlardan sirka angidridi va kuchli kislota ishtirokida olinadi.



Reaksiyada dastlab ketonni α,β -to'yinmagan karbonil birikma bilan alkillaishi sodir bo'ladi, natijada δ -dikarbonil birikma hosil bo'ladi. Keyin halqa hosil bo'ladi va degidridlanish kuzatiladi. To'yinmagan karbonil birikma vodorod atomining akseptori hisoblanadi.

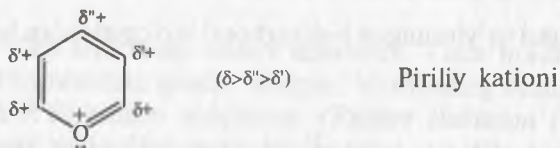
Fenollar va α,β -to'yinmagan karbonil birikmalardan benzopiriliy tuzlari olinadi.



FIZIK XOSSALARI VA TUZILISHI

Oddiy piriliy tuzlari rangsiz kristall moddalardir. Elektronodonor aril guruhlar tutuvchi hosilalari rangga ega.

Piriliy kationining tuzilishi piridiniy kationining tuzilishiga o'xshaydi. Elektromanfiyligi yuqori bo'lgan kislorod atomi ta'sirida bog'lar kuchli qutblanadi. Buning natijasida piriliy kationlari nukleofil reagentlarga nisbatan yuqori reaksiya qobiliyatiga ega bo'lib qoladi.

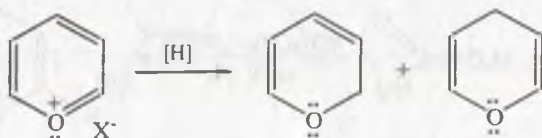


KIMYOVY XOSSALARI

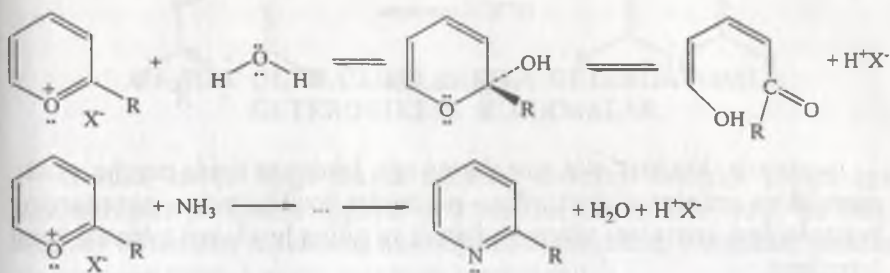
Piriliy tuzlari juda kuchli elektronoakseptorlar hisoblanadi, elektronodonor birikmalar bilan rangli komplekslar hosil qiladi.

Piriliy tuzlari nukleofil reagentlar reaksiyalari xarakterlidir. Nukleofil odatda 2-holatdagi uglerod atomiga hujum qiladi. Shuningdek, 4-holat bo'yicha ta'sir etishi ham mumkin.

Kuchsiz qaytaruvchilar va gidrid-ion donorlari ta'sirida piriliy tuzlari α - γ -piranlarga aylanadi.

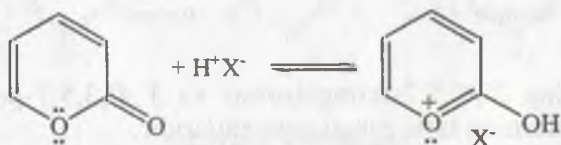


Nukleofil reagentlar 2-holatdagi uglerod atomiga birikadi. Piriliy halqasining ochilish va yangi siklik sistema hosil bo'lishi ham mumkin.



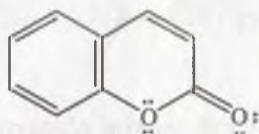
MUHIM VAKILLARI

α-pironlar 2-gidroksipiriliy tuzlarining bog'langan asoslari hisoblanadi.



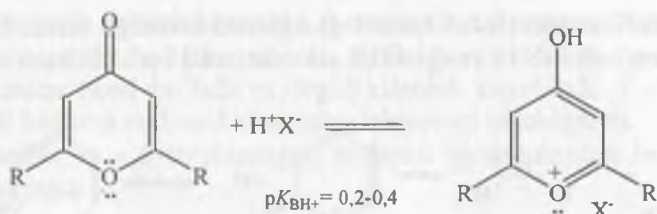
α-pironlar reaksiyon qobiliyatga ega birikmalar bo'lib, bir vaqtning o'zida ham *δ*-lakton va bog'langan diyen hisoblanadi. Ularning diyen sintezi, polimerlanish va gidrolitik parchalanish reaksiyalari ma'lum.

α-pironlarning benzologlari nisbatan barqaror birikmalardir. Masalan, kumarin yangi pichan hidiga ega rangsiz kristall modda bo'lib, uning strukturasi ayrim o'simlik moddalarining tarkibiga kiradi.

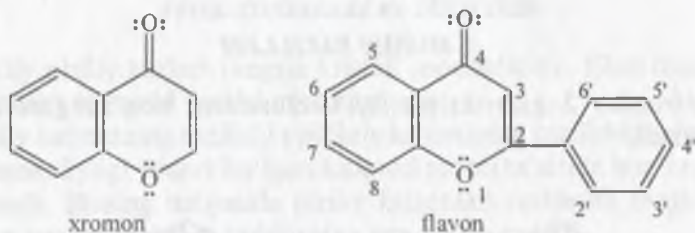


kumarin

γ-pironlar 4-gidroksipiriliy tuzlarining bog'langan asoslari hisoblanadi.

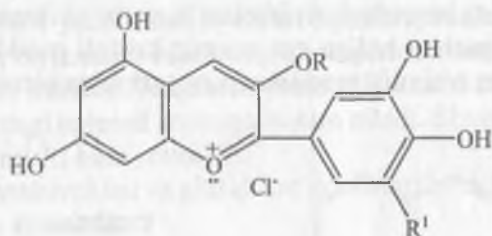


γ -pironlar kuchsiz asos xossalariga ega. Ishqor ta'sirida parchalanadi, ammiak va aminlar ta'sir ettirilsa γ -piridonlar hosil bo'ladi. γ -pironlarning benzologlari, masalan, xromon, flavon va uning hosilalari tabiatda keng tarqalgan.



Flavonning 3',4',5,7-tetragidroksi- va 3',4',3,5,7-pentagidroksi-hosilalari gullarning sariq rangli pigmentlaridir.

Antosianidinlar-2-fenilbenzo[b]piriliiy tuzlarining gidroksi hosilalari, gullar, mevalar va sabzavotlar pigmentlarining asosini tashkil qiladi, *antosian* (R-monosaxarid qoldig'i) glikozidlar ko'rinishida gullar, mevalar va sabzavotlar tarkibiga kiradi ($R^1 = \text{H}, \text{OH}$).

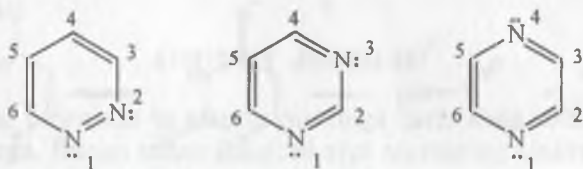


Antosianlar muhitning pH ga qarab rangini o'zgartiradi. Kislotali muhitda qizil rangga, neytral muhitda binafsha va ishqoriy muhitda ko'k rangga kiradi. Rangning o'zgarishi pH ning o'zgarishi bilan gidroksil guruhlarning ionlanishiga bog'liq.

31-BOB. OLTI A'ZOLI IKKITA GETEROATOMLI GETEROSIKLIK BIRIKMALAR

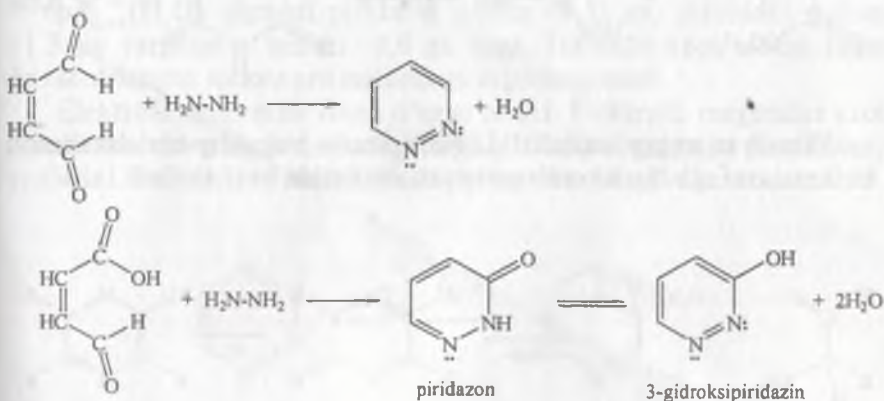
Benzol halqasidagi ikkita uglerod atomini boshqa atomlarga almashinishi natijasida tegishli geterosiklik birikmalar hosil bo'ladi. Bunday birikmalar ichida eng ahamiyatlilari piridazin, pirimidin, pirazin va kondensirlangan purin sistemasi hisoblanadi.

PIRIDAZIN, PIRIMIDIN VA PIRAZIN



OLINISH USULLARI

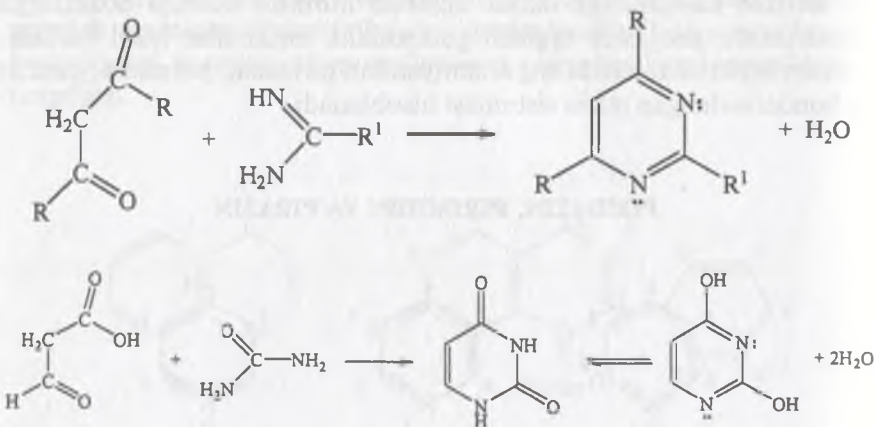
Piridazin va uning hosilalari. Piridazin halqasini hosil qilish uchun gidrazindan va tegishli to'rtta uglerodli komponent, masalan, malein dialdegidi yoki 4-oksobuten-2 kislotasidan foydalaniladi.



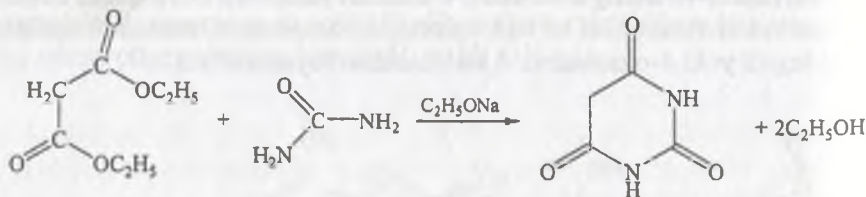
Pirimidin va uning hosilalari. Pirimidin halqasini hosil qilish uchun 1- va 3- holatlarda azot atomlari tutuvchi birikmalar, masalan, amidinlar, mochevina, tiomochevina hamda β -dikarbonil birikmalar qo'llaniladi.

Formilsirka kislotasi va mochevinaning o'zaro ta'siri natijasida uratsil hosil bo'ladi.

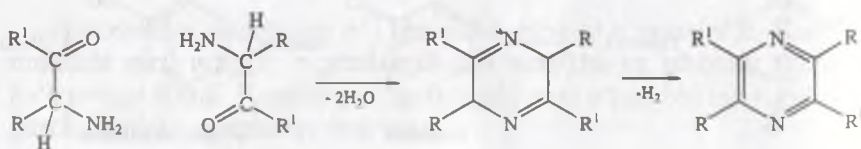
Formilsirka kislotasi esa olma kislotasi va oleumdan bevosita reaksiyon muhitda olinadi.



Malon efiri va mochevinadan barbitur kislotasi hosil bo'ladi.



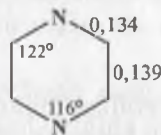
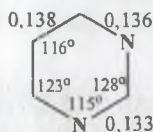
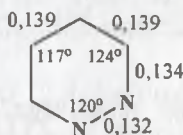
Pirazin va uning hosilalari. Digidropirazin halqasi α -aminokarbonil birikmalarning o'zaro kondensatsiyasi natijasida hosil bo'ladi.



FIZIK XOSSALARI VA TUZILISHI

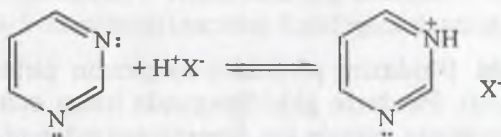
Piridazin, pirimidin, pirazin va ularning hosilalari suvda eriydigan rangsiz moddalardir. C=O va N-H guruhlar tutuvchi hosilalari mustahkam vodorod bog'larni hosil qilganligi uchun ularning saqlanish temperaturalari ortadi va eruvchanligi kamayadi.

Mazkur birikmalar piridin va benzolning analoglari hisoblanadi, 6 ta π -elektronlarning siklik delokallashuvi natijasida molekulari barqarorlashadi. Uglerod-uglerod bog'larining uzunligi piridin va benzoldagiga yaqin turadi.



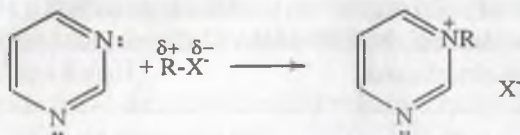
KIMYOVIIY XOSSALARI

Piridazin, pirimidin va pirazin piridinga qaraganda kuchsizroq asos xossalriga ega. Bunga sabab ikkinchi azot atomining elektronakseptor ta'siridir.



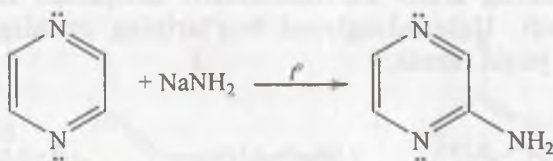
$pK_{BH^+}(H_2O)$ qiymati piridazin uchun -2,33 ga, pirimidin uchun -1,3 ga va pirazin uchun -0,6 ga teng. Ikkinchi azot atomi faqat konsentrlangan kislotada eritmalari dagina protonlanadi.

Elektrofil reagentlar bilan o'zaro ta'siri. Elektrofil reagentlar azot atomlaridan biriga hujum qiladi. Kuchli alkillovchi reagentlar N-alkiloniy tuzlarini, masalan, N-alkilpirimidiniy tuzini hosil qiladi.

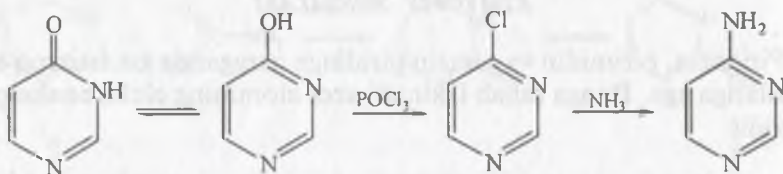


Nitrolash, sulfolash, galogenlash va atsillash reaksiyalarini o'tkazib bo'lmaydi. Elektrofил o'rin olish reaksiyalariga gidroksi- va alkoksihosilalar oson kirishadi.

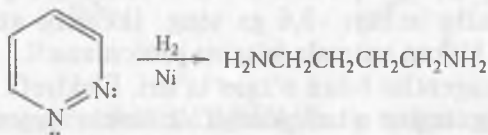
Nukleofil reagentlar bilan o'zaro ta'siri. Piridazin, pirimidin va pirazin piridinga qaraganda kuchli nukleofillar bilan oson reaksiyaga kirishadi. Ular uchun Chichibabin reaksiyasi xosdir.



Nukleofillar bilan galogenli hosilalari faol reaksiyaga kirishadi. Galogenli hosilalar gidroksihosilalardan oson olinishi mumkin.



Gidridlanishi. Piridazin, pirimidin va pirazin piridinga qaraganda oson gidridlanadi. Piridazin gidridlanganda halqa ochiladi, pirimidin geksagidropirimidinga, pirazin esa piperazinga aylanadi.



Oksidlanishi. Piridazin, pirimidin va pirazin oksidlovchilar ta'siriga chidamli. Peroksikislotalar va vodorod peroksid ta'sirida tegishli N-oksidlari hosil bo'ladi. Metilhosilalar CrO_3 yoki KMnO_4 ta'sirida karbon kislotalargacha oksidlanadi.

MUHM VAKILLARI

Piridazin — suvda eriydigan rangsiz suyuqlik, -8°C da suyuqlanadi, 208°C da qaynaydi.

Piridazin organik sintezda ishlatiladi, uning ayrim hosilalari gerbitsidlar hisoblanadi.

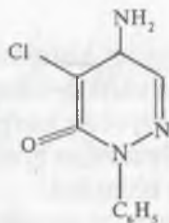
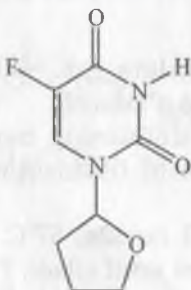
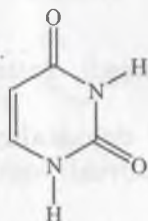
Fenazon (piramin, 2-amino-6-gidroksi-5-xlorpizidazin) — 200°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda, dixlormaleinaldegid kislotasidan va fenilgidrazindan olinadi. Fenazon qand lavlagi dalalarini begona o'tlardan tozalashda ishlatiladigan samarali gerbitsid hisoblanadi.

Pirimidin — suvda eriydigan rangsiz suyuqlik, 21°C da suyuqlanadi, 124°C da qaynaydi. Pirimidin 2,4-dixlorpirimidinni katalitik qaytarib olinadi. Organik sintezda ishlatiladi. 2,4-dixlorpirimidin esa uratsildan olinadi.

Uratsil (2,4-digidroksipirimidin) — kam eriydigan rangsiz kristall modda, 335°C da suyuqlanadi. Uratsil nuklein kislotalarning gidrolizlash mahsulotlaridan, yoki sintetik yo'l bilan olma kislotasi va mochevinadan olinadi.

Uratsil tautomer modda, kuchsiz NH-kislota bo'lgan diokso-shakli nisbatan barqaror bo'ladi. Birinchi azot atomidagi N-H birinchi navbatda ionlanadi deb taxmin qilinadi. Uratsil 5-holatdagi uglerod atomi bo'yicha elektrofil o'rin olish reaksiyasiga kirishadi.

Uratsil muhim tabiiy birikmalardan bo'lgan nukleozidlar va nuklein kislotalar tarkibiga kiradi. 5-floruratsilning hosilalari, masalan, florafur N'-(2-furanidil-5-floruratsil) saraton kasalligini davolashda ishlatiladi.

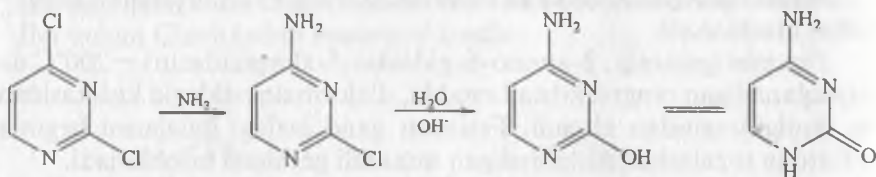


Timin (5-metiluratsil) — kam eriydigan rangsiz kristall modda, 318°C da suyuqlanadi. Diokso-shakli nisbatan barqaror bo'ladi.

Timin muhim tabiiy birikmalardan bo'lgan nukleozidlar va nuklein kislotalar tarkibiga kiradi.

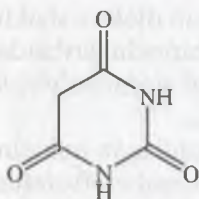
Sitozin (2-gidroksi-4-aminopirimidin) — kam eriydigan rangsiz kristall modda, $320-325^{\circ}\text{C}$ da suyuqlanadi.

Sitozin birinchi marta nuklein kislotalarning gidrolizatlaridan ajratib olingan. Sintetik yo'l bilan uratsilni 2,4-dixlorpirimidinga aylantirib, uni ammonoliz qilib, keyin gidroliz qilib olinadi.

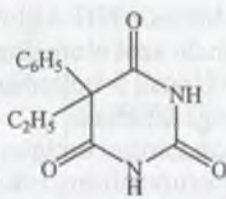


Sitozin kuchsiz asos ($pK_{BH^+}=4,6$) va juda kuchsiz NH-kislota ($pK=12,2$) hisoblanadi. Sitozin nuklein kislotalar tarkibiga kiradi.

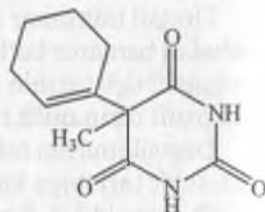
Barbitur kislota – kam eriydigan kristall modda, 245°C da suyuqlanadi, malon efiri va mochevinadan olinadi. Triokso-shakli nisbatan barqaror bo'ladi.



Barbitur kislota



Fenobarbital, lyuminal



Geksenal

Barbitur kislota CH-kislota ($pK=4,05$) hisoblanadi, xossalari jihatdan siklik β -diketonlarga o'xshaydi.

Tibbiyotda barbitur kislotasining barbituratlar deb ataluvchi 5,5-dialmashgan hosilalari kuchli tinchlantiruvchi (uxlatuvchi) vositalar sifatida ishlatiladi.

Pirazin – rangsiz kristall modda, 57°C da suyuqlanadi, 118°C da qaynaydi. Suvda eriydi, gidrat hosil qiladi. Pirazin piperazinni katalitik degidridlab olinadi. Pirazin organik sintezda ishlatiladi.

PURIN

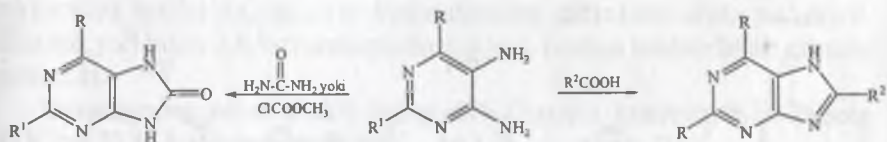
Purin sistemi kondensirlagan pirimidin va imidazol halqalaridan iborat. Tuzilishi jihatdan naftalinga o'xshaydi.

Purin sistemasidagi atomlar umumiy qoidalardan boshqacha tarzda raqamlanadi. Purin tautomer sistemadir, kristall holatda vodorod atomi 7-holatda bo'lish ehtimoli ko'proq.



Purin sistemasini hosil qilish uchun odatda pirimidin hosilalaridan foydalaniladi.

Purin va uning hosilalari 5,6-diaminopirimidin yoki uning gidroksihosilalaridan olinadi (V.Traube).



Boshlang'ich modda sifatida aminogidroksipirimidinlar, aminobarbitur kislotasi olinishi mumkin (E.Fisher).



FIZIK-KIMYOVIIY XOSSALARI

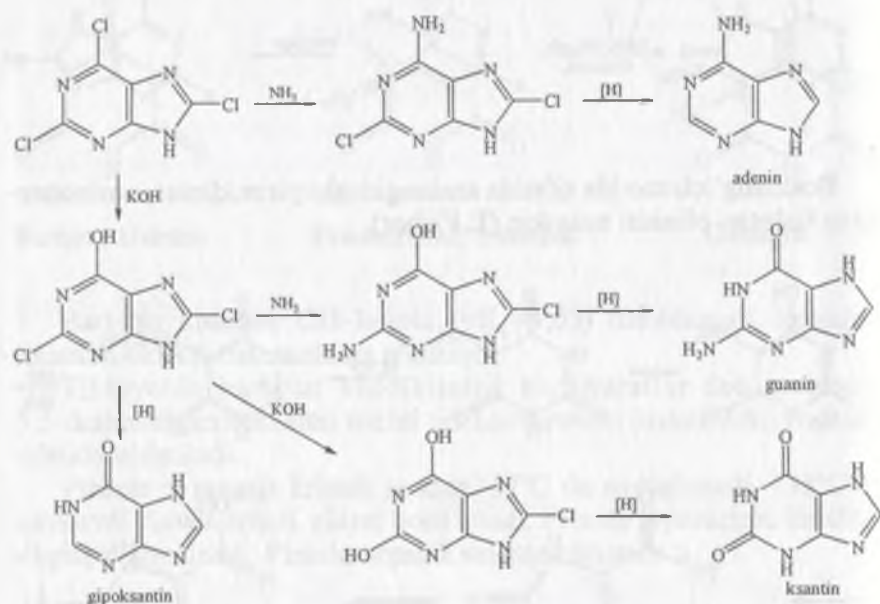
Purin va uning hosilalari — rangsiz kristall moddalardir. Gidrokksi- va aminohosilalari molekulararo vodorod bog'lar ta'sirida kam eruvchan, qiyin suyuqlanadigan birikmalar hisoblanadi.

Purin 10 ta π -elektronli bog'langan sistema hosil qiladi, oksidlovchilar ta'siriga chidamli.

Purin amfoter birikmadir, kuchsiz asos ($pK_{BH^+}=2,4$, imidazol azoti bo'yicha protonlanadi) va kuchsiz NH-kislota ($pK_a=8,9$) dir, 9-holat bo'yicha alkillaadi.

Gidroksipurinlar tautomer birikmalar bo'lib, okso-shaklida mavjud bo'ladi, kuchsiz NH-kislotalar hisoblanadi.

Purinning galogenli hosilalari gidrokksi- va aminopurinlarni nukleofil o'rin olish reaksiyalari orqali olishda boshlang'ich moddalar sifatida ishlatiladi. Masalan, siydik kislotasi va $POCl_3$ dan olinadigan 2,6,8-trixlorpurin purin hosilalarini olishda ishlatiladi.



MUHM VAKILLARI

Purin – suvda eriydigan rangsiz kristall modda, 216°C da suyuqlanadi. 5,6-diaminopirimidindan olinadi. Organik sintezda qo'llaniladi.

Adenin (6-aminopurin) – rangsiz kristall modda, 360–365°C da suyuqlanadi, suvda kam eriydi.

Adenin achitqi nuklein kislotalarining gidrolizatlaridan ajratib olinadi. 4,5,6-triaminopirimidin yoki 2,6,8-trixlorpurindan sintez qilib olish usullari ham ma'lum. Sanoatda formamiddan va POCl_3 dan bosim ostida qizdirib olish metodi ham qo'llaniladi.

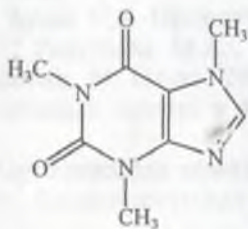
Adenin asos xossasiga ega, 1- ($\text{pK}_{\text{BH}^+}=9,8$) va 7-holatlar ($\text{pK}_{\text{BH}^+}=4,15$) dagi azot atomlari bo'yicha ikkita proton biriktiradi. Adenin nukleozidlar, nukleotidlar va nuklein kislotalar takribiga kiradi. Organik va mikrobiologik sintezda boshlang'ich modda sifatida, hamda tibbiyotda ishlatiladi.

Guanin (2-amino-6-gidroksipurin) – rangsiz kristall modda, 365°C da suyuqlanadi. Qushlarning chiqindilarida, baliqlar va sudralib yuruvchilarning terilarida, nuklein kislotalarning gidrolizatlarida uchraydi. Sintetik yo'l bilan 2,6,8-troixlorpurindan yoki boshqa usullar bilan olinishi mumkin.

Guaninning okso-shakli barqaror. Guanin kuchsiz NH-kislota ($\text{pK}_a=9,2$) va kuchsiz asosdir ($\text{pK}_{\text{BH}^+}=3,3$).

Guanin nukleozidlar, nukleotidlar va nuklein kislotalar takribiga kiradi.

Kofein (1,3,7-trimetilksantin) – rangsiz kristall modda, 365°C da suyuqlanadi, suvda eriydi, sublimatlanadi.



Kofein kofe (qahva) donlaridan, choy barglaridan olinadigan alkaloid.

Kofein asos bo'lib, kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi. Tibbiyotda markaziy nerv sistemasini stimullovchi vosita sifatida ishlatiladi.

Siydik kislotasi — kam eriydigan rangsiz kristall modda. Siydik kislotasi tirik organizmlarning modda almashinuv mahsuloti bo'lib, ko'p miqdorda qushlarning chiqindilarida bo'ladi. Sintetik yo'l bilan barbitur kislotasidan olinadi.

Siydik kislotasi tautomer birikma, triokso -shakli barqaror. Ikki asosli NH-kislota xossasiga ega va ikki xil tuzlar — *uratlar* hosil qiladi.

POCl_3 bilan reaksiyaga kirishib purin hosilalari olish uchun boshlang'ich modda — 2,6,8-trixlorpurin hosil qiladi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. П.Каррер. Курс органической химии. Л. Госнаучтехиздат хим. литературы. 1960.
2. К.Д.Нениеску. Органическая химия. М. Изд-во. иностранной литературы. 1962. В 2-х томах.
3. Физер Л., Физер М. Органическая химия. М. Химия. 1966. В 2-х томах.
4. Писаренко А.П., Хавин З.Я. Курс органической химии. М. ВШ. 1968.
5. Sodiqov O.S., Sultonov Q.S., Yo'ldoshev O'.E. Organik ximiya. T. O'qituvchi. 1971.
6. Н.Н.Лебедев. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М. Химия. 1971.
7. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.: «Мир». 1974 г. 1132с.
8. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. М.: 1974.
9. Г.Беккер. Введение в электронную теорию органических реакций. М.Мир. 1977.
10. Гауптман Ю. Грефе Х. Ремане. Органическая химия. М.: «Химия» 1979. — 832 с.
11. Терней А. Современная органическая химия. В 2 томах. М. Мир. 1981.
12. Ф.Кери, Р.Сандберг. Углубленный курс органической химии. М. Химия. 1981. В 2-х томах.
13. Перекалин В.В., Зонис С.А. Органическая химия. М., 1982.
14. Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И. Методы элементоорганической химии. М. Наука. 1983.
15. Марч Дж. Органическая химия: в 4-х т. М.: «Мир». 1985 г. Т.1-4.
16. Грандберг И.И. Органическая химия. М. ВШ. 1987.
17. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. М. Просвещение. 1987.
18. S.Iskandarov, B.Sodiqov. Organik ximiya. Nazariy asoslari. Toshkent. Mehnat. 1987. 1-2 qism.
19. Робертс Дж., Кассерио М. Основы органической химии. М.: «Мир». 1988.
20. Нейланд О.Я. Органическая химия. Москва. Высшая школа. 1990. 750 с.

21. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: «Химия», 1991 г.
22. Н.А.Тюкавкина, Ю.И.Бауков. Биоорганическая химия. М. Медицина. 1991.
23. Х.Беккер, Г.Домшке, Э.Фангхемель, М.Фишер и др. Органикум. М. Мир. 1992. В 2-х томах.
24. Asqarov I.R. Organik birikmalar nomenklaturasi va izomeriyasi. Toshkent. O'qituvchi. 1996.
25. Ahmedov Q.N., Yo'ldoshev N.Y. Organik kimyo usullari. T.: «Universitet». 1998, 2003-y. 1 va 2-qism.
26. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Учебник для студентов химических специальностей. Москва. МГУ. 1999. 1985 с.
27. Аскаров И.Р. Производные ферроцена. Фергана. 1999.
28. Шабаров Ю.С. Органическая химия. М.: «Химия». 2000. 848с.
29. X.S.Tojimuhamedov, X.M.Shohidoyatov. Organik birikmalarni tuzilishi va reaksiya qobiliyati. Toshkent. Ibn Sino nashriyoti. 2001.
30. Артеменко А.И. Органическая химия. М.: «Химия». 2002, 848 с.
31. O'zbekiston milliy ensiklopediyasi. Toshkent. «O'zbekiston milliy ensiklopediyasi» davlat ilmiy nashriyoti. 2006. 11-12-tomlar.
32. Mahsumov A.G., Jo'rayev A.J. Bioorganik kimyo. T. «O'zbekiston milliy ensiklopediyasi» davlat ilmiy nashriyoti. 2007.
33. Asqarov I.R., G'opirov K. Kimyo asoslari. Toshkent. «O'zbekiston milliy ensiklopediyasi» davlat ilmiy nashriyoti. 2011.
34. N.A.Parpiyev, H.R.Rahimov, A.G.Muftaxov. Anorganik kimyo. Nazariy asoslari. Toshkent. «O'zbekiston» nashriyoti. 2000.
35. D.Yusupov, S.Turobjonov va boshqalar. Organik kimyoning boshlang'ich asoslari. Toshkent. 2011.
36. М.Д.Машковский. Лекарственные средства. Ташкент. Медицина. 1987.

MUNDARIJA

Soʻz boshi	3
Kirish	5
1-§. Organik moddalarni tozalash usullari	10
2-§. Organik kimyoning nazariy asoslari haqida maʼlumot	12
3-§. Organik birikmalarni sinflanishi, nomenklaturasi va izomeriyasi	18
4-§. Molekulalarda elektron zichligining taqsimlanishi. Elektron effektlar	22
5-§. Kimyoviy bogʻlanish haqidagi zamonaviy tasavvurlar	26
6-§. Organik reaksiyalar va reagentlarning turlari	31
7-§. Kislotalar va asoslar nazariyasi	35

Birinchi qism. OCHIQ ZANJIRLI UGLEVODORODLAR

1-bob. Alkanlar	38
2-bob. Alkenlar	56
3-bob. Alkadiyenlar	83
Kauchuk	93
Poliyenlar	95
4-bob. Alkinlar	96

Ikkinchi qism. GOMOFUNKSIONAL BIRIKMALAR

5-bob. Fazoviy kimyo elementlari va organik birikmalarning optik izomeriyasi	109
5.1. Molekulaning xiraligi. Proyeksion formulalar. Enantiomerlar va ratsematlar	109
6-bob. Galogenuglevodorodlar	113
6.1. Galogenalkanlar	113
6.2. Toʻyinmagan galogenuglevodorodlar	129

7-bob. Spirtlar	135
7.1. Alkanollar	135
7.2. Diollar	148
7.3. Uch va ko'p atomli spirtlar	152
7.4. To'yinmagan spirtlar	155
8-bob. Oddiy efirlar	162
8.1. Dialkil efirlar	162
8.2. Siklik efirlar	167
8.3. Vinil efirlar	175
8.4. Alkilaril efirlar	177
8.5. Diaril efirlar	179
9-bob. Karbonil birikmalar	180
9.1. Monokarbonil birikmalar	181
9.2. Ketenlar	211
9.3. Dikarbonil birikmalar	214
10-bob. Karbon kislotalar va ularning hosilalari	229
10.1. Monokarbon kislotalar	229
10.2. To'yingan monokarbon kislotalar	231
10.3. Dikarbon kislotalar	241
10.4. To'yinmagan karbon kislotalar	245
11-bob. Karbon kislotalarning funksional hosilalari	251
11.1 Galogenangidridlar	251
11.2. Karbon kislotalarning anigidridlari	254
11.3. Karbon kislotalarning murakkab efirlari	257
11.4. Karbon kislotalarning amidlari	265
11.5. Karbon kislotalarning gidrazidlari va azidlari	273
11.6. Nitrillar	277
11.7. Izosianidlar	281
12-bob. Nitroalkanlar	284

<i>13-bob. Aminobirikmalar</i>	291
13.1. Alkilaminlar	292
<i>14-bob. Metallorganik birikmalar</i>	305
14.1. Birinchi guruh metallarining birikmalari	305
14.2. Ikkinchi guruh metallarining birikmalari	308
14.3. Uchinchi guruh metallarining birikmalari	314
14.4. To'rtinchi guruh metallarining birikmalari	316
14.5. O'zgaruvchan valentli metallarning birikmalari	318
14.6. O'zgaruvchan valentli metallarning π -komplekslari	320
<i>15-bob. Geterofunksional birikmalar</i>	324
15.1. Galogenkarbonil birikmalar	324
15.2. Gidroksikarbonil birikmalar	326
15.3. Aminokarbonil birikmalar	330
15.4. Uglevodlar	332
<i>16-bob. Karbon kislotalarning boshqa funksional guruhlar tutuvchi hosilalari</i> .	351
16.1 Galogenkarbon kislotalar	351
16.2. Gidroksikislotalar	355
16.3. Oksokislotalar	361
16.4. Aminokislotalar	368
16.5. Peptidlar va oqsillar	379

Uchinchi qism. SIKLIK BIRIKMALAR

<i>17-bob. Sikloalkanlar va ularning hosilalari</i>	391
17.1. Siklopropanlar va ularning hosilalari	395
17.2. Siklobutan va uning hosilalari	398
17.3. Siklopentan va uning hosilalari	400
17.4. Siklogeksan va uning hosilalari	403
17.5. Siklogeptan va uning hosilalari	409
17.6. Siklooktan va uning hosilalari	411

17.7. Dekalinlar	412
17.8. Adamantan	413
<i>18-bob. Arenlar</i>	414
18.1. Aromatiklik haqida tushuncha	415
18.2. Benzol qator arenlar	417
<i>19-bob. Kondensirlangan halqali polisiklik arenlar</i>	435
19.1. Inden	436
19.2. Fluoren	437
19.3. Naftalin	438
19.4. Antratsen	443
19.5. Fenantren	446
19.6. Tetratsen va pentatsen	448
19.7. Perkondensirlangan polisiklik arenlar	450
<i>20-bob. Galogenarenlar</i>	452
<i>21-bob. Aromatik nitrobirikmalar</i>	459
21.1. Nitrozoarenlar	466
21.2. Nitrozofenollar	467
<i>22-bob. Fenollar</i>	469
22.1. Ikki va uch atomli fenollar	480
<i>23-bob. Xinonlar</i>	485
<i>24-bob. Aromatik karbonil birikmalar</i>	495
<i>25-bob. Aromatik karbon kislotalar</i>	503
25.1. Aromatik monokarbon kislotalar	503
25.2. Aromatik di- va polikarbon kislotalar	508

26-bob. Aromatik sulfobirikmalar	511
27-bob. Aromatik aminobirikmalar	517
27.1. Arendiazoniy tuzlari	526

To'rtinchi qism. GETEROSIKLIK BIRIKMALAR

28-bob. Besh a'zoli bitta geteroatomli geterosiklik birikmalar	537
28.1. Indol	547
28.2. Karbazol	551
29-bob. Besh a'zoli, ikki va undan ortiq geteroatomli geterosiklik birikmalar	555
29.1. 1,3-ditioliy tuzlari, 1,3-ditiol hosilalari	560
29.2. Oksazol, tiazol va benzotiazol	563
29.3. Triazollar va tetrazol	567
30-bob. Olti a'zoli bitta geteroatomli geterosiklik birikmalar	569
30.1. Piridin	569
30.2. Xinolin va izoxinolin	580
30.3. Piriliy tuzlari va pironlar	587
31-bob. Olti a'zoli ikkita geteroatomli geterosiklik birikmalar	591
Foydalanilgan adabiyotlar	601

**I.R. Asqarov, Y.T. Isayev,
A.G. Mahsumov, Sh.M. Qirg'izov**

ORGANIK KIMYO

*Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi tomonidan oliy o'quv yurtlarining kimyo ta'lim
yo'nalishi bo'yicha tahsil oluvchi talabalariga darslik sifatida tasdiqlangan*

Ikkinchi nashri

**Muharrir A.Maxsumov
Badiiy muharrir Sh.Mirfayozov
Texnik muharrir T.Smirnova
Musahhih D.To'ychiyeva
Kompyuterda sahifalovchi S.Rahmedova**

Nashr. lis. № 154. 14. 08. 09. Bosishga 03.10.12 y. da ruxsat etildi.
Bichimi 60×90 $\frac{1}{16}$ Tayms garniturası. Ofset bosma. 38,0 shartli bosma toboq.
32,8 nashr bosma tobog'i. Adadi 2000 nusxa. 410 raqamli buyurtma.
Bahosi shartnoma asosida.

O'zbekiston Matbuot va axborot agentligining
G'afur G'ulom nomidagi nashriyot-matbaa ijodiy uyida chop etildi.
100128, Toshkent. Shayxontohur ko'chasi, 86.

Телефон: (371) 241-25-24, 241-48-62, 241-83-29
Факс: (371) 241-82-69

www.gglit.uz

E-mail: iptdgulom@sarkor.uz, info@gglit.uz

I. R. Asqarov, Y.T. Isayev,
A.G. Mahsumov, Sh.M. Qirg'izov

ORGANIK KIMYO



ISBN 978-9943-03-446-4

