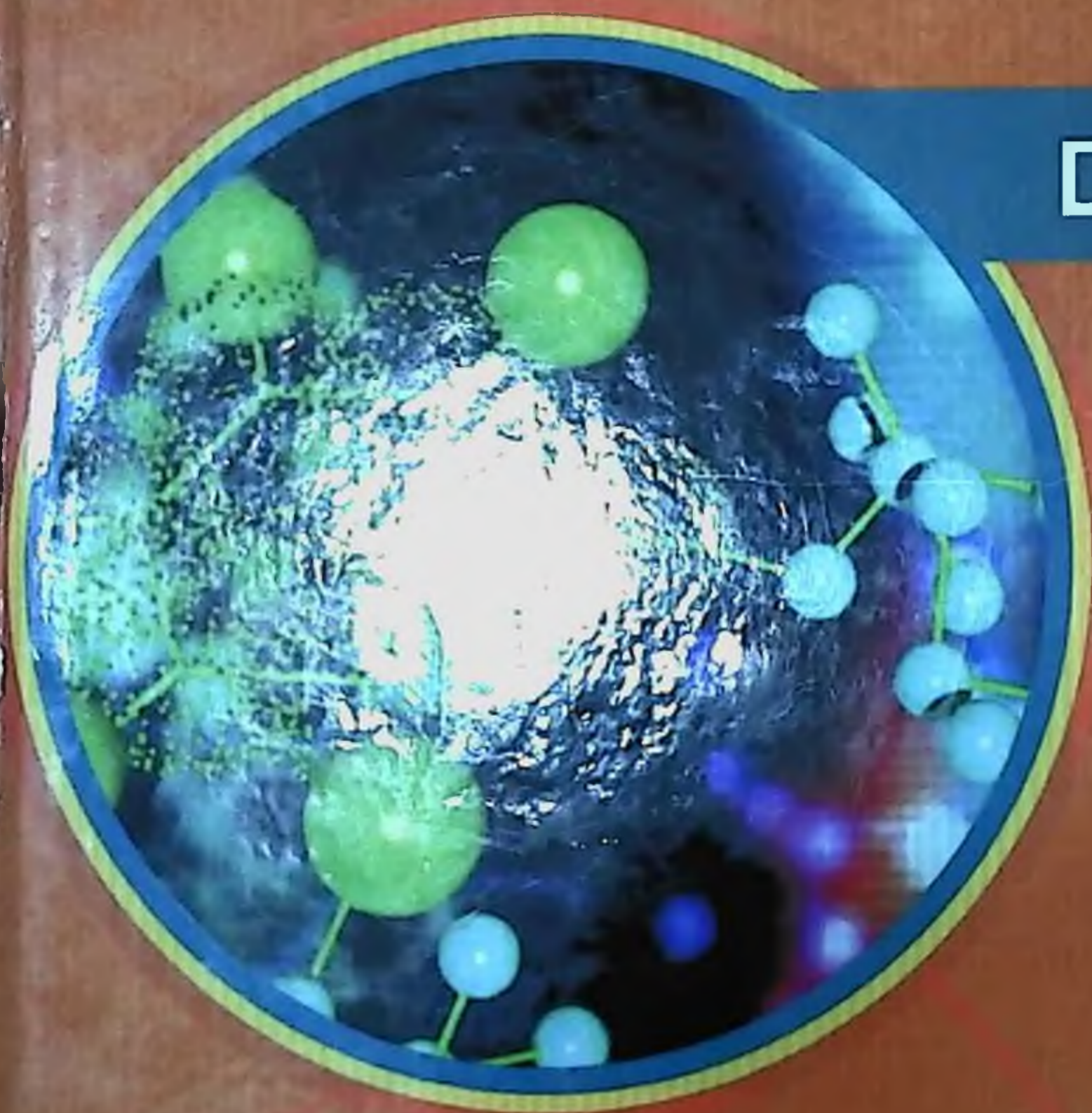


ILMIY NASHR

A. KARIMOV, SH.Z. ISAMUXAMEDOVA,
N.K. CHINIBEKOVA

ORGANIK KIMYO

DARSLIK



547
K 250

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI

TOSHKENT FARMATSEVTIKA INSTITUTI

A. KARIMOV, SH.Z. ISAMUXAMEDOVA,
N.K. CHINIBEKOVA

ORGANIK KIMYO

Darslik

Kimyo fanlari doktori, professor A.Karimovning
mas'ul muharrirligi ostida nashr qilindi.

*5510500-Farmatsiya (turlari bo'yicha), 5111000-Kasb ta'limi ,
5510600-Sanoat farmatsiyasi (turlari bo'yicha) , 5320500-Biotexnologiya, 5310901-
Metrologiya standartlashtirish va maxsulot sifati menejmenti bakalavriyat ta'lim
yo'nalishlarida taxsil olayotgan talabalar uchun darslik*

Sam DTI
axborot-resurs markazi
14324

TOSHKENT
«EFFECT-D» – 2021

UO'K: 547(075)

КБК: 24.239я7

К 25

Organik kimyo: darslik / A. Karimov, Sh.Z. Isamuxamedova, N.K. Chinibekova.
– T.: «EFFECT-D», 2021. – 644 b.

ISBN 978-9943-7067-1-2

Taqrizchilar:

A. Abdushukurov – organik kimyo kafedrası professori, k.f.d., O'zMU;
X.R. To'xtayev – noorganik, fizik va kolloid kimyo kafedrası
professor, farm.f.d. Toshfarmi.

Mazkur darslikda organik birikmalarning eng muhim sinflari, ularning olinish usullari, fizikaviy va kimyoviy xossalari, qo'llanishi hamda organik reaksiyalarning mexanizmlari ko'rib chiqilgan. Darslikning birinchi beshta bo'limlarida organik kimyo nazariy asoslari: tasniflash, nomenklatura, tuzilish va stereoizomeriya, kimyoviy bog'lar, organik birikmalarning kislota-asosli xossalari taqdim etilgan. Har bir bobning ohirida talabalar tomonidan o'rganish kerak bo'lgan asosiy tushunchalar, shuningdek, o'z-o'zini nazorat qilish savollari va vazifalari keltirilgan.

Darslik "Organik kimyo" fanidan o'quv dasturi asosida ishlab chiqilgan bo'lib, 5510500-Farmatsiya (turlari bo'yicha), 5111000-Kasb ta'limi, 5510600-Sanoat farmatsiyasi (turlari bo'yicha), 5320500-Biotexnologiya, 5310901-Metrologiya, standartlashtirish va mahsulot sifati menejmenti bakalavriat ta'lim yo'nalishlari talabalariga mo'ljallangan.

UO'K: 547(075)

КБК: 24.239я7

ISBN 978-9943-7067-1-2

© A. Karimov, Sh.Z. Isamuxamedova,
N.K. Chinibekova, 2021.
© «EFFECT-D», 2021.

MUNDARIJA

So'z boshi	13
I bob. «Organik kimyo» kursiga kirish.....	15
1.1. Organik kimyo predmeti.....	15
2. Organik kimyo fanining rivojlanish tarixi.....	16
<i>I bob bo'yicha savollar.....</i>	<i>22</i>
II bob. Organik birikmalarning turkumlanishi va nomenklaturasi.....	23
2. Organik birikmalarning turkumlanishi	23
2.2. Organik birikmalarning nomenklaturasi	26
<i>II bob bo'yicha savollar va vazifalar.....</i>	<i>32</i>
III bob. Organik birikmalardagi kimyoviy bog'lar va molekulada atomlarning o'zaro ta'siri.....	34
3.1. Organik birikmalardagi kimyoviy bog'lar.....	34
3.2. Kimyoviy bog'larning elektron nazariyasi.....	43
3.3. Kovalent bog'ning asosiy xarakteristikalar.....	46
3.4. Organik birikmalardagi kovalent σ - va π -bog'lar.....	49
3.5. Uglerod atomi orbitallarining gibridlanishi.....	50
3.6. Organik birikma molekulasida atomlarning o'zaro ta'siri	54
3.6.1. Induktiv effekt	56
3.6.2. Mezomer effekt.....	57
3.6.3. O'rinbosarning induktiv va mezomer effektlarining birgalikda namoyon bo'lishi.....	61
<i>III bob bo'yicha savollar va vazifalar.....</i>	<i>62</i>
IV bob. Organik birikmalarning izomeriyasi. Molekulaning fazoviy tuzilishi.....	63
4.1. Tuzilish izomeriyasi	65
4.2. Organik birikmalarning fazoviy izomeriyasi (stereoizomeriya).....	66
4.2.1. Konfiguratsion izomerlar.....	68
4.2.1.1. Geometrik izomerlar.....	69
4.2.1.2. Optik izomerlar.....	71
4.2.2. Konformatsion izomerlar.....	78
<i>IV bob bo'yicha savollar va vazifalar.....</i>	<i>80</i>
V bob. Organik birikmalarning kislota-asosli xossalari.....	82
5.1. Organik kislotalarning turlari.....	83
5.2. Organik asoslarning turlari.....	87

5.3. Lyuis kislota va asoslari.....	90
<i>V bob bo'yicha savollar va vazifalar</i>	92
<i>VI bob. Organik birikmalarning tuzilishini o'rganish</i>	93
6.1. Organik birikmalarning tuzilishini aniqlashda qo'llaniladigan fizikaviy usullar.....	93
6.1.1. Elektromagnit spektr sohalari.....	95
6.1.2. Infraqizil spektroskopiya.....	96
6.1.3. Ultrabinafsha spektroskopiya.....	105
6.1.4. Yadro magnit rezonansi.....	107
6.1.5. Mass-spektrometriya.....	111
6.2. Organik reaksiyalar borishining nazariy asoslari.....	113
6.2.1. Reaksiya borishining energetik sharoitlari.....	113
6.2.2. Bog'larning uzilish xarakteri reaksiya mexanizmlari haqida tushuncha.....	114
6.2.3. Organik reaksiyalarning turlari.....	119
6.2.4. Oraliq faol zarrachalar.....	122
<i>VI bob bo'yicha savollar va vazifalar</i>	129
<i>VII bob. Uglevodorodlar</i>	132
7.1. Alkanlar.....	132
7.1.1. Alkanlarning tuzilishi.....	133
7.1.2. Alkanlarning nomenklaturasi.....	134
7.1.3. Izomeriya.....	138
7.1.4. Olinish usullari.....	139
7.1.5. Fizikaviy xossalari.....	141
7.1.6. Kimyoviy xossalari.....	142
7.1.7. Ayrim namoyondalari.....	148
7.2. Alkenlar.....	148
7.2.1. Nomenklaturasi.....	149
7.2.2. Izomeriya.....	150
7.2.3. Olinish usullari.....	152
7.2.4. Fizikaviy xossalari.....	155
7.2.5. Kimyoviy xossalari.....	164
7.2.6. Ayrim namoyondalari.....	164
7.3. Alkadienlar.....	165
7.3.1. Nomenklatura, izomeriyasi.....	165

7.3.2. Olinish usullari.....	166
7.3.3. Alkadienlarning elektron tuzilishi.....	167
7.3.3. Kimyoviy xossalari.....	168
7.3.4. Ayrim namoyondalari.....	170
7.4. Alkinlar.....	171
7.4.1. Nomenklatura, izomeriyasi.....	171
7.4.2. Olinish usullari.....	173
7.4.3. Fizikaviy xossalari.....	174
7.4.4. Kimyoviy xossalari.....	174
7.4.5. Ayrim namoyondalari.....	181
7.5. Alitsiklik uglevodorodlar.....	181
7.5.1. Nomenklatura, izomeriyasi.....	182
7.5.2. Olinish usullari.....	187
7.5.3. Fizikaviy xossalari.....	188
7.5.4. Kimyoviy xossalari.....	189
7.5.5. Ayrim namoyondalari.....	190
7.6. Aromatik uglevodorodlar.....	192
7.6.1. Monoyadroli aromatik uglevodorodlar.....	192
7.6.1.1. Benzolning tuzilishi, aromatikligi.....	193
7.6.1.2. Nomenklatura, izomeriyasi.....	197
7.6.1.3. Olinish usullari.....	199
7.6.1.4. Fizikaviy xossalari.....	201
7.6.1.5. Kimyoviy xossalari.....	201
7.6.1.6. Ayrim namoyondalari.....	213
7.6.2. Ko‘p yadroli aromatik uglevodorodlar.....	214
7.6.2.1. Tutash benzol halqali aromatik uglevodorodlar.....	214
7.6.2.1.1. Naftalin.....	214
7.6.2.1.2. Antratsen.....	221
7.6.2.1.3. Fenantren.....	223
7.6.3. Tutashmas (ajratilgan) benzol halqali ko‘p yadroli aromatik uglevodorodlar.....	224
7.6.3.1. Bifenil.....	224
7.6.3.2. Difenilmetan.....	225
7.6.3.3. Trifenilmetan.....	226
<i>VII bob bo‘yicha savollar va vazifalar.....</i>	<i>227</i>

VIII bob. Uglevodorodlarning galogen hosilalari	230
8.1. Nomenklaturasi.....	230
8.2. Izomeriyasi.....	232
8.3. Alifatik galogen hosilalar.....	234
8.3.1. Olinish usullari.....	234
8.3.2. Fizikaviy xossalari.....	236
8.3.3. Kimyoviy xossalari.....	237
8.3.4. Alkanlarning poligalogenli hosilalari.....	248
8.3.5. To'yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalari.....	253
8.4. Aromatik galogen hosilalar.....	255
8.4.1. Olinish usullari.....	256
8.4.2. Fizikaviy xossalari.....	257
8.4.3. Kimyoviy xossalari.....	257
8.4.4. Ayrim namoyondalari.....	260
VIII bob bo'yicha savollar va vazifalar	261
IX bob. Uglevodorodlarning kislorod saqlagan hosilalari	263
9.1. Spirtlar.....	263
9.1.1. Nomenklaturasi.....	263
9.1.2. Izomeriyasi.....	265
9.1.3. To'yingan bir atomli spirtlar.....	266
Olinishi.....	266
Fizikaviy xossalari.....	268
Kimyoviy xossalari.....	269
9.1.4. To'yinmagan bir atomli spirtlar.....	274
9.1.5. Ko'p atomli spirtlar.....	278
Ikki atomli spirtlar (glikollar).....	278
Uch atomli spirtlar (triollar).....	283
9.1.6. Aromatik spirtlar.....	285
9.2. Aromatik oksibirikmalar.....	286
9.2.1. Fenollar.....	286
Olinish usullari.....	287
Fizikaviy xossalari.....	288
Kimyoviy xossalari.....	288
Ayrim namoyondalari.....	294
9.2.2. Ikki atomli fenollar.....	295

9.2.3. Uch atomli fenollar.....	298
9.3. Oddiy efirlar.....	299
9.3.1. Nomenklatura, izomeriyasi.....	299
9.3.2. Olinish usullari.....	301
9.3.3. Fizikaviy xossalari.....	302
9.3.4. Kimyoviy xossalari.....	303
9.3.5. Ayrim namoyondalari.....	305
9.4. Oksobirikmalar (aldegid va ketonlar).....	306
9.4.1. Nomenklatura, izomeriyasi.....	307
9.4.2. Olinish usullari.....	310
9.4.3. Fizikaviy xossalari.....	313
9.4.4. Kimyoviy xossalari.....	314
9.4.4.1. Nukleofil biriktirish reaksiyalari.....	316
9.4.4.2. Birikish-ajralish reaksiyalari.....	319
9.4.4.3. Oksobirikma radikalidagi α -uglerod atomidagi vodorod atomlarining harakatchanligiga asoslangan reaksiyalar.....	321
9.4.4.4. Oksobirikmalarning kondensatlanish reaksiyalari.....	322
9.4.4.5. Polimerlanish reaksiyalari.....	325
9.4.4.6. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari.....	325
9.4.6. To'yingan aldegidlar.....	327
9.4.7. Aromatik aldegid va ketonlar.....	328
9.4.8. Ayrim namoyondalari.....	333
9.5. Karbon kislotalar.....	334
9.5.1. Monokarbon kislotalar.....	335
9.5.1.1. To'yingan monokarbon kislotalar.....	335
Nomenklatura, izomeriyasi.....	335
Olinish usullari.....	337
Fizikaviy xossalari.....	339
Kimyoviy xossalari.....	340
Ayrim namoyondalari.....	348
9.5.1.2. To'yingan monokarbon kislotalar.....	349
Nomenklatura, izomeriyasi.....	349
Olinish usullari.....	351
Fizikaviy xossalari.....	352
Kimyoviy xossalari.....	352

Ayrim namoyondalari.....	355
9.5.1.3. Aromatik monokarbon kislotalar.....	356
Nomenklatura, izomeriya.....	356
Olinish usullari.....	357
Fizikaviy xossalari.....	358
Kimyoviy xossalari.....	358
Ayrim namoyondalari.....	360
9.5.2. Dikarbon kislotalar.....	360
9.5.2.1. To'yingan dikarbon kislotalar.....	361
Nomenklatura, izomeriyasi.....	361
Olinish usullari.....	362
Fizikaviy xossalari.....	362
Kimyoviy xossalari.....	363
Ayrim namoyondalari.....	366
9.5.2.2. To'yinmagan dikarbon kislotalar.....	369
Nomenklatura, izomeriyasi.....	369
Olinish usullari.....	370
Kimyoviy xossalari.....	370
9.5.2.3. Aromatik dikarbon kislotalar.....	371
Olinish usullari.....	371
Fizikaviy xossalari.....	371
Kimyoviy xossalari.....	371
9.5.3. Karbon kislotalarning funksional hosilalari.....	374
9.5.3.1. Karbon kislotalarning galogen angidridlari.....	375
9.5.3.2. Karbon kislota angidridlari.....	376
9.5.3.3. Karbon kislotalarning murakkab efirlari.....	378
9.5.3.4. Karbon kislota amidlari.....	381
<i>IX bob bo'yicha savollar va vazifalar.....</i>	<i>385</i>
<i>X bob. Uglevodorodlarning azot saqlagan hosilalari.....</i>	<i>389</i>
10.1. Aminlar.....	389
10.1.1. Alifatik aminlar.....	389
10.1.1.1. Nomenklaturasi.....	389
10.1.1.2. Izomeriyasi.....	390
10.1.1.3. Olinish usullari.....	391
10.1.1.4. Fizikaviy xossalari.....	394

10.1.1.5. Kimyoviy xossalari.....	395
10.1.2. Aromatik aminlar.....	400
10.1.2.1. Nomenklaturasi.....	400
10.1.2.2. Izomeriyasi.....	401
10.1.2.3. Olinish usullari.....	401
10.1.2.4. Fizikaviy xossalari.....	402
10.1.2.5. Kimyoviy xossalari.....	403
10.1.3. Alifatik va aromatik aminlarning ayrim namoyondalari.....	409
10.2. Diazobirikmalar.....	413
10.2.1. Nomenklatura, izomeriyasi.....	414
10.2.2. Olinish usullari.....	414
10.2.3. Fizikaviy xossalari.....	417
10.2.4. Kimyoviy xossalari.....	417
10.3. Azobirikmalar.....	424
10.3.1. Nomenklatura, izomeriyasi.....	424
10.3.2. Olinish usullari.....	425
10.3.3. Kimyoviy xossalari.....	426
10.3. Diazo- va azobirikmalarning ishlatilishi.....	430
<i>X bob bo'yicha savollar va vazifalar.....</i>	431
<hr/>	
<i>XI bob. Geterofunksional kislotalar.....</i>	432
11.1. Hidroksikislotalar.....	432
11.1.1. Nomenklaturasi.....	433
11.1.2. Izomeriyasi.....	434
11.1.3. Alifatik hidroksikislotalarning olinish usullari.....	436
11.1.4. Fizikaviy xossalari.....	437
11.1.5. Kimyoviy xossalari.....	438
11.1.6. Ayrim namoyondalari.....	442
11.2. Aromatik oksikislotalar.....	447
11.2.1. Fenolokislotalar.....	448
11.2.1.1. Nomenklaturasi.....	448
11.2.1.2. Olinish usullari.....	449
11.2.1.3. Fizikaviy xossalari.....	451
11.2.1.4. Kimyoviy xossalari.....	451
11.2.1.5. Ayrim namoyondalari.....	454
11.3. Oksokislotalar.....	458

11.3.1. Nomenklaturasi.....	459
11.3.2. Izomeriyasi.....	459
11.3.3. Olinish usullari.....	460
11.3.4. Fizikaviy xossalari.....	461
11.3.5. Kimyoviy xossalari.....	471
11.3.6. Ayrim namoyondalari.....	472
11.4. Aminokislotalar.....	473
11.4.1. Nomenklaturasi.....	474
11.4.2. Izomeriyasi.....	475
11.4.3. Olinish usullari.....	476
11.4.4. Fizikaviy xossalari.....	477
11.4.5. Kimyoviy xossalari.....	478
11.4.6. Aromatik aminokislotalar.....	484
11.4.7. Ayrim namoyondalari.....	485
11.5. Karbonat kislota hosilalari.....	486
<i>XI bob bo'yicha savollar va vazifalar.....</i>	492
XII bob. Geterohalqali birikmalar.....	495
12.1. Geterohalqali birikmalarning turkumlanishi.....	495
12.2. Geterohalqali birikmalarning nomenklaturasi.....	495
12.3. Aromatik geterohalqali birikmalar.....	500
12.4. Besh a'zoli geterohalqali birikmalar.....	500
12.4.1. Besh a'zoli bir geteroatomli geterohalqali birikmalar.....	500
12.4.1.1. Nomenklatura, izomeriyasi.....	501
12.4.1.2. Olinish usullari.....	501
12.4.1.3. Fizikaviy xossalari.....	504
12.4.1.4. Besh a'zoli bir geteroatomli geterohalqali birikmalarning elektron tuzilishi.....	504
12.4.1.5. Kimyoviy xossalari.....	507
12.4.1.6. Ayrim namoyondalari.....	513
12.4.2. Besh a'zoli ikki geteroatomli geterohalqali birikmalar.....	521
12.4.2.1. Pirazol.....	523
12.4.2.2. Imidazol.....	530
12.4.2.3. Tiazol.....	534
12.4.2.4. Benzimidazol.....	535
12.5. Olti a'zoli geterohalqali birikmalar.....	536

12.5.1. Olti a'zoli bir geteroatomli geterohalqali birikmalar.....	536
12.5.1.1. Piridin.....	537
Olinish usullari.....	537
Fizikaviy xossalari.....	538
Elektron tuzilishi.....	538
Kimyoviy xossalari.....	540
Piridinning muhim hosilalari.....	544
12.5.1.2. Xinolin.....	549
Olinish usullari.....	549
Fizikaviy xossalari.....	551
Kimyoviy xossalari.....	551
Xinolinning muhim hosilalari.....	553
12.5.1.3. Izoxinolin.....	554
12.5.1.4. Akridin.....	555
12.5.2. Olti a'zoli ikki geteroatomli geterohalqali birikmalar.....	556
12.5.2.1. Piridazin.....	557
12.5.2.2. Pirimidin.....	559
12.5.2.3. Pirazin.....	563
12.6. Kondensirlangan geterohalqali birikmalar.....	564
12.6.1. Purin.....	565
12.6.1.1. Olinish usullari.....	565
12.6.1.2. Fizikaviy xossalari.....	565
12.6.1.3. Kimyoviy xossalari.....	565
12.6.1.3. Purinning muhim xosilalari.....	566
<i>XII bob bo'yicha savollar va vazifalar.....</i>	<i>572</i>
XIII bob. Uglevodlar.....	574
13.1. Monosaxaridlar.....	575
13.1.1. Tuzilishi, stereoizomeriyasi.....	576
13.1.2. Tautomeriya.....	582
13.1.3. Olinish usullari.....	584
13.1.4. Fizikaviy xossalari.....	585
13.1.5. Kimyoviy xossalari.....	585
13.1.5.1. Ochiq shakli ishtirokida boradigan reaksiyalar.....	286
13.1.5.2. Yopiq shakli ishtirokida boradigan reaksiyalar.....	592
13.1.6. Monosaxaridlarning ayrim vakillari.....	601

13.2. Polisaxaridlar (murakkab uglevodlar).....	601
13.2.1. Oligosaxaridlar.....	601
13.2.1.1. Disaxaridlar.....	601
Qaytaruvchan disaxaridlar.....	602
Qaytarmaydigan disaxarid – saxaroza.....	608
13.3. Yuqori polisaxaridlar.....	610
13.3.1. Gomopolisaxaridlar.....	611
13.3.2. Geteropolisaxaridlar.....	616
<i>XIII bob bo'yicha savollar va vazifalar.....</i>	<i>618</i>
<i>XIV bob. Lipidlar.....</i>	<i>620</i>
14.1. Sovunlanadigan lipidlar.....	620
14.1.1. Oddiy lipidlar.....	621
Yog'lar.....	621
Mumlar.....	628
Tvinlar.....	629
14.1.2. Murakkab lipidlar.....	630
Fosfolipidlar.....	630
Glikolipidlar.....	632
14.2. Sovunlanmaydigan lipidlar.....	632
14.2.1. Izoprenoidlar.....	632
Terpenlar.....	632
<i>XIV bob bo'yicha savollar va vazifalar.....</i>	<i>641</i>
Foydalanilgan adabiyotlar.....	642

Soʻz boshi

Keyingi yillarda respublikamizda farmatsevtika sohasini rivojlantirishga katta ahamiyat berilmoqda. Shu munosabat bilan «Farmatsevtika tarmogʻini rivojlantirish boʻyicha» hukumat qarorlari eʼlon qilindi. Farmatsevtika sohasini rivojlantirish uchun esa yetuk farmatsevt kadrlarni tayyorlash zarur.

Kadrlar tayyorlashda farmatsevtika institutlarida talabalarga barcha fanlar boʻyicha zamonaviy pedagogik va axborot texnologik usullarni qoʻllagan holda zamonaviy fan yutuqlari asosida bilim berish davr taqozosi boʻlib qoldi. Shu maqsadda «Organik kimyo» fani boʻyicha fan dasturi asosida darslik yozildi.

Farmatsevtika instituti talabalari uchun «Organik kimyo» fanidan chuqur bilimga ega boʻlish katta ahamiyatga ega. Chunki bu fanni yaxshi oʻzlashtirgan talabalar keyingi kursda oʻqitiladigan biologik kimyo va mutaxassislik fanlari – farmatsevtik kimyo, farmakognoziya, farmakologiya, toksikologik kimyo kabi fanlarini puxta oʻzlashtiradilar. «Organik kimyo» fani ushbu fanlarning poydevori boʻlib xizmat qiladi.

Hozirgi kunda dunyoda har yili yangidan-yangi tabiiy va sintetik organik birikmalar kashf qilinmoqda. Shu jumladan, dorivor vositalari ham koʻplab ishlab chiqarilmoqda. Ishlab chiqarilayotgan dori vositalarining koʻp qismini (90%) organik moddalar tashkil qiladi. Shu organik moddalarni ishlab chiqarish texnologiyasini bilish uchun shu moddaning tuzilishi, xossalari haqida farmatsevt tushunchaga, tasavvurga ega boʻlish kerak, yaʼni «Organik kimyo» fanidan bilimga ega boʻlish kerak.

«Organik kimyo» fani farmatsevtik tarmoq uchun mutaxassislar tayyorlashda muhim oʻrinni egallaydi. «Organik kimyo» fani boʻyicha yozilgan darslik 14ta bobni oʻz ichiga oladi.

Darslikning dastlabki boblarida «Organik kimyo» fanining nazariy asoslari yoritilgan. Jumladan, organik birikmalardagi kimyoviy bogʻning tabiati, molekulaning fazoviy tuzilishi, organik birikmalarning kislota-asosli xossalari, organik moddalarning tuzilishini aniqlashning zamonaviy fizik-kimyoviy usullari berilgan.

Keyingi boblarda organik birikmalarning muhim sinflari – uglevodorodlar va ularning funksional hosilalari keltirilgan. Bu boblarda har bir sinf birikmalarining nomlanishi, izomeriyasi, olinish usullari, xossalari, ishlatilishi haqida maʼlumot berilgan. Ayniqsa, dori vositasi sifatida qoʻllanilayotgan organik birikmalarning olinish usullari, tuzilish formulalari keltirilgan.

Darslikda yana dori vositalari tarkibida ko'p uchraydigan geterohalqalar mavzusiga keng urg'u berilgan. Shuningdek, darslikda «Organik kimyo» fanini rivojlantirishda o'z hissalarini qo'shgan kimyogar olimlar haqida ham qisqa ma'lumotlar mavjud.

Darslikdagi materiallarni o'qigan, yaxshi o'zlashtirgan talaba organik kimyoning zamonaviy asoslari haqida chuqur bilimga ega bo'ladi va bu bilimni keyingi faoliyatida tadbiq etishi mumkin. Darslik organik kimyo va farmatsiya sohasida faoliyat olib borayotgan mutaxassislar uchun mo'ljallangan.

I bob

«ORGANIK KIMYO» KURSIGA KIRISH

1.1. ORGANIK KIMYO PREDMETI



Yens Yakob
BERSELIUS
(1779-1848)

Organik kimyo fani mustaqil fan sifatida XIX asr boshida shakllangan. «Organik» terminini fanga 1808-yilda shved kimyogari Yens Yakob Berselius kiritgan. Bu soʻz «organizm» soʻzidan olingan boʻlib, oʻsha davrda organik kimyo tirik organizmlarda «ilohiy kuchlar» taʼsirida hosil boʻladigan moddalarni oʻrgangan (vitalistik qarash). Vitalistik qarash tarafdorlari (Berselius va boshqalar) organik moddalar faqat tirik organizmlarga xos boʻlib, ular «ilohiy kuchlar» taʼsirida vujudga keladi deb oʻylaganlar. Keyinchalik fanning rivojlanishi bu vitalistik qarash notoʻgʻri ekanligini koʻrsatdi. Lekin bu termin saqlanib qoldi, mohiyati tubdan oʻzgardi.

Hamma organik birikmalarda uglerod atomi mavjud ekanligini eʼtiborga olib, nemis kimyogari Xristian Gotlib Gmelin 1848-yilda «Organik kimyo – bu uglerod birikmalarining kimyosi» – degan taʼrif berdi. Haqiqatda organik kimyo uglerod va uning boshqa elementlar bilan hosil qilgan birikmalarini oʻrganadi. Uglerod, ayniqsa, organogen elementlar –



Xristian Gotlib
GMELIN
(1749-1818)



Karl SHORLEMMER
(1834-1892)

vodorod, kislorod, azot, oltingugurt, fosfor, galogenlar bilan koʻpgina birikmalar hosil qiladi. Bu birikmalar tabiatda keng tarqalgan, koʻplari sintez qilib olingan, oʻrganilgan. Lekin shunday uglerod atomi saqlagan bir qator birikmalar (uglerod (II) oksid, uglerod (IV) oksid, karbonat kislota tuzlari va boshqalar) borki ular noorganik moddalarga mansub. Shuning uchun Gmelinning «Organik kimyo» faniga bergan taʼrifi fanning mazmun-mohiyatini toʻla ochib beraolmadi.

Nemis olimi Karl Shorlemmer «Organik kimyo» faniga quyidagicha aniq taʼrif berdi.

Sam DTI

axborot-resurs markazi

14324

«Organik kimyo» – bu uglevodorodlar va ularning hosilalarini oʻrganadigan fandır.

Organik birikmalar tarkibiga uglerod va vodoroddan tashqari davriy sistemaning deyarli barcha elementlari kiradi.

«Organik kimyo» fanining «kimyo» fanidan mustaqil fan sifatida ajralib chiqishiga bir necha sabablar boʻlgan:

- organik moddalarning miqdoran koʻpligi va xilma-xilligi, hozirgi kunda oʻn olti milliondan ortiq organik modda borligi maʼlum, har yili 250-300 ming yangi organik moddalar tabiiy va sintetik usullarda olinadi;

- organik moddalarning inson va jamiyat hayotida muhim ahamiyatga katta ekanligi;

- organik moddalarning oʻziga xos xususiyatlarga ega ekanligi, ularning barchasi yonuvchan, aksariyati dissotsiatsiyaga uchramaydi va tashqi taʼsirga chidamsiz;

- organik kimyo yuksak taraqqiy etgan materiyani oʻrganishi.

Organik moddalar oʻsimlik, hayvon va inson hayot faoliyatida muhim ahamiyatga ega. Organik kimyo fanining yutuqlari insonlarning kundalik hayotida keng qoʻllaniladi. Masalan, kundalik hayotda isteʼmol etiladigan oziq-ovqat mahsulotlari (yogʻ, goʻsht, non), kiyim-kechaklar (oyoq kiyimlar) uy roʻzgʻor anjomlari (plastmassalar, boʻyoqlar) yoqilgʻi, dori va kosmetik vositalar barchasi organik moddalardir.

Ishlab chiqarilayotgan dori vositalarining 90%ini organik moddalar tashkil etganligi uchun farmatsevtik taʼlim sistemasida organik kimyo fanini oʻrganishga katta eʼtibor berilayapti.

1.2. ORGANIK KIMYO FANINING RIVOJLANISH TARIXI

Organik kimyo mustaqil fan sifatida XIX asrning ikkinchi yarimlaridan boshlab shakllana boshladi. Ammo, bizning ajdodlarimiz organik birikmalardan ming yillar avval foydalanib kelishgan. Ular oʻsimliklardan yogʻlarni ajratib olishni, boʻyoqlar, efir moylari, pivo, vino, sirka, sovun tayyorlashni bilganlar. Keyinchalik bu birikmalarni shaklini oʻzgartirish bilan shugʻullanganlar.

Organik kimyo fanini rivojlanish tarixini 4 davrga boʻlish mumkin:

1. Birinchi davr – *empirik davr* – XVII va XVIII asrlarni oʻz ichiga oladi.

2. *Analitik davr* – XVIII asr oxirlari – XIX asr oʻrtalari.

3. *Tuzilish davri* – XIX asr ikkinchi yarmi – XX asr boshlari.

4. *Zamonaviy davr* – XX asr ohiridan hozirgi kungacha boʻlgan davr.

Organik kimyo fanining rivojlanish tarixining empirik davrida, yaʼni XVII asr oʻrtalari va XVIII asr oxirlarida insonlar oʻzlari bilmagan holda organik birikmalar bilan tanish boʻlganlar va ulardan foydalanganlar. Masalan, Misr va Hindistonda matolarni tabiiy boʻyoqlar bilan boʻyaganlar, oʻsimliklardan yogʻ ajratib olganlar, sovun pishirishni bilganlar. Tibbiyotda bemorlarni davolashda tabiiy moddalarni qoʻllaganlar.

XVIII asr oxirida oʻsimliklardan vino, limon, olma, sut kislotalari, hayvonot dunyosidan mochevina, siydik kislota va boshqa moddalar ajratib olingan. Bu empirik davrda tabiatdan olingan moddalarga unchalik eʼtibor berilmagan.

XVIII asrning ikkinchi yarimida M.V.Lomonosov va Lavuazelar moddalar massasining saqlanish qonunini kashf etdilar. Shu davrdan boshlab, kimyoga kimyoviy tahlil, yaʼni modda tarkibini sifat va miqdor jihatdan aniqlash usuli kirib keldi. Shuning uchun bu davr *analitik davr* deb ataladi. U XVIII asr oxiri va XIX asr oʻrtalarini oʻz ichiga oladi. Bu davrda A.Lavuaze oʻsimlik, hayvonot dunyosidan olingan moddalar tarkibida uglerod atomi borligini aniqladi. Bu vaqtda oʻsimliklardan oksalat kislota, yogʻlar ajratib olingan edi.

Vitalistik nazariyaning zarbaga uchrashi natijasida XIX asrning birinchi yarmida organik kimyoning asosiy usuli – *organik sintez* rivojlana boshladi. Ana shu davrda nemis olimi Fridrix Vyoler noorganik moddalardan foydalanib, 1824-yilda oksalat kislota, 1828-yilda mochevinani sintez qildi.

XIX asrning ikkinchi yarmilarida oʻsimlik, hayvon va inson organizmlarida uchraydigan juda koʻp moddalar sintetik usulda olinib boshlandi. Bu sintezlar natijasida olimlar organik moddalarning olinish jarayonlari kimyoning umumiy qonuniyatlarga boʻysunishini aniqladilar.

1842-yilda rus olimi N.N.Zinin avvalari oʻsimlikdan olinadigan anilinni sintezlab oldi. 1845-yilda nemis olimi Kolbe tomonidan sirka kislota, 1854-yili fransuz kimyogari Bertlo tomonidan yogʻlar, 1861-yilda rus olimi A.M.Butlerov tomonidan birinchi marotaba shakar moddalar sintez qilib olindi.

XIX asrning 60-yillarida rus kimyogar olimi A.M.Butlerov oʻzining “organik birikmalarning kimyoviy tuzilish nazariyasi”ni eʼlon qildi. Bu



Fridrix VYOLER
(1800-1882)

nazariyani vujudga kelishi organik kimyoning rivojlanishida tub burilish yasadi. Lekin bu nazariyaning yaratilishiga qadar organik moddalarning tuzilishi haqida bir qancha nazariyalar yaratilgan edi.

Organik moddalarning tuzilishi haqidagi dastlabki nazariyalarni yaratilishi organik kimyo fanining tarixiy rivojlanishining analitik davriga to'g'ri keladi (XVIII asr ohiri – XIX asr o'rtalari).

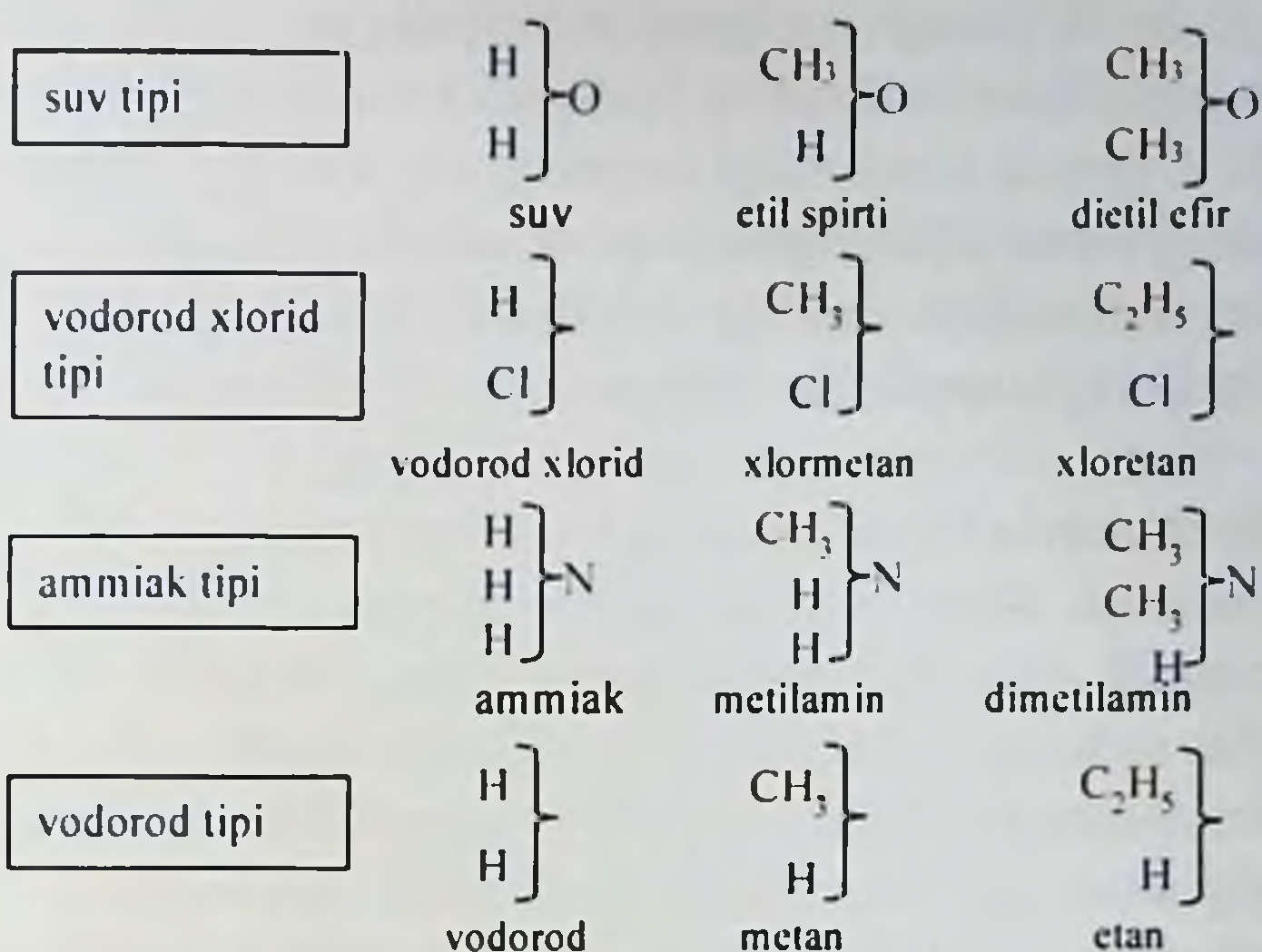


Aleksandr Mixaylovich
BUTLEROV
(1828-1886)

Dastlab organik kimyoda radikallar nazariyasi vujudga keldi. Bu nazariyaning tarafdorlari (Dyuma, Berselius, Libix) noorganik birikmalar oddiy radikallardan, organik birikmalar esa murakkab radikallardan (atom yoki atomlar guruhi) tashkil topgan bo'lib, bu radikallar kimyoviy jarayonlar natijasida bir birikma tarkibidan ikkinchi birikma tarkibiga o'zgarishdan o'tadi deb tushuntirdilar. Nemis olimi Libix achchiq danak moyidan foydalanib, tarkibida benzoil radikali C_6H_5CO- bo'lgan benzaldegidini C_6H_5CHO , benzoy kislotani C_6H_5COOH , benzoil xloridni C_6H_5COCl va boshqalarni ajratib oldi. 1833-1834-yillarda fransuz kimyogari Jan Batis Dyuma xlorning organik birikmalarga ta'sirini o'rganib, organik birikmalarning radikallari ham o'zgarishi mumkinligini isbotladi. Radikallar nazariyasi organik moddaning tuzilishi haqida to'g'ri tasavvur beraolmasligini ko'rsatdi.

Shundan so'ng, radikallar nazariyasining o'rmini ko'proq takomillashgan hamda katta tajriba natijalariga asoslangan *tiplar nazariyasi* egalladi. Bu nazariyaning tarafdorlarining (Jerar, Loran, Dyuma) fikriga ko'ra, noorganik birikmalar bilan organik birikmalarning tuzilishi o'rtasida muayyan o'xshashlik bor. Bu o'xshashlik ularning kimyoviy xossalarida ham aks etadi. Shunday qilib, organik birikmalar analoglari dastlab to'rtta: vodorod xlorid, suv, ammiak va metan tiplariga ajratildi. Suvning tipiga barcha kislorod saqlovchi organik birikmalar kiritildi.

Tiplar nazariyasi organik moddalarning tuzilishini shunday izohlaydi, ya'ni suv tipini oladigan bo'lsak, suv molekulasidagi bitta vodorod atomi C_2H_5- etilga almashtirilsa, etil spirt C_2H_5OH , agar ikkinchi vodorod atomi almasha dietilefir $C_2H_5-O-C_2H_5$ hosil bo'ladi. XIX asr o'rtalariga kelib tiplar nazariyasi ko'pgina faktlarni tushuntirib beraolmadi. Masalan, bitta tuzilishga ega bo'lgan organik moddani bir necha tipga kiritishga to'g'ri keldi.



XIX asrning 60-yillariga kelib, organik kimyoda katta boy materiallar to'plangan edi, nemis kimyogarlari Kekule va Kolbe, shotlandiyalik olim Kuper bilan bir vaqtda uglerodning to'rt valentligini, uning o'z-o'zi bilan, metall va metallmaslar bilan birikib, ochiq yoki yopiq zanjir hosil qilish xususiyatini aniqladilar. Kuper kimyoviy birikmalardagi bog'lanishni chiziqcha bilan ifodalashni taklif etadi. Ana shu to'plangan materiallarga asoslanib, rus kimyogari A.M. Butlerov "*Organik birikmalarning kimyoviy tuzilish nazariyasi*"ni yaratdi. Bu nazariyadan kelib chiqadigan xulosalar quyidagilardan iborat:

1. Molekula tarkibiga kirgan atomlar bir-biri bilan ma'lum izchillikda, valentliklariga ko'ra bog'langanlar. Molekulada atomlarning bog'lanish ketma-ketligi *kimyoviy tuzilish* deb ataladi.

2. Moddaning xossalari faqatgina modda tarkibiga kirgan atomlarning tabiatiga, soniga bog'liq bo'lmay, balki ularning o'zaro qanday ketma-ketlikda bog'langanligiga, ya'ni kimyoviy tuzilishiga bog'liq.

3. Molekulaning reaksiya qobiliyati molekulani tashkil qilgan, bir-biri bilan bevosita yoki boshqa atomlar orqali bog'langan atomlarning o'zaro ta'siriga bog'liq.

4. Moddaning reaksiya qobiliyatini o'rganib, uni tuzilishini aniqlash yoki aksincha, tuzilishini bilgan holda uning xossalari aniqlash mumkin.

A.M. Butlerovning organik birikmalarning kimyoviy tuzilishi nazariyasi organik kimyoni rivojlantirishda katta ahamiyatga ega bo'ldi. Bu nazariya avvalgi barcha nazariyalardan tubdan farq qilib, o'sha davrda

organik kimyoda to'planib qolgan materiallarni sistemaga solibgina qolmay, balki noma'lum birikmalar borligini va ularning olinish usullarini ko'rsatib berdi. Organik kimyodagi izomeriya hodisasini tushuntirib berdi.

1874-yilda golland kimyogari Vant-Goff va fransuz kimyogar olimi Jozef Le Bellar tomonidan yaratilgan "*Molekuladagi atomlarning fazoviy joylashishi*" haqidagi nazariya kimyoviy tuzilish nazariyasini yanada to'ldirdi.

1916-yilda amerikalik olim G.N.Lyuis so'zining kimyoviy bog'lar haqidagi "*Kimyoviy bog'ning elektron nazariyasi*" (elektron juftlar nazariyasi)ni taklif etdi. Bu nazariyaga ko'ra, organik birikmalardagi kovalent bog'lar elektron juftlar asosida vujudga keladi va bu elektron jufti atomlardan biri tomonga siljishi mumkin degan fikrni bildirdi. Haqiqatda ham Lyuisning bildirgan bu fikri R.Robinson, keyinchalik K.Ingoldlar tomonidan yaratilgan "*Elektron siljishlar*" haqidagi nazariyaning asosi bo'ldi.

XX asrning 30-yillarda organik kimyoda organik moddalarning tuzilishini ifodalashda kvant mexanik metodlaridan keng foydalanildi. Ana shu kvant-mexanik metodlar asosida amerikalik fizik va kimyogar Poling "*Rezonans nazariyasi*"ni yaratdi va bu nazariya aromatik sistemalarning ko'pgina xossalari tushunish imkonini berdi.

Bu nazariya keyinchalik Kekule tomonidan yaratilgan aromatik birikmalarning tuzilish nazariyasi hamda Vant-Goff va Lebel tomonidan yaratilgan "*Molekuladagi atomlarning joylashish nazariyasi*"ni "*Stereokimyoviy nazariya*"lar bilan to'ldirildi. Kimyoviy tuzilish nazariyasining yaratilishi XIX asrning oxirlarida "Organik kimyo" fani va sanoatining gurkirab o'sishiga sabab bo'ldi. Bu davrga kelib, organik kimyoning sintetik usullari kimyo sanoatiga kirib kela boshladi.

Bu yaratilgan nazariyalar organik kimyoning yanada rivojlanishiga va "organik sintez" sanoatining vujudga kelishiga sabab bo'ldi.

Organik kimyoning rivojlanishinig zamonaviy davri (XX asr ohirlari) organik sintezning gurkirab o'sishi bilan organik kimyoda fizik usullar va hisoblash texnikasini keng qo'llash va kvant mexanika usullarini tadbiq qilish bilan xarakterlanadi. Bu davrda organik birikmalarning tuzilishini aniqlashning fizik-kimyoviy usullari: yadro va elektron paramagnit rezonans, mass-spektroskopiya, infraqizil spektroskopiya, xromatografiya kabi yangi usullar yaratildi.



Obid Sodiqovich
SODIQOV

Bularning barchasi organik birikmalarning tuzilishi haqida keng tasavvurga ega bo'lish va kimyoviy reaksiya mexanizmlarini tushunish imkonini beradi.



Sabir Yunusovich
YUNUSOV
(1909-1995)

Zamonaviy organik kimyo fani jadal rivojlandiki, undan mustaqil holda tabiiy birikmalar kimyosi, yuqori molekulyar birikmalar kimyosi, elementorganik birikmalar kimyosi kabi yo'nalishlar mustaqil fan sifatida ajralib chiqdi va rivojlandi. Hozirgi kunga kelib, organik kimyo fani yuksak darajada rivojlangan. Jonli dunyoning hayot faoliyatida muhim ahamiyatga ega bo'lgan gemin, gemoglobin, xlorofill, vitaminlar, alkaloidlar, antibiotiklar, gormonlar sintez usulida olinmoqda. Nuklein kislotalar to'liq sintez qilib olindi. Ularning oqsil sintezidagi nasl belgilarining saqlanishi va o'tishidagi ahamiyati aniqlandi.

O'zbekistonda ham organik kimyo fani va kimyo sanoati jadal sur'atlar bilan rivojlandi va bu rivojlanishga o'zbek kimyogar olimlaridan O.S.Sodiqov, S.Yu.Yunusov, M.N.Nabiev, X.U.Usmonov, A.S.Sultonov, M.A.Asqarov va boshqalar o'zlarining salmoqli hissalarini qo'shdilar.

O'zbekistonda kimyo fanining rivojlanishiga katta qo'shgan olimlardan biri akademik Obid Sodiqovich Sodiqovdir. U bioorganik kimyo va fiziologik tabiiy faol birikmalar sohasida keng qamrovli faoliyat olib borgan. O.S.Sodiqov o'zbek organik kimyogari, akademik va O'zbekiston Fanlar akademiyasining Prezidenti O'rta Osiyoning yovvoyi o'simliklari va texnik o'simlik – g'o'za tarkibidagi birikmalar sohasida ilmiy ishlar olib borgan. Uning rahbarligida g'o'zaning generativ va vegetativ organlaridan 100dan ortiq individual birikmalar ajratib olindi. G'o'zaning maxsus pigmenti gossipol asosida virusga qarshi dori vositalari yaratildi.

Yana bir o'zbek kimyogar olimi akademik Sobir Yunusovich Yunusov O'zbekistonda alkaloidlar kimyosi maktabini tashkil etgan. Uning rahbarligida tarkibida alkaloidlar o'simliklardan mingdan ortiq alkaloidlar ajratib olingan va tuzilishi o'rganilgan.

O'zbek kimyogar olimlaridan yana biri akademik Mirxodji Asqarovning polimerlar kimyosi va texnologiyasi sohasidagi



Mirxodji Asqarovich
ASQAROV
(1931)

ishlari diqqatga sazovordir. U aromatik diaminlarning alifatik ikki asosli kislotalar bilan polikondensatsiyasi, tarkibida N, O, S saqlagan plastmassalar olish, polimer pardalar va linolillarni ishlab chiqarishga joriy etish bilan shug'ullangan.



1 bob bo'yicha savollar

1. Organik kimyo fani nimani o'rganadi? Organik kimyo faniga ta'rif bering.
2. Qanday moddalar organik moddalar deyiladi? Ularni noorganik moddalardan farqini ayting.
3. Organik kimyo fan sifatida ajralib chiqishining sabablarni ayting.
4. Organik kimyo fanini rivojlanish davrlarni ayting.
5. Qanday davrda va kim tomonidan o'simlik, hayvonat dunyosidan olingan moddalar tarkibida uglerod atomi borligi aniqlandi?
6. "Organik" termini kim va qachon qiritilgan?
7. Vitalizm nazariyasining asosiy tamoyillarni ayting.
8. Qachon va kim tomonidan birinchi marta noorganik moddalardan organik moddalar sintez qilindi?
9. Moddaning kimyoviy tuzilish deb nimaga aytiladi?
10. Organik moddalarni tuzilish nazariyasining rivojlanish tarixini ayting.
11. Radikallar nazariyasining ijobiy va kamchiliklarini izohlab bering.
12. A.M.Butlerovning organik birikmalarning kimyoviy tuzilish nazariyasining asosiy qoidalarini aytib bering.
13. Organik moddalar tuzilishi haqidagi hozirgi zamon nazariyasining mohiyati nimalardan iborat?
14. O'zbekistonda organik kimyo fani va kimyo sanoatining rivojlanishiga salmoqli hissa qo'shgan o'zbek kimyogarlarni bilasizmi? Ularning asosiy ishlarini aytib bering.

II bob

ORGANIK BIRIKMALARNING TURKUMLANISHI VA NOMENKLATURASI

2.1. ORGANIK BIRIKMALARNING TUZILISHI VA TURKUMLANISHI

“Organik kimyo” fani nemis kimyogari Karl Shorlemmerning aniq taʼrifiga koʻra, “uglevodorodlar va ularning hosilalarini oʻrganuvchi fanidir”. Hozirgi davrda 16 milliondan ortik organik moddalar maʼlum boʻlib, har yili taxminan 250-300 ming yangi organik moddalar olinadi. Organik birikmalarning koʻpligi, xilma-xilligi ularning xossalarini mukammal oʻrganish uchun turkumlashni taqozo etadi. Organik birikmalar ikki asosiy belgisiga koʻra turkumlanadi: 1) uglerod zanjirining tuzilishiga koʻra, 2) organik birikma tarkibidagi funksional guruh tabiatiga koʻra.

Organik birikmalarning uglerod skeleti boʻyicha turkumlanishi. Uglerod atomi boshqa kimyoviy elementlardan farqli ravishda boshqa uglerod atomi bilan birikish xususiyatiga ega. Shuning uchun organik birikmalar tarkibidagi uglerod atomlarining oʻzaro birikib, hosil qilgan zanjiriga (skeletiga) koʻra – *ochiq zanjirli* (atsiklik) va *yopiq zanjirli* (siklik) birikmalarga boʻlinadi.

Asiklik birikmalarni yana *alifatik birikmalar* ham deb ataladi. Ular oʻz navbatida *toʻyingan* va *toʻyinmagan* birikmalarga turkumlanadi. Toʻyingan birikmalarning tarkibida faqat oddiy bogʻ,



Toʻyingan alifatik birikma

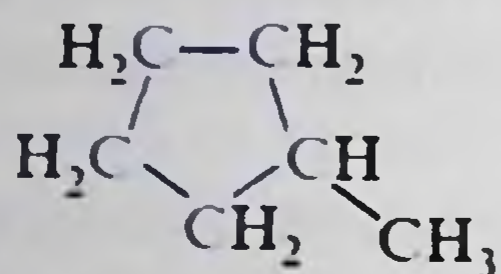


toʻyingan alifatik birikmalar

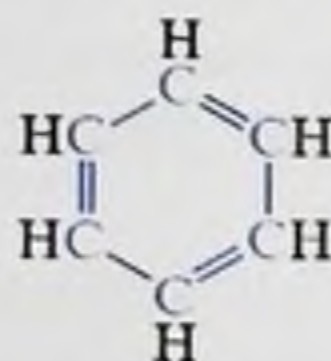
Yopiq zanjirli birikmalar ikkiga boʻlinadi: *karbotsiklik* va *geterotsiklik*. Yopiq halqali birikmalar zanjiri faqat uglerod atomidan tarkib topgan boʻlsa, bunday birikmalar – karbosiklik, yopiq zanjirga uglerod atomlaridan tashqari boshqa element atomlari (*geteroatom*) kirgan boʻlsa – geterohalqali birikmalar deb ataladi.



Karbosiklik birikmalarda yopiq zanjir faqat uglerod atomlaridan tashkil topgan bo'lib, bular o'z navbatida kimyoviy xossalari bilan bir-biridan keskin farq qiladigan organik birikmalarga: *alitsiklik* va *aromatik* birikmalarga bo'linadi.

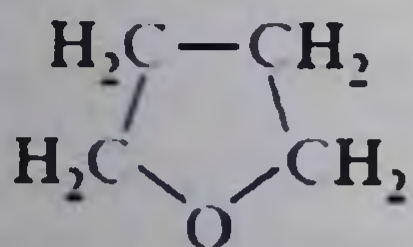


metilsiklopentan
alitsiklik birikma

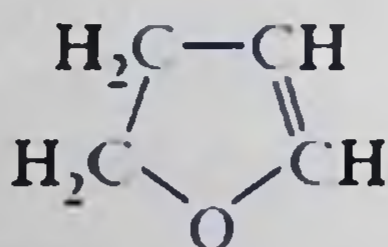


benzol
aromatik birikma

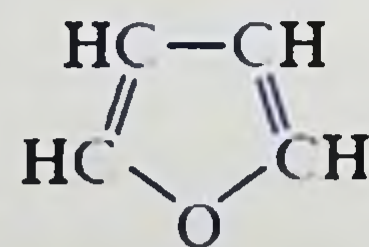
Geterohalqali birikmalar zanjirida uglerod atomlaridan tashqari, boshqa element atomlari ko'pincha N, O, S element atomlari bo'ladi. Ular o'z navbatida *to'yingan*, *to'yinmagan*, *aromatik* bo'lishi mumkin.



To'yingan geterohalqali
birikma



to'yinmagan geterohalqali
birikma



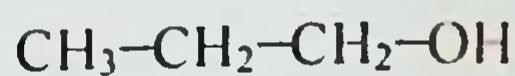
aromatik geterohalqali
birikma

Organik birikmalarning funksional guruh tabiatiga ko'ra turkumlanishi. Organik birikmalarning turkumlashning ikkinchi asosiy belgisi bu birikmadagi funksional guruh tabiatiga ko'ra turkumlashdir. Organik moddaga kimyoviy xususiyat beradigan atom yoki atomlar guruhiga *funksional guruh* deyiladi. Atsiklik va siklik birikmalardagi bitta yoki bir necha vodorod atomlarini tegishli funksional guruhlarga almashinishi natijasida yangi organik moddalar olinadi.

Masalan: alkan C_2H_6 – etan, oddiy sharoitda gaz modda. Undagi bitta vodorod atomining gidroksil guruhga – OH ga almashinishidan 78°C

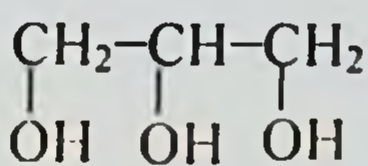
haroratda qaynaydigan suyuqlik – etil spirti C_2H_5OH hosil bo'ladi, uning barcha fizik-kimyoviy xossalari etandan keskin farq qiladi.

Organik birikmalar tarkibidagi funksional guruhning soniga ko'ra *monofunksional*, *polifunksional*, uning turiga ko'ra *geterofunksional* birikmalarga bo'linadi. Monofunksional birikmalar – bitta funksional, polifunksional birikmalar bir nechta bir xil funksional guruhlarga ega bo'ladi. Geterofunksional birikmada bir necha xil funksional guruhlari mavjuddir.



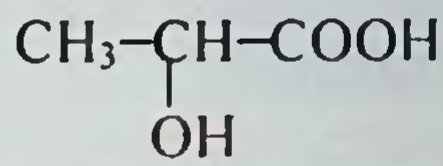
1-propanol

monofunksional
birikma



glitserin

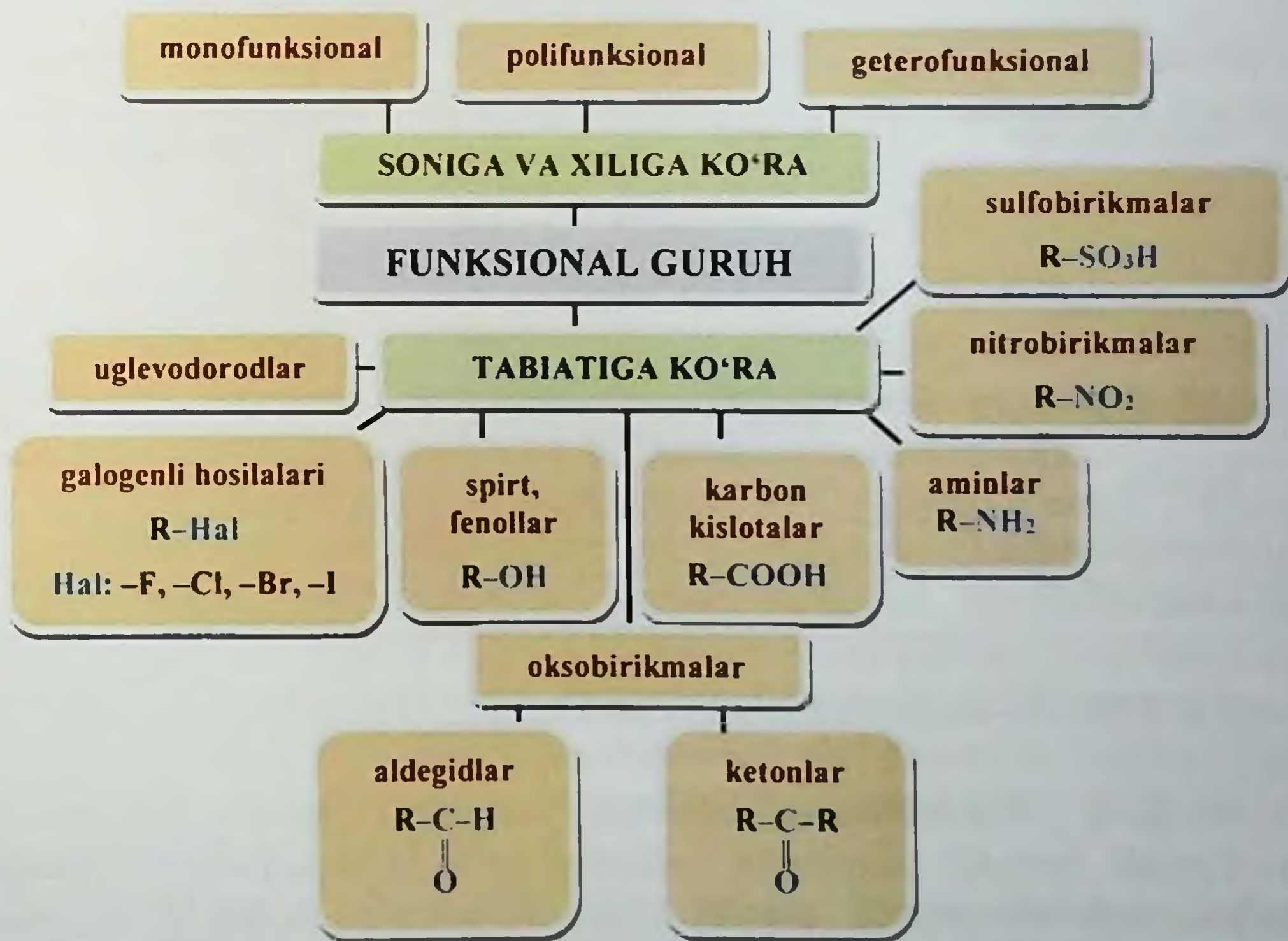
polifunksional
birikma



sut kislota

geterofunksional
birikma

Organik birikmalarning funksional guruh tabiatiga va soniga ko'ra turkumlanishi



Organik birikmalarning asosiy sinflari

Sinfning nomi	Umumiy formulasi	Funksional guruh	
		yozilishi	nomlanishi
Galogen hosilalari	R-Hal	-Hal (-F, -Cl, -Br, -I)	galogen
Spirtlar, fenollar	R-OH	-OH	gidroksil
Tiospirtlar, tiofenollar	R-SH	-SH	sulfgidril, merkaptoguruh
Oddiy efirlar	R-O-R	-OR	R-oksiguruh
Sulfidlar (tioefirlar)	R-S-R	-SR	R-tioguruh
Aldegidlar	R-CHO	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	aldegid
Ketonlar	R ₂ C=O	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	ketoguruh
Karbon kislotalar	R-COOH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	karboksil
Nitrillar	R-CN	-C≡N	nitril, sianoguruh
Sulfon kislotalar	R-SO ₃ H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	sulfoguruh
Nitrobirikmalar	R-NO ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{N}^+ \rightarrow \text{O}^- \end{array}$	nitroguruh
Nitrozobirikmalar	R-NO	-N=O	nitrozoguruh
Aminlar	R-NH ₂	-NH ₂	aminoguruh
Diazobirikmalar	R-N ⁺ ≡NX ⁻	-N ⁺ ≡NX ⁻	diazoguruh
Azobirikmalar	R-N=N-R	-N=N-	azoguruh

2.2. ORGANIK BIRIKMALARNING NOMENKLATURASI

Organik birikmalarning nomlash sistemasi organik kimyoning rivojlanish tarixida rivojlanib, takomillashib bordi. Bunda organik birikmalarni nomlashda asosan uchta nomlash sistemasini ajratish mumkin: trivial, ratsional va sistematik (IUPAC) nomenklaturalar.

Trivial yoki empirik nomenklatura. Kimyo fani rivojining dastlabki davridayoq organik moddalarni ularni qanday modda tarkibidan

olinganiga, qanday usulda olinganligiga va moddaning ba'zi xossalari-
ga ko'ra nomlaganlar.

Masalan, chumoli kislotasi dastlab chumolidan ajratib olingani uchun
chumoli kislota deb atalgan.

Ba'zi moddalar mutlaqo tasodifiy nomlar bilan atalgan. Bunday
nomenklatura *tarixiy* yoki *trivial* nomenklatura deb atalib, ba'zi moddalar
shu nom bilan hozirgacha yuritilib kelinmoqda. Hozirgi vaqtda ham
kimyoviy tuzilishi ma'lum bo'lmagan gormonlar, antibiotiklar, alkaloidlar
trivial nomlar bilan atalmoqda. Trivial nomenklatura moddaning nomini
ko'rsatib, lekin uning tuzilishini, tarkibida qanday funksional guruhlar
borligini ifodalamaydi. Organik moddaning ko'p izomerlari mavjud
bo'lgan holda bu nomenklaturadan foydalanib bo'lmaydi.

Ratsional nomenklatura. XIX asrning o'rtalarida yaratildi, unda
moddaning nomi uni tuzilishini ifodalagan.

Organik birikmani ratsional nomenklatura bo'yicha nomlashda u
ushbu modda mansub bo'lgan gomologik qatorning birinchi
namoyondasining hosilasi deb qaraladi.

Masalan, *propan* $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ alkanlar sinfiga kiradi. Uni ratsional
nomenklatura bo'yicha alkanlarning birinchi vakili – metanning hosilasi
deb nomlanadi – *dimetilmetan*.



Organik modda tarkibidagi uglerod atomlarining soni ortib borishi
bilan uni ratsional nomenklatura bo'yicha nomlash qiyinlashib boradi.
Shuning uchun undan hozirgi vaqtda foydalanish cheklangan.

Sistematik (IUPAC) nomenklatura. XIX asrning ikkinchi yarmida
organik kimyo fanining jadal sur'atlar bilan rivojlanishi organik moddalarning
ilmiy, xalqaro nomenklaturasini yaratish zaruratini tug'dirdi. 1892-yili
Shveytsariyaning poytaxti Jenevada kimyoviy jamiyatlar namoyandalarining
Xalqaro kengashida sistematik nomenklatura qabul qilindi. Bu nomenklatura
Xalqaro nomenklatura yoki *Jeneva nomenklaturasi* deb ataldi. 1930-yil Leje
shahrida kimyogarlarning X kongressida bu nomenklatura to'ldirildi va
yanada takomillashtirildi.

Nihoyat, 1957-yilda "Sof va amaliy kimyo Xalqaro Ittifoqi
(International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC) kengashida
mavjud nomenklaturalar qayta ko'rib chiqilib, "Organik birikmalar
nomenklaturasi qoidalari, IUPAC 1957-yil" chop etildi. 1965-yili yana

qo'shimcha qoidalar qo'shib, nashr qilindi. "IUPAC qoidalari" dunyodagi barcha davlatlarda qo'llaniladi va organik moddaga bir xil nom beradi.

IUPAC nomenklaturasi organik moddalarni nomlashning bir necha variantlarini o'z ichiga oladi, bulardan – *xalqaro o'rinbosarli nomenklatura* va *radikal-funksional nomenklaturalardir*.

Xalqaro o'rinbosarli nomenklatura. IUPAC sistematik nomenklatura-sining eng ko'p foydalaniladigan varianti bu xalqaro o'rinbosarli nomenklaturadir. Organik birikmani xalqaro o'rinbosarli nomenklatura bo'yicha nomlashda u molekuladagi vodorod atomlari boshqa atom yoki atomlar guruhiga almashingan uglevodorod hosilasi deb qaraladi. Vodorod atomlari almashgan atom yoki atomlar guruhi *o'rinbosarlar* deb ataladi. O'rinbosarlar – radikallar yoki kichik funksional guruhlar bo'ladi.

Organik birikmani xalqaro o'rinbosarli nomenklatura bo'yicha nomlash qoidalari:

1) Organik birikma tarkibiga kirgan barcha funksional guruhlar aniqlanadi. Agar birikmada ikkita yoki undan ortiq funksional guruhlar bo'lsa, ularning katta-kichikligiga qarab, katta funksional guruh ajratiladi (2.2.-jadval).

2.2.-jadval

Funksional guruhlarining kattalik tartibi

Sinfning nomi	Funksional guruh	prefiks	suffiks
Karbon kislotalar	$-(C)OOH^*$	-	kislota
	$-COOH$	karboksi-	karbon kislota
Sulfokislotalar	$-SO_3H$	sulfo-	sulfokislota
Nitrillar	$-C\equiv N$	-	nitril
Aldegidlar	$-C(O)H$	okso-	-al
Ketonlar	$>C=O$	okso-	-on
Spirtlar	$-OH$	gidroksi-	-ol
Tiollar	$-SH$	merkapt-	-tiol
Aminlar	$-NH_2$	amino-	-amin
Nitrobirikmalar	$-NO_2$	nitro-	-
Oddiy efirlar	$-OR$	alkoksi-	-
Sulfidlar	$-SR$	R-tio-	-
Alkenlar	$-C=C-$	-	-en
Alkinlar	$-C\equiv C-$	-	-in
Galogen hosilalar	$-Cl, -Br, -I$	xlor-, brom-, yod-	-

2) Organik birikmani xalqaro o'rinbosarli nomenklatura bo'yicha nomlashda boshlang'ich struktura, xarakteristik guruh, o'rinbosar tushunchalari qo'llaniladi.

Boshlang'ich struktura – nomlanayotgan birikmaning asosida yotadigan kimyoviy strukturadir. Atsiklik birikmalarda bu – asosiy uglerod zanjiri, siklik birikmalarda – halqa hisoblanadi.

Xarakteristik guruh – bu boshlang'ich struktura bilan bog'langan funksional guruh.

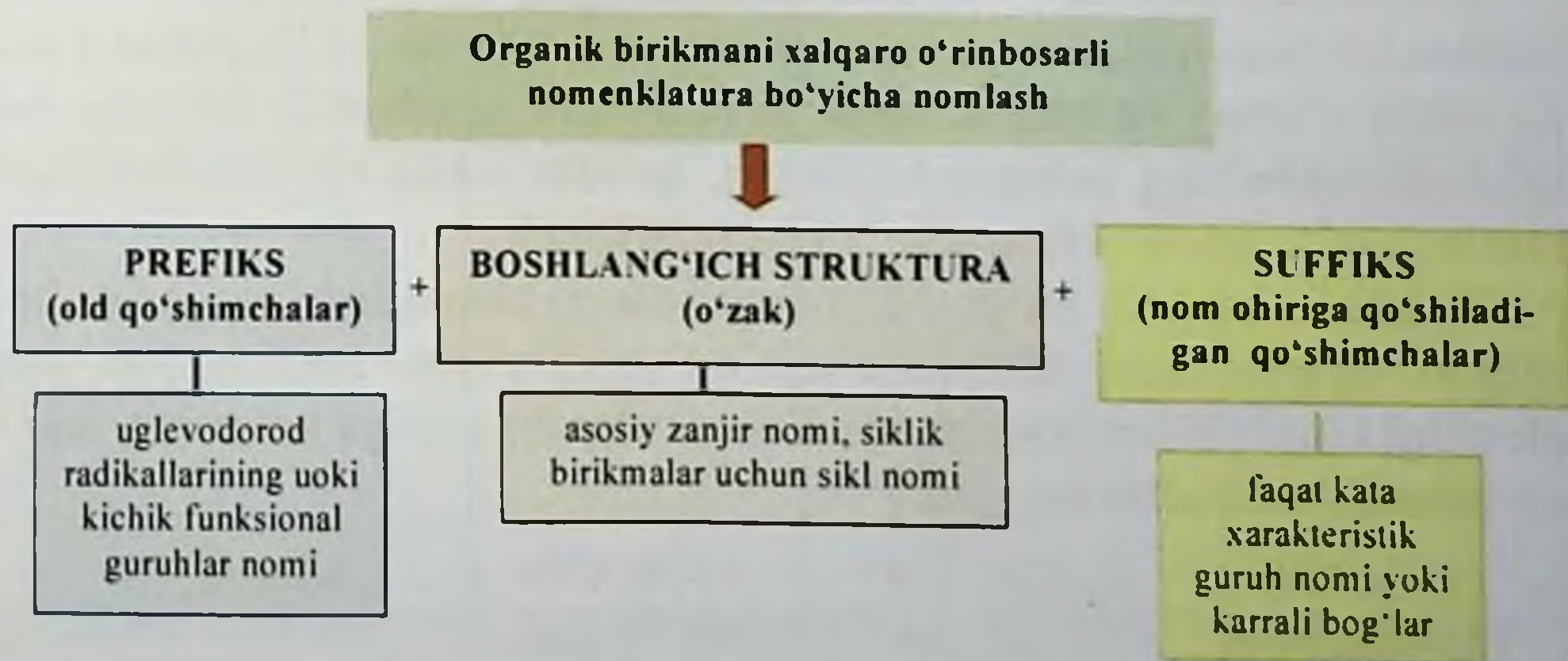
O'rinbosar – boshlang'ich strukturadagi vodorod atomiga almashgan har qanday atom yoki atomlar guruhi.

3) Boshlang'ich struktura aniqlangandan so'ng, katta funksional guruhdan boshlab, uglerod atomlari raqamlanadi. Bunda katta funksional guruh kichik raqamga ega bo'lishi kerak. Agar funksional guruhlar bo'lmasa, karrali bog'larga yaqin bo'lgan uglerod atomlaridan boshlab raqam qo'yiladi.

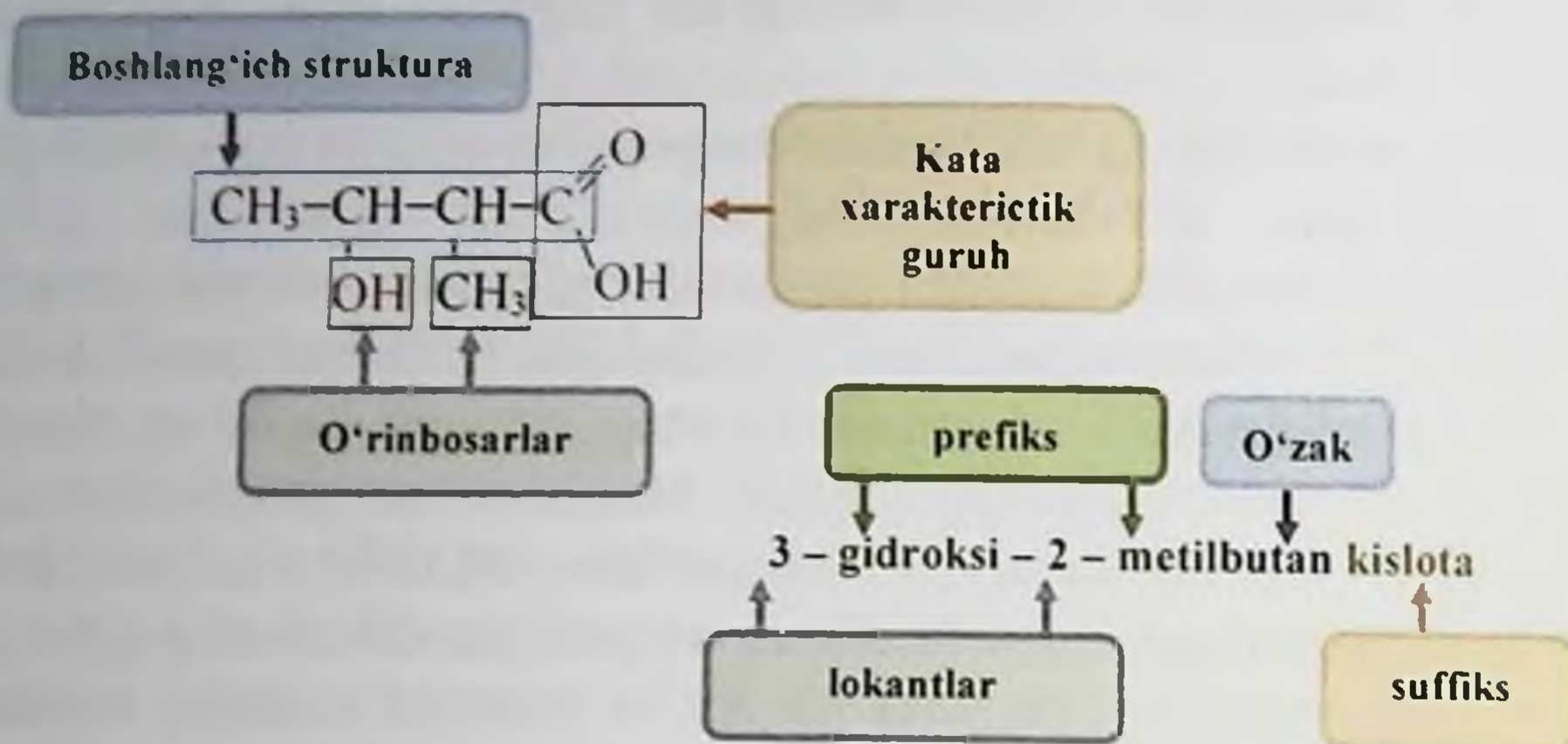
4) O'rinbosarlar aniqlanadi. *O'rinbosarlar* – bu radikallar yoki katta bo'lmagan funksional guruhlar. *Radikal* – organik molekulaning qoldig'i. Organik modda tarkibidan bir yoki bir necha vodorod atomlari chiqarib yuborilgandan so'ng qolgan qoldiq.

5) Nomlashda xuddi ona tilida qanday so'z yasalsa, ya'ni so'zning o'zagiga so'z yasovchi qo'shimchalar qo'yilganidek, bunda ham boshlang'ich struktura (o'zakka) nomiga qo'shimchalar qo'shiladi.

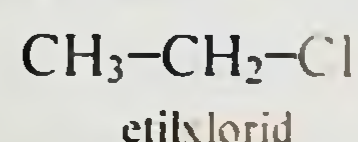
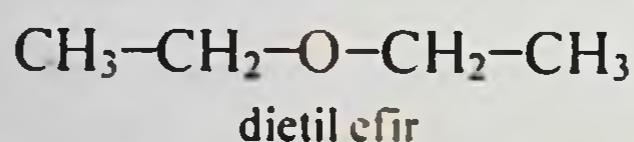
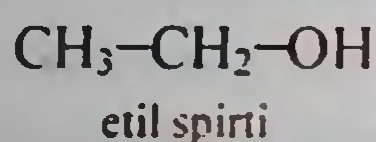
Boshlang'ich struktura nomini oldiga qo'yiladigan qo'shimcha – *prefiks*; boshlang'ich struktura nomining oxiriga qo'yiladigan qo'shimcha – *suffiks* deyiladi. Nomlash funksional guruhlarni alfavit tartibi bo'yicha nomidan boshlanadi, uglevodorod radikallarining nomi (*prefiks*- old qo'shimcha), boshlang'ich strukturaning nomi (*o'zak*) va katta funksional guruhning nomi (*suffiks*), qarrali bog'lar bo'lsa, ularning nomi ham aytiladi. Albatta, bunda o'rinbosarlarning, karrali bog'larning o'zni raqamlar bilan ko'rsatiladi.



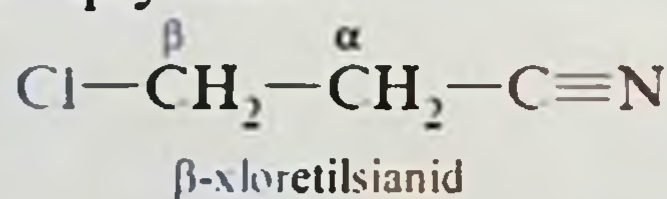
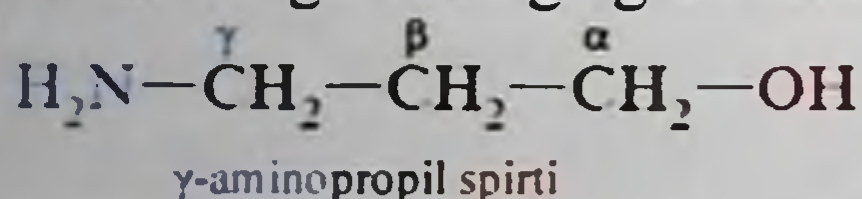
Agar organik birikma tarkibida bir necha bir xil o'rinbosarlar yoki karrali bog'lar bo'lsa, masalan, ikkita – *di-*; uchta – *tri-*, to'rtta – *tetra-* kabi qo'shimchalar nom oldiga qo'shiladi.



Organik birikmalar *radikal-funksional nomenklatura* bo'yicha ham nomlanadi. Bunda funksional guruh mansub bo'lgan sinfning nomi asos qilib olinadi. Avval radikal nomi, keyin sinfning nomi aytiladi.

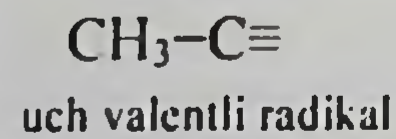
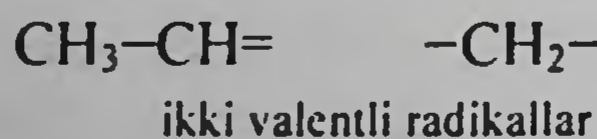
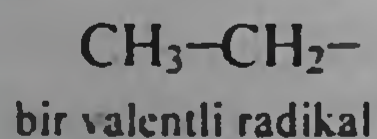


Agar organik birikmada bir necha funksional guruhlar bo'lsa, nomlashda ulardan kattasining sinfini nomi asos qilib olinadi. Qolgan funksional guruhlariga grek alfavitining harflari quyiladi.



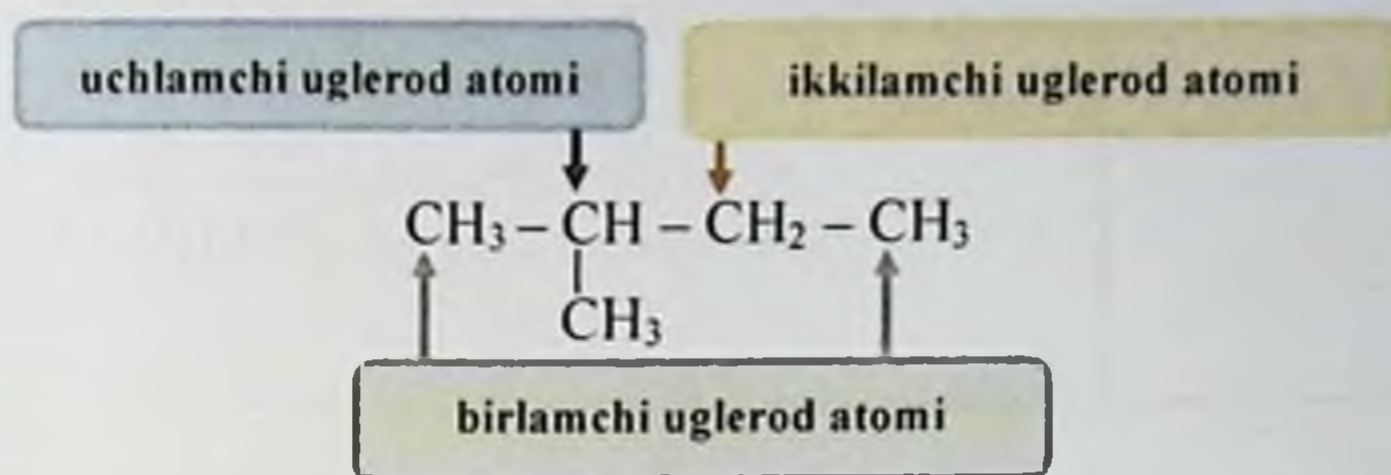
Radikal-funksional nomenklaturaning imkoniyatlari xalqaro o'rinbosarli nomenklaturaga nisbatan kamroq. Bu nomenklaturadan asosan eng oddiy mono- va bifunksional birikmalarni nomlashda foydalaniladi. Uglevodorodlarning galogen hosilalari, spirtlar, oddiy efirlar, ketonlar va aminlar ushbu nomenklatura bo'yicha nomlanadi.

Radikal – bir yoki bir necha vodorod atomi chiqarilishi natijasida hosil bo'lgan uglevodorod molekularining qoldig'idir. Radikaldagi erkin valentligi chiziq bilan belgilanadi. Erkin valentlik soniga ko'ra bir, ikki va uch valentli radikallar mavjud:



Uglerod atomi (birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi) erkin valentligiga qarab, radikallar *birlamchi*, *ikkilamchi*, *uchlamchilarga* ajratiladi.

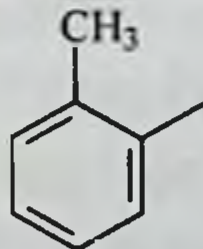
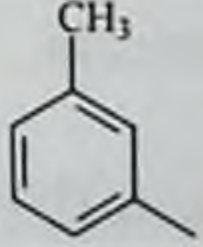
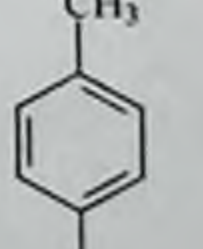
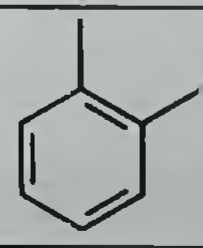
Birlamchi uglerod atomiga bevosita bitta uglerod atomi bog'langan, ikkilamchiga – ikkita, uchlamchiga – uchta:

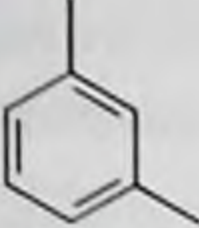
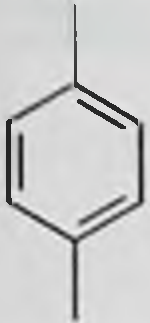


Ba'zi uglevodorod radikallarining nomlanishi va tuzilishi 2.3.-jadvalda berilgan.

2.3.-jadval

Uglevodorod radikallarining nomlanishi

Tuzilish formulasi	Nomlanishi	Tuzilish formulasi	Nomlanishi
CH_3-	metil	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	etilen
CH_3-CH_2-	etil	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	trimetilen
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	propil	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{}$	etiliden
$ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} $	izopropil	$ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{ } \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} $	izopropiliden
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	butil	C_6H_5-	fenil
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	ikkilamchi butil	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$	benzil
$ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} $	izobutil	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{}$	benziliden
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	uchlamchi butil	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{}$	benzilidin
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$	vinil, etinil		<i>o</i> -tolil
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	allil, 2-propenil		<i>m</i> -tolil
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2-$	1-propenil		<i>p</i> -tolil
$\text{HC}\equiv\text{C}-$	etinil		<i>o</i> -fenilen

$\text{HC}=\text{C}-\text{CH}_2-$	2-propinil		<i>m</i> -fenilen
$-\text{CH}_2-$	metilen		<i>p</i> -fenilen

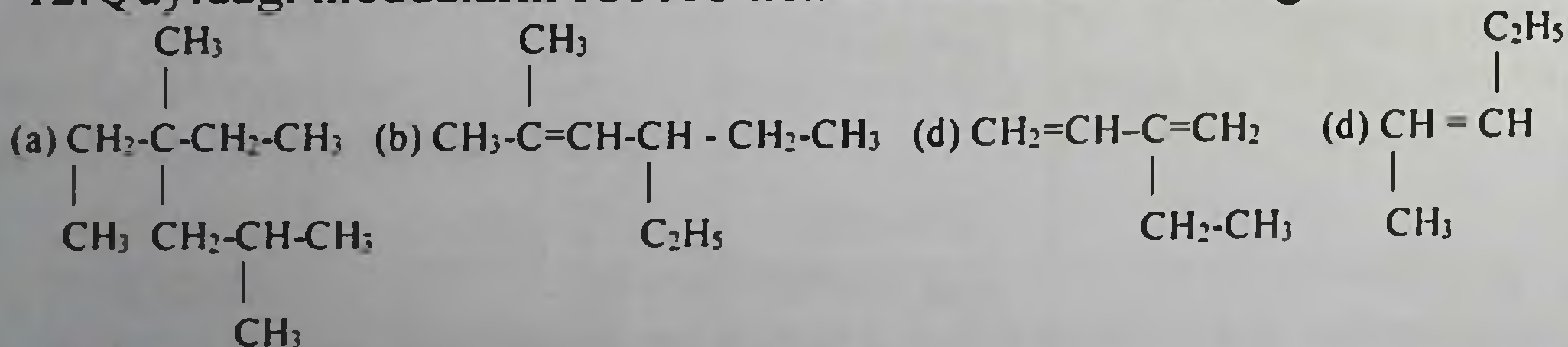
Ushbu bobda organik moddalarning nomenklaturasi qisqacha tushuntirildi, darslikning keyingi bo'limlarida har bitta sinflarni asosiy tamoyillari ko'rib chiqiladi.



II bob bo'yicha savollar va vazifalar

1. Organik kimyo faniga ta'rif bering.
2. Organik birikmalar qanday turkumlanadi?
3. Funktsional guruh nima? Qanday funktsional guruhlarni bilasiz?
4. Organik birikmalarning asosiy sinflarini aytib bering.
5. Organik birikmalarning nomenklaturasi deganda nimani tushunasiz?
6. Organik birikmalarni qaysi nomenklaturalar bo'yicha nomlanadi?
7. Ratsional nomenklaturaning qoidalarini ayting.
8. IUPAC nomenklaturasidagi xalqaro o'rinbosarli nomenklaturaning asosiy qoidalarini ayting.
9. Boshlang'ich struktura nima? Uni aniqlash yo'llarini ko'rsating.
10. Organik birikmani radikal-funksional nomenklaturada nomlaganda nimaga ahamiyat berishi kerak?
11. Tarkibi C_8H_{18} bo'lgan alitsiklik uglevodorodlarning tuzilish formulalarini yozib, xalqaro o'rinbosarli nomenklatura bo'yicha nomlang. Ulardan birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi, to'rtlamchi uglerod atomlarini ko'rsating.

12. Quyidagi moddalarni IUPAC nomenklaturada nomlang.



13. Quyidagi moddalarning tuzilish formulalarini yozing:

- (a) 2-metilgeptan (e) 2-etil-2,2-dimetilgeksan
(b) 4-etil-3,4-dimetiloktan (f) 2,4,4-trimetilgeptan
(d) 3,3-dietil-2,5-dimetilnonan (g) 4-izopropil-3-metilgeptan

14. Quyidagi o‘rinbosarlarni kattaligi bo‘yicha joylashtirib chiqing:

- (a) $-H$, $-OH$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2OH$
(b) $-CN$, $-CH_2NH_2$, $-CH_2NHCH_3$, $-NH_2$

III bob

ORGANIK BIRIKMALARDAGI KIMYOVIY BOG‘LAR VA MOLEKULADA ATOMLARNING O‘ZARO TA‘SIRI

3.1. ORGANIK BIRIKMALARDAGI KIMYOVIY BOG‘LAR

Kimyoviy birikmalar molekulasi hosil bo‘lishida atomlararo ta‘sir etuvchi va ularni birgalikda ushlab turuvchi kuchga *kimyoviy bog‘lanish* deyiladi.

Hozirgi zamon tasavvurlariga ko‘ra, organik birikmalarning reaksiya qobiliyati molekuladagi bog‘larning tabiatiga va kovalent bog‘ elektronlarining siljishi bilan belgilanadi. Kimyoviy bog‘lanishning mohiyati shundaki, atom yoki ionlar bir-biri bilan birikkanda umumiy energiya zapasi ular ayrim-ayrim holda bo‘lgandagiga qaraganda kichikroq qiymatga ega bo‘ladi va sistema nisbatan barqaror holatni egallaydi.

Organik birikmadagi kimyoviy bog‘larning turi, tabiati va molekulaning elektron tuzilishi moddaning reaksiya qobiliyatini, kimyoviy xossalarni belgilaydi. Shuning uchun organik birikma tarkibidagi bog‘larning qanday vujudga kelganligini, tabiatini bilish muhim ahamiyatga ega.

Organik birikma tarkibida quyidagi kimyoviy bog‘ turlari: *ion, kovalent, koordinatsion, vodorod, semipolyar* bog‘lar bo‘ladi.

Bog‘larning vujudga kelish usuliga ko‘ra, ular asosan ikki hil bo‘ladi: *ion* va *kovalent* bog‘lar.

1916-yili nemis olimi Valter Kossel va amerikalik olim Gilbert Lyuis Nyuton kimyoviy bog‘larning elektron nazariyasini yaratdilar. Bu nazariyaga ko‘ra, kimyoviy bog‘ atomlarning tashqi elektron qavatlaridagi valent elektronlarining o‘zaro ta‘sirining natijasidir.

Har bir element atomi o‘zining tashqi elektron qavatini inert gazlarning tashqi elektron qavatiga o‘xshab, (masalan, 2ta elektronli dubletga – geliy atominidek yoki sakkizta – oktet – neon atominidek) elektronga to‘ldirishga harakat qiladi. Chunki tashqi elektron qavati to‘lgan nodir gazlar ta‘sirlarga barqaror, inert bo‘ladi.



Tashqi elektron qavatini to'ldirishi uchun element atomi boshqa element atomiga o'zini elektronlarini beradi yoki boshqa element atomidan o'ziga elektron qabul qiladi yoxud o'z elektronlarini boshqa elementning valent elektronlari bilan umumlashtiradi. Natijada kimyoviy birikma hosil bo'ladi. Bu birikmaning hosil qilgan har bir element atomining tashqi elektron qavati elektron bilan to'lib, inert gazlarning elektron konfiguratsiyasiga mos kelib qoladi. Valent qavatlarini bunday to'ldirish prinsipiga "*oktet qoidasi*" deb nom berilgan.

Birikma hosil bo'lishida element atomlarining tashqi elektron qavati qanday tarzda to'lishiga qarab, kimyoviy bog'lanishlar ikki xil bo'ladi: *ion* va *kovalent*.

Ion (elektrovalent) bog'lanish. Kimyoviy bog'lanish nazariyasini taklif etgan Kossel element barqaror dublet yoki oktet hosil qilishi uchun u boshqa element atomidan elektron qabul qiladi yoki unga elektron beradi, elektron bergan atom musbat zaryadli ionga, elektron qabul qilgan atom manfiy zaryadli ionga aylanadi. Bu ionlar elektrostatik tortishish kuchi natijasida bir-biri bilan bog'lanadi, ya'ni kimyoviy bog'lanish vujudga keladi.

Bir atomning ikkinchi atomga tomon bir yoki bir necha elektronining ko'chib o'tishi natijasida hosil bo'lgan ionlarning elektrostatik tortishishi tufayli vujudga kelgan bog' ion bog' yoki elektrovalent bog' deyiladi.

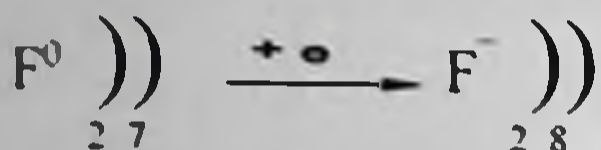
Elektromanfiyliklari bir-biridan keskin farq qiladigan elementlar hosil qilgan birikmalarda element atomlari orasidagi bog'lanish ion bog'lanish bo'ladi, ya'ni metall va metallmas element atomlari hosil qilgan tuzlar, oksidlar va boshqa birikmalardagi bog'lanish ion bog'lanishdir.

Ion bog'lanishning vujudga kelishini litiy fluoridning hosil bo'lishida

ko'rib chiqamiz.



Litiy fluoridning hosil bo'lishida litiyning tashqi elektron qavatidagi yagona elektroni tashqi elektron qavatida yettita valent elektroni bor fluor atomiga o'tadi.

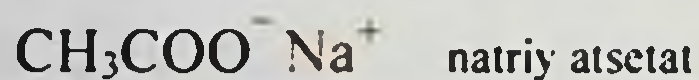


Elektron yo'qotgan litiy atomida ikkita elektronli tashqi qavat (dublet) hosil bo'ladi va u musbat zaryadli ionga aylanadi.

Fluor atomi esa bitta elektron qabul kilib, tashqi elektron qavatini sakkizta elektronga (oktet) to'ldiradi va manfiy zaryadli ionga aylanadi. Qarama-qarshi zaryadli ionlar elektrostatik tortishish kuchi bilan o'zaro bog'lanadi.

Bunday bog'lanish asosan metall va metallmas elementlar atomlari o'rtasida vujudga keladi. Ion bog'li birikmalar qutbli erituvchilarda, suvda yaxshi eriydi, suyuqlanish harorati yuqori bo'ladi. Bu birikmalarning eritmalari elektr tokini o'tkazadi.

Organik birikmalardan karbon kislotalarning tuzlari molekulasida ion bog'lanish mavjud.



Natriy atsetatdagi kislorod va natriy ($\text{O}^- \text{Na}^+$) orasidagi bog'lanish ion bog'lanishdir.

Kovalent bog'lanish. Kossel nazariyasi ion bog'lanishning qanday vujudga kelishini tushuntirib bersa ham, lekin ion holiga o'tmaydigan organik birikmalar, ba'zi oddiy moddalar (H_2 , N_2 , O_2) tarkibidagi kimyoviy bog'lanishni tushuntirib beraolmaydi.

Organik birikmalardagi atomlar asosan *kovalent bog'lar* yordamida bog'langan bo'ladi.

Organik birikmalarning dunyoda ko'p tarqalganligiga, ularning turli xil bo'lishiga sabab, uglerod atomining o'z atomlari va boshqa element atomlari bilan kovalent bog' hosil qilishidir.

Davriy sistemaning uglerod atomigacha bo'lgan I, II, III guruh element atomlari oson elektron berish, ugleroddan keyingi V, VI, VII guruh elementlari oson elektron qabul qilish xususiyatiga ega. Uglerod davriy sistemaning markaziy guruhi – IV guruhda joylashganligi, o'lchami kichikligi uchun elektron berishga ham elektron qabul qilishga ham moyil

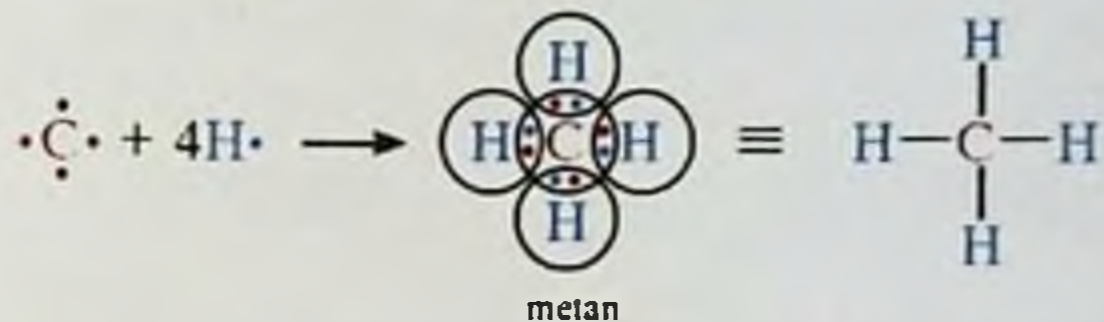
bo'lmaydi. Uglarod atomi birikmalarda o'zaro va boshqa element atomlari bilan elektronlar jufti hisobiga bog'lanadi, tashqi elektron qavatini oktetga to'ldiradi.

Bog' hosil kiluvchi atomlar elektronlarining umumlashishi natijasida hosil bo'lgan bog'lanishga kovalent bog'lanish deyiladi.

Kovalent bog'lanish asosan elektromanfiyligi bir hil yoki bir-biridan ozgina farq qiladigan atomlar orasida juft elektron hisobiga vujudga keladi.

Bu bog'lanishning vujudga kelishida bog' hosil qilayotgan element atomlarining toq elektronlari umumlashib, umumiy elektron juftlar hosil qilayotgan ikkala element atomlariga tegishli bo'lib qoladi.

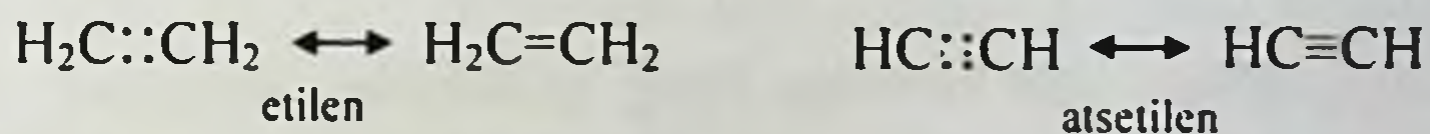
Masalan, metanning hosil bo'lishida uglarod 4ta vodorod atomining 4ta elektroni bilan elektron juft hosil qiladi.



Bunda vodorod atomi uchun dublet, uglarod atomi uchun oktet hosil bo'ladi (nuqtalar elektroni ifodalaydi).

Bunday ifodalash noqulay bo'lgani uchun elektronlar jufti chiziqcha (—) bilan belgilash qabul qilingan.

Uglarod atomi o'zaro va boshqa element atomlari bilan faqat bir juft elektron hisobigina emas, balki ikki yoki uch juft elektron hisobiga kovalent bog' hosil qilishi mumkin.



Kovalent bog'lanishning ikkita turi mavjud: 1) *qutbsiz kovalent bog'lanish*, 2) *qutbli kovalent bog'lanish*.

Qutbsiz kovalent bog'lanish. Elektromanfiyliklari bir-biridan farq qilmaydigan element atomlari orasidagi elektron juftlar orqali vujudga kelgan kimyoviy bog'lanish *qutbsiz kovalent bog'lanish* deyiladi.

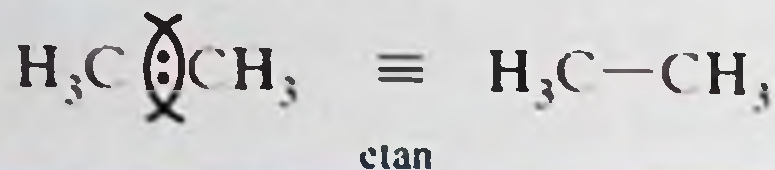
Masalan, vodorod, ftor, kislrorod molekularida atomlar orasidagi bog'lanish qutbsiz kovalent bog'lanishdir.

Organik birikmalardan metan, barcha to'yingan uglevodorodlar, sikloalkanlardagi uglarod-vodorod bog'lanishlar deyarli qutbsizdir, chunki uglarod bilan vodorodning elektromanfiyligi orasidagi farqi kam.

Qutbsiz kovalent bog'lanishda bog'lovchi elektron juftlar birikayotgan atom yadrolari o'rtasida simmetrik joylashadi, hech qaysi tomonga siljimagan, har ikkala yadrodan baravar uzoqlikda joylashgan holda

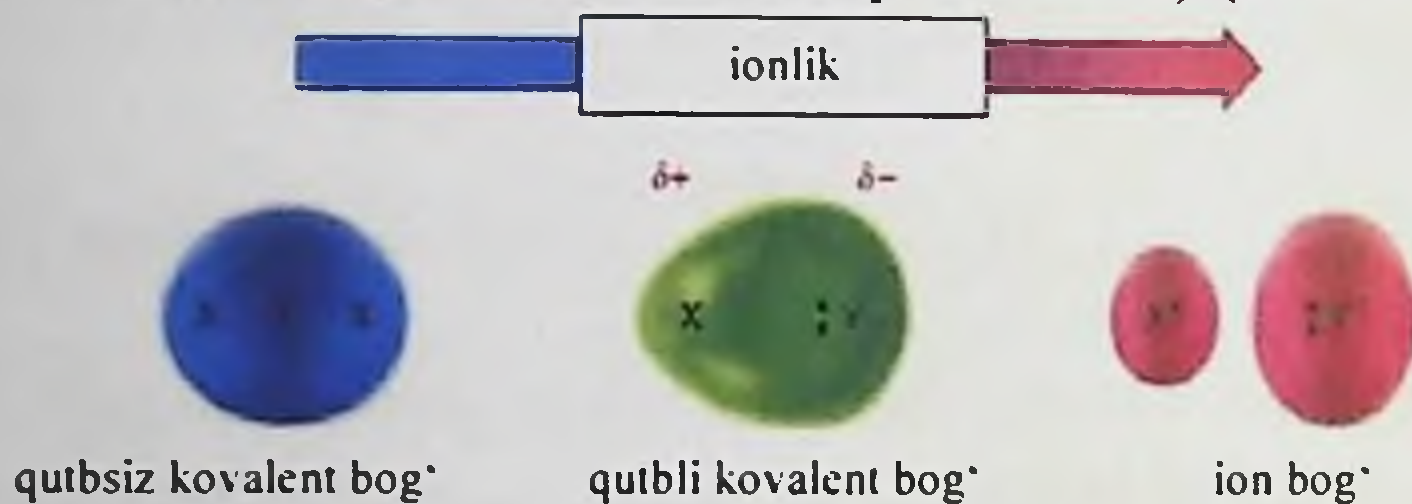
bo'ladi. Umumiy elektronlar buluti yadrolar o'rtasida tekis taqsimlangan bo'ladi.

Etandagi C–C bog'i kovalent tabiatga ega. Natijada bog'ning hosil qilgan ikkita elektron o'zaro ekvivalent uglerod atomlari orasida teng taqsimlanadi (elektronlarning simmetrik taqsimlanishi).



kovalent qutbsiz bog'lanish

Qutbli kovalent bog'lanish. Ko'pincha bog'lar to'la ionli yoki kovalent bo'ladi. Ayrim hollarda esa shu ikki chegara orasidagi bog'lar ham uchraydi. Bunday bog'lar qutbli kovalent bog' deyiladi. Qutbli kovalent bog'da bog'ni hosil qilgan elektronlar bir atom tomonga ko'proq siljiydi (elektronlarning nosimmetrik taqsimlanishi) (3.1.-rasm).



3.1.-rasm. Qutbsiz kovalent bog'lanishdan ion bog'lanishgacha elektronlarning taqsimlanishi

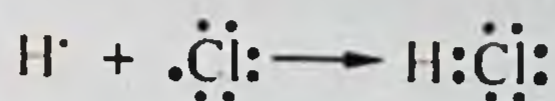
Elektromanfiyligi bir-biridan farq qiladigan element atomlari orasidagi bog'lanish qutbli kovalent bog'lanishdir.

Elektromanfiyligi bir-biridan farq qiladigan, umumiy elektron juftlar bilan bog'langan element atomlari orasidagi bog' qutbli kovalent bog' deb ataladi.

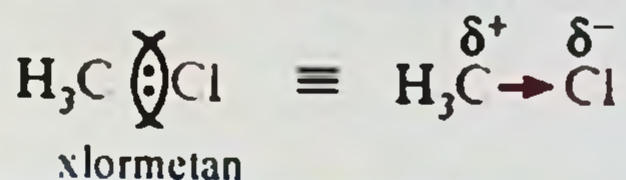
Bu bog'lanishda elektromanfiyligi katta bo'lgan element atomi bog'lovchi elektron juftni o'z tomoniga tortadi, atomlar orasida notekis taqsimlanishi vujudga keladi va natijada atomlar qisman zaryadli (δ) bo'ladi. Molekulaning elektromanfiyligi kattaroq element turgan qismida ortiqcha manfiy zaryad (δ^-), elektromanfiyligi kichikroq element turgan qismida ortiqcha musbat zaryad (δ^+) to'planadi. Natijada ikkita qutb hosil bo'ladi. ○

Masalan, HCl molekulasining hosil bo'lishida elektron juft xlor atomiga tomon siljiydi, chunki xlor atomining elektromanfiyligi (3,0) vodorod atomining elektromanfiyligidan (2,1) qaraganda kattadir. Natijada xlor atomi atrofida elektron bulutlarning zichligi ortadi, ya'ni manfiy

zaryad ko'payadi, vodorod atomida esa ortiqcha musbat zaryad to'planadi va qutblanish sodir bo'ladi.



Organik birikmalardan metan molekulasidagi uglerod-vodorod (C-H) atomlari orasidagi bog' qutbsiz kovalent bog'dir. Agar metandagi bitta vodorod atomi boshqa element atomiga, masalan, xlorga, kislorodga, azotga, ya'ni elektromanfiy elementga almashtirilsa, uglerod va elektromanfiy element orasida qutbli kovalent bog' hosil bo'ladi.



kovalent qutbli bog'lanish

Bog'dagi elektron juftning siljish darajasi dipol momenti bilan aniqlanadi. Zaryad miqdorning zaryadlar orasidagi masofaga ko'paytmasi *dipol momenti* deyiladi.

$$M = e \cdot l$$

bunda M – dipol momenti, o'lchov birligi, debay; e – zaryad miqdori; l – zaryadlar orasidagi masofa.

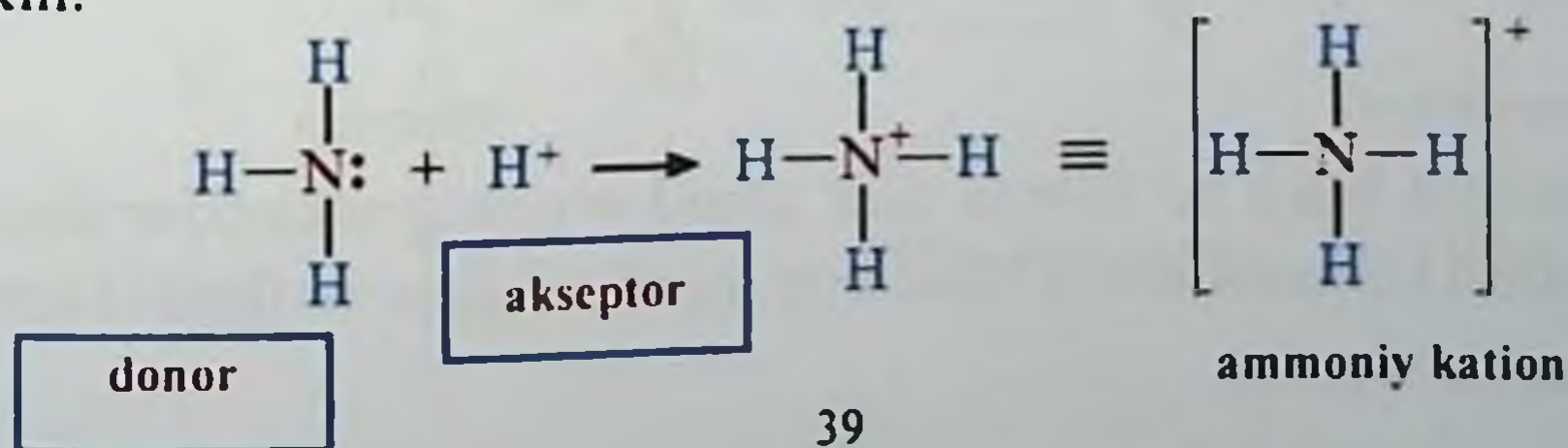
Qutbli kovalent bog'ning *koordinatsion va yarim qutbli (semipolyar)* turlari mavjud.

Koordinatsion bog'lanish. Koordinatsion bog'lanish qutbli kovalent bog'lanishning bir turi bo'lib, bitta atomga tegishli elektron juft hisobiga hosil bo'ladi.

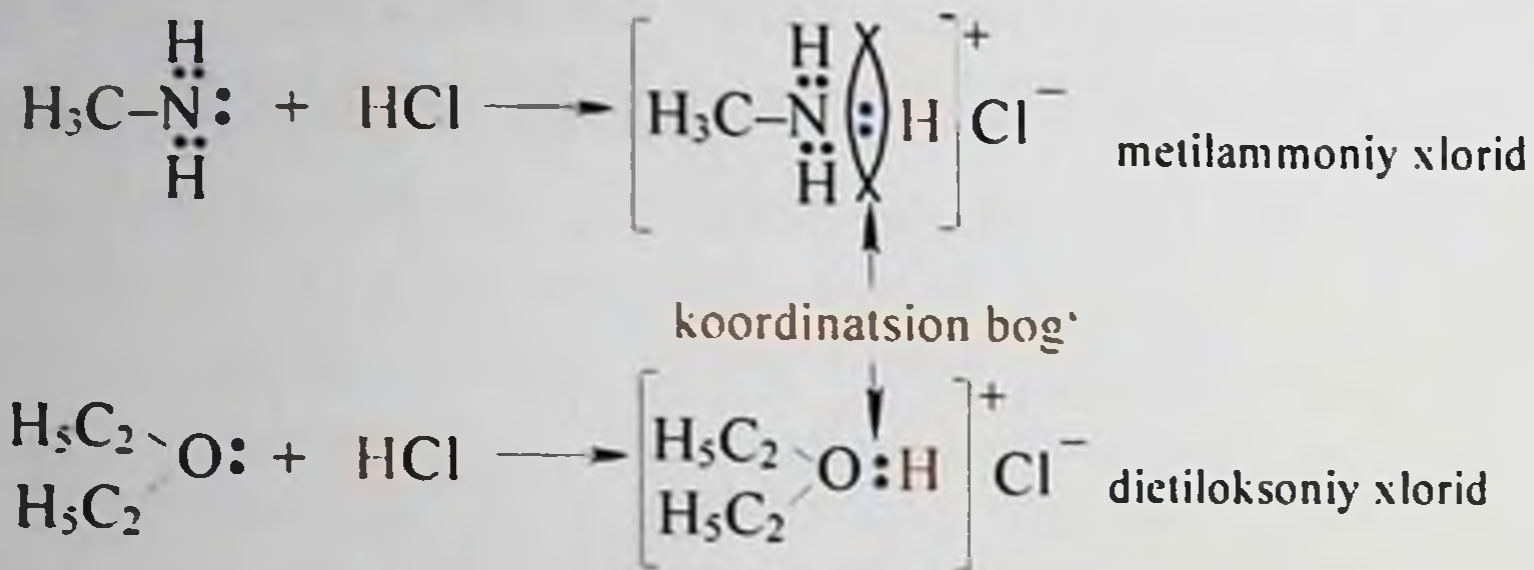
Bir atomning elektron jufti va boshqa atomning bo'sh orbitali hisobiga hosil bo'ladigan kovalent bog'lanish koordinatsion yoki donor-akseptor bog'lanish deyiladi.

Ikkita element atomidan tarkib topgan birikmadagi atomlar o'rtasidagi kovalent bog'lanish faqat har bir element atomining elektronlarini umumlashuvidan emas, balki bittasidan hosil bo'lishi mumkin.

Ba'zi element atomlarida, masalan, azot, kislorod, galogenlar kabi atomlarda erkin bo'linmagan elektron juftlar mavjud. Shu atomlar boshqa element atomlari bilan o'zining erkin elektron jufti hisobiga bog'lanishi mumkin.



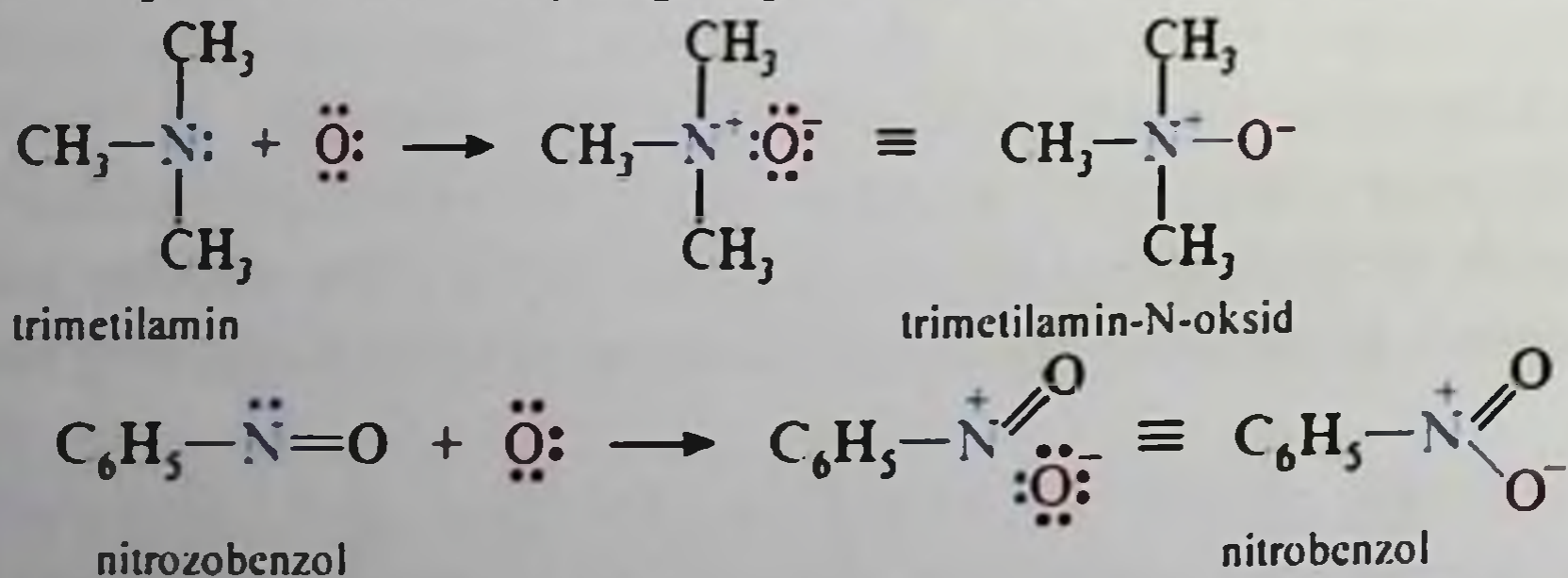
Bu birikmadagi azot va proton (vodorod) orasidagi bog' koordinatsion bog'dir va u faqat azot atomidagi erkin elektron juft hisobiga hosil bo'ladi. Elektron juftning bog' hosil qilish uchun bergan atom – *donor*, qabul qilgan atom yoki ionlar *akseptor* deyiladi. Shuning uchun bu bog'lanish donor-akseptor bog'lanish deb ham yuritiladi. Organik birikmalardan oddiy efirlarga, aminlarga kislotalar ta'sir ettirilgandan hosil bo'lgan birikmalarda ham donor-akseptor bog' vujudga keladi.



Dietiloksoniy xlorid molekulasidagi kislorod va proton (vodorod) orasidagi bog' kislorodning elektron jufti hisobiga hosil bo'lgan (kislorod – donor, vodorod – akseptor).

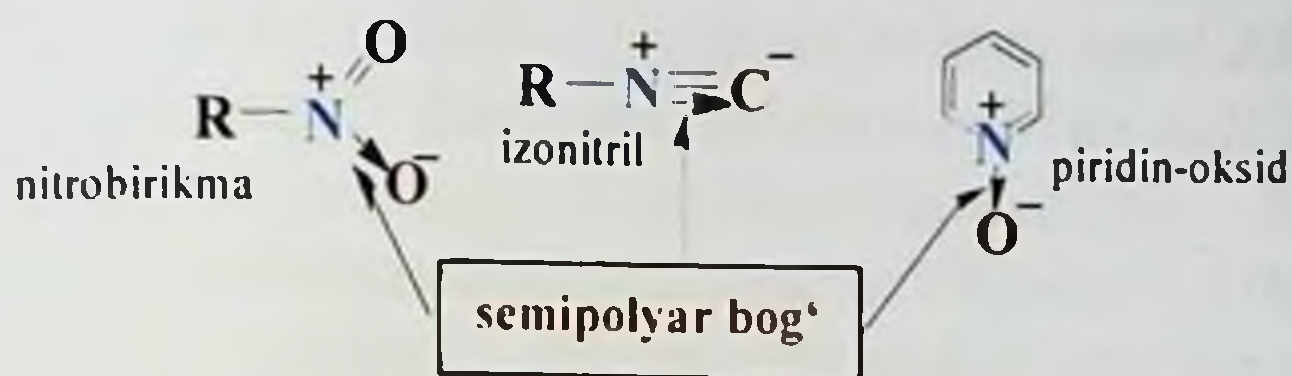
Semipolyar (yarim qutbli) bog'lanish. Qutbli kovalent bog'lanishning yana bir turi bu – *semipolyar* yoki *yarim qutbli kovalent bog'*dir. Bu bog' koordinatsion va ion bog'lar yig'indisidek tashkil topgandir. Semipolyar bog' o'zida bo'linmagan elektron juftga ega bo'lgan atomlar (donorlar) bilan 6ta valent elektronli (sekstet) elektroneytral zarrachalarning (akseptor) o'zaro ta'sirlashuvidan hosil bo'ladi.

Semipolyar bog' koordinatsion bog' kabi bir atomning erkin elektronlar jufti hisobiga hosil bo'ladi, ammo bu juft ikkinchi atomga tomon kuchli siljigan bo'ladi. Natijadan atom-donor musbat zaryadga, atom-akseptor manfiy zaryadga ega bo'lib qoladi, kuchli qutb hosil bo'ladi.



Nitrobenzol hosil bo'lishida azot atomi o'zining erkin, bo'linmagan elektron juftini kislorod atomi bilan bog' hosil qilishga sarflaydi (kovalent

bog'). Bunda bu juft elektronlar kislorod atomiga siljigan bo'ladi. Azot atomi musbat zaryadga, kislorod atomi manfiy zaryadga ega bo'lib qoladi. Bu ionlar elektrostatik tortishish kuchi orqali bir-biri bilan bog'lanib qoladi (ion bog'lanish) organik birikmalardan nitrobirikmalarda, izonitrillarda semipolyar bog'lanish mavjud. Semipolyar kovalent bog' strelka (\rightarrow) bilan ifodalanadi.

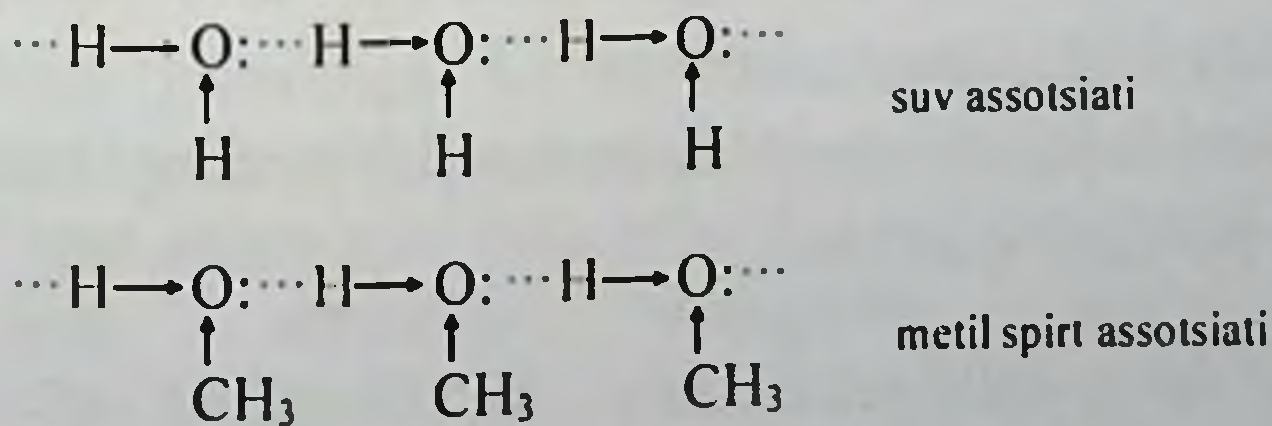


Semipolyar bog'lanishli birikmalar kuchli qutbli bog' bo'lishiga qaramay, ular elektr tokini o'tkazmaydi.

Vodorod bog'lanish. Vodorod atomi elektromanfiyligi yuqori bo'lgan atomlar (kislorod, azot, fluor) bilan kimyoviy bog'lanib, qutbli kovalent bog' hosil qiladi. Bir molekuladagi qisman musbat zaryadga ega bo'lgan vodorod atomining boshqa molekuladagi bo'linmagan elektron juftga ega bo'lgan, elektromanfiyligi yuqori bo'lgan elementlar bilan hosil qilgan bog'lanishi *vodorod bog'lanish* deyiladi. Bunday vodorod boshqa molekuladagi kislorod, azot va galogen atomlari bilan vodorod bog' hosil qiladi. Vodorod bog'lanish kuchsiz bog'lanish bo'lib, *molekulalararo* va *ichki molekulyar* bo'lishi mumkin. Vodorod bog' uchta nuqta (\cdots) bilan ifodalanadi.

Molekulalararo vodorod bog'lanish tarkibiga vodorod hamda elektromanfiyligi katta bo'lgan – fluor, kislorod, azot kiradigan molekulalar orasida vujudga keladi. Bunday molekulada umumiy elektron juft elektromanfiyligi yuqori bo'lgan element tomonga siljigan, vodorod atomi esa musbat zaryadga ega bo'lib, ikkinchi molekulaning bo'linmagan elektron juftga tortiladi va bog' hosil bo'ladi.

Molekulalararo vodorod bog'lanish ikki va undan ortiq bir necha molekulalar orasida vujudga keladi va bunda dimer yoki assotsiatlar hosil bo'ladi.

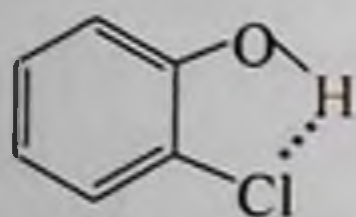


Vodorod bog'lanish moddalarning fizikaviy (qaynash va suyuqlanish harorati, eruvchanligi, qovushqoqligi, spektral xarakteristikasi) va kimyoviy xossalariga ta'sir qiladi.

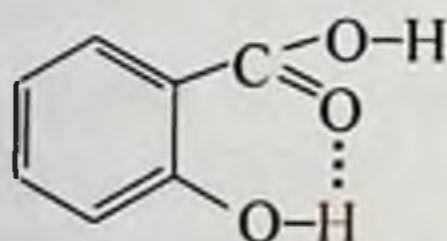
Moddalarning qaynash haroratining yuqori bo'lishiga, ba'zi moddalarning gaz holatida bo'lmasligiga sabab, ular molekulasidagi vodorod bog'lanishning mavjudligidir. Masalan, etil spirtning (C_2H_5OH) qaynash harorati $78^{\circ}C$, unga izomer bo'lgan tarkibi bir xil bo'lgan oddiy efir C_2H_6O (CH_3OCH_3) $24^{\circ}C$ haroratda qaynaydi. Spirtning qaynash haroratining yuqori bo'lishiga sabab, spirtning molekulalari molekulalararo vodorod bog'lar bilan bog'langan, assotsiatlar hosil qilgan. Bu vodorod bog'larni uzish uchun energiya sarflash lozim.

Ichki molekulyar vodorod bog'lanish. Molekulalararo vodorod bog'lanishda donor erkin, bo'linmagan elektron juftga ega bo'lgan elektromanfiy element bo'lsa, ichki molekulyar vodorod bog'lanishda donor ham, akseptor ham bir molekulaning o'zida bo'ladi.

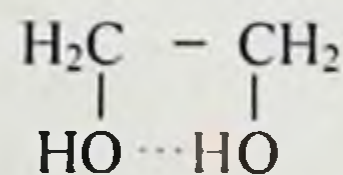
Ichki molekulyar vodorod bog'lanish bu bir molekulaning o'zida vujudga keladi va besh, olti yoki etti a'zoli strukturalar hosil bo'ladi.



o-xlorfenol



salitsil kislota



etilenglikol

Ichki vodorod bog'lanish moddaning xossalariga ta'sir etadi. Masalan, salitsil kislotaning o'zining *meta-* (*m-*) va *para-* (*p-*)-izomerlariga nisbatan kislotali xossasi kuchli, bunga sabab uning molekulasida ichki vodorod bog'lanish mavjudligidir.

Ichki vodorod bog'lanish, ya'ni molekulaning konformatsiyasi va kimyoviy reaksiyalarning tezligiga ham ta'sir etadi. Masalan: polisaxaridlar, oqsil molekulalaridagi vodorod bog'lanishlar ularning fazoviy tuzilishni belgilaydi.

Bundan tashqari, vodorod bog'lari organizmda har xil biokimyoviy jarayonlarning kechishida katta ahamiyatga ega.

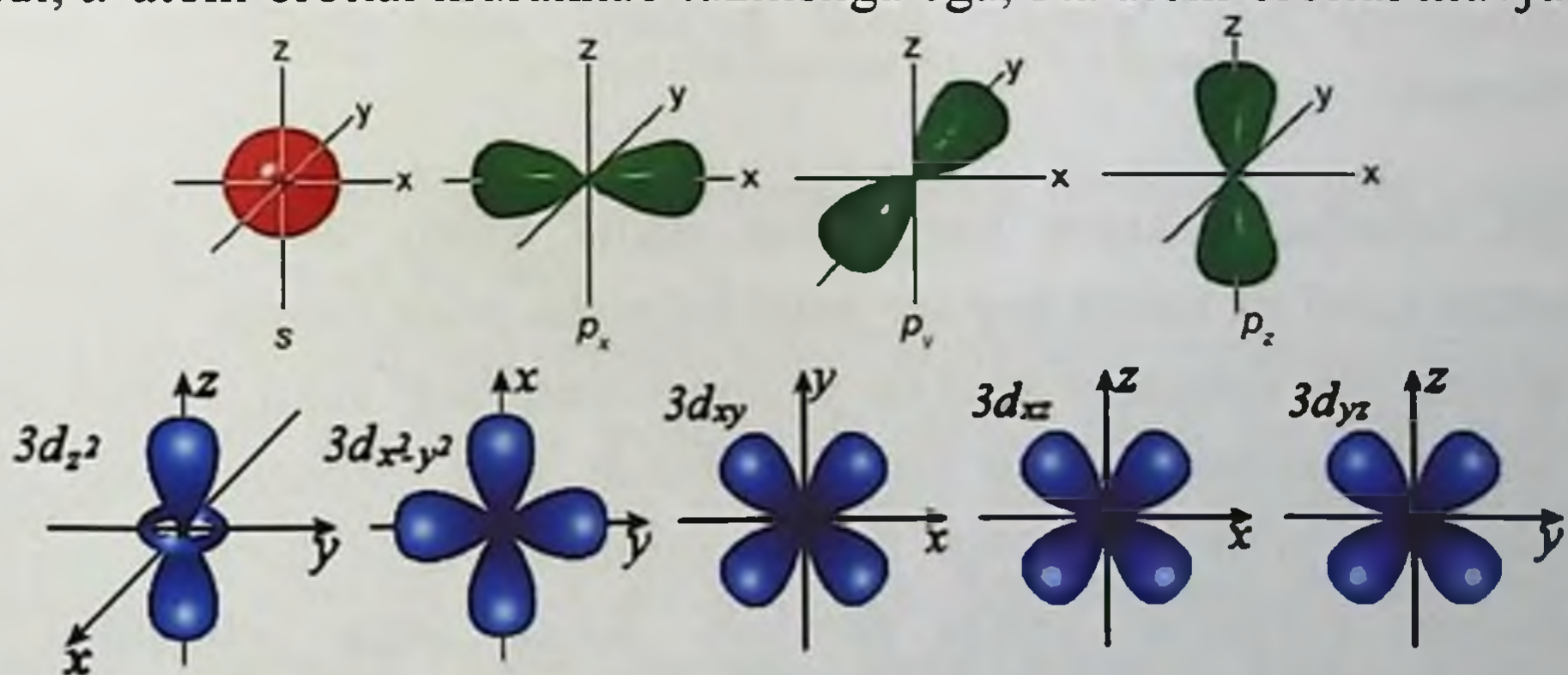
Organik birikmalarda faqat bitta bog'lanish mavjud bo'lmay, balki bir necha xil bog'lanishlar bo'lishi mumkin.

3.2. KIMYOVIY BOG'LARNING ELEKTRON NAZARIYASI

Organik kimyoda kvant-mexanikani qo'llanilishi kimyoviy bog'lar mohiyatining yangi davrini ochdi. Kvant-mexanika nuqtai-nazaridan qaraganda elektron bir vaqtning o'zida ham zarracha, ham to'lqin xossasiga ega. Elektronning yadro atrofidagi harakatni ifodalash uchun funksiyasi $\Psi(x,y,z)$ dan foydalaniladi, x,y,z -fazoviy koordinatlardir. Bu funksiyaning kvadrat moduli $[\Psi]^2$ elektronning elementar hajmda bo'lish ehtimolligini aniqlasa, funksiyaning o'zi orbitallarni tasvirlaydi.

Atom orbitallar. Elektronning bo'lish ehtimolligi maksimal bo'lgan fazo atom orbital (AO) deb ataladi. Kvant nazariyasiga ko'ra, atomdagi hohlagan elektronning holati 4ta kvant sonlar: n, l, m, s lar bilan belgilanadi. n, l, m sonlar atom orbitalini xarakterlaydi: n – bosh kvant son, orbitalning energiyasini va yadrodan uzoqlanganlik darajasini ifodalaydi; l – yon kvant son, fazoda orbitalning geometrik shaklini; m – magnit kvant son, fazoda har xil orbitallarning joylashishini belgilaydi. s – spin kvant son, elektronning o'z o'zi atrofida aylanish impulslarini ifodalaydi, spin kvant soni quyidagi ikki qiymatning $+1/2$ yoki $-1/2$ biriga teng bo'ladi.

Anorganik kimyo kursidan ma'lumki, har xil geometrik shakl ega bo'lgan s, p, d -atom orbitallar mavjud. s -Elektronning atom orbitali sferik shaklga ega, r -holatdagi elektronlar uchun energiya jihatdan bir xil, ammo fazodagi yunalishi bilan farq qiladigan 3ta gantelsimon atom orbitalar mos keladi, d -atom orbital murakkab tuzilishga ega, 5ta atom orbital mavjud.



Pauli prinsipiga ko'ra, bitta orbitalda ikkitadan ortik elektron bo'lmaydi va bu elektronlar qarama-qarshi spinli bo'ladi (4ta kvant soni bir hil bo'lgan elektronlar bitta orbitalda mavjud emas).

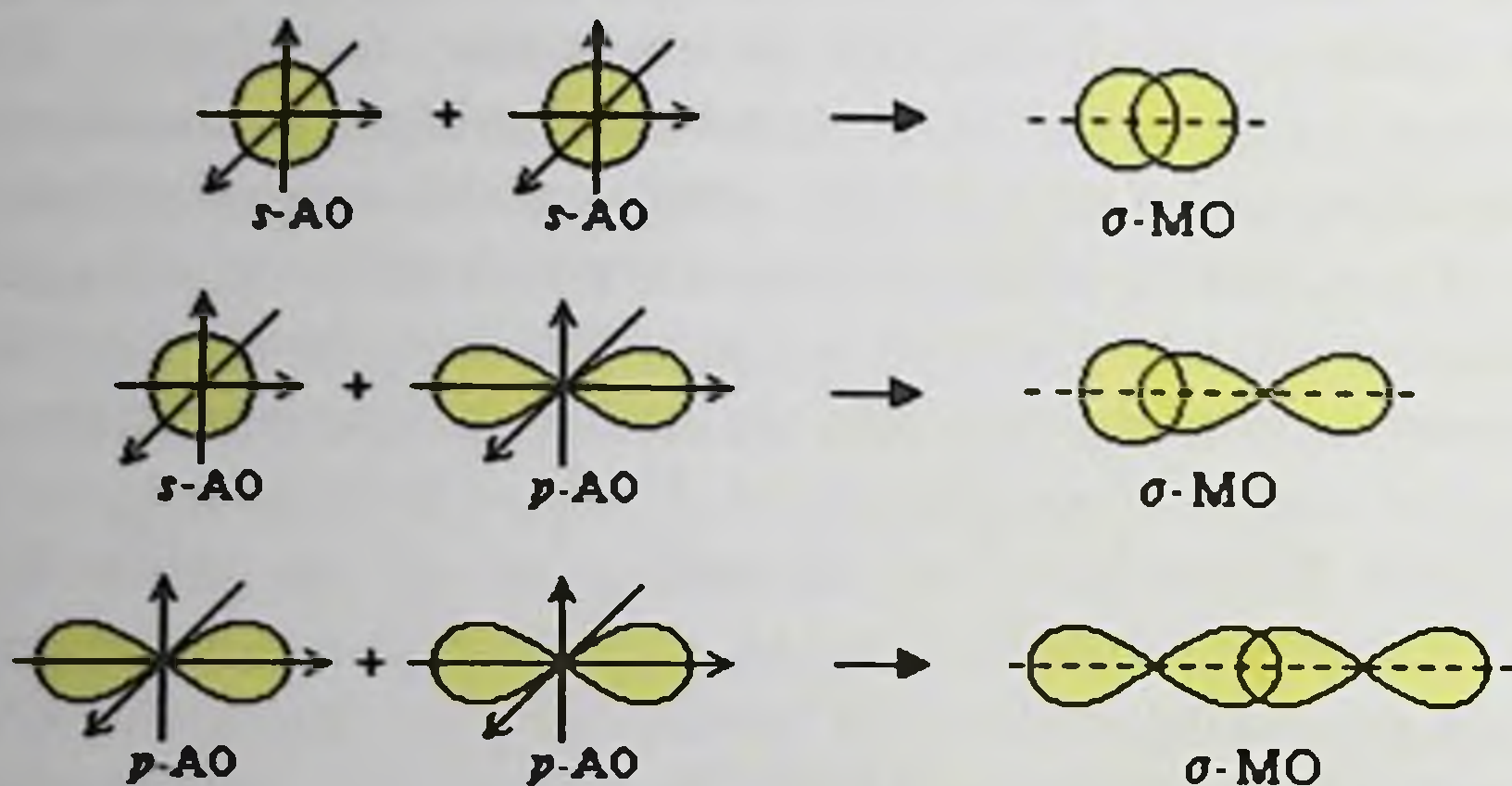
Atom orbitallar energiyasi ortib borish tartibida $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d \dots$ elektronlar bilan to'lib boradi.

Gund qoidasiga ko'ra, elektronlar atom orbitallarda parallel spinli elektronlar eng ko'p saqlanib qoladigan tarzda joylashishga intiladi, ya'ni bir xil energiyali atom orbitallarda bitta elektron joylashadi.

Oddiy kovalent bog'ning elektron tuzilishi: kovalent bog'lar qutbsiz, qutbli bo'lishidan tashqari, ular σ - (*sigma*) va π - (*pi*) bog'lar ko'rinishida bo'ladi.

Ikkita turli atom orbitallarning asosiy o'qi bo'yicha atom yadrolarini birlashtiruvchi chiziq bo'ylab qoplanishidan hosil bo'lgan bog' – σ -bog' (oddiy bog') deb ataladi.

Masalan:



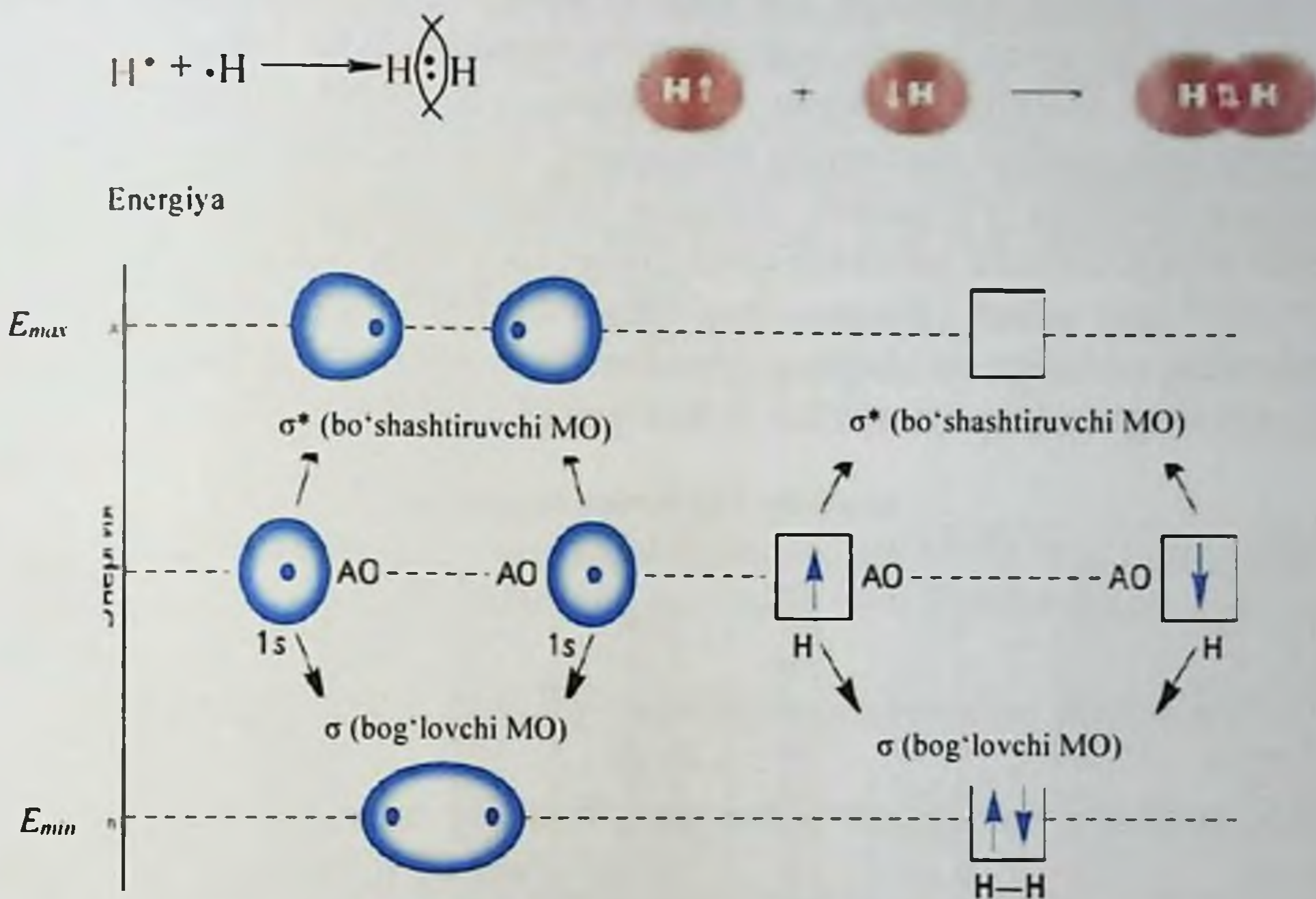
Kimyoviy bog' qanday hosil bo'ladi? Atom orbitallar qanday bog'lanadi?

Bu savollarga kvant mexanikasi ikkita asosiy usul: **molekulyar orbitallar usuli** va **valent bog'lar usuli** bo'yicha javob beradi.

Molekulyar orbitallar usuli bo'yicha kovalent bog' atom orbitallarning ta'sirlashini natijasida hosil bo'ladi. Bunda atom orbitallarning (AO) individualligi yo'qolib, yangi tipdagi orbitallar hosil bo'ladi va ular **molekulyar orbitallar** (MO) deyiladi. Ikkita atom orbitaldan 2ta molekulyar orbital hosil bo'ladi. Molekulyar orbitallardagi elektronlar bitta atomning emas, balki ikki atom yadrosining ta'siri ostida bo'ladi, ikkita molekulyar orbitallardan bittasi – bog'lovchi MO – eng kichik energiyaga ega bo'ladi – boshlang'ich atom orbitalga qaraganda energiyasi kam bo'ladi.

Ikkinchi molekulyar orbital – bo'shashtiruvchi MO – yuqori energiyaga ega bo'ladi va bu molekulyar orbitalda atomlar bir-birdan har qanday masofada itariladi, bog' hosil bo'lmaydi, bog' hosil bo'lishi uchun atom orbitalning matematik funksiyalari bir xil ishorada bo'lishi kerak.

Vodorod molekulasining hosil bo'lishi.



3.2.-rasm. Kovalent bog'ning hosil bo'lish sxemasi.

Atom orbitallarning bog'lovchi molekulyar orbitalga o'tishi natijasida kimyoviy bog' hosil bo'ladi.

Ikkita atom yadrolari orasida maksimal elektron zichlikka ega bo'lgan ikki elektronli bog'lovchi molekulyar orbital hosil bo'ladi. Elektron zichlikni ortishi yadrolar bilan molekulyar orbitalar orasidagi tortishish kuchlarining ortishiga sabab bo'ladi. Bog' hosil bo'ladi. Atom orbitallar bir-birini qanchalik ko'p qoplasa, hosil bo'lgan bog' shunchalik mustahkam bo'ladi. Atom orbitallarning qoplanishi atom orbital shakliga va yunalishiga bog'lik bo'ladi.

3.3. KOVALENT BOG'NING ASOSIY XARAKTERISTIKALARI

Organik birikmalardagi bog' asosan kovalent bog' bo'lib, bu bog' o'zining uzunligi, energiyasi, qutbliligi, qutblanuvchanligi va fazoda yunalganligi bilan xarakterlanadi.

Kovalent bog'ning uzunligi. Bog' hosil qiluvchi atomlarning yadrolari orasidagi masofaga *bog'ning uzunligi* deyiladi. Bu masofaning uzunligi qancha qisqa bo'lsa, bog' shuncha mustahkam bo'ladi.

Bog'ning uzunligi elektron va rentgen nurlarning difraksiyasi va spektroskopik usullar yordamida aniqlanadi. Uzunlik angstrom (Å) yoki nanometr (nm)larda o'lchanadi. Xalqaro birliklar sistemasi (SI) bo'yicha uzunlik birligi sifatida pikometr (pm) ($1\text{pm}=10^{-3}$, $1\text{nm} = 10\text{Å} = 1000\text{pm}$, $1\text{Å} = 10^{-8}\text{sm}$) qabul kilingan. Bog'ning uzunligi bog'ni hosil qilingan atomlarning tabiatiga va ularning gibridlanish turiga bog'liq. Quyida ba'zi kimyoviy bog'larning uzunliklari keltirilgan (3.1.-jadval).

3.1.-jadval

Kimyoviy bog'larning uzunliklari

Bog'lar	Uzunligi			Bog'lar	Uzunligi		
	Å	nm	pm		Å	nm	pm
$\text{C}_{sp^3}-\text{H}$	1,11	0,111	111	$\text{C}\equiv\text{N}$	1,16	0,116	116
$\text{C}_{sp^3}-\text{C}_{sp^3}$	1,54	0,154	154	$\text{C}-\text{F}$	1,39	0,139	139
$\text{C}_{sp^2}=\text{C}_{sp^2}$	1,34	0,134	134	$\text{C}-\text{Cl}$	1,78	0,178	178
$\text{C}_{sp}\equiv\text{C}_{sp}$	1,20	0,120	120	$\text{C}-\text{Br}$	1,93	0,193	193
$\text{C}-\text{O}$	1,43	0,143	143	$\text{C}-\text{I}$	2,14	0,214	214
$\text{C}=\text{O}$	1,21	0,121	121	$\text{O}-\text{H}$	0,96	0,096	96
$\text{C}-\text{N}$	1,47	0,147	147	$=\text{C}-\text{H}$	0,34	0,034	34
$\text{C}=\text{N}$	1,28	0,128	128	$\equiv\text{C}-\text{H}$	0,33	0,033	33

Bog'ning energiyasi. Ikkita atom orasida kimyoviy bog' hosil bo'lishida ajraladigan yoki hosil bo'lgan bog'ni gomolitik tarzda uzish uchun zarur bo'lgan energiyaga *bog'ning energiyasi* deb ataladi. Kimyoviy bog' hosil bo'lishida albatta, energiya ajraladi. Bog'ni uzish uchun ham energiya sarflanadi, energiya kcal/mol yoki kJ/mol larda ulchanadi (3.2.-jadval).

3.2.-jadval

Kimyoviy bog'larning energiyasi

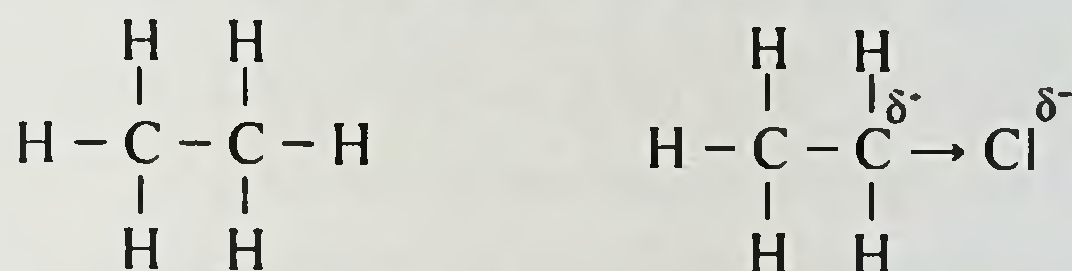
Bog'lar	Energiya		Bog'lar	Energiya	
	kJ/mol	kcal/mol		kJ/mol	kcal/mol
$\text{C}_{sp^3}-\text{H}$	414	89-101	$\text{C}\equiv\text{N}$	890	213
$\text{C}_{sp^3}-\text{C}_{sp^3}$	347	83	$\text{C}-\text{F}$	427	102
$\text{C}_{sp^2}=\text{C}_{sp^2}$	610	143	$\text{C}-\text{Cl}$	339	81
$\text{C}_{sp}\equiv\text{C}_{sp}$	836	194	$\text{C}-\text{Br}$	284	68
$\text{C}-\text{O}$	368	88	$\text{C}-\text{I}$	213	51
$\text{C}=\text{O}$	724	173	$\text{O}-\text{H}$	464	111
$\text{C}-\text{N}$	305	73	$\text{N}-\text{H}$	389	93
$\text{C}=\text{N}$	598	143	$\text{S}-\text{H}$	339	83

Organik birikmalardagi oddiy, qo'sh va uch bog'larning uzunligi shu qatorda kamayib, bog'larning energiyasi esa ortib boradi.

Bog'larning qutbliligi. Bog' hosil qiluvchi atomlarning elektromanfiyligi har xilligi tufayli bog'dagi elektron zichlik notekis taqsimlanadi va natijada bog' qutblanadi. Bunda musbat zaryadlarning markazi manfiy zaryad markaziga mos tushmaydi.

Elektromanfiyliklari har xil bo'lgan atomlar orasidagi bog' qutbli bog' bo'ladi. Shuni aytish kerakki, elektromanfiyliklari katta atom bilan bog'langan bo'lsa, undagi bog' ham qutbli bo'lib qoladi.

Etandagi C-V va C-H atomlari orasidagi bog'lar qutbsiz kovalent bog'lardir, lekin etandagi bitta vodorod atomi xlor atomiga almashinganda etilxloridda C-Cl bog'i qutbli bo'ladi.



Xlor elektromanfiy element bo'lgani uchun C-Cl bog'idagi elektron juftini o'ziga tortadi. Bu esa C-C bog'ning ham qutblanishga olib keladi $\delta_1^+ < \delta^+$.

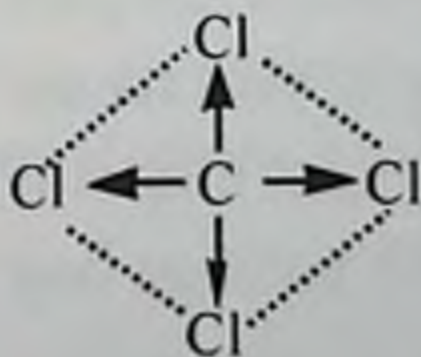
Bog'ning qutblilik darajasi – dipol momenti μ bilan ifodalanadi.

$$\mu = l \cdot e^-$$

bunda l – musbat va manfiy zaryadlar markazlari orasidagi masofa (sm), e^- – elementar zaryad.

Dipol momenti debayda (D) o'lchanadi $1D = 10^{-18}$, elektrostatik zaryad birligi SM . Dipol momenti – vektor kattalik. Ko'pgina kovalent bog'lar uchun dipol momenti $0-3D$ oracida bo'ladi, kuchli qutblangan bog'lar uchun – $4-7D$, ion bog'larning dipol momenti esa $10D$ dan ortiq bo'ladi.

Molekuladagi bog'lar qutbli bo'lib, molekulaning o'zi esa qutbsiz bo'lishi ham mumkin. Birikmaning dipol momenti undagi barcha bog'larning dipol momentlariga mos keluvchi vektorlarning yig'indisiga teng. Agar bu yig'indi "nol"ga teng bo'lib qolsa, molekula qutbsiz bo'lib koladi. Masalan, tetraxlorometan CCl_4 molekulasidagi 4ta S-Sl bog'idan har birining dipol momenti $1,46 D$ ga teng, dipol momentlarining yig'indisi esa "nol" ga teng.



Dipolning bo'lishi moddaning kimyoviy va fizikaviy xossalariga katta ta'sir etadi. Qutbli birikmalarning qaynash harorati qutbsiz birikmalarning qaynash haroratidan yuqori bo'ladi.

Bog'ni qutbligi bog'dagi atomlardan birining elektromanfiyligi ortishi bilan ortib boradi va moddaning reaksiya qobiliyatini, modda bilan boradigan reaksiyalar turini belgilab beradi.

Bog'ning qutblanuvchanligi deb bog'dagi elektronlarning tashqi elektron maydoni ta'sirida siljishi, uni hosil qiluvchi atomlarning qutblanishiga (qutbli bo'lib qilishi) aytiladi.

Qutblik molekuladagi atomlarning elektromanfiyliklari har xilligidan vujudga kelsa, *qutblanuvchanlik* esa bog'ni hosil qilgan elektronlarning qo'zgaluvchanligi bilan belgilanadi. Bog'ning qutblanuvchanligi bog'dagi elektron zichlik yoki bog'ni hosil qilgan atomning elektron qavatiga bog'lik, qavatlar qancha ko'p bo'lsa, qutblanuvchanlik shuncha ko'p bo'ladi.

σ - va π -bog'larning qutblanuvchanligini taqqoslasak, π -bog'lar oson qutblanadi, chunki π -bog'larda elektron zichlik atom yadrolaridan ancha uzoqda bo'ladi. Qutblanuvchanlik ham moddalarning reaksiya qobiliyatiga katta ta'sir etadi.

Bog'ning qutblanuvchanligi bog'ni hosil qilgan element atomining davriy sistemasidagi o'rniga qarab davrlarda o'ngdan chapga, guruhlarda esa yuqoridan pastga qarab, ortib boradi.

Bog'larning fazoda yunalganligi, valent burchagi. Kovalent bog'lar fazoda aniq yo'nalishga ega bo'ladi. Kovalent bog'larning yo'nalganligi u molekulalarning fazoviy tuzilishga sabab bo'ladi. Kimyoviy bog'ni hosil qilgan elektron juftlar fazoda ular orasidagi tortilish kuchlari minimal bo'lgan holatni egallashga harakat qiladilar. Kovalent bog'lanish o'zaro ta'sir etuvchi atomlar elektron orbitallarining o'zaro qoplanishidan hosil bo'ladi va fazoda ma'lum yo'nalishda yo'nalgan bo'ladi. Bu yo'nalishlar orasida ma'lum burchak hosil bo'ladi va u *valent burchak* deyiladi.

Metan CH_4 molekulasidagi C-H bog'lar orasidagi burchak $109^{\circ}28'$ ga teng, tetraedr markazida uning uchlari tomon yo'nalgan bo'ladi.

Valent burchaklarning qiymati bog' hosil qilgan atomlar tabiatiga va atom orbitallarining gibridlanish holatiga bog'liq bo'ladi.

3.4. ORGANIK BIRIKMALARDAGI KOVALENT σ - VA π -BOG'LAR

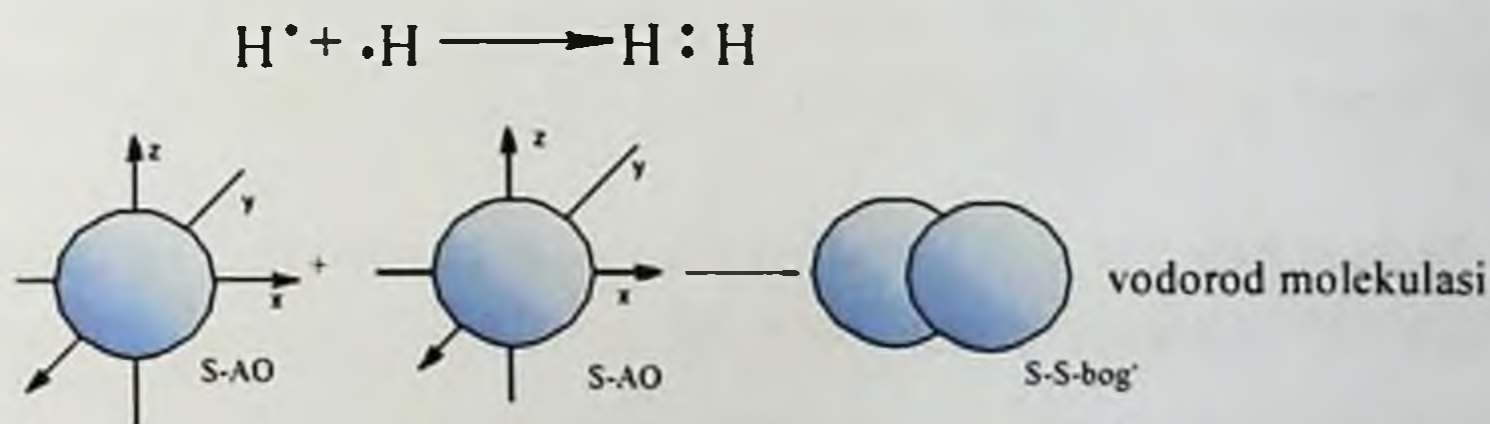
Kimyoviy birikmani hosil qiluvchi atomlarning orbitallarini qoplanishidan kovalent bog' hosil bo'lar ekan, ana shu qoplanish qanday bo'lishiga qarab, kovalent bog'lar: σ - (grekcha *sigma*); π - (grekcha *pi*) va δ - (grekcha *delta*) bog'larga bo'linadi. Organik birikmalardagi atomlar o'zaro asosan σ - va π - bog'lar bilan bog'langan bo'ladi.

Yana bog'lar ikkita atom orasidagi kimyoviy bog' hosil bo'lishida ishtirok etgan elektron juftlarning soniga ko'ra *oddiy* va *qarrali* bog'larga turkumlanadi. Qarrali bog' o'z navbatida *qo'sh* bog' (=) va *uch* bog' (\equiv) ko'rinishida bo'ladi.

Atom orbitallarining atom yadrolarini birlashtiruvchi chiziq buylab qoplanish natijasida hosil bo'lgan bog'ni σ -bog' yoki oddiy bog' deb ataladi.

σ -bog' ikki xil: atom orbitalar *s*, *p*, *d* va gibrid sp^3 , sp^2 , sp orbitalarning o'zaro qoplanishidan hosil bo'ladi.

Masalan, vodorod molekulasining hosil bo'lishida vodorod atomning bitta *s*-elektronining atom orbitali (AO) ikkinchi vodorodning *s*-elektron orbitali bilan qoplanadi.



O'zaro birlashuvchi ikki atom orasida faqat bittagina σ -bog'lanish hosil bo'lishi mumkin, ular orasidagi boshqa bog'lanishlar π - va δ -bog'lanish bo'ladi.

σ -bog' hosil bo'lishida 2ta molekular orbital (MO) vujudga keladi σ -MO (bog'lovchi MO) va σ^* -MO (bo'shashtiruvchi MO).

σ -Bog'lanishida atom yadrolarini birlashtiruvchi o'q ustida atom orbitallarining maksimal qoplanishi sodir bo'ladi va shuning uchun σ -bog'lar boshqa bog'larga nisbatan mustahkam bo'ladi.

Organik birikmalarda σ -bog' qanday hosil bo'ladi? Bu savolga javob berish uchun uglerod atomining elektron tuzilishini ko'rib chiqamiz.

3.5. UGLEROD ATOMI ORBITALLARINING GIBRIDLANISHI

Uglerod atomi elementlar davriy sistemasida 2 davr IV guruhda joylashgan bo'lib, uning tashqi elektron pog'onasida ikkita toq elektronlar bor – "qo'zgalmagan" holatda.

Ammo organik birikmalarda uglerod 4ta kovalent bog' hosil qilib, to'rt valentlikni namoyon qiladi. Bu $2s^2$ -orbitaldagi elektron juft bir-biridan ajralib, ulardan biri bo'sh $2p_z$ -orbitalga o'tadi, 4ta toq elektron mavjud bo'lishi bilan tushuntiriladi.

"Qo'zg'algan" holatda $1s^2 2s^1 2p_x 2p_y 2p_z$

1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
↑↓	↑↓	↑	↑	

qo'zg'alman holat

1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
↑↓	↑	↑	↑	↑

qo'zg'algan holat

Uglerod atomi qo'zgalgan holatda valent elektronlari bir xil emas (bitta s-, uchta p-elektronlar), lekin uning boshqa elementlar bilan hosil qilgan birikmalardagi kovalent bog'lanishlari bir xil qiymatlidir.

Bu faktni atom orbitallarning gibridlanishi bilan izohlash mumkin.

Bir necha har xil shaklga ega bo'lgan, lekin energiyasi yaqin bo'lgan atom orbitallarning chatishib, energiyasi bir-biriga teng, shakli xam bir xil bo'lgan atom orbitallarni hosil bo'lish jarayoni gibridlanish deyiladi.

Hosil bo'lgan orbitallar *gibrid orbitallar* deb yuritiladi. Gibridlanishda nechta atom orbital ishtirok etsa, shuncha sondagi gibrid orbitallar hosil bo'ladi.

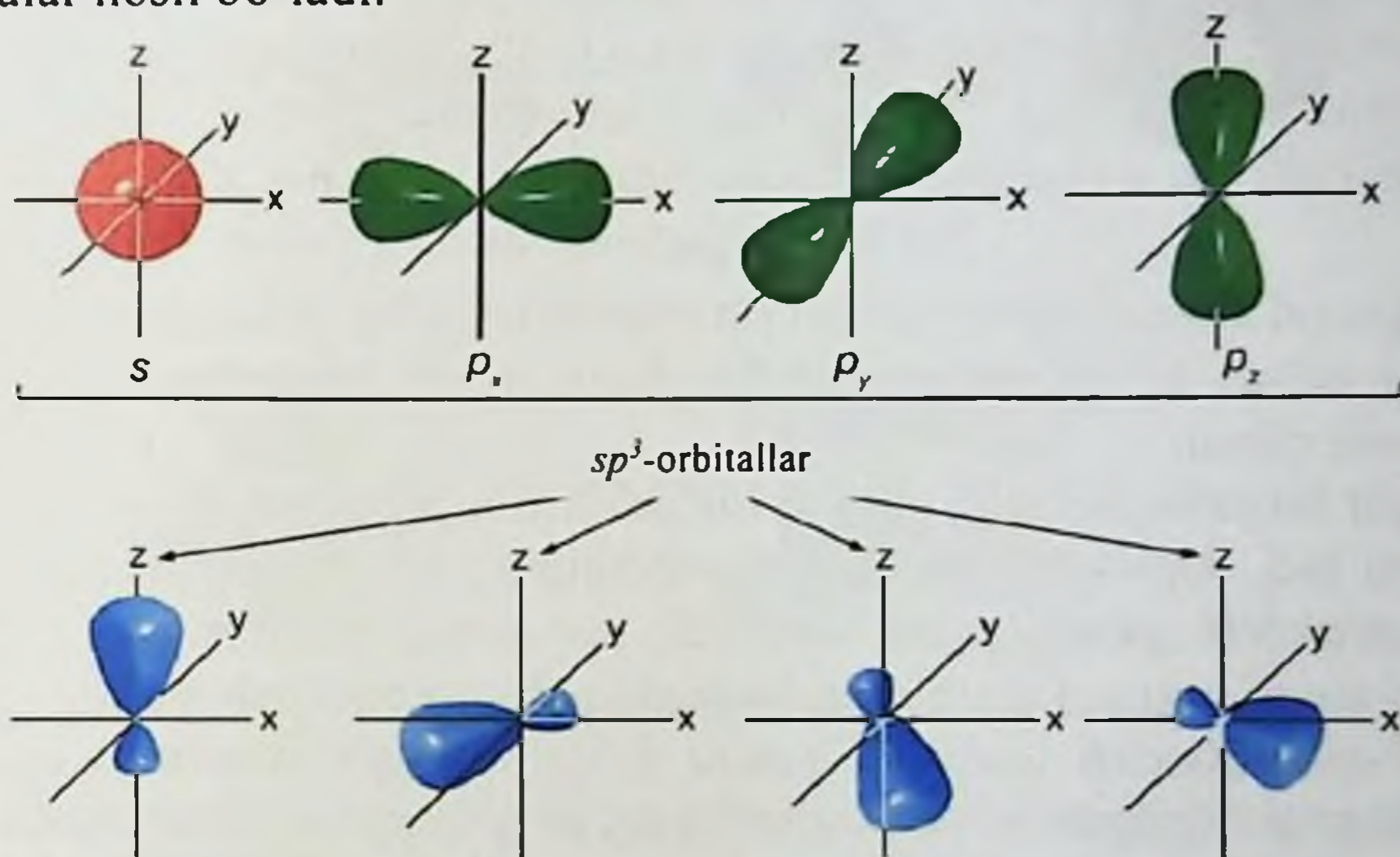
Gibrid orbitalning katta qismi bilan boshqa atom orbitalning qoplanishidan kimyoviy bog' hosil bo'ladi.

Gibridlanishning turlari ko'p, ammo organik birikmalarda uglerod atomi elektronlari gibridlanishining uch turi uchraydi.

sp^3 -gibridlanish. Vodorod molekulasidagi bog'lanishni tushinish ancha oson, ammo, uglerod atomining organik birikmalarda to'rt valentli xossani namoyon qilishi bir muncha murakkab jarayondir. Metan CH_4 ni misol qilib keltiramiz. Bizga ma'lumki, uglerod 4ta valent elektronlar ($2s^2, 2p^2$) va 4ta bog' hosil qilish imkoniyatiga ega. Uglerod bog' hosil qilishda ikki xil 2s va 2p orbitallardan foydalanadi va biz o'ylashimiz mumkinki, metanda 2 turdagi C–H bog'lari mavjud. Metan tetraedr shaklga egaligi hamda barcha C–H bog'lari fazoda bir xil burchak hosil qilib joylashgan. Buni qanday tushuntirish mumkin?

Bu savolga 1931-yil Linus Pauling javob bergan, u atomdagi bitta s -orbitalni qanday uchta p -orbitallari bilan birikishi yohud ***gibridlanib***, to'rt ekvivalent atom orbitallar hosil qilishini matematik usulda tetraedr orientatsiya orqali tushuntirgan. Bu tetraedr orientatsiya ***sp³-gibridlanish*** deyiladi (3.3.-rasm). Yodda tuting, sp^3 degani atom orbitallar bir-biri bilan bog'langanligidan darak beradi, elektronlar emas.

Uglerod atomining sp^3 -gibridlanishida qo'zgalgan holatdagi uglerod atomining bitta s -atom orbitali (*sferik* shaklga ega) va uchta p -atom orbitallar (*to'g'ri sakkiz* shakli)ning gibridlanishidan 4ta bir xil gibrid orbitalar hosil bo'ladi.

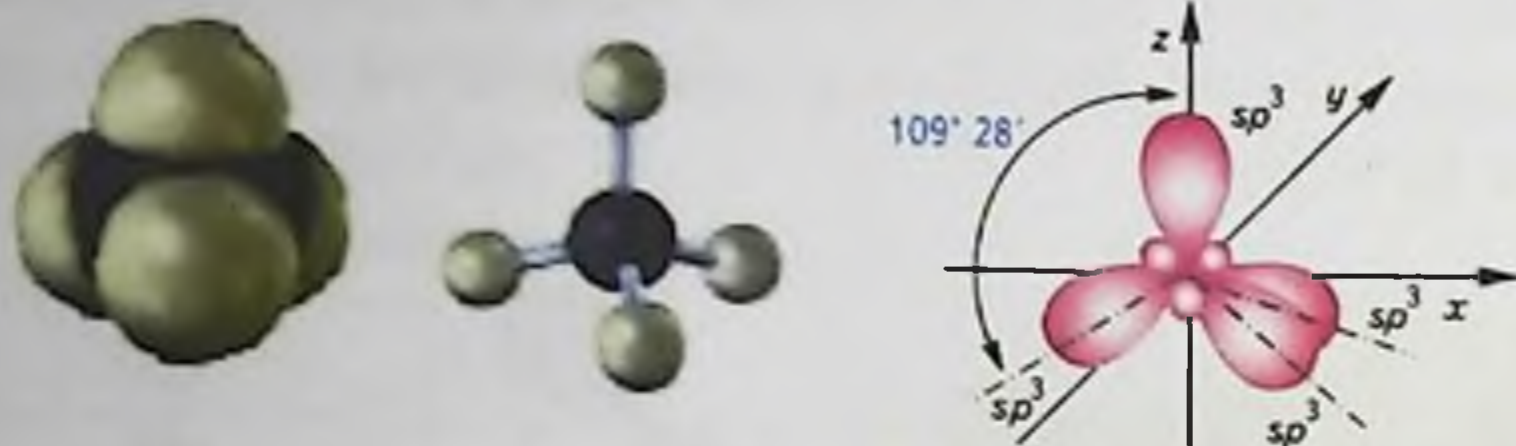


3.3.-rasm. Uglerod atomining sp^3 -gibrid orbitallarning hosil bo'lish sxemasi.

Gibridlanish uglerodning qanday tetraedrik shaklini hosil bo'lishini tushuntiradi, ammo nega bu holat kuzatilishini emas. Bunga gibrid orbitalar shakli javob bo'la oladi. s -Orbital 3ta p -orbital bilan gibridlanganda, bir-biriga simmetrik bo'lmagan yadrolar sp^3 -gibridlanish hosil qiladi. Bunda bir qism ikkinchi qismga qaraganda kattaroq hajmni egallaydi va bog' hosil bo'lishida qoplanish yuzaga keladi. Buning natijasida sp^3 -gibrid orbitallari bog'lanmagan s - va p -orbitallarga nisbatan kuchli bog' hosil qiladi. sp^3 asimmetrik orbitallarning hosil bo'lishi, p -orbitalning ikkita qismining algebraik jihatdan turli xil 1 va 2 o'lchamga ega bo'lishidadir. Ikkita p -orbitallari s -orbital bilan gibridlanganda, p -orbitalning musbat qismi s -orbitalga birikadi, ammo manfiy qismi s -orbitaldan ajralib turadi. Buning natijasida, yadrolari asimmetrik bo'lgan va bir yo'nalishda kuchli orientatsiyalangan gibrid orbital hosil bo'ladi.

Qachonki, uglerod atomining 4ta sp^3 -orbitallari vodorodning 1s-orbitalini qoplasa metan hosil bo'ladi. Metandagi har bir C-H bog'ining bog' energiyasi 439 kDj/mol (105 kkal/mol) va bog' uzunligi 109 nm ga teng. Bu to'rt bog'larning o'ziga xos geometriyasi bo'lib, bu xossa bog' burchagi deyiladi. Har bir H-C-H hosil qilgan burchak $109^{\circ}28'$ ga teng bo'lib, uni yana **tetraedrik burchak** ham deyiladi.

3.4.-rasm da metanning tuzilishi keltirilgan.

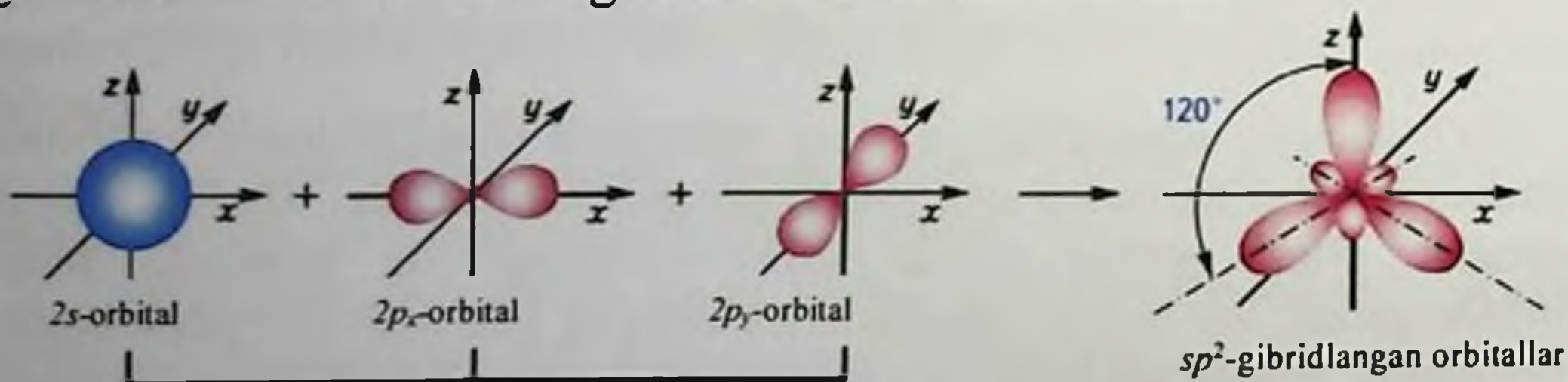


3.4.-rasm. Metanning tuzilishi

Uglerod atomining 4ta sp^3 -gibrid orbitallariga 4ta elektron mos keladi, shuning uchun sp^3 -gibridlanishdagi uglerod atomi faqat 4tagina σ -oddiy bog' hosil qiladi.

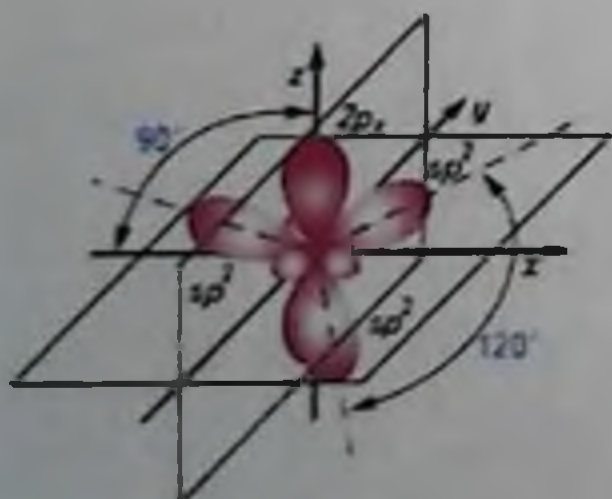
Agar bu orbitallarning uchlari birlashtirilsa, geometrik figura **tetraedr** hosil bo'ladi. Uglerod atomi elektronlarining bunday gibridlanishi sp^3 -yoki **tetraedrik gibridlanish** deyiladi, sp^3 -gibridlanishiga ega bo'lgan uglerod atomi uglerod atomining **birinchi valent holati** deb ataladi.

sp^2 -gibridlanish (ikkinchi valent holat). sp^2 -gibridlanishda uglerod atomining qo'zgalgan bitta s- ($2s$ -) va 2ta (p_x, p_y) atom orbitallarining gibridlanishidan 3ta bir xil gibrid orbitallar hosil bo'ladi.



3.5.-rasm Uglerod atomining sp^2 -gibrid orbitallarning hosil bo'lish sxemasi.

Bu uchta gibrid orbitallar fazoda bir tekislikda 120° burchak ostida joylashadi. Gibrid orbitallarning uchlari birlashtirilsa, teng yonli uchburchak hosil bo'ladi. Shuning uchun bunday gibridlanish **trigonal, yassi gibridlanish** deb ham yuritiladi. sp^2 -gibridlanishidagi holati **ikkinchi valent holat** deyiladi.

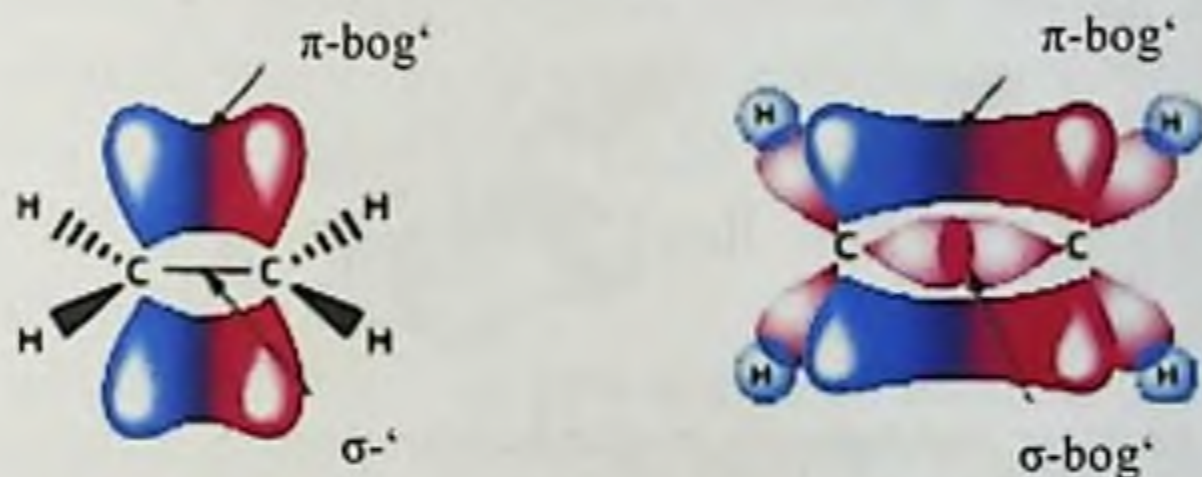


sp^2 -Gibridlanishiga ega bo'lgan uglerod atomi boshqa element atomlari bilan qo'sh bog' orqali bog'lanadi.

Etilen molekulasining tuzilishini ko'rib chiqamiz. Etilen molekulasidagi ikkita uglerod atomi sp^2 -gibridlanishiga ega. Bunda har bir uglerodning bitta s va 2ta (p_x, p_y) atom orbitallari o'zaro gibridlanib, 3ta gibrid orbitallar hosil qiladi va 3ta oddiy bog' vujudga keladi.

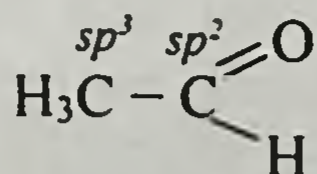
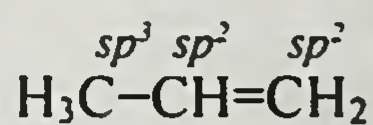
Har qaysi uglerod atomidan gibridlanishda ishtirok etmagan p atom orbitallarining o'zaro yonlama qoplanishidan uglerod atomlari orasida σ -bog'dan tashqari yangi bog' – π -bog' hosil bo'ladi.

Sof p -orbitallar o'zaro parallel va gibrid orbitallar o'qi joylashgan tekislikka perpendikulyar joylashadi. Bu orbitallarining qoplanishi atom yadrolarining birlashtiruvchi chiziq ustida emas, balki ushbu chiziqning ustida va ostida sodir bo'ladi, buni *yonlama qoplanish* deyiladi. π -Bog' shuning uchun σ -bog'ga nisbatan kuchsiz bo'ladi.



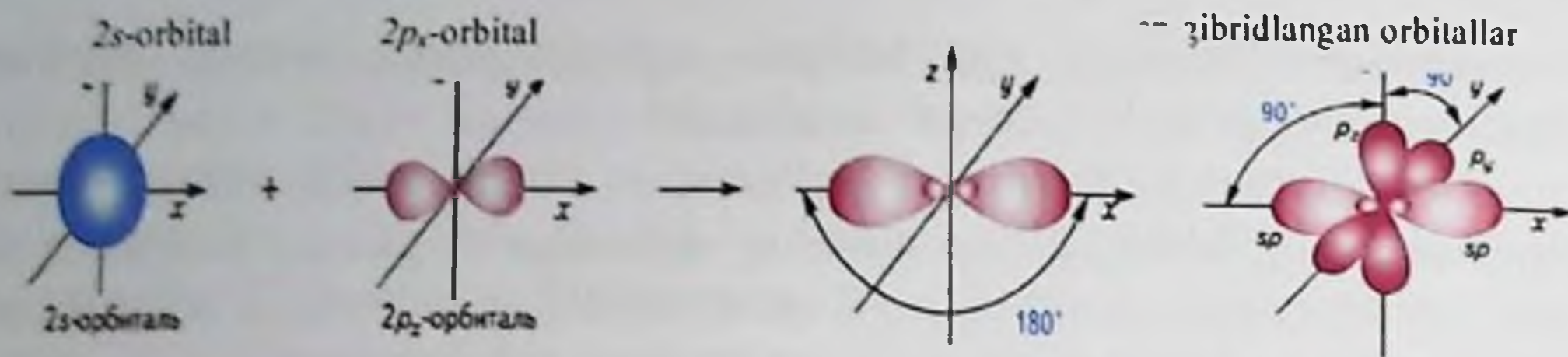
3.6.-rasm. Etilen molekulasida σ - va π -bog'lanishlarning shakllanishi.

π -bog' elektronlari sp^2 - va sp -gibridlanishi holatida bo'lgan atomlar o'rtasida vujudga keladi.



Sirka aldegiddagi sp^2 -gibridlangan uglerod atomining sof p -orbitali bilan kislorod atomining p -atom orbitalining qoplanishidan π -bog' hosil bo'lgan. sp^2 -Gibridlangan uglerod atomlari orasidagi masofa $0,134 \text{ nm}$, burchagi 120° ga teng.

sp -Gibridlanish (uglerod atomining uchinchi valent holati). sp -gibridlanishda qo'zgalgan holatdagi uglerod atomining bitta s va bitta p orbitallarining gibridlanishidan 2ta sp -gibrid orbitallar hosil bo'ladi. Bunda hosil bo'lgan 2ta gibrid orbitallar fazoda 180° burchak ostida bitta to'g'ri chiziqda joylashadi, shuning uchun bunday gibridlanish *chiziqli gibridlanish* deb ataladi.



3.7.-rasm. Uglerod atomining sp -gibrid orbitallarning hosil bo'lish sxemasi.

Gibridlanishda ishtirok etmagan 2ta (p_y , p_z) atom orbitallar bir-biriga nisbatan va gibrid orbitallar o'ki tekisligiga nisbatan perpendikulyar joylashadi.

Atsetilen molekulasidagi uglerod atomlari sp -gibridlanishida, ular orasida uch bog' bo'lib, bittasi σ -, qolgan ikkitasi π -bog'lardir.



3.8.-rasm. Atsetilen molekulasida σ - va π -bog'lanishlarning shakllanishi.

σ -Bog' gibrid orbitallarning o'zaro qoplanishidan, 2ta π -bog'lar p_{z1} , p_{z2} orbitallarning qoplanishidan hosil bo'lgan. Bunda C-C bog'ning uzunligi 0,12 nmga teng.

sp -Gibrid elektronli uglerod atomi uch bog' yoki ikkita qushbog' ketma-ket tutgan organik birikmalarda bo'ladi. Uglerod atomining bu valent holati *uchinchi valent holat* deb yuritiladi.

3.6. ORGANIK BIRIKMA MOLEKULASIDA ATOMLARNING O'ZARO TA'SIRI

Organik birikma tarkibidagi atomlar o'zaro ma'lum tartibda bir-biri bilan kovalent bog'lar bilan bog'langan bo'ladi. Molekuladagi atomlar o'zaro ta'sirlanadi. Bu o'zaro ta'sir natijasida sistemadagi elektron bulutning zichligi buziladi. Ayniqsa, birikma tarkibida elektromanfiy element bo'lsa, atomlarning o'zaro ta'sirlashuvi yaqqol moddaning reaksiya qobiliyatida ko'rinadi.

Elektromanfiylik nima?

Elektromanfiylik atomning kimyoviy bog'ni vujudga keltirgan valent elektronlarini o'ziga tortish xususiyatidir.

Atomning elektromanfiyligi qancha katta bo'lsa, atom kovalent bog'ni hosil qilgan elektron juftini o'ziga shuncha kuchli tortadi.

Bog'larning energiyasi qiymatlariga asoslanib, amerikalik kimyogar L. Poling elementlarning elektromanfiyligini xarakterlaydigan shkala taklif etgan.

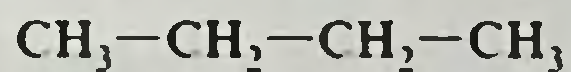
Poling shkalasi bo'yicha elementlarning elektromanfiylik qiymatlari.

Atom	H	S	C _{sp³}	I	C _{sp²}	Br	Cl	N	C _{sp}	O	F
Elektromanfiylik	2,1	2,5	2,5	2,6	2,8	2,8	3,0	3,5	3,2	3,5	4,0

Agar birikmani hosil qilgan element atomlarining elektromanfiyligi bir xil bo'lsa, bunda elektron zichlik ikkala atom uchun bir xil taqsimlanib, hosil bo'lgan bog' qutbsiz bo'ladi. Masalan, metan molekulasidagi C-H atomlari orasidagi bog'lar qutbsiz, chunki uglerod atomi sp^3 holatida bo'lib, uning elektromanfiyligi (2,5) vodorod atomnikidan farqi juda oz. C-H atomlar orasidagi bog'ni hosil qilgan elektron jufti ikkala atom yadrosiga bir xil tortilib turadi.

Agar birikmani hosil qilgan element atomlarining elektromanfiyligi har xil bo'lsa, bunda elektron zichlik ikkala atom uchun bir xil taqsimlanmaydi. Kovalent bog'ni hosil qilgan elektron juft elektromanfiyligi kattaroq bo'lgan element tomon siljigan bo'ladi. Natijada bir element atomida elektron bulutning zichligi ortib, manfiy, ikkinchi element atomida zichlik kamayib, musbat zaryadlar vujudga keladi. Bog' qutblanib qoladi.

Masalan, butan molekulasidagi barcha bog'lar qutbsiz, uglerod sp^3 gibridlangan, vodorod elementlarning elektromanfiyliklari deyarli bir xil, bunda elektron bulut simmetrik taqsimlangan. Agar butan molekulasiga xlor atomi qiritilsa, elektron bulutning tekis taqsimoti buziladi.



butan $\mu=0$



1-xlorbutan $\mu \neq 0$

Xlor elektromanfiy element bo'lgani uchun uglerod-xlor (C-Cl) bog'ining elektron juftini o'ziga tortadi. Natijada xlor atomida elektron zichlik ortib, bog'ning qutblanishi sodir bo'ladi. Bunda xlor atomi qisman manfiy (δ^-), uglerod atomlari qisman musbat (δ^+) zaryadlanib qoladi. Xlor atomi bunda o'zining C-Cl bog'ning qutblanishiga olib kelishi bilan birga o'zining ta'sirini boshqa σ -bog'larga (C-Cl) ham uzatadi va natijada

uglerod atomlarida mos ravishda musbat zaryadlar hosil bo'ladi.
 $\delta^+ > \delta'^+ > \delta''^+ > \delta'''^+$.

Shunday qilib, uglerod-xlor (C-Cl) bog'ining qutblanishi molekulada elektron zichlikning asimmetrik taqsimlanishiga va dipol momentining paydo bo'lishiga olib keladi.

Atomlarning o'zaro ta'sirlashuvi natijasida molekulada elektron bulut zichligining notekis taqsimlanishiga, bog'larning qutblanishiga olib keladigan o'rinbosarning elektron ta'siri effekt deyiladi.

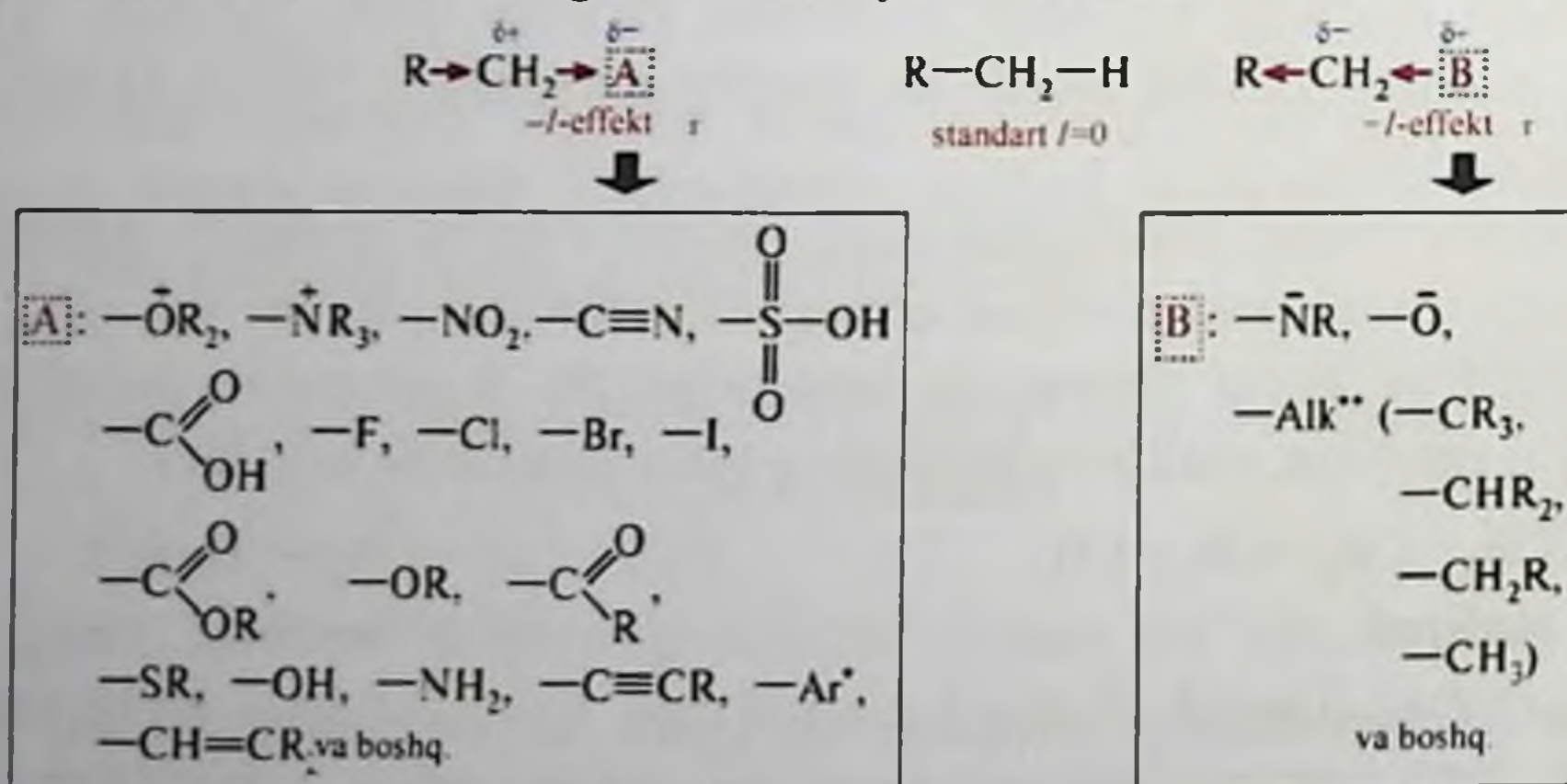
O'rinbosar – bu molekuladagi vodorod atomi o'rnini olgan atom, atomlar guruh, funksional guruhlar, radikallar bo'ladi.

Elektron effekt ikki xil bo'ladi: *induktiv* va *mezomer*.

3.6.1. Induktiv effekt

Elektron bulutlarning σ -bog' bo'yicha siljishiga *induktiv effekt* deyiladi va *I* harfi bilan belgilanadi, elektron bulutning siljishini yo'nalishi to'g'ri (\rightarrow) strelka bilan ifodalanadi. O'rinbosarning induktiv effektini baholash uchun dipol momenti uncha katta bo'lmagan C-H bog'idagi vodorod atomining induktiv effekti qabul qilingan. Bunda vodorod atomining induktiv effekti "nol"ga teng deb olingan.

Induktiv effekt asosan birikmada elektromanfiylik vujudga kelganda, ya'ni tarkibida elektromanfiy element bo'lsa yoki uglerod atomlarining gibridlanish turi har xil bo'lganda namoyon bo'ladi.

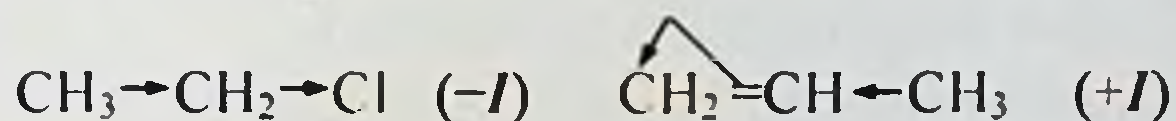


*Ar – aromatik radikali, **Alk – alkil radikali

Induktiv effekt musbat (+I) yoki manfiy (-I) bo'lishi mumkin. Agar o'rinbosar elektron bulutlarni o'ziga tortsa, uglerod atomlaridagi elektron zichlikni kamaytirsas, uning effekti *manfiy induktiv effekt* deyiladi (-I). O'rinbosar o'zidan elektronlarni itarsa, uning effekti *musbat induktiv effekt*

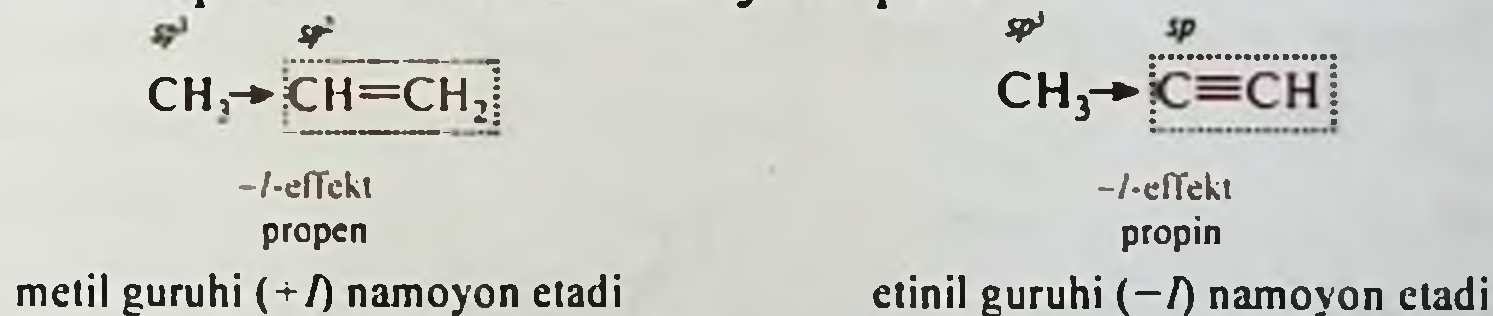
bo'ladi (+I). Indukti effekt 4ta uglerod atomidan so'ng o'z ta'sirini yo'qotadi, so'nuvchan bo'ladi.

Masalan, etilxlorid C_2H_5Cl molekulasida xlor elektromanfiy element bo'lgan uchun manfiy induktiv effekt (-I) namoyon qiladi. Organik birikma molekulasida elektromanfiy element tutgan funksional guruhlar manfiy induktiv namoyon etadi. Quyida vodorod atomiga nisbatan o'rinbosarlarning manfiy (-I) yoki musbat (+I) induktiv effektlari kamayib borish tartibi keltirilgan.



Uglerod atomi bilan bog'langan o'rinbosarning elektromanfiyligi qancha katta bo'lsa, uning manfiy induktiv effekti (-I) shuncha katta bo'ladi. Musbat zaryadli o'rinbosarlar katta -I induktiv namoyon etadi.

Induktiv effekt organik birikmalarda faqat elektromanfiy element bo'lgandagina emas, balki gibridlanishi har xil bo'lgan uglerod atomlari mavjudligida ham namoyon bo'ladi. Uglerod atomining elektromanfiyligi uning gibridlanish holatiga bog'lik. Bu s-orbitalning gibrid orbitaldagi ulushi bilan belgilanadi. s-Orbitalning sp^2 -, sp -gibrid orbitaldagi ulushi sp^3 -gibrid orbitaldagidan ko'proq bo'lgani uchun sp^2 - sp uglerod atomlari sp^3 uglerod atomidan elektromanfiyroq hisoblanadi. Bir xil sharoitlarda sp -gibridlangan uglerod atomi sp^2 , sp^3 -gibridlangan atomlarga nisbatan elektronoakseptor xossasini namoyon qiladi.



Xulosa qilganday:

- 1) Induktiv effekt molekulada elektromanfiyliklari har xil bo'lgan atomlar mavjudligida namoyon bo'ladi.
- 2) Induktiv effekt bog' bo'ylab, bir yo'nalishda tarqaladi.
- 3) Induktiv effekt so'nuvchan 3, 4 σ -bog'dan so'ng o'z ta'sirini yo'qotadi.

3.6.2. Mezomer effekt

Ta'sirlashgan sistemada o'rinbosarning elektron ta'sirining π -bog'lar sistemasi bo'ylab uzatilishiga *mezomer effekt* deyiladi va *M* harfi bilan belgilanadi.

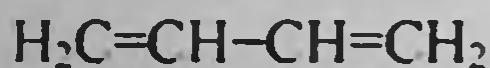
Ta'sirlashgan sistema deb bog'lari o'zaro ta'sirlashuvda bo'lgan yagona delokallashgan elektron bulut hosil qilgan sistemaga aytiladi. Agar molekulada, ionlarda, radikallarda qushbog'-oddiy bog'-qushbog' navbatlashib kelsa ($= - =$) yoki qushbog' o'ziga p -elektronlar jufti tutgan atom markazlari bilan bog'langanda, bog'larning ta'sirlashuvi amalga oshadi.

1) π, π -ta'sirlashuv $= - =$

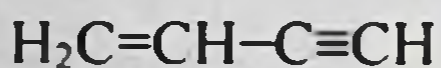
2) p, π -ta'sirlashuv $= - \ddot{A}$, bunda \ddot{A} - o'ziga erkin elektron jufti bo'lgan elementlar (kislorod O , azot N , galogenlar va boshq.).

Bog'larning ta'sirlashuvi ikki xil bo'ladi. Bog'larning ta'sirlashuvida o'rinbosarning π - yoki p -orbitallari uglerod zanjiridagi π -bog'ni hosil qilgan p -orbitallar bilan o'zaro qo'shimcha qoplanishi ruy beradi va π -elektronlarning delokallanishi (katta taqsimlanishi) vujudga keladi. O'zaro ta'sirlashuvchi orbitallar simmetriya o'kiga parallel joylashgandagina ta'sirlashuv sodir bo'ladi. Ta'sirlashuv molekula uchun qulay bo'lib, sistemaning energiyasi kamayadi va uning termodinamik barqarorligini oshiradi. Ta'sirlangan sistemalar ochiq va yopiq zanjirli bo'ladi.

Ochiq zanjirli ta'sirlashgan sistemalar.



1,3-butadien

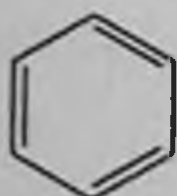


vinilatsetilen

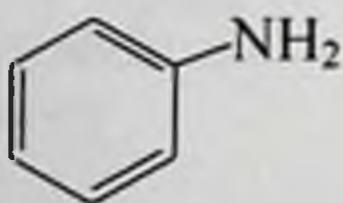


akrilonitril

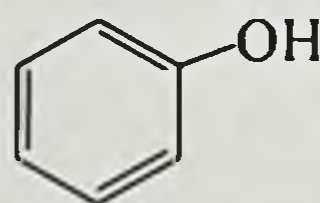
Yopiq zanjirli ta'sirlashgan sistemalar.



benzol



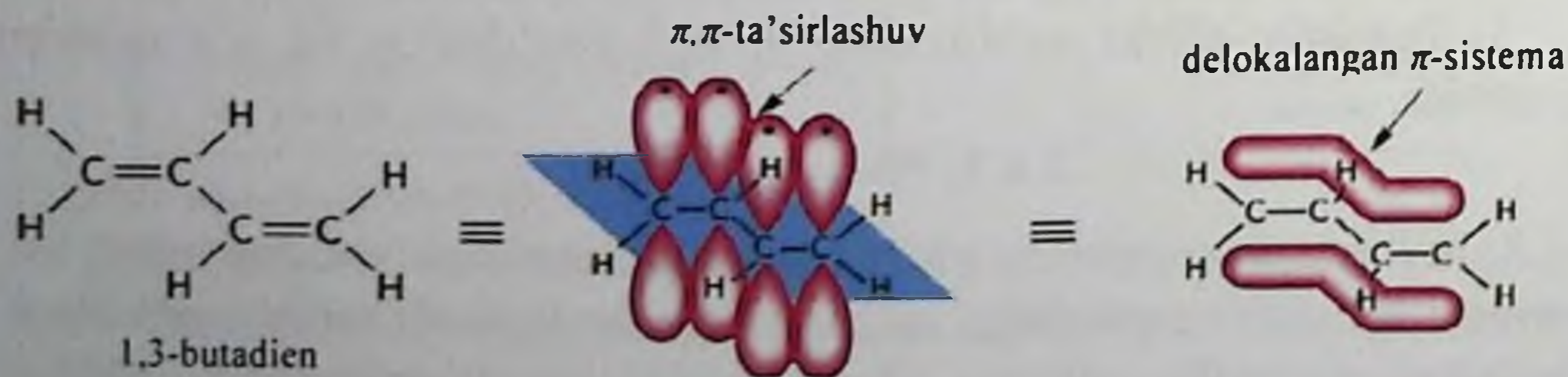
anilin



fenol

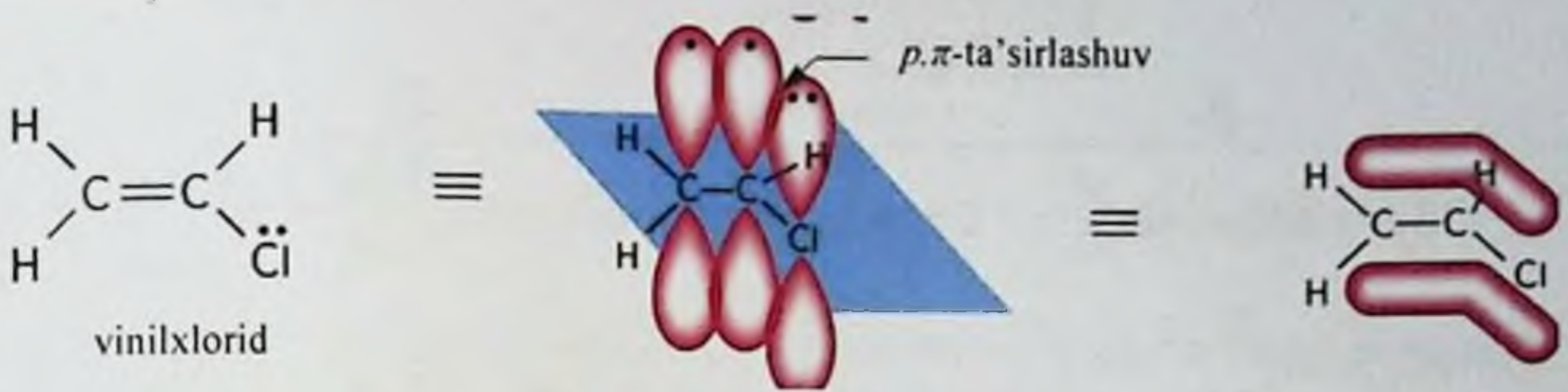
Ta'sirlashgan sistemalariga kirgan o'rinbosar ham ta'sirlashuvda ishtirok etadi.

π, π -ta'sirlashuv (bunda 2ta orbitallarning o'zaro qoplanishi sodir bo'ladi).



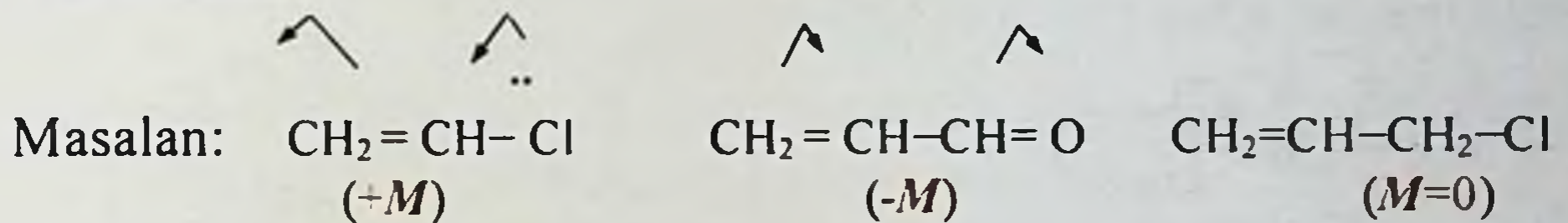
3.9.-rasm 1,3-butadien molekulasidagi π, π -ta'sirlashuv sxemasi.

p,π-ta'sirlashuv (bunda *p*- va *π*-orbitallarning o'zaro qoplanishi sodir bo'ladi).



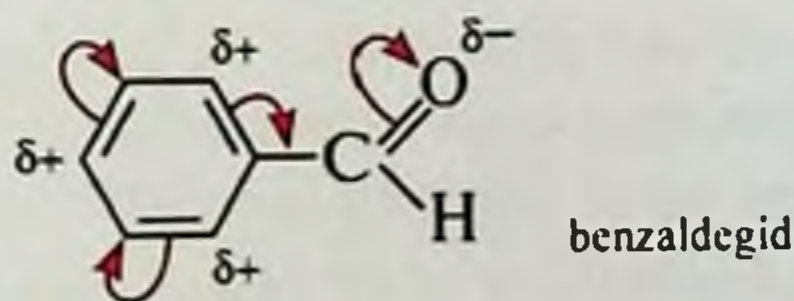
3.10.-rasm. Vinilxlorid molekulasidagi *p,π*-ta'sirlashuv sxemasi.

Uglerod–uglerod atomlari orasidagi bog'ni hosil qilgan *p*-orbitallar xlorning bo'linmagan elektron jufti tutgan *p*-atom orbitali bilan qoplanib, umumiy elektron bulut hosil qiladi. Ta'sirlashgan sistemaga o'z elektronlarini uzatadigan o'rinbosarlar *musbat mezomer effekt* ($+M$) namoyon qiladi. Tarkibida bo'linmagan elektron juftga ega bo'lgan atomli yoki manfiy zaryadli atomlari bo'lgan o'rinbosarlar *musbat mezomer effekt* ko'rsatadi.



Ta'sirlashgan sistemadan elektron zichligini o'ziga tortadigan o'rinbosarlar *manfiy mezomer* ($-M$) namoyon qiladi. Bunda ta'sirlashgan sistemada elektron zichlik kamayadi.

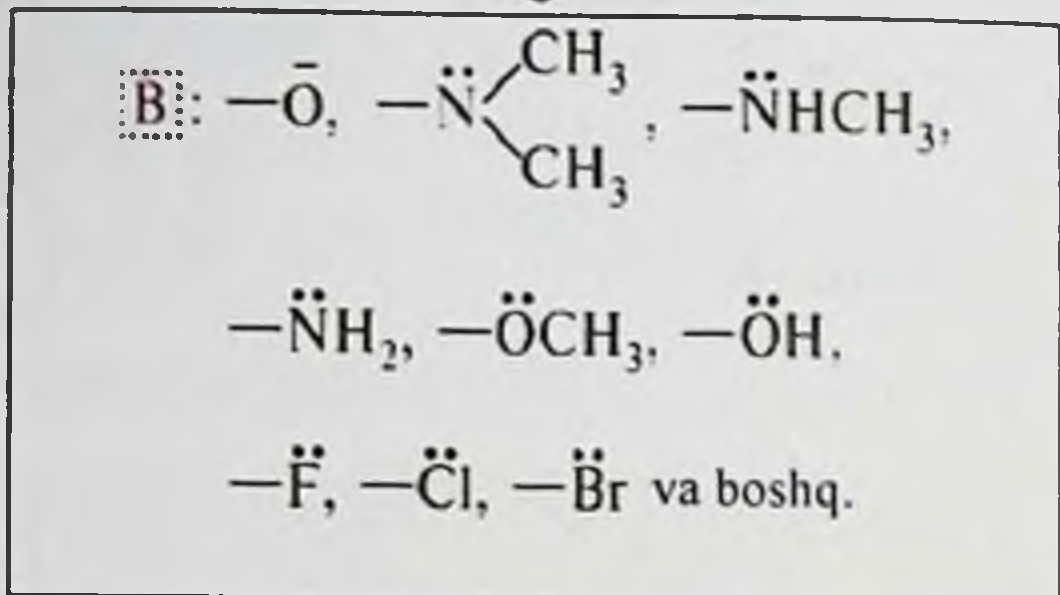
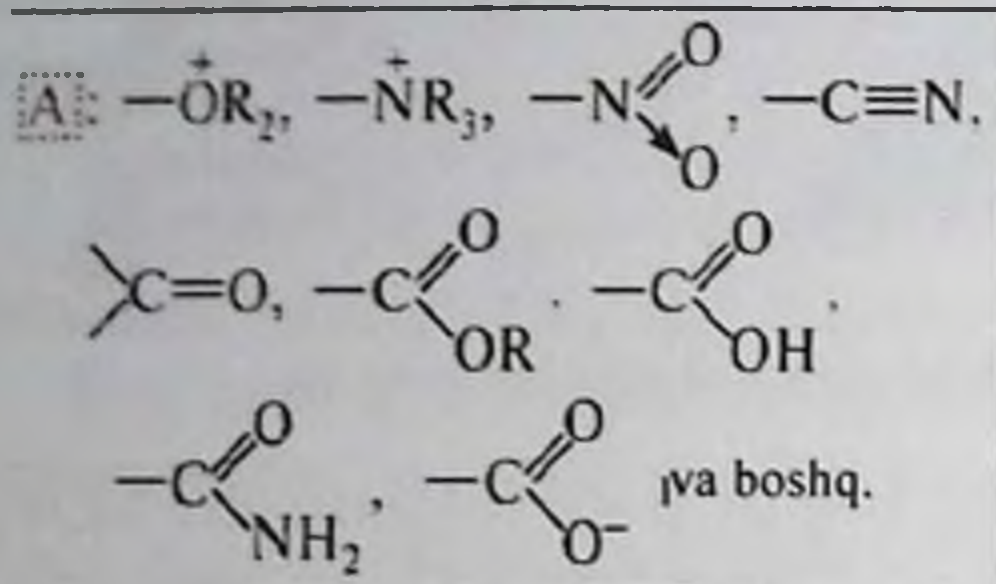
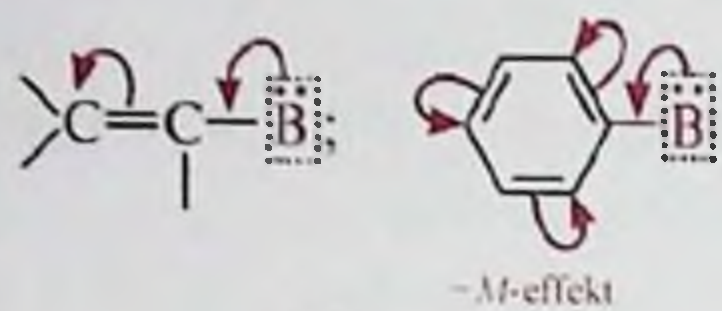
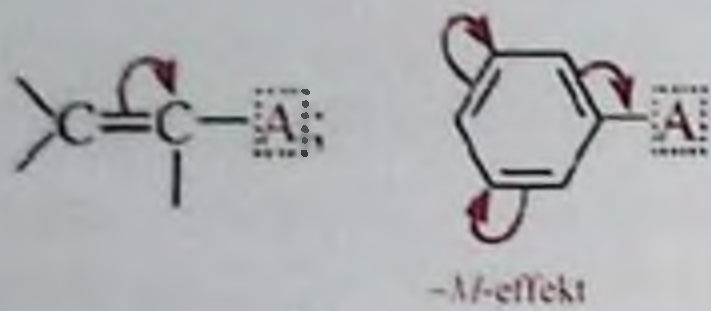
Masalan,



π, π -

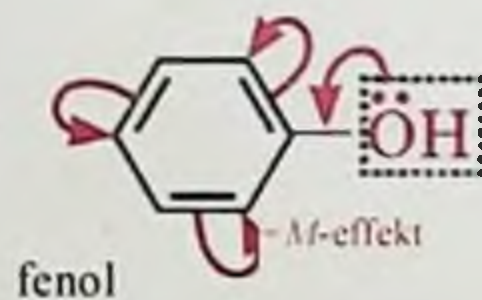
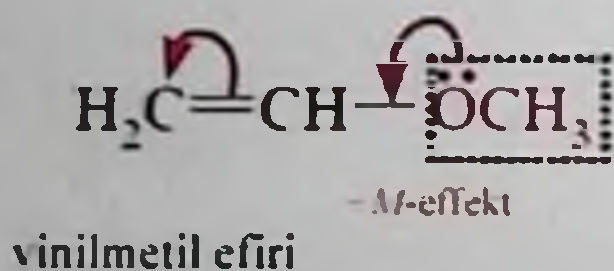
Ta'sirlashuv tarkibida qo'sh bog' tutgan funksional guruhlar *manfiy mezomer effekt* namoyon qiladi. Ta'sirlashgan sistemada elektron zichligining siljishi egik strelka (\curvearrowright) bilan ko'rsatiladi. Bunda strelkaning uchi qaysi elektronlar, ohiri qanday bog'ga yoki atomga siljishini ifodalaydi.

Quyida o'rinbosarlarning mezomer effektlarining kamayib borish tartibi keltirilgan.

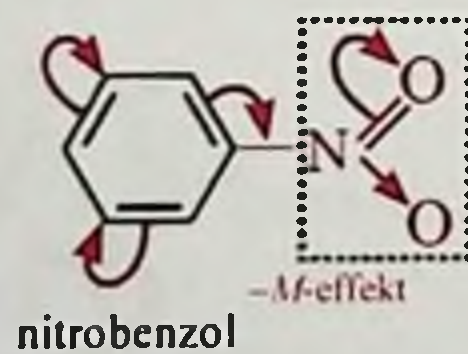
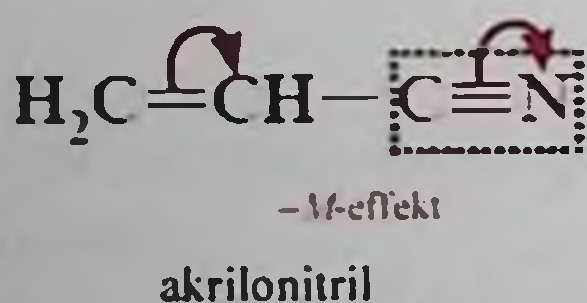


Musbat zaryadga ega bo'lgan o'rinbosarlar maksimal manfiy mezomer effekt namoyon qiladi. Organik birikmalar quyida keltirilgan holatlardagina mezomer effekti ro'yxatga chiqishi mumkin:

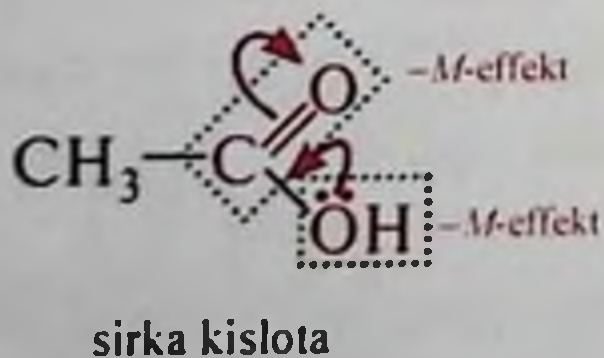
1) o'zida bo'linmagan elektron juft tutgan o'rinbosarning molekulaning π -elektronlari bilan o'zaro ta'sirlashuvida:



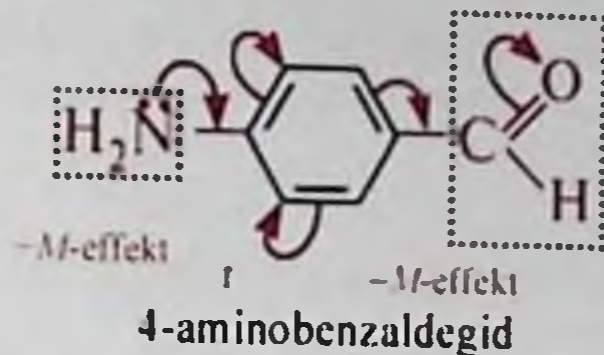
2) π -elektronli o'rinbosarning molekulaning π -elektronlari bilan o'zaro ta'sirlashuvida:



3) π -bog' bilan bog'langan +M va -M effektli ikki o'rinbosarning o'zaro ta'sirlashuvida:



4) +M va -M effektli o'rinbosarlarni elektron sistemadagi o'zaro ta'sirlashuvida:

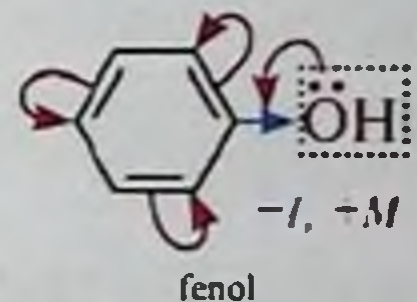


Mezomer effekt induktiv effektdan farqli ravishda soʻnmaydi.

3.6.3. Oʻrinbosarning induktiv va mezomer effektlarining birgalikda namoyon boʻlishi

Organik birikmalarda elektromanfiy atomi boʻlsa, induktiv effekt ruyobga chiqadi. Mezomer effekt har doim namoyon boʻlmaydi. Agar taʼsirlashgan sistema boʻlsa va unda oʻrinbosar ham shu sistemaga kirgan taqdirdagina mezomer effekt vujudga keladi. Birikma tarkibidagi oʻrinbosar bir vaqtning oʻzida ham induktiv, ham mezomer effektlarni namoyon etishi mumkin. Lekin bu effektlar bir yoʻnalishda yoki bir-biriga qarama-qarshi yoʻnalishda taʼsir etishi mumkin.

Masalan, fenol molekulasidagi oʻrinbosar – gidroksil guruh ($-OH$) ikki xil effekt namoyon qiladi: 1) $-OH$ guruhdagi kislorod atomining elektromanfiyligi tufayli manfiy induktiv effekt ($-I$) namoyon kiladi, 2) kislorodning boʻlinmagan elektron jufti (p) hisobiga benzol halqasining π -elektronlari bilan taʼsirlashib (p,π -taʼsirlashuv), musbat mezomer effekt ($+M$) namoyon qiladi.



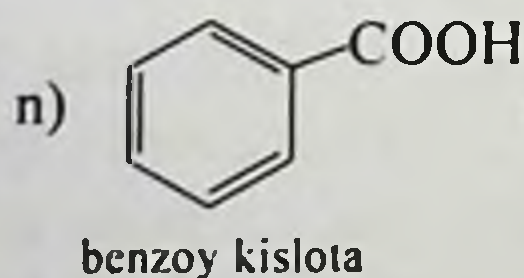
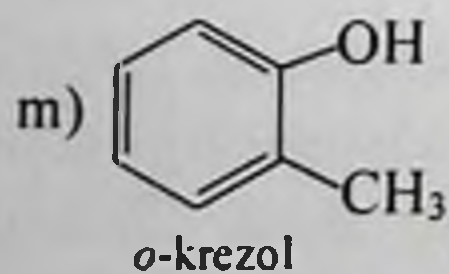
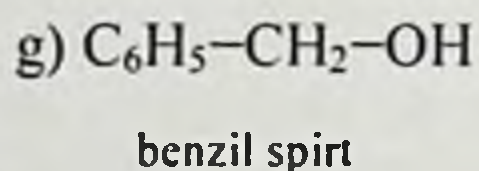
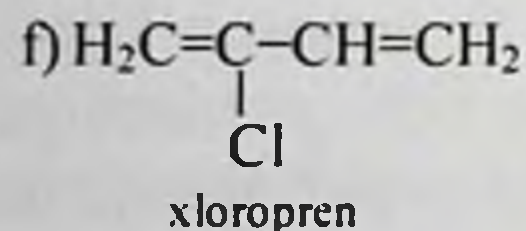
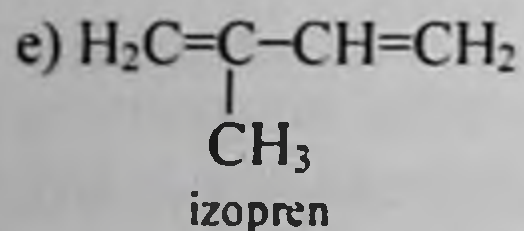
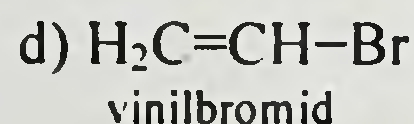
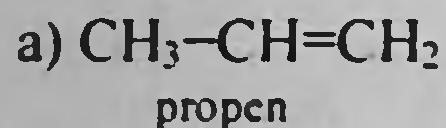
Bu effektlarning yoʻnalishi mos tushmaydi, lekin π -bogʻ elektronlari σ -bogʻ elektronlariga nisbatan oson qutblanganligi uchun mezomer effekt induktiv effektdan nisbatan koʻproq taʼsir etadi. Shuning uchun mezomer effekt induktiv effektdan koʻra taʼsiri kattaroq boʻladi ($M > I$).

Bundan galogen atomlari (F, Cl, Br, I) mustasno, ularning induktiv effekti mezomer effektdan katta boʻladi ($I > M$ statik holatda). Reaksiya jarayonida galogenlarning $+M$ effekti ularning $-I$ dan katta boʻladi (dinamik holatda).

Molekulada elektron zichligini oshiruvchi oʻrinbosarlar – elektrodonor, elektron zichlikni kamaytiruvchi oʻrinbosarlar esa – elektroakseptor oʻrinbosarlar deyiladi.



1. Uglarod atomining tuzilishi qanday?
2. Elektron bulutlarning gibridlanishi deb qanday hodisaga aytiladi?
3. Organik birikmalardagi uglarod atomlari uchun qanday gibridlanish turlari xos? Misollar keltiring.
4. Organik birikma tarkibidagi kimyoviy bog'larning turlarini ayting.
5. Organik birikma molekulasidagi σ - va π -bog'larning vujudga kelishini tushuntiring.
6. Molekulada atomlarning o'zaro ta'sirini tushuntiring.
7. Induktiv effekt nima? Induktiv effektning vujudga kelish sabablarini izohlang.
8. Mezomer effekt nima? Mezomer effektning vujudga kelish hollari.
9. Ta'sirlashgan sistemalar. Ta'sirlashuv turlari: p, π - va π, π -ta'sirlashuvlarga misollar keltiring.
10. Quyidagi birikmalardagi o'rinbosarning elektron effektlarining turlarini, belgisini ko'rsating.



IV bob

ORGANIK BIRIKMALARNING IZOMERIYASI. MOLEKULANING FAZOVIIY TUZILISHI.

Organik birikmalarning xossalari ularning kimyoviy va fazoviy tuzilishiga bog'liq.

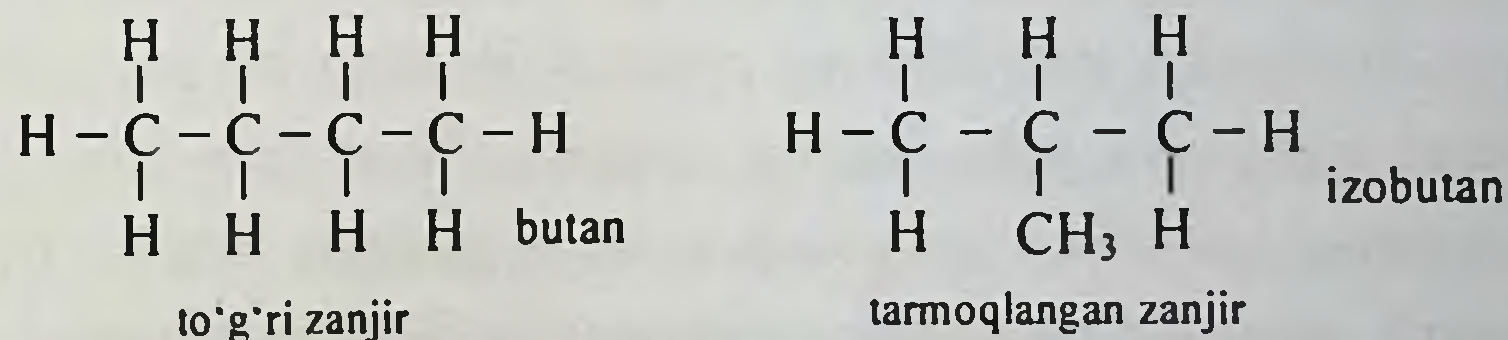
Organik kimyo faninig jadal sur'atlar bilan rivojlanishida XIX asr oxirlarida rus olimi A.N. Butlerov tomonidan yaratilgan «kimyoviy tuzilish nazariyasi» katta rol o'ynadi. Organik birikmalarning kimyoviy tuzilish nazariyasi 1861-yilda yaratilgan bo'lib, bu nazariyani yaratilishida nemis kimyogari F. Kekulening uglerod atomining to'rt valentligi haqidagi bashorati, shotland kimyogari Kuperning uglerod atomlarining uzun zanjir hosil qilib birika olishi haqidagi fikrlari asos bo'ldi.

«Kimyoviy tuzilish nazariyasi» quyidagilardan iborat:

1. Organik birikmalar tarkibiga kirgan atomlar bir-biri bilan ma'lum izchillikda, valentliklariga mos ravishda birikkan.

Atomlarning bir-biri bilan bog'lanish tartibi *kimyoviy tuzilish* deyiladi.

Masalan,



2. Moddaning xossalari moddaning tarkibiga kirgan atomlarning miqdorgagina bog'liq bo'lmasdan, balki ularning bir-biri bilan bog'lanish tartibiga qam bog'liq, ya'ni kimyoviy tuzilishiga ham bog'liq.

Masalan, propanal $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=O}$ va propanon $(\text{CH}_3)_2\text{C=O}$ larda karbonil guruhning bog'lanish tartibi bir xil emas, propanalda karbonil $>\text{C=O}$ guruh uglerod va vodorod atomlari bilan bog'langan bo'lsa, propanonda esa ikki tomonidan uglerod atomlari bilan birikkan. Shuning uchun xossalari bir-biridan farq qiladi. Propanal kumush oksidning ammiakli eritmasi bilan oson oksidlansa («kumush ko'zgu» reaksiyasi), propanon esa faqat kuchli oksidlovchilar ta'sirdagina oksidlanadi va bunda C-C bog' uziladi.

3. Molekulani hosil qiluvchi atomlar yoki atomlar guruhi o'zaro bevosita yoki bilvosita bog'langanligiga ko'ra, bir-biriga ta'sir qiladi.

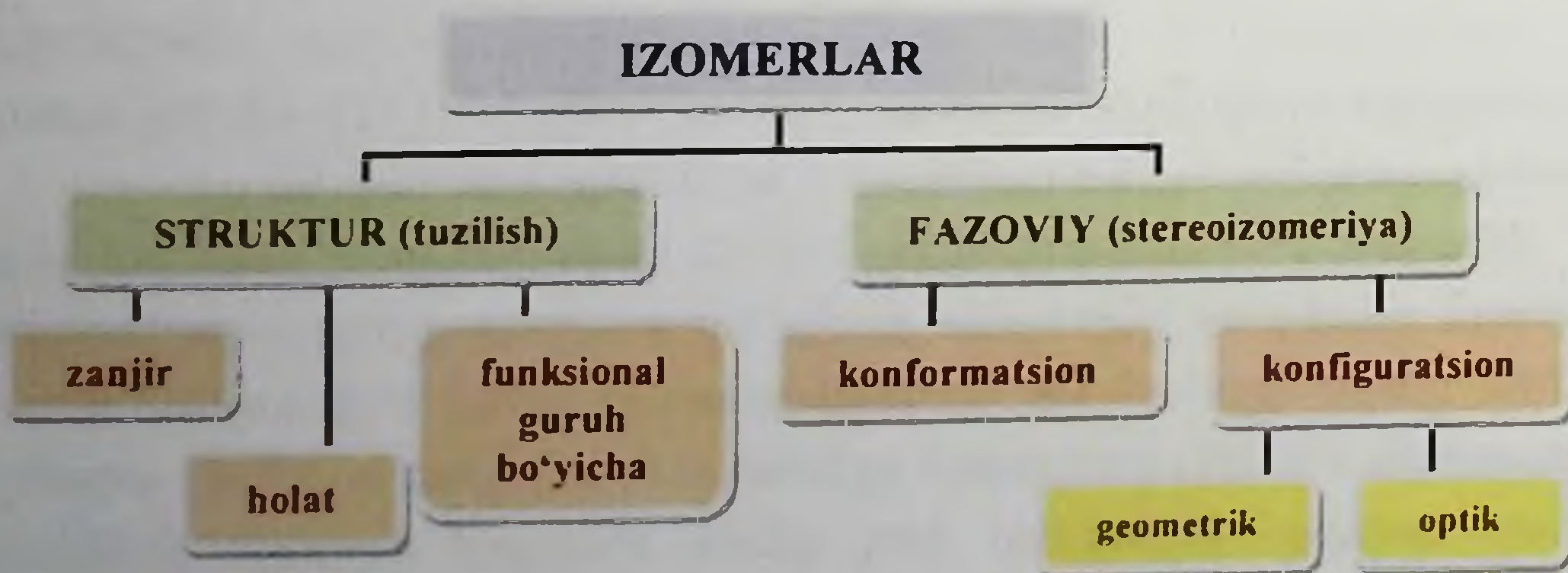
Masalan, fenol C_6H_5OH molekulasida gidroksil guruh benzol halqasida bo'lib, kuchsiz kislotali xossasiga ega, ishqorlar bilan reaksiyaga kirishadi, benzil spirtida $C_6H_5CH_2OH$ esa gidroksil guruh halqasida emas, yon zanjirda joylashgan. Benzil spirtida kislotali xossasi fenolga nisbatan kuchsizroq, shuning uchun u ishqorlar bilan reaksiyaga kirishmaydi.

4. Moddaning reaksiya qobiliyatiga ko'ra, moddaning tuzilishini aniqlash yoki tuzilishini bilib uni xossalari aytish mumkin.

Rus olimi A.N. Butlerov o'zining «kimyoviy tuzilish nazariyasi»da «moddalarning xossalari molekula tarkibiga kirgan atomlar tabiatiga bog'lik bo'libgina qolmay, balki bu atomlarning o'zaro bog'lanish ketma-ketligiga, ya'ni kimyoviy tuzilishiga bog'liq» deydi. «Kimyoviy tuzilish nazariyasi»ning bu qoidasi organik birikmalarning *izomeriya hodisasini* tushuntirib beradi.

“*Izomerlar*” termini organik kimyo kursiga 1830 yilda shved kimyogari Y.Ya. Berzelius tomonidan kiritilgan bo'lib, bu terminning mohiyatini Butlerov A.N. asoslab berdi.

Izomerlar deb sifat va miqdor jihatdan bir xil tarkibga ega bo'lgan, faqat kimyoviy yoki fazoviy tuzilishi bilan farq qiladigan, shunga ko'ra, xossalari har xil bo'lgan birikmalarga aytiladi. Shu ta'rifga izomerlar ikkita asosiy guruhga bo'linadi: *struktur* (tuzilish) va *fazoviy* (stereoizomerlar).



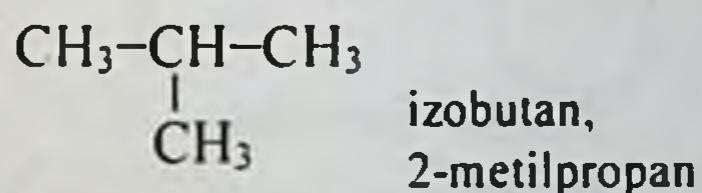
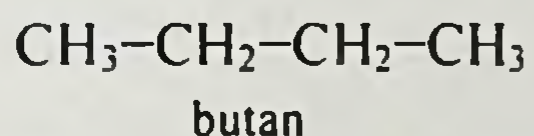
4.1. TUZILISH IZOMERIYASI

Tuzilish izomerlari deb tarkibi bir xil, lekin atomlarning bir-biri bilan o'zaro bog'lanish tartibi – kimyoviy tuzilishi bilan farq qiladigan organik birikmalarga aytiladi.

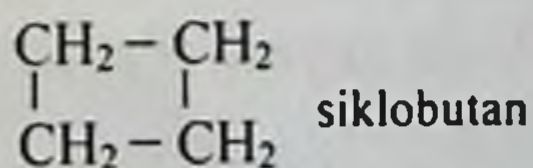
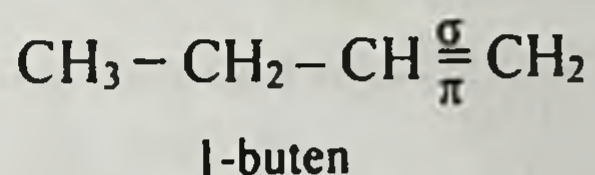
Tuzilish izomerlari uch turga bo'linadi: 1) *zanjir*, 2) *holat* va 3) *funksional guruh bo'yicha* izomerlar.

Zanjir izomeriyasi. Organik birikmalarning zanjir izomeriyasida izomerlarning tarkibi bir xil bo'ladi, ammo uglerod atomlarining bir-biri bilan bog'lanib hosil qilgan zanjiri har xil bo'lishi mumkin, masalan, ochiq, yopiq yoki to'g'ri tarmoqlangan.

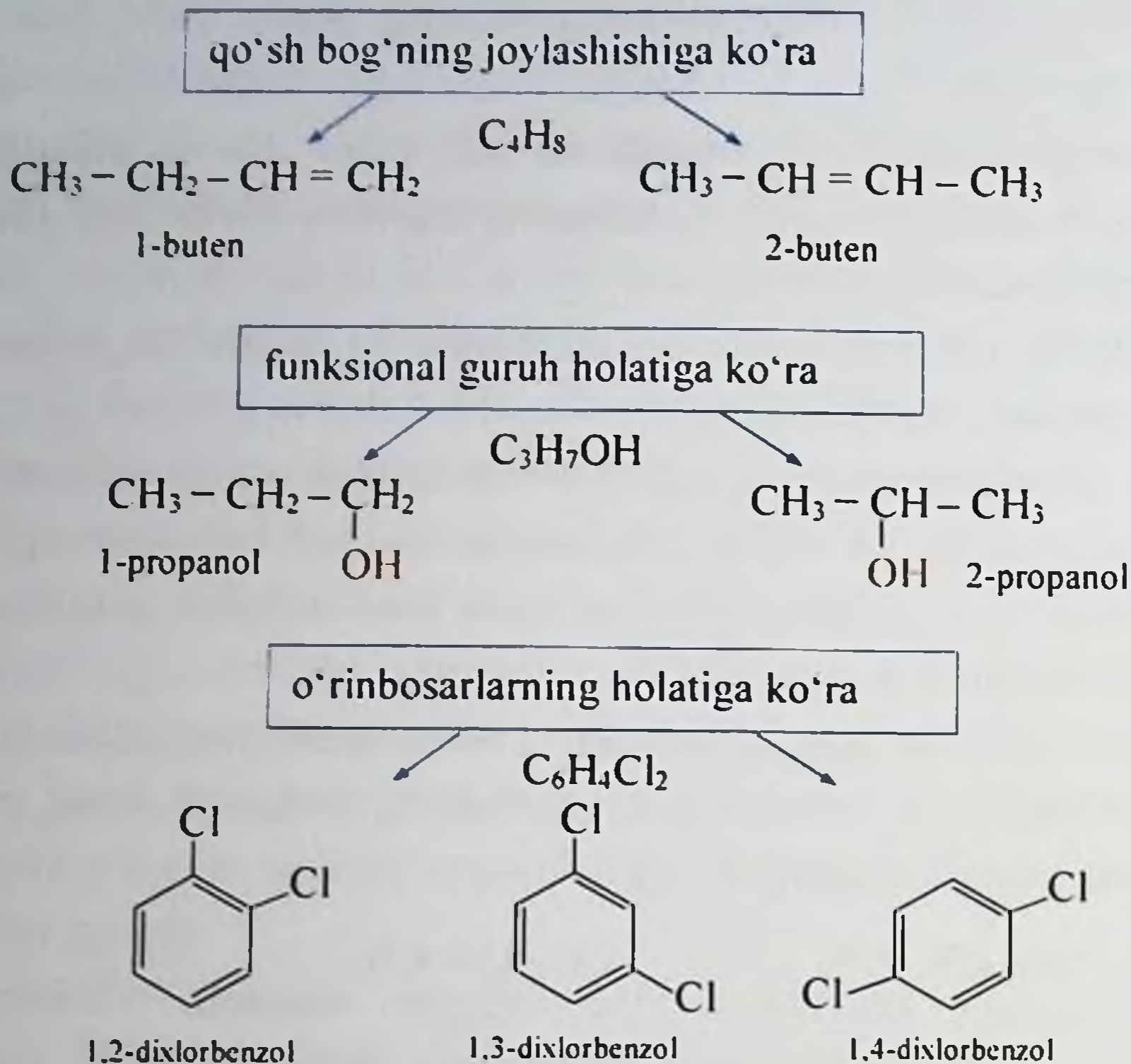
Tarkibi C_4H_{10} bo'lgan alkanning 2ta izomeri mavjud bo'lib, ular zanjiri bilan farq qiladi: butan molekulasida to'g'ri chiziqli zanjir, izobutan molekulasida esa tarmoqlangan zanjir.



Umumiy formulaga C_4H_8 ham 1-buten ham siklobutanlarni tuzilishi to'g'ri keladi. 1-Buten va siklobutanlarning tarkibi bir xil, ammo ular zanjirining har xilligi va tarkibidagi bog'larining tabiati bilan farqlanadi. 1-buten ochiq zanjirli bo'lib, tarkibida σ - va π -bog'lar bor. Siklobutanda uglerod atomlari o'zaro birikib yopiq zanjir hosil qilgan va unda faqat oddiy bog'lar mavjud.



Holat izomerlar uch xil bo'ladi: 1) *qarrali bog'larning joylashishiga* ko'ra, 2) *funksional guruhli organik birikmalarning funksional guruh holatiga* ko'ra va 3) *yopiq zanjirli organik birikmalarda o'rinbosarlarning holatiga* (joylashishiga) ko'ra.



Funksional guruhlar bo'yicha izomerlarning ham tarkibi, molekulyar massasi bir xil bo'ladi, ammo ular tarkibidagi funksional guruhlar har xil. Shunga ko'ra, kimyoviy xossalari ham har xil bo'ladi.

Masalan, empirik formulasi $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ga ikkita modda mos keladi – etil spirti $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ va dimetil efiri $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$. Etil spirti molekulasida funksional guruh $-\text{OH}$ bo'lsa, efirda esa $-\text{OCH}_3$, ularning kimyoviy xossalari tugul, agregat holati, fizikaviy xossalari ham bir-biridan farq qiladi. Etil spirt 78°C da qaynaydigan suyuqlik, dietil efir esa gaz moddadir.

4.2. ORGANIK BIRIKMALARNING FAZOVIIY IZOMERIYASI (STEREOIZOMERIYA)

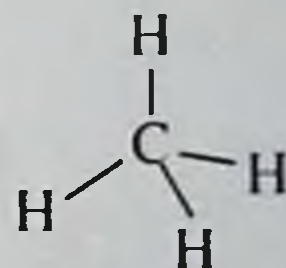
Tarkibi va kimyoviy tuzilishi bir xil bo'lgan, ammo atomlarning fazoda joylashishi bilan farq qiladigan moddalar fazoviy izomerlar yoki stereoizomerlar deyiladi.



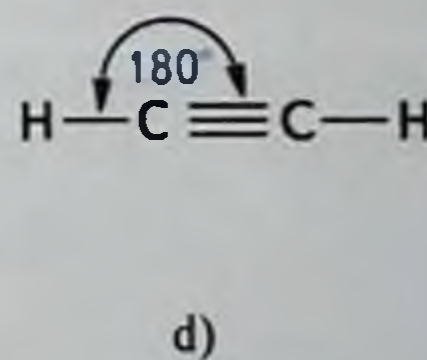
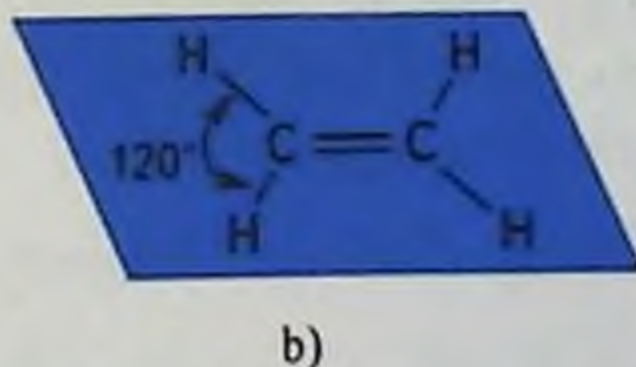
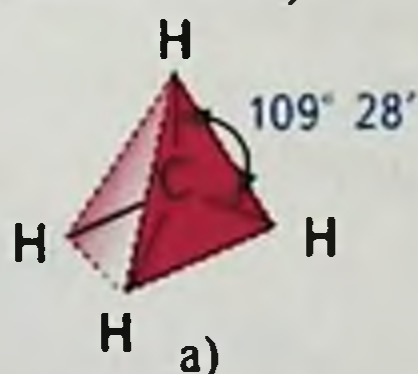
Organik birikmalarning fazoviy tuzilishini “Stereokimyo” fani oʻrganadi. Fazoviy izomerlarni xarakterlash uchun stereokimyoda konfiguratsiya va konformatsiya tushunchalari qoʻllaniladi. Molekuladagi atomlarning bir-biriga nisbatan fazoda joylashishi *konfiguratsiya* deyiladi.

Konfiguratsiya – molekuladagi atomlarning fazoda maʼlum tartibda joylashishidir.

Masalan, metan molekulasidagi CH_4 uglerod atomi tetraedrik konfiguratsiyaga ega. Metanning fazoviy modeli tetraedr shaklida boʻlib, uning markazida uglerod atomi, uchlarida esa vodorod atomlari joylashgan boʻladi. Metandagi bogʻlar orasidagi burchak $109^{\circ}28'$ ga teng. Bunday burchakni *normal* yoki *tetraedrik burchak* deyiladi.



Etilen $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ dagi uglerod atomi yassi konfiguratsiyaga (barcha atomlar bir tekislikda yotadi, valent burchagi 120°), atsetilenda esa $\text{HC}\equiv\text{CH}$ chiziqli konfiguratsiyaga ega (uglerod atomlari chiziqli joylashgan, valent burchak 180°).



4.1.-rasm. a) Metan. b) etilen. d) atsetilenlar tarkibidagi uglerod atomlarining konfiguratsiyalari

Tetraedrik uglerod atomi toʻyingan birikmalar va ularning hosilalariga xosdir. sp^2 -gibridlangan holatdagi uglerod atomi uchun yassi konfiguratsiya, sp -gibridlangan uglerod atomi uchun esa chiziqli konfiguratsiyalar xarakterlidir.

Organik birikmalarning fazoviy tuzilishini tasavvur qilish uchun molekulyar modellardan foydalaniladi. Modellarning eng oddiysi, soddasi – bu sharsterjenli modellardir. Bu modellarda atomlar har xil rangdagi sharlar orqali ifodalanadi. Sharlar bir-biri bilan sterjenlar orqali bog'lanadi.



4.2.-rasm. a) metan, b) etilen, d) atsetilenlarning sharsterjenli modellari

Sharsterjenli modellar atomlarning fazoda o'zaro joylashishini ko'rsatsa-da, molekuladagi atomlararo masofalarni, atomlarning nisbiy o'lchamini ko'rsata olmaydi. Atomlararo masofalarni, atomlar o'lchamini, shaklini va atomlarning fazoda joylashishini aniq tasavvur etish uchun Styuart-Brigleb modellaridan foydalaniladi. Styuart-Brigleb modellarida atomlarning shakli, atomlararo masofalar, valent burchaklar aks ettirilgan.



4.3.-rasm. a) metan, b) etilen, d) atsetilenlarning Styuart-Brigleb modellari

Organik birikmaning fazoviy tuzilishini tekislikda (qog'ozda) tasvirlash uchun stereokimyoviy formulalardan foydalaniladi. Konfiguratsion izomerlar Fisherning proeksion formulalari, konformatsion izomerlar esa Nyumenning proeksion formulalari orqali ifodalanadi.

Fazoviy izomerlar ikki turga bo'linadi: *konfiguratsion* va *konformatsion* izomerlar.

4.2.1. Konfiguratsion izomeriya

Bir xil tarkib va kimyoviy tuzilishga ega bo'lgan, ammo bir-biridan faqat konfiguratsiyasi bilan farq qiladigan stereoizomerlar konfiguratsion izomerlar deb ataladi.

Konfiguratsion izomerlar ikki xil bo'ladi: geometrik va optik.

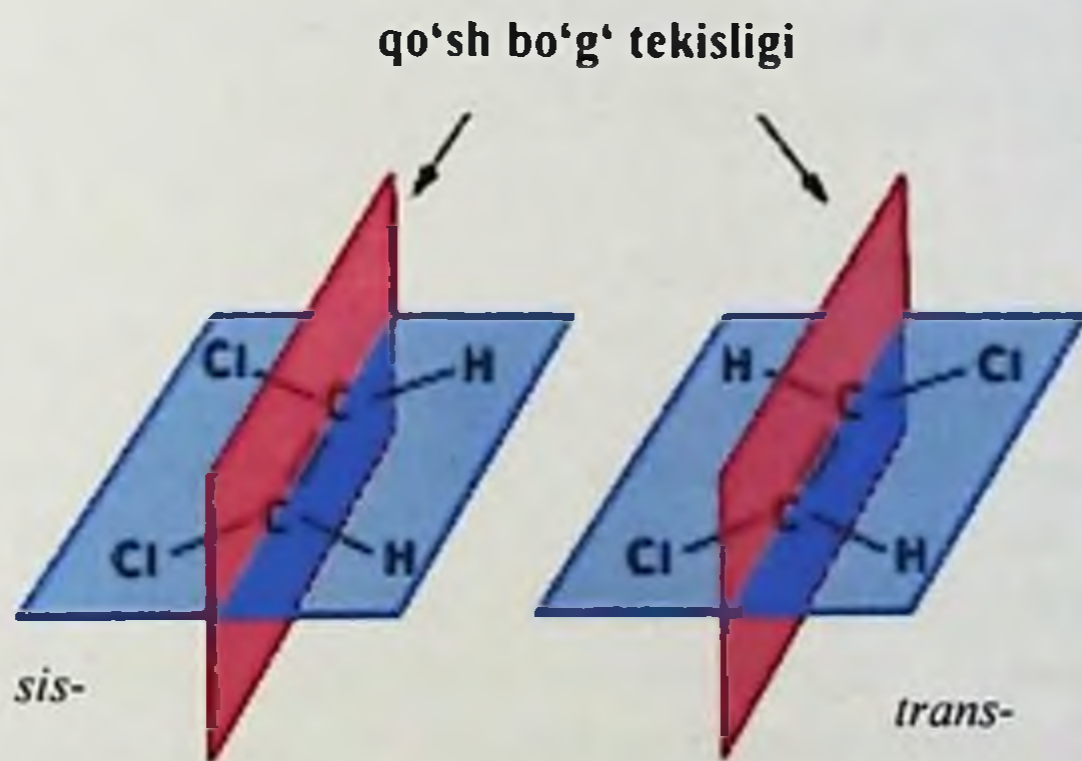
4.2.1.1. Geometrik izomerlar

Geometrik izomeriya qo'sh bog'li moddalarda va ikkita o'rinbosar (bu o'rinbosarlar har xil uglerod atomlarida bo'lsa) tutgan alitsiklik birikmalarda kuzatiladi.

Tarkibi va kimyoviy tuzilishi bir xil bo'lgan, ammo qo'sh bog' yoki halqa tekisligiga nisbatan o'rinbosarlarning fazoda joylashishi bilan farq qiladigan izomerlar geometrik izomerlar deyiladi.

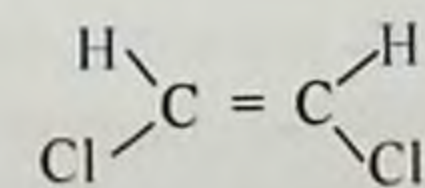
Molekulasida qo'sh bog' tutgan, qo'sh bog' hosil qilgan uglerod atomlarida ikki xil o'rinbosarlar bo'lgan to'yinmagan birikmalarining geometrik izomerlari mavjud bo'ladi.

Masalan, 1,2-dixloreten $\text{ClCH}=\text{CHCl}$ ning molekulari bir-biridan qo'sh bog' tekisligiga nisbatan o'rinbosarlarning joylashishi bilan farq qiladigan ikkita fazoviy izomerlar holida buladi.

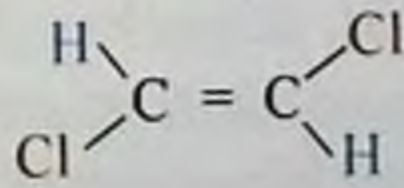


4.4.-rasm. 1,2-dixloretenning geometrik izomerlari

Geometrik izomerlarning konfiguratsiyasini belgilash uchun *sis-*, *trans-* va *E*, *Z*-sistemalardan foydalaniladi. Agar molekuladagi qo'sh bog'li uglerod atomlardagi o'rinbosarlar fazoda qo'sh bog' tekisligiga nisbatan bir tomonda joylashgan bo'lsa, bu izomer *sis-*, agar o'rinbosarlar qo'sh bog' tekisligining har xil tomonida joylashgan bo'lsa – *trans*-izomer deyiladi.



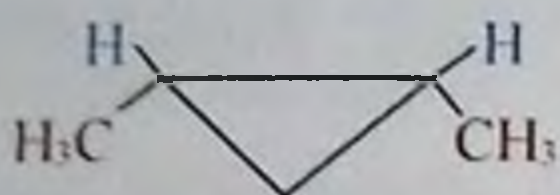
sis-1,2-dixloreten



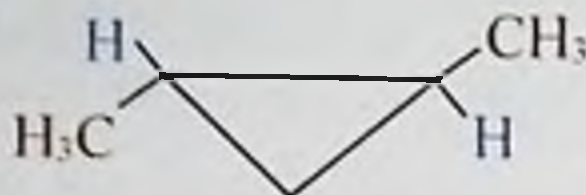
trans-1,2-dixloreten

Bu geometrik izomeriya yana *sis-*, *trans*-izomeriya deb ham yuritiladi. Ikkita o'rinbosarlari har xil uglerod atomlarida bo'lgan alitsiklik birikmalarning ham *sis-*, *trans*-izomerlari mavjud. Bunda o'rinbosarlar

siklning bir tarafida joylashgan bo'lsa, *sis*- yoki siklning har xil tarafida (yuqorida, pastda) joylashgan bo'lsa, *trans*-izomer bo'ladi.



sis-1.2-dimetilsiklopropan

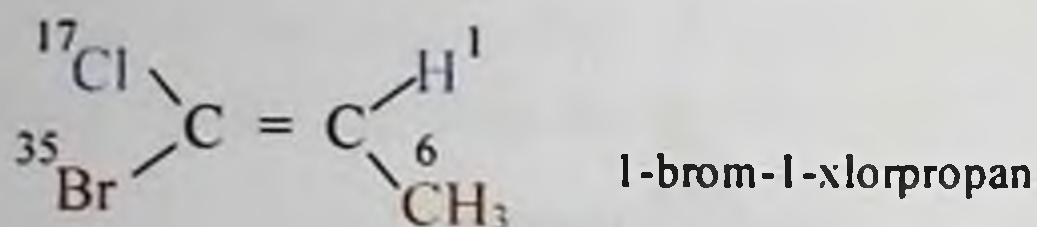


trans-1.2-dimetilsiklopropan

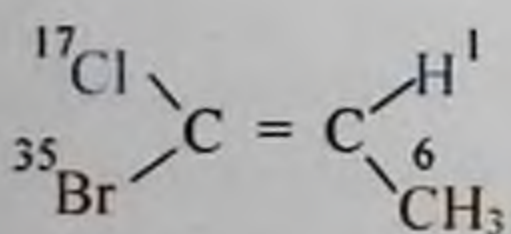
Sis- va *trans*-izomerlar o'z fizikaviy konstantalariga ega bo'lgan alohida moddalardir. Faqat π -bog' o'zilganda, energiya sarflanganda biridan ikkinchi izomerga o'ta oladi. O'z-o'zidan bir-biriga aylana olmaydi. Bu izomerlardan *trans*-izomer barqaror bo'ladi.

Agar qo'shbog' tutgan uglerod atomlarida har xil o'rinbosarlar bo'lsa, ularni *sis*-, *trans*-sistema bilan nomlab bo'lmaydi, bunday paytda *E*, *Z*-sistemadan foydalaniladi.

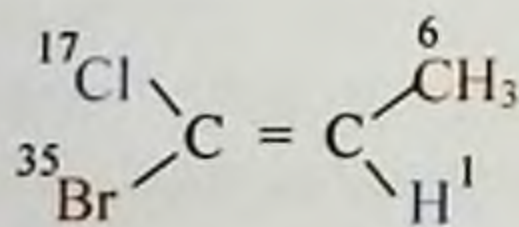
Masalan,



E, *Z*-sistema bo'yicha geometrik izomerlarni belgilashda qo'sh bog' tutgan uglerod atomlaridagi o'rinbosarlarning kattaligi hisobga olinadi. O'rinbosarlarning kattaligi uning tarkibidagi atomlarning tartib nomeri bilan belgilanadi. Agar katta o'rinbosarlar qo'sh bog' tekisliginig (π -bog' tekisligi) bir tarafida joylashsa, bu izomer *Z* (nemischa *zusammen* – birgalikda), har xil tarafda joylashsa *E* (nemischa *entgegen* – qarshi) harflari bilan belgilanadi.



(*Z*)-1-brom-1-xlorpropen

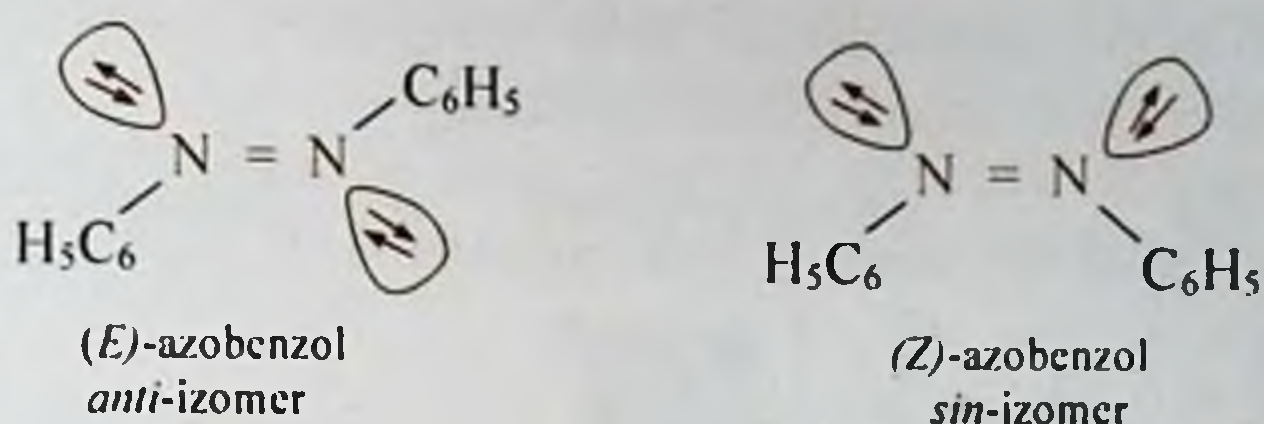


(*E*)-1-brom-1-xlorpropen



1-brom-1-xlorpropen molekulasidagi birinchi uglerod atomidagi eng katta o'rinbosar brom (35), ikkinchi uglerod atomida esa metil radikali (9).

Molekulasida yana qo'sh bog' $>\text{C}=\text{N}$ va $-\text{N}=\text{N}-$ fragmenti tutgan organik birikmalarning ham geometrik izomerlari bor. Faqat bunda qo'sh bog'ni hosil qilgan atomlar uchta yoki ikkita o'rinbosarga ega bo'ladi, to'rtinchi o'rinbosar rolini azot atomining bo'linmagan elektron jufti ($\uparrow\downarrow$) bajaradi.



Geometrik izomerlar yana π -bog' tutgani uchun va bir-biriga nisbatan diastereoizomerlar bulgani uchun ular π -diastereoizomerlar deb ham yuritiladi.

4.2.1.2. Optik izomerlar

Optik izomeriya fazoviy izomeriyaning bir turi bo'lib, u optik faol bo'lgan xiral molekulalarga xos.

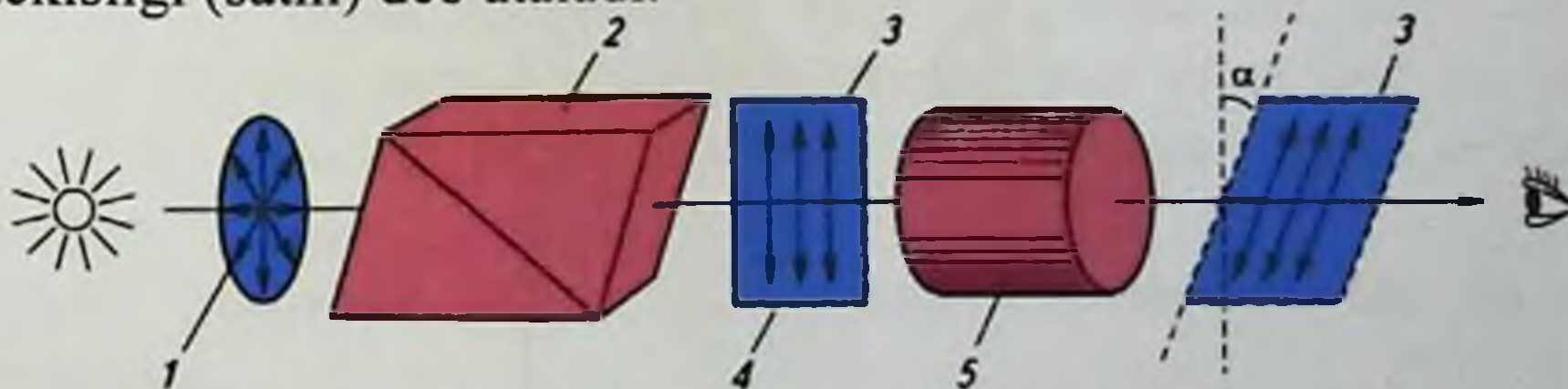
Optik izomeriyani bayon qilishdan avval quyidagi tushunchalar bilan tanishib olsak: 1) *optik faollik*, 2) *xiral obyektlar*, 3) *axiral obyektlar*, 4) *assimetrik uglerod atomi*.

Optik faollik nima?

Moddaning qutblangan nur tekisligini (sathini) ma'lum bir burchakka burish xossasi optik faollik deyiladi.

Qutblangan nur sathi nima?

Yorug'lik nurining elektromagnit tebranishlari nurning tarqalishi yo'nalishiga perpendikulyar bo'lgan har xil tekislikda sodir bo'ladi. Agar bu yorug'lik nuri maxsus shpatdan yasalgan Nikol prizmasidan o'tkazilsa, undan chiqayotgan nurning elektromagnit tebranishlari bitta tekislikda (sathda) sodir bo'ladi. Bunday nur qutblangan nur, tekislik esa qutblangan nur tekisligi (sathi) deb ataladi.

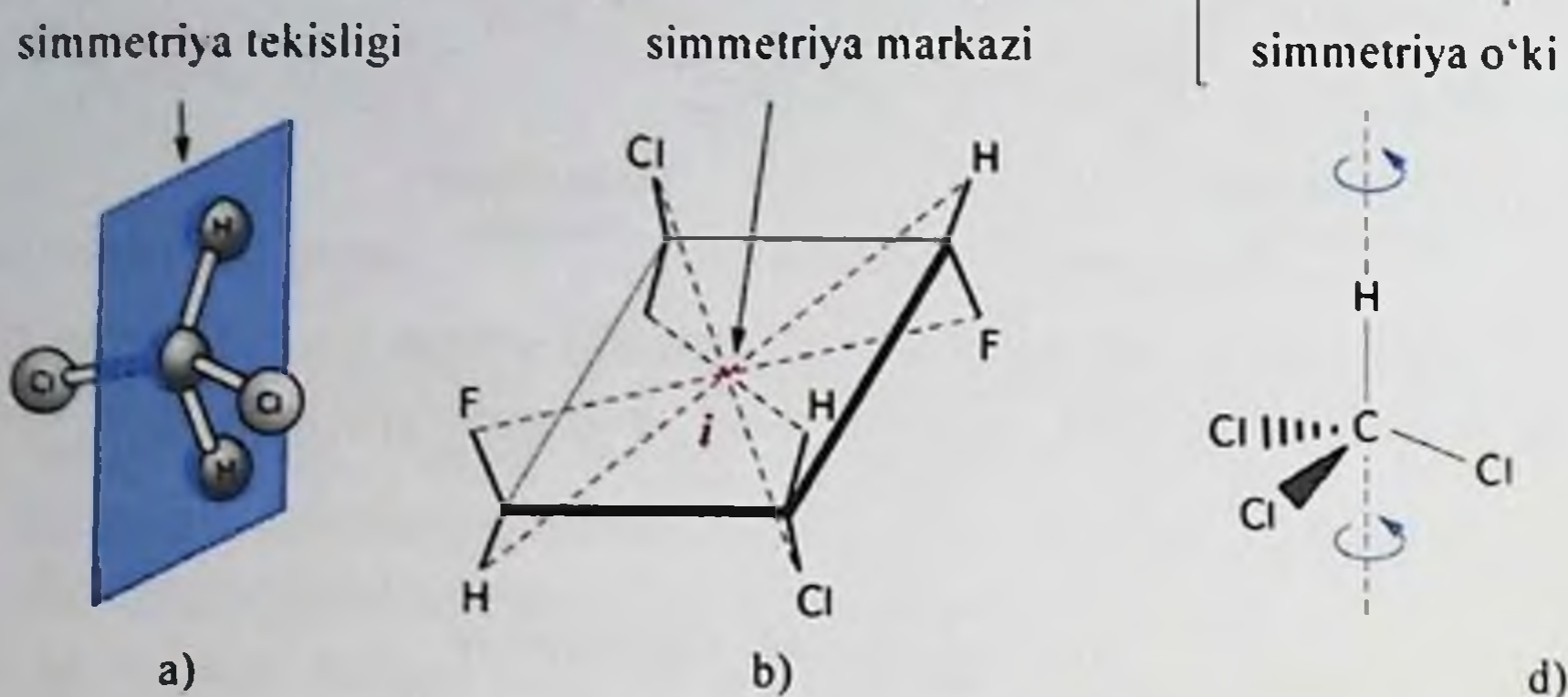


4.5.-rasm. Qutblangan nurni hosil bo'lish va optik faol moddaning qutblangan nur sathini burish sxemasi: 1 – yorug'liq nuri, 2 – Nikol prizmasi, 3 – qutblangan nur sathi, 4 – qutblangan nur, 5 – optik faol modda

Optik faollik simmetriya elementlariga ega bo'lmagan, assimetrik element atomi saqlagan moddalarda kuzatiladi.

Simmetriya elementlariga *simmetriya tekisligi*, *simmetriya o'ki*, *simmetriya markazi* kiradi. Simmetriya elementlariga ega bo'lmagan

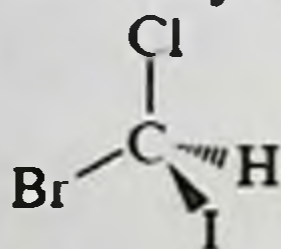
obyektlar, shu jumladan molekularlar ham mavjud. Bunday obyektlar *molekulalar xiral obyektlar, molekularlar* deyiladi.



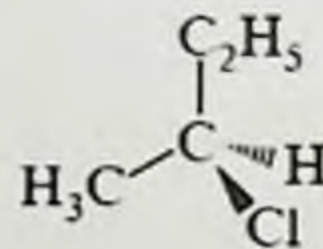
4.6.-rasm. Organik molekularlarning simmetriya elementlari:
a) dixlotmetan, b) 1,3-diflor-2,4-dixlorsiklobutan, d) xloroform

Xiral molekularlar, obyektlar qandaydir ikkita predmetning bir-biriga nisbatan predmet va uning ko'zgudagi aksi bo'lib, bir-birining ustiga sira to'liq tushmaydi. Bu xususiyat *xirallik* (*xiral* so'zi grekcha – sheir – qo'l so'zidan olingan) va bu xossaga ega bo'lgan obyektlar xiral obyektlar, molekularlar esa *xiral molekularlar* deyiladi.

xiral molekularlar



bromyodxlorometan



2-xlorbutan

Masalan, xiral obyektlarga bir juft qo'l, bir juft oyoq-kiyimlar, o'ng va chap qo'lqoplar va hokazolar misol bo'ladi.

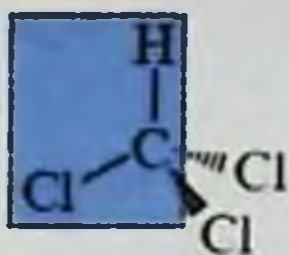


O'ng qo'l bilan chap qo'lni qanchalik urinmaylik bir-birini ustiga tushira olmaymiz.

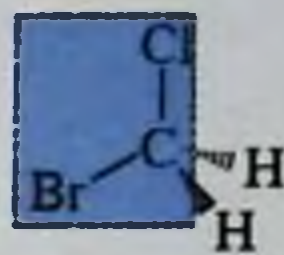
Ammo, bizning atrofimizda shunday predmetlar borki, ular o'zining ko'zgudagi aksi bilan bir xil – bir-birining ustiga to'liq tushadi. Masalan, tarelka, stakan – ulardan simmetriya tekisligi o'tkazilsa bir-birini butunlay qoplaydigan ikkita bir xil qism hosil bo'ladi. Bunday obyektlar, molekularlar *axiral obyektlar (molekularlar)* deyiladi.

Tarkibida assimetrik elementi bo'lgan birikmalar xiral bo'ladi. *Assimetrik element* – bu sp^3 -gibridlangan, 4ta valentligi to'rt xil atom yoki atomlar guruhi bilan birikkan element atomidir. Bunday element atomi – uglerod, kremniy, azot va boshqa elementlar bo'lishi mumkin.

axiral molekularlar

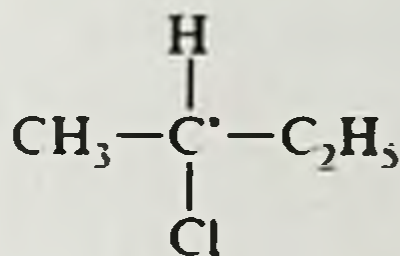


xloroform

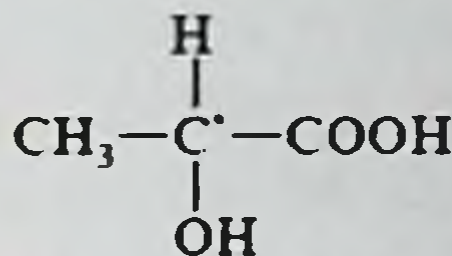


bromxlorometan

Assimetrik uglerod atomi deb sp^3 -gibridlangan 4ta valentligi to'rt xil atom yoki atomlar guruhi bilan bog'langan uglerod atomiga aytiladi. U yulduzcha () bilan belgilanadi, yana u xiral markaz deb ham yuritiladi.*



2-xlorbutan



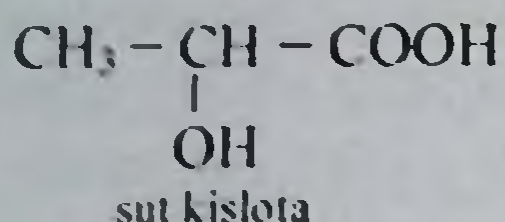
sut kislota

Tarkibida assimetrik uglerod atomi mavjud bo'lgan xiral molekularlar optik faol bo'ladi va ular fazoviy izomerlarga ega bo'ladi. Bitta assimetrik uglerod saqlagan (xiral markaz bitta) xiral molekularning ikkita fazoviy izomerlari bo'lib, bu izomerlar bir-birining ustiga tushmaydi. Bu izomerlar qutblangan nur sathini ma'lum burchakka buradi. Burish burchagini qiymati bir xil, ammo yo'nalishi qarama-qarshi bo'ladi. Izomerlarning biri nur sathini o'ngga bursa (+), ikkinchisi chapga (–) buradi. Bunga sabab, ular tarkibidagi o'rinbosarlarning (atom yoki atomlar guruhining) assimetrik uglerodda joylashishi – konfiguratsiyasi har xilligidadir. Bu izomerlar shuning uchun fazoviy izomerlar, nur bilan bog'lik bo'lgani uchun optik izomerlar, nurni qarama-qarshi tomonga burgani uchun optik *antipodlar* deyiladi.

Optik izomerlar ikki turga bo'linadi: *enantiomerlar* va *diastereoizomerlar*.

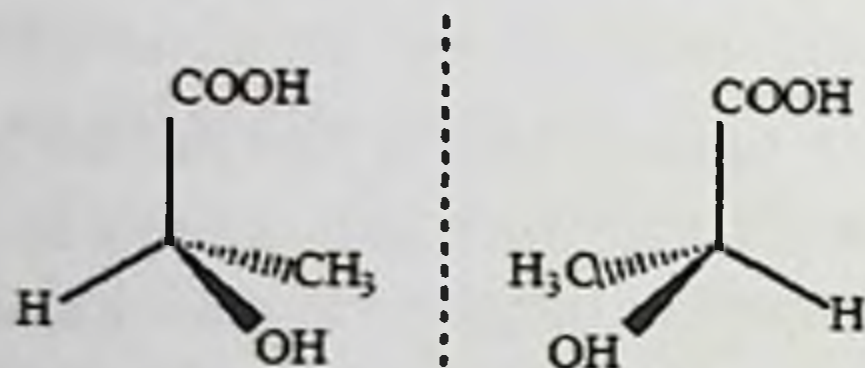
Enantiomerlar (yunon enantio – qarama qarshi) deb fizik, kimyoviy xossalari bir xil, faqat optik faollikni ishorasi bilan farq qiladigan predmet va uning ko'zgidagi aksi bo'lgan stereoizomerlarga aytiladi.

Ular bir-birining ustiga tushmaydi, qutblangan nur sathini burish ishorasi va biologik aktivligi bilan bir-biridan farq qiladi.



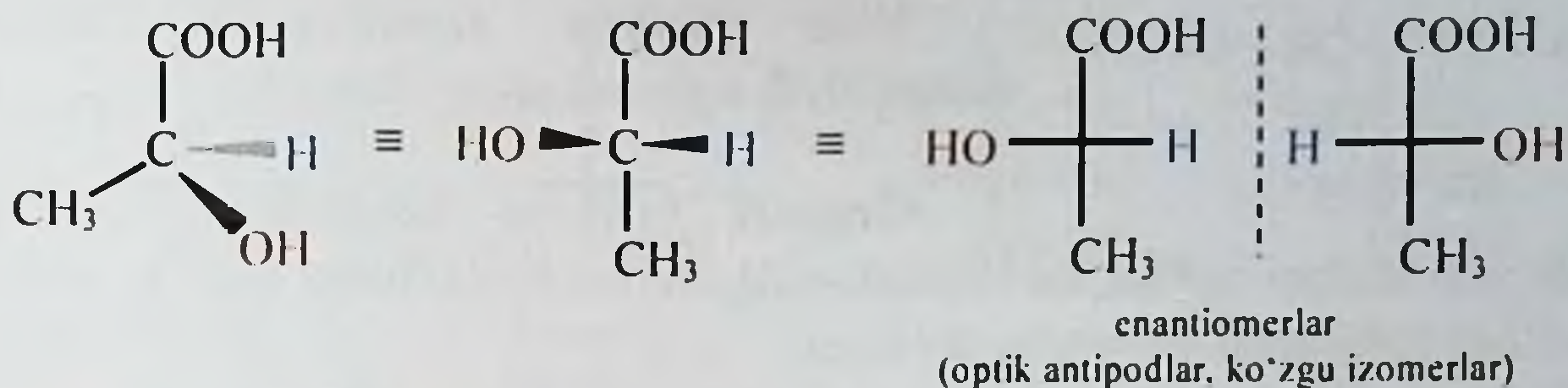
Bitta xiral markazga ega bo'lgan stereoizomerlar bitta xiral markazga ega bo'lgan sut kislotaning stereoizomerlarini ko'rib chiqamiz. Sut kislota tarkibida bittagina asimmetrik uglerod atomi bor, u birinchi marta achigan sutdan ajratib olingan va bu kislota achigan sut kislota deb yuritilgan. Keyinchalik nemis olimi Yu.Libix tomonidan muskul tuqimalaridan ajratib olingan sut kislota – go'sht-sut kislota, shakar moddalardan maxsus mikroorganizm yordamida achitilganda hosil bo'lgan sut kislota maxsus sut kislota deb atalgan. Olingan uchchala sut kislotalarning fizikaviy, kimyoviy xossalari bir xil bo'lgan, faqat bu kislotalarga qutblangan nur tushirilsa, go'sht-sut kislota qutblangan nur sathini o'ngga ($[\alpha]=+2,6$), maxsus sut kislota chapga ($[\alpha]=-2,6$) burchakka burgan. Achigan sut kislota qutblangan nur sathini burmagan.

Go'sht-sut va maxsus sut kislotalar optik faol enantiomerlar bo'lgan. Fazoda atom va atomlar guruhining asimmetrik uglerod atrofida turlicha joylashganligi sut kislota molekularining tetraedrik modelida yaxshi tasvirlangan.

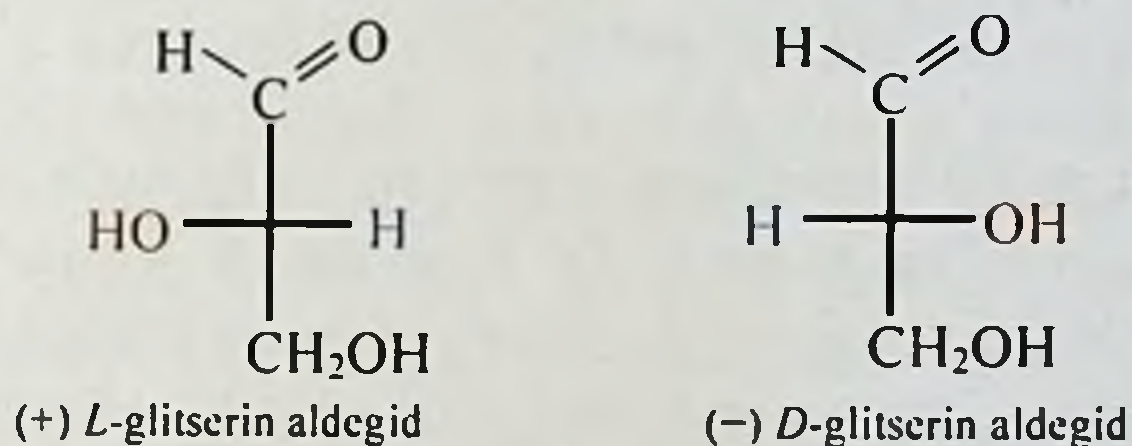


Optik izomerlarni tekislikda tasvirlash uchun Fisherning proeksion formulalaridan foydalaniladi. Bunda qog'oz tekisligiga tetraedrning proeksiyasi tushiriladi. Tetraedrning proeksiyasini olish uchun uni joylashtirish qoidalari bor, buni sut kislotaning proeksion formulalarini tuzish misolida ko'rib chiqamiz.

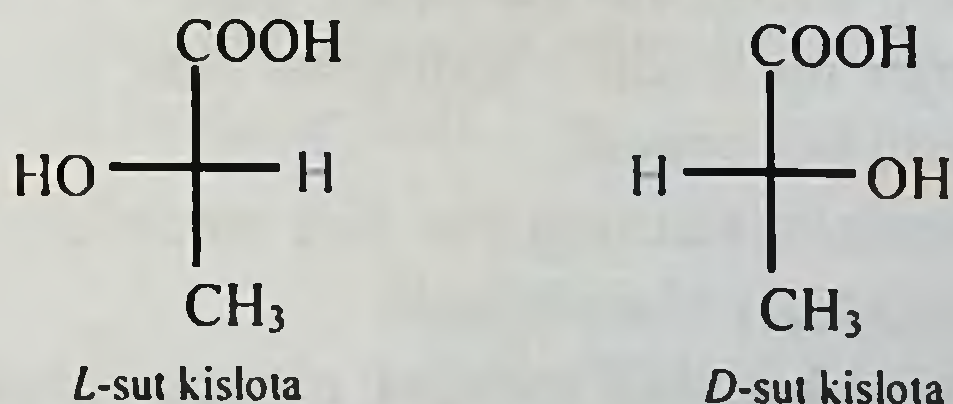
Oksikislotalar, aminokislotalar va boshqa geterofunksional birikmalarda tetraedr shunday joylashtiriladiki, bunda karboksil guruh tetraedrning yuqorisida, kuzatuvchi tomonga qaragan gorizontaal qirrada vodorod atomi va gidroksil (boshqa guruh) joylashgan bo'ladi. Tetraedr markazida joylashgan asimmetrik uglerod atomi proeksiyada karboksil bilan bog'lab turgan vertikal chiziqning gorizontaal chiziq bilan kesishgan nuqtasida joylashtiriladi va u belgi bilan ko'rsatilmaydi. Gorizontaal chiziqda kuzatuvchi tomonga qaragan o'rinbosarlar, vertikal chiziqning yuqorisiga karboksil, pastiga kuzatuvchidan uzoqda joylashgan o'rinbosar qo'yiladi. Natijada quyidagi formulalar hosil bo'ladi:



Optik izomerlarni bir-biridan farqlash uchun ularning nisbiy konfiguratsiyasi aniqlanadi. Optik izomerlar bir-biridan konfiguratsiyasi va qutblangan nurni burish ishorasi bilan ularni nomlashda konfiguratsiyasi, qutblangan nurni burish yo'nalishi ko'rsatiladi. Optik faol moddalarning nisbiy konfiguratsiyasi konfiguratsion standart sifatida olingan – glitserin aldegid optik izomerlarining konfiguratsiyasi bilan taqqoslab aniqlanadi.

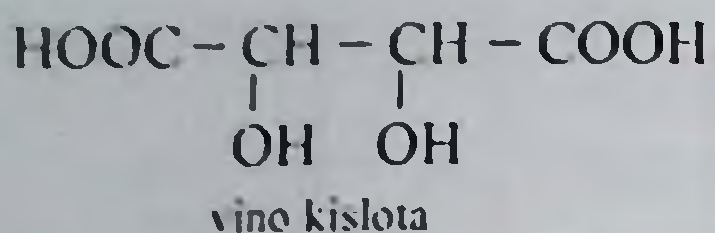


Molekulasida xiral markazli bo'lgan *D*- va *L*-stereokimyoviy qatorlarga bo'linadi. Agar Fisherning proeksion formulasida –OH, –NH₂, galogenlar kabi funksional guruhlar vertikal chiziqning o'ng tomonida vodород atomi esa chap tomonida joylashgan bo'lsa, bunday birikmalar *D*-stereokimyoviy qatorga, aksincha, joylashganda esa *L*-stereokimyoviy qatorga kiritiladi. Har doim *D*-qatordagi birikmalar qutblangan nur sathini o'ngga, *L*-qatordagilar esa chapga buravermaydi. Ularning o'ngga yoki chapga burish ishoralari tajribada, polyarimetrdan ko'rib keyin qo'yiladi.



Enantiomerlarning teng miqdordagi aralashmasi *ratsemat* deyiladi va u optik nooaktiv bo'ladi. Ratsemat “r” harfi bilan yoki (±) belgi bilan belgilanadi.

Ikkita xiral markazli stereoizomerlarni vino kislota misolida ko'rib chiqamiz.

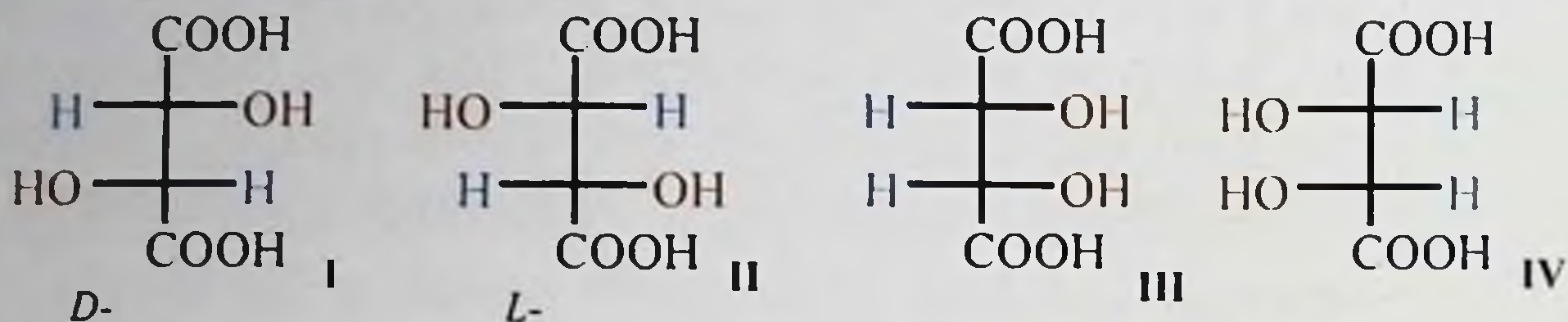


Vino kislota molekulasida ikkita asimmetrik uglerod atomi bor.

Organik birikma tarkibida bir necha xirallik markazlari bo'lsa, bu birikmaning stereoizomerlarini soni quyidagi Vant-Goff formulasi bo'yicha topiladi.

$N=2^n$ bu yerda N – stereoizomerlar soni, n – asimmetrik uglerod soni.

Vino kislotaning formula bo'yicha hisoblaganda 4ta stereoizomerlari bo'lishi kerak ($N=2^2=4$).

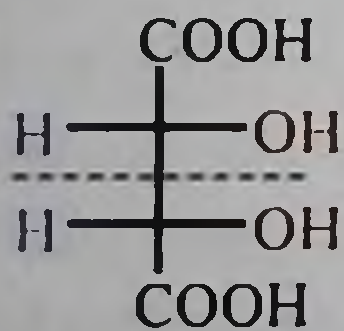


Vino kislotaning III va IV formulalari o'zaro farq qilmaydi, chunki IV formula qog'oz sathida 180° ga burilsa, IV formula III formulaga mos tushadi. Demak, III va IV formulalar bitta stereoizomerni ifodalaydi.

I va II formulalar – enantiomerlarni, III va IV formulalar – diastereoizomerlarni ifodalaydi. Bu stereoizomerlarda bitta xiral markazning konfiguratsiyasi bir xil, ikkinchi xiral markaz konfiguratsiyasi farq qiladi (qarama-qarshi bo'ladi).

Bir-birining ko'zdagi aksi bo'la olmaydigan, fizik, kimyoviy xossalari bilan farq qiladigan stereoizomerlarga diastereoizomerlar deyiladi.

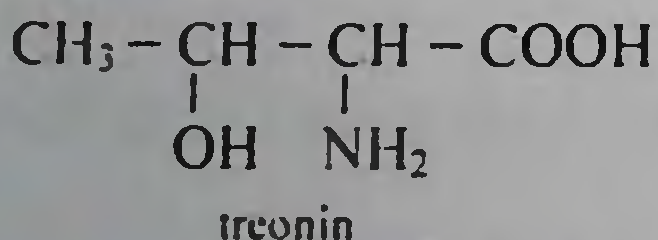
Assimmetrik uglerod mavjud bo'lib, lekin simmetriya elementlariga ega bo'lgan izomer *mezoforma* deyiladi.



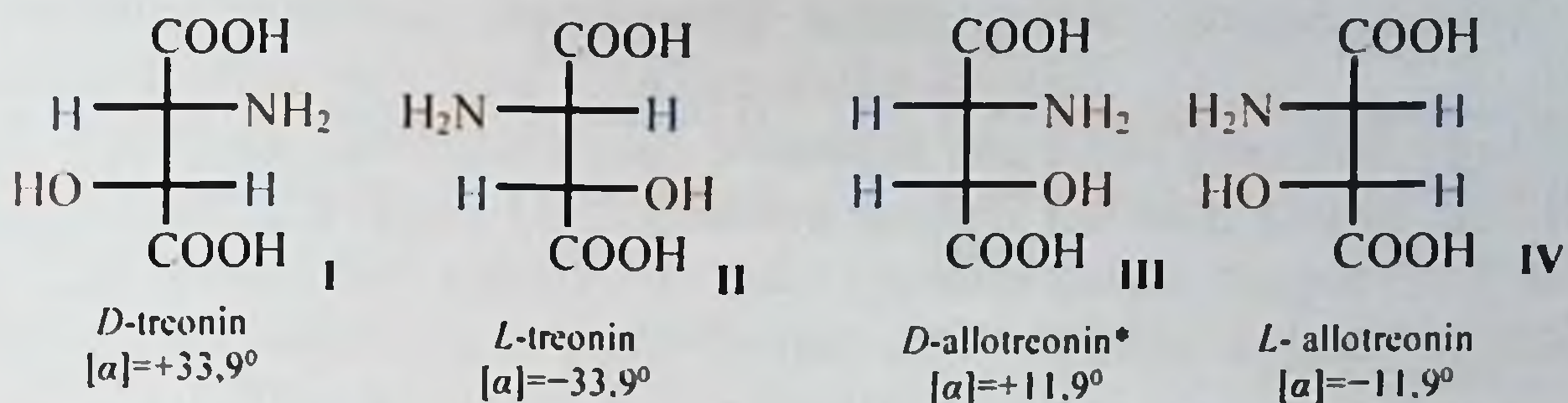
Mezoforma molekulasidan simmetriya tekisligi o'tkazilsa, molekula bir-birini ustiga tushadigan ikkita bir qismga bo'linadi – axiral bo'ladi, shuning uchun u optik aktiv bo'lmaydi.

Enantiomerlarning har biri mezoformaga nisbatan diastereoizomer hisoblanadi.

Shunday qilib, to'rtta vino kislotasi mavjud: o'ngga buruvchi tabiiy *D*-vino kislota, chapga buruvchi *L*-vino kislota, ularning teng miqdordagi aralashmasi (ratsemat) – uzum kislota va mezovino kislotalar.



Tarkibida ikkita xiral markaz tutgan aminokislota treonin (2-amino-3-oksibutan kislota) to'rtta stereoizomerga ega.



*allo – boshqa degan ma'noni anglatadi.

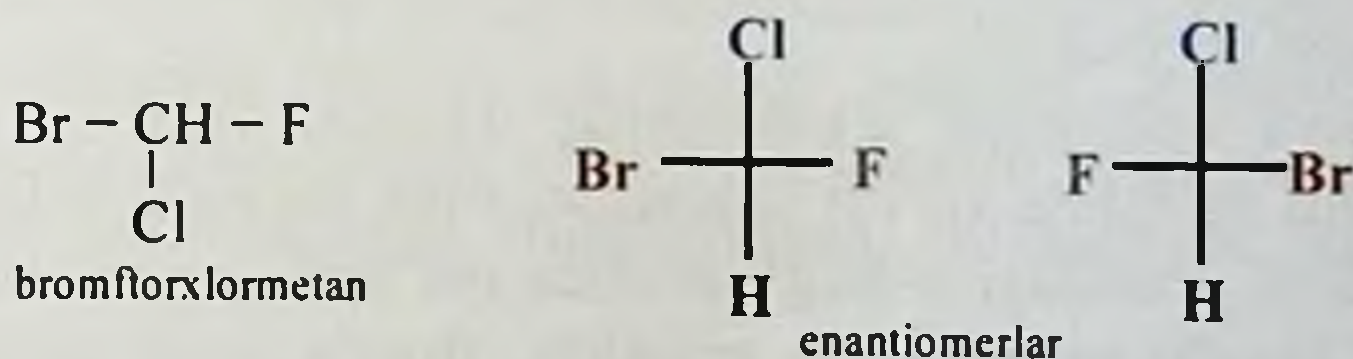
I,II; III,IV – enantiomerlar. I,III; I,IV; II,III; II,IV – diastereoizomerlar.

Treoninda ikkita ratsemat bo'ladi. Mezoformaga ega emas.

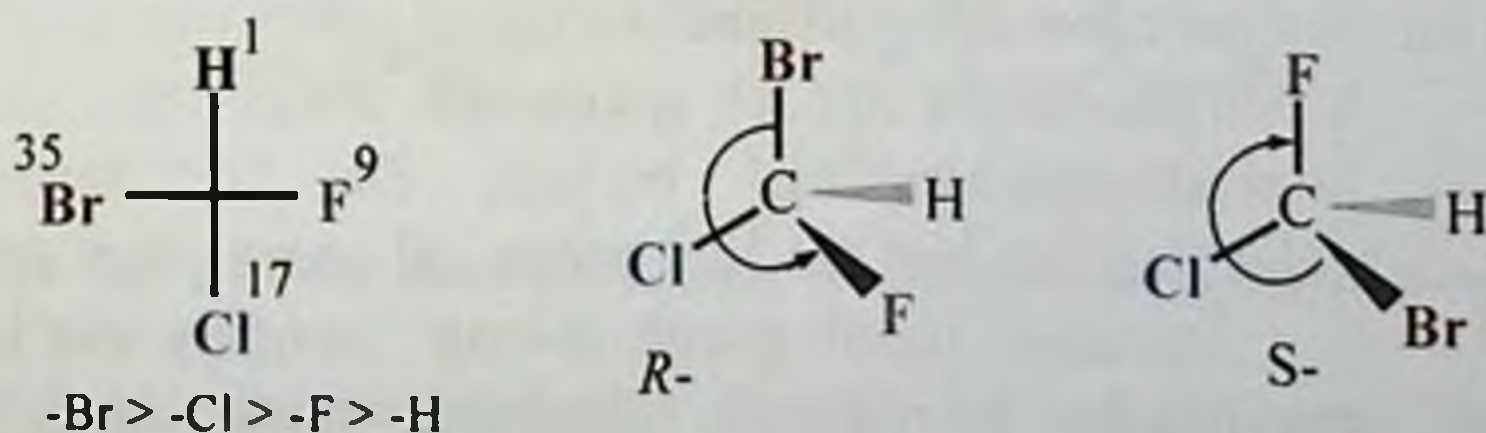
Optik izomerlarning absolyut konfiguratsiyasini *R,S*-sistema orqali aniqlash mumkin (*R,S*-nomenklatura).

Optik izomerlarning absolyut konfiguratsiyasini *R,S*-sistema bo'yicha aniqlashda xiral markaz bilan bog'langan atom yoki atom guruhlarning kattaligi hisobga olinadi. Atom yoki atom guruhlarning katta-kichikligi elementning tartib nomeri bilan aniqlanadi. Bunda moddaning molekulyar modeli fazoda shunday joylashtiriladiki, eng kichik o'rinbosar kuzatuvchidan eng uzoqda joylashtiriladi. Qolgan uchta o'rinbosarning kattaligi soat strelkasi bo'yicha kamaysa, *R*-konfiguratsiya (o'ng – *rectus*), agar soat strelkasiga teskari kamaysa – *S*-konfiguratsiya (chap – *sinister*) yoziladi.

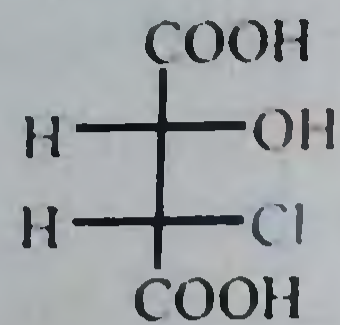
Masalan:



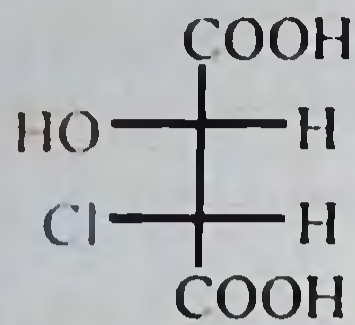
Ushbu moddani *D,L*-nomenklatura bo'yicha nomlab bo'lmaydi, bunda *R,S*-sistemasidan foydalaniladi.



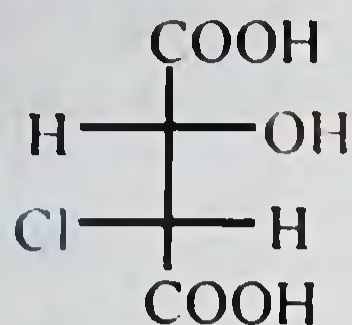
Assimetrik uglerod atomlari bilan bog'langan bir xil o'rinbosarlar bir tomonda joylashgan bo'lsa, u izomer *eritro*- va, aksincha, har xil tomonda joylashgan bo'lsa *treo*-izomerlar deyiladi.



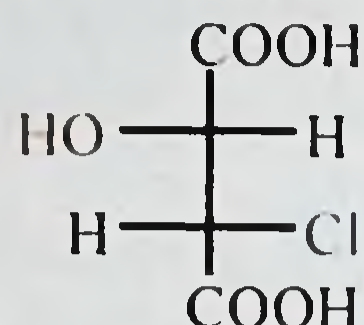
D-eritroxlorolma
kislota



L-eritroxlorolma
kislota



D-treoxlorolma
kislota



L-treoxlorolma
kislota

Konfiguratsion izomerlar – bular o'zining individual fizik konstantalarga ega bo'lgan alohida moddalar bo'lib, ular bir-biriga aylana olmaydi. Ularni bir-biriga aylantirish uchun kimyoviy reaksiya o'tkazish zarur. Konformatsion izomerlar, aksincha, bir-biriga o'tib turadigan fazoviy izomerlardir.

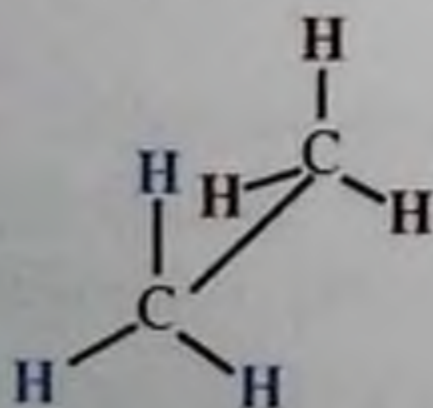
4.2.2. Konformatsion izomerlar

Ma'lum bir konfiguratsiyaga ega bo'lgan molekula ichida atomlarning yoki atom guruhlarning bir yoki necha σ -bog' atrofida aylanishidan hosil bo'ladigan fazoviy holatlarga konformatsiya deyiladi.

Konformatsiya sp^3 -gibridlangan uglerod atomlari tutgan to'yingan birikmalarga xos.

Oddiy σ -bog' atrofida atom yoki atom guruhlarning aylanishidan hosil bo'lgan fazoviy holatdagi stereoizomerlar *konformatsion izomerlar* deyiladi. Konformatsion izomerlar doimo bir-biriga aylanib turadi, ularni alohida ajratib olib bo'lmaydi.

Konformatsiya hodisasini alkanlarning ikkinchi vakili – etanning fazoviy izomerlari misolida ko'rib chiqamiz. Etan molekulasidagi ikkita metil guruhlar S–S orasidagi σ -bog' atrofida ma'lum burchakka burilib, har xil fazoviy holatlarni egallashi mumkin. Bunda hech qanday bog' uzilmaydi, bog' hosil qiluvchi sp^3 -gibrid orbitallarning qoplanish darajasi o'zgarmaydi. O'rinbosarlarning bir-biriga nisbatan joylashishi o'zgaradi. Burilish burchagi *torsion burchak* deb yuritiladi va uning qiymatiga bog'liq



etaning to'silgan
konformatsiya

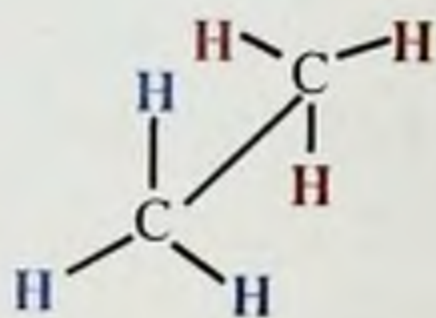
holda molekula har xil geometrik shakllarga, ya'ni konformatsiyaga ega bo'ladi. Bu konformatsiyalarning har biri ma'lum potensial energiyaga ega.

Etandagi metil guruh σ -bog' atrofida ma'lum burchakka burilganda ikkinchi metil guruhga nisbatan quyidagicha joylashishi mumkin. Birinchi metil guruhning vodorod atomlari ikkinchi metil

guruhning vodorod atomlarning ustiga tushib qolgan bo'ladi. Bu konformatsiya "to'silgan" konformatsiya deyiladi.

To'silgan konformatsiyada molekula eng katta potensial energiyaga ega bo'ladi. To'silgan konformatsiya beqaror bo'ladi, chunki bu vaqtda torsion kuchlanish vujudga keladi. Qarama-qarshi turgan bog'larning elektron bulutlarining o'zaro itarilishidan vujudga kelgan kuchlanish *torsion kuchlanish* yoki Pitser kuchlanishi deyiladi.

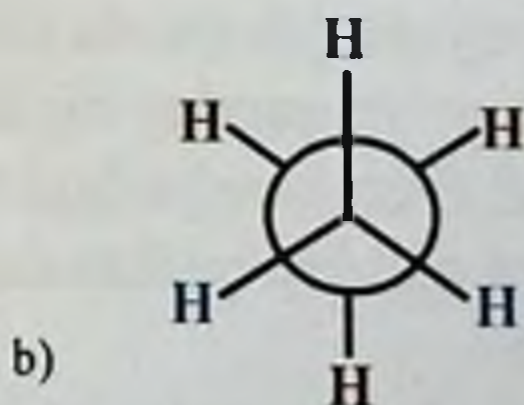
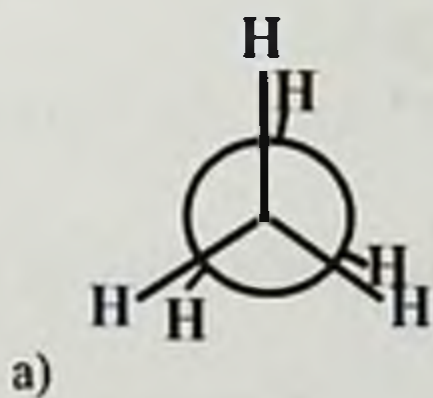
O'rinbosarlarning bir-biridan uzoqlashib borgan sayin, torsion kuchlanish kamayib boradi va tormozlangan konformatsiyaga o'tilganda uning qiymati minimal bo'ladi.



etanning tormozlangan konformatsiya

Ikkinchi etanning eng muhim konformatsiyasi – tormozlangan konformatsiyadir. Bunda metil guruhning vodorod atomlari ikkinchi metil guruh vodorod atomlarining ustiga tushmaydi, bir-biridan uzoqda bo'ladi. Etanning bu konformatsiyasida torsion kuchlanish ham, molekulaning ichki potensial energiyasi ham kam bo'ladi, ya'ni bu konformatsiya barqarorroq bo'ladi.

Konformatsion izomerlar Nyumening proeksion formulalri orqali ifodalanadi. Buning uchun konformatsiyani proeksion tekisligiga o'tkazilganda kuzatuvchi molekulani C–C bog'i bo'ylab qaraydi. Kuzatuvchiga yaqin turgan uglerod atom nuqta bilan, uzoqdagisi aylana bilan tasvirlanadi. Har bir uglerod atomining uchta valentligi chiziqchalar bilan ifodalanadi. Bunda yaqindagi uglerod atomining valentliklari tasvirleydigan chiziqchalar aylana markazidan tarqalsa, uzoqdagi uglerod atomining valentliklarini ifodalaydigan chiziqchalar aylanadan chiqib turadi.

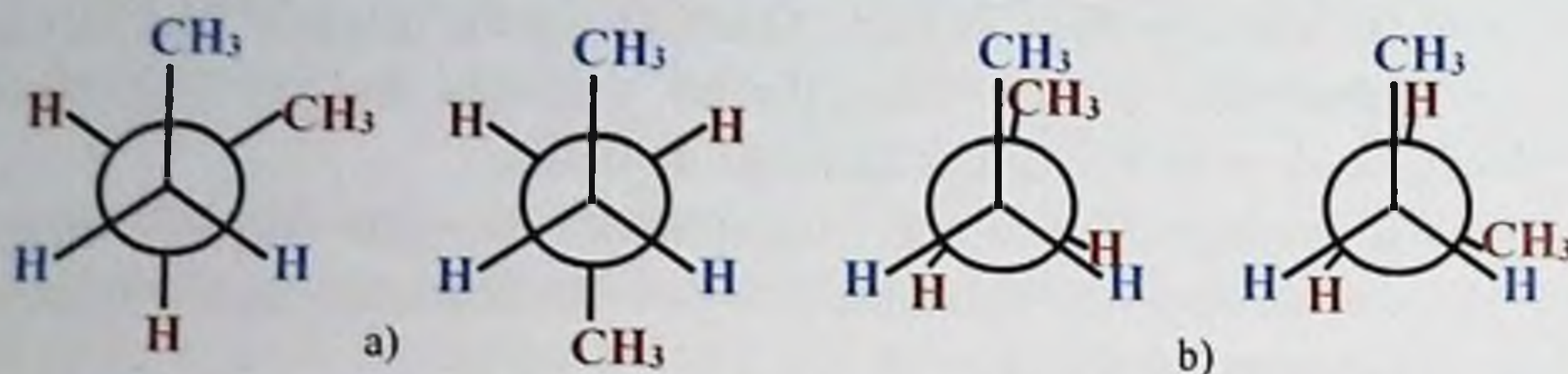


4.7.-rasm Etanning a) to'silgan va b) tormozlangan konformatsiyalari

Etan konformatsiyalar holida bo'ladigan eng oddiy birikmadir. Murakkabroq tuzilishga va katta hajmli o'rinbosarlarga ega bo'lgan birikmalarning konformatsion izomerlari ham ko'p bo'ladi, ularda yana

torsion kuchlanishidan tashqari Van-der-vaals kuchlanishi ham vujudga keladi.

Butan molekulasida C2-C3 atrofida atomlar aylaganda ikkita to'silgan va ikkita tormozlangan konformatsiyalar vujudga keladi.



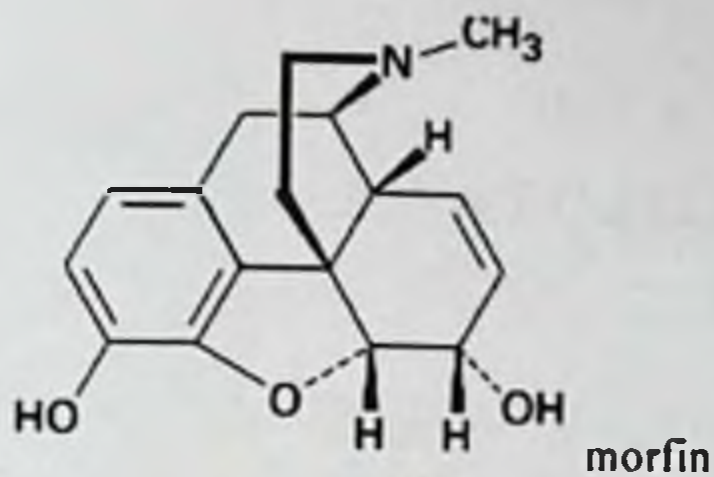
4.8.-rasm. Butanning a) tormozlangan (gosh- va anti-) va b) to'silgan konformatsiyalari

Katta o'rinbosarlar bir-biridan o'zoq joylashgan bo'lsa (torsion burchagi 180°), bu konformatsiya *anti*-tormozlangan, yaqin esa (torsion burchagi 60°) – *gosh*-tormozlangan konformatsiya deyiladi.

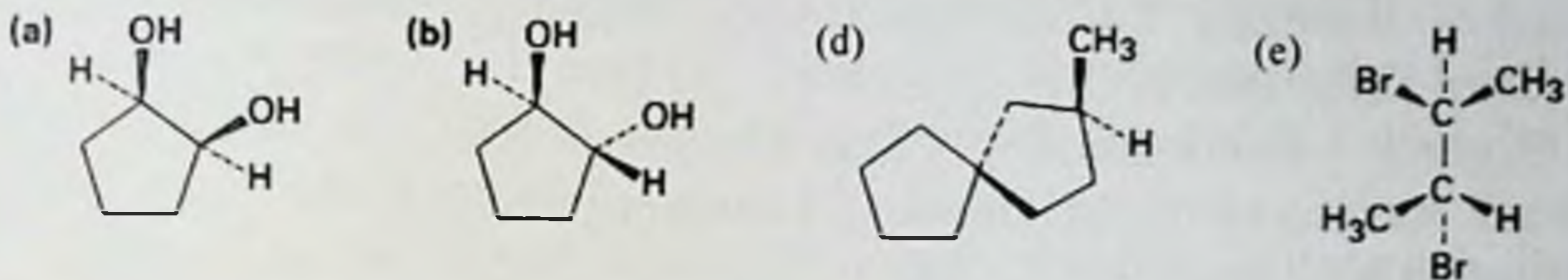


IV bob bo'yicha savollar va vazifalar

1. Izomeriya, izomerlar deb qanday moddalarga aytiladi?
2. Izomeriya turlarini ayting.
3. Organik birikmalarning qaysi sinf vakillariga zanjir, holat va funksional guruh bo'yicha izomeriya xos? Misollar keltiring.
4. Fazoviy izomeriya deb qanday izomeriya hodisasiga aytiladi? Uning turlari.
5. Konformatsion izomerlar konfiguratsion izomerlardan qanday farqlanadi?
6. Nyumen proeksiyalari deganda nimani tushunasiz?
7. Geometrik izomeriya qanday birikmalarga xos? Misollar keltiring.
8. *Sis*-, *trans*- va *E,Z*-izomeriyadagi farqlanishi.
9. Optik izomeriya qanday birikmalarga xos? Misollar keltiring.
10. Xiralik nima?
11. Morfin molekulasi qancha xiral markazga ega? Bunda qancha stereoizomerlar bo'lishi mumkin?

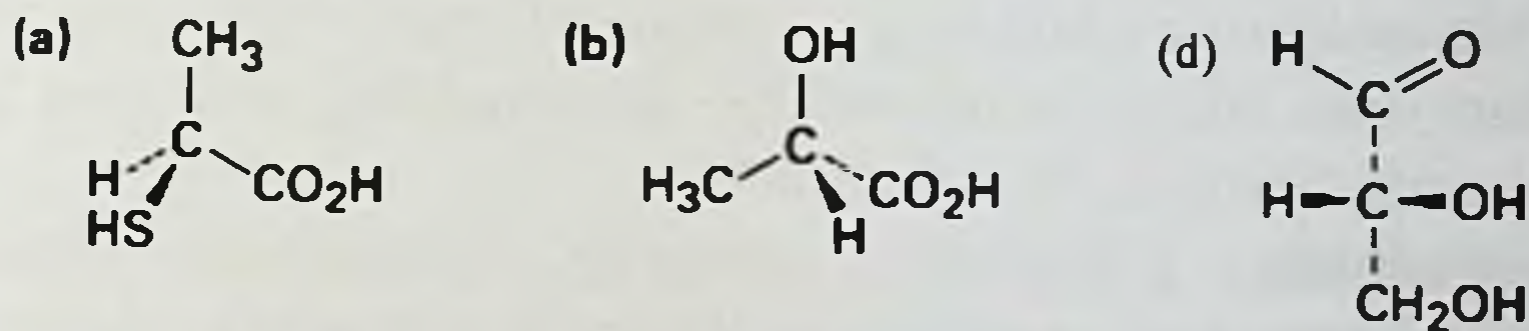


12. "Enantiomer", "diastereoizomer", "ratsemat" larga ta'rif bering.
 13. Quyidagi qaysi molekulalar mezo birikmalarga kiradi?

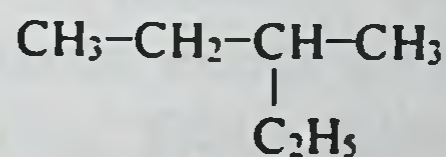
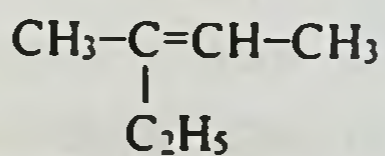
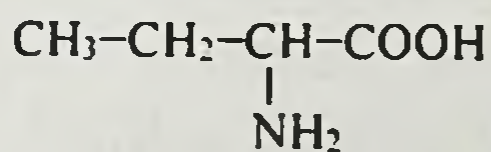


14. *R*-2-xlorbutanning tetraedrik tuzilishini chizing va uni Fisher proeksiyasida ko'rsating.

15. Quyidagi har bir molekuladagi xiral markaz uchun *R*- yoki *S*- konfiguratsiyani belgilang:



16. Quyidagi birikmalarning fazoviy izomeriyasini turini ko'rsating, fazoviy izomerlarni yozing.



V bob

ORGANIK BIRIKMALARNING KISLOTA VA ASOSLI XOSSALARI



Johannes Nikolaus
BRØNSTED
(1879-1947)

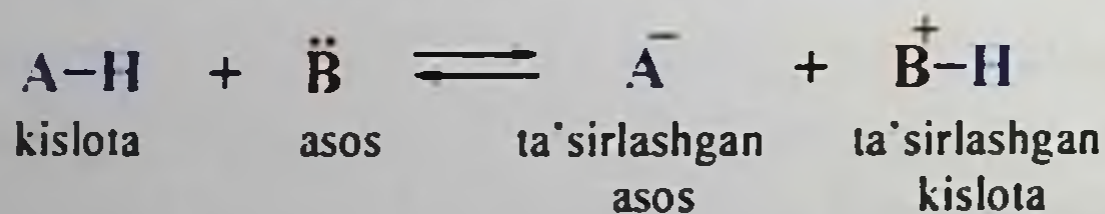
Bu mavzuni yoritishdan maqsad tirik organizmlarda boradigan ko'pgina kimyoviy reaksiyalarni belgilab beruvchi organik birikmalarning xossasi – ularning kislota va asosligi haqidagi bilimlarni shakllantirishdir.

Organik birikmalarning fizik-kimyoviy va biologik xususiyatlari birikmaning kislota va asos xossalariga bog'liqdir.

Moddalarning kislota va asos xossalarini bilish muhim ahamiyatga ega. Organik birikmaning kislota yoki asos xossasiga ega ekanligini bilish u bilan olib boriladigan reaksiyalar, ularning turlari, reaksiya yo'nalishi va olib boriladigan reaksiya sharoitini oldindan aniqlash imkonini beradi. Organik birikmalarning kislota va asos xossalarini belgilashda zamonaviy organik kimyoda ikkita nazariyadan – Brønstedning proton va Lyuisning elektron nazariyalaridan foydalaniladi.

Brønstedning protolitik (proton) nazariyasi. Brønstedning nazariyasiga ko'ra, proton beradigan har qanday modda – kislota, elektron juft hisobiga proton qabul qiluvchi – akseptor bu asosdir. Demak, protonodonor – kislota, proton qiluvchi akseptor bu asosdir.

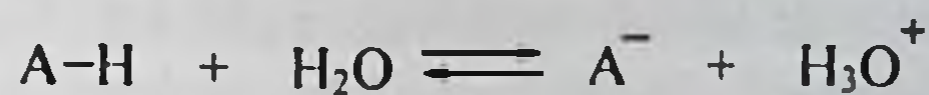
Kislota va asosli moddaning nisbiy xossasi bo'lib, uning kislotaligi asos ishtirokida, asosligi esa kislota ishtirokida yuzaga chiqadi, ya'ni proton kislotadan asosga o'tadi.



A-H kislota proton berib, A^- - asosga, B – asos protonni qabul qilib, ta'sirlashgan kislota B^+H ga aylanadi.

Ko'pgina organik birikmalar bir vaqtda ham kislota, ham asos xossalarini namoyon etadi. Bunday birikmalar *amfoter birikmalar* deyiladi.

Kislotalilik mikdori (kuchi) kislotalik konstantasi (K_a) bilan belgilanadi. Bu kislotalik konstantasi quyidagi reaksiyaning muvozanat konstantasi bilan ifodalanadi.

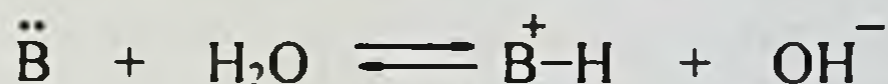


$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[A-H]}$$

Kislotalik konstantasining qiymati qancha katta bo'lsa, kislota shunchalik kuchli bo'ladi, lekin K_a ning qiymati kichik sonlar bilan ifodalangani uchun amalda qo'llash noqulay. Shuning uchun kislotalik konstantasining manfiy o'nli logarifmi $-lgK_a = pK_a$ qo'llaniladi.

Masalan, sirka kislotaning kislotalik konstantasi $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$, $pK_a = 4,75$ ga teng. Demak, pK_a ning qiymati qanchalik kichik bo'lsa, kislota shunchalik kuchli bo'ladi.

Asoslilikni miqdoran aniqlash uchun xuddi kislotalardek asosli konstantasi K_B dan (ingliz tilida *base* – asos) foydalaniladi. Asosning asosli konstantasi quyidagi asosning suv bilan o'zaro reaksiyasi bo'yicha topiladi.



$$K_B = \frac{[B^+H] \cdot [OH^-]}{[\ddot{B}]}$$

K_B ning qiymati qanchalik katta bo'lsa, asos shunchalik kuchli bo'ladi. Amalda asosli konstantasining manfiy o'nli logarifmi $pK_B = -lgK_B$ ishlatiladi. pK_B ning qiymati qanchalik katta bo'lsa, asos shuncha kuchli bo'ladi.

5.1. ORGANIK KISLOTALARNING TURLARI

Proton bilan bog'langan element atomi – *kislotali markaz* deb yuritiladi.

Brensted nazariyasiga ko'ra, kislotalar kislota markazining tabiatiga ko'ra to'rtta turga bo'linadi:

1)–*OH-kislotalar* – bularda kislotali markaz kislorod atomi bo'ladi. Bu tur kislotalarga karbon kislotalar ($R-COOH$); spirtlar ($R-OH$); fenollar ($Ar-OH$); suv va boshqalar kiradi.

2)–*SH-kislotalar* – kislotali markaz oltingugurt. Ularga tiollar ($R-SH$); tiofenollar ($Ar-SH$) kiradi.

3)–*NH-kislotalar* – kislotali markaz azot atomi. Bu NH kislotalarga aminlar ($R-NH_2$; R_2NH), kislota amidlari ($As-NH_2$); imidlari ($As=NH$) misol bo'ladi.

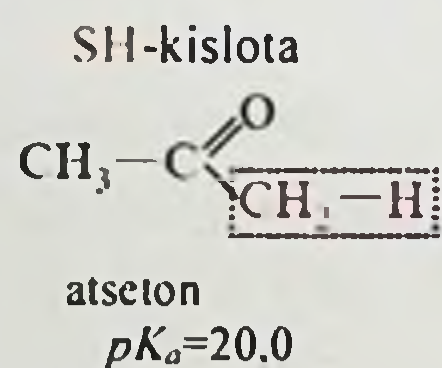
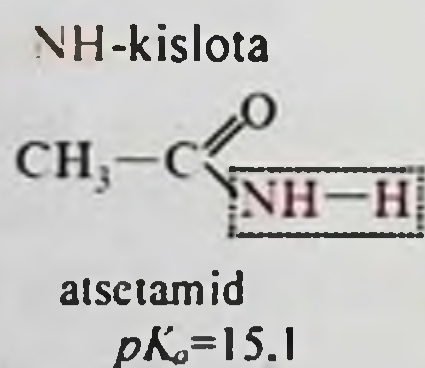
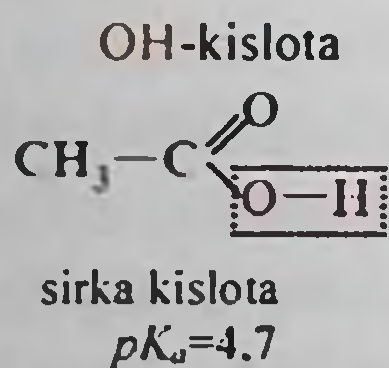
4)–*CH-kislotalar* – kislotali markaz uglerod. Bu tur kislotalarga tarkibida kuchli qutblangan C–H bog‘ini tutgan uglevodorodlar va ularning hosilalari kiradi (masalan: HC≡CH).

Kislotalarning kuchi ulardan proton ajralib ketgandan keyin hosil bo‘lgan anionning turg‘unligi bilan belgilanadi. Anion qanchalik turg‘un bo‘lsa, kislota shunchalik kuchli bo‘ladi. Anionning turg‘unligi undagi manfiy zaryadning delokallanish darajasi bilan aniqlanadi. Delokallanish darajasi bir necha omillarga:

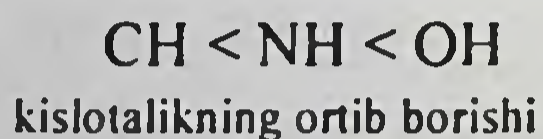
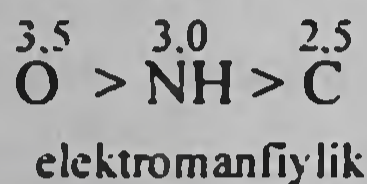
- kislotali markazdagi element atomining tabiatiga,
- kislotali markaz bilan birikkan radikal xarakteriga,
- erituvchining ta‘siriga bog‘liq.

Bir xil radikal saqlagan *Brensted* kislotalari anionlarining turg‘unligiga, ya‘ni kislotaligiga kislotali markazdagi atomning elektromanfiyligi va qutblanuvchanligi ham ta‘sir qiladi.

Davriy sistemaning bitta davrida joylashgan kislotali markazi – kislород bo‘lgan – OH-; azot bo‘lgan – NH- va SH-kislotalarning kislotaligini taqqoslasak, bo‘lar ichida OH-kislotalar kuchli bo‘ladi. Chunki kislород atomining elektromanfiyligi azotnikidan yuqori. Masalan:



Bu birikmalarda OH-kislota NH-kislotadan, NH-kislota esa CH-kislotadan kuchlidir.

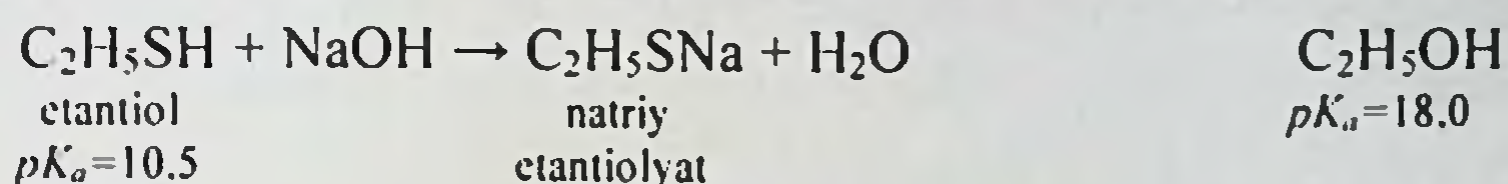


Kislotali markazdagi elementlarning qutblanuvchanligi ham kislotalarning kuchiga ta‘sir etadi. Davriy sistemada elementlarning guruhda elektromanfiyligi yuqoridan pastga qarab kamayib boradi, lekin xajmi (atom radiusi) ortib boradi. Demak, qutblanuvchanligi ham ortadi.

Atomning qutblanuvchanligi – elektr maydoni ta‘sirida atom tashki elektron bulutining siljishidir.

Atomda elektronlar qanchalik ko‘p bo‘lsa, ular yadrodan qanchalik uzoq joylashgan bo‘lsa, bu atomning qutblanuvchanligi shuncha katta bo‘ladi.

Masalan, radikallari bir xil bo'lgan (etil) ammo kislotali markazi har xil etanol C_2H_5OH va etantiol C_2H_5SH larning kislotaligini taqqoslasak, etantiolning kislotaligi kuchli. Savol tug'iladi – nima uchun etantiolning kislotaligi etanolnikidan kuchli? Axir kislorodning elektromanfiyligi (3,5), oltingugurtnikidan (2,5) katta-ku. Sababi – oltingugurtning qutblanuvchanligi (3-davr) kislorodnikidan (2-davr) yuqori. Shuning uchun etilmerkapted ion – $C_2H_5S^-$ etoksi – $C_2H_5O^-$ anioniga nisbatan turg'un bo'ladi. Etantiol ishqorlar bilan reaksiyaga kirishadi.



Etanolga esa ishqorlar ta'sir etmaydi: $C_2H_5OH + NaOH \neq$

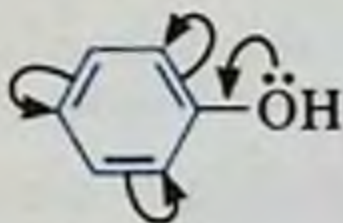
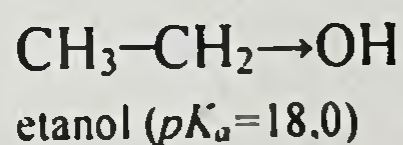
Bir xil radikal tutgan, lekin kislotali markazi har xil bo'lgan organik kislotalarning kislotali xossalarini ortib borishini quyidagicha ifodalash mumkin:

CH -kislotalar < NH -kislotalar < OH -kislotalar < SH -kislotalar

Organik birikmalarning kislotali xossasiga kislotali markaz bilan birikkan radikallar va ulardagi o'rinbosarlar ham ta'sir qiladi. Masalan, etanol C_2H_5OH ($pK_a=18,0$), fenol C_6H_5OH ($pK_a=9,9$), bu ikki birikma OH -kislotalar – kislotali markaz - kislorod, lekin etanolda kislotali markazi alifatik radikal – etil, fenolda esa aromatik radikal – fenol bilan bog'langan.

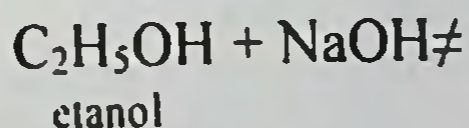
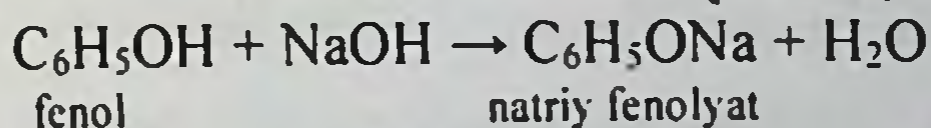
Alkil radikallar (etil) o'zining musbat induktiv (+I) tufayli kislotali markazda elektron zichligini oshiradi, anionning barqarorligini kamaytiradi, demak, kislotaligini ham pasaytiradi. Aromatik radikal(fenil)ning ta'sirida esa aniondagi manfiy zaryad benzol halqasi bo'yicha delokallanishi natijasida anionning barqarorligi oshadi.

Demak, fenoksid anion etoksid ioniga nisbatan turg'unroq, shuning uchun fenol etil spirtiga nisbatan kuchliroq kislotali xossaga ega:



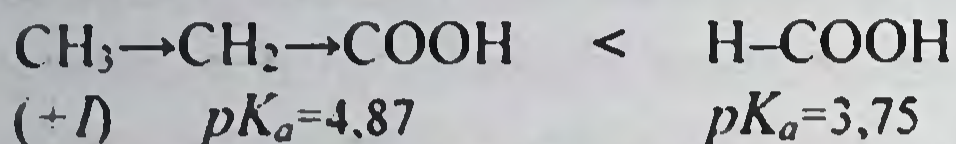
fenol ($pK_a=9,9$)

Shuning uchun:



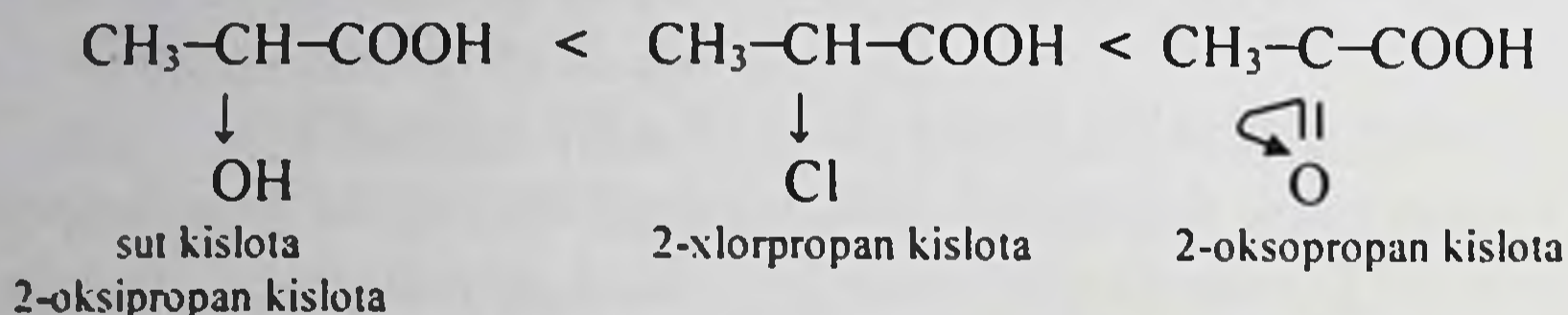
Radikallardagi o'rinbosarlar ham organik birikmaning kislotali xossasiga ta'sir etadi.

Alifatik radikallardagi elektronodonor oʻrinbosarlar (alkillar) oʻzining musbat induktiv (+I) effekti orqali kislotali markazdagi elektron zichlikni oshiradi, demak anionning barqarorligini kamaytiradi. Kislotali xossasi ham kam buladi.

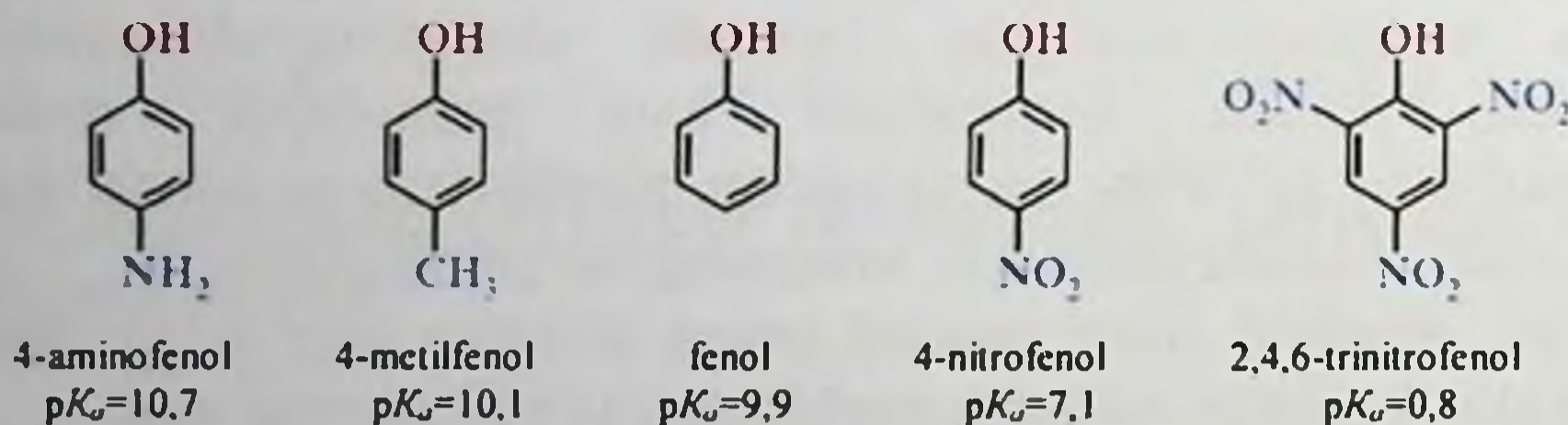


Chumoli kislota barcha bir asosli toʻyingan kislotalardan kislotaligi kuchli kislotaadir.

Elektronoakseptor oʻrinbosarga ega boʻlgan kislotalarda oʻrinbosarning manfiy induktiv effekti (-I) tufayli kislotalik oshadi.



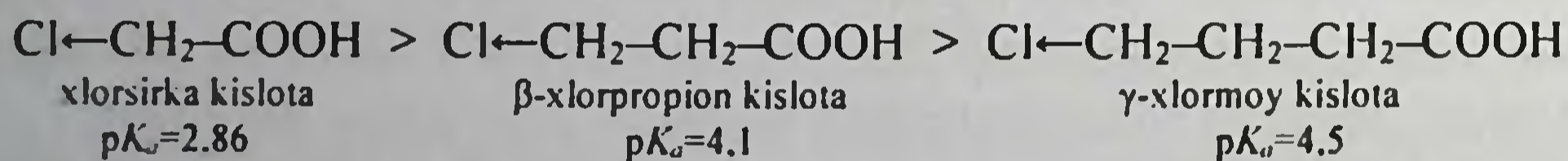
Aromatik radikallardagi elektronodonor oʻrinbosarlar oʻzining effektlari (+I; +M) orqali, yaʼni benzol xalqasida elektronlar zichligini oshirib, kislotalikni kamaytiradi. Elektronoakseptor oʻrinbosarlar benzol xalqasidagi elektronlarni oʻz tomon tortib, demak kislotali markazdagi elektron zichlikni kamaytiradi (-I; -M) natijada kislotali markazda proton oson ajraladi va anionning turgʻunligi oshadi. Kislotaliligi ham yuqori boʻladi.



Fenollarning kislotaligi ortadi



Alifatik kislota radikalidagi oʻrinbosar qanchalik kislota markaziga yaqin boʻlsa, bu moddaning kislotaligi ham yuqori boʻladi.



Organik birikmaning kislotali xossasiga kislotali markazdagi atomning tabiati va radikalning tuzilishidan tashqari, *erituvchi* ham *taʼsir etadi*.

Erituvchining ta'siri erituvchini dielektrik sig'imi va solvatlash xususiyati bilan belgilanadi. Erituvchining dielektrik sig'imi qanchalik yuqori bo'lsa, hosil bo'lgan anion shunchalik barqaror bo'ladi, demak kislotalik yuqori bo'ladi. Eng samarali erituvchi suv, chunki uning dielektrik sig'imi yuqori ($\epsilon=80$, 20°C) va erigan zarrachalarni solvatlanish xususiyatiga ega.

5.2. ORGANIK ASOSLARNING TURLARI

Brensted nazariyasiga ko'ra, o'zidagi bo'linmagan elektron juft yoki π - orbital hisobiga proton biriktirib oladigan har qanday birikma "asos" deb ataladi.

O'ziga proton biriktirib oladigan, bo'linmagan elektron juftga ega bo'lgan atom yoki π -bog' elektronlari – asosli markaz deb yuritiladi.

Organik asoslar asosli markazning tabiatiga ko'ra, ikki turga bo'linadi: n -asoslar va π -asoslar.

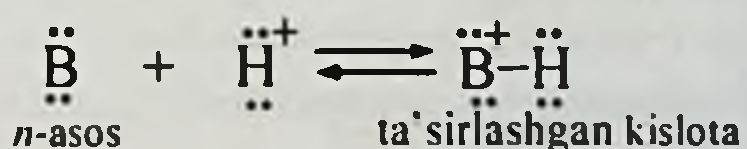
n -Asoslarda bo'linmagan elektron juftga ega bo'lgan atom – asos markazi bo'ladi. Asos markazining tabiatiga ko'ra n -asoslar 3 xil bo'ladi:

➤ **Ammoniy asoslari** – bu asoslarda asos markazi azot atomi bo'ladi. Bu ammoniy asoslariga aminlar (R-NH_2 , R_2NH); azometinlar (R-CH=N-R); nitrillar ($\text{R-C}\equiv\text{N}$); azot saqlagan geterohalqali birikmalar kiradi.

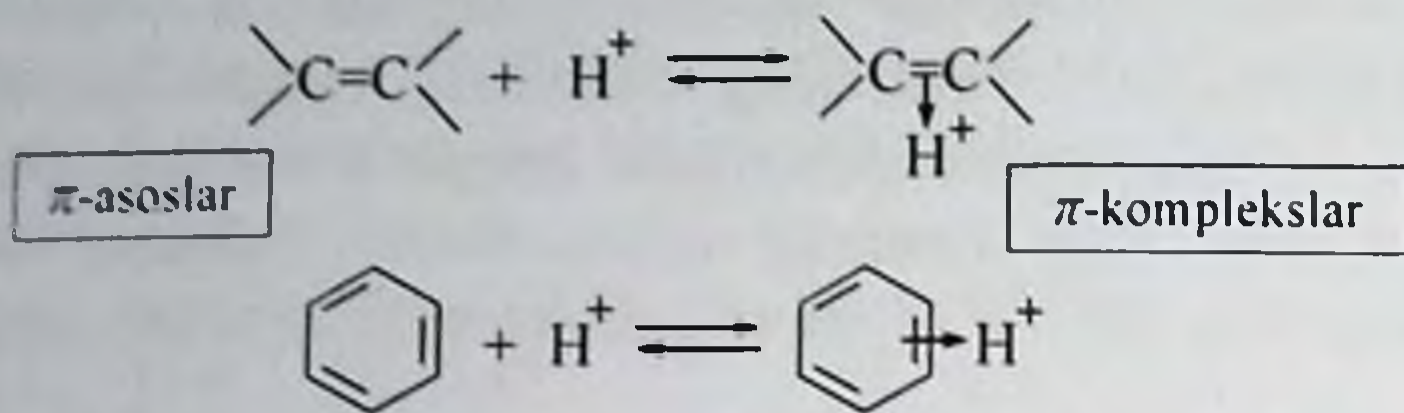
➤ **Oksoniy asoslari** – bu tur asoslarda asos markazi kislorod atomi bo'lib, u o'zining bo'linmagan elektron juftiga proton biriktirib oladi. Oksoniy asoslarga spirtlar (R-OH); oddiy efirlar (R-O-R); murakkab efirlar (ROAc); kislota amidlari (RCONH_2) misol bo'ladi.

➤ **Sulfony asoslari** – asos markazi oltingugurt. Bu asoslarga tiospirtlar (R-SH); tioefirlar (R-S-R) kiradi.

Brenstedning asoslari protonni biriktirib, ta'sirlashgan kislota va kation hosil qiladi..



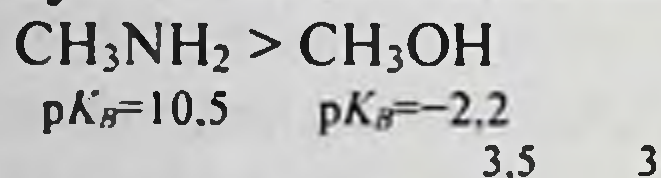
π -asoslarda asos markazi π -bog'ining elektronlari bo'lib, ular protonni biriktirib, π -komplekslar hosil qiladi. π -asoslar n -asoslarga nisbatan kuchsiz asoslar bo'lib, hosil bo'lgan komplekslar reaksiya jarayonida vujudga keladi. π -asoslarga alkenlar, alkadienlar, aromatik uglevodorodlar kiradi.



Asoslarning asosli kuchi quyidagi omillarga:

- asos markazining tabiatiga;
- asos markaz bilan birikkan o‘rinbosarning xarakteriga;
- erituvchining tabiatiga bog‘liq bo‘ladi.

Asoslarning asoslik xossasi kuchli yoki kuchsiz bo‘lishi asos markazidagi elementning tabiatiga, ya‘ni uning elektromanfiyligiga, qutblanuvchanligiga bog‘liq. Asos markazlari davriy sistemaning bitta davrida joylashgan elementlardan iborat bo‘lgan asoslarda elementning elektromanfiyligi qancha katta bo‘lsa, asoslik xossa shuncha kuchsiz namoyon bo‘ladi, chunki elektromanfiy elementning elektron jufti elementga kuchliroq tortilib turadi. Shuning uchun ammoniy asoslarning asosli xossasi oksoniy asoslarinikidan kuchli bo‘ladi.



Elementlarning elektromanfiyligi: O > NH

Asosli markazi davriy sistemaning bitta guruhidagi elementlardan tashkil topgan asoslarda elementning qutblanuvchanligi ortgan sari, asosligi kamayadi. Shuning uchun sulfoniy asoslari oksoniy asoslarga nisbatan kuchsiz.

Asoslarning ichida eng kuchsiz asoslikni namoyon etadigan bu π -asoslardir.

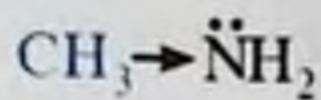
Organik asoslarning asosli markaz tabiatiga ko‘ra asoslik xossalarini ortib borishi quyidagicha ifodalanadi:



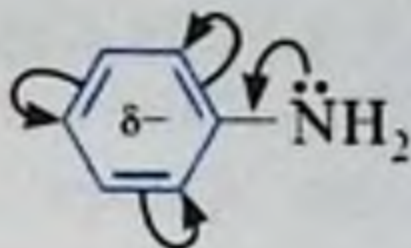

 asoslik xossasi ortadi

Organik asoslarning asosli xossasiga yana asos markazi bilan bevosita bog‘langan radikallarning xarakteri va ulardagi o‘rinbosarlar ham ta‘sir etadi.

Masalan, asosli markazlari bir xil, lekin radikallari har xil bo‘lgan metilamin CH_3NH_2 va anilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ larning asosli xossalarini solishtirsak, metilaminning asosli xossasi anilinnikidan kuchliroq bo‘ladi.



metilamin
 $pK_{BH^+} = 10.62$

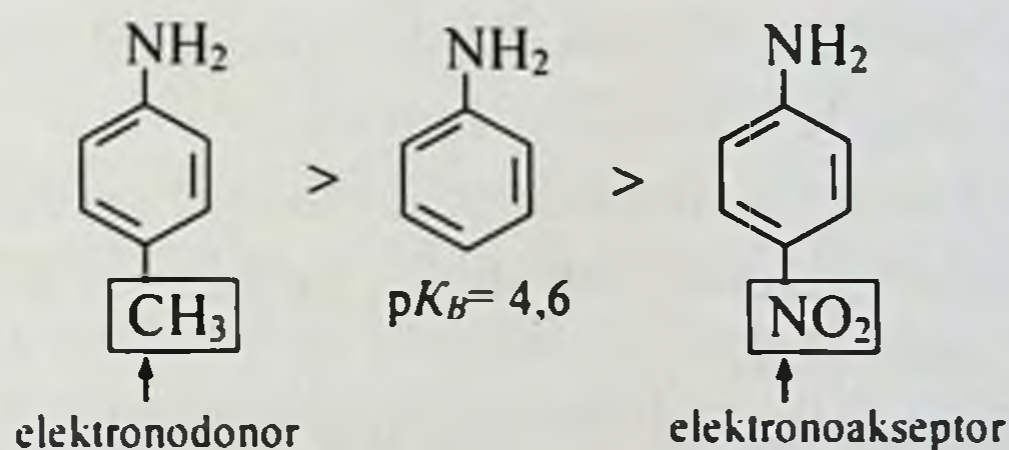


anilin
 $pK_{BH^+} = 4.58$

Metil guruhining elektron buluti azot atomi tomonga siljigan metil guruhning (+I) effekti tufayli elektron zichlik ortadi, natijada protonni ko'proq birikishi kuzatiladi. Lekin anilindagi azotning umumlashmagan elektron jufti benzol halqasi bilan ta'sirlashadi (p,π -ta'sirlashuv). Elektron juft benzol halqasi tomon siljigan, natijada azot atomida zichlik kamayadi, demak, asoslik kuchsiz bo'ladi. Agar aromatik radikalda elektronodonor o'rinbosarlar bo'lsa, ular moddaning asosli xossasini oshiradi, elektronoakseptor o'rinbosarlar esa asoslik xossasini kamaytiradi.

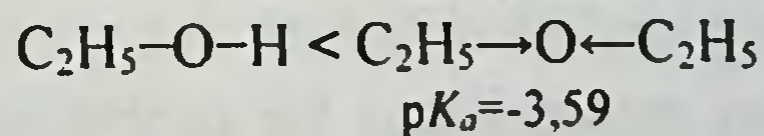
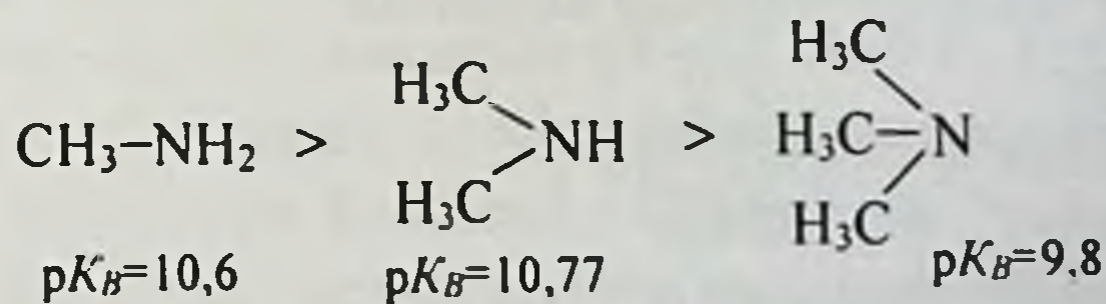


Gilbert Nyuton
 LYUIS
 (1875-1946)



Alifatik radikal tutgan organik asoslarda esa radikallar soni ortgan ularning (+I) effekti tufayli asoslik xossa ham ortadi.

Masalan:



5.3. LYUIS KISLOTA VA ASOSLARI

Amerikalik olim Gilbert Nyuton Lyuis 1923-yilda kislota va asoslarning elektron nazariyasini taklif etdi. Lyuisning bu nazariyasiga ko'ra:

➤ *Kovalent bog' hosil qilish uchun o'zining elektron juftini beradigan har qanday zarracha (atom, molekula yoki anion) "asos" deb ataladi.*

➤ *Kovalent bog' hosil qilish uchun elektron juftni qabul qiladigan har qanday zarracha (atom, molekula yoki kation) "kislota" deyiladi.*

Lyuis nazariyasi bo'yicha birikmalarning kislota va asosligi ularning kovalent bog' hosil qilish uchun elektron juftini berish yoki qabul qilish qobiliyati bilan aniqlanadi.

Bu nazariyaga ko'ra, asos – bu donor, vakant orbitalga ega bo'lgan, shuning uchun elektron juftni qabul qiladigan akseptor – kislotaadir.

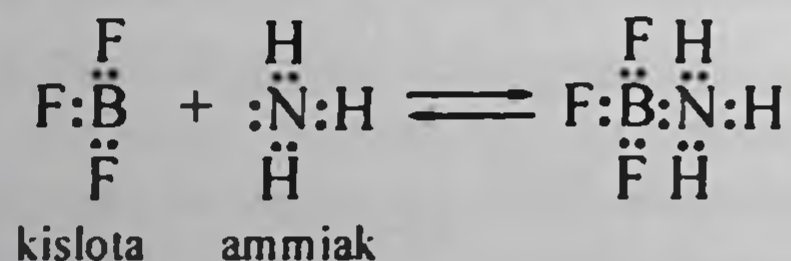
Brensted nazariyasi kislota, asoslarni protonni berish yoki qabul qilish bilan bog'lasa, Lyuis nazariyasi esa bu jarayonni umumiy holda ifodalaydi. U organik birikmalarning keng qurshovini qamrab oladi.

Brensted nazariyasiga ko'ra, kislota – proton donori bo'lsa, Lyuis nazariyasi bo'yicha esa elektron juftni qabul qiladigan vakant (bo'sh) orbitalga ega har qanday modda kislota bo'la oladi.

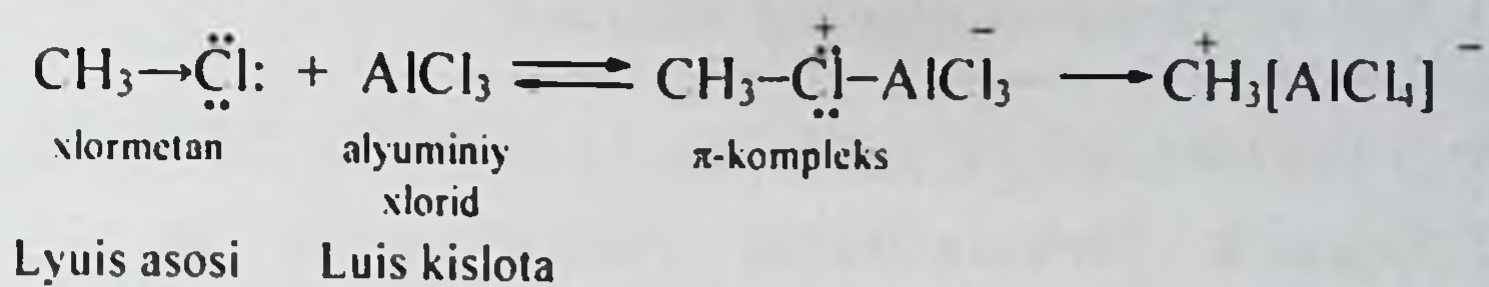
Lyuis kislotalariga davriy sistemadagi ikkinchi va uchinchi guruh elementlarining galogenidlari, metall kationlari, proton kiradi: BF_3 , AlCl_3 , SbCl_3 , ZnCl_2 , HgCl_2 va boshqalar.

Lyuis asoslariga aminlar (R-NH_2), spirtlar (R-OH), oddiy efirlar (R-O-R), tiollar (R-SH), tioefirlar (R-S-R) va π -bog' yoki o'zaro ta'sirlashgan π -bog'lar sistemasini saqlagan birikmalar misol bo'ladi.

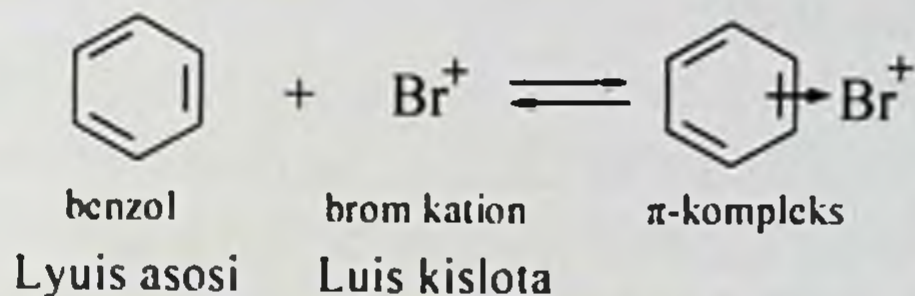
Lyuis bo'yicha kislota-asos jarayoni bu kovalent bog'ning elektron jufti va bo'sh orbital hisobiga vujudga kelishidir.



Bu reaksiyada BF_3 da borning tashqi qavatida faqat oltita elektron mavjud. U oktet hosil qilish uchun ammiakdagi bir juft elektronni qabul qiladi. Natijada yangi kovalent bog' – donor-akseptor bog' hosil bo'ladi. Shunga ko'ra, BF_3 – kislota, ammiak asosdir.



Tarkibida π-bog' tutgan Lyuis asosi Lyuis kislotasi bilan π-kompleks hosil qiladi.



Kislota-asos reaksiyasining oson borishi reaksiyada ishtirok etayotgan kislota va asoslarning kuchiga bog'liq, ya'ni ularning "qattiq" yoki "yumshoq" ligiga bog'liq. Lyuis nazariyasining amalda rivojlanishi *qattiq* va *yumshoq* kislota hamda asoslar – prinsipining vujudga kelishiga olib keldi.

Qattiq va yumshoq kislota ham asoslar prinsipiga ko'ra, Lyuis kislotalari va asoslari qattiq va yumshoq kislota, asoslarga bo'linadi.

Qattiq kislotalarga – katta musbat zaryadga ega bo'lgan yuqori elektromanfiylik, hajmi kichik, qutblanuvchanligi kam bo'lgan atom-akseptorlar kiradi. Masalan: H^+ ; Na^+ ; K^+ ; Mg^{2+} ; Ca^{2+} ; Fe^{3+} , AlCl_3 .

Yumshoq kislotalar – musbat zaryadi kam bo'lgan, elektromanfiyligi kichik, qutblanuvchanligi yuqori bo'lgan, katta o'lchamli akseptor atom tutgan Lyuis kislotalaridir. Masalan: Cu^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , I_2 , Br_2 .

Qattiq asoslar – yuqori elektromanfiylik, qutblanuvchanligi kichik bo'lgan – donor – Lyuis asoslari (H_2O , OH^- , F^- , Cl^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , ROH).

Yumshoq asoslar – elektromanfiyligi kam, qutblanuvchanligi yuqori bo'lgan – donor – Lyuis asoslaridir (R-SH , R-S-R , I^- , CN^-).

Qattiq kislotalar qattiq asoslar bilan, yumshoq kislotalar yumshoq asoslar bilan reaksiyaga kirishadi. "Qattiq" va "yumshoq" kislota, asos tushunchalari kuchli va kuchsiz kislota, asos tushunchasi bilan bir xil emas.

Bu kislota va asoslarning ikkita bir-biriga bog'liq bo'lmagan xarakteristikasidir.



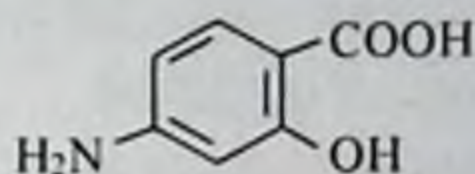
1. Organik birikmalarning fizik-kimyoviy va biologik xususiyatlari nimaga bog'liq?
2. Organik birikmalarning kislota va asos xossalarini belgilashda qanday nazariyadan foydalaniladi?
3. Organik moddalarning kislota-asos xossalari haqida nimani bilasiz?
4. Brenstedning nazariyasiga ko'ra kislota va asoslarga ta'rif bering.
5. Kislotalik va asosli konstantalar nimani belgilaydi?
6. Organik kislotalarning turlarini ayting. Ulardan qaysi biri kuchli kislota deb hisoblanadi?
7. Quyidagi moddalardan qaysi biri eng kuchli kislotali xossaga ega?
a) sirka kislota, b) xlorsirka kislota, d) dixlorsirka kislota, e) trixlorsirka kislota. Sababini tushuntiring.
8. Organik asoslarning turlarini ayting. Ulardan qaysi biri kuchli asos deb hisoblanadi?
9. Quyidagi moddalardan qaysi biri eng kuchli asosli xossaga ega? a) fenilamin, b) metilfenilamin, d) dimetilfenilamin, e) difenilamin, f) trifenilamin. Sababini tushuntiring.
10. Lyuisning nazariyasiga ko'ra kislota va asoslarga ta'rif bering.
11. *p*-Aminosalitsil kislota molekulasi tarkibidagi kislotali markazlarni ko'rsating.

VI bob

ORGANIK BIRIKMALARNING TUZILISHINI O'RGANISH

Organik moddalarni o'rganish quyidagi bosqichlarda izchillik bilan amalga oshiriladi:

- organik moddani ajratib olish va tozalash;
- moddaning tarkibidagi elementlarni aniqlash;
- elementlarning nisbiy miqdorini topish yo'li bilan moddaning empirik va molekulyar formulalarini aniqlash;
- fizik-kimyoviy usullar bilan moddaning tuzilishini aniqlash;
- moddaning tuzilish formulasini sintez qilib isbotlash.



Bu bosqichlardan dastlabki uchta ohirgi yillarda o'zbek tilida chop etilgan organik kimyo darsliklarida to'liq bayon etilganligi tufayli bu masalalar ustida to'xtalib o'tirmaymiz va organik birikmalar tuzilishini o'rganishda qo'llaniladigan fizikaviy usullarni bayon etamiz.

6.1. ORGANIK BIRIKMALARNING TUZILISHINI ANIQLASHDA QO'LLANILADIGAN FIZIKAVIY USULLAR¹

Hozirgi vaqtda organik moddalarning tuzilishini aniqlashda fizikaviy usullardan keng foydalanilmoqda. Bu usullar tez bajariladi, shuningdek tekshirish uchun oz miqdordagi modda kifoya qiladi.

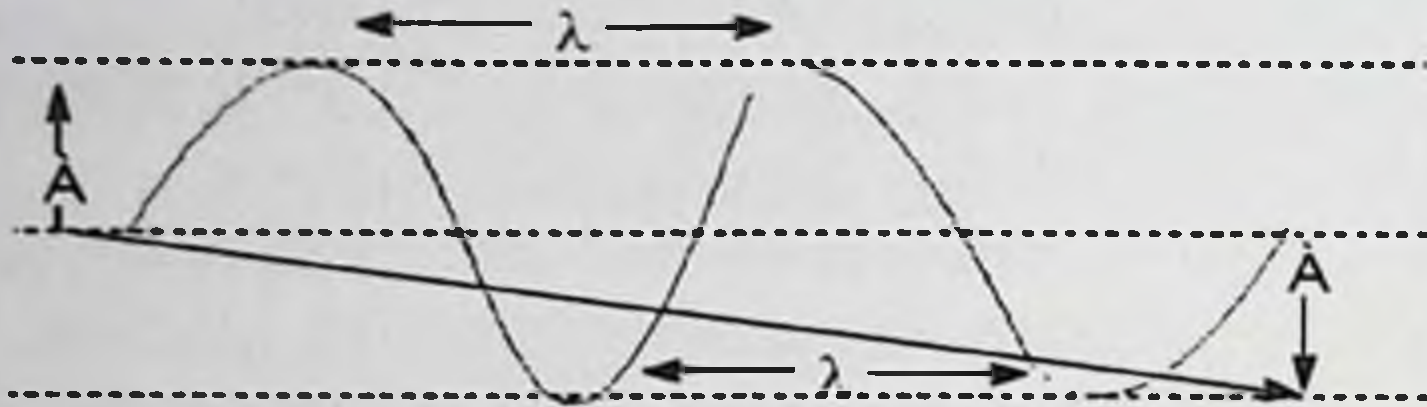
O'simlik va hayvon organizmlaridan juda oz miqdorda ajratib olinadigan tabiiy birikmalarning tuzilishini o'rganishda fizikaviy usullarning ahamiyati juda kattadir. Fizikaviy usullar bilan moddalar tuzilishini kimyoviy usullar yordamida tekshirish mutlaqo mumkin bo'lmagan xususiyatlari (konformatsiya, konfiguratsiya, stereokimyo, kimyoviy bog'lar tabiati) aniqlanadi.

Ozgina ta'sir natijasida ham buzilib qoladigan juda beqaror murakkab moddalarni o'rganishda fizikaviy usullar nihoyatda zarur, chunki ular kimyoviy usullardan farqli o'laroq, ko'pincha tekshirilayotgan moddalarni o'zgartirmaydi.

Organik moddalar, shu jumladan, dorivor moddalarning tozaligi va tuzilishini tekshirishda zamonaviy fizikaviy usullardan spektroskopiya usullarining tobora keng joriy etilishi bo'lajak dorishunos mutaxassislardan

bu usullar haqida asosiy tushunchaga ega bo'lishlarini taqozo etadi. Shuning uchun ham biz, birinchi navbatda, spektroskopik usullar haqida to'xtalib o'tamiz.

Hozirgi zamon tasavurlariga ko'ra, yorug'lik ham, zarra ham to'lqin xususiyatiga ega, ya'ni har qanday nur suv yuzasidagi to'lqinlar kabi tarqaladi. To'lqinlar – to'lqin uzunligi λ (lyambda), to'lqin balandligi (amplitudasi) A va shu to'lqinning tarqalish tezligi s kabi kattaliklarga ega (6.1.-rasm).



6.1.-rasm. To'lqinlar: λ – to'lqin uzunligi. A – to'lqin balandligi.

Ariq suvidagi to'lqinlar uzunligi uncha katta bo'lmagani holda okean va dengizlar yuzasidagi to'lqinlar uzunligi bir necha o'n metrga etadi. To'lqin tarqalayotgan joydan sal nariroqda bir nuqtani belgilab, shu nuqtadan bir sekundda o'tgan balandliklar yoki chuqurliklar (boshqacha qilib aytganda, tebranishlar) soni aniqlansa, to'lqin chastotasi ν (nyu) topilgan bo'ladi. Chastota birligi qilib *gers* qabul qilingan. Bir gers sekundiga bir tebranishdir.

To'lqin tezligi (c), uzunligi (λ) va chastotasi (ν) orasida o'zaro bog'lanish mavjud bo'lib, bu bog'lanish quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$\lambda = c/\nu \quad \text{yoki} \quad c = \lambda \cdot \nu$$

Yorug'lik va elektromagnit to'lqinlar uchun c o'zgarmas kattalik ($c=300000$ km/s). Demak, birinchi tenglamaning chap tomoni o'zgarmasligi hisobga olinsa, λ bilan ν o'rtasidagi bog'lanish kelib chiqadi. Bu tenglamaga muvofiq to'lqin uzunligi va chastotasi teskari proporsional bo'lib, λ oshsa, ν kamayadi.

Yorug'lik – ko'zga ko'rinadigan nur. Bundan tashqari, inson ko'zi sezmaydigan rentgen, ultrabinafsha, infraqizil va radio to'lqinlar ham mavjud. Nurlarning barcha turlari *elektromagnit to'lqinlar* deb ataladi. Turli xil nurlar to'lqin uzunliklarini ortib borish tartibida joylashtirilsa, elektromagnit spektr hosil bo'ladi. Bu spektr to'lqin uzunligi bir necha yuz kilometr bo'lgan past chastotali to'lqin (o'zgaruvchan tok) bilan boshlanib, to'lqin uzunligi santimetrning yuz milliondan bir ulushiga teng bo'lgan

gamma (radioaktiv) nurlar bilan tugaydi. Quyida elektromagnit spektrning fizikaviy usullarda qo'llaniladigan sohalari keltirilgan:

To'lqin uzunligi	10^{-3} nm 200 nm	10 nm	400 nm	800 nm	300 mkm	300 mm
Spektral soha	rentgen nurlar	ultra binafsha nur	ko'zga ko'rinadigan nurlar	infraqizil nurlar	mikro-to'lqinli nur	qisqa radio to'lqinlar
Kuzatilayotgan yutilish spektri		Elektron spektr		IK-spektr		YAMR-spektr EPR-spektr

6.1.1. Elektromagnit spektr sohalari

Elektromagnit spektrdagi har qanday nur muayyan energiyaga ega bo'ladi, ya'ni har qanday nur o'zida ma'lum miqdorda energiya tashiydi. Bu energiya nur chastotasi bilan bog'liq bo'lib, uning miqdori Plank formulasi asosida hisoblanadi:

$$E = h \cdot \nu$$

bunda h – Plank doimiysi, $6,625 \cdot 10^{-34}$ Dj·gs⁻¹ ga teng; ν – chastota

Formuladan nur energiyasi uning chastotasiga proporsionalligi ko'rinib turibdi.

Moddaga tushirilgan nurundan o'tib ketishi yoki yutilishi mumkin. Nur yutilganda modda molekulasi turli o'zgarishlarga uchraydi. Bu o'zgarishlarning xarakteri nuring tabiatiga va moddaning tuzilishiga bogliq. Eng qisqa to'lqinli gamma (radioaktiv) nurlar yadrolarning energetik holatini o'zgartiradi (gamma rezonans spektroskopiya). Gamma nurlarga nisbatan uzunroq to'lqin uzunligiga ega bo'lgan rentgen nurlari atomlarning ichki yadroga yaqin qavatlaridagi elektronlar energiyasini o'zgartiradi (rentgenospektroskopiya).

Ultrabinafsha va ko'zga ko'rinadigan nurlar ta'sirida molekula va atomlar valent elektronlarining energetik holatlari o'zgaradi (UB- va elektron spektrlar). Infraqizil nurlar esa molekuladagi atomlarni tebrantiradi (IQ- yoki tebranma spektrlar). Radioto'lqinlar esa yadro va elektron spinlarining energetik holatini o'zgartiradi (YaMR- va EPR-spektroskopiya).

Aniqlanayotgan modda tomonidan elektromagnit to'lqinlarning tanlab yutilishini o'lchashga asoslangan fizikaviy usullar *spektroskopik usullar* deyiladi. Elektromagnit to'lqinlar spektrining qaysi qismida yutilish sodir bo'layotganligiga qarab spektroskopiya ikki asosiy qismga bo'linadi:

➤ Optik nurlarning yutilishiga asoslangan optik spektroskopiya ultrabinafsha (UB) va infraqizil (IQ) spektroskopiya iborat.

➤ Radiotoʻlqinlarning yutilishiga asoslangan radiospektroskopiya – yadromagnit rezonansi (YaMR) va elektronlar paramagnit rezonansi (EPR) spektroskopiya tashkil topgan.

Quyida biz IQ-spektroskopiya ustida mufassalroq, qolgan spektroskopik usullar haqida esa qisqacha toʻxtalib oʻtamiz.

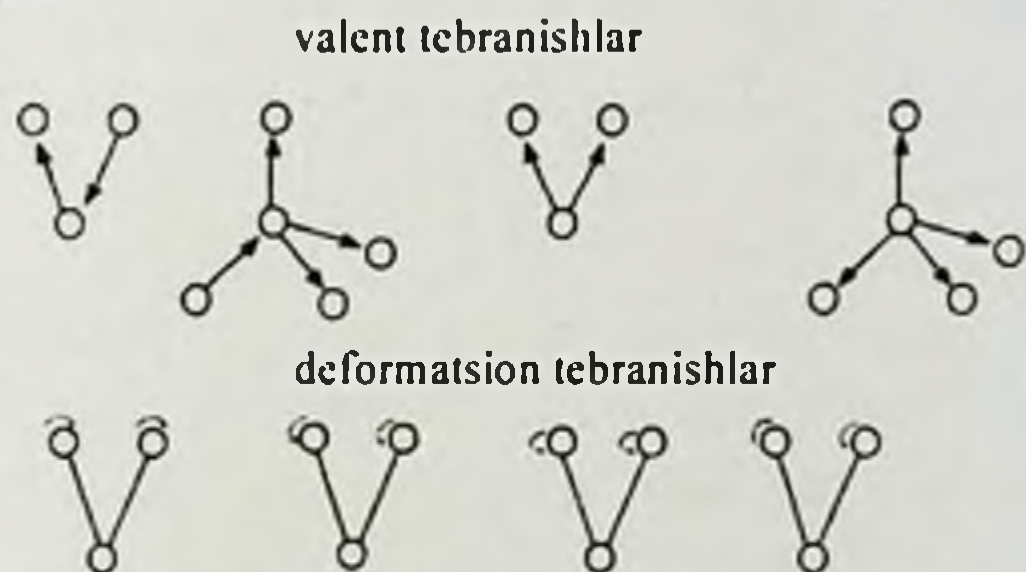
6.1.2. Infraqizil spektroskopiya

Moddaga elektromagnit nur taʼsir etganda molekulaning energiyasi ortadi va modda “hayajonlangan” holatga oʻtib qoladi. Odatda, modda optik spektr sohasiga muvofiq keladigan energiya yutsa, uning aylanma, tebranma va valent elektronlari energiyasi ortadi. Aylanma energiya molekulaning aylanma harakatidan vujudga keladi. Tebranma energiya molekuladagi atomlarning bir-biriga nisbatan tebranishidan hosil boʻladi. Shuni unutmaslik kerakki, molekula va undagi atomlarning aylanma-tebranma harakatlari odatdagi sharoitda ham mavjud boʻlib, bu normal holatdagi harakat, unga mos keladigan energiya *normal aylanma va tebranma energiya* deyiladi.

Molekulaga nur energiyasi berilsa, uning aylanma va tebranma harakati kuchayadi, shunga muvofiq ravishda energiyasi ham ortadi. Berilgan energiyaga hamda modda tabiatiga qarab aylanma va tebranma harakat kuchayishi yoki susayishi mumkin. Bunda molekula normal tebranma (yoki aylanma) energiyali holatdan “hayajonlangan” tebranma (yoki aylanma) energiyali holat (yoki pogʻona)ga oʻtadi. Molekulada bir nechta aylanma va tebranma energiya pogʻonalari bor deb qaraladi. Boshqacha aytganda, nur energiyasi taʼsirida molekula oʻtishi mumkin boʻlgan aylanma va tebranma holatlar anchagina. Molekulaning aylanma energiyasini oshirish uchun ancha kichik miqdordagi energiya yetarli. Bu energiya optik spektrning toʻlqin uzunligi katta boʻlgan infraqizil nurlar sohasiga muvofiq keladi. Molekulaning aylanma spektrlari uncha ahamiyatli emas. Molekulaning tebranma energiyasini oshirish maqsadida (uni energiyasi koʻproq boʻlgan tebranma pogʻonaga oʻtkazish uchun) unga yaqin infraqizil sohada yotuvchi (yaʼni, toʻlqin uzunligi qisqa boʻlgan) nur tushiriladi. Shuni eslatib oʻtish kerakki, tebranish natijasida molekulaning dipol momenti davriy oʻzgarib tursagina molekula spektrning infraqizil (IQ) sohasida nur yutadi. Valent elektronlarini hayajonlangan holatga oʻtkazish uchun optik spektrning toʻlqin uzunligi

yana ham kichik bo'lgan ko'zga ko'rinmaydigan va ultrabinafsha sohasida yotuvchi nurlardan foydalaniladi.

Ikki atomli molekular yadroga masofaning o'zgarishiga qarab, faqat bir xil chiziqli bog' bo'ylab harakat qiladi. Murakkab tuzilishga ega bo'lgan molekularlarda tebranish faqat chiziqli bog' bo'ylab emas, balki valent burchaklarining o'zgarishi bilan ham yuzaga keladi. Shunga ko'ra, molekulaning tebranishi ikkita katta guruhga ajraladi: 1) valent tebranishlar; 2) deformatsion tebranishlar. Bog' uzunligining o'zgarishi bilan harakatlanadigan tebranishlar *valent tebranishlar* deyiladi va ν harfi bilan belgilanadi. Valent burchaklarining o'zgarishi bilan yuzaga keladigan tebranishlarni *deformatsion tebranishlar* deyiladi va δ harfi bilan belgilanadi. Murakkab ko'p atomli molekularlarda valent va deformatsion tebranishlarning bir necha tipi bo'ladi. Quyida ularning ba'zilari ko'rsatilgan:

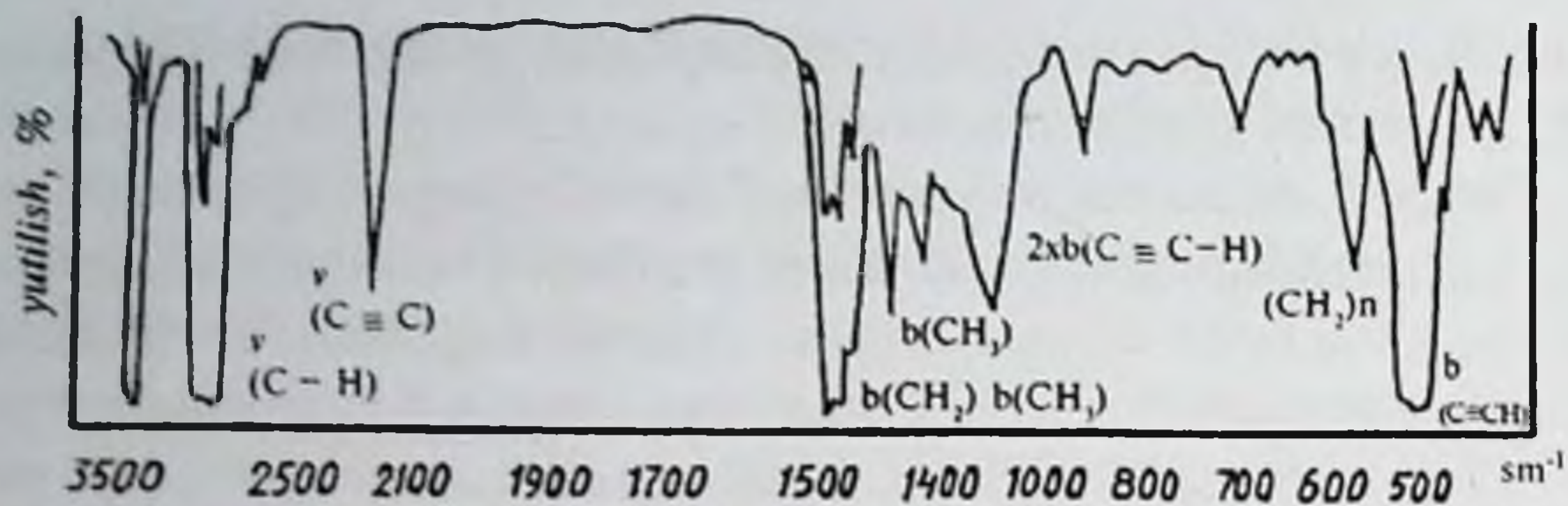


Valent va deformatsion tebranishlar molekulada ma'lum kvantlangan chastotada uzluksiz ravishda boladi. Agar molekulaga xuddi shu chastotaga ega bo'lgan yorug'lik ta'sir ettirilsa, energiya yutiladi va spektrogrammada yutilish sohalari ko'rinadi. Yutilish sohalari spektrogrammada to'lqin uzunligi yoki chastota shaklida ko'rinadi.

IQ-spektroskopiyada ordinata o'qiga quyidagi kattaliklardan biri joylashtiriladi: $I/I_0 \cdot 100$ o'tkazilgan (yoki yutilmagan) nur foizi, $(I_0 - I)/I \cdot 100$ yutilish foizi.

Absissa o'qiga esa mikrometr ($m\mu$)da o'lchangan to'lqin uzunligi yoki to'lqin soni qo'yiladi. To'lqin soni – bu bir sm masofada joylashishi mumkin bo'lgan to'lqinlar soni bo'lib, sm da olingan to'lqin uzunligining teskari qiymatidir. To'lqin soni sm^{-1} kabi belgilanadi (teskari santimetr).

1-oktinning spektr misolida molekuladagi har xil struktur elementlarning ba'zi bir spektral sohalari bilan o'zaro bog'liqligini ko'rib chiqamiz (6.2.-rasm).



6.2.-rasm. 1-oktinning suyuq holatdagi IQ-spektri.

Ma'lumki, tebranishlardagi; qaytaruvchi kuchlar bog' cho'zilganda valent burchaklar deformatsiyalangandagiga qaraganda, odatda, ko'proq bo'ladi. Undan tashqari, tebranish chastotalari shu atomlarning massasiga hamda qaytaruvchi kuchlarga bog'liqdir. Har xil atomlarning vodorod atomi bilan hosil qilgan bog'lari uchun massaning ta'siri eng ko'p bo'ladi va bunda chastota shunchalik yuqori bo'ladiki, unga mos keladigan yutilish sohasi spektrda boshqa hamma sohalardan aniq ajralib turadi. To'yingan uglerod atomiga birikkan vodorodning valent tebranishlar sohasi 3000 sm^{-1} atrofida bo'ladi. 1-oktin molekulasida o'n uchta C-H bo'lgani uchun shuncha tur tebranish bo'lishi kerak edi. Biroq bu tebranishlar spektrda shunchalik bir-biriga yaqin bo'ladiki, ularni alohida-alohida ko'rib bo'lmaydi, balki ular 2950 va 2860 sm^{-1} dagi ikki sohada guruhlashgan holda namoyon bo'ladi.

Molekulada faqat bitta bo'lgan $\equiv\text{C-H}$ bog'ning tebranishi birmuncha yuqoriroq chastotali bo'lib, spektrda 3316 sm^{-1} da aniq ko'rinadi. Oddiy C-C bog'ning valent tebranishlari $800-1200 \text{ sm}^{-1}$ intervalda yotadi. Qaytaruvchi kuchning qiymati qo'sh bog' uchun oddiy bog'ga nisbatan ko'pdir, uch bog' uchun esa yana ham ko'p, shuning uchun uch bog'ning valent tebranishlari 2137 sm^{-1} da nisbatan kuchsiz yutilish sohasini hosil qiladi. Bu yutilishning kuchsiz intensivligini quyidagicha tushuntirish mumkin. 1-Oktin bu atsetilenning alkil hosilasidir. Atsetilenda $\text{H-C}\equiv\text{C-H}$ uch bog'ning cho'zilishi simmetriya markazini buzmaydi, shuning uchun ham $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ning valent tebranishlari atsetilenning infraqizil spektrida faol emas. 1-Oktin molekulasida uch bog' zaryadlarining simmetriyasi alkil o'rinbosari tufayli bir oz buzilgan, ammo zaryadlarning asimmetriyasi katta emas, shu tufayli unga katta intensivlikka ega bo'lmagan yutilish sohasi to'g'ri keladi.

$600-1500 \text{ sm}^{-1}$ da H-C-H, H-C-C- bog'lar valent burchaklarining deformatsion tebranishlari hamda birlamchi $-\text{C}-\text{C}-$ bog'ning valent tebranishlari joylashgan. Yuqorida aytib o'tganimizdek, valent tebranishlar

γ belgisi bilan, deformatsion tebranishlar δ esa belgisi bilan ifodalanadi. Shunga ko'ra, γ (CH) guruhning valent tebranishlarini ko'rsatsa, δ (HCH) esa H-C-H bog'lari oralig'idagi burchaklaming o'zgarishi bilan vujudga keladigan deformatsion tebranishlami ko'rsatadi. Biz ko'rayotgan interval chegarasida eng yuqori va eng past chastotalar δ (HCH) va δ (HC \equiv C-)larning deformatsion tebranishlariga tegishlidir. Umuman olganda, bu chastotalarning nimalarga tegishli ekanligini oddiygina ko'rsatish qiyin, chunki alkil zanjiridagi tebranishlaming har xil turlari (C-C) va γ (HC-C) bir-biriga o'xshash o'z chastotalariga ega. Ma'lumki, o'xshash guruhlarning tebranishlari o'zaro kuchli ta'sirlashadi, natijada simmetrik va antisimmetrik tebranishlar paydo bo'ladi. Shunga o'xshash o'zaro ta'sirlanish chastotalari yaqin bo'lgan har xil guruhlar tebranishlarida ham sodir bo'ladi va uning kuchi chastotalar yaqinlashganda yana ham ortadi. 1-oktinning alkil zanjiridagi valent va deformatsion tebranishlar ham xuddi yuqoridagidek o'zaro ta'sirlashgani uchun bu oblastda har bir yutilishning nimaga tegishli ekanligini oddiygina ko'rsatish qiyin, albatta.

Yuqorida ko'rib o'tilgan tebranishlardan tashqari, yana skelet va guruh tebranishlari ham farq qilinadi. Skelet tebranishlar muayyan organik sinf birikmalari asosidagi skeletlar tebranishlari hisoblanib, ular spektrda 800-1500 sm^{-1} sohada maksimumga ega. Skelet tebranishlar yaxlit molekula uchun xos. Organik moddalar molekulasi spektrining bu qismi juda murakkab bo'lib, shu sohadagi yutilish maksimumlarini, oktin-1 molekulasida ko'rganimizdek, u yoki bu atomlar va atom guruhlariga xos deb hulosa chiqarib bo'lmaydi. Lekin bu soha yaxlit molekulaga xos bo'lganidan foydalanib, yangi modda tarkibi aniq bo'lgan biror modda bilan bir xil yoki har xilligini aniqlash mumkin. Buning uchun yangi modda va ma'lum moddaning spektrlari 800-1500 sm^{-1} sohada bir-biriga taqqoslanadi. Spektrlar aynan bir xil bo'lsa, har ikkala modda ham bir xil ekanligi isbotlangan bo'ladi. Shunga ko'ra, IQ-spektrdagi 800-1500 sm^{-1} oralik "barmoq izlari sohasi" yoki *daktiloskopik soha* deyiladi.

Guruhlar tebranishlari IQ-spektrda, asosan, 1500 sm^{-1} va undan yuqori sohalarda kuzatiladi. Guruhlar tebranishlari alohida bog'lar guruhi -OH, -NH₂, =C=O, -C \equiv N va hokazolar uchun xosdir. Guruhlar tebranishlarini aniqlash uchun tuzilishi jihatidan bir-biriga o'xshash birikmalar spektri taqqoslanadi, bunda birikma tuzilishining o'zgarishi spektrda aks etadi. Shu tarzda -OH, -NH₂, -NO₂, =C=O kabi atomlar guruhiga to'g'ri keladigan to'lqin soni yoki boshqacha aytganda, nur chastotasi aniqlanadi. Bu chastotalar turli birikmalarda kam farqlanadi va *xarakterli chastotalar*

deyiladi. 6.1.-jadvalda IQ-spektrlardagi yutilishning ba'zi bir xarakterli chastotalari keltirilgan.

Xarakterli chastotalar noma'lum modda molekulasida u yoki bu guruhlarining mavjudligini, shuningdek, noma'lum modda molekulasining tuzilishini aniqlashga imkon beradi (6.1.-jadval).

6.1.-jadval

Turli organik sinf birikmalarning xarakterli chastotalar

Bog' yoki atomlar guruhlari	Birikmalar	Chastota (ν , sm^{-1})	Sohalarning intensivligi va xarakteri
$\begin{array}{c} \\ -C-H \\ \end{array}$	Alkanlar	2850-2960	kuchli
$\begin{array}{c} \\ =C-H \\ \end{array}$	Alkenlar	3010-3100	o'rtachi
$\begin{array}{c} \\ \equiv C-H \\ \end{array}$	Alkinlar	3300	kuchli
$\begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \quad \end{array}$	Alkanlar	600-1500	kuchsiz
$\begin{array}{c} \quad \\ -C=C- \\ \quad \end{array}$	Alkenlar	1620-1680	o'zgaruvchan
$-C\equiv C-$	Alkinlar	2100-2260	o'zgaruvchan
$-C\equiv N$	Nitrillar	2200-2300	o'zgaruvchan
$\begin{array}{c} \\ -C-O- \\ \end{array}$	Spirtlar, oddiy efirlar, kislotalar, murakkab efirlar	1000-1300	kuchli
$\begin{array}{c} H \\ \\ -C=O \end{array}$	Aldegidlar	1720-1740	kuchli
$-C=O$	Ketonlar	1705-1725	kuchli
$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-O- \end{array}$	Kislotalar, murakkab efirlar	1700-1750	kuchli
$-OH$	Spirtlar, fenollar	3590-3650	o'zgaruvchan, keskin
$-NH_2$	Birlamchi aminlar	3300-3500 (qo'shaloq cho'qqi)	o'rtacha
$\begin{array}{c} \\ -NH \\ \end{array}$	Ikkilamchi aminlar	3300-3500 (birlamchi cho'qqi)	o'rtacha

Shuni ham eslatib o'tish lozimki, tebranishlar chastotasi (ν) molekuladagi bir-biriga nisbatan tebranayotgan atomlar yoki guruhlar o'rtasidagi bog'ning mustahkamligiga, atom va guruhlarining massasiga bog'liq. Engil vodorod atomi tutuvchi C-H, N-H, O-H kabi guruhlarining tebranishlariga muvofiq keladigan maksimumlar nisbatan yuqori chastotali soha ($2800-3600 \text{ sm}^{-1}$) da joylashgan. Agar vodorod atomi radikal yoki galogen bilan almashtirilsa, yutilish maksimumi qisqa chastotali soha tomon siljiydi.

Bundan tashqari, tebranishlar chastotasi muayyan guruh qanday atom bilan bog'langanligiga, molekula ichidagi va molekulalar orasidagi o'zaro

ta'sir kuchlariga, ayni guruh boshqa atom va guruhlar bilan vodorod bog'lanish hosil qilish-qilmasligiga bog'liq.

IQ-spektroskopiya hozirgi vaqtda Organik kimyoda keng qo'llanilmoqda, jumladan:

1) Sintezlangan moddani shu moddaning asl nusxasi bilan taqqoslash.

2) Spekrda mavjud xarakterli chastotalarga qarab, birikmada tegishli funksional guruhlar yoki bog'lar borligi haqida fikr yuritish.

3) Spekrning ma'lum qismida yutilish intensivligi modda konsentratsiyasiga proporsionalligidan foydalanib, shu moddaning miqdorini aniqlash.

4) Ichki molekulyar va molekulararo ta'sirlarni o'rganish, masalan, vodorod bog'lanishning mavjudligini aniqlash.

5) Turli bog'lar bo'lgan izomerlarni IQ-spektroskopiya bilan foydalanib, osongina aniqlash mumkin. Masalan, C_2H_6O formulaga ikki modda: etil spirt va dimetil efir muvofiq keladi. Etil spirtida $-O-H$ bog', dimetil efirda esa $-C-O-$ bog' mavjud. Shunga mos ravishda spirt spektrida $-O-H$ dimetil efirda esa $-C-O-$ bog'ning yutilish maksimumi kuzatiladi. Demak, IQ-spektroskopiya yordamida izomerlarni bilib olish mumkin.

6) IQ-spektroskopiya bilan foydalanib, molekulaning konfiguratsiyasi va konformatsiyasi to'g'risida xulosa chiqarish mumkin. Masalan, tebranganda $-C=C-$ bog'ning uzayishi simmetrik etilen uglevodorodlarda molekulaning dipol momentini o'zgartirmaydi. Shu tufayli *trans*-izomerning spektrida $-C=C-$ bog'ning yutilishi maksimumi bo'lmaydi, *sis*-izomerda esa mavjud.

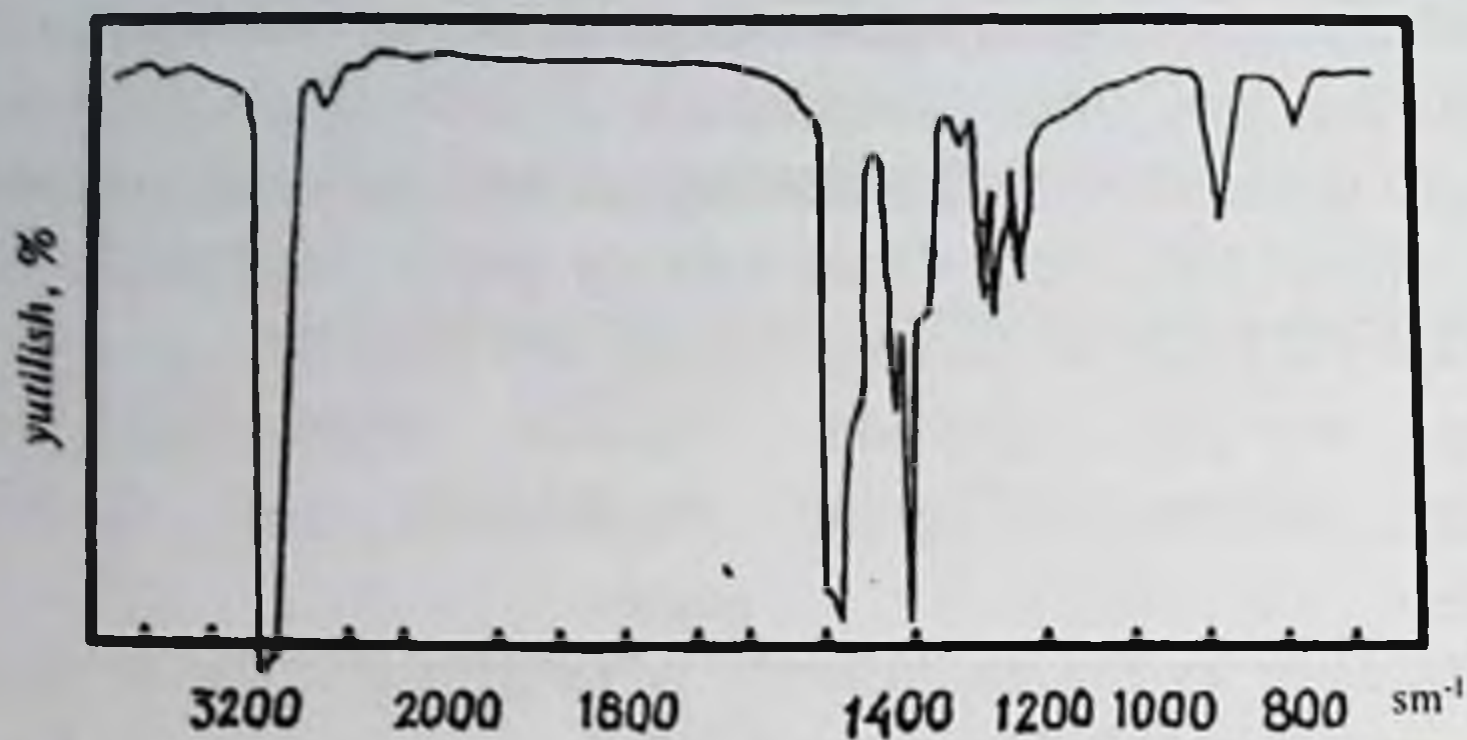
Nihoyat, shuni eslatib o'tamizki, IQ-spektroskopiya erkin radikallar va ulardagi atomlararo masofalarni aniqlash kabi boshqa fizikaviy usullar (rentgenografik va elektronografik) bilan bajarib bo'lmaydigan tekshirishlarni o'tkazishga imkon berdi.

Ba'zi bir organik birikmalarning IQ- spektrlari

Organik moddalarning IQ-spektrlarini asosan 500-700 dan 4000 cm^{-1} gacha bo'lgan sohada tekshiriladi. IQ-spektrlarni qattiq namunalardan, toza suyuqliklardan, qattiq jism yoki suyuqlik eritmalaridan va gazlardan hosil qilish mumkin.

To'yingan uglevodorodlarning IQ-spektrlarida 2850-3000 cm^{-1} sohada $C-H$ bog'larning valent tebranishlari bilan bog'liq bo'lgan yutilish cho'qqisi aniq ko'rinib turibdi (6.3.-rasm). Metil va metilen guruhlardagi $S-N$ bog'larning xarakterli deformatsion tebranishlari, odatda, 400-1470

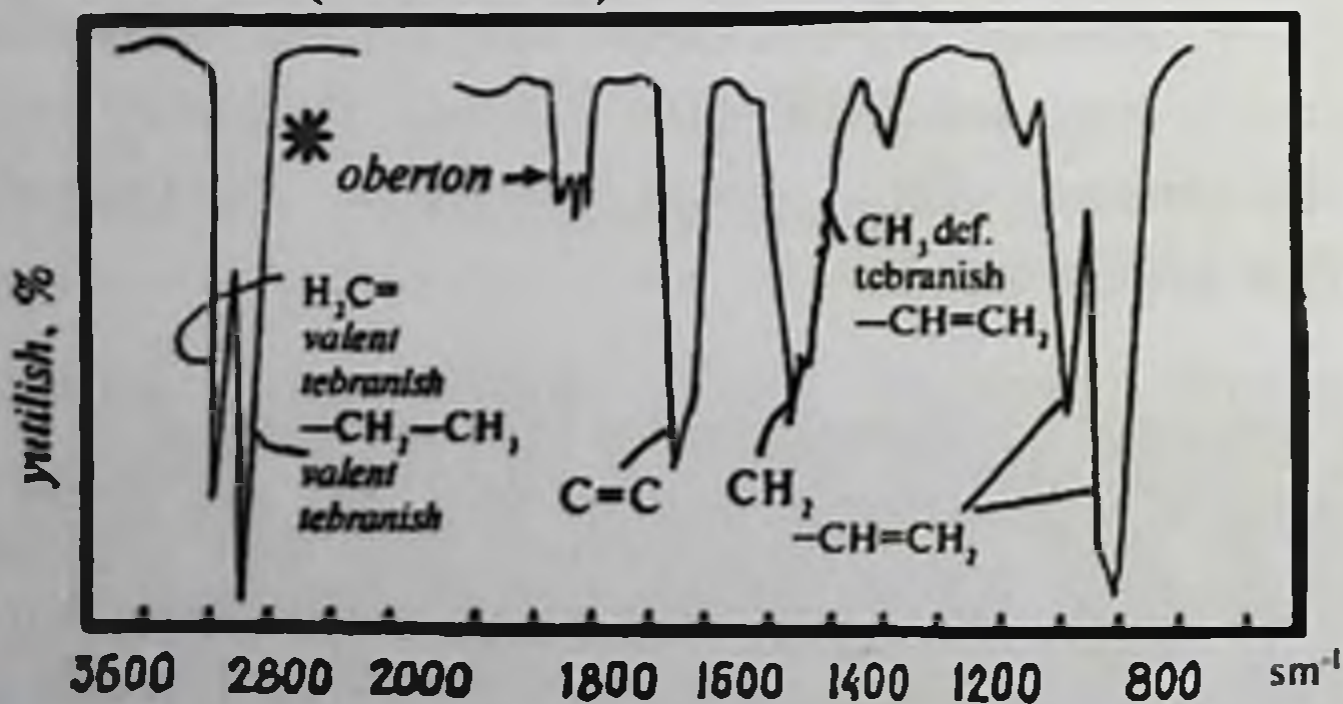
sm^{-1} sohada yotadi. Bundan tashqari, metil guruhi $1380 sm^{-1}$ da kuchsiz sohani beradi.



6.3.-rasm. 2,2,4-trimetilpentanning IQ spektri.

$-C-C-$ bog'ning valent tebranish chastotalari intensivligi odatda kam bo'lib, birikmalarning xususiyatlariga qarab o'z holini o'zgartirib turadi va ularning cho'qqilari $1300-700 sm^{-1}$ sohasida bo'ladi.

Olefinlarning IQ-spektralarida qo'sh bog'ning valent tebralanishlari bilan bog'langan sohalarning holati va intensivligi qo'sh bog' tutgan zanjirning shoxlanish darajasi, molekulalarning simmetrikligi va boshqalarga bog'liq ravishda birmuncha o'zgarib turadi. Eslatib o'tilganidek, simmetrik etilen molekulasining IQ-spektrida $-C=C-$ bog'ning valent tebranishlari ko'rinmaydi, 1-butenning IQ-spektrida $-C=C-$ bog'ning valent tebranishlari $1650 sm^{-1}$ da yutilish sohasi bilan xarakterlanadi (6.4.-rasm).



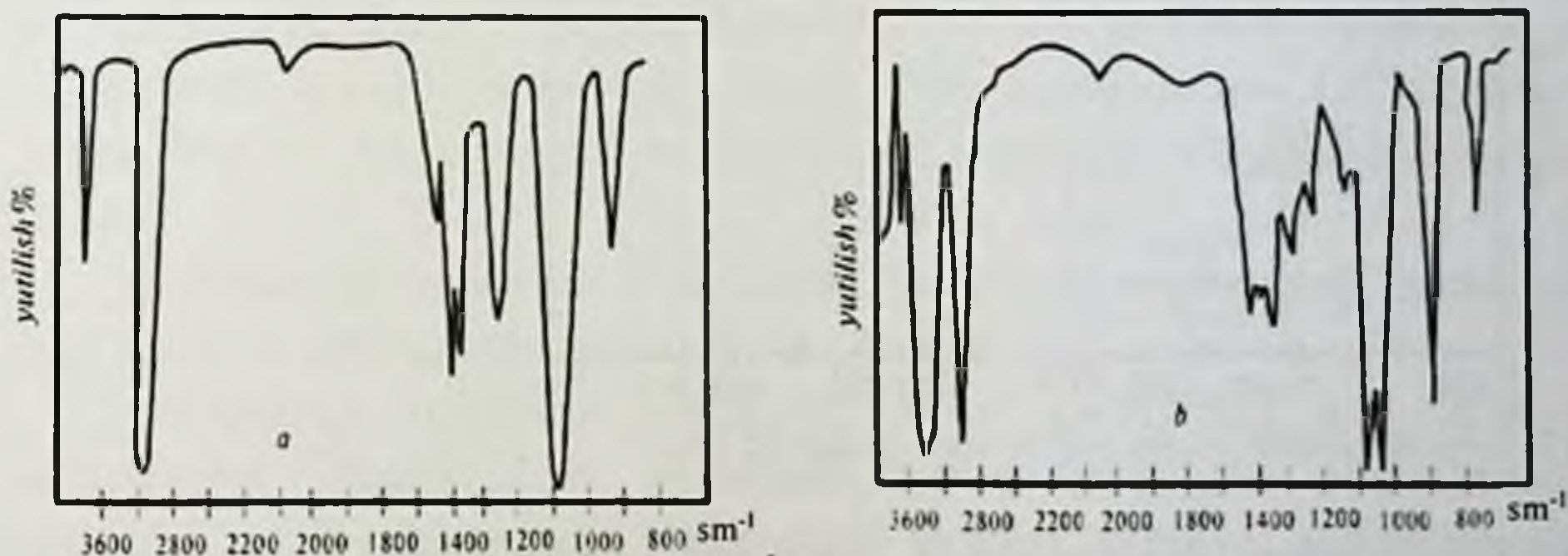
6.4.-rasm. 1-Butenning IQ spektri.

Ko'pchilik olefinlar molekulalaridagi qo'sh bog'ni aniqlashda eng muhimi vinil guruhidagi $C-H$ bog'larning har xil tebranishlariga mos keladigan cho'qqilarni aniqlashdir. Yuqorida keltirilgan 1-butenning IQ-spektrida vinil qoldig'i $H_2C=CH-$ dagi ohirgi CH_2 guruhning $C-H$ bog'lari

tebranishlari 3100 , 1420 va 915 sm^{-1} sohalardagi yutilish choʻqqilari, vinil radikalidagi CH guruhning C–H tebranishlari esa 3020 , 1420 va 1000 sm^{-1} dagi yutilish choʻqqilari bilan namoyon boʻladi. Shuni aytib oʻtish kerakki, vinil guruhdagi C–H ning deformatsion tebranishlari qoʻsh bogʻ tekisligida yotishi yoki qoʻsh bogʻ tekisligidan tashqarida boʻlishi mumkin.

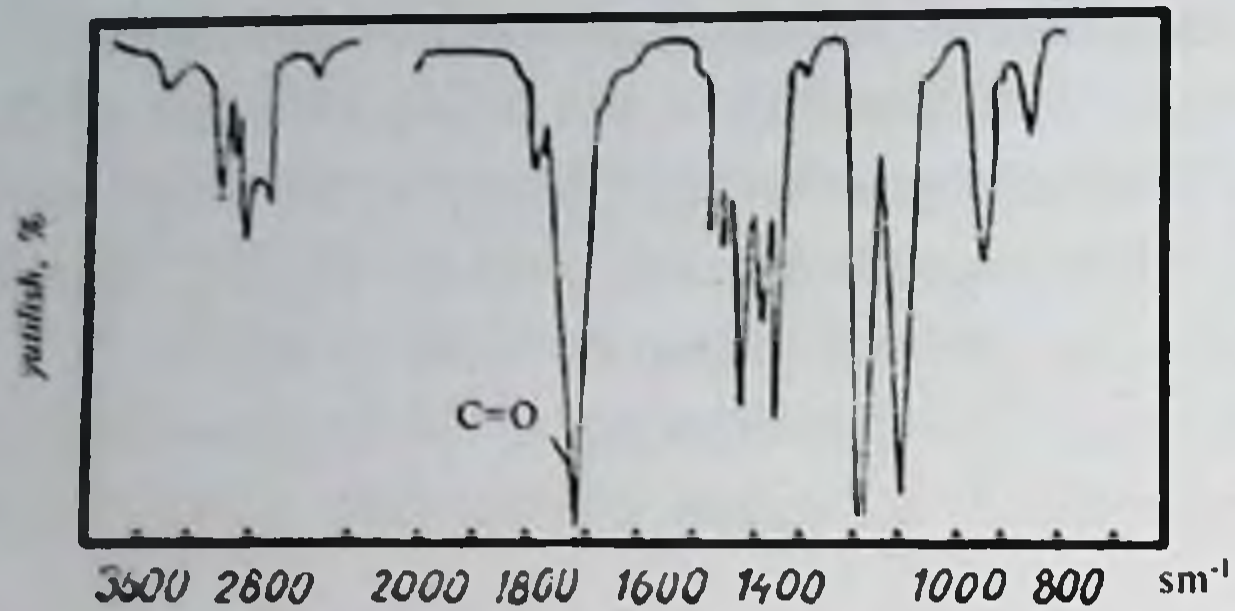
Yuqoridagi aytilganlardan alkil guruhlardagi C–H ning yutilishi holati vinil guruhdagi C–H ning yutilish holatidan tubdan farq qilishini koʻrish mumkin.

Spirtlarning IQ-spektri gaz holatda olinsa, ular assotsiatsiyalanmagan holda boʻladi va gidroksil guruh –OH uchun 3700 sm^{-1} sohada xarakterli maksimum boʻladi (6.5.-rasm (a)). Agar spirt eritmada boʻlsa, yuqoridagi maksimum bilinar-bilinmas boʻlib, intensiv yutilish sohasi 3350 sm^{-1} da namoyon boʻladi. Bu esa gidroksil guruhning vodorod bogʻlanish hosil qilishi bilan bogʻliqdir (6.5.-rasm (b)). Spirtlar uchun yana C–O bogʻning skelet tebranishi bilan bogʻliq boʻlgan va 1200 - 1000 sm^{-1} da joylashgan yutilish sohasi xarakterlidir. Undan tashqari, 1400 - 1250 sm^{-1} da yutilish choʻqqilari boʻlib, bu OH guruhning deformatsion tebranishi bilan bogʻliqdir.



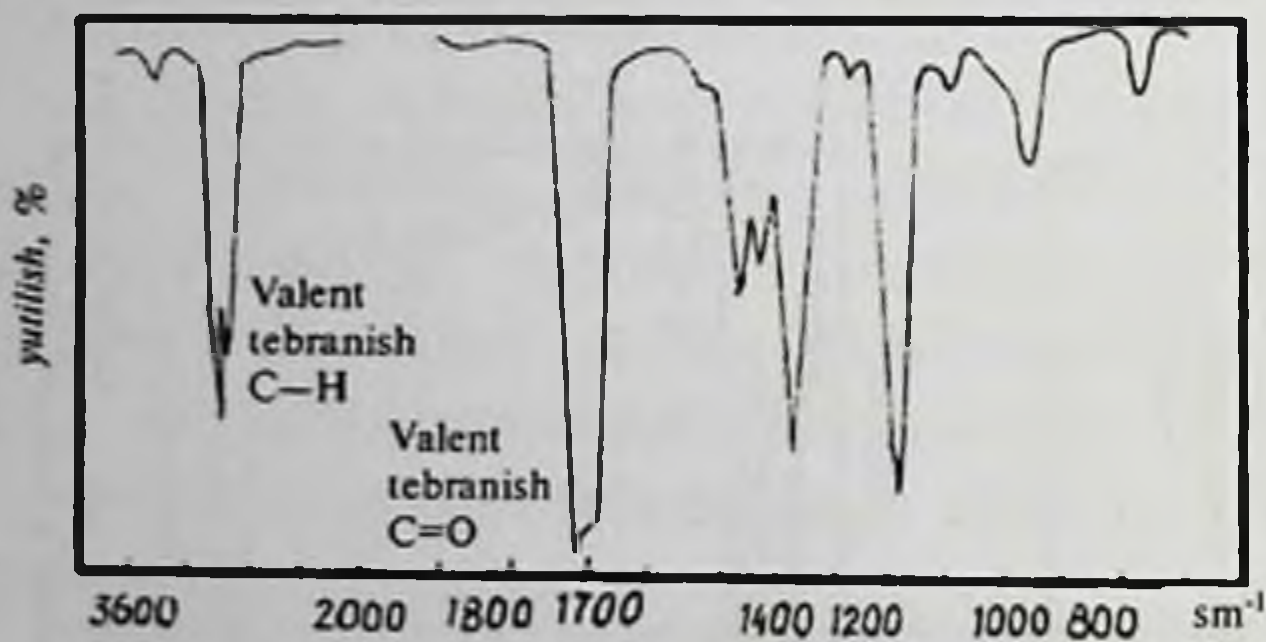
6.5.-rasm. Etil spirtning bugʻ (a) va eritma (b) holatidagi IQ spektri.

Karbonil guruhi saqlagan birikmalar – aldegidlar, ketonlar va kislotalardagi C=O guruh 1900 - 1580 sm^{-1} sohada (kuchli qutblanganlik oqibatida) intensiv yutilish maksimumini beradi, shu bilan birga, karbonil guruh saqlagan birikmalarning har biri uchun bu soha tor intervalda joylashadi. Formaldegid uchun bu soha 1745 sm^{-1} da, boshqa alifatik aldegidlar uchun esa 1740 - 1720 sm^{-1} sohada yotadi (6.6.-rasm).



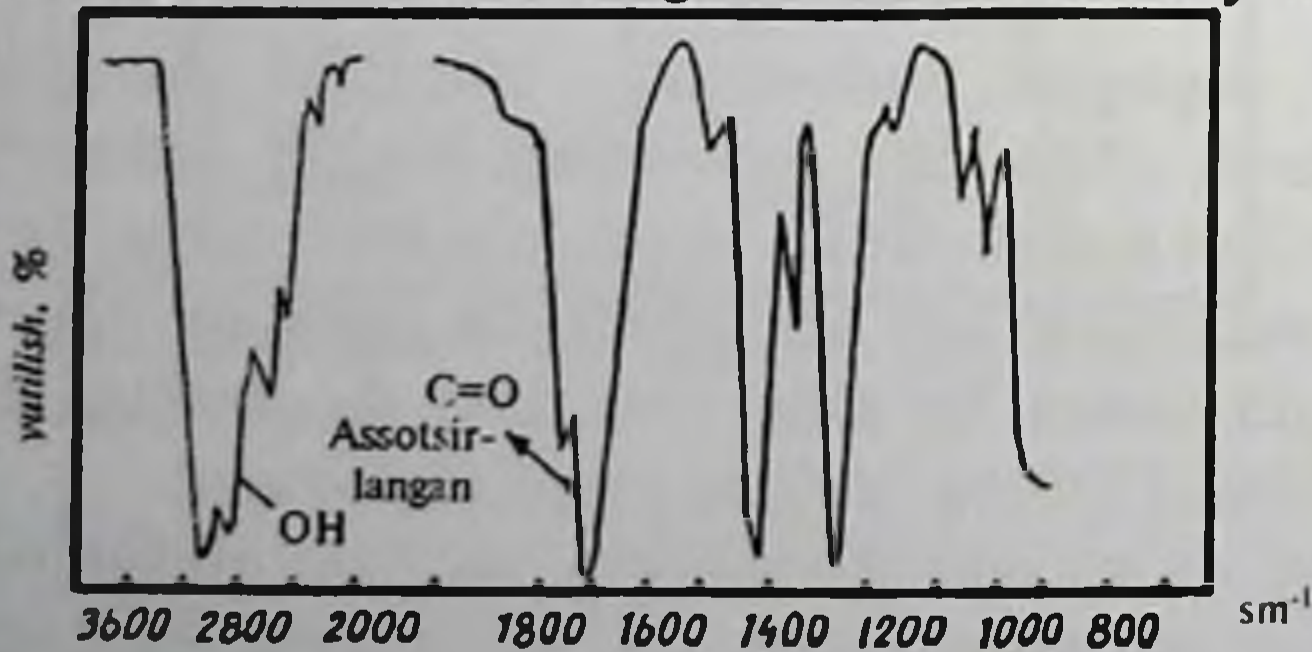
6.6.-rasm. Atsetaldegidning IQ spektri (moddaning CCl_4 dagi 10%li eritmasi).

Eritmada olingan ketonlarning IQ-spektrida karbonil guruh $1725\text{-}1705\text{ sm}^{-1}$ sohada yutilish maksimumini beradi, ya'ni aldegidlardagi karbonil guruhning yutilish maksimumi ($1740\text{-}1720\text{ sm}^{-1}$) ga nisbatan past chastota tomonga birmuncha siljigan bo'ladi. Aldegid va ketonlarning spektrlari bug' holatda olingan bo'lsa, bu yutilish maksimumi yuqori chastotalar tomonga birmuncha (20 sm^{-1} ga) siljigan boladi (6.7.-rasm).



6.7.-rasm. Metiletiketoning bug' holatda olingan IQ spektri.

Kislotalarning IQ-spektrida karbonil guruh $1720\text{-}1700\text{ sm}^{-1}$ da dimerga tegishli intensiv keng soha tarzida namoyon bo'ladi (6.8.-rasm).



6.8.-rasm. Sirka kislotaning IQ spektri.

Molekula assotsiatsiyaga uchragani uchun sof assotsiatsiyaga uchramagan gidroksil guruhga xos yutilish maksimumi yo'q, ammo assotsiatsiyaga uchragan gidroksillar uchun xos bo'lgan va 300 sm^{-1} da joylashgan yutilish sohasi bor. Bu soha assotsiatsiyaga uchragan spirt gidroksillarining sohasiga qaraganda birmuncha past chastota tomonga siljigan bo'lib, kislotalardagi vodorod bog'lanishning ancha mustahkam ekanligini ko'rsatadi.

Ion tuzilishiga ega bo'lgan karbon kislota tuzlarining IQ-spektrlari uchun ikkita intensiv yutilish sohasi — 1610 sm^{-1} , $1400\text{-}1300 \text{ sm}^{-1}$ sohalar xarakterlidir. Bu sohalar ikkita bir xil qiymatga ega bo'lgan C—O bog'larning antisimmetrik va simmetrik tebranishlariga mos keladi.

6.1.3. Ultrabinafsha spektroskopiya

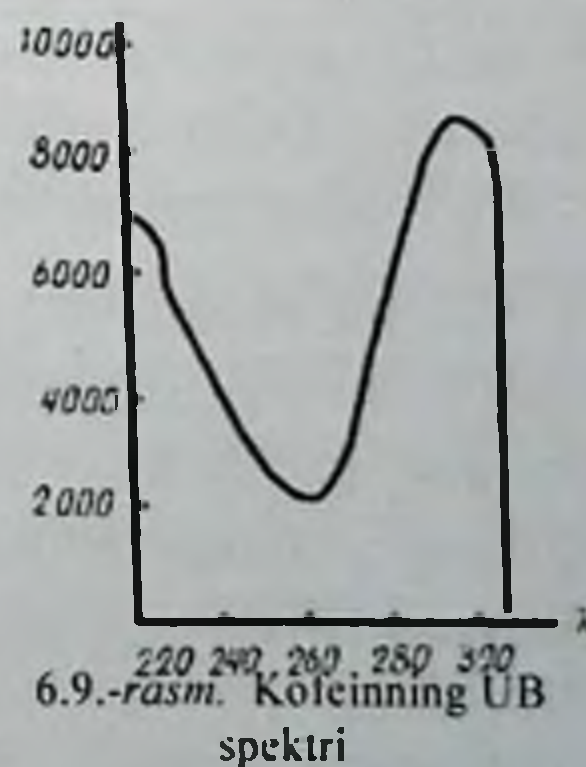
Ultrabinafsha (UB) nurlar organik modda eritmasidan o'tkazilganda u yoki bu tor diapazondagi to'lqin uzunligi sohasida nur intensivligining kuchsizlanishi ro'y beradi. UB-nurlarni ko'z bilan ko'rib bolmasligi tufayli nur intensivligining kuchsizlanishini, ya'ni yutilish spektrini hosil qilish uchun maxsus apparatlar kerak boladi. Masalan, UB-spektr olish uchun kvarsli spektrograf kerak, chunki shisha ultrabinafsha nurlarni yutadi.

Yuutilish spektrini ko'rish uchun fotoplyonkaga uning surati olinadi yoki maxsus moslamalar yordamida yoziladi.

Hodisaning miqdoriy tomonini, ya'ni spektrning turli qismlarida yutilishning intensivligini ifodalash uchun ko'pincha absorpsion egri chiziqlardan foydalaniladi. Bular turli to'lqin uzunligi sohasida yutilish intensivligining o'zgarishini yoki ularga teskari qiymat — to'lqin sonini ko'rsatadi. Tolqin soni chastotalarga proporsional bo'lib, $1/\lambda \text{ sm}^{-1}$ ga teng.

UB-spektroskopiya absorpsion egri chiziqlarni tuzish uchun, odatda, absissa o'qiga to'lqin uzunligi (yoki to'lqin soni), ordinata o'qiga esa yutilishni xarakterlovchi ekstinksiya qiymati qo'yiladi: $\varepsilon = -\lg(I/I_0)$; bunda I_0 va I — berilgan to'lqindagi nurlarning intensivligini eritmadan o'tishgacha va o'tgandan keyingi to'lqin uzunligi (6.9.-rasm).

UB-spektrlarni o'rganish molekulalardagi atomlarning elektron holati haqida tasavvur hosil



qilishga, ba'zi hollarda esa molekulaning strukturasi haqida qimmatli ma'lumotlar olishga yordam beradi.

Ultrabinafsha nurning kvantlari ta'sirida atomdagi elektronlar qo'zg'aladi va yuqoriroq energetik qavatga o'tadi. Elektron spektroskopiyada jami olishlar uchta katta guruhga ajratiladi:

1) $N \rightarrow V$ o'tishlar. Bu o'tishlar $\sigma \rightarrow \sigma^*$ va $\pi \rightarrow \pi^*$ larni o'z ichiga oladi. Ularda molekula hayajonlangan holatda qutblangan bo'ladi.

2) $N \rightarrow Q$ o'tishlar, $\pi \rightarrow \sigma^*$ va $p \rightarrow \sigma^*$ o'tishlar shular jumlasidandir.

3) $N \rightarrow R$ o'tishlar. Molekulaga yuqori energiya berilsa, unda, elektron chiqib ketishi mumkin. Bu o'tish uzun to'lqinli ultrabinafsha sohada sodir bo'ladi va unga spektrda intensiv, ensiz maksimumlar muvofiq keladi. $N \rightarrow R$ o'tishlar *atomlar* yoki *Ridberg o'tishlari* ham deyiladi.

Organik kimyoda yuqoridagi o'tishlardan $N \rightarrow V$ va $N \rightarrow Q$ o'tishlar ahamiyatlidir.

UB-spektroskopiya 200-760 nm diapazonda joylashganligi tufayli eng oson qo'zg'aladigan π -elektronlar va umumlashmagan elektronlar juftining ko'chishini ko'rsatadi. Umumlashmagan elektronlar jufti yoki π -elektronlarga ega bo'lgan atomlar guruhi mazkur modda spektrida u yoki bu yutilish sohasini beradi. Ana shunday atomlar guruhi *xromofor guruhlar* deb ataladi.

6.2.-jadvalda ba'zi bir xromofor guruhlar va ularga mos keladigan yutilish maksimumlari keltirilgan.

6.2.-jadval

Ba'zi bir xromofor guruhlar va ularga mos keladigan yutilish maksimumlari

Xromoforlar	Qo'zg'aladigan elektronlar	Yutilish maksimumi, nm	Sohalarning intensivligi
$\begin{array}{c} & \\ -C & =C- \\ & \end{array}$	π -elektronlar	$\approx 175-200$	kuchli
$\begin{array}{c} \\ -C=O \\ \end{array}$	a) π -elektronlar b) kislorodning erkin elektronlar jufti	$\approx 180-195$ $\approx 270-295$	kuchli kuchsiz
$-N=N-$	azotning erkin elektronlar jufti	$\approx 340-370$	kuchsiz
$-O-H$	kislorodning erkin elektronlar jufti	≈ 185	o'rtacha kuchli
$-NH_2$	azotning erkin elektronlar jufti	≈ 275	o'rtacha kuchli

Har bir xromofor yutilish maksimumining holati shu xromofor qanday guruh bilan bog'langanligiga qarab ma'lum chegarada o'zgarishi mumkin. Masalan, qo'sh bog' bilan yonma-yon joylashgan alkil guruhlar qo'sh bog'ning yutilish sohasini uzun to'lqin tomonga siljitadi. Bunday siljish *batoxrom siljish* deyiladi.

Oddiy bog' bilan ajratilgan ikkita qo'sh bog' saqlagan birikmalarda ham batoxrom siljishni kuzatish mumkin. Agar oddiy qo'sh bog'ning yutilish spektri 175-200 nm sohada bo'lsa, π -elektronlarning o'zaro ta'siri natijasida butadien-1,3-da qo'sh bog'ning yutilish maksimumi 217 nm da bo'ladi.

Ba'zi hollarda yutilish sohasi qisqa to'lqin uzunliklari tomoniga siljishi mumkin. Masalan, aromatik aminlar tuz hosil qilganda benzol halqasi uchun xos bo'lgan soha qosqa to'lqin uzunliklari tomon siljiydi:



Bunday siljish *gipsoxrom siljish* deyiladi.

Demak, biz tekshirilayotgan organik birikmada u yoki bu xromofor guruhning mavjudligi to'g'risida fikr yuritar ekanmiz, batoxrom va gipsoxrom siljishlarni ham hisobga olishimiz kerak bo'ladi.

UB-spektroskopiyadan turli maqsadlarda foydalanish mumkin. Quyida shulardan ba'zilarini ko'rib chiqamiz.

1. Sintez qilingan modda bilan adabiyotda ta'riflangan moddaning bir xil yoki bir xil emasligini isbotlash mumkin. Buning uchun har ikkala moddaning bir xil sharoitda olingan UB-spektrlari taqqoslanadi.

2. Molekulada vodorod bog'lanishlar bor-yo'qligi aniqlanadi.

3. UB-spektroskopiyadan foydalanib, ikkita vodorodi almashingan benzol hosilalaridagi o'rinbosarlarning joylanish tartibini aniqlash mumkin.

4. Yutilish intensivligi yoki optik zichlik modda konsentratsiyasiga proporsional bo'lganligi uchun UB-spektroskopiya farmatsevtik kimyoda birikmalarning miqdorini aniqlashda ham qo'llanilmoqda.

6.1.4. Yadro magnit rezonansi

Hozirgi vaqtda organik kimyoda optik spektroskopiya bilan bir qatorda, magnit spektroskopiyasi: elektron paramagnit (EPR) va yadro magnit rezonansi (YaMR) usullaridan keng foydalanilmoqda. EPR va YaMR usullari bir xil prinsipga asoslangan va boshqa spektroskopik usullarga o'xshashdir. Bu usullar qo'llanilganda har organik modda tuzilishining o'ziga xos xususiyatlariga bog'liq holda ma'lum uzunlikdagi elektromagnit to'lqinlar energiyasi yutiladi va, natijada, EPR va YaMR spektrlar hosil qilinadi. Magnit spektroskopiyasining optik spektroskopiyadan asosiy farqi shundaki, bu usulda ma'lum uzunlikdagi to'lqinlar energiyasining yutilishi moddaning magnit maydoniga

qo'yilganda, magnit maydonning magnitga kompensatsiya qilinmagan zarralar – elektronlar (EPR) yoki yadrolar (YaMR) bilan o'zaro ta'sir etishi natijasida sodir bo'ladi.

Yana magnit spektroskopiyasi optik spektroskopiyada qo'llaniladigan ko'zga ko'rinadigan, IQ- yoki UB-nurlarning to'lqin uzunligiga nisbatan uzunroq to'lqin uzunligiga ega bo'lgan radioto'lqinlar qo'llanilishi bilan farq qiladi.

EPR usuli bilan radikallar o'rganiladi, chunki radikallarda juftlashmagan, magnitga kompensatsiya qilinmagan elektronlar mavjud bo'lib, bu elektronlar qo'yilgan magnit maydoni bilan o'zaro ta'sirlashadi. EPR usuli erkin radikallarni, ularning miqdorini va tuzilishini aniqlashga imkon beradi. Ko'pchilik organik reaksiyalar, shu jumladan, tirik organizmda sodir bo'ladigan reaksiyalar ham erkin radikallar hosil bo'lishi bilan borishi sababli, EPR usuli katta ahamiyatga ega.

YaMR yoki PMR hodisasini birinchi bo'lib, 1946-yilda AQSHda Persell va Blox, Angliyada esa Rollin kuzatdilar. Ammo YaMR ning organik kimyoda qo'llanish imkoniyatlari faqat 1953-yili ko'rsatib berildi va shu vaqtdan boshlab YaMR usuli tez sur'atlar bilan rivojlanib bormoqda. YaMR usuli, ko'pincha, oddiy kimyoviy usullar bilan erishib bo'lmaydigan natijalarni olishga imkoniyat beradi, shuning uchun ham u yildan-yilga organik birikmalarning nozik strukturasi aniqlashda keng qo'llanilmoqda.

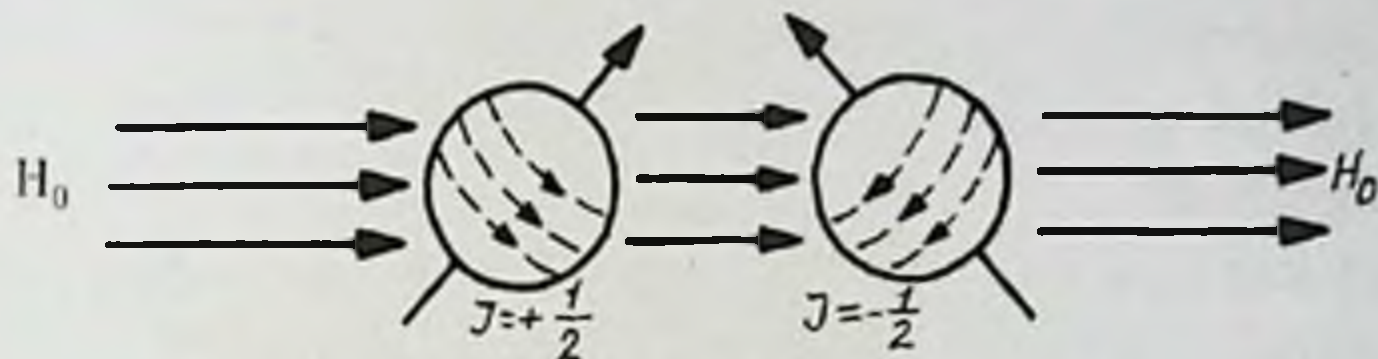
YaMR usuli toq sonli massaga ega bo'lgan atomlar (masalan, massa soni 1 bo'lgan vodorod ^1H) saqlagan molekulalarni o'rganish uchun qo'llanadi, chunki faqat yadroga protonlar soni toq bo'lgandagina u magnitga kompensatsiya qilinmagan bo'ladi va magnit maydoniga qo'yilganda ma'lum sharoitda unga yo'naltirilgan radio to'lqinlar energiyasini yutadi. YaMR usuli ko'proq vodorod yadrosi uchun tatbiq etiladi, chunki barcha organik birikmalar o'z tarkibida vodorod tutadi. Shunday qilib, biz vodorod yadrosi protonining rezonansiga asoslangan proton magnit rezonansi (PMR) haqida fikr yuritimiz.

Har qanday mikrozarra, shu jumladan, proton ham spinga ega. Spinni zarraning o'z o'qi atrofida harakat qilishi deb qarash mumkin. Vodorod atomi yadrosi – proton zaryadli bo'lgani uchun o'z o'qi atrofida harakat qilganda magnit maydoni hosil qiladi. Shunday ekan, protonni o'z maydoniga ega bo'lgan "mitti" magnit deyish mumkin.

Spinga ega bo'lgan mitti magnit zarra kuchlanganligi H_0 bo'lgan magnit maydoniga kiritilsa, protonning magnit maydoni tashqi magnit

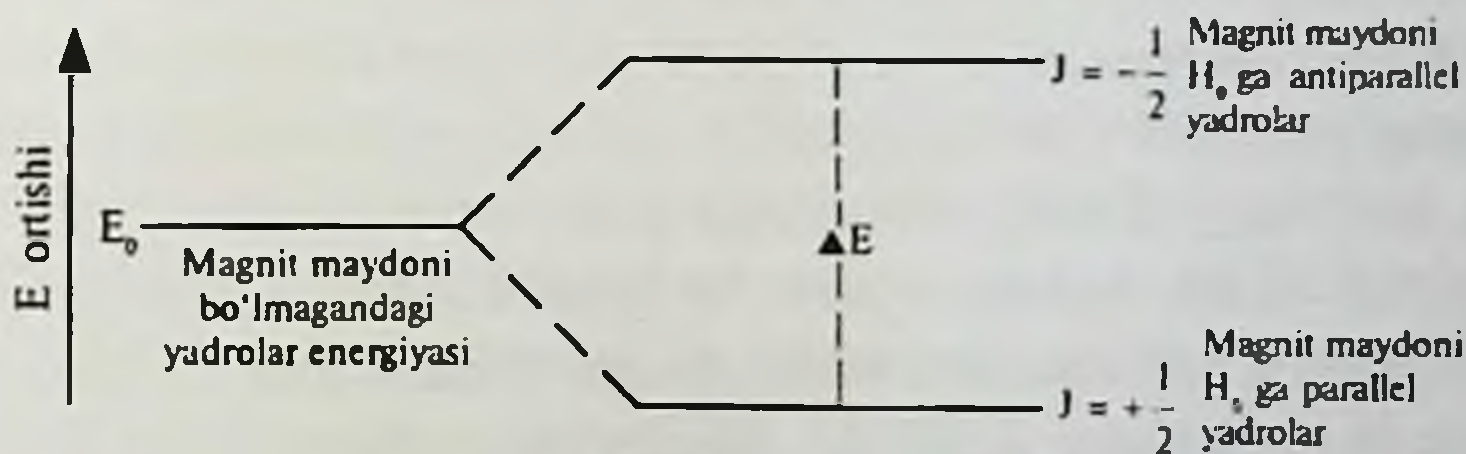
maydon H_0 bilan ta'sirlashib, shu maydonga nisbatan turli holatlarni egallaydi. Bu holatlar spin kvant soni J bilan bog'lanishda bo'ladi.

Masalan, $J=1/2$ bo'lgan proton uchun $2J + 1 = 2(1/2) + 1 = 2$ bo'ladi, ya'ni, proton magnit maydonida ikki holatda bo'lishi mumkin. Boshqacha aytganda, proton mitti magnit maydonining kuch chiziqlari tashqi maydon H_0 kuch chiziqlari bo'yicha yoki unga qarama-qarshi holatda bo'ladi (rasm 6.10.).



6.10.-rasm. Yadro spining magnit maydonidagi ikki holati.

Magnit maydoni tashqi magnit maydon H_0 bo'yicha yo'nalgan yadrolar (ularning spini $+1/2$ ga teng) tashqi maydon kuchlanganligining ortishiga sabab bo'lsa, teskari spinga ($J=-1/2$) ega bo'lgan yadrolar, aksincha, tashqi magnit maydon kuchlanishini susaytiradi. Boshqacha aytganda, spinlar maydon bo'ylab va teskari yo'nalishda joylashadi. Natijada yadrolarning energetik pog'onasi magnit maydonida ikkiga ajraladi (6.11.-rasm).



6.11.-rasm. Magnit maydonida yadrolar energetik pog'onalarining ajralishi.

Shunday qilib, yadrolarning bir qismi pastki pog'onada, qolgan qismi esa energiyasi ko'proq bo'lgan yuqori pog'onada joylashadi. Pog'onalar energiyalarining farqi ΔE ga teng. Tabiiyki, pastki pog'ona energiyasi kichik bo'lgani uchun unda yuqori pog'onaga nisbatan ko'proq yadrolar joylashadi. Boshqacha aytganda, spini H_0 maydon yo'nalishiga mos kelgan yadrolar, spini H_0 maydonga qarshi yo'nalgan yadrolarga nisbatan ko'proq bo'ladi. Lekin bu farq uncha katta emas. Odatdagi haroratda yuqori va quyi pog'onalar zichligidagi farq umumiy yadrolarning 0,00001 qismidan ortmaydi. Pog'onalarda joylashgan yadrolar zichligidagi bu farqning kam

bo'lishiga sabab, yuqori va quyi pog'onalar energiyalaridagi farq – ΔE ning kichikligidir.

Muvozanatda turgan ana shu sistemaga elektromagnit to'lqinlar ta'sir ettirilsa, bu to'lqinlar energiyasi yuqori va quyi pog'onalar energiyalaridagi farqga mos kelgan vaqtda rezonans hodisasi kuzatiladi. Rezonans natijasida quyi pog'onadagi yadrolar ΔE ga baravar energiyani yutib, yuqori pog'onaga o'tadi, ya'ni yadrolar spini teskarisiga o'zgaradi. Rezonans har ikkala pog'onada yadrolar soni baravarlashguncha davom etadi va elektromagnit nur ta'siri to'xtatilgach, yadrolar taqsimoti yana ilgorigi muvozanat holatiga qaytadi.

Rezonansda ishtirok etadigan yadrolar soni kam bo'lgani, pog'onalar energiyalari o'rtasidagi energetik farq ΔE kichik bo'lgani sababli, yadrolarning ko'chib o'tishi uchun kam energiyali radioto'lqinlar bilan ta'sir etish kifoya. Pog'onalar energiyalarining farqi ΔE tashqi maydon kuchlanishiga to'g'ri proporsionaldir:

$$\Delta E = (hJH_0)/2, \quad (1)$$

bunda h – Plank doimiysi, J – proporsionallik koeffitsienti, H_0 – tashqi maydon kuchlanganligi.

$$E = hv \text{ bo'lgani uchun } hv = (hJH_0)/2\pi \text{ yoki } v = (JH_0)/2\pi \quad (2)$$

Bu tenglama yadro magnit rezonansining asosiy tenglamasi.

Moddalarning PMR-spektrlari YaMR-spektrlarda yozib olinadi. Hozir 40, 60, 100 MGs (*megagers, 1 megagers – 106 gers*) chastotada ishlaydigan spektrometrlar mavjud. PMR-spektrlar, odatda, eritmalarda (modda suyuq bo'lsa, shu holicha) olinadi. Eritmaning konsentratsiyasi 5-20% atrofida bo'ladi. Spekr olish uchun zarur bo'lgan modda miqdori 25-30 mg. Erituvchi sifatida PMR-spektr bermaydigan erituvchilar (CCl_4 , CS_2) yoki boshqa organik birikmalar (CDCl_3 – deyteroxloroform) ishlatiladi.

Yadro magnit rezonansini hosil qilish uchun modda eritmasi ampulaga solinib, YaMR-spektrdagi yuqori kuchlanishli doimiy magnit maydoniga qo'yiladi va undan radiochastotali o'zgaruvchan tok o'tkaziladi. O'zgaruvchan tokning chastotasi generatoridan o'zgartirib turiladi. O'zgaruvchan tok chastotasi (2)-tenglamadagi qiymatga mos kelganda (rezonans chastota) rezonans hodisasi sodir bo'ladi va ana shu paytda modda energiya yutadi. Modda energiya yutganda zanjirdagi tok kamayib ketadi. Energiya yutilishi tugagandan keyin zanjirdagi tok asli holatiga qaytadi. Modda energiya yutganda zanjirdagi tokning kamayib ketishi YaMR-spektrometrdagi maxsus kuchaytiigich orqali avtomatik yozuv asbobida cho'qqisimon chiziq ko'rinishida yozib olinadi. Shunday qilib,

YaMR-spektrometr yordamida organik birikma tarkibidagi vodorod yadrolari protonlariga oid signallar yozib olinadi.

PMR-spektrni xarakterlashda kimyoviy siljish va spin-spin ta'sir tushunchalari muhim ahamiyatga ega.

6.1.5. Mass-spektrometriya

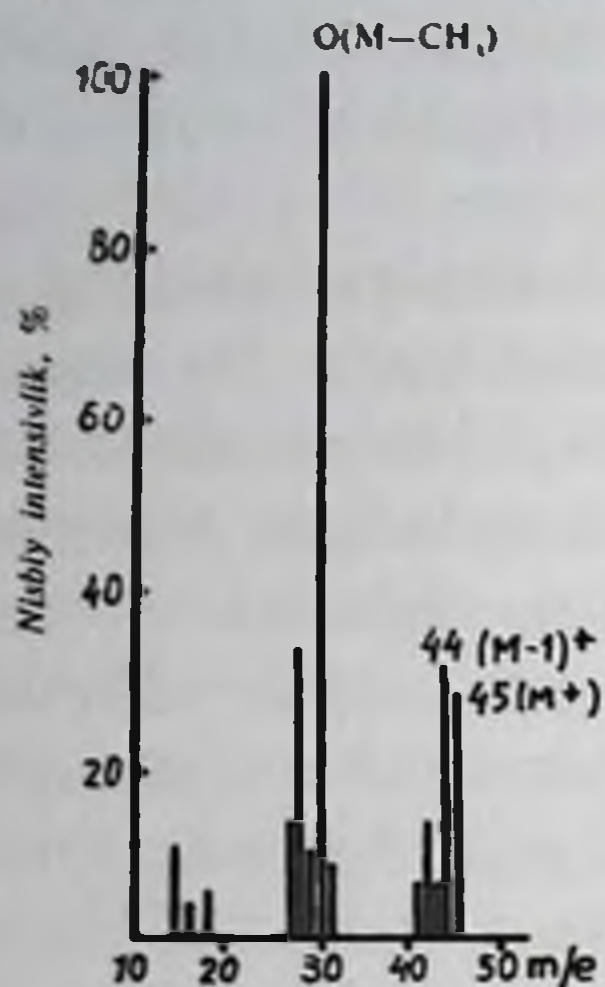
Organik birikmalarning tuzilishini o'rganishda qo'llaniladigan muhim fizikaviy usullardan yana biri mass-spektrometriyadir. Bu usul optik va radiospektroskopik usullardan tubdan farq qiladi. Mass-spektrometriya gaz holatidagi moddani mass-spektrometriya deb ataladigan asbobda chuqur vakuumda (10^{-7} , 10^{-9} mm simob ustunida) elektronlar oqimi bilan bombardimon qilib, parchalash va hosil bo'lgan ionlarni – “bo'lak” larni analiz qilishga asoslangan. Organik moddalar elektronlar oqimi bilan bombardimon qilinishidan oldin bug' holatiga o'tkaziladi, chunki bug' holatida moddaning elektronlar oqimi bilan to'qnashishi tezroq sodir bo'ladi.

Odatda, elektronlar oqimi energiyasi 40-60 elektron-volt (e) atrofida bo'ladi. Bu energiya ionlanish energiyasidan va molekuladagi bog'larni uzish uchun kerakli energiyadan ancha ko'p. Bombardimon qilayotgan elektronlar ta'sirida moddadan dastlab bitta elektron ajralib chiqadi va molekulyar ion deb ataluvchi kation (M^+) hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan ion (M^+)ning molekulyar massasi dastlabki organik moddaning massasi bilan bir xil bo'lishi o'z-o'zidan tushunarli. So'ngra hosil bo'lgan molekulyar ion (M^+) ning bir qismi, ba'zan hammasi parchalanadi. Bunda hosil bo'lgan fragmentlar, asosan, musbat zaryadlangan ionlar, ayrim hollarda esa radikallar yoki neytral molekulalar bo'lishi mumkin. Molekulalarning fragmentlarga parchalanishi u yoki bu bog'ning qay darajada mustahkamligiga, ya'ni moddaning tuzilishiga bog'liq. Shuning uchun mass-spektr bo'yicha o'rganilayotgan modda molekulasidan qanday va qancha miqdorda fragmentlar hosil bo'lganini aniqlab, modda tuzilishi haqida hulosalar chiqarish mumkin. Organik moddalar chuqur vakuumda bombardimon qilingani uchun ionlar kam miqdorda hosil bo'ladi. Bu esa, o'z navbatida, spektrning murakkablashib ketmasligini ta'minlaydi.

Odatda, tekshirilayotgan modda mass-spektrining sezgirligi yuqori bo'lgan otsillograflar yordamida fotoqog'oz tasmalariga tushiriladi. Fotolentalarga tushirilgan mass-spektr chiziqlarining har biri ma'lum massani bildirib, bu kattalik m/e – massaning zaryadga nisbati sifatida

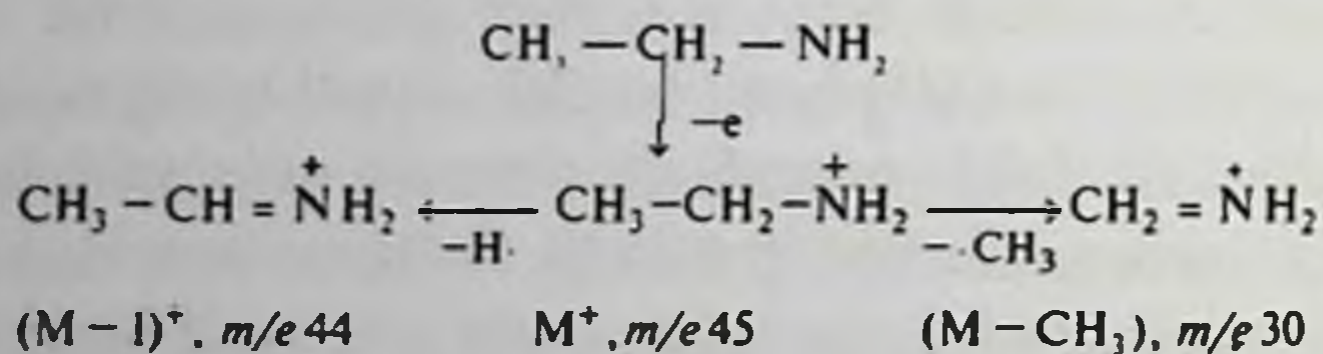
qabul qilingan. Bu qiymat ionning spektrda qaysi nuqtada joylashishini belgilaydi.

Masalan, etilamin $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ ning spektrdagi M^+ 45 m/e , uning fragment ionlari esa 30 m/e , 44 m/e qiymatlarda ko'rinadi (6.12.-rasm).



6.12.-rasm. Etilaminning standart ko'rinishga keltirgan mass-spektri.

Molekulyar va fragment ionlarning hosil bo'lishini quyidagicha ifodalash mumkin:



Mass-spektrni standart ko'rinishga keltirish uchun spektrdagi eng yuqori cho'qqini 100: asosiy signal deb qabul qilib olingan, qolgan cho'qqilarni esa shunga nisbatan hisoblanadi.

Rasm ko'rinishida olish uchun absissa o'qiga m/e qiymatlarning ortib borishi, ordinata o'qiga esa parallel ravishda tegishli ionlar balandligining (zaryad quvvatining %) qiymatlari chizib chiqiladi.

Mass-spektrometriya moddaning molekulyar massasini aniqlashga, izotoplar saqlangan aralashmalarni analiz qilishga, ikkita moddaning bir xilligini isbotlashga, moddalarning tuzilishi haqida xulosa chiqarishga imkon beradi.

Mass-spektrometriya, ayniqsa, boshqa fizikaviy usullar: IQ- va UB-spektrofotometriya, YaMR-spektrometriya va hokazolar bilan birgalikda katta natijalar beradi. Bu usulning afzalligi yana shundaki, u juda kam,

odatda, milligrammning o'ndan bir ulushi, ba'zan esa 20-50 mkg miqdordagi moddani tekshirishga imkon yaratadi.

Yuqorida biz tanishgan fizikaviy usullar birgalikda qo'llanilganda, ular bir-birini to'ldiradi va organik kimyo bo'yicha mutaxassis uchun molekula tuzilishini o'rganishda yaxshi vosita bo'lib xizmat qiladi.

6.2. ORGANIK REAKSIYALAR BORISHINING NAZARIY ASOSLARI

Odatda noorganik moddalar o'rtasida ionlar ishtirok etadigan kimyoviy reaksiyalar tezda amalga oshadi. Organik moddalarning o'zaro ta'sir reaksiyalarida ionlar emas, kovalent bog' tutgan birikmalar reaksiyaga kirishadi. Bunda boshlang'ich moddadagi kovalent bog' uzilib, yangi kovalent bog' hosil bo'ladi va natijada tuzilishi, xossalari bilan reaksiya uchun olingan dastlabki moddadan keskin farq qiladigan reaksiya mahsuloti hosil bo'ladi. Kovalent bog'ning uzilishi tezda sodir bo'lmaydi. Buning uchun maxsus sharoitlar: ma'lum harorat, katalizator, erituvchi va boshqalar talab etiladi.

Kimyoviy reaksiyalarning amalga oshishi reaksiyaga kirishayotgan moddalarning faqat tabiatiga bog'liq bo'lmay, balki ko'pgina boshqa omillarga ham bog'liq.

Organik birikmalar o'rtasidagi reaksiyaning borishiga bir necha omillar ta'sir etadi, jumladan:

- reaksiyaning energetikasi;
- bog'larning uzilish xarakteri;
- reaksiyaning kinetikasi;
- erituvchining ta'siri.

6.2.1. Reaksiya borishining energetik sharoitlari

Kimyoviy reaksiyalarning amalga oshishiga ta'sir etuvchi omillardan biri – bu energetik omil.

Ma'lumki, har qanday sistema kam potensial energiyaga ega bo'lishga intiladi, chunki ichki energiyasi kam bo'lgan sistema barqaror bo'ladi. Reaksiya uchun olingan boshlang'ich moddalarning ichki energiyasi (G_{bosh}) reaksiya natijasida olingan ohirgi mahsulotning ichki energiyasi (G_{oxir})dan yuqori bo'lgan taqdirda kimyoviy reaksiya oshadi.

Bu energiyalarning farqi $G_{oxir} - G_{bosh} = \Delta G$ manfiy bo'ladi va u erkin energiya o'zgarishi deyiladi.

Reaksiyaning borishi uchun manfiy energiya o'zgarishidan (ΔG) tashqari faollanish energiyasi ham zarur. Faollanish energiyasi molekulalarning o'zaro ta'sirlashuviga olib keladigan to'qnashuvlar uchun zarur. Murakkab kimyoviy reaksiyalarning tezligi uning eng sekin boruvchi bosqich tezligi bilan aniqlanadi. Har bir elementar reaksiyalar tezligi esa ularning faollanish energiyasi E_f bilan belgilanadi. Faollanish energiyasi sistemaning o'tish holatiga (faollangan kompleks) erishish uchun kerak bo'ladigan energiyadir. Shundan so'ng, jarayon o'z-o'zidan sodir bo'ladi. Faollanish energiyasi qanchalik kichik bo'lsa, reaksiya tezligi shunchalik yuqori bo'ladi. Katalizatorlar qo'llaniladigan reaksiyalarda faollanish energiyasi kamayadi, reaksiya tezligi sezilarli darajada ortadi.

6.2.2. Bog'larning uzilish xarakteri reaksiya mexanizmlari haqida tushuncha

Kimyoviy reaksiyalar natijasida boshlang'ich moddalar tuzilishi, xossalari jihatidan ulardan keskin farq qiladigan yangi moddalarga – reaksiyaning ohirgi mahsulotiga aylanadi.

Organik reaksiyalar juda murakkab bo'lib, bir necha bosqichlarda borishi mumkin va bunda bittagina oxirgi mahsulot emas, bir nechta oraliq mahsulotlar hosil bo'ladi. Kimyoviy reaksiyalar kimyoviy reaksiya tenglamalari bilan ifodalanadi.

Organik reaksiyalarda asosiy mahsulotlardan tashqari, qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'lganligidan, odatda ular stexiometrik nisbatlar ko'rsatilgan kimyoviy tenglamalar ko'rinishida emas, balki sxema ko'rinishida ifodalanadi. Bu reaksiya sxemalari moddalar o'rtasidagi o'zaro ta'sir jarayonlari haqida to'liq tasavvur bermaydi, chunki organik birikmalarning o'zaro ta'siri bir necha bosqichlarda, oraliq mahsulotlar hosil bo'lishi bilan amalga oshadi. Reaksiyani boshqarish uchun uning hamma bosqichlarda qanday borishini tasavvur etish, ya'ni reaksiya mexanizmini bilish zarur.

“Boshlang'ich moddalardan ohirgi reaksiya mahsulotlarini hosil bo'lishiga qadar bo'lgan jarayonlarni to'liq ifodalash *reaksiya mexanizmi*” deyiladi.

Reaksiya mexanizmi reaksiya necha bosqichda, qanday ketma-ketlikda, qanday bog'larning uzilishi hisobiga borishini; oraliq va oxirgi mahsulotlar hosil bo'lishi, reaksiya tezliklari haqida ma'lumot beradi. Reaksiya mexanizmini aniqlash ancha murakkab. Reaksiya

mexanizmlarini fizikaviy kimyo fani o'rganadi. Nisbatan sodda ko'ringan reaksiyalarning mexanizmi nihoyatda murakkab hisoblanadi. Chunki buning uchun oraliq bosqichlar va reaksiyaning oraliq mahsulotlari haqida to'liq ma'lumotga ega bo'lish, o'zaro ta'sirlashayotgan zarrachalar tabiatini bilish, bog'larning uzilish va yangi bog'larning hosil bo'lish xarakterini, reaksiyaning kimyoviy energetikasi va fazoviy kimyosini bilish talab etiladi.

Organik moddalar orasida boradigan kimyoviy reaksiyalar mexanizmlari quyidagi belgilarga: I) *reaksiya uchun olingan zarrachalar (moddalar) orasidagi kovalent bog'ning uzilish xarakteriga*; II) *hujum qiluvchi reagentning tabiatiga*; III) *reaksiyaning molekulyarligiga ko'ra* turkumlanadi.

I. Organik birikmalarning molekulasi butunligicha yoki zarrachalarga bo'lingan holda reaksiyaga kirishishi mumkin. Reaksiya mexanizmlarini turlarini aniqlashda qulayliq maqsadida reaksiyaga kirishayotgan moddalarning birini *substrat*, ikkinchisini *hujum qiluvchi reagent* deb shartli ravishda qabul qilingan.

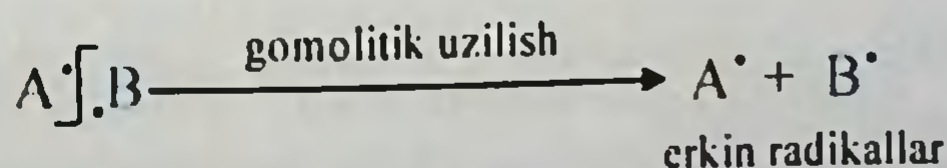
Reaksiyaga kirishayotgan murakkab tuzilishli modda substrat, unga ta'sir qiluvchi modda reagent deyiladi.

Reagentning elektron tabiati qanday reaksiya sodir bo'layotganini ko'rsatadi.

Reagent va substratdagi kimyoviy bog'ning uzilish xarakteriga ko'ra reaksiya mexanizmi uch turga bo'linadi: 1) gomolitik, 2) geterolitik, 3) molekulyar.

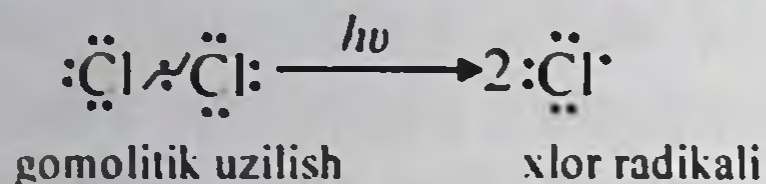
Reaksiya vaqtida molekula tarkibidagi bog'ning uzilishi va yangi bog'ning hosil bo'lishi kuzatiladi. Bunda ta'sirlashayotgan birikmalardagi kovalent bog' ikki xil tarzda uzilishi mumkin: *gomolitik* va *geterolitik*.

Gomolitik reaksiyaning mexanizmi. Gomolitik bog'ning uzilishida reaksiyaga kirishayotgan molekulalarda kovalent bog'ni hosil qilgan elektron juft shunday bo'linadiki, elektron juft ikki atom orasida teng taqsimlanadi, hosil bo'lgan zarracha bittadan toq elektronga ega bo'ladi. Natijada erkin radikallar (R) hosil bo'ladi. Zaryadsiz, toq elektronga ega bo'lgan zarracha yoki neytral atom erkin radikal deb ataladi (R) belgisi bilan ifodalanadi.

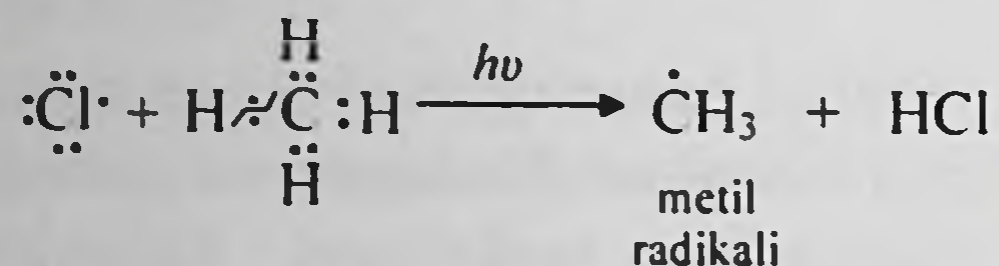


Erkin radikallar ishtirokida boradigan reaksiyalar *radikal reaksiyalar* deb ataladi va ular yorug'lik, yuqori harorat, erkin radikallar ta'sirida boradi, ular qutblanmagan erituvchilarda yoki gaz fazada amalga oshadi va ko'pincha zanjir reaksiyalari bo'ladi.

Masalan, metanni xlorlash reaksiyasi radikal reaksiyaga misol bo'ladi. Bunda molekulyar xlor nur ta'sirida 2 ta xlor radikaliga parchalanadi:



Aktiv xlor radikali metan molekulasiga hujum qiladi va metil radikali hosil bo'ladi.



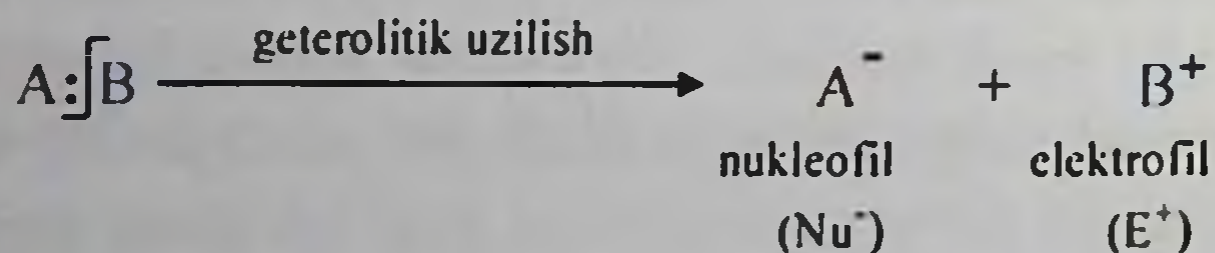
Bu zanjir reaksiyasi bo'lib, davom etadi. Gomolitik (yoki radikal) mexanizmida boshlang'ich modda molekularidagi elektron juft gomolitik uziladi.



Bu reaksiyada yangi bog' hosil bo'lishida reagent va substrat har ikkalasidan bittadan elektron ishtirok etadi.

Geterolitik reaksiyaning mexanizmi. Geterolitik reaksiya mexanizmida kovalent bog'ning geterolitik uzilishda kovalent bog'ni hosil qilgan elektron juft ikki atom o'rtasida teng taqsimlanmay, balki bitta zarrachada qoladi. Bog'ning geterolitik uzilishi natijasida zaryadlangan zarrachalar – ionlar hosil bo'ladi. Shuning uchun bu reaksiya mexanizmi yana *ionli mexanizm* deb ham yuritiladi.

Bog'ning geterolitik uzilishi bilan boradigan reaksiyalar *geterolitik reaksiyalar* deb ataladi.

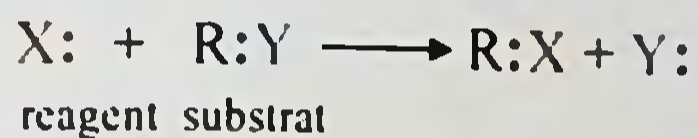


Kovalent bog'ning geterolitik uzilishidan zaryadli zarrachalar – nukleofil, elektrofil zarrachalar hosil bo'ladi.

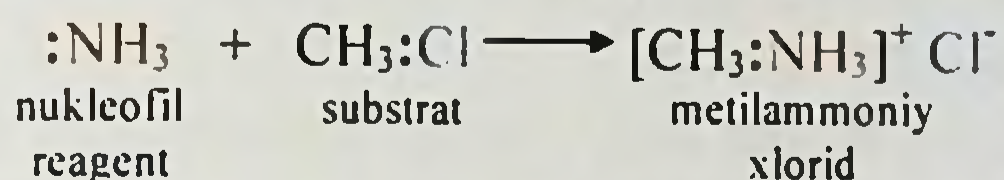
Geterolitik yoki ionli reaksiya mexanizmi ham o'z navbatida ikki turga bo'linadi: 1) *nukleofil reaksiya mexanizmi* va 2) *elektrofil reaksiya mexanizmi*.

Nukleofil reaksiyalarda hujum qiluvchi reagent *nukleofil* (Nu), elektrofil reaksiyalarda esa *elektrofil zarrachalardir*.

Nukleofil reaksiyalarda reagent substratga kovalent bog' hosil qilishi uchun o'zining elektron juftini beradi:



Bunda reaksiyaga kirishuvchi modda molekulasidagi elektron juft buzilmasdan reaksiya mahsulotiga o'tadi. Bunda Y (anion) elektron o'z elektron jufti bilan ajralib chiqadi. Bu reaksiyada reagent yangi bog' hosil qilishi uchun elektronlar juftini beradi. Bunday reagent nukleofil reagent, reaksiya esa *nukleofil reaksiya* (belgisi *Nu*) deyiladi.

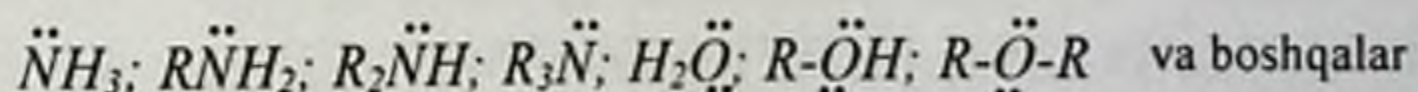


Tashqi elektron qavatida elektron juftga ega bo'lgan zarracha nukleofil zarracha deb ataladi va *Nu* belgisi bilan belgilanadi.

Nukleofil zarrachalar yoki reagentlar (yadroga intiluvchi) elektronga boy zarrachalar bo'lib, kimyoviy reaksiyalarda o'zining elektron jufti hisobiga bog' hosil qiladi. Ularga anionlar, erkin elektron juftga ega bo'lgan atom saqlagan neytral molekular, elektron zichligi yuqori bo'lgan markazlar kiradi.

1. Anionlar (manfiy zaryadli zarrachalar): OH^- ; CN^- ; RO^- ; NH_2^- ; $R-COO^-$; RS^- ; Cl^- ; Br^- ; I^- ; HSO_3^- ; CNS^- va boshqalar.

2. Tarkibida bitta yoki bir nechta erkin elektron juftga ega bo'lgan neytral molekular:

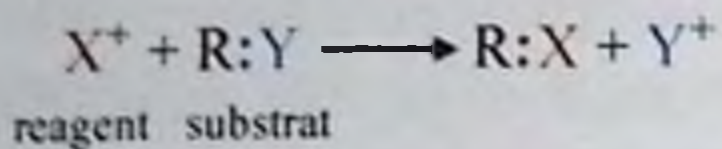


3. Elektron zichligi yuqori bo'lgan markazga ega molekular (alkenlar, alkadienlar, alkinlar, arenlar) kiradi.

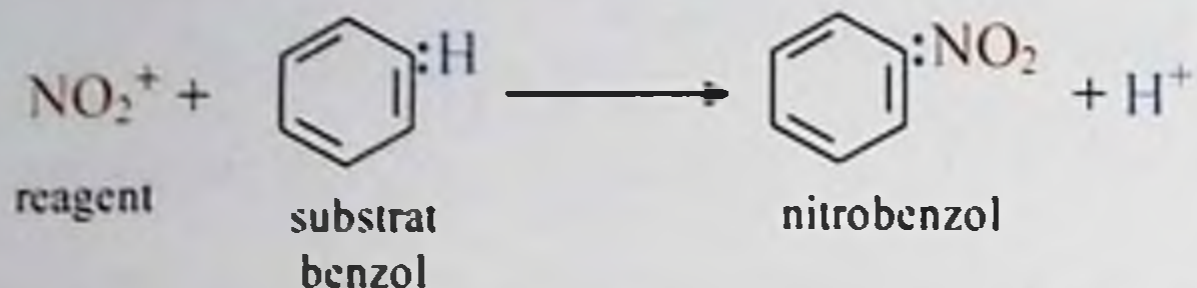
Nukleofil reagentlar elektron zichligi kam bo'lgan (musbat zaryad yuqori bo'lgan) markazlarga hujum qiladi.

Elektrofil reaksiyalarda reaksiya mahsulot molekulasidagi yangi bog' substratdagi elektronlar jufti hisobiga hosil bo'ladi. Bunda reagent kation yoki neytral molekula bo'lishidan qat'iy nazar, yangi bog' hosil bo'lishida elektron bermaydi, vakant orbital qo'yadi. Reaksiya mahsuloti

substratdagi elektronlar jufti hisobiga hosil bo'ladi. Ushbu reagent *elektrofil* (elektronga intiluvchi), reaksiya esa – elektrofil reaksiya deyiladi.



Quyidagi reaksiyalar elektrofil reaksiyalarga misol bo'ladi:



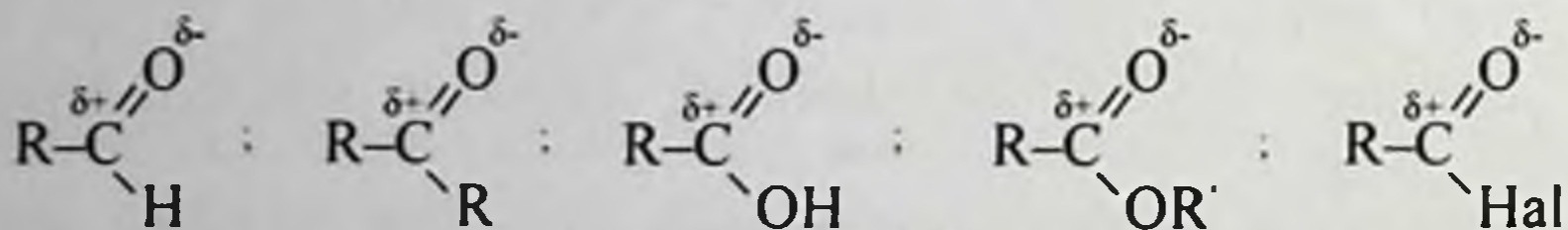
Tashqi elektron qavati to'lmagan "elektronni sevuvchi" zarrachaga elektrofil zarracha (E^+) deyiladi. Elektrofil zarracha o'zi ta'sirlashayotgan zarrachadan elektron juftini qabul qilib, bog' hosil qiladi.

Elektrofil zarrachalarga (reagentlarga)

-musbat zaryadli ionlar: proton (H^+); metall kationlari (M^{n+}); arildiazoniy kation ($Ar-N_2^+$); nitroil ion (NO_2^+); nitrozil-kation (NO^+) va boshqalar.

-vakant orbitalga ega bo'lgan neytral molekularlar: SO_3 ; Lyuis kislotalari ($AlCl_3$; $FeBr_3$; $ZnCl_2$; $SnCl_4$; BF_3) va boshqalar.

-elektron zichligi kam bo'lgan markazli molekularlar: galogen hosilalar; ($C^{\delta+}-Hal$); karbonil birikmalar:



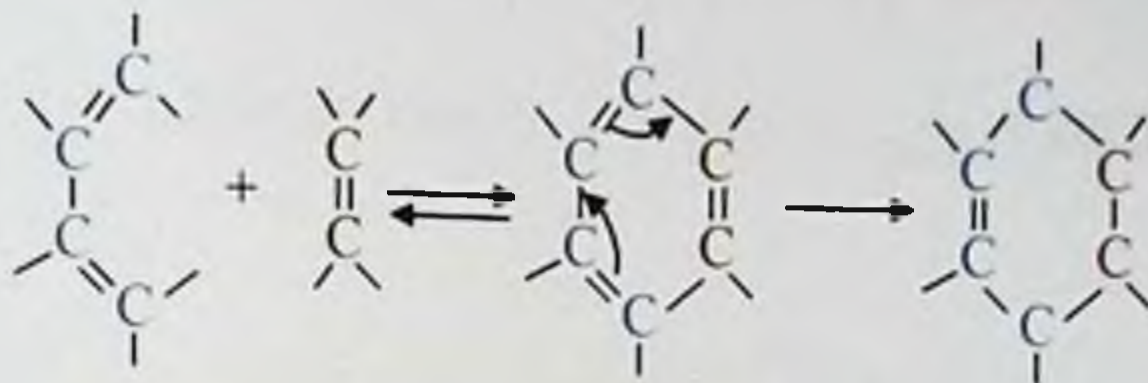
kiradi.

Elektrofil va nukleofil reaksiyalar xuddi oksidlanish va qaytarilish jarayonlariga o'xshab, bir-biri bilan uzviy bog'langan. Reaksiyaga kirishayotgan moddalarni qaysi birini reagent yoki substrat deb hisobga olgan holda reaksiyani elektrofil yoki nukleofil deb qaraladi.

Gomolitik va geterolitik mexanizmlar bo'yicha boradigan reaksiyalardan tashqari, **molekulyar** yoki **perisiklik mexanizm** bo'yicha boradigan reaksiyalarda ta'sirlashayotgan molekularlarda bir vaqtda bog'lar uziladi va yangi bog' hosil bo'ladi (sinxron). Bunda oraliq zarrachalar, ionlar, radikallar hosil bo'lmaydi. Substrat va reagentlarda elektronlarning sinxron ko'chishi amalga oshadi. Molekulyar reaksiya mexanizmi bo'yicha

boradigan reaksiyaga misol qilib, alkenga dienlarning birikish reaksiyasini keltirish mumkin.

Reaksiya mexanizmi.



6.2.3. Organik reaksiyalarning turlari

Organik reaksiyalar reaksiya natijasiga; kirishayotgan zarrachalar tabiatiga va eng sekin ketadigan reaksiya bosqichida ishtirok etadigan molekulalar soniga ko'ra turkumlanadi.

Organik reaksiyalar reaksiyaga kirishuvchi va reaksiya natijasida hosil bo'lgan modda tabiatiga ko'ra *birikish* (belgisi *A*); *almashinishi* (belgisi *S*); *ajralish* (belgisi *E*), *qayta guruhlanish*, *oksidlanish-qaytarilish* hamda *kondensatsiya* reaksiyalariga bo'linadi.

Reaksiyaga kirishuvchi zarrachaning tabiatiga ko'ra quyidagi turlarga turkumlanadi:

- radikal (gomolitik, radikal; *nomolytie*);
- nukleofil (*nuclophile*);
- elektrofil (*elecktrophile*);
- molekulyar (*molecular*) reaksiyalar

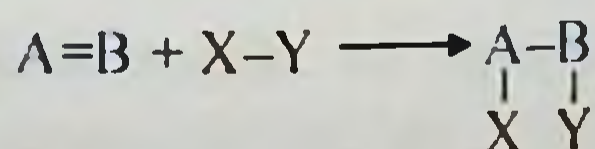
Reaksiya turining nomi qaysi zarrachaning hujumi (ta'sirlashishi) bilan boshlansa, shu nom bilan ataladi.

Masalan: radikallar ishtirokida boradigan reaksiyalar – radikal, elektrofillar qatnashgan reaksiyalar elektrofil reaksiyalar deb yuritiladi.

Birikish, almashinish, ajralish reaksiyalari yuqorida ko'rib chiqilgan reaksiya mexanizmlari (radikal, elektrofil, nukleofil) bo'yicha boradi.

Birikish reaksiyalari (addition). Belgisi *A*.

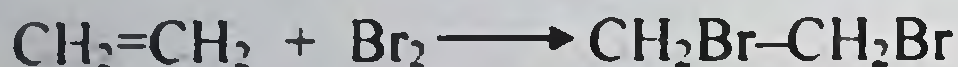
Ikki va undan ortiq molekulalardan faqat bittagina modda hosil bo'ladigan reaksiyaga birikish reaksiyasi deyiladi.



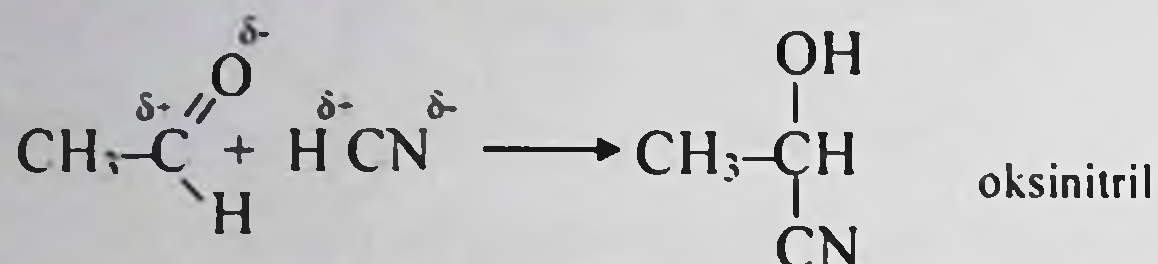
Birikish reaksiyasi molekulasida uglerod-uglerod, uglerod-kislorod, uglerod-azot va azot-azot atomlari orasida karrali bog' tutgan hamda erkin elektron juftga ega bo'lgan atom saqlagan organik moddalarga xos.

Birikish reaksiyalari quyidagi mexanizmlar bo'yicha amalga oshishi mumkin:

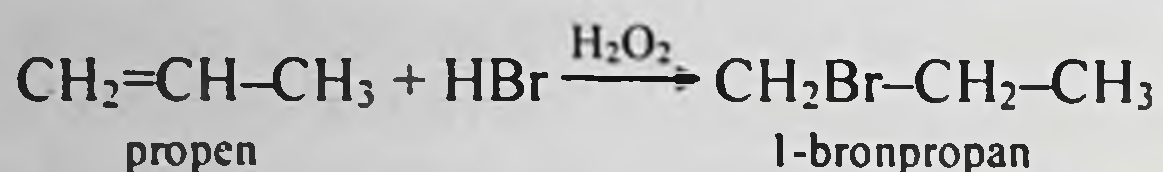
a) *elektrofil birikish* (A_E) – bu reaksiyada birinchi bo'lib elektrofil zarracha birikadi.



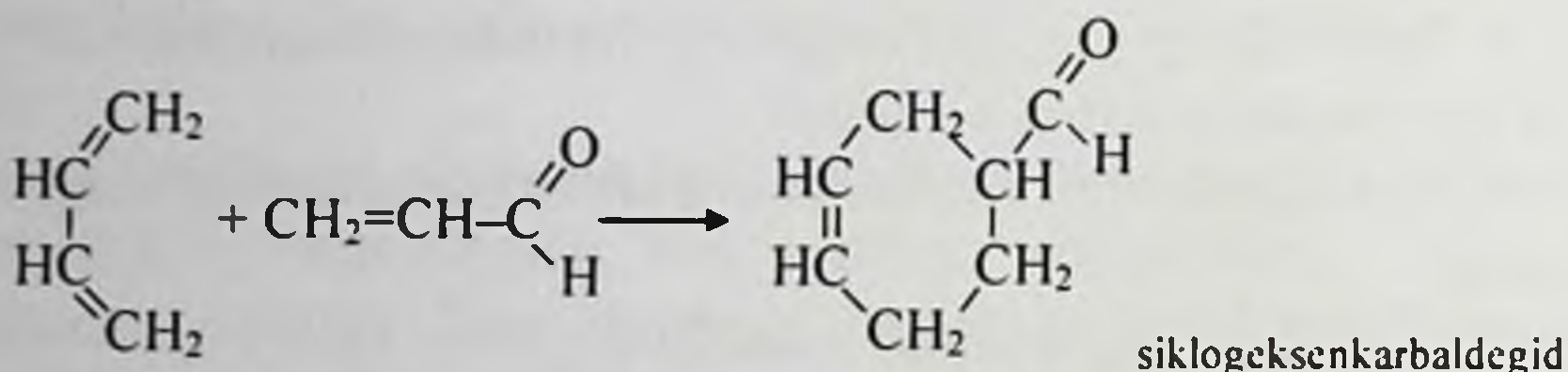
b) *nukleofil birikish* (A_N)



d) *radikal birikish* (A_r)



e) *molekulyar (sinxron) birikish*



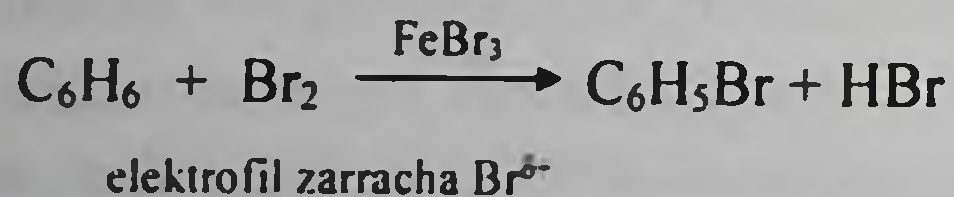
Almashinish reaksiyalari (*substitution*). Belgisi S.

Molekuladagi biror atom yoki atomlar guruhining boshqa atom yoki atomlar guruhiga almashinishi natijasida yangi molekula hosil bo'ladigan reaksiyaga almashinish reaksiyasi deyiladi.

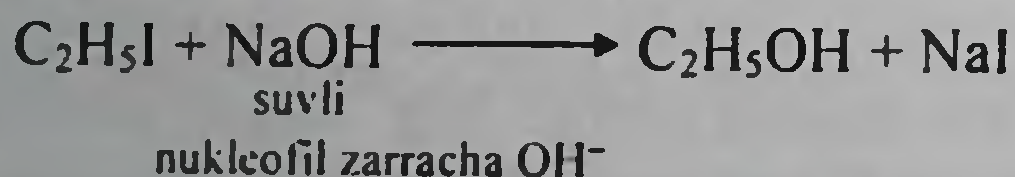


Almashinish reaksiyasi organik birikmalarning barcha sinflariga xos reaksiyadir u bir necha mexanizm bo'yicha amalga oshadi:

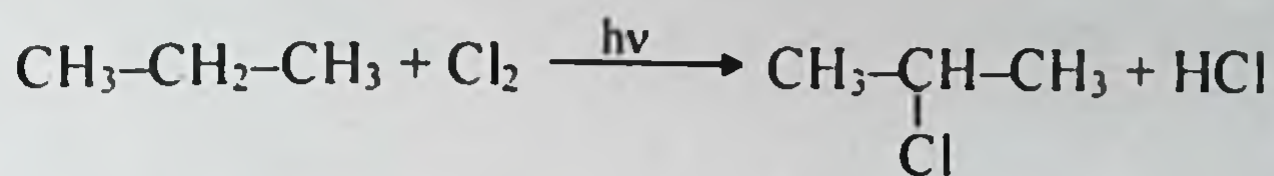
a) *elektrofil almashinish* (S_E)



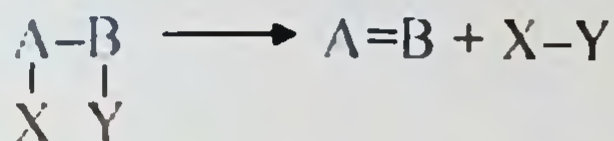
b) *nukleofil almashinish* (S_N)



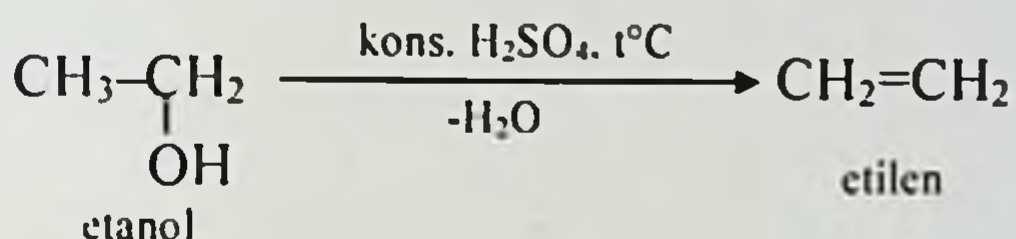
d) radikal almashinish (S_R)



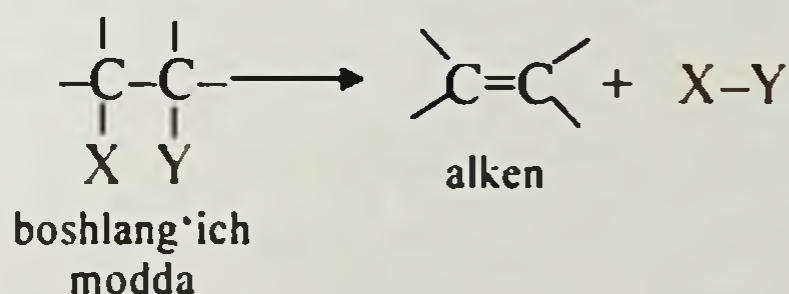
Ajralish (parchalanish, elimirlanish, *elimination*). Belgisi *E*.



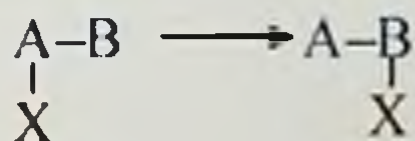
Ajralish reaksiyasida molekula tarkibidan biror atom (H_2 ; Br_2) yoki atomlar guruhi (NH_3 ; H_2O ; HHal) ajralib chiqib ketadi va odatda qo'shbog' tutgan yangi molekula hosil bo'ladi.



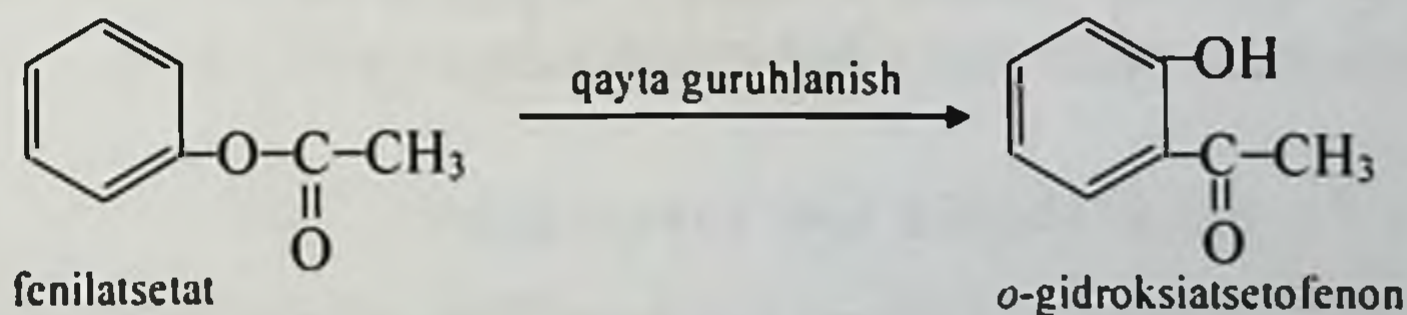
Elimirlanish reaksiyasi – ajralayotgan molekulaning tabiatiga ko'ra *degidratlanish*, *degidrogalogenlash*, *degalogenlash* reaksiyalariga bo'linadi.



Qayta guruhlanish (*peregrupirovka*; *rearrangement*). Belgisi *R*.



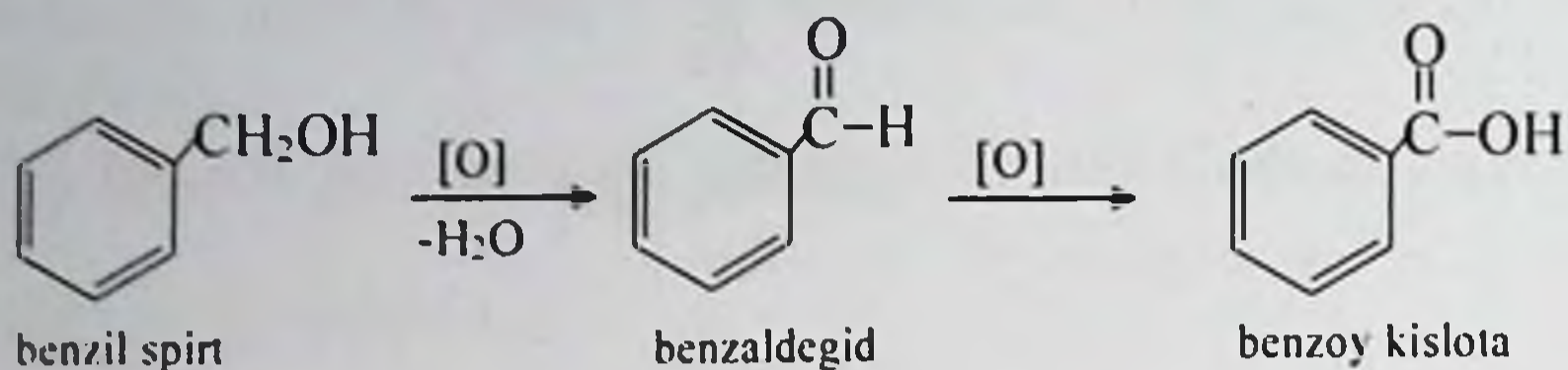
Qayta guruhlanish reaksiyasida atom yoki guruhlarning ichki molekulyar ko'chishlari sodir bo'ladi. Bu reaksiya to'yinmagan birikmalarga xos reaksiyadir



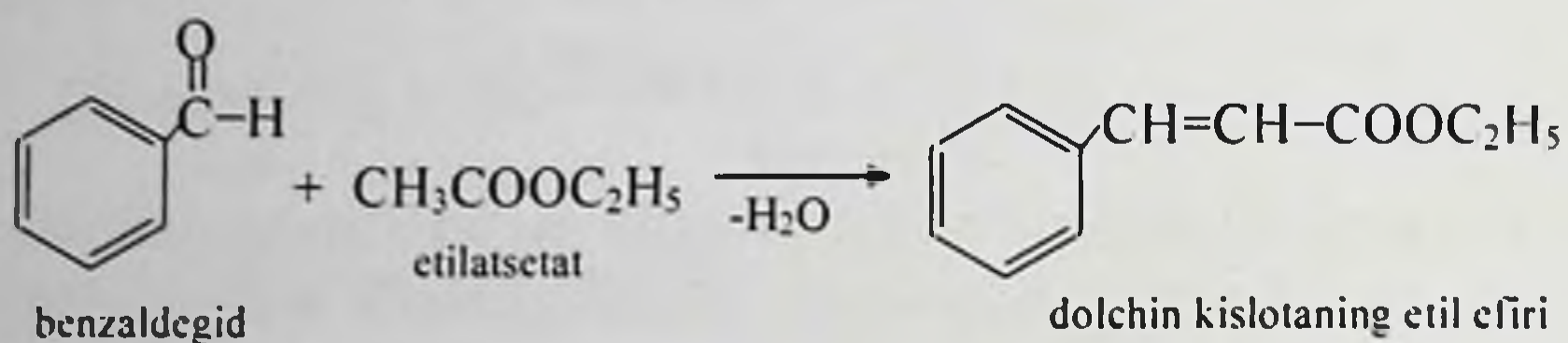
Oksidlanish va qaytarilish reaksiyalari (*oxidation-reduction*).

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari reaksiyon markazdagi uglerod atomining oksidlanish darajasini o'zgarishiga nisbatan olinadi. Oksidlanish va qaytarilish reaksiyalari bir-biri bilan uzviy bog'liq jarayonlardir. Ammo

organik moddalarning oksidlanish yoki qaytarilish reaksiyasi organik moddaga nisbatan turkumlanadi.



Kondensatsiya reaksiyalari (*condensation*) va **polikondensatsiya** (*polycondensation*) reaksiyalari C–C bog‘i hosil bo‘lishi bilan boradigan reaksiya bo‘lib, ular ham birikish, almashinish reaksiyalari bo‘lishi mumkin.



Molekulyar reaksiyalar. Organik reaksiyalar reaksiya tezligini belgilab beruvchi bosqichda nechta molekula ishtirok etishiga ko‘ra 1) *monomolekulyar* va 2) *bimolekulyar* reaksiyalarga turkumlanadi.

Molekulyarligi yuqori bo‘lgan reaksiyalarga reaksiyaning molekulyarligi bitta bosqichda ishtirok etadigan zarrachalar (molekula, ion va xokazo) soniga bog‘liq.

Reaksiyaning sekin boruvchi bosqichida bitta molekula ishtirok etsa – reaksiya monomolekulyar, bir vaqtda ikkita molekula ishtirok etsa – bimolekulyar reaksiya deyiladi.

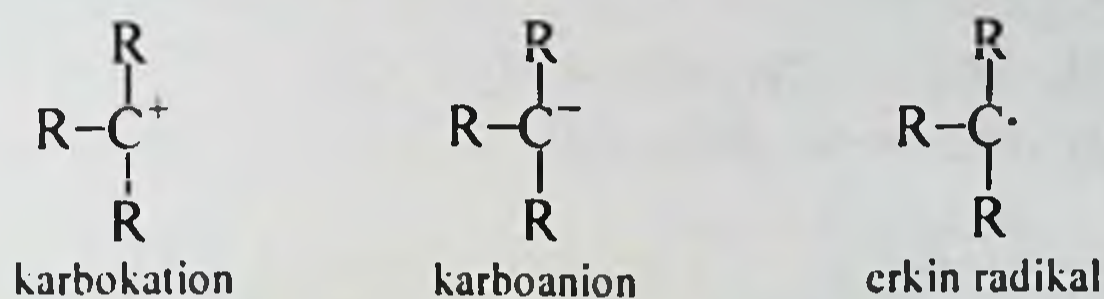
U reaksiya tezligini belgilovchi sekin boruvchi bosqich bilan aniqlanadi va reaksiya mexanizmiga bog‘liq bo‘ladi.

Reaksiyaning umumiy tartibi reaksiya tezligi formulasiga kiruvchi reaksiyada ishtirok etayotgan zarrachalarning konsentratsiyasiga bog‘liq.

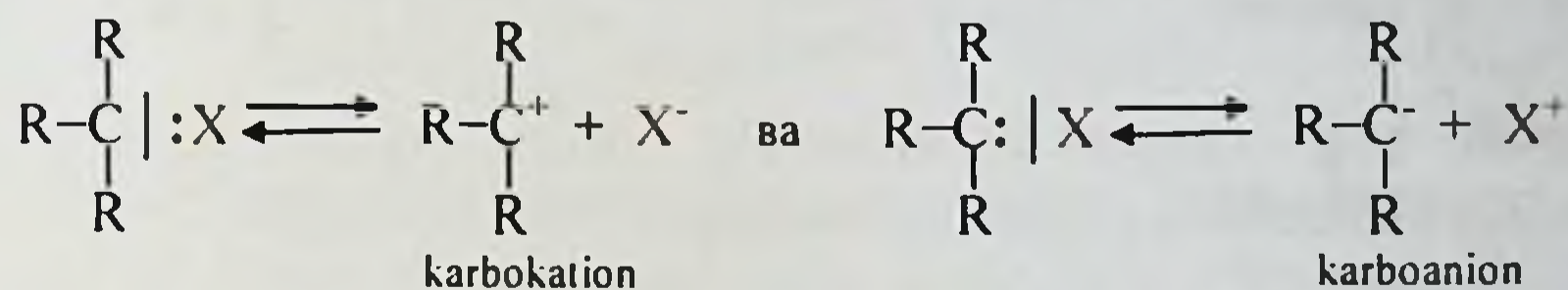
6.2.4. Oraliq faol zarrachalar

Kimyoviy reaksiyalarda boshlang‘ich moddalarning reaksiyaning ohirgi mahsulotiga aylanishi ancha murakkab jarayon bo‘lib, bunda oraliq moddalar hosil bo‘lishi bilan sodir bo‘ladi. Oraliq moddalar sifatida karbokationlar R^+ ; karboanionlar R^- ; erkin radikallar R va boshqa faol zarrachalar hosil bo‘ladi. Oraliq moddalar (zarrachalar) juda qisqa vaqt mavjud bo‘lib, tezda barqaror molekulalarga aylanadi. Ammo, ba‘zi oraliq

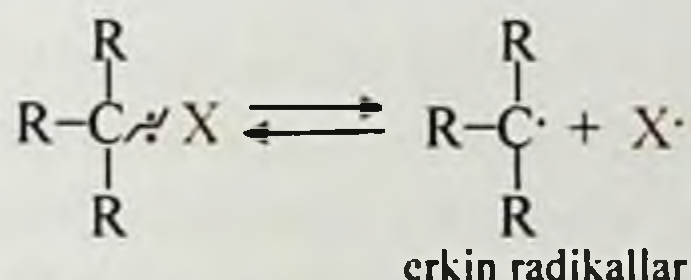
moddalar – intermediatlar – katta barqarorlikka ega bo'lgani uchun ularni erkin holda reaksiyon muhitdan ajratib olish ham mumkin. Eng ko'p hosil bo'ladigan oraliq faol zarrachalarga: karbokationlar, karboanionlar, erkin radikallar kiradi.



Karbokationlar va karboanionlar C-X bog'ining geterolitik uzilish natijasida hosil bo'ladi. X – bu erda vodorod atomi yoki boshqa o'rinbosar

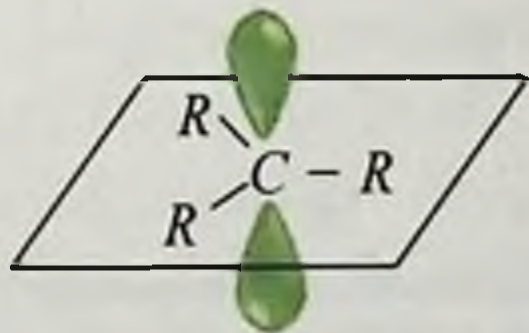


Bog'ning gomolitik uzilishi natijasida erkin radikallar hosil bo'ladi.

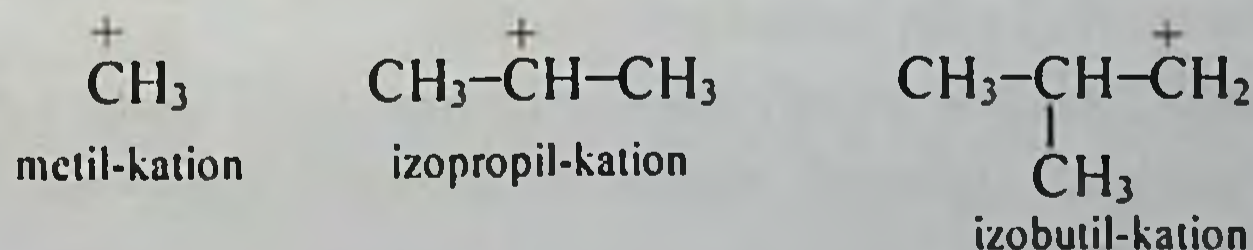


Musbat zaryadli uglerod atomi saqlagan organik kationlar *karbokationlar* deb ataladi.

Karbokationdagi musbat zaryadli uglerod atomi sp^2 gibridlanish holatida bo'lib, uning uchta gibrid orbitalari bir tekislikda yotadi. Gibridlanishda ishtirok etmagan atom orbital π -bog'lar (gibrid orbitalar) tekisligiga perpendikulyar joylashgan bo'ladi va u vakant orbital hisoblanadi.

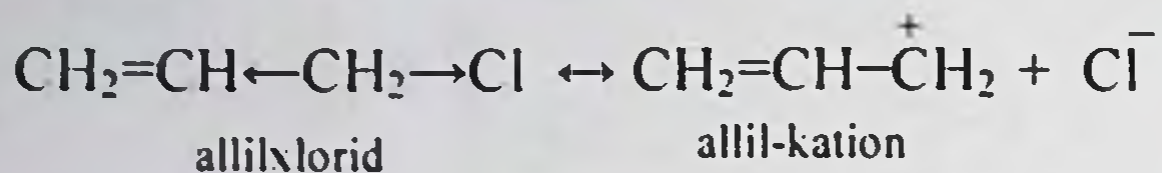


Karbokationlar tegishli radikal nomiga “kation” so'zi qo'shilgan holda nomlanadi.

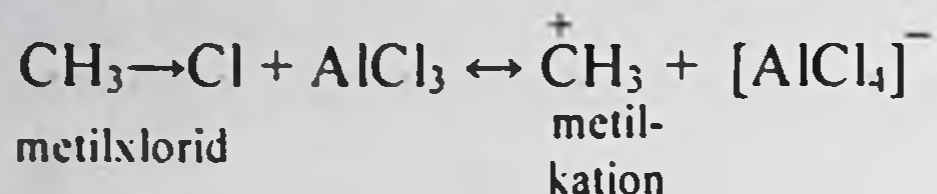


Karbokationlarning hosil bo'lishining bir necha usullari mavjud. Jumladan ular:

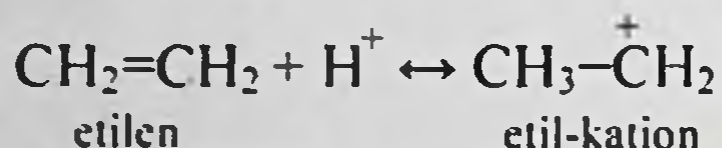
1. Tarkibi kuchli qutbli bog' tutgan organik birikmalarni kuchli qutbli muhitda to'g'ridan-to'g'ri ionlanishidan karbokationlar hosil bo'ladi:



Ionlanish jarayoni katalizatorlar – Lyuis kislotalari (AlCl_3 ; FeBr_3 ; ZnCl_2) va proton ishtirokida tezlashadi.



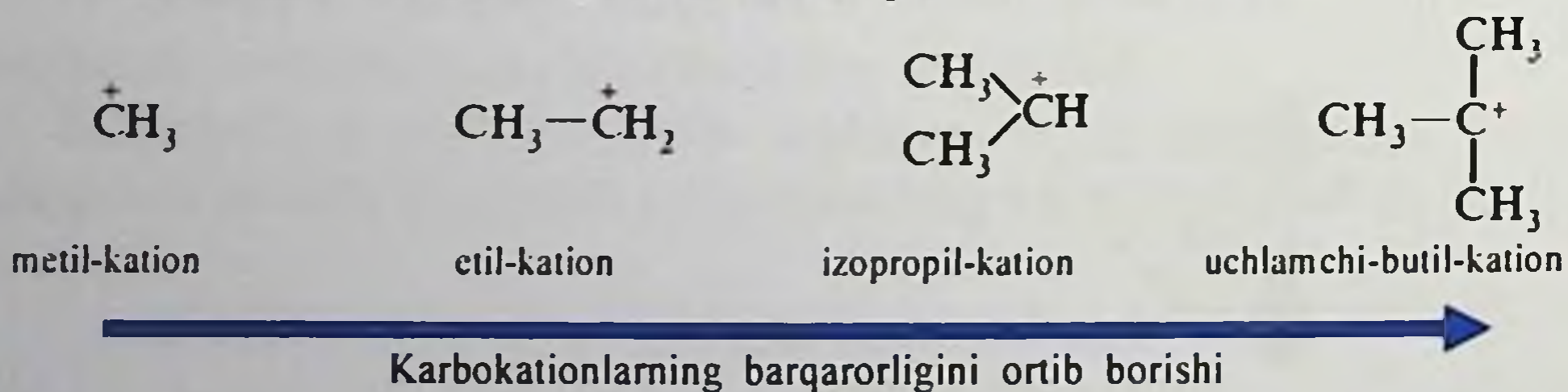
2. Qo'sh bog' tutgan atomlarning biriga proton yoki elektrofil zarrachaning birikishidan ham karbokation hosil bo'ladi.



Karbokationlar birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi karbokationlar bo'ladi. Ularning barqarorligi molekuladagi atomlar o'rtasida musbat zaryad qanchalik yuqori darajada tarqalgan bo'lsa, karbokation shunchalik barqaror bo'ladi. Karbokationdagi zaryadning tarqalish darajasi kationning tuzilishiga bog'liq.

Karbokationdagi elektronodonor o'rinbosarlar kation markazidagi elektron zichlikni oshiradi va musbat zaryadning tarqalishini ta'minlaydi, demak, kationni barqaror qiladi.

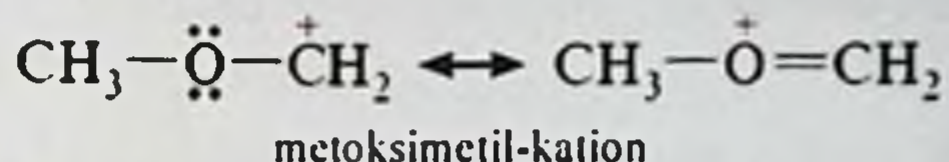
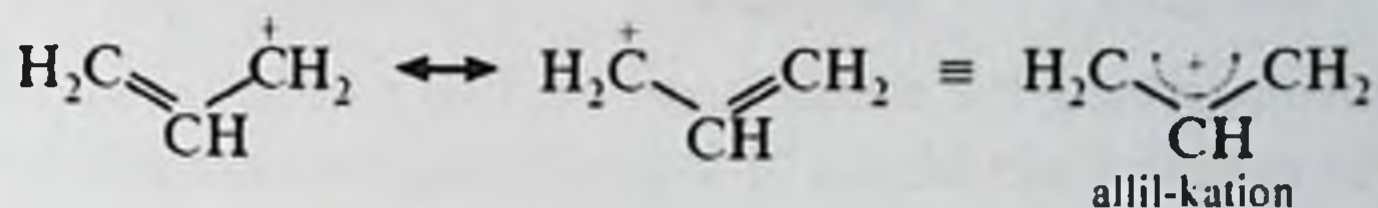
Alkil guruhlarining (+I) induktiv effekti tufayli birlamchi karbokationdan uchlamchiga tomon barqarorlik ortib boradi.



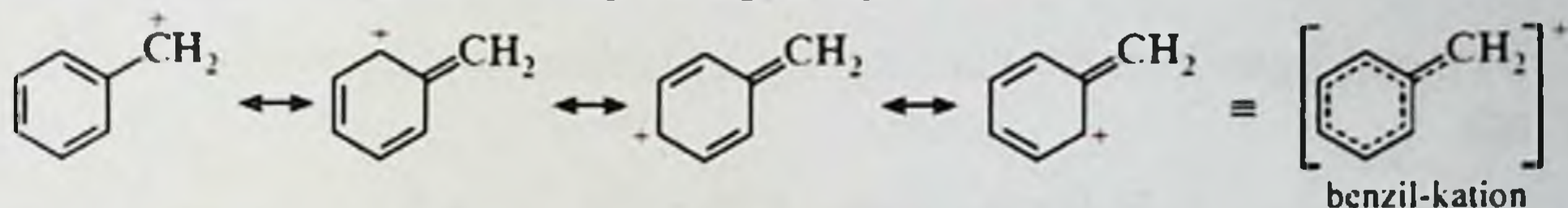
Elektronoakseptor o'rinbosarlar kationdagi elektron zichlikni kamaytirib kationning barqarorligini ham kamaytiradi.

Musbat zaryadli uglerod atomi erkin elektron juftli atom (:O- ; :N- ; -S-) yoki sp^2 -gibridlangan uglerod atomi bilan tutashgan bo'lsa, musbat

zaryadning ta'sirlashgan sistema bo'yicha tarqalishi tufayli uning barqarorligi yuqori bo'ladi.



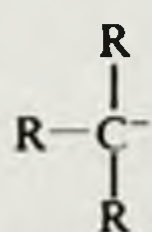
Benzol halqasining π -elektronlari bilan ta'sirlashuvda bo'lgan karbokationlarning ham barqarorligi yuqori bo'ladi.



Karbokationlarning barqarorligiga yana kationlarning erituvchi molekulari bilan solvatlanishi ham katta ta'sir ko'rsatadi. Erituvchi molekulari kationni qanchalik o'rab olsa, uning barqarorligi yanada oshadi.

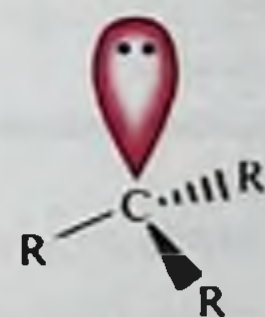
Karbokationlar juda qisqa vaqt mavjud bo'lgani uchun ularni *YaMR* va ultrabinafsha (*UB*) spektroskopiya usullari yordamida aniqlanadi.

Karboanionlar. Manfiy zaryadli uglerod atomi tutgan organik anionlar *karboanionlar* deyiladi. Bunda manfiy zaryadli uglerod atomi uch valentli bo'lib, unda erkin elektron juft mavjud bo'ladi.



Anion markazi anionning tuzilishiga ko'ra, tetraedrik yoki yassi tuzilishda bo'lishi mumkin.

To'yingan karbanionlar va π -elektronlar sistemasi bilan ta'sirlashuvda bo'lmagan anion markazlari tetraedrik tuzilishda Bunday tuzilishli karbanionlarda manfiy zaryadli atomi sp^3 -gibridlanishda bo'lib, erkin elektron juft gibrid orbitalni egallaydi.

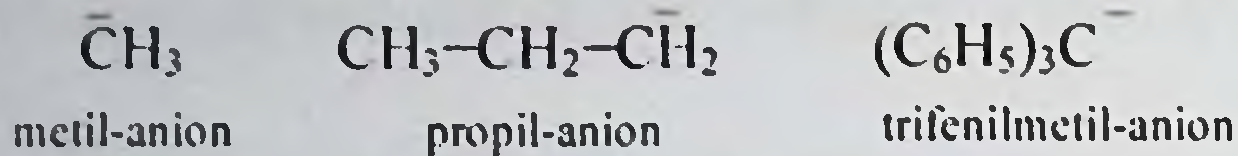


bo'ladi.
uglerod
 sp^3 -

Anion markaz bo'linmagan elektron jufti qo'sh bog'ning π -elektronlari bilan ta'sirlashuvda bo'lgan karbanionlar yassi tuzilishda bo'ladi. Bunda manfiy zaryadli uglerod atomi sp^2 -gibridlanishda bo'lib, erkin elektron juft sof p -atom orbitalni egallaydi.

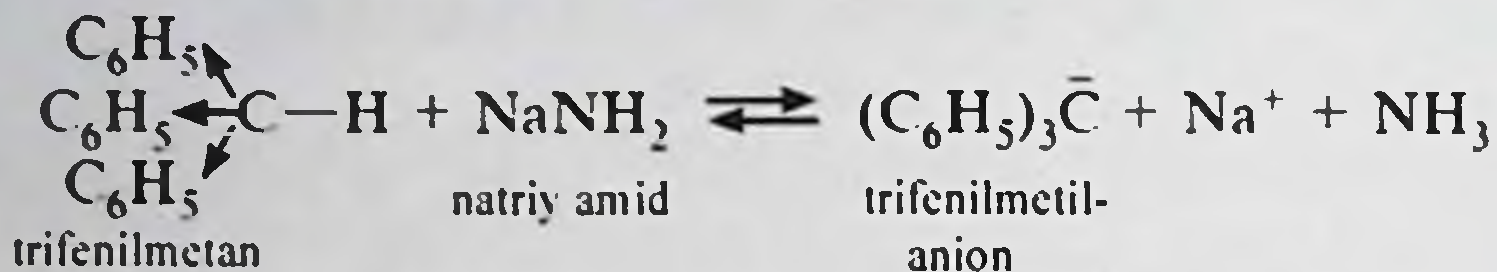
Anion markazi qo'shbog' yoki uch bog' tutgan karbanionlar yassi strukturali bo'ladi.

Karboanionlar nomi tegishli radikal nomiga "anion" so'zini qo'shib hosil qilinadi.

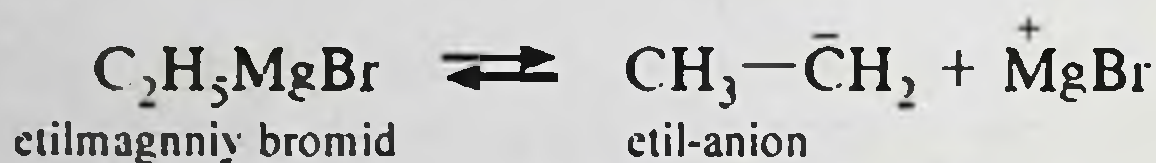


Karboanionlarning bir necha hosil bo'lish usullari mavjud:

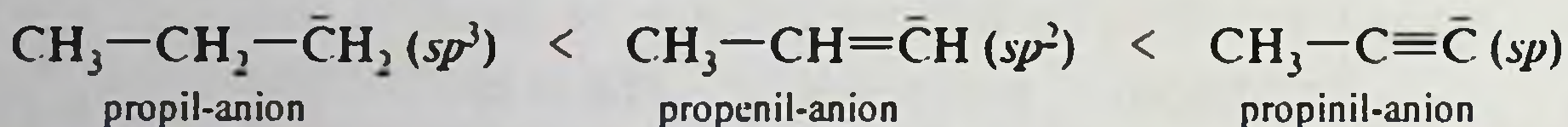
1) kuchli qutbli C—H bog'li birikmalarning faol reagentlar bilan o'zaro ta'sirlashuvidan karboanionlar vujudga keladi.



2) metalorganik birikmalarning ionlanishidan ham karboanionlar hosil bo'ladi



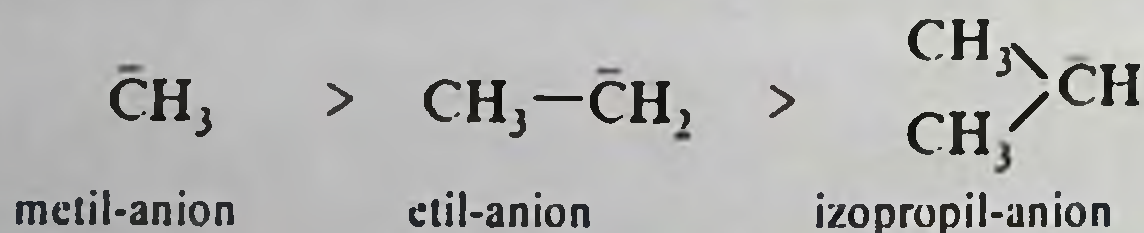
Karboanionlarning barqarorligi ham uglerod atomidagi manfiy zaryadning delokallanish darajasi bilan belgilanadi, molekuladagi atomlar orasida manfiy zaryad qanchalik ko'p tarqalsa, shunchalik karboanion barqaror bo'ladi. Manfiy zaryadning delokallanish darajasi karboanionning tuzilishiga bog'liq. Anion markazidagi uglerod atomining gibridlanish holati, o'rinbosarlarning tabiati va soni ham anionning barqarorligiga ta'sir etadi. Barcha teng holatlarda karboanionlarning barqarorligi anion markazining erkin elektron jufti sp^2 -gibrid orbitalning s-xarakterining ortishi bilan ortib boradi.



—————→ karboanionlarning barqarorligining ortib borishi

Anion markazidagi uglerod atomining elektronomanfiyligi ortgan sari, karboanionning barqarorligi ham ortadi.

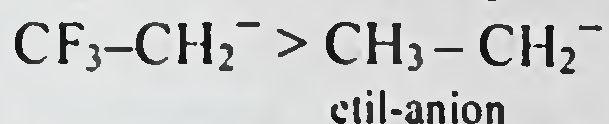
Anion markazi bilan bog'langan o'rinbosarlarning tabiati va soni ham karboanionlarning barqarorligiga katta ta'sir etadi. Elektronodonor o'rinbosarlar anion markazidagi elektron zichlikni oshirib, anion barqarorligini kamaytiradi.



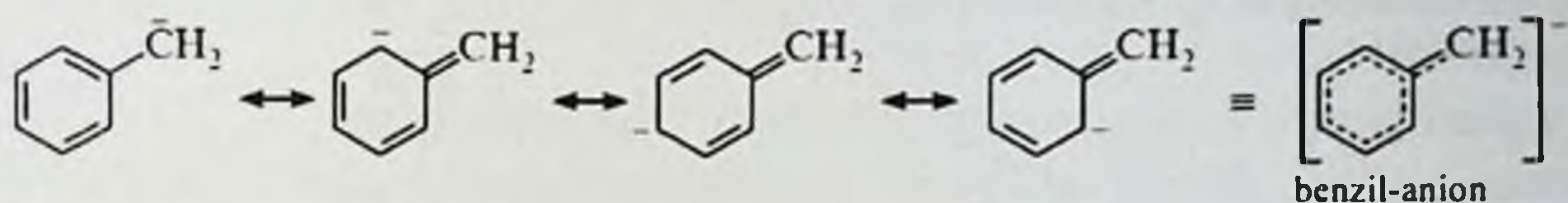
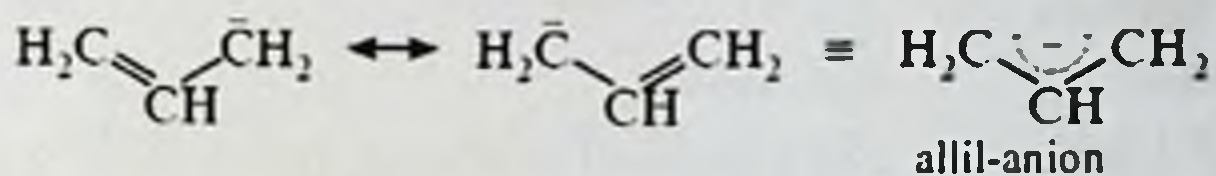
—————→ alkil anionlarning barqarorligi

Elektronoakseptor o'rinbosarlar (-I) effekt tufayli anion markazidan elektron zichlikni tortib, manfiy zaryadni delokallashtiradi, demak, anion

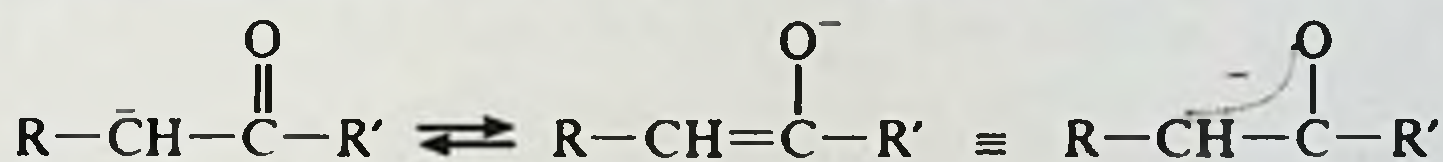
barqarorligini oshiradi. Masalan: 2,2,2-triftoretilanion ftorning elektro-
noakseptor ta'siri tufayli etil anionga qaraganda ancha barqaror



Karboanionlarning barqarorligi anion markazining erkin elektron jufti qo'shbog'ning yoki benzol xalqasining π -elektronlari bilan o'zaro ta'sirlashuvi natijasida ham ortadi.



Anion markazi uglerod-kislorod qo'shbog'ning elektronlari bilan ta'sirlashgan karanionlar juda barqaror bo'ladi.

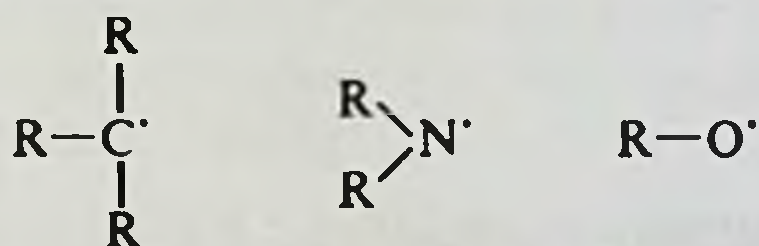


Bular enolyat anionlar deb yuritiladi.

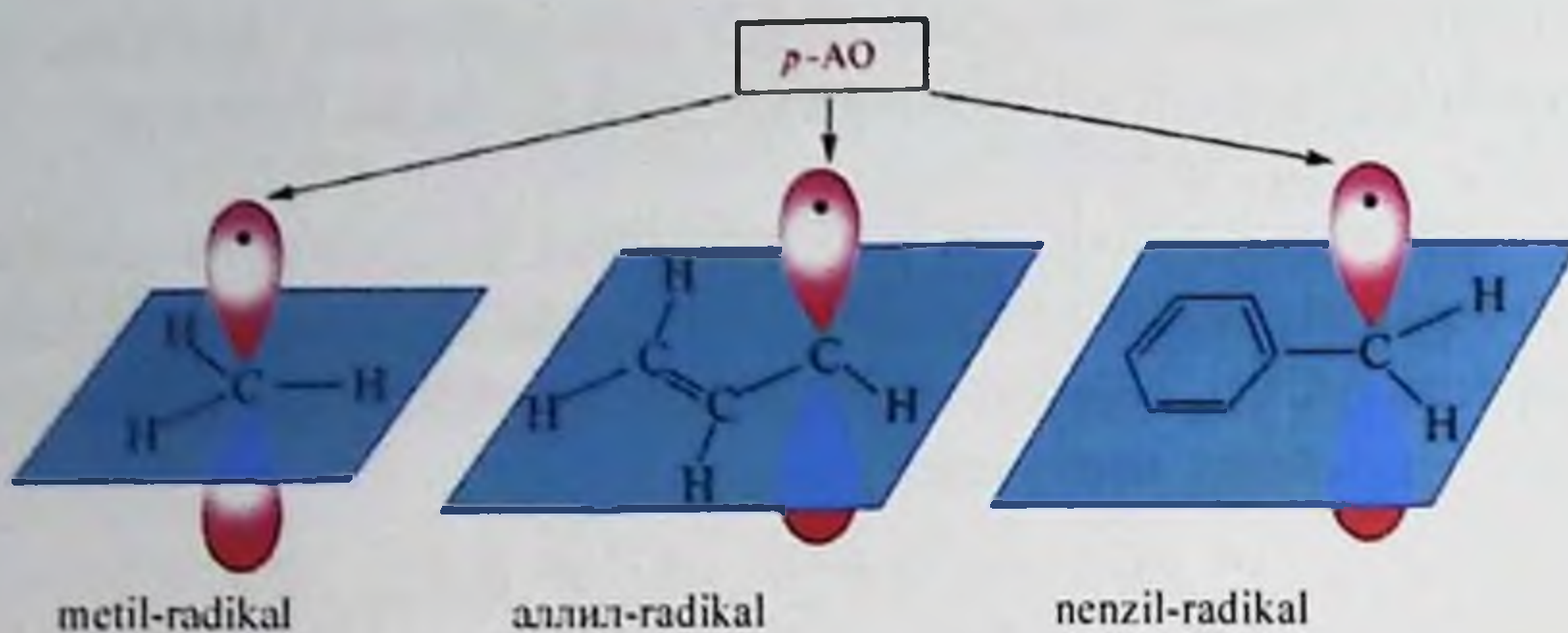
Karboanionlarning barqarorligiga yana erituvchining solvatlanish effekti ham ta'sir etadi.

Erituvchi molekulari bilan anion qanchalik solvatlangan hosil qilgan bo'lsa, u shunchalik barqaror bo'ladi.

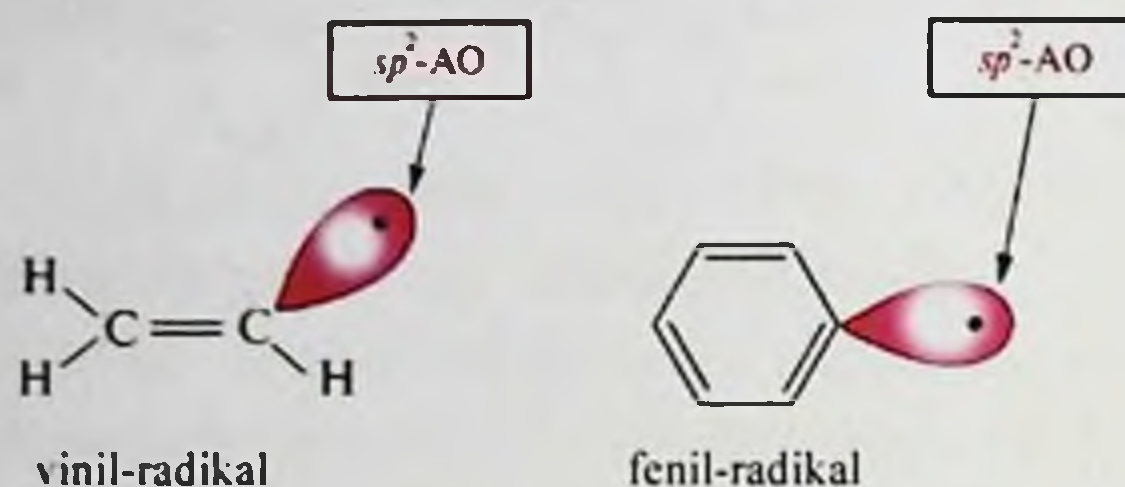
Erkin radikallar. Toq elektronli zaryadsiz zarrachalar erkin radikallar deyiladi. Organik erkin radikallarda toq elektronga ega bo'lgan uglerod, azot, kislorod atomi bo'ladi.



Toq elektronli uglerod atomi saqlagan erkin radikallarda uglerod atomi yassi va tetraedrik konfiguratsiyada bo'ladi. Oddiy alkil radikallari, tarkibidagi toq elektronli uglerod atomi benzol halqasining yoki qo'shbog'ning π -elektronlari bilan ta'sirlashuvida bo'lgan erkin radikallar yassi tuzilishga ega bo'ladi. Toq elektroli uglerod atomi sp^2 gibridlanishda, toq elektron r -atom orbitalni egallaydi.

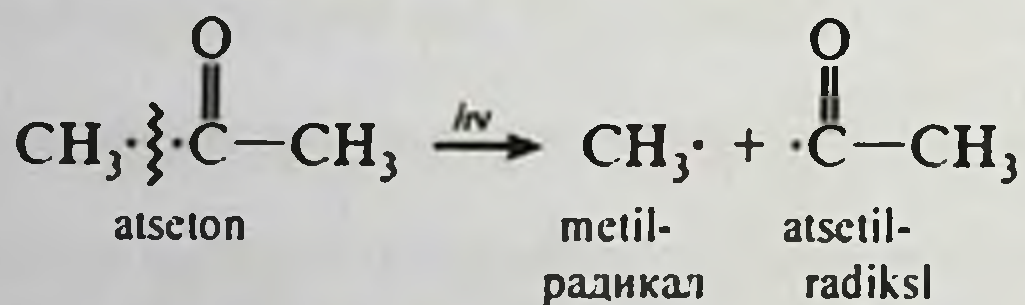
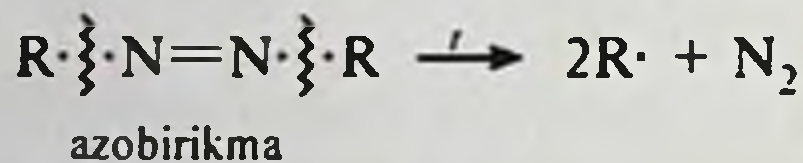


Uchlamchi alkil radikallar radikal markazi tetraedrik tuzilishda bo'lib, toq elektron bitta sp^3 -orbitalni egallaydi.



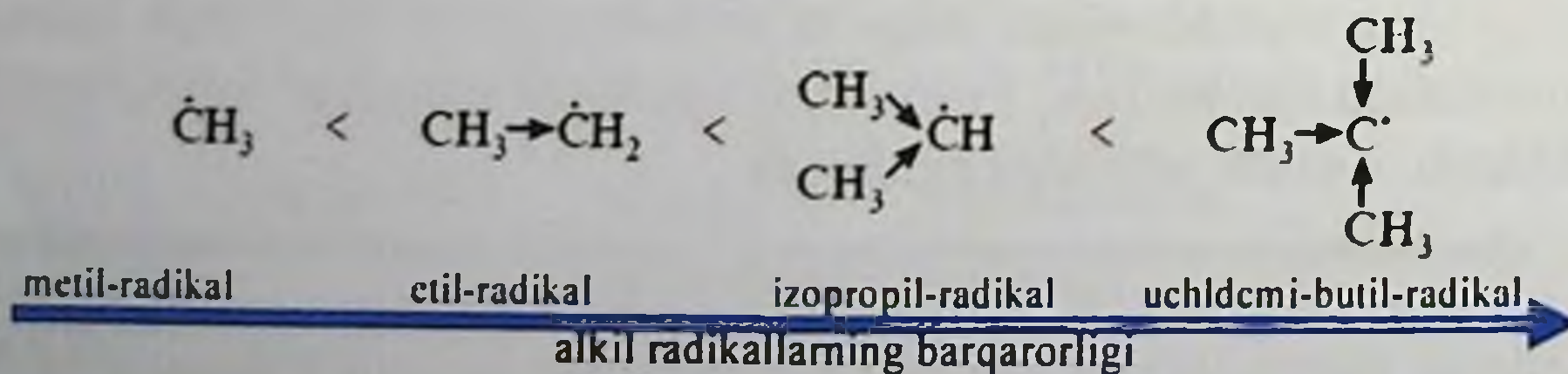
Agar toq elektronli uglerod atomi qo'shbog' hosil qilishda ishtirok etgan bo'lsa, uning radikal markazi yassi tuzilishga ega bo'lib, toq elektron sp^2 -gibridlangan orbitalda joylashadi (fenil radikallari).

Erkin radikallar termik va fotokimyoviy ta'sirlar natijasida kovalent bog'ning gomolitik uzilishidan hosil bo'ladi.

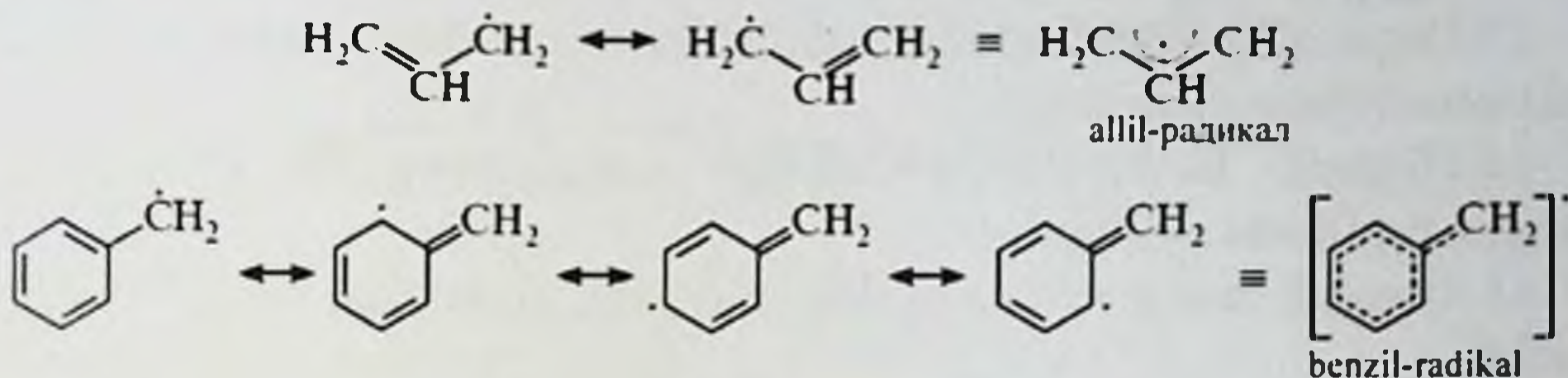


Erkin radikallarning barqarorligi ham toq elektronning delokallanishi bilan belgilanadi. Qanchalik delokallanish yuqori bo'lsa, shunchalik radikal barqaror bo'ladi.

Alkil radikallarining barqarorligi quyidagi qator bo'yicha ortib boradi.



Alkil guruhlar (+I) effekt tufayli radikal markazidagi elektron zichlikni oshiradi va bir elektronli orbitalni ikkinchi elektron bilan to'ldiradi va delokallanishga olib keladi. Ta'sirlashgan sistemalarda delokallanish butun sistema bo'yicha borgani uchun bundagi erkin radikallar ko'proq barqaror bo'ladi.



Benzil, allil radikallari alkil radikallariga nisbatan ko'proq barqaror bo'lsa ham ularning reaksiya qobiliyati yuqori bo'lganligi tufayli oraliq zarracha sifatida bo'ladi. Ba'zi radikallar uzoq muddat saqlanadi va ajratib olinadi. Masalan, trifenilmetil radikali $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\dot{\text{C}}$.

Erkin radikallar paramagnit zarrachalar (magnit momentiga ega) bo'lib, elektron paramagnit rezonans (EPR) usuli bilan aniqlanadi.

Reaksiya jarayonida hosil bo'ladigan oraliq zarrachalar: karbokationlar, karboanionlar, erkin radikallar reaksiyaning yo'nalishiga qanday reaksiya mahsuloti hosil bo'lishiga ta'sir etadi.

Masalan: alkanlarni xlorlash reaksiyasida izobutanga yorug'lik nuri ishtirokida xlor ta'sir ettirilganda, asosan uchlambutil xlorid hosil bo'ladi, chunki reaksiya jarayonida hosil bo'lgan uchlamchi butil radikali birlamchi butil radikaliga nisbatan barqaror bo'ladi.



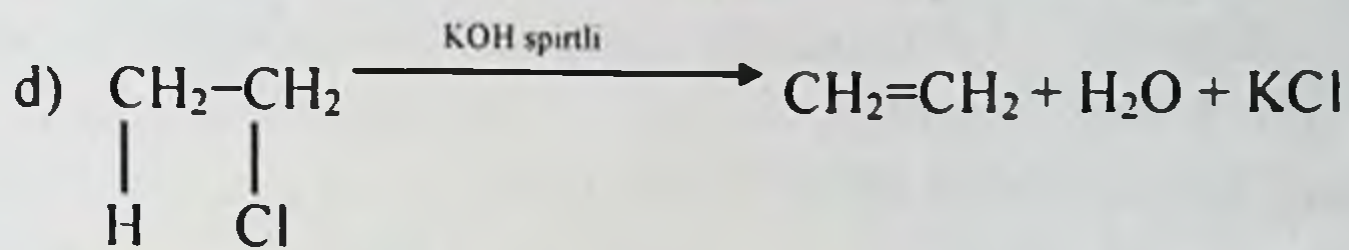
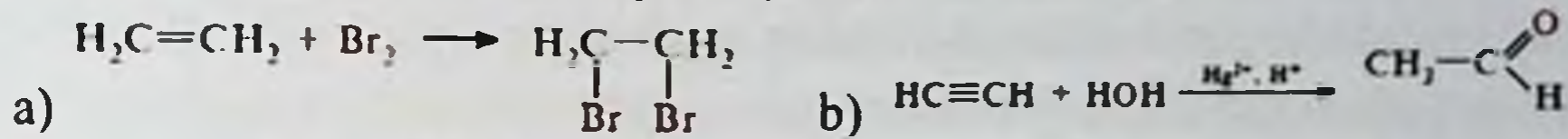
VI bob bo'yicha savollar va vazifalar

1. Organik birikmalarning tuzilishini aniqlashda qanday fizikaviy usullar qo'llaniladi?
2. To'lqin chastotasi nima va qanday aniqlanadi?
3. Yorug'lik nima?
4. Inson ko'zi sezmaydigan qanday to'lqinlar mavjud?
5. Nur chastotasi nima va qanday aniqlanadi?
6. IQ-spektroskopiya haqida nimani bilasiz?
7. IQ-spektroskopiya qachon qo'llaniladi?
8. IQ-spektroskopiya usuli bilan qanday organik birikmalarni bir-biridan ajratish mumkin?

9. Ultrabinafsha nurlar qachon ro'y beradi?
10. UB-spektroskopiyadan qaysi maqsadlarda foydalanish mumkin?
11. Magnit spektroskopiya haqida nimani bilasiz?
12. Elektron paramagnit va yadro magnit rezonansi (YaMR) usullarning bir-biridan farqi nimada?
13. Organik birikmalarning tuzilishini o'rganishda qachon mass-spektrometriya qo'llaniladi?
14. Organik birikmalar o'rtasidagi reaksiyaning borishiga ta'sir etadigan omillarni ayting.
15. Organik reaksiya borishning energetik sharoitlari haqida nimani bilasiz?
16. Bog'larning uzilish xarakterini tushuntiring.
17. Reaksiya mexanizmi deganda nimani tushunasiz?
18. Organik birikmalarda reaksiyalar qanday mexanizmlari bo'yicha ketadi? unga sabab nima bo'ladi?
19. Substrat nima? Reagent nima?
20. Organik birikmalarda kovalent bog'lanishning gomolitik va geterolitik uzilish mexanizmini tushuntiring.
21. Elektrofil zarrachalar nima? Ularning hosil bo'lish mexanizmini tushuntiring.
22. Qanday reaksiyalar elektrofil reaksiyalar deyiladi? Ular qaysi organik birikmalarga xos?
23. Nukleofil zarrachalar nima? Ularning hosil bo'lish mexanizmini tushuntiring.
24. Qanday reaksiyalar nukleofil reaksiyalar deyiladi? Ular qaysi organik birikmalarda mavjud bo'ladi?
25. Radikallar nima? Ularning hosil bo'lish mexanizmini tushuntiring.
26. Qanday reaksiyalar radikal reaksiyalar deyiladi? Ular qaysi organik birikmalarga xos?
27. Organik birikmalar uchun xos bo'lgan reaksiyalarning turlarini ayting, misollarni keltiring.
28. Oraliq faol zarrachalarga ta'rif bering.
29. Quyidagi juft elektron bilan belgilovchi bog'lardan qaysi biri geterolitik, qaysi biri gomolitik parchalanish xarakteriga ega: a) $N_3C:Cl$; b) $H_3C:N$; d) $H_3C:CH_3$; e) $(CH_3)_3C:H$?
30. Quyidagi karbokationlarning turg'unligi ortib borishi bilan joylashtiring: a) $(CH_3)_3C^+$; b) $CH_3CH_2^+$; d) $CH_3CHCH_3^+$. Javobingizni izohlang.

31. Quyidagi karboanionlarning turg'unligi kamayib borishi bilan joylashtiring: a) $(\text{CH}_3)_3\text{C}$; b) CH_3CH_2 ; d) CH_3CHCH_3 . Javobingizni izohlang.

32. Quyidagi reaksiyalar qanday mexanizm bo'yicha boradi?



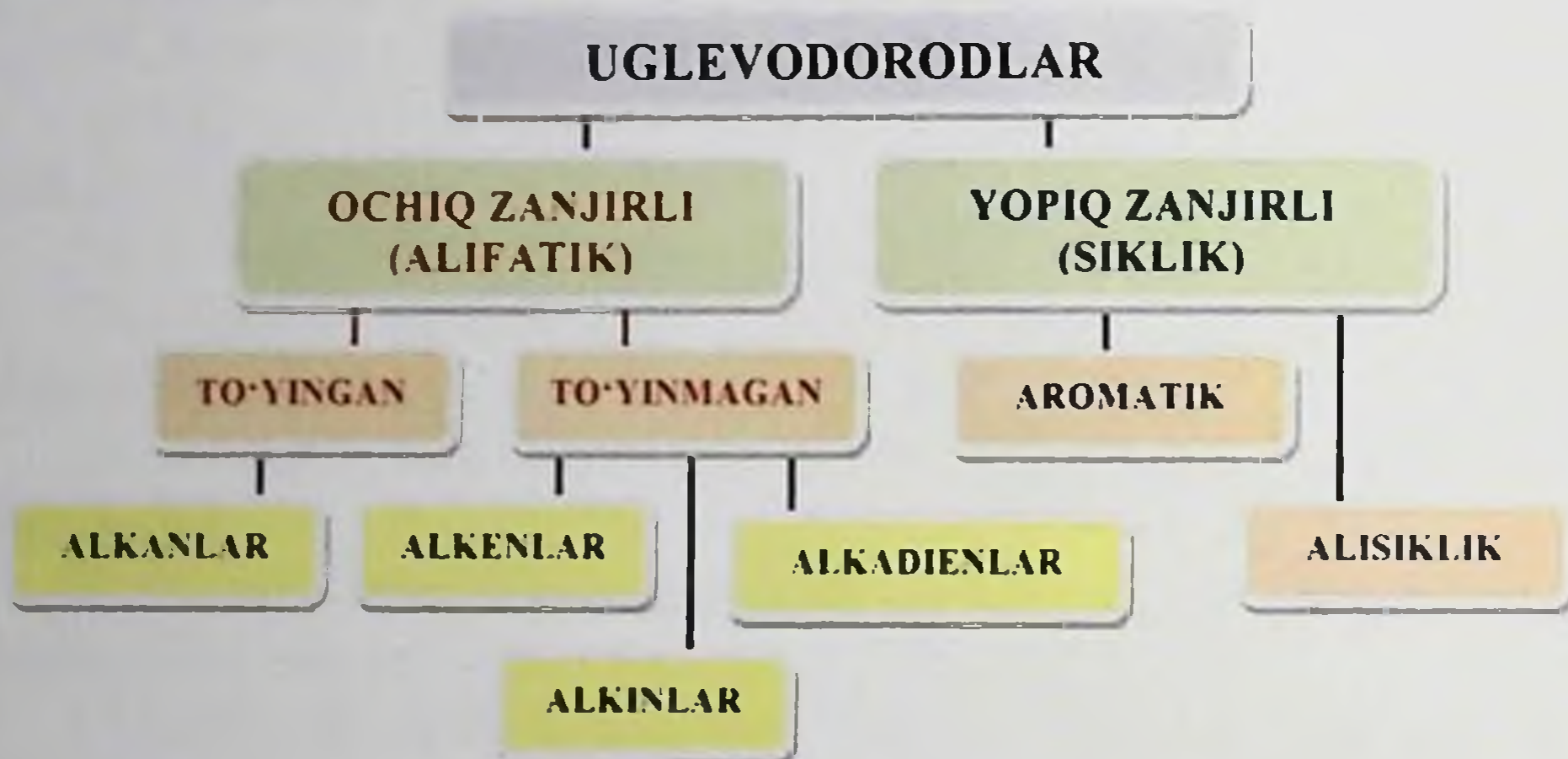
VII bob

UGLEVODORODLAR

Tarkibi ikkitagina elementlardan uglerod va vodorod atomlaridan tashkil topgan organik birikmalar uglevodorodlar deb ataladi.

Uglevodorodlar organik kimyoning poydevori. Nemis olimi K.Shorlemmer 100 yil avval *organik kimyo – bu uglevodorodlar va ularning hosilalarining kimyosi* deb ta'rif bergan edi.

Uglevodorodlar uglerod skeletining tuzilishiga ko'ra quyidagicha turkumlanadi: ochiq zanjirli (alifatik) va siklik (yopiq zanjirli).



Uglerod atomlari orasidagi bog'larning turiga ko'ra uglevodorodlar to'yingan, faqat σ -(oddiy) bog' tutgan va to'yinmagan – σ -bog' dan tashqari π -bog' tutgan uglevodorodlarga bo'linadi.

Uglevodorodlar barcha boshqa organik birikmalar sinfining asosini tashkil etadi. Ular molekulasidagi bir yoki bir necha vodorod atomlarining har xil atomlar yoki atomlar guruhi bilan almashtirib, organik birikmalarning eng muhim sinflari – galogen hosilalar, spirtlar, aldegidlar, kislotalar, aminlar va boshqalar hosil qilinadi.

7.1. ALKANLAR

Bir-biri bilan o'zaro oddiy σ -bog'lar orqali bog'langan, uglerod va vodorod atomlaridan tashkil topgan uglevodorodlar alkanlar deb ataladi.

Alkanlar yana to'yingan uglevodorodlar deb yuritiladi, chunki uglerod atomining barcha valentliklari vodorod atomlari bilan to'liq band qilingan.

To'yingan uglevodorodlarning umumiy formulasi C_nH_{2n+2} . Alkanlarning birinchi vakili CH_4 – metan bo'lib, undan bir-biridan CH_2 guruhga farq qiladigan alkanlar qatorini hosil qilish mumkin.

Tuzilishi bir xil, kimyoviy xossalari ham o'xshash bo'lgan, faqat bir yoki bir necha CH_2 guruhga farq qiladigan birikmalar qatoriga gomologik qator deyiladi. CH_2 guruh gomologik farq, bu qatorning har bir a'zosi "gomolog" deb yuritiladi.

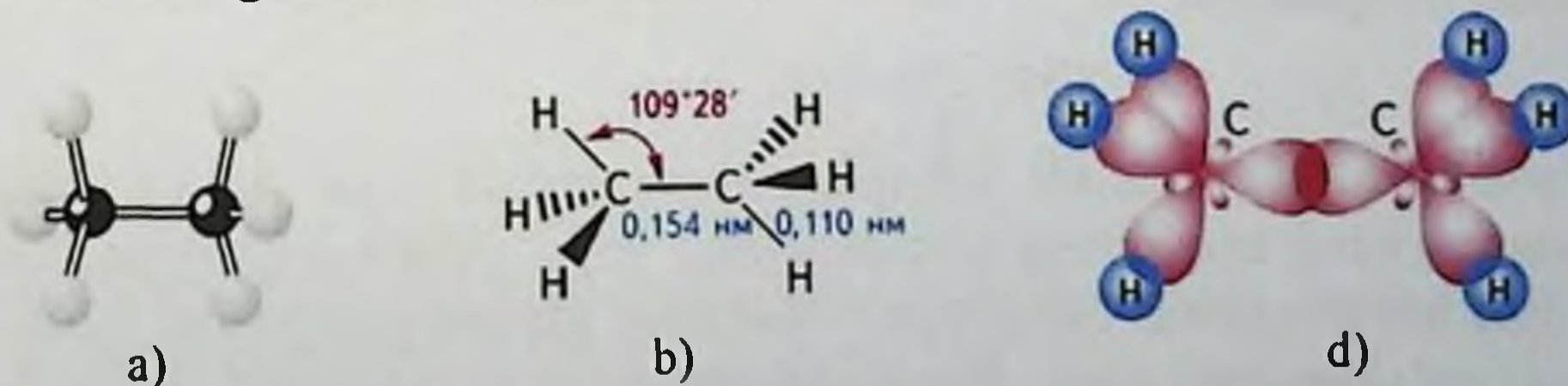
7.1.1.-jadval

Alkanlarning gomologik qatori

Tuzilishi	Umumiy formulasi	Uglerod atomining soni	Nomlanishi
CH_4	CH_4	1	Metan
CH_3CH_3	C_2H_6	2	Etan
$CH_3CH_2CH_3$	C_3H_8	3	Propan
$CH_3(CH_2)_2CH_3$	C_4H_{10}	4	Butan
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	C_5H_{12}	5	Pentan
$CH_3(CH_2)_4CH_3$	C_6H_{14}	6	Geksan
$CH_3(CH_2)_5CH_3$	C_7H_{16}	7	Geptan
$CH_3(CH_2)_6CH_3$	C_8H_{18}	8	Oktan
$CH_3(CH_2)_7CH_3$	C_9H_{20}	9	Nonan
$CH_3(CH_2)_8CH_3$	$C_{10}H_{22}$	10	Dekan
$CH_3(CH_2)_9CH_3$	$C_{11}H_{24}$	11	Undekan
$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	$C_{12}H_{26}$	12	Dodekan
$CH_3(CH_2)_{11}CH_3$	$C_{13}H_{28}$	13	Tridekan
$CH_3(CH_2)_{12}CH_3$	$C_{14}H_{30}$	14	Tetradekan
$CH_3(CH_2)_{13}CH_3$	$C_{15}H_{32}$	15	Pentadekan
$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$	$C_{20}H_{42}$	20	Eykozan

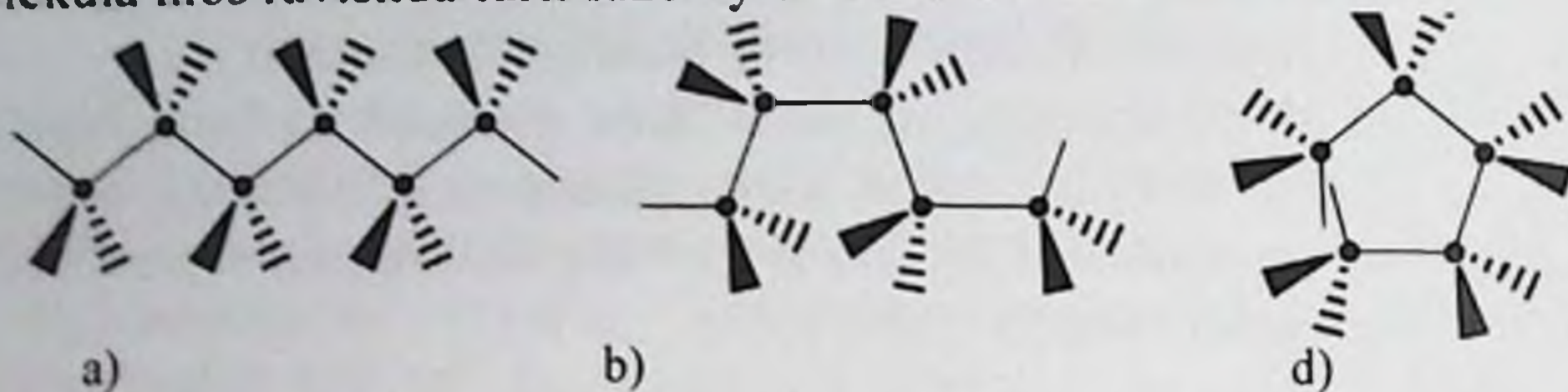
7.1.1. Alkanlarning tuzilishi

Alkandagi barcha uglerod atomlari sp^3 -gibridlangan va tetraedr tuzilishiga ega, bog'larning orasidagi burchaklari $109^{\circ}28'$ (tetraedral burchak). Agar uglerod atomlari to'rt hil radikal bilan bog'langan bo'lsa, burchaklar bir oz farq qiladi. Alkan uglerod atomlari orasidagi masofa $0,154 \text{ nm}$, uglerod va vodorod orasi esa $0,110 \text{ nm}$.



7.1.1.-rasm. Etan molekulasining tuzilishi: a) sharsterjnlil modeli, b) molekulaning geometriyasi, d) σ -bog'lar

Uglerod-uglerod bog'lar atrofida aylanish mavjud bo'lib, natijada molekula mos ravishda turli fazoviy shakllarni oladi.



7.1.2.-rasm. Alkanlarning fazoviy shakllari (konformatsiyalar):
a) zigzag, b) tartibciz, d) kleshne

Rentgenostruktur tahliliga asoslanib, kristalli holatdagi normal (tarmoqlanmagan) tuzilishli alkanlar zigzag konformatsiyasiga ega ekanligi aniqlandi. Bu molekulalar uchun bunday tuzilish eng barqaror hisoblanadi, chunki bu holda barcha uglerod atomlari bir-biriga nisbatan tormozlangan konformatsiyada bo'ladi. Tarmoqlangan tuzilishli alkanlarning konformatsiyasi o'zgarishi mumkin.

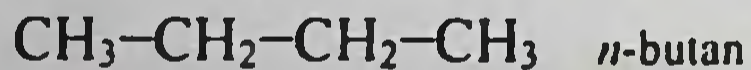
7.1.2. Alkanlarning nomenklaturasi

Alkanlar *trivial*, *ratsional* va IUPAC nomenklaturasining *xalqaro o'rinbosarli nomenklaturalari* bo'yicha nomlanadi.

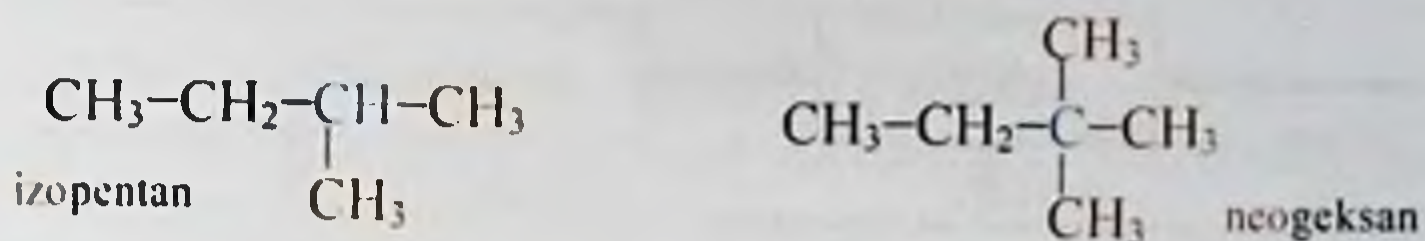
Xalqaro o'rinbosarli nomenklatura. Bu nomenklaturaga muvofiq alkanlarning gomologik qatorining birinchi to'rtta vakili o'zining *tarixiy (trivial)* nomi bilan nomlanadi – *metan, etan, propan, butan*, qolgan to'g'ri zanjirli alkanlarni nomlashda zanjirdagi uglerod atomlari sonini grekcha nomiga *-an* (suffiks) qo'shimcha qo'shib aytiladi. Masalan, “besh” soni grekchasiga *penta-*, tarkibi C_5H_{12} bo'lgan uglevodorod – *pentan* deb yuritiladi.

C_4H_{10} alkandan boshlab, alkanlar *tarmoqlanmagan* yoki *tarmoqlangan* uglerod zanjiriga ega bo'ladi.

Tarmoqlanmagan zanjirli alkanlar – normal alkanlar deb ataladi, “*n*” harfi bilan belgilanadi.

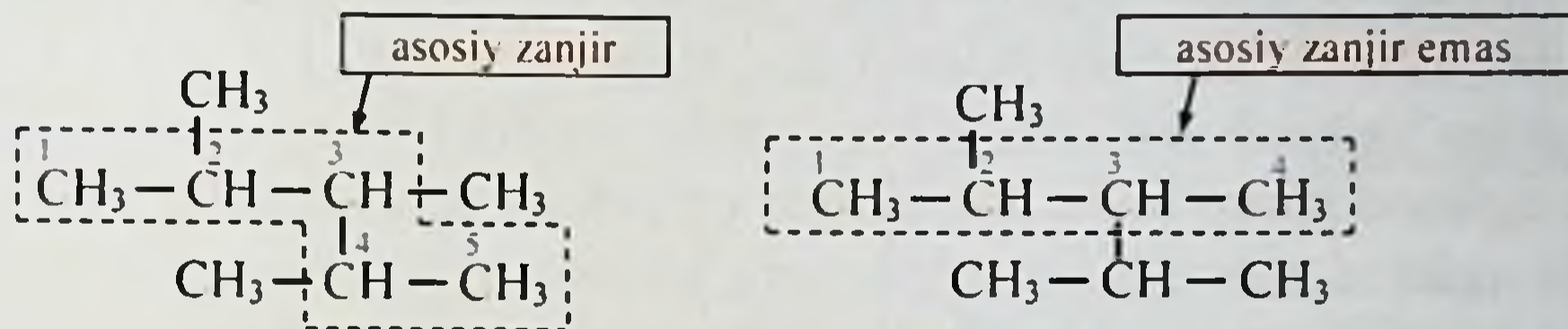


Tarmoqlangan zanjirli alkanlarni nomlashda agar ikkita metil guruhlari uglerod zanjirining oxirida kelsa, “*izo-*” (prefiks) qo'shimchasi, agar zanjirning oxirida uchta metil guruhlari joylashgan bo'lsa, “*neo-*” (prefiks) qo'shimchasi alkan nomiga qo'shiladi.

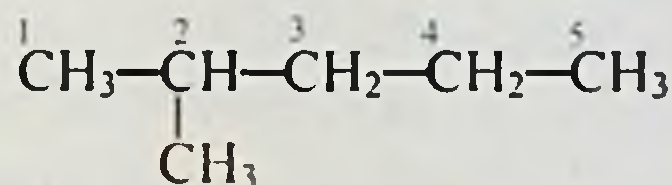


Tarmoqlangan zanjirga ega bo'lgan alkanlarni xalqaro o'rinbosarli nomenklaturalar bo'yicha nomlashda quyidagi qoidalarga amal qilinadi:

1. *Boshlang'ich struktura aniqlanadi.* Bu alkanlar misolida uglerod atomlarining eng uzun zanjiri bo'ladi. Zanjirdagi uglerod atomlarini soni alkanlar gomologik qatoridagi qaysi alkanga mos kelsa, shu nom olinadi.



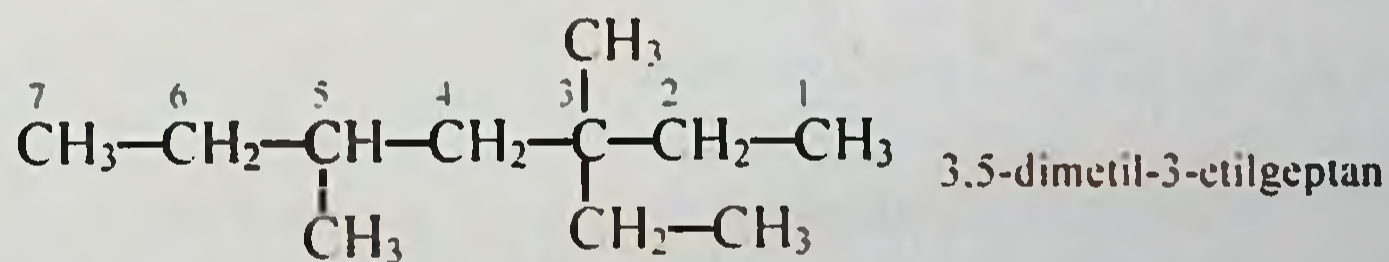
2. Aniqlangan eng uzun uglerod atomlari zanjiri *yon zanjir* (eng uzun uglerod zanjiriga kirmagan radikallar yon zanjir deb ataladi) yaqin turgan tomondan raqamlanadi.



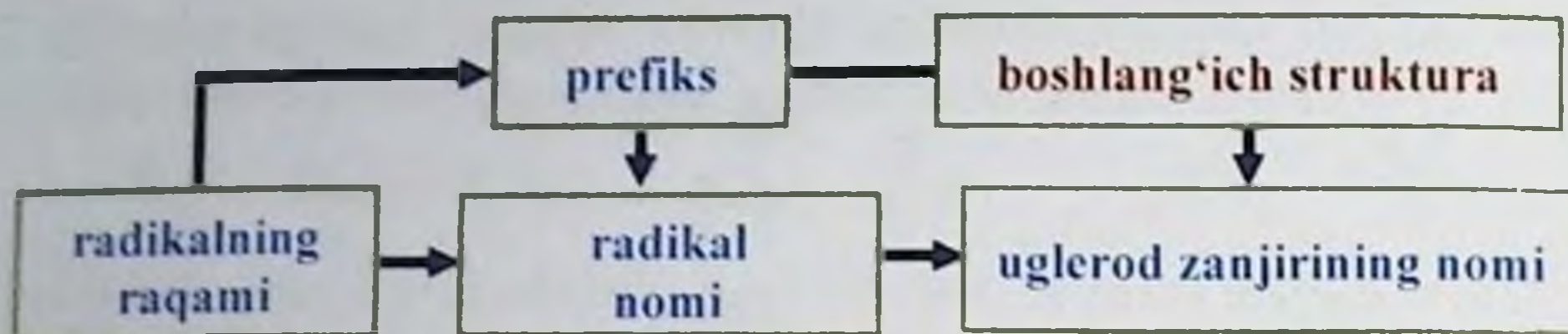
3. Radikal birikkan uglerod atomining raqami ko'rsatilib, keyin radikalning nomi va oxiri uzun zanjirning nomi aytiladi.



4. Zanjirda ikki va undan ortiq o'rinbosarlar bo'lsa, o'rinbosarlar kichik raqam olinadigan tarzda raqamlanadi. Radikallar alfavit tartibida nomlanadi. Har bir radikalning raqami alohida ko'rsatiladi. Agar zanjirda bir necha bir xil uglevodorod radikallari bo'lsa, ularning nomlaridan oldin tegishli grek sonlari *di-* (ikki), *tri-* (uch), *tetra-* (to'rt) qo'yiladi.

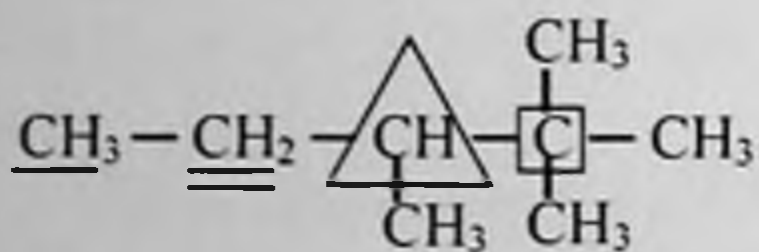


Alkanlarni xalqaro o'rinbosarli nomenklatura bo'yicha nomlash quyidagi sxema bo'yicha amalga oshiriladi.



Uglerod atomining turlari. Organik birikmalar molekulasidagi, jumladan, alkanlar molekulasidagi har bir uglerod atomi o'zi bilan bevosita bog'langan uglerod atomlarining soniga ko'ra *birlamchi*, *ikkilamchi*, *uchlamchi* va *to'rtlamchi* uglerod atomlariga bo'linadi.

Agar uglerod zanjiridagi ma'lum bir uglerod atomi o'zidan boshqa bitta uglerod atomi bilan bog'langan bo'lsa, bu uglerod atomi *birlamchi*, ikkita uglerod atomi bilan bog'langan bo'lsa – *ikkilamchi*, uchta uglerod atomi bilan bog'langan bo'lsa – *uchlamchi*, to'rtta uglerod atomi bilan bog'langan bo'lsa – *to'rtlamchi* uglerod atomi deyiladi.



- - birlamchi uglerod atomi
- = - ikkilamchi uglerod atomi
- △ - uchlamchi uglerod atomi
- - to'rtlamchi uglerod atomi

Uglevodorodlar molekulasidan bitta vodorod atomi chiqarib yuborilgandan keyin qolgan qoldiq bir valentli *radikal* hosil bo'ladi.

Alkanlarning bir valentli radikalining nomi tegishli uglevodorod nomidagi *-an* qo'shimchasini *-il* qo'shimchasiga almashtirish bilan hosil qilinadi.

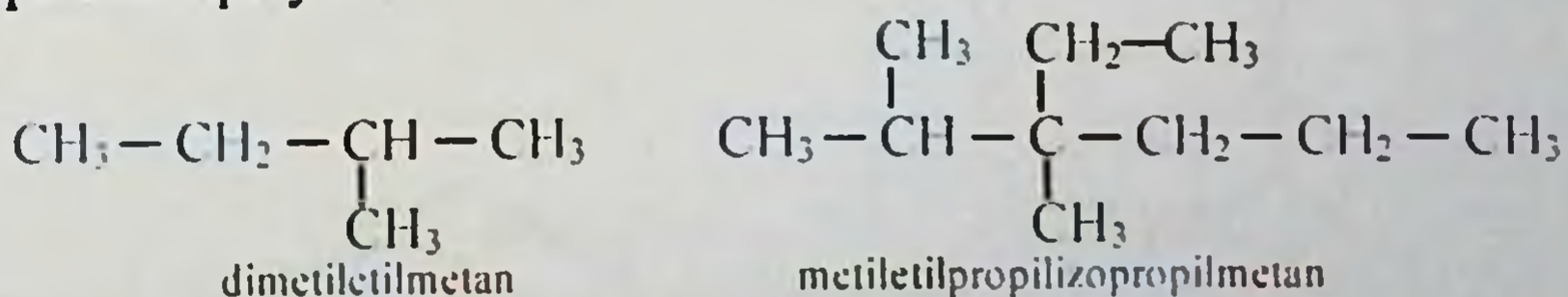
Bo'sh valentlik qaysi uglerod atomida turishiga qarab, *birlamchi*, *ikkilamchi* va *uchlamchi radikal*lar hosil bo'ladi. Bir valentli uglevodorod radikalari umumiy holda *alkillar* deb ataladi va qisqacha *Alk-* yoki *R-* bilan belgilanadi.

Ba'zi alkil radikallar

Alkan		Mos alkil radikal	
Tuzilishi	Nomi	Tuzilishi	Nomi
CH ₄	metan	CH ₃ -	metil
CH ₃ CH ₃	etan	CH ₃ -CH ₂ -	etil
CH ₃ CH ₂ CH ₃	propan	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	propil
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	izopropil
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	butan	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	n-butil
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	ikkilamchi butil
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-metilpropan (izobutan)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	izobutil
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	uchlamchi butil
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	pentan	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	n-pentil
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	ikkilamchi pentil
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-metilbutan (izopentan)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	izopentil
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	uchlamchi pentil
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-CH}_2\text{-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	neopentil

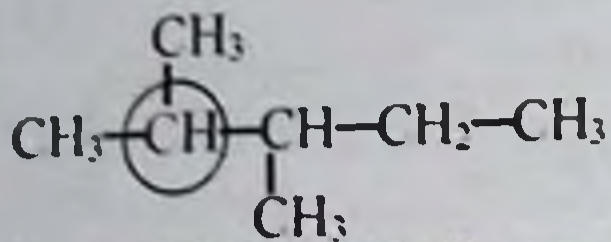
Ratsional nomenklatura. Alkanlarni bu nomenklatura bo'yicha nomlashda alkanlarning birinchi vakili metanning hosilasi, ya'ni ular metanning bir yoki bir necha vodorod atomlari uglevodorod radikallariga almashinishidan hosil bo'lgan moddalar deb qaraladi.

Alkan molekulasidagi eng ko'p uglerod atomlari bilan bog'langan uglerod atomi metan uglerodi deb olinib, u bilan bog'langan uglevodorod radikallarining nomi oddiydan murakkabga qarab aytiladi, so'ngra *metan* so'zi qo'shib qo'yiladi.

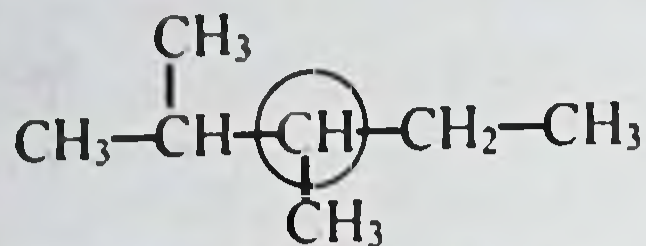


Alkanlardagi uglerod atomining soni ortishi bilan ularni ratsional nomenklatura bo'yicha nomlash qiyinlashib boradi. Ba'zan bir alkanning ratsional nomenklatura bo'yicha nomi turlicha bo'lib qoladi.

Masalan:



1) dimetil-ikkilamchi butilmetan



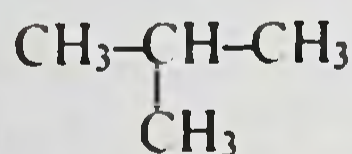
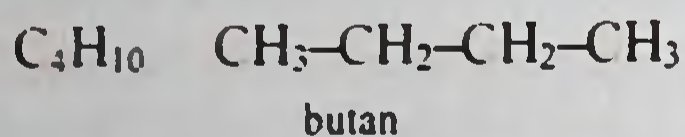
2) metiltilizopropilmetan

Shuning uchun alkanlarni nomlashda IUPAC qoidalari tomonidan qabul qilingan xalqaro o'rinbosarli nomenklatura qo'llaniladi.

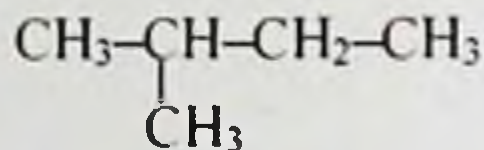
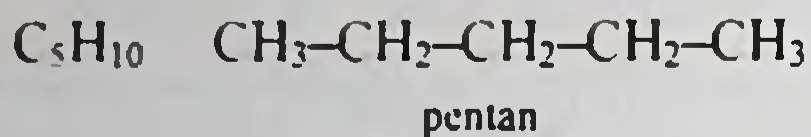
7.1.3. Izomeriya

Alkanlar uchun *tuzilish (zanjir) va fazoviy izomeriyalar* xosdir.

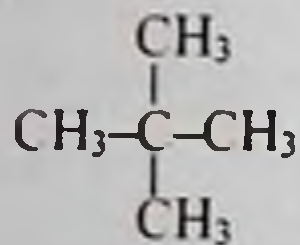
Tarkibi bir xil, lekin tuzilishi bilan farq qiladigan, shunga ko'ra xossalari ham har xil bo'lgan moddalarga tuzilish izomerlari deyiladi.



2-metilpropan (izobutan)



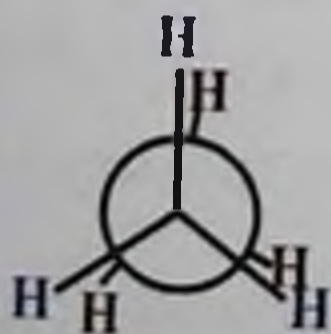
2-metilbutan (izopentan)



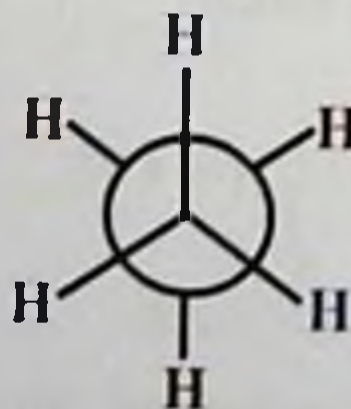
2.2-dimetilpropan
(neopentan)

Alkan molekulasida uglerod atomlarinin soni ko'paygani sayin, tuzilish izomerlar soni ham ortib boradi. Shunday qilib, butanda C_4H_{10} – 2ta, pentanda C_5H_{12} – 3ta, geptanda C_7H_{16} – 9ta, oktanda C_8H_{18} – 18ta, nonanda C_9H_{20} – 35ta, dekanda $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ – 75ta, eykozanda $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ – 366319ta tuzilish izomerlari mavjud.

Etandan boshlab, alkanlarda *konformatsion izomeriya* kuzatiladi. Etanning to'silgan, tormozlangan konformatsion izomerlari mavjud.

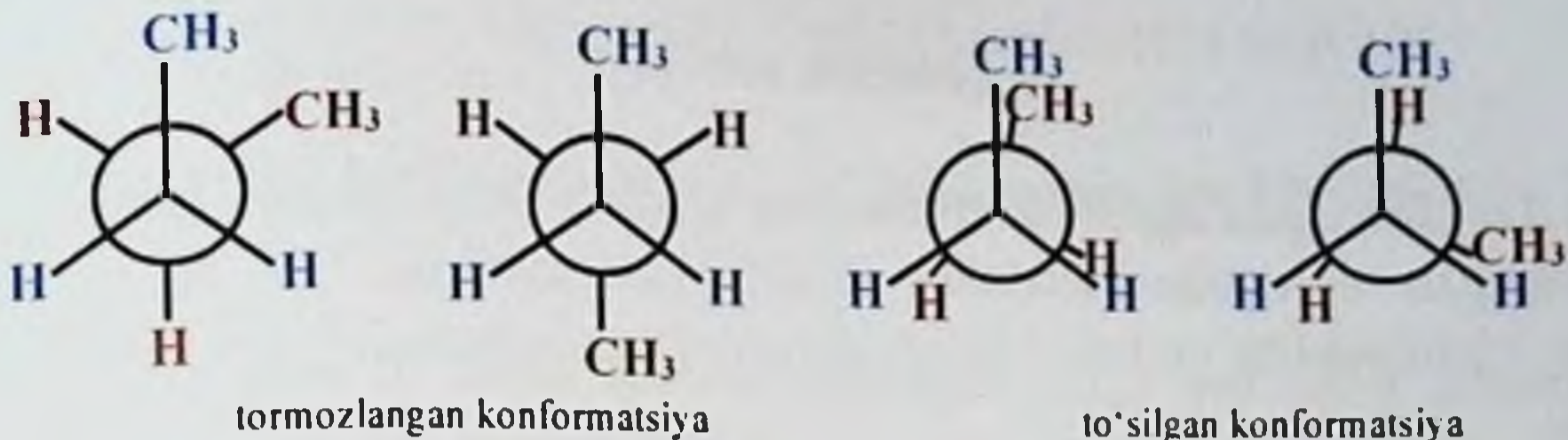


to'silgan konformatsiya

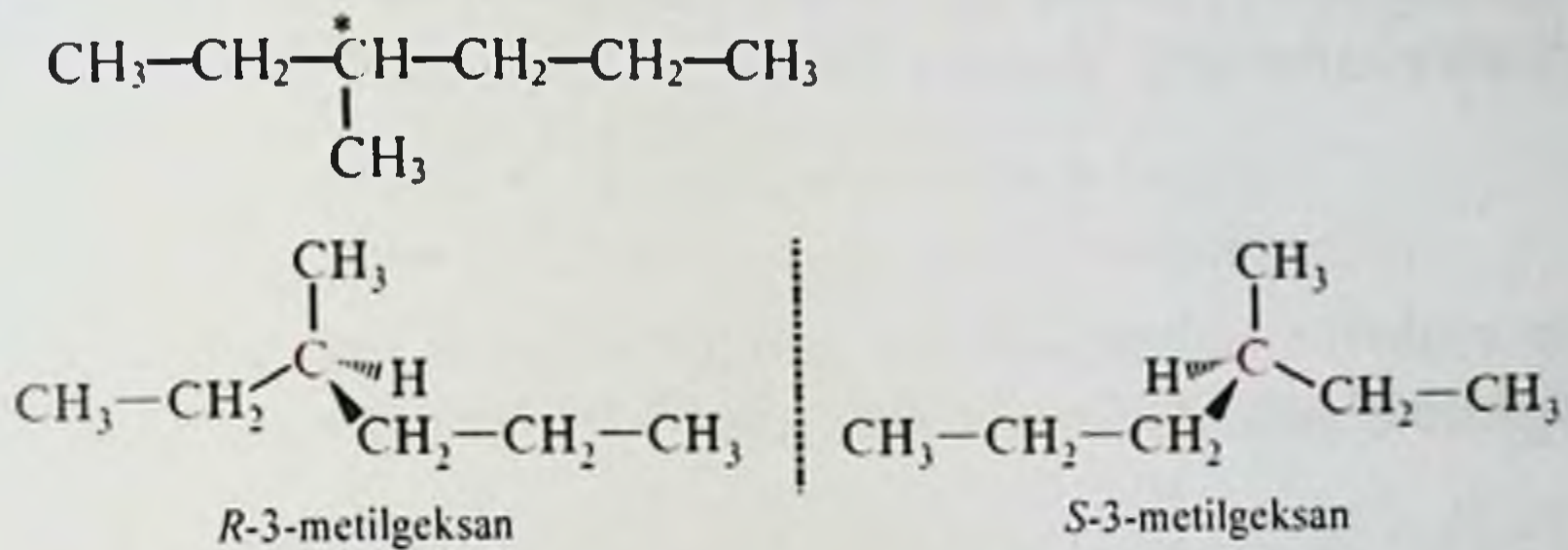


tormozlangan konformatsiya

Uglerod atomlari soni ortgan sari konformatsion izomerlar soni ham ortib boradi. Masalan, butan.



Tarkibi C_7H_{16} uglevodoroddan boshlab, alkanlarda *optik izomeriya* bo'lishi mumkin. Masalan, 3-metilgeksan asimmetrik uglerod atomiga ega bo'lib, unda ikkita enantiomer mavjud.



7.1.4. Olinish usullari

Tabiiy manbalari. Alkanlar tabiatda gazsimon, suyuq va qattiq moddalar holida uchraydi. Ularning quyi vakillari yer qobig'idan chiqadigan tabiiy gazlarning asosiy qismini tashkil qiladi.

Neft, neft va tabiiy gazlar alkanlarning tabiiy manbai hisoblanadi. Neft asosan uglevodorodlarning, organik birikmalarning murakkab aralashmasidir. Yana neft tarkibida kislorod, azot va oltin gugurt saqlagan birikmalar ham oz miqdorda bo'lsa ham uchraydi.

7.1.3.-jadval

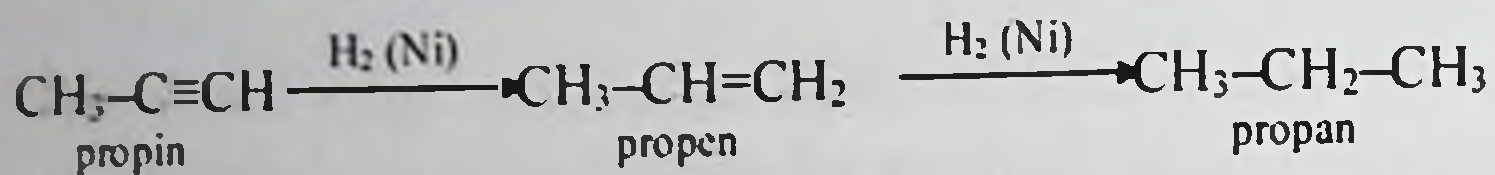
Neftning fraksiyalari

No	Fraksiya	Qaynash harorati	Alkanlarning uglerod atomlari soni
I	petroley efiri	20-50	C_5-C_6
II	aviatsiya benzini	60-180	C_6-C_{10}
III	benzin	200gacha	$C_{10}-C_{11}$
IV	kerosin va reaktiv yoqilg'isi	175-280	C_7-C_{14}
V	dizel yoqilg'isi	206-350	$C_{13}-C_{18}$
VI	mazut	>360	$C_{13}-C_{18}$
VII	haydalmaydigan fraksiya (vazelin, parafin)		> C_{25}

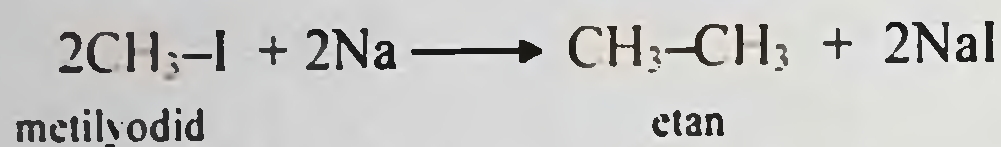
Neftni oddiy haydash usuli bilan qaynash haroratiga ko'ra, undan bir necha fraksiyalar ajratib olinadi.

Sintetik usullari

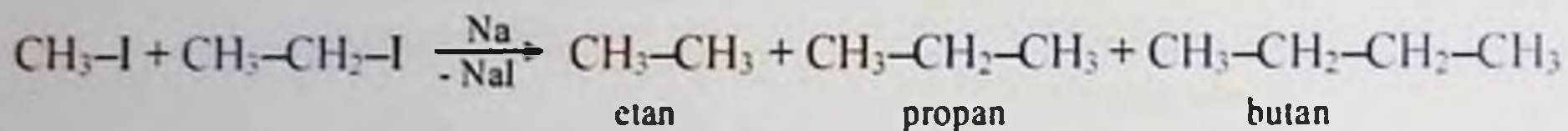
1) *To'yinmagan uglevodorodlardan olish (gidrogenlash reaksiyasi).* To'yinmagan uglevodorodlarning metall katalizatorlari (nikel, platina, palladiy) ishtirokida vodorod bilan o'zaro ta'sirlashuvidan alkanlar hosil bo'ladi.



2) *Monogalogenalkillarga natriy metali ta'sir ettirib, alkanlarni olish (Vyurs reaksiyasi).* Bu usul klassik usul hisoblanadi.



Agar reaksiya uchun ikki xil galogenalkan olinsa, asosiy mahsulot bilan birga qo'shimcha alkanlar ham hosil bo'ladi.

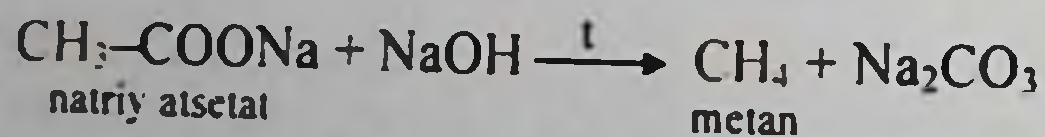


Bu reaksiya yodalkanlar bilan oson amalga oshadi, brom va xloralkanlar bilan qiyin boradi. Bu reaksiyada qo'shimcha ajralish, qayta guruhlanish kabi qo'shimcha jarayonlar amalga oshganligi hisobiga bu reaksiya kam qo'llaniladi.

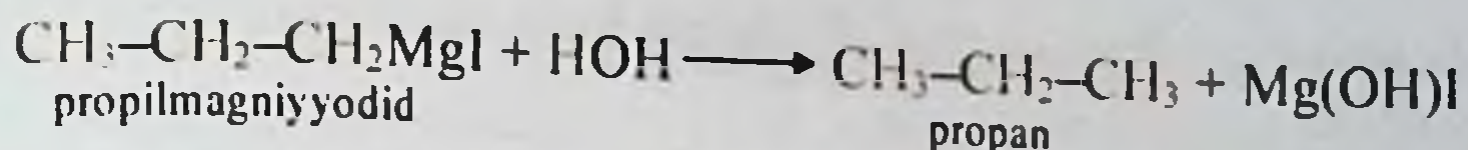
3) *Karbon kislota tuzlaridan olish.* Karbon kislotalarni ishqoriy yoki ishqoriy yer metallari bilan hosil qilgan tuzlarini natron ohagi qo'shilgan natriy yoki bariy gidroksidlar bilan qizdirilsa, alkanlar hosil bo'ladi. Bunda karbon kislota dagi uglerod atomlari sonidan bitta kam uglerod atomiga ega bo'lgan alkan hosil bo'ladi.



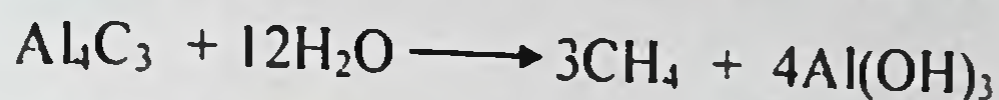
Sharl Adolf VYURS
(1817-1884)



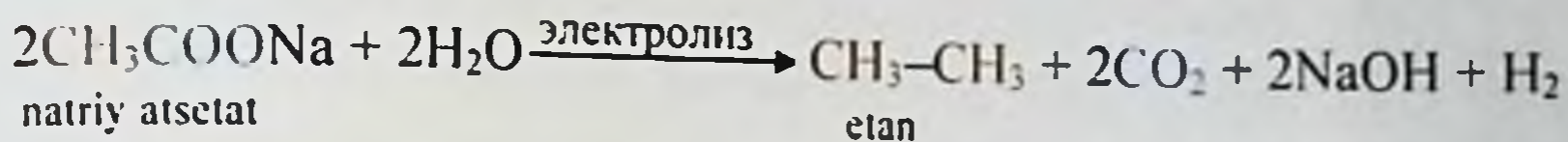
4) *Metallorganik birikmalarning suv bilan o'zaro ta'sirlashuvidan alkanlarni olish.* Ba'zi bir metall (litiy, magniy yoki rux) organik birikmalariga suv ta'sir ettirilsa, metall-uglerod bog'i uzilib, alkan hosil bo'ladi.



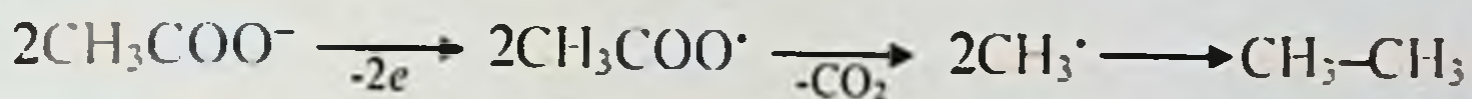
Alyuminiy karbidga suv ta'sir ettirilsa, metan hosil bo'ladi:



5) *Alkanlarni yana karbon kislotalar tuzlarini suvli eritmalarini elektroliz qilib* ham olish mumkin.

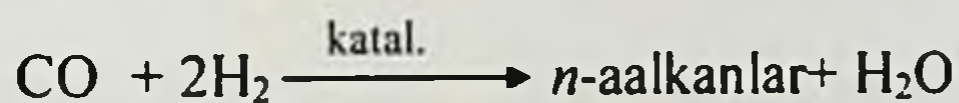


Anodda atsetat ion CH_3COO^- bitta elektron berib, beqaror radikalga aylanadi. Bu radikal uglerod (IV) oksid va metil radikaliga parchalanadi. Metil radikallari dimerlanib, etan hosil qiladi.



Katodda esa vodorod va tegishli ishqoriy metalning gidroksidi hosil bo'ladi.

6) *Uglerod (II) oksidni katalitik gidrogenlash reaksiyasi bo'yicha n-alkanlarni olish (Fisher-Tropsh sintezi)*. Uglerod (II) oksid va vodorod aralashmasini temir yoki kobalt katalizatori ustidan 180-300° haroratda o'tkazilganda tarkibida 6-10tacha uglerod atomlari saqlagan normal tuzilishli alkanlar aralashmasi hosil bo'ladi.



Fisher-Tropsh sintezidan sanoatda sintetik benzin va alohida uglevodorodlar olish uchun foydalaniladi.

7.1.5. Fizikaviy xossalari

Oddiy sharoitda (25°C, atmosfera bosimi) alkanlar gomologik qatorining birinchi to'rtta vakili (C₁-C₄) gazlar, C₅-C₁₇ (pentandan geptadekangacha) normal strukturali alkanlar – suyuqlik. C₁₈dan boshlab qolganlari – qattiq moddalardir. Uglerod atomi soni ortgan sari, ya'ni nisbiy molekulyar massasi oshgan sari, alkanlarning qaynash va suyuqlanish harorati ortib boradi. Uglerod atomi soni bir xil bo'lgan normal strukturali alkanlar tarmoqlangan tuzilishga ega bo'lgan alkanlardan yuqoriroq haroratda qaynaydi. Barcha alkanlar suvdan yengil va suvda deyarli erimaydi. Ular qutbsiz erituvchilarda – benzol, tetraxlormetan,

dietilefirlarda eriydi. Alkanlar molekulari kam qutbli bo'lgani uchun suv molekulari bilan ta'sirlashmaydi.

7.1.6. Kimyoviy xossalari



Nikolay Nikolayevich
SEMYONOV
(1896-1986)

Alkanlarning kimyoviy xossalari ular tarkibidagi bog'larning tabiatiga bog'lik. Alkanlar tarkibidagi barcha uglerod atomlari sp^3 -gibridlangan holatda bo'lib, ular o'zaro va vodorod atomlari bilan oddiy σ -bog' orqali bog'langan.

Alkanlarning oddiy sharoitda reaksiyon qobiliyati past bo'lib, ularga kislota, ishqorlar hamda oksidlovchilar ta'sir etmaydi. Bu hodisa C-C va H-C bog'larining mustahkamligi bilan izohlanadi. sp^3 -Gibridlangan uglerod atomlarining elektromanfiyligi (2,5) vodorod atomning elektromanfiyligidan (2,1) uncha farq qilmagani uchun alkanlardagi C-H, C-C bog'lar qutbsiz kovalent bo'lib, geterolitik uzilishiga moyil emas, lekin ma'lum bir sharoitlarda C-C va C-H bog'lari gomolitik uzilishi mumkin.

Shuning uchun alkanlar uchun: 1) C-H bog'ining uzilishi bilan (galogenlash, nitrolash, sulfolash, sulfoxlorlash reaksiyalari) va 2) C-C bog'ining uzilishi bilan boradigan reaksiyalar (oksidlanish, parchalanish reaksiyalari) xos.

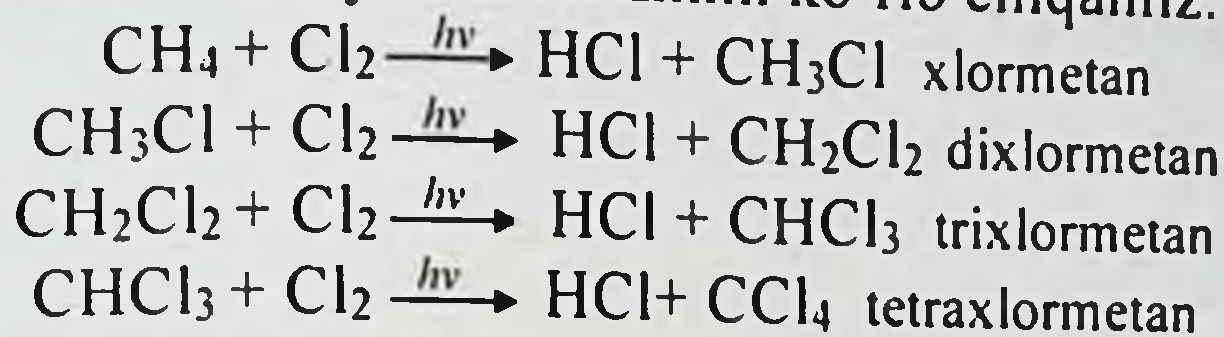
C-H bog'ining uzilishi bilan boradigan reaksiyalar (radikal o'rin olish reaksiyalari (S_R))

Alkanlarda C-C va C-H bog'lari ham aktiv ozod radikallar ta'sirida gomolitik parchalanadi. Natijada vodorod atomi boshqa atom va atomlar guruhiga almashinadi. Alkanlar radikal o'rin olish mexanizmi bo'yicha reaksiyalarga kirishadi, S_R belgisi bilan belgilanadi (inglizcha *substitution radicalic*).

Galogenlash. Alkanlar yoddan boshqa galogenlar bilan reaksiyaga kirishib, mono- va poligalogenalkanlarni hosil qiladi. Galogenlar quyidagi qator bo'yicha alkanlar bilan ta'sirlashadi: $F_2 > Cl_2 > Br_2$.

Alkanlarga to'g'ridan-to'g'ri fluor ta'sir ettirilganda, bu reaksiya ekzotermik reaksiya bo'lib, ajralib chiqqan energiya C-C bog'ini uzib tashlaydi. Natijada fluoralkanlarning murakkab aralashmasi hosil bo'ladi. Shuning uchun bu usuldan fluoralkanlarni olishda kam foydalaniladi.

Alkanlarni xlor bilan boradigan reaksiyasi kamroq ekzotermik reaksiya bo'lib, bu fotoximiyaviy (UB-nurlar ta'sirida) yoki termik (300°C) jarayonda amalga oshadi. Metanni xlorlash reaksiyasi misolida radikal o'rin olish reaksiya mexanizmini ko'rib chiqamiz.

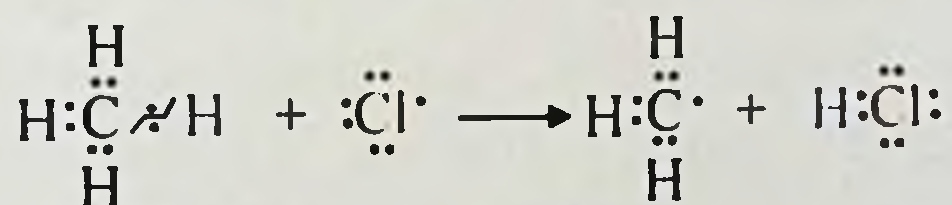


Reaksiya *zanjir reaksiyasi* bo'lib, radikal o'rin olish reaksiyasi mexanizmi bo'yicha boradi. Bu reaksiya mexanizmini sovet olimi N.N.Semyonov o'rgangan. Bu zanjir jarayoni uch bosqichda amalga oshadi: 1) initsirlanishi (boshlanishi), 2) o'sishi va 3) uzilishi (to'xtashi).

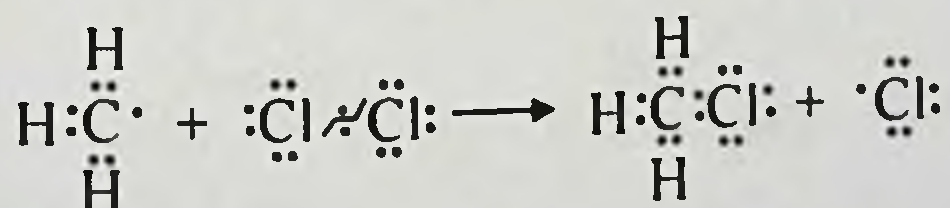
Initsirlanish reaksiyasi ultrabinafsha-nurlar bilan nurlantirish natijasida kam miqdordagi xlor molekulasidagi Cl-Cl bog'ining uzilishi orqali reaksiya qobiliyatli radikallar hosil bo'lishi hisobiga boshlanadi.



Yorug'lik energiyasi ta'sirida neytral xlor molekulasida radikalga parchalanadi. Juftlashmagan elektron tutgan atom yoki guruh radikal deyiladi. Hosil bo'lgan xlor atomi toq elektron tutgani uchun uni xlorning erkin radikali deyish mumkin. Xlor radikali o'zining toq elektronini juftlashtirishga intiladi va metan molekulasiga ta'sir etadi, *o'sish bosqichi* boshlanadi.



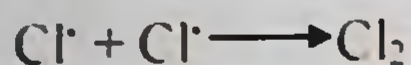
Xlor radikali metandagi bitta vodorod atomini olib, vodorod xlorid hosil qiladi va erkin metil radikalini ajratib chiqaradi. Metil radikali esa ikkinchi molekula xlorga ta'sir etib, metilxloridni hosil qiladi va xlor radikalini ajratib chikaradi.



Hosil bo'lgan xlor radikali yana metil molekulasiga hujum qiladi va yuqoridagi jarayonlar qayta takrorlanadi. Bu reaksiya *zanjirli radikal reaksiya* deyiladi. Reaksiya ohirida mono-, di-, tri-, tetra-xlorometanlar aralashmasi hosil bo'ladi.

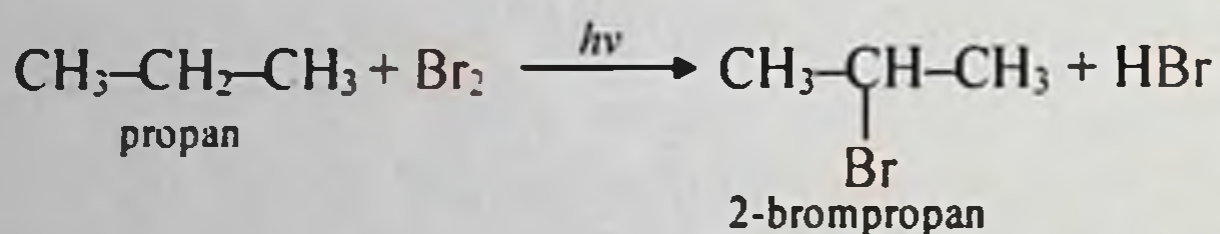


Uzilish boskichi. Ba'zan ikki radikalning to'qnashishi natijasida beqaror mahsulotlar hosil bo'ladi. Bunda zanjir o'sishi to'xtaydi.

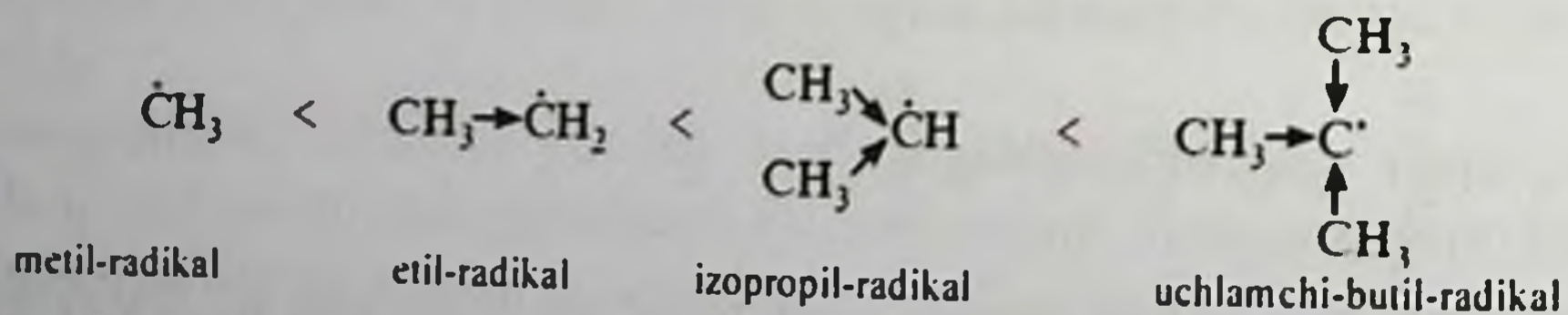


Reaksiya to'xtab qolmasligi uchun alkan va xlor aralashmasi doimo nurlantirib turiladi yoki erkin xlor radikali hosil bo'lguncha qizdirib boriladi.

Etan ham shunday xlorlanadi. Lekin propanni xlorlanishi quydagicha boradi:



Yuqori alkanlar ham zanjir reaksiyasi sharoitida galogenlash reatsiyasiga kiradi. Galogenning radikali bunda avval uchlamchi uglerod atomidagi vodorodga, keyin ikkilamchi va ohiri birlamchi ugleroddagi vodorod atomiga hujum kiladi. Bunga sabab, uchlamchi uglerod atomi bilan vodorod atomi bog'ining energiyasi 376 kDj/mol , ikkilamchi uglerod atomi bilan vodorod atomi bog'ining energiyasi 390 kDj/mol va nihoyat birlamchinik — 415 kDj/mol , shuning uchun uchlamchi uglerod-vodorod bog'i oson gomolitik uziladi. Bunda hosil bo'ladigan radikallarning barqarorligi quyidagicha ortib boradi.



Qanchalik ozod radikal barqaror bo'lsa, u shunchalik oson hosil bo'ladi. Uchlamchi radikallar, ikkilamchi, birlamchi radikallarga nisbatan

barqaror bo'lib, alkanlarni galogenlashda C–H bog'ining reaksiya qobiliyati quyidagicha ortib boradi: *birlamchi* < *ikkilamchi* < *uchlamchi uglerod atomi*.

Galogenlarning alkanlar bilan o'zaro ta'sirlashuvi turlicha bo'lib, yod hosilalarini alkanlarga to'g'ridan-to'g'ri yod ta'sir etirib olish qiyin, chunki bu reaksiya endotermik reaksiya bo'lib, yod radikalining reaksiya qobiliyati past bo'lganligi uchun qiyin bo'ladi. Qaytar reaksiya bo'lib, hosil bo'lgan yodovodorod alkilyodidni yana alkanlarga qaytaradi.

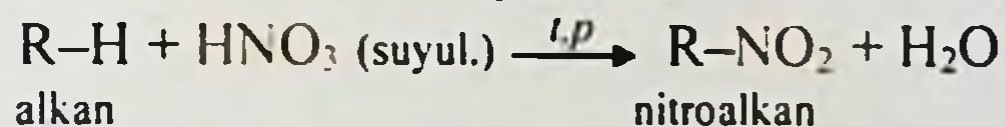


Mixail Ivanovich
KONOVALOV
(1858-1906)

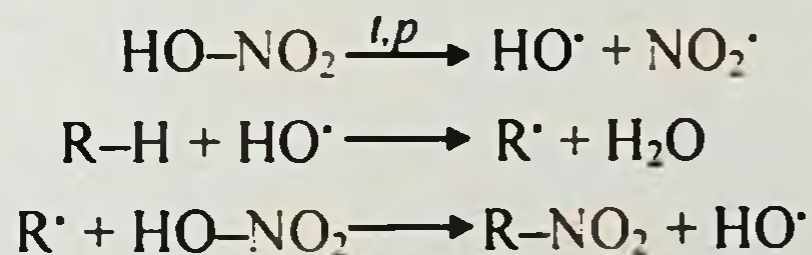
Nitrolash. Organik modda tarkibiga nitro guruhni ($-NO_2$) kiritish reaksiyasi nitrolash reaksiyasi deb ataladi.

Alkanlarga $140^{\circ}C$ harorat ostida uncha katta bo'lmagan bosim ostida suyultirilgan nitrat kislota (10-12%) ta'sir ettirilsa, vodorod atomi nitroguruhga almashinadi – nitrolash reaksiyasi sodir bo'ladi.

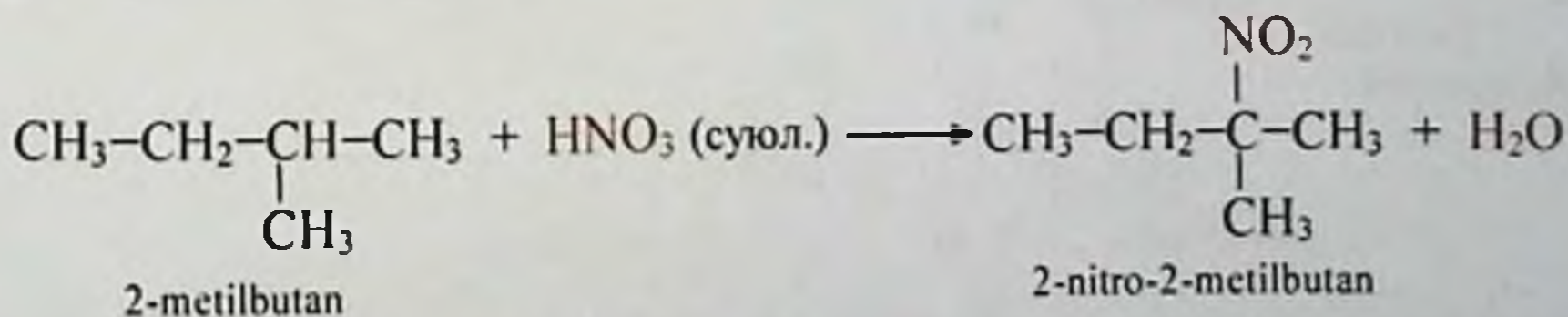
Bu reaksiyani 1888-yilda rus olimi M.I.Konovalov o'rgangan. Shuning uchun bu reaksiya Konovalov reaksiyasi deb ham yuritiladi.



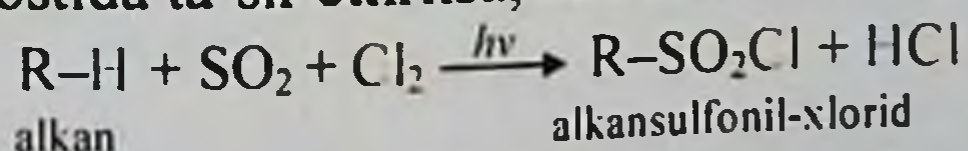
Nitrolash reaksiyasi ham radikal o'rin olish (S_R) mexanizmi bo'yicha boradi.



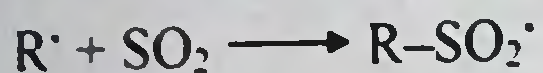
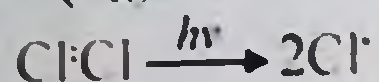
Oddiy sharoitda konsentrlangan nitrat kislota to'yingan uglevodorodlar bilan reaksiyaga kirishmaydi, yuqori temperaturada ularni oksidlaydi. Bu reaksiyada ham avval oson uchlamchi uglerod atomida vodorod, keyin ikkilamchi, ohiri birlamchi uglerod atomidagi vodorod nitroguruh bilan almashinadi.



Sulfoxlorlash. Oltinugurt (IV) oksid va xlor alkanlarga ultrabinafshanurlar ostida ta'sir ettirilsa, alkansulfoxloridlar hosil bo'ladi.



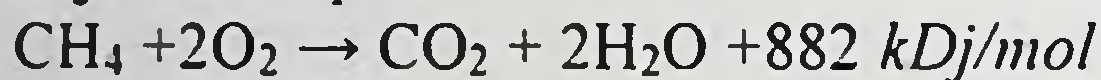
Bu reaksiya ham galogenlash reaksiyasi kabi zanjir radikal mexanizmi bo'yicha boradi (S_R).



Reaksiya natijasida birlamchi va ikkilamchi alkanlar sulfoxloridlar aralashmasi hosil bo'ladi. Bu reaksiya sintetik yuvuvchi vositalar olish sanoatida katta ahamiyatga ega.

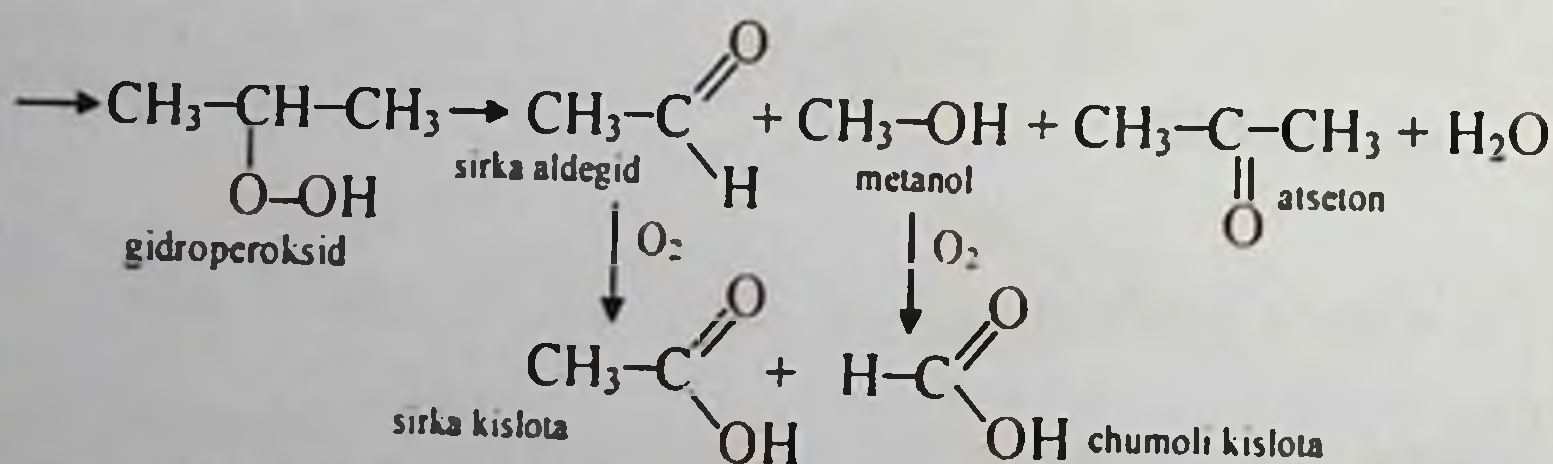
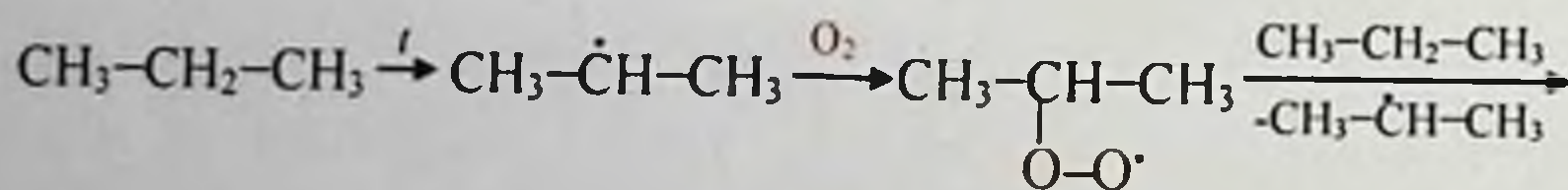
C-C bog'ining uzilishi bilan boradigan reaksiyalar

Oksidlanish reaksiyalari. To'yingan uglevodorodlar oksidlovchilar ta'siriga chidamli bo'lib, odatdagi sharoitda havo kislorodi va kuchli oksidlovchilar ta'sirida deyarli oksidlanmaydi. Mo'l kislorod yoki havo ta'sirida yonib uglerod (VI) oksidi va suv hosil qiladi va bunda katta miqdorda issiqlik ajralib chiqadi.



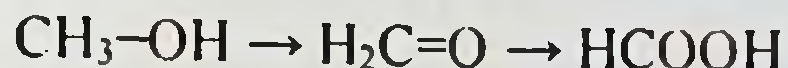
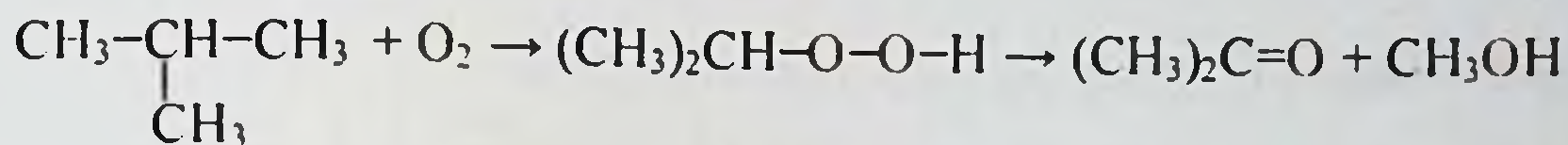
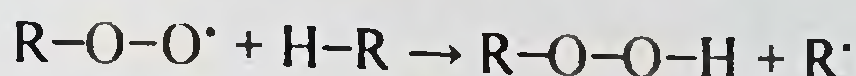
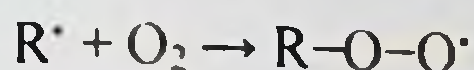
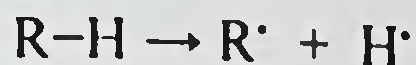
Alkanlar havo kislorodi bilan katalizator (marganets, xrom, qo'rg'oshin tuzlari) ishtirokida 150-200°C haroratda oksidlanib, kislorod saqlagan spirtlar, keton, aldegidlar va karbon kislotalar hosil qiladi. Oksidlanish reaksiyasi radikal mexanizmi bo'yicha va bunda C-C bog'ining uzilishi bilan boradi.

Propanning oksidlanish sxemasi:



Quyi alkanlar qiyin oksidlanadi. Shuning uchun oksidlanish reaksiyasi molekulyar kislorod va katalizatorlar ishtirokida olib boriladi. Oksidlanish radikal mexanizmi bo'yicha boradi. Alkanlar oksidlanganda avval

gidroperoksidlar hosil bo'ladi, ularning parchalanishidan radikallar hosil bo'ladi.



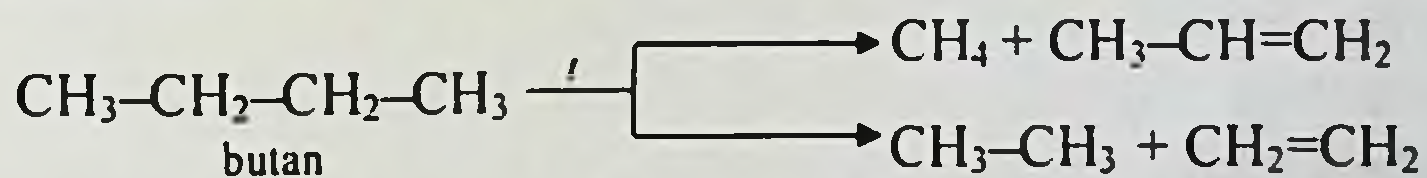
Oksidlanish reaksiyasidan sanoatda keng foydalaniladi. Propan va butandan atsetaldegid, sirka kislota, formaldegid, metanollar oksidlanish reaksiyasi orqali olinadi.

C-C bog'ining uzilishi bilan boradigan reaksiyalari qatoriga yana *alkanlarning parchalanish reaksiyalari* ham kiradi. Agar alkanlar yuqori temperaturada qizdirilsa, ularning yirik molekulalari nisbatan kichik to'yingan va to'yinmagan uglevodorodlarga parchalanadi. Bu jarayon *krekinglash* deb ataladi. C-C va C-H bog'lar uzilishi bilan krekinglashda bir vaqtda gidrogenlash, izomerlanish va siklizatsiya jarayonlari sodir bo'ladi.

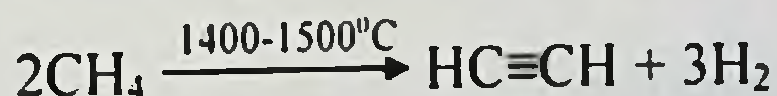
Alkanlarning parchalanishidan hosil bo'ladigan moddalarning tarkibi reaksiya uchun olingan alkanning tarkibiga, tuzilishiga va molekulyar massasiga bog'liq bo'ladi. Qanchalik uglevodorodning molekulyar massasi katta bo'lsa, u qizdirilganda shuncha oson parchalanadi.

Kreking ikki xil bo'ladi: *termik* va *katalitik*.

Termik kreking 800°C va undan yuqori haroratda olib boriladi.



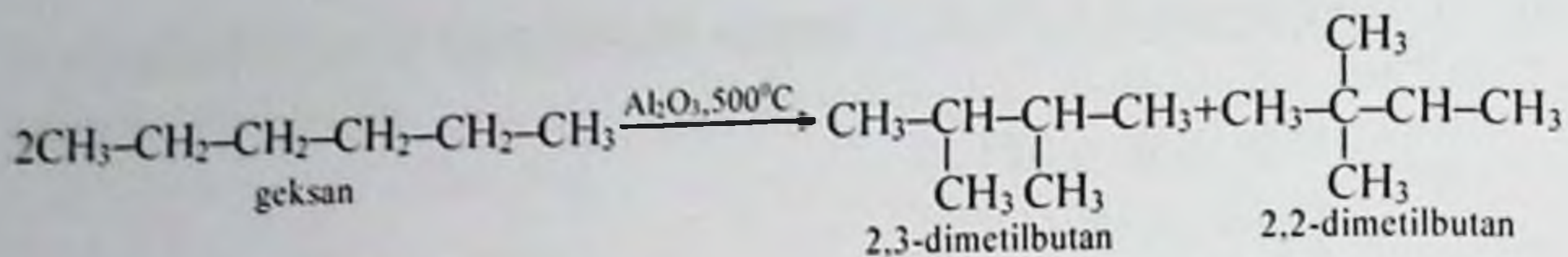
Termik krekingga eng ko'p chidamli bo'lgan metan hisoblanadi. Metandan 1400-1500°C gacha bo'lgan haroratda atsetilen hosil bo'ladi:



Etan past haroratda parchalanadi:



Katalitik kreking 450-500°C haroratda alyumosilikat (Al₂O₃) katalizatori ishtirokida olib boriladi. Bunda C-C bog'ining uzilishi hisobiga alkanlarning izomerlanishi kuzatiladi.



7.1.7. Ayrim namoyondalari

Metan CH₄. Oddiy sharoitda rangsiz gaz, hidsiz, suvda qiyin eriydi. Metan tabiiy gazning asosiy tarkibiy qismidir. U sanoatda maishiy yonilg'isi sifatida keng qo'llaniladi, kimyo sanoati uchun muhim hom ashyo hisoblanadi. Metan atsetilen, metil spirt, formaldegid, xloroform, uglerod tetraxlorid va boshqa moddalarni ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Etan C₂H₆, propan C₃H₈, butan C₄H₁₀. Rangsiz gazlar (n.sh.), hidsiz. Propan va butan osonlikcha suyultiriladi, bu esa ularni yonilg'isi sifatida ishlatishga imkon beradi. Bu alkanlar ham kimyo sanoatida etilen, propilen, butadien va amaliy ahamiyatga ega bo'lgan boshqa moddalarni ishlab chiqarish uchun xom ashyo sifatida keng qo'llaniladi.

Vazelin moyi. Rangsiz yog'li, hidsiz va ta'msiz suyuqlik, suvda deyarli erimaydi. Kimyoviy tarkibiga ko'ra C₁-C₁₅ alkanlarning aralashmasi. Tibbiyotda dori-darmon – dozaj sifatida, farmatsiyada – dorilarning shakllarini ishlab chiqarishda, parfumeriya va kosmetika sanoatida – kosmetik kremlar va mazlarning tarkibiy qismi sifatida qo'llaniladi.

Parafin. Oq rangli, yog'li mayda kristalli massa, hidsiz va ta'msiz, suvda erimaydi. Suyuqlanish harorati 45-65⁰Cga teng. Tarkibi C₁₉-C₃₅ qattiq alkanlarning aralashmasidan iborat. Farmatsiyada mazlarni olinishida ishlatiladi. Yuqori issiqlik quvvati va past issiqlik o'tkazuvchanligi tufayli parafin tibbiyotda issiqlik bilan davolashda (parafinoterapiya) qo'llaniladi.

7.2. ALKENLAR

Molekulasida uglerod-uglerod atomlari orasida bitta qo'shbog' tutgan, umumiy formulasi C_nH_{2n} bo'lgan uglevodorodlar etilen qatori uglevodorodlar yoki alkenlar deb ataladi.

Ular kimyoviy xossalari o'xshash bo'lgan va tarkibi bir-biridan bir yoki bir necha CH₂ guruhga farq qiladigan gomologik qatorni hosil qiladi. Alkenlarning birinchi vakili etilen bo'lib, u xlor bilan reaksiyaga kirishib,

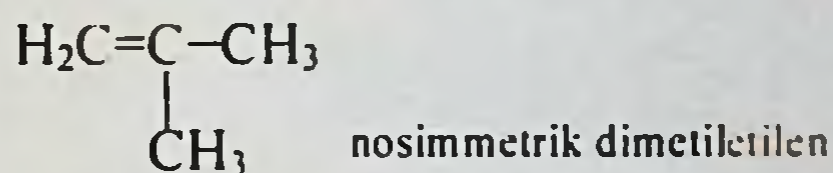
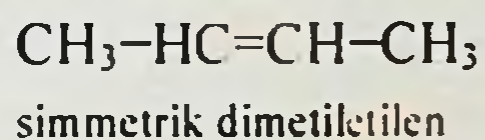
moysimon suyuqlik hosil qilganligi uchun unga lotincha “*gas olefiant*” (moy hosil qiluvchi gaz) deb nom berilgan. Shuning uchun ham etilen qatori uglevodorodlari *olefinlar* deb ham yuritiladi.

7.2.1. Nomenklaturasi

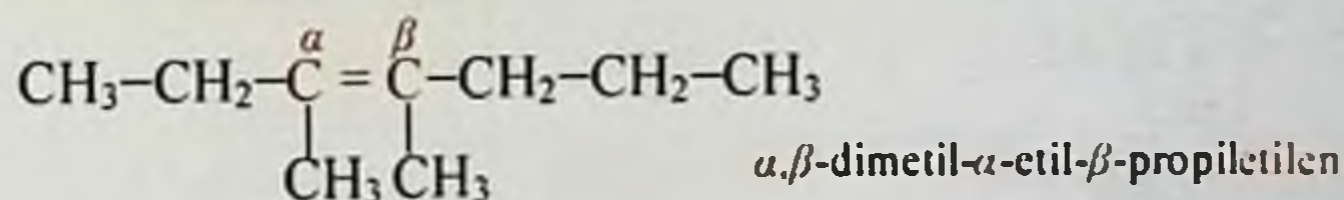
Alkenlar trivial, ratsional va IUPACning xalqaro o‘rinbosarli nomenklaturalar bo‘yicha nomlanadi.

Trivial nomenklatura bo‘yicha etilen, propilen, butilen va hokazo nomlanadi. Tarixiy nomenklaturada olefinlarning nomi tegishli to‘yingan uglevodorodlar nomidagi *-an* qo‘shimchasi *-ilenga* almashtirib nomlanadi (C_5H_{10} nomi bundan mustasno). Izomerlarda qo‘sh bog‘ning holatini ko‘rsatish uchun α , β , γ kabi grek harflaridan foydalaniladi.

Ratsional nomenklatura bo‘yicha nomlashda alkenlar gomologik qatorning birinchi vakili etilenning hosilasi deb qaraladi. Alkenlarni ratsional nomenklatura bo‘yicha atashda *simmetrik* va *nosimmetrik* terminlari qo‘llaniladi. Agar etilendagi har bir uglerod atomidagi vodorod atomi radikalga almashgan bo‘lsa, u simmetrik, agar faqat bittagina uglerod atomining vodorodlari radikalga almashgan bo‘lsa, nosimmetrik deyiladi.

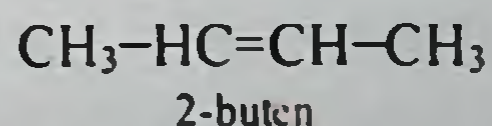
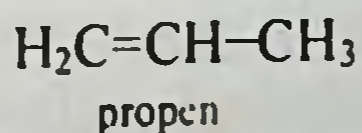
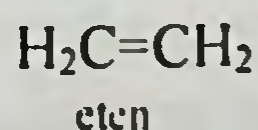


Simmetrik dimetiletilen nosimmetrik dimetiletilendagi uch va to‘rtta vodorod atomlari radikallarga almashgan etilen qoldig‘idagi uglerod atomlari α va β harflari bilan belgilanadi.

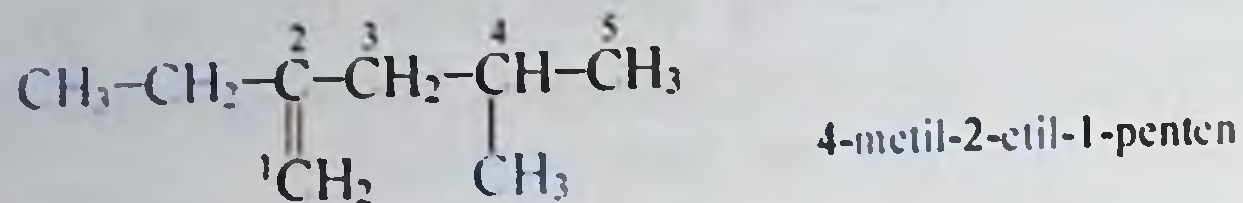


Xalqaro o‘rinbosarli nomenklatura bo‘yicha alkenlarni quyidagicha nomlanadi:

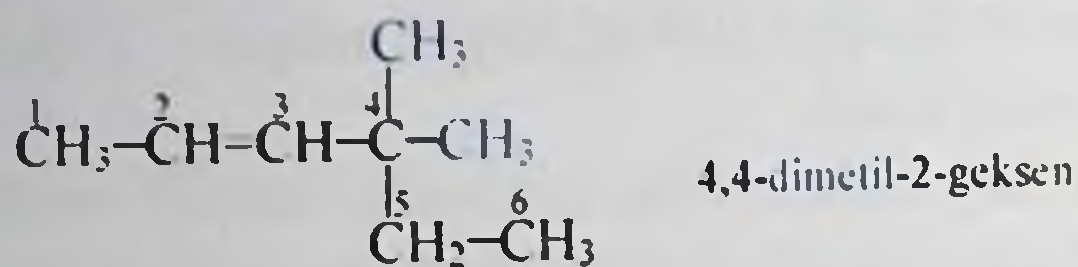
1) To‘g‘ri zanjirli alkenlar o‘ziga mos alkan nomidagi *-an* qo‘shimcha *-en* ga almashtiriladi va qo‘sh bog‘ o‘rni ko‘rsatiladi.



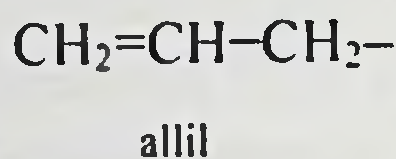
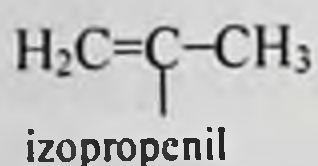
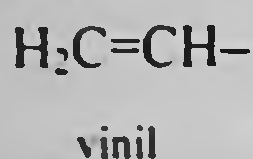
2) Tarmoqlangan zanjirli alkenlarni nomlashda qo‘sh bog‘ tutgan ugleroddan yoki unga yaqin uglerod atomidan boshlab raqamlanadi.



3) Agar zanjirda bir necha bir xil o'rinbosarlar bo'lsa *di-*, *tri-* qo'shimchalar asosiy nom oldiga qo'shib aytiladi.



Alkenlarning bir valentli radikallari:



7.2.1.-jadval

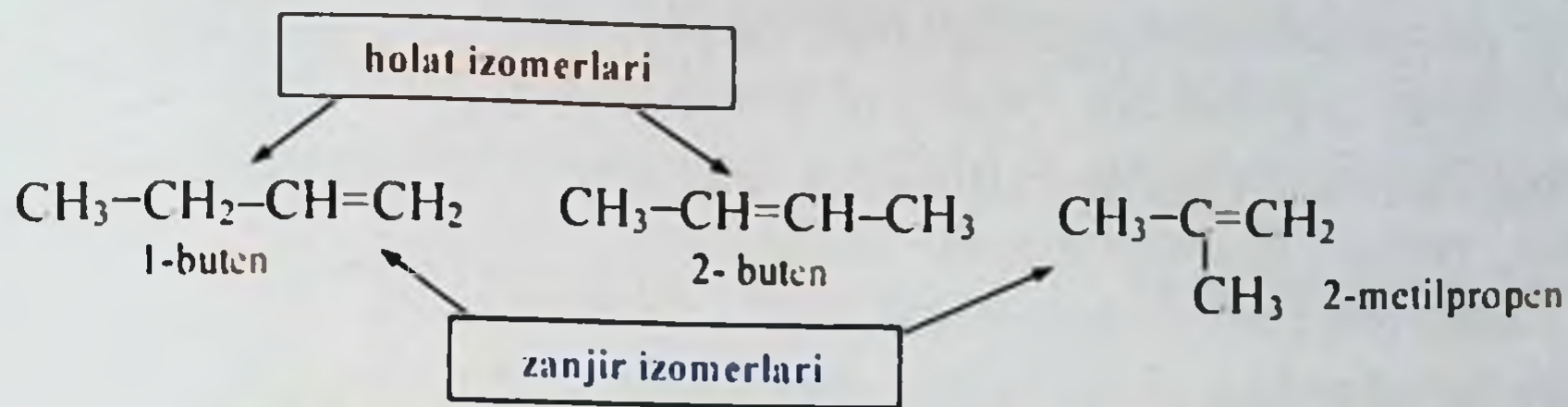
Olefinlarning tuzilishi, nomenklaturasi

Umumiy formula	Tuzilishi	Nomenklatura		
		trivial	ratsional	xalqaro o'rinbosarli
C ₂ H ₄	CH ₂ =CH ₂	etilen	etilen	eten
C ₃ H ₆	CH ₂ =CH-CH ₃	propilen	metiletilen	propen
C ₄ H ₈	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₃	α-butilen	etiletilen	1-buten
	CH ₃ -CH=CH-CH ₃	β-butilen	simmetrik dimetiletilen	2-buten
	CH ₂ =C(CH ₃)-CH ₃	izobutilen	nosimmetrik dimetiletilen	2-metilpropen
C ₅ H ₁₀	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	α-amilen	propiletilen	1-penten
	CH ₃ -CH=CH-CH ₂ -CH ₃	β-amilen	simmetrik metiletiletilen	2-penten
	CH ₂ =C(CH ₃)-CH ₂ -CH ₃	γ-amilen	nosimmetrik metiletiletilen	2-metil-1-buten
	CH ₂ =CH-CH(CH ₃)-CH ₃	α-izoamilen	izopropiletilen	3-metil-1-buten
	CH ₃ -CH=C(CH ₃)-CH ₃	β-izoamilen	trimetiletilen	2-metil-2-buten

7.2.2. Izomeriya

Alkenlarga *tuzilish* va *geometrik* izomeriyalar xos. Alkenlarning tuzilish izomeriyasi molekula tarkibidagi uglerod atomlarning ketma-ketligiga (*zanjir izomeriyasi*) va bir xil uglerod skeletlarida qo'sh bog' joylashuviga (*holat izomeriyasi*) bog'liq.

Ushbu turdagi izomerlar buten C₄H₈ dan boshlanadi.

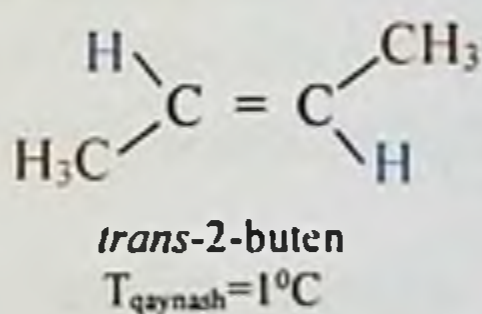
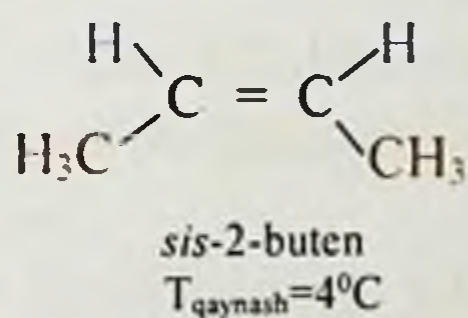


Bundan tashqari, alkenlar uchun fazoviy izomeriyaning geometrik izomeriya turi xos. Bu izomeriya oʻrinbosarlarning fazoda π -bogʻ tekisligiga nisbatan har xil joylashishi bilan izohlanadi. Koʻpincha alkenlar *sis*- va *trans*-izomerlar holida mavjud boʻladi.

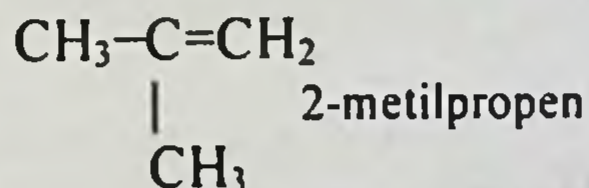
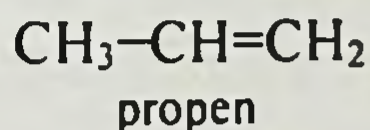
Agar qoʻsh bogʻ tutgan uglerod atomlaridagi oʻrinbosarlar qoʻsh bogʻ tekisligiga (π -bogʻ) nisbatan bir tarafda joylashsa, bunday izomerlar *sis*-izomer, agar oʻrinbosarlar (π -bogʻ) tekisligining har xil tarafida joylashsa, bu izomer *trans*-izomer deb yuritiladi.

Sis-, *trans*-izomerlar molekulasida atomlar bir hil ketma-ketda bogʻlangan boʻlib, ammo ulardagi oʻrinbosarlarning fazoviy joylashishi bilan farqlanadi. Bular yana stereizomerlar deb ataladi.

Masalan, 2-butenning ikkita stereizomerlari mavjud.

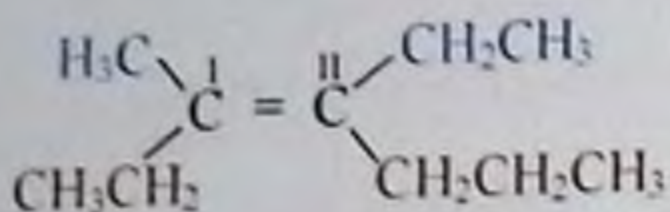


Qoʻsh bogʻ tutgan uglerod atomlarining faqat bittasida bitta yoki ikkita oʻrinbosar boʻlgan alkenlarning *sis*-, *trans*-izomerlari mavjud emas.

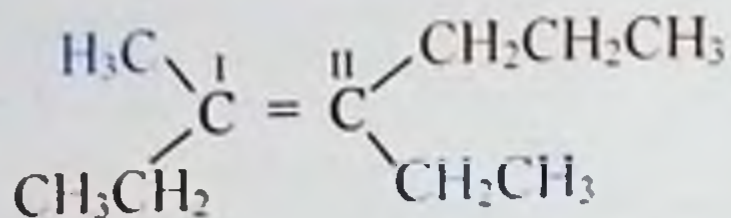


stereoizomerlari yoʻq

Agar qoʻsh bogʻ tutgan uglerod atomlarida uch yoki toʻrtta har xil oʻrinbosarlar boʻlsa, ularning geometrik izomerlari *E,Z*-sistema bilan belgilanadi. Bu sistema oʻrinbosarlarning kattaligini aniqlashga asoslangan boʻlib, kattalik oʻz navbatida oʻrinbosardagi atomlarning Mendeleev davriy jadvalidagi tartib nomerini aniqlash bilan topiladi. Katta oʻrinbosarlar π -bogʻ tekisligini bir tarafida joylashsa – bu izomer *Z*, har xil tarafda joylashsa – bu izomer *E* harflari bilan belgilanadi (*Z* nemischa *zusammen* – “birga”, *E* esa *entgegen* – qarshi tomonda degan maʼnoni anglatadi)



Z-3-metil-4-etil-3-gepten



E-3-metil-4-etil-3-gepten

C_1 uglerod atomida eng katta oʻrinbosar $-C_2H_5$ ($Mr=29$ g/mol), C_{11} uglerod atomidagi eng katta oʻrinbosar $-C_3H_7$ ($Mr=43$ g/mol). Ikkala katta oʻrinbosarlar qush bogʻ tekisligining bir tarafida joylashganligi uchun bu izomer Z-konfiguratsiya deb ataladi. Agar katta oʻrinbosarlar π -bogʻ tekisligiga nisbatan har xil tarafda joylashsa, E-konfiguratsiyaga ega boʻladi.

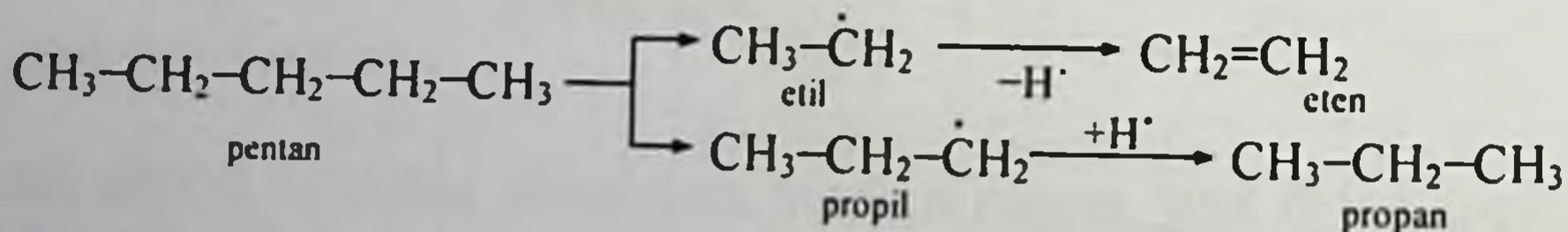
E,Z-sistema universal boʻlib, uni har xil oʻrinbosarli alkenlarning geometrik izomerlarini koʻrsatish uchun ishlatiladi.

7.2.3. Olinish usulari

Alkenlar organik sintez sanoati uchun muhim xom ashyo boʻlib, xizmat qiladi. Ular sof holda uchramaydi, lekin har xil tuzilishga ega boʻlgan alkenlarni olish usullari ishlab chiqilgan.

1) **Alkanlarni piroliz qilib olish.** Organik moddalarni yuqori haroratda kimyoviy oʻzgarishlarga uchrashi bilan boradigan jarayonlar *piroliz* deb ataladi.

Sanoatda asosan alkenlar alkanlarni piroliz qilib olinadi. Alkanlar 700°C gacha qizdirilganda ular molekulasidagi C–C va C–H bogʻlari gomolitik uziladi, bunda xilma-xil ozod radikallar hosil boʻladi va ozod radikallarning bir-biri bilan oʻzaro taʼsirlashuvidan kichik molekuli alkanlar, alkenlar va vodorod hosil boʻladi.



2) **Elimirlanish reaksiyalari yordamida olish.** Alkenlar asosan *elimirlanish* (ajralish) reaksiyasi asosida olinadi.

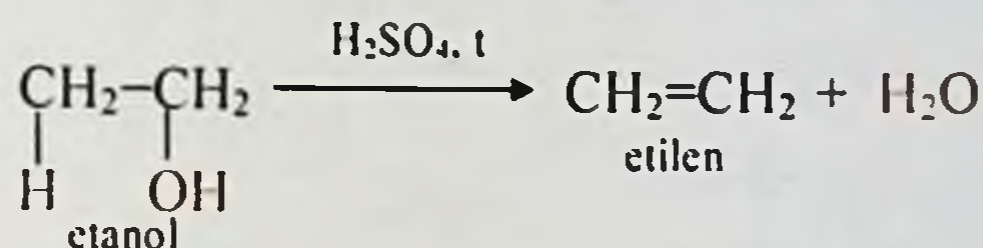
Eliminirlanish – bu ikkita qoʻshni uglerod atomlaridan atom yoki atom guruhni ajralishi va natijasida π -hosil boʻlishiga aytiladi.



Aleksandr Mixaylovich
ZAYTSEV
(1841-1910)

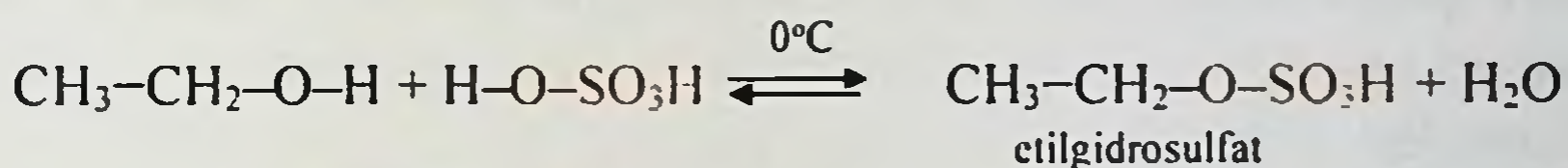
Agar ikki qo'shni uglerod atomidan vodorod ajralsa, bu degidrogenlash, suv ajralsa – degidratlanish, galogenvodorod ajralishi – degidrogalogenlash, ikkita galogen ajralishi – degalogenlash bilan boradigan reaksiyalarga elimirlanish reaksiyalari deyiladi.

2.1. Spirtlarni degidratlab, alkenlarni olish. Bu olefinlarni olishning eng qulay laboratoriya usuli hisoblanadi. Laboratoriya sharoitida spirtlarni suvni tortib oluvchi moddalar, masalan, konsentrlangan sulfat kislota bilan 170°C haroratda qizdiriladi.

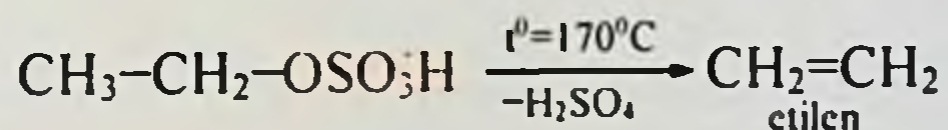


Bu reaksiya ikki bosqichda amalga oshadi:

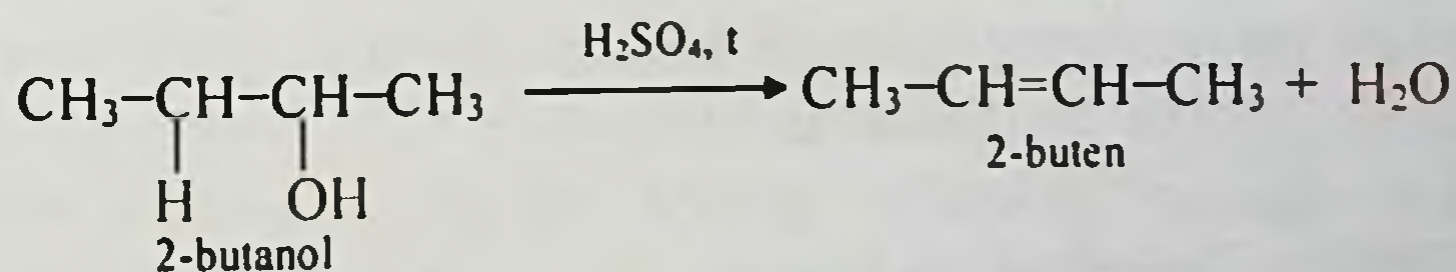
1) avval spirt sulfat kislota bilan ta'sirlanib, etilsulfat – murakkab efir hosil qiladi:



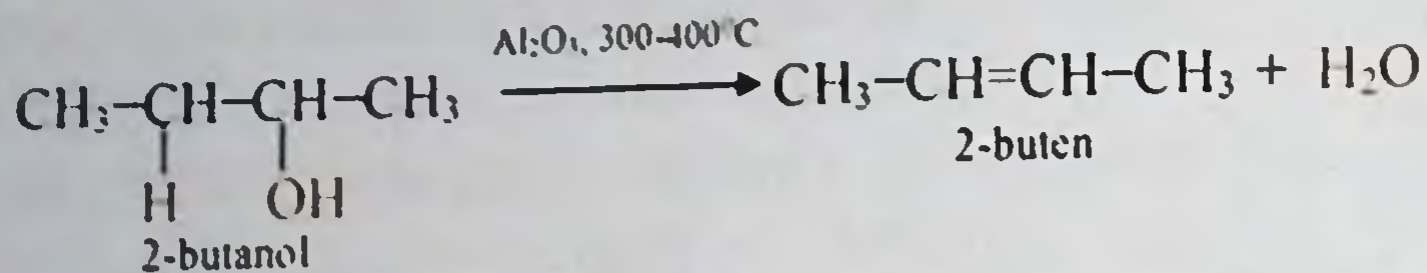
2) etilsulfat kislota qizdirilganda parchalanib, alken va sulfat kislota hosil bo'ladi.



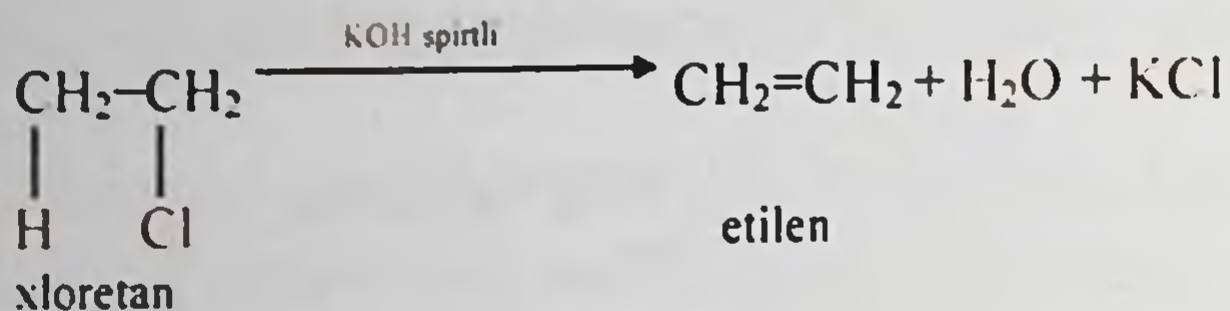
Ikkilamchi, uchlamchi spirtlar degidratlanish jarayonida suv hosil bo'lishida vodorod atomi **Zaytsev qoidasiga** binoan kam gidrogenlangan ugleroddan ajraladi.



Sanoat moslamalarida spirt bug'lari 300-400°C da katalizator ustidan o'tkaziladi. Katalizator sifatida alyuminiy oksid Al₂O₃, toriy oksid ThO₂, grafit va boshqa moddalar ishlatiladi.

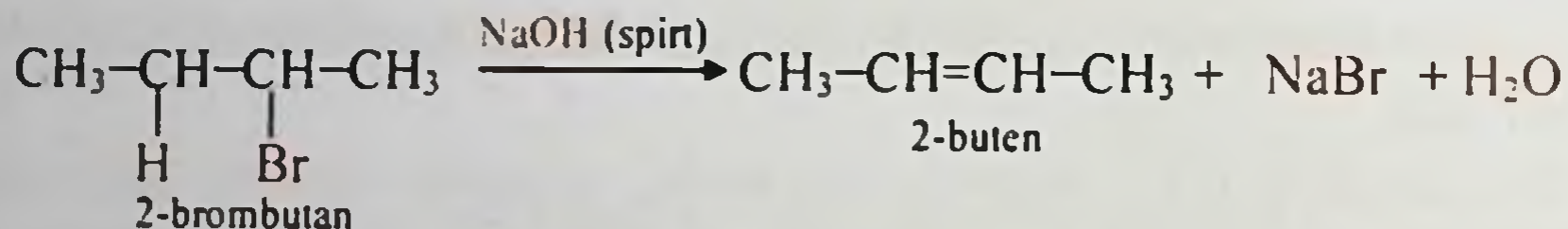


2.2. *Monogalogenli hosilani degidrogalogenlab, alkenlarni hosil qilish.* Monogalogenli hosilalarga o'yuvchi ishqorlarning spirtidagi eritmasini ta'sir ettirilganda, vodorodgalogenid ajralib chiqib, alken hosil bo'ladi.

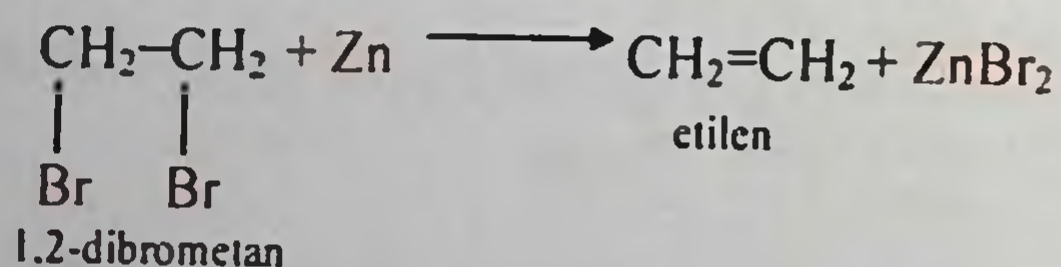


Ikkilamchi, uchlamchi galogen hosilalarga ishqorning spirtidagi eritmasi ta'sir ettirilganda vodorod atomi *Zaytsev qoidasi* bo'yicha eng kam gidrogenlangan uglerod atomidan ajraladi.

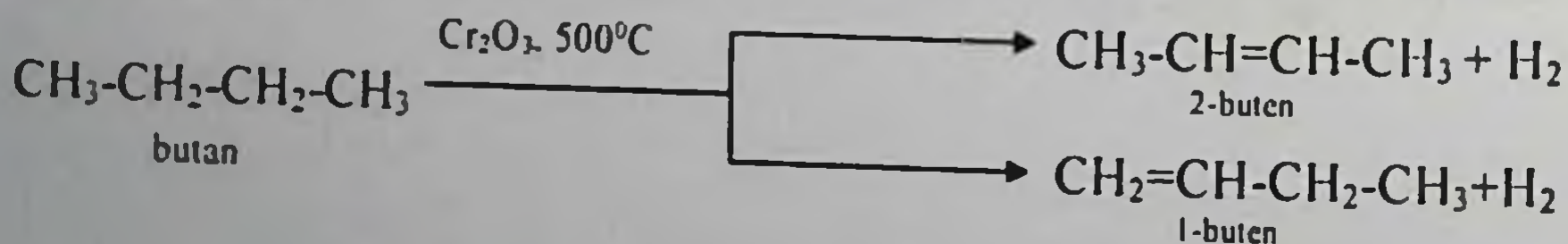
Zaytsev qoidasi: *Degidratlanish, degidrogalogenlash reaksiyalarida vodorod atomi eng kam gidrogenlangan (eng kam vodorod atomi tutgan) uglerod atomidan ajraladi.*



2.3. *Vitsinal digalogenli birikmalarni degalogenlab, olefinlarni olish.* Agar yonmayon joylashgan uglerod atomlariga birikkan digalogenli birikmalarga (bu digalogen hosilalar – *vitsinal digalogen hosilalar* deyiladi) rux metali ta'sir ettirilsa, alkenlar hosil bo'ladi.



2.4. *Alkanlarni degidrogenlab, alkenlar olish.* Alkanlarni xrom (II) oksidi katalizatori ishtirokida 500°C gacha qizdirilsa, alkenlar va vodorod hosil bo'ladi.



7.2.4. Fizikaviy xossalari

Alkenlar gomologik qatorining quyi vakillari tarkibi C_2-C_4 tutgan alkenlar – gaz holatida, C_5-C_7 – suyuqlik, qolgan vakillari qattiq holatda bo‘ladi. Ular ham alkanlarga o‘xshab suvda erimaydi, organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Tarmoqlanmagan strukturaga ega bo‘lgan alkenlarning qaynash harorati tarmoqlangan zanjirli alkenlarning qaynash haroratidan ancha yuqori. Alkenlarning *cis*-izomerini qaynash harorati *trans*-izomerlarga nisbatan yuqori, suyuqlanish harorati aqsincha past bo‘ladi.

7.2.2-jadval

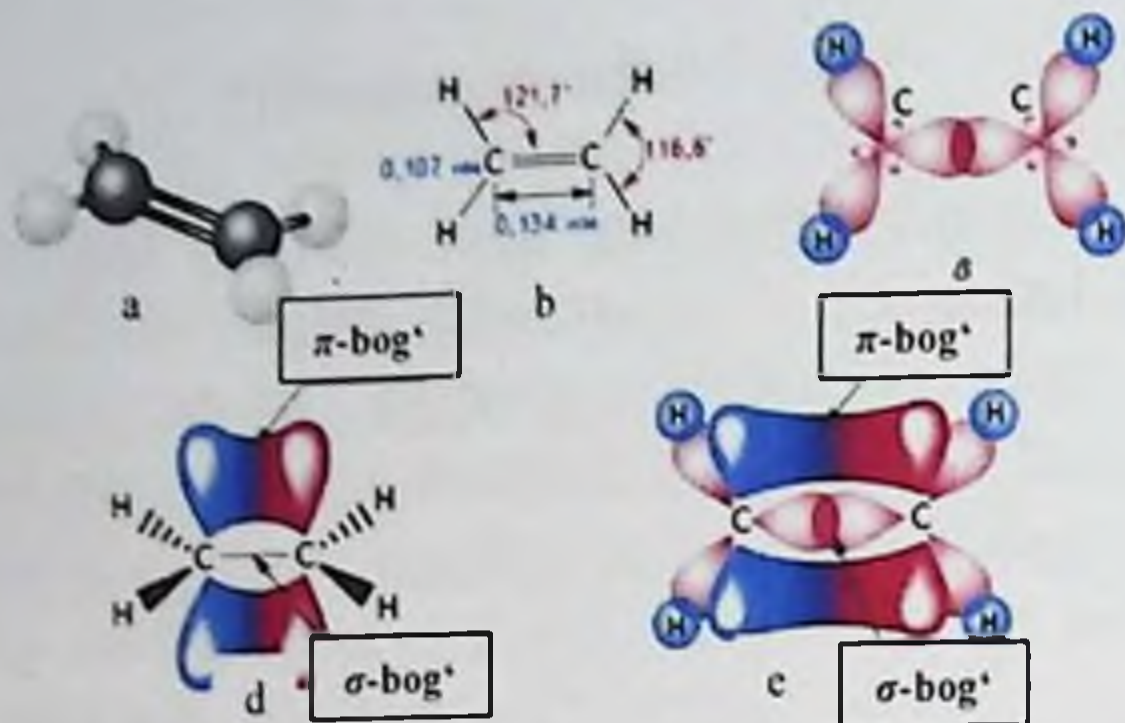
Alkenlarning fizikaviy xossalari

Alohida vakillari		Fizikaviy xossalari	
nomi	tuzilishi	erish xarorati °C	qaynash xarorati °C
eten (etilen)	$CH_2=CH_2$	-169	-104
propen (propilen)	$CH_2=CH-CH_3$	-185	-47
1-buten (α -butilen)	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	-130	-5
<i>cis</i> -2-buten	$\begin{array}{c} H_3C \quad \quad CH_3 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad C=C \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ H \quad \quad \quad H \end{array}$	-139	4
<i>trans</i> -2-buten	$\begin{array}{c} H_3C \quad \quad H \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad C=C \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ H \quad \quad \quad CH_3 \end{array}$	-105	1
2-metilpropen	$\begin{array}{c} CH_2=C-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	-140	-7
1-penten	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3$	-138	30
2-penten	$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$	-139	37

7.2.5. Kimyoviy xossalari

Alkenlar kimyoviy jixatdan ancha faol organik moddalar hisoblanadi. Ularning faolligi uglerod-uglerod atomlari orasidagi qo‘sh bog‘ning tabiati bilan belgilanadi. $-C=C-$ atomlari orasidagi qo‘sh bog‘ (ikkita bog‘) biri – σ -, ikkinchisichi π -bog‘dir. π -Bog‘ o‘zining vujudga kelishi bilan σ -bog‘dan farq qilganligi uchun, mustahkam bo‘lmay, osongina uziladi.

π -Bog‘ gibridlanishda ishtirok etmagan sof p -orbitallarning qoplanishidan hosil bo‘lgan (*oldingi III bobga qaralsin*).



7.2.1. -rasm. Etilen molekulasi tuzilishi: a) sharsterjnli modeli, b) molekulaning geometriyasi, d) σ -bog'lar, e) atom-orbital modeli

Alkenlar π -bog'ning uzilish hisobidan boradigan elektrophil birikish reaksiyalariga (A_E), oksidlanish, qaytarilish va polimerlanish reaksiyalariga kirishadi.

Biriktirish reaksiyalari. Alkenlardagi biriktirish reaksiyalari uglerod-uglerod atomlari orasidagi ikki bog'dan biri – π -bog'ning uzilishi hisobiga boradi. Bu reaksiya ikki xil: *elektrophil birikish* (ionli) yoki *radikal birikish* reaksiyasi mexanizmlari bo'yicha boradi.

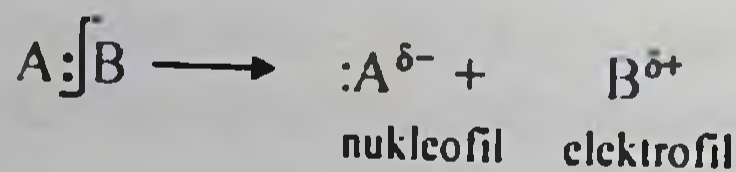
Elektrophil birikish reaksiyasi mexanizmini ko'rib chikishdan avval radikal, elektrophil, nukleofil tushunchalarini mazmunini tushunib olish kerak. Reaksiya qaysi zarrachalarning hujumi bilan boshlansa, shu nom bilan ataladi.

Radikal – bu zaryadsiz toq elektronga ega bo'lgan, neytral zarracha. Radikal reaksiyalar – ozod radikallar orasida borib, bunda kovalent bog'ni hosil qilgan atomlar gomolitik uziladi.



Elektrophil – elektroni sevuvchi tashqi elektron qavati to'lmagan zarracha.

Nukleofil – tashqi elektron qavatida juft elektronga ega bo'lgan zarracha. Elektrophil, nukleofil zarrachalar atomlar o'rtasidagi bog'ning geterolitik uzilishidan hosil bo'ladi.



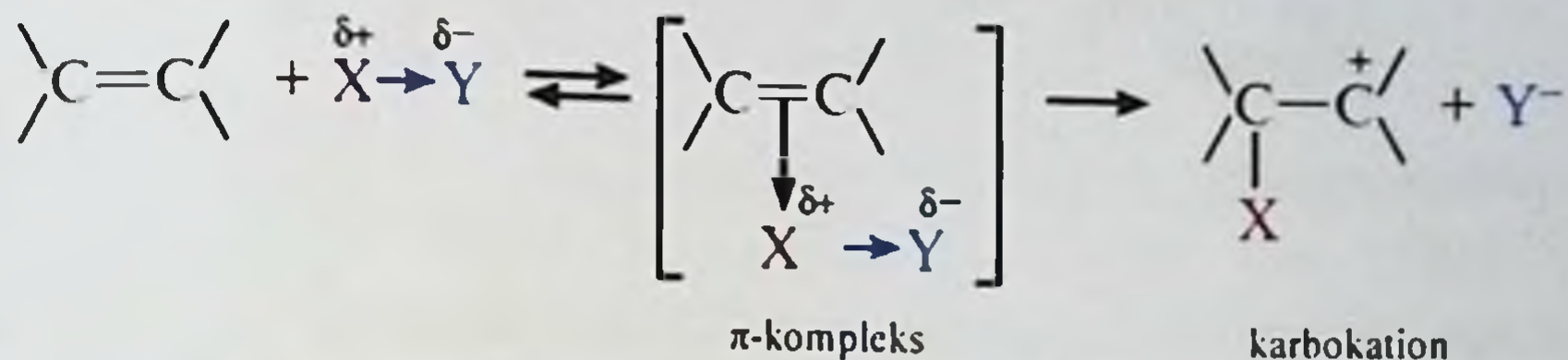
Elektrophil zarrachalarga H^+ , Br^+ , Cl^+ , nukleofil zarrachalarga Cl^- , Br^- , NH_2^- , CH_3O^- misollar bo'ladi.

Alkenlardagi biriktirish reaksiyalari ionli jarayon bo'lib, bir necha bosqichda boradi. Alkenlardagi π -bog'ning elektron zichligi yuqori

bo'lganligi uchun unga elektrofil reagentlar: galogenlar, galogenvodorodlar, sulfat kislota, mineral kislotalar ishtirokida suv ta'sir etadi.

Bu reaksiyalar elektrofil birikish mexanizmi bo'yicha boradi:

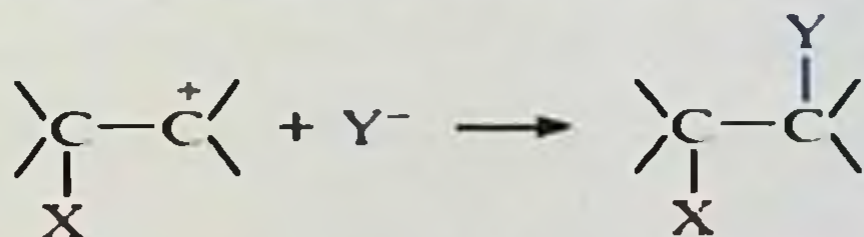
1 bosqich:



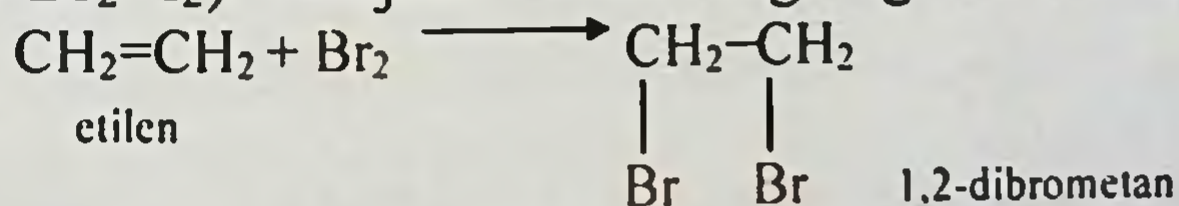
Reaksiyaning birinchi bosqichida elektrofil reagentning molekulasi $\text{X}^{\delta+} \rightarrow \text{Y}^{\delta-}$ yoki zarrachasi $\text{X}^{\delta+}$ alken molekulasidagi π -bog'ning elektronlari bilan elektrostatik ta'sirlashuvi (tortilishi) natijasida π -kompleksni hosil qiladi. Keyin esa uglerod atomlarini biri bilan elektrofil zarracha o'rtasida kovalent bog' hosil bo'ladi va bunda π -kompleks karbokationga aylanadi. Bunda uglerod atomi sp^3 -gibridlanish holatiga o'tadi. Ikkinchi uglerod atom musbat zaryadga ega bo'lib qoladi va u karbokation deyiladi.

Karbokation – musbat zaryadli uglerod atomidir. Karbokationdagi uglerod atomi sp^2 -gibridlanish holatida bo'lib, u bo'sh p -orbitalga ega bo'ladi.

Jarayonning ikkinchi bosqichida karbokation anion nukleofil zarracha $\text{Y}^{\delta-}$ bilan ta'sirlashib, oxirgi mahsulotni hosil qiladi.



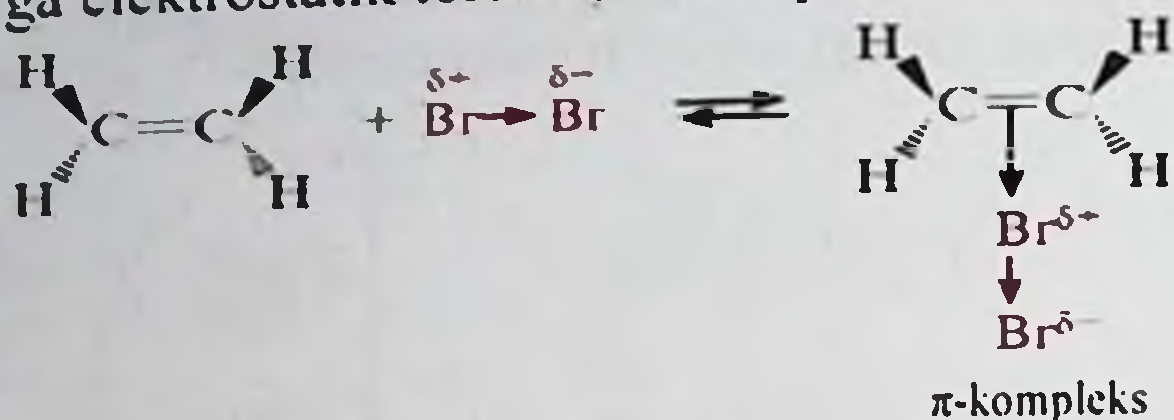
1) Galogenlarning alkenlarga birikishi. Alkenlar galogenlarni xlor, bromlarni oson, yodni esa qiyinchilik bilan biriktiradi (tezligi $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$). Natijada vitsinal digalogen hosilalar hosil bo'ladi.



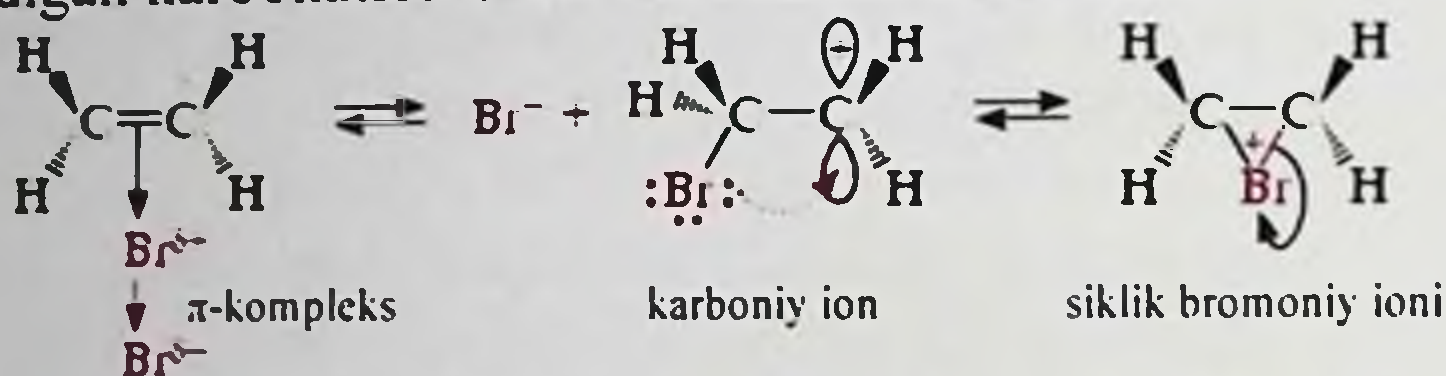
Reaksiya mexanizmi. Alkenlarga galogenlarni birikishi radikal yoki ionli mexanizm bo'yicha boradi. Bromlarni reaksiyasida brom molekulasi mos ravishda gomolitik yoki geterolitik uziladi.

Alkenga bromning birikishi ionli mexanizm bo'yicha boradi. Qo'shbog'ning π -elektron buluti ta'sirida brom molekulasi qutblanadi ($\text{Br}^{\delta+} \rightarrow \text{Br}^{\delta-}$) va elektrofil reagent sifatida alkenga hujum qiladi.

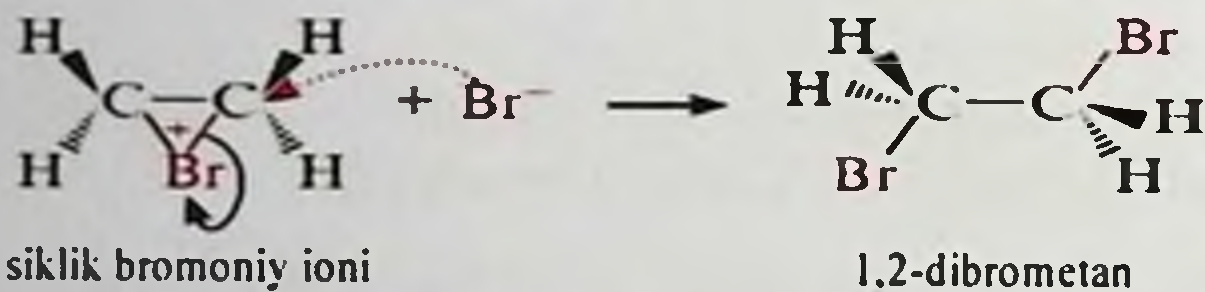
Reaksiyaning birinchi bosqichida elektrofil reagent $\text{Br}^{\delta+}$ qush bog'ning π -elektron bulutiga elektrostatik tortilib, π -kompleksni hosil qiladi.



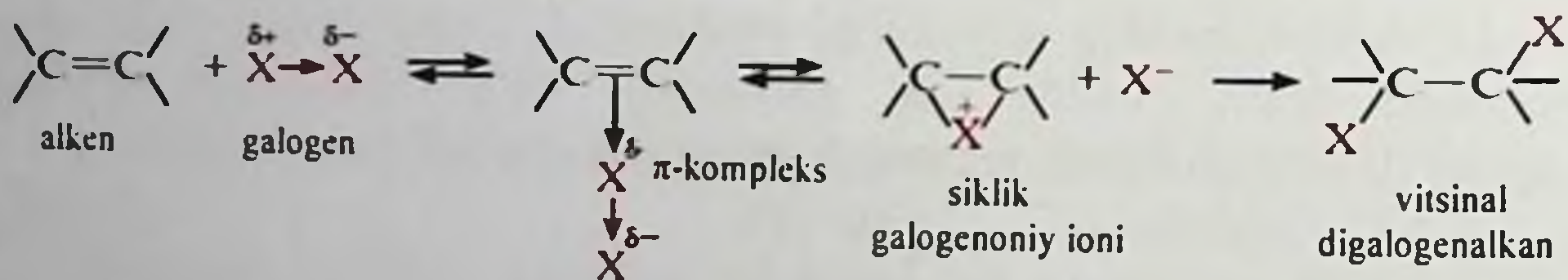
So'ngra π -kompleksdagi galogen atomlari orasidagi bog' geterolitik uzilib, galogenoniy ioni hosil bo'ladi. Siklik galogenoniy ion σ -kompleks deb ataladigan karbokation bilan muvozanatda bo'ladi.



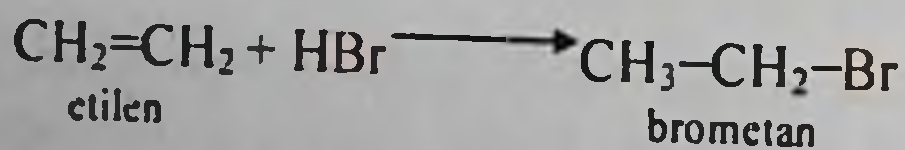
Reaksiyaning ikkinchi bosqichida galogenid ion (brom anioni) galogenoniy ioniga galogenga qarama-qarshi tomondan birikadi. Natijada *trans*-birikish mahsuloti hosil bo'ladi.



Alkenlarni galogenlash reaksiyasi mexanizmini umumiy holda shunday tasvirlash mumkin.

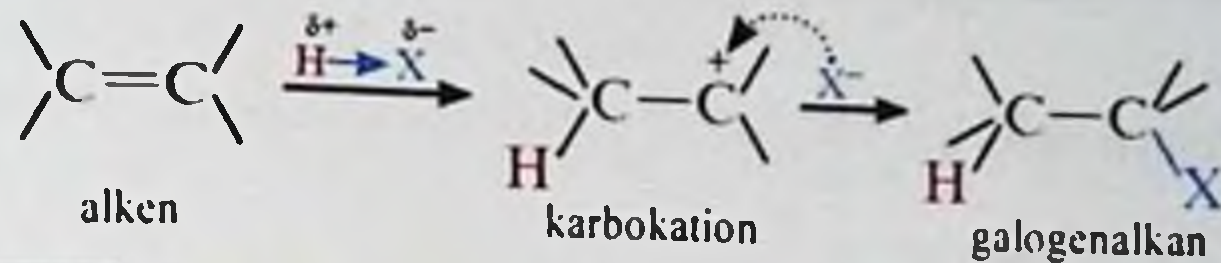


2) **Alkenlarning gidrogalogenlash reaksiyasi (alkenlarga galogenvodorodlarning birikishi).** Alkenlar molekulasidagi uglerod-uglerod atomlari orasidagi π -bog'ning uzilishi hisobiga galogenvodorodlarni biriktirib, galogenalkanlarni hosil qiladi.



Bu birikish reaksiyasi HI, HBr, HFlar bilan uy haroratida, HCl bilan esa qizdirilganda amalga oshadi.

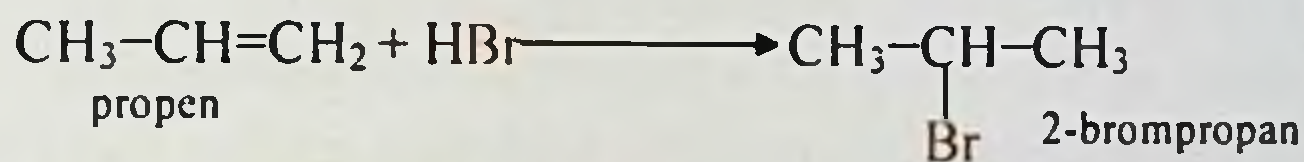
Alkenlarga galogenvodorodlarni birikishi *elektrofil birikish reaksiyasi mexanizmi* bo'yicha boradi.



Vladimir Vasilevich
MARKOVNIKOV
(1837-1904)

Nosimmetrik alkenlarga galogenvodorod, suv, sulfat kislotalarning birikishi rus olimi Vladimir Vasilevich Markovnikov qoidasi bo'yicha boradi.

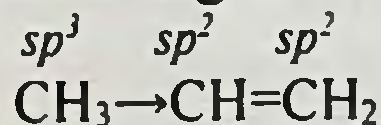
Markovnikov qoidasi: Nosimmetrik to'ynimagan ulevodorodlarga galogenvodorodlar (sulfat kislota, mineral kislotalar ishtirokida suv) ta'sir ettirilganda vodorod atomi qo'sh bog' tutgan uglerod atomlaridan eng ko'p gidrogenlangan (vodorod atomi ko'p saqlagan) uglerod atomiga birikadi.



Nima uchun nosimmetrik to'ynimagan ulevodorodlarda galogen vodorodlarni birikishi Markovnikov qoidasi bo'yicha boradi?

Bu hodisani ikkita faktor orqali quyidagacha tushuntirish mumkin:

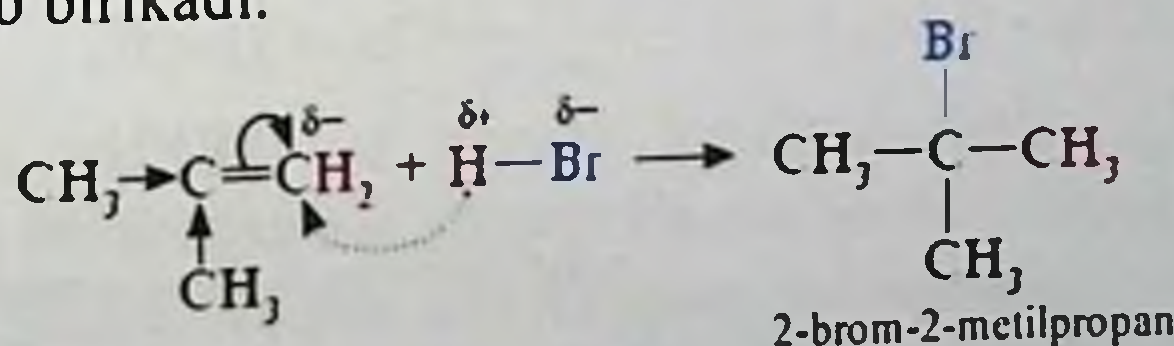
Birinchi faktor – *statik faktor* – bu hali alken reaksiyaga kirishmaganda elektron bulut zichligini taqsimotining ta'siri.



Propilendagi metilguruh o'zidagi elektron bulutni qo'shni uglerod atomi tomoni siljitadi (musbat induktiv +I effekt).

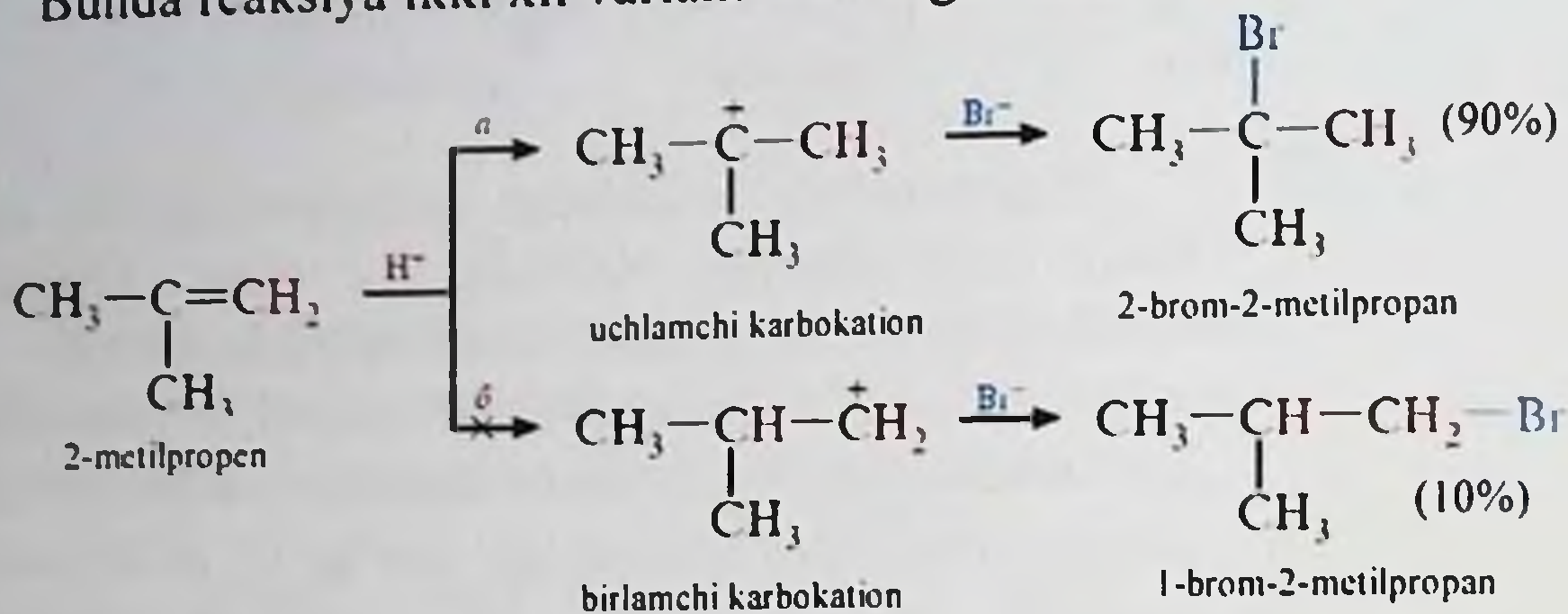
Metilguruhdagi elektron bulutning siljishi qo'sh bog' tutgan uglerod atomlari orasidagi harakatchan π-bog' elektron bulutining siljishiga sabab bo'ladi.

Propilening birinchi uglerod atomi ikkinchisiga nisbatan ko'proq manfiy zaryadlanadi, shuning uchun vodorodgalogenlarning vodorod ioni uglerodga kelib birikadi.



Reaksiyaning borishini *dinamik faktor* bilan izohlashda oraliq bosqichda hosil bo'ladigan karbokationlarning barqarorligini taqqoslab tushuntiriladi.

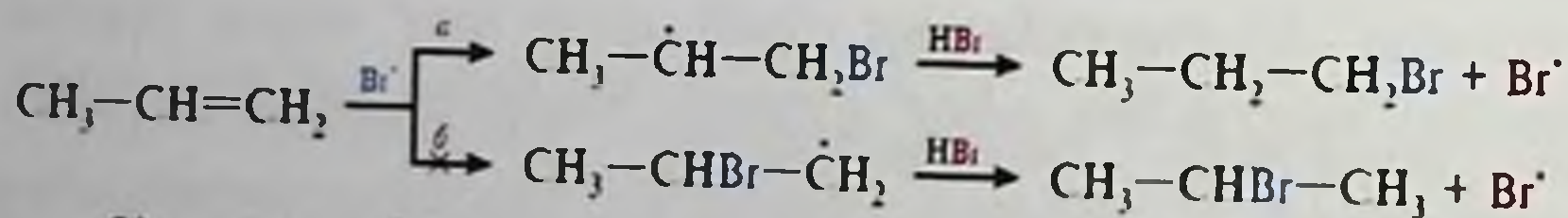
Bunda reaksiya ikki xil variantda amalga oshishi mumkin:



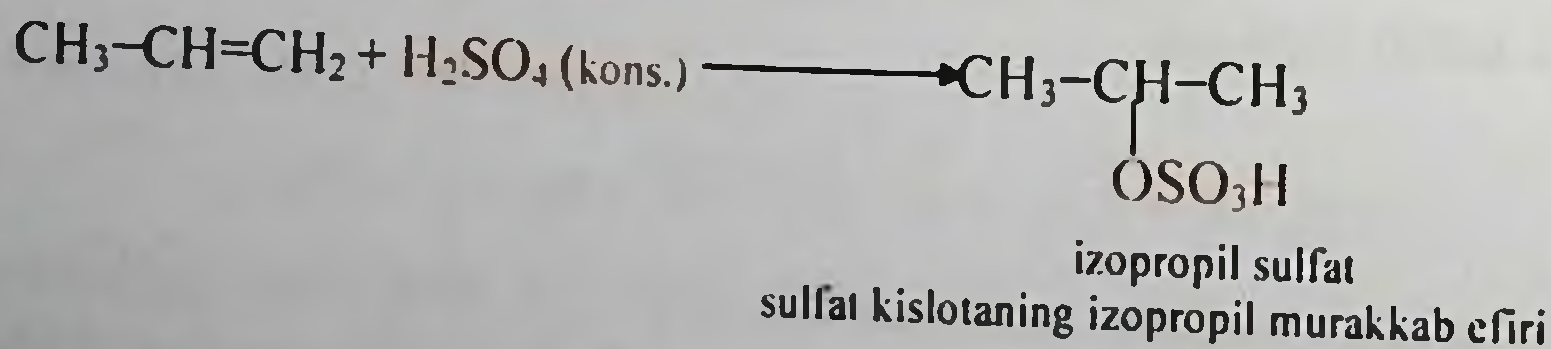
Bunda hosil bo'lgan ikkilamchi va birlamchi karbokationlarning barqarorligi taqqoslanadi, ikkilamchi karbokation birlamchiga nisbatan barqaror bo'ladi. Ikkilamchi karbokationning musbat zaryadi ikkita metil radikalining $+I$ effekti bilan neytrallansa, birlamchi karbokationning musbat zaryadi bitta radikalning $+I$ effekti bilan neytrallanadi.

Ikkilamchi karbokation birlamchiga nisbatan ancha barqaror, uning hosil bo'lishi oson, shuning uchun birikish reaksiyasi asosan Markovnikov qoidasi bo'yicha boradi.

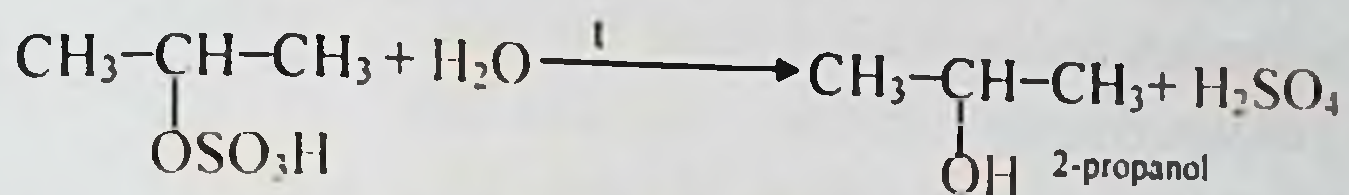
Markovnikov qoidasi absolyut qiymatga ega emas. Alkenlarga galogenvodorodlarning birikishi har doim ham Markovnikov qoidasi bo'yicha borishi kuzatilmaydi. Masalan, nosimmetrik alkenlarga peroksidlar ishtirokida vodorod bromid ta'sir ettirilsa, birikish reaksiyasi *radikal birikish mexanizmi* bo'yicha, Markovnikov qoidasiga teskari boradi.



3) Sulfat kislotaning birikishi. Bu reaksiya ham elektrofil birikish reaksiyasidir.

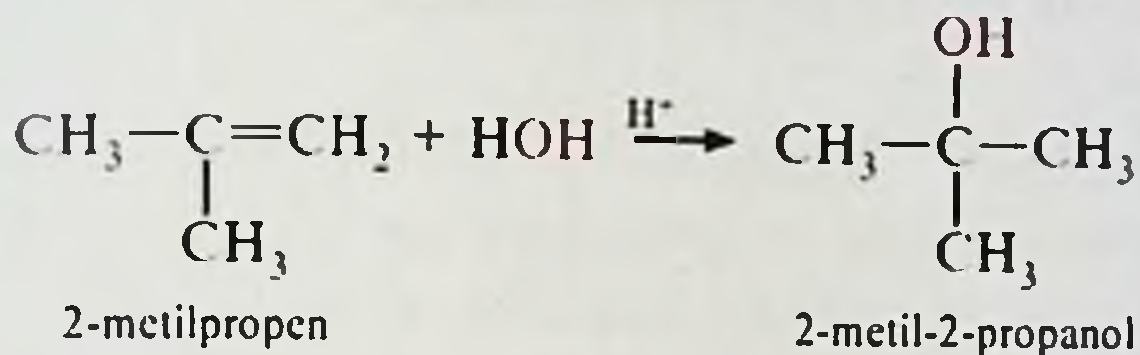


Alkenlarga sulfat kislota ta'sir ettirilganda sulfat kislotaning nordon efirlari – monoalkilsulfatlar hosil bo'ladi. Olingan monoalkilsulfatlar suv bilan qizdirilganda spirtlar hosil qiladi.

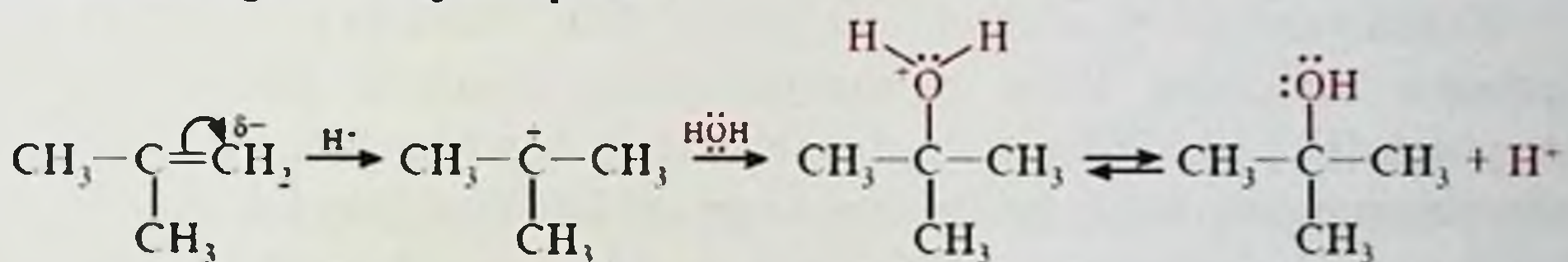


Bu reaksiya orqali sanoatda etil va izopropil spirtlar olinadi.

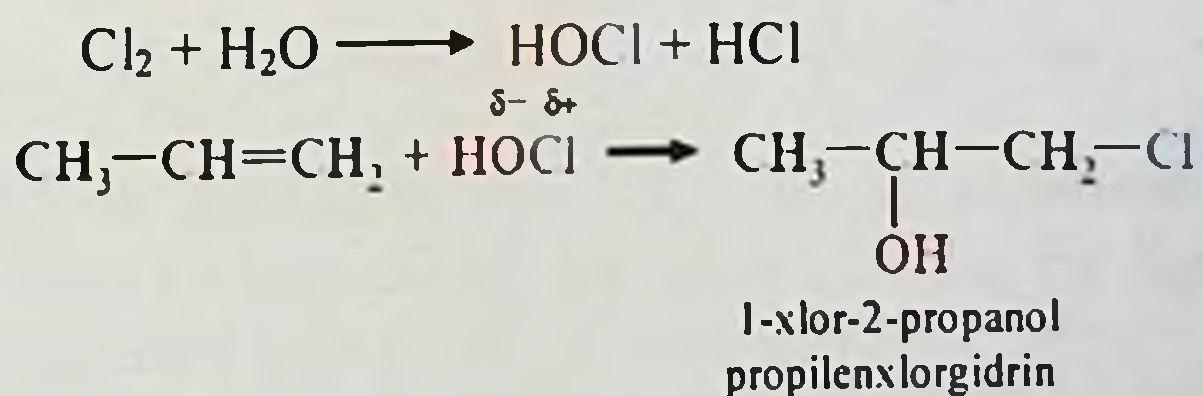
4) **Suvning birikishi (gidratatsiya).** Mineral kislotalar – sulfat, nitrat – boshqa kislotalar ishtirokida alkenlar suvni biriktiradi. Reaksiya Markovnikov qoidasi bo'yicha boradi va bunda spirtlar hosil bo'ladi.



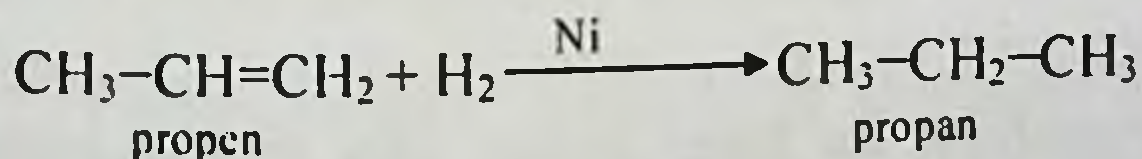
Bu reaksiya ham elektrofil ion birikish mexanizmi bo'yicha boradi. Avval alkenga N⁺ xujum qiladi.



5) **Gipogalogen kislotalarning birikishi (gipogalogenlash).** Gipogalogenlash alkenga galogenning suvli eritmasini ta'sir ettirib, amalga oshiriladi.



Qaytarilish reaksiyalari. Alkenlar platina, palladiy yoki nikel katalizatorlari ishtirokida vodorodni biriktirib, alkanlar hosil qiladi.



Alkenlarni palladiy va platina katalizatorligida gidrogenlash uy haroratida olib boriladi, nikel ishtirokida esa qizdirib amalga oshiriladi.

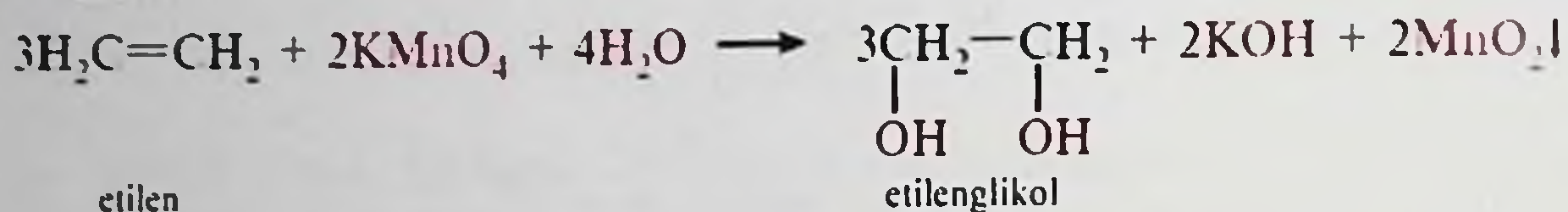
Sanoatda hozirgi vaqtda alkenlarning gidrogenlash reaksiyalari 150-300°C haroratda maydalangan nikel ishtirokida olib boriladi.

Oksidlanish reaksiyalari. Alkenlar juda oson oksidlanadi. Reaksiya uchun olingan oksidlovchining tabiatiga ko'ra, reaksiyani olib borish sharoitiga qarab, har xil oksidlanish mahsulotlari hosil bo'ladi.

1) *Kaliy permanganat bilan oksidlanish.* Alkenlarning kaliy permanganat bilan neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitda oksidlanishida (*yumshoq sharoit*) uglerod-uglerod atomlari orasidagi π -bog' uziladi. Hidroksil guruhlar har bir uglerod atomiga birikadi va ikki atomli spirtlar – *glikollar* hosil bo'ladi.

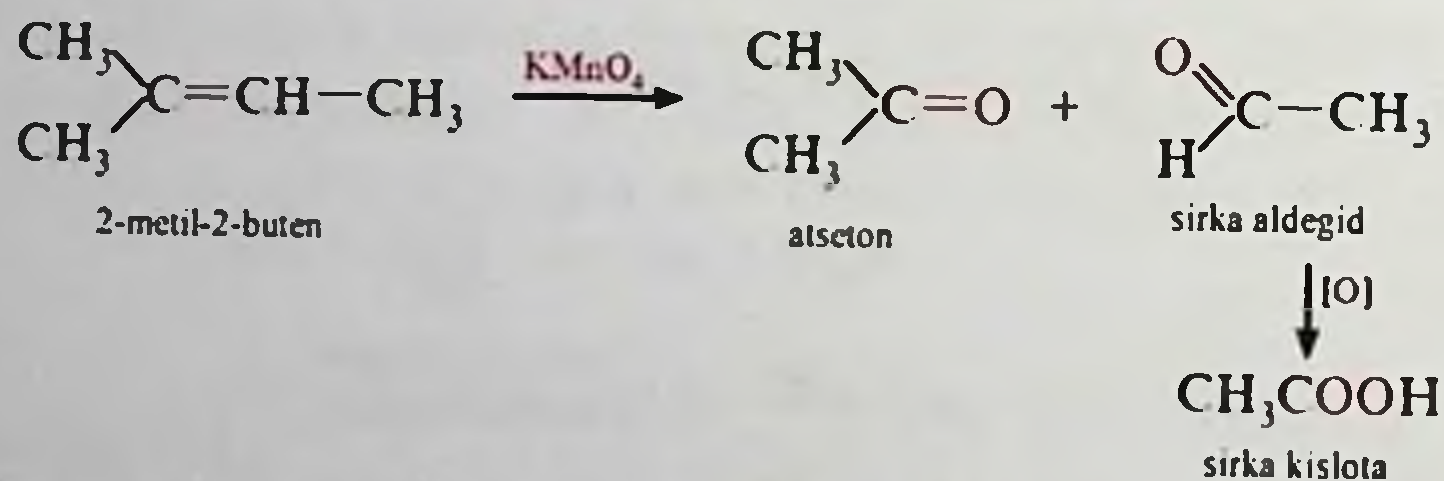


Egor Egorovich
VAGNER
(1849-1903)

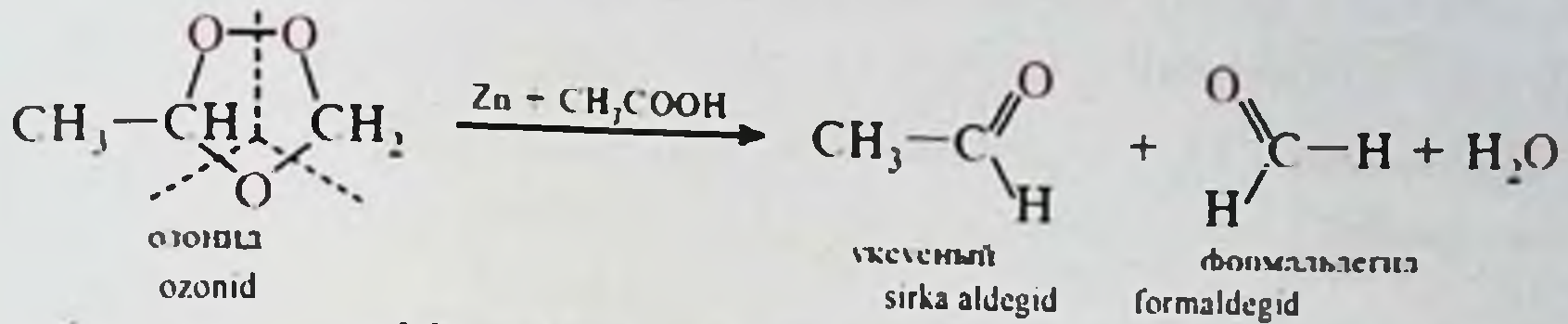
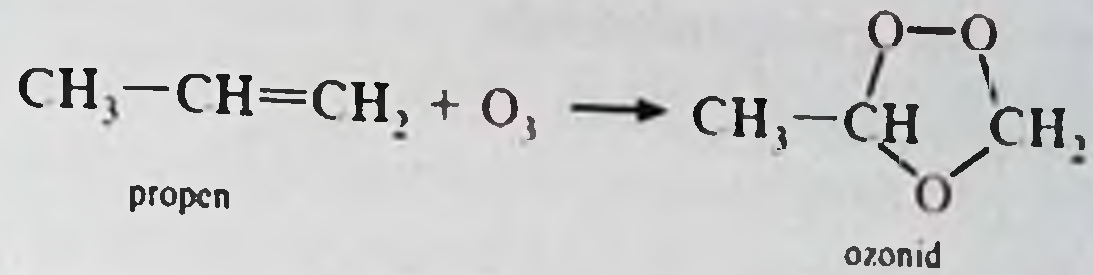


Bu reaksiyani rus olimi Vagner 1888-yilda ochgan va shuning uchun *Vagner reaksiyasi* deb yuritiladi.

Reaksiyani qo'sh bog'ni aniqlashda sifat reaksiyasi deb qaraladi. Reaksiya natijasida kaliy permanganatning binafsha rangi yo'qolib, marganeç (IV) oksidning qo'ng'ir cho'kmasi hosil bo'ladi. Alkenlarning kaliy permanganat bilan kislotali muhitda oksidlanishida qo'sh bog' uzilib, oksidlanish mahsulotlari hosil bo'ladi. Bunda uglerod zanjiri qo'sh bog' turgan joydan uzilib ketadi. Bu shiddatli oksidlanish deb ham ataladi, bunda karbon kislotalar hosil bo'ladi.



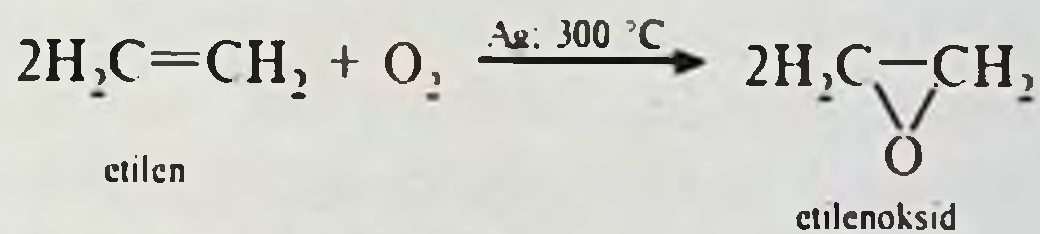
2) *Ozonlanish reaksiyasi.* Alkenlar ozon bilan oson ta'sirlashadi. Ozon ta'sirida alkenning uglerod skeleti o'zgarib ketadi. Ozonlanish reaksiyasi murakkab mexanizm bo'yicha boradi. Reaksiya jarayonida ozon tezda qo'sh bog'ga birikib, avval molozonid, so'ng esa ozonid hosil bo'ladi, quyi massali ozonidlar portlovchi moddalar bo'lgani uchun ular reaksiyadan ajratilmaydi.



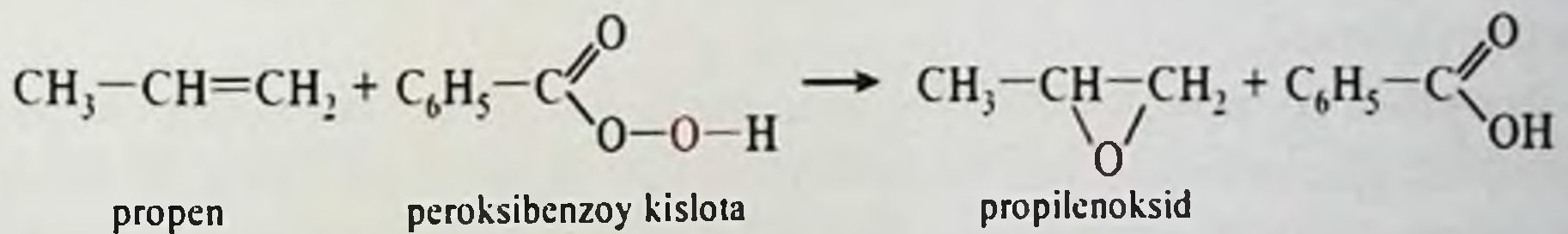
Ko'pincha ozonidlar portlovchi moddalar bo'lib, sirkaldegid bilan ishlenganda ozonidlar parchalanadi va karbonil birikmalar hosil bo'ladi.

Ozonlanish reaksiyasidan alken molekulasidagi uglerod-uglerod atomlar o'rtasidagi qo'shbog o'rni aniqlash uchun foydalaniladi.

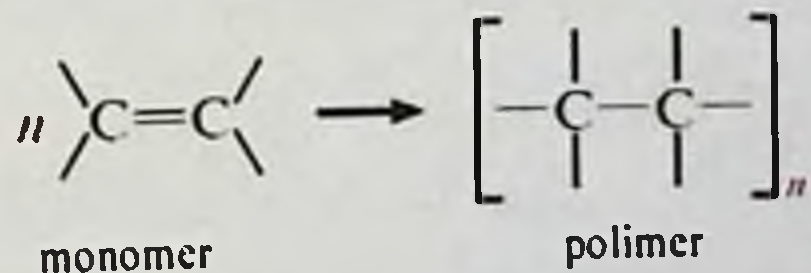
3) *Kislorod va peroksikislotalar bilan oksidlash.* Kumush katalizatori ishtirokida alkenlarga havo kislorodi ta'sir ettirilsa, qizdirilganda epoksidlar hosil bo'ladi.



Xuddi shu tarzda alkenlar peroksikislotalar bilan ham oksidlanadi (*Prilejaev reaksiyasi*).

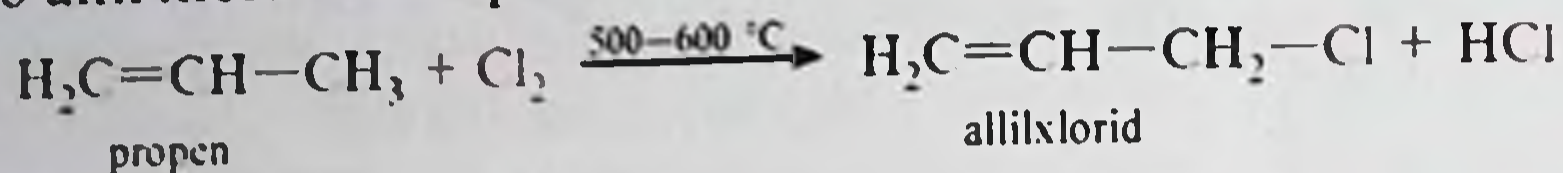


Polimerlanish reaksiyalari. Alkenlar polimerlanish reaksiyasiga kirishadi. Qo'sh bog'ning uzilishi hisobiga alkenlar bir-biri bilan birikib, yuqori molekulyar birikma (*polimer*) hosil qiladi.



Polimerlanish reaksiyasiga kirishgan alkenning molekulasini *monomer* deb ataladi. Polimerlanish reaksiyasi bu zanjir reaksiyasidir. Monomerning ikki molekulasining birikishidan – dimer, uchta molekulasining o'zaro birikishidan esa trimer va hokazo hosil bo'ladi.

Alkenlarning allil galogenlanishi. Alkenlar peroksid, temperatura, UB-nur ta'sirida galogenlar bilan reaksiya kirishganda qo'sh bog' uzilmaydi, galogen yon zanjirga boradi, almashinish reaksiyasi (S_R) amalga oshadi. Shunday qilib, $500-600^{\circ}\text{C}$ haroratda propen xlor bilan reaksiyaga kirishib allil xlorid hosil qiladi:



Ushbu reaksiya sanoatda glitserin sintezida qo'llaniladi.

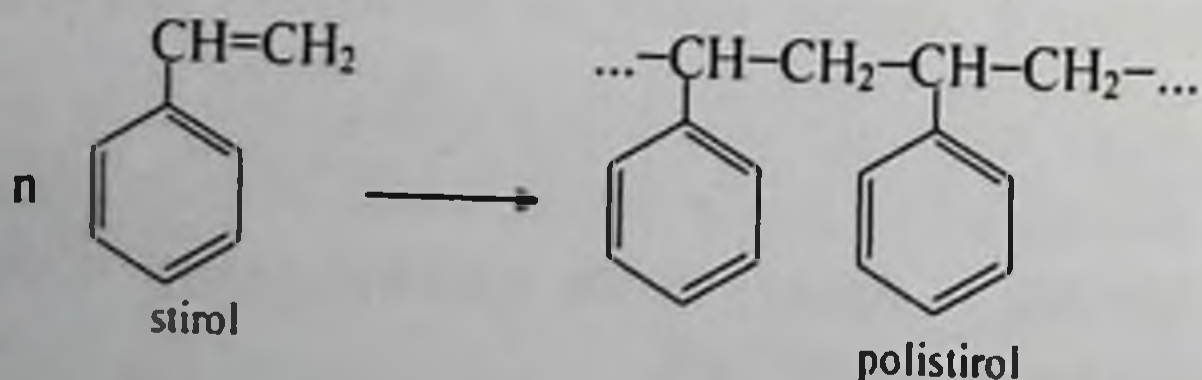
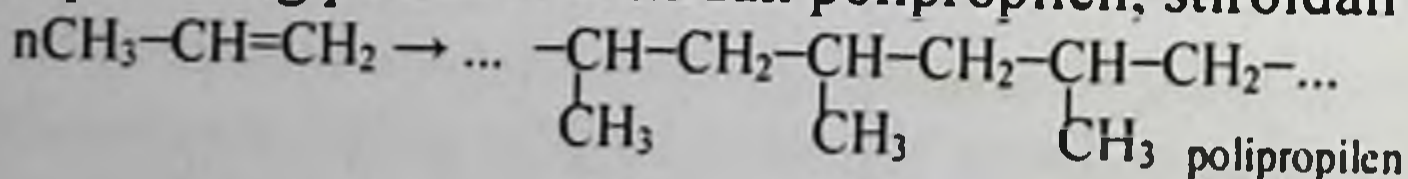
7.2.6. Ayrim namoyondalari

Etilen (eten). Gaz, suvda deyarli erimaydi. Etilendan organik sintez sanoatida xilma-xil organik moddalar, masalan, galogen hosilalar, spirtlar (etil spirt, etilenglikol), sirka aldegid, sirka kislotalar olishda keng foydalaniladi. Etilen ko'p miqdorda polimer olishga sarf qilinadi.

Polietilenga o'xshash polimerlar biopolimerlardan ancha sodda ko'rinishga ega, ammo ularning hosil bo'lish mexanizmi, tuzilishi va xossalarini aniqlashdagi usullar o'zgarmaydi. Alkenlarning kichik miqdordagi tegishli katalizatorlar ishtirokida o'zaro ta'sirlashishidan sintetik polimerlar olinadi, masalan, etilen polimerlansa, juda katta massaga ega bo'lgan, olti million va 200ta monomerdan iborat bo'lgan polietilen olinadi.

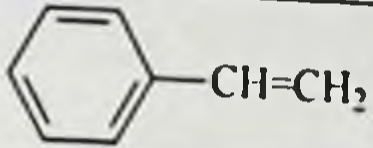
Propilen (propen). Gaz, u ba'zi organik moddalarni olishda, masalan, propanjl-2, glitserin, atseton va boshqa noyob organik moddalarni olishda xom ashyo sifatida ishlatiladi. Sanoatda propilenning polimerlanishidan polipropilen olinadi.

Polimerlanish reaksiyasiga faqat etilen emas, balki almashingan etilen qatori moddalar – vinil monomerlar $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ ham kirishadi. Masalan, propilenning polimerlanishidan polipropilen, stiroidan polistirol olinadi.



Ba'zi alkenlarning polimerlari va ularning qo'llanish sohalari

7.2.3.-jadval

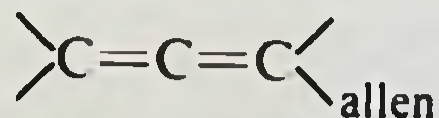
Monomer	Formulasi	Polimerning sanoatdagi nomi	Qo'llanish sohasi
etilen	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Polietilen	Qadoqlash, baklashka
propen (propilen)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	Polipropilen	Arqon, gilamlar
xlor etilen (vinil xlorid)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	Polivinilxlorid	Izolyatsion plyonka, quvur
stirol		Polistirol	Gubka
tetraftoretilen	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Teflon	Kasketlar, yonishga chidamli
akrilonitril	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	Orlon, akrilan	Tolalar

7.3. ALKADIENLAR

Tarkibida ikkita qo'sh bog' saqlagan umumiy formulasi C_nH_{2n-2} bo'lgan to'yinmagan uglevodorodlar dien uglevodorodlari yoki alkadienlar deyiladi.

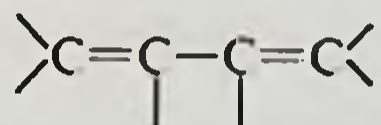
Alkadienlar molekulasida ikkita qo'sh bog' bo'lib, ular qo'sh bog'larning bir-biriga nisbatan joylashishiga ko'ra uch turga bo'linadi:

1) *Kumulyativ yoki tutashgan alkadienlar.* Bunda qo'sh bog'lar bitta uglerod atomida joylashgan bo'ladi.

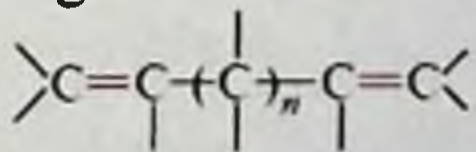


Bu uglevodorodlarning birinchi vakili allen bo'lgani uchun ular *allen qatori uglevodorodlari* deb ham yuritiladi.

2) *Ta'sirlashgan (oralatma qo'shbog'li yoki konyugirlangan) alkadienlar.* Bularda ikkita qo'sh bog' bitta oddiy bog' orqali ajratilgan bo'ladi.



3) *Ajratilgan alkadienlar.* Bu alkadienlarda ikkita qo'sh bog'lar bir nechta oddiy bog'lar bilan ajratilgan bo'ladi.



7.3.1. Nomenklatura, izomeriyasi

Alkadienlar asosan xalqaro o'rinbosarli nomenklatura bo'yicha nomlanadi, zanjirdagi uglerod soniga mos kelgan alkan nomiga *-dien*

suffiksi qo'shiladi va qo'sh bog' tutgan uglerod atomlarining raqamlari ko'rsatiladi.

Ba'zi alkadienlar trivial nomenklatura bo'yicha ham nomlanadi.

Alkadienlarga zanjir, holat (tuzilish izomeriyasi) va geometrik izomeriyalar hos.

7.3.1.-jadval

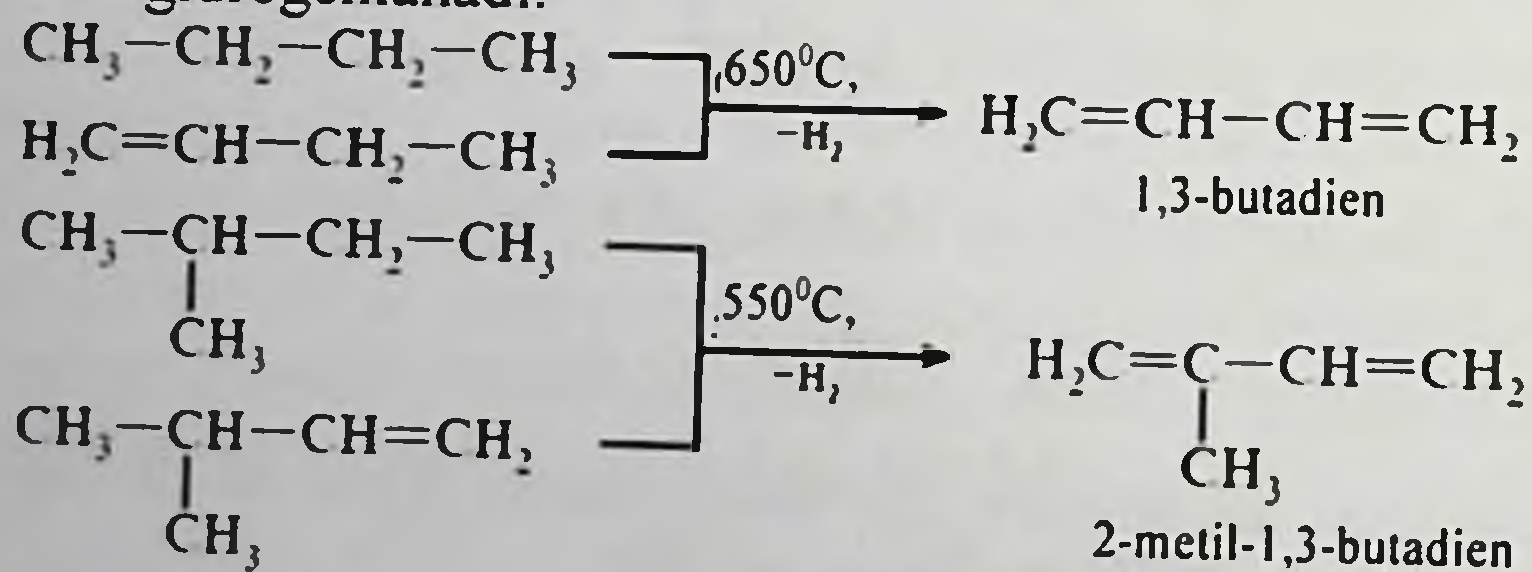
Ba'zi alkadienlarning nomlanishi

Umumiy formula	Tuzilishi	Nomenklatura		
		trivial	ratsional	halqaro o'rinbosarli
C ₃ H ₄	CH ₂ =C=CH ₂	allen	–	propadien
C ₄ H ₆	CH ₂ =C=CH-CH ₃	–	–	butadien-1,2
	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	eritren	divinil	butadien-1,3
C ₅ H ₈	CH ₂ =C(CH ₃)-CH=CH ₂	izopren	–	2-metilbutadien-1,3
	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH=CH ₂	–	divinilmetan	pentadien-1,4
C ₆ H ₁₀	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₂ -CH=CH ₂	–	diallil	geksadien-1,5

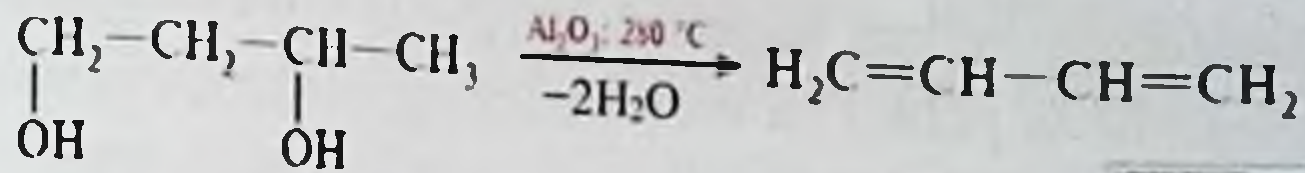
7.3.2. Olinish usullari

Alkadienlar alkanlarni, alkenlarni degidrogenlab, diol va to'yinmagan spirtlarni degidratlab olinadi.

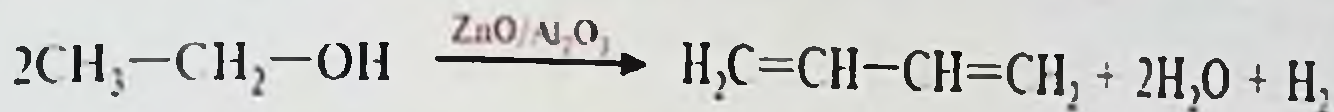
1) *Alkan va alkenlarni katalitik degidrogenlash.* Bu usul bilan sanoatda 1,3-butadien va izopren mo'l miqdorda olinadi. Neftning butan-buten fraksiyasi alyumoxrom (Cr₂O₃/Al₂O₃) katalizatori ishtirokida 650°C haroratda degidrogenlanadi.



2) *1,3- va 1,4-diollarni degidratlanishi.* Mineral kislota yoki alyuminiy oksidi ishtirokida 1,3- va 1,4-diollar qizdirilganda, suv va alkadienlar hosil bo'ladi (degidratlanish).



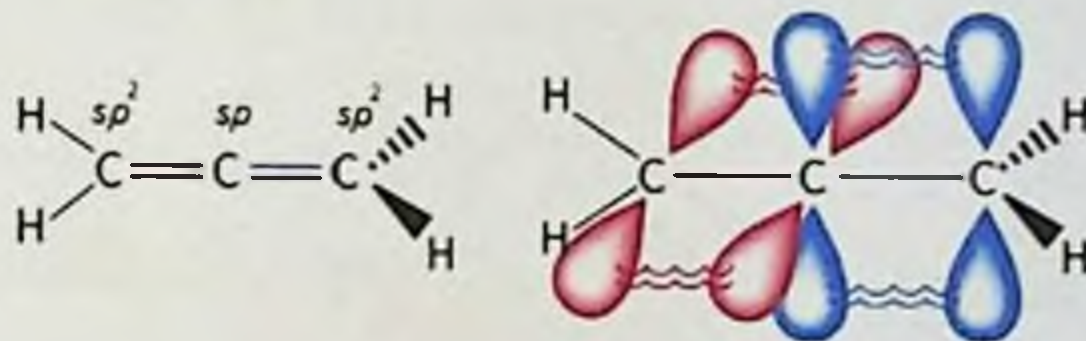
3) *Lebedev usuli*. 1928-yilda rus kimyogari S.V.Lebedev etil spirtni katalitik degidrogenlash, degidratlash bilan 1,3-butadien olish usulini ishlab chiqqan.



Sergey Vasilyevich
LEBEDEV
(1874-1934)

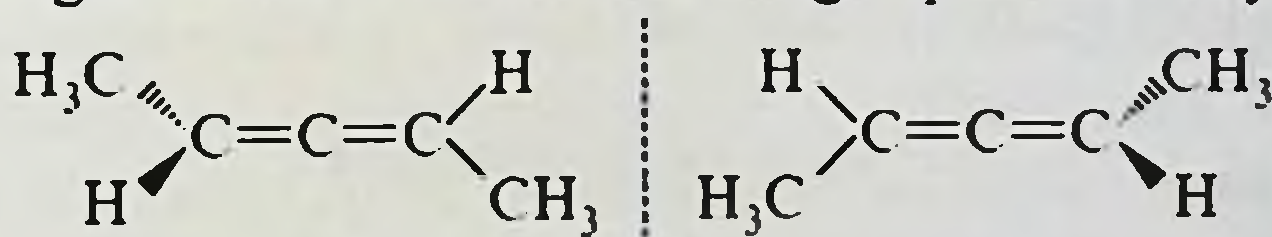
7.3.3. Alkadienlarning elektron tuzilishi

Kumulyativ alkadienlarda ikkita qo'shbog' tutgan uglerod atomi sp -gibridlangan, qo'shni uglerod atomlari sp^2 -gibridlangan. Ushbu uchta uglerod atomlari chiziq bo'yicha joylashgan, π -bog'lar esa ularga nisbatan perependikulyar holatda bo'ladi.



7.3.1.-rasm Propadien molekulasining tuzilishi.

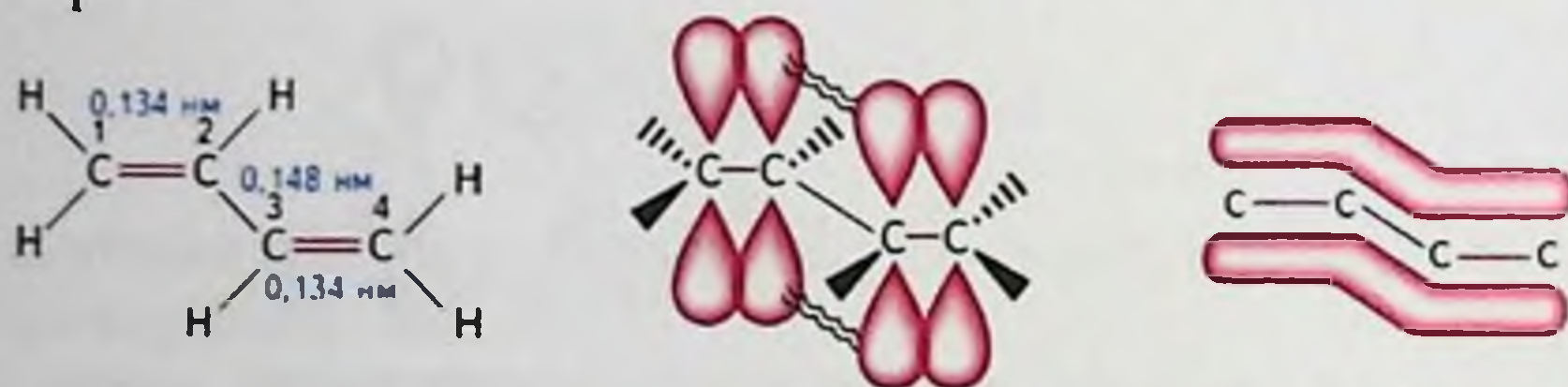
Ushbu tuzilish tufayli sp^2 -gibridlangan uglerod atomlarida har xil o'rinbosar tutgan allenlar xiral bo'lib, ularga optik izomeriya xos.



1,3-dimetilallenning enantiomerlari

Qo'sh bog' va oddiy bog'lar navbatlashib keladigan alkadienlarning (*konyugirlangan dienlar*) kimyoviy xossalari alkadienlarning boshqa turlarining xossalaridan farq qiladi. Bunga sabab, ularning molekulasida bog'larning o'zaro ta'sirlashuvining mavjudligidir. Qo'sh bog' va oddiy bog'lar navbatlashib kelgan molekulada gibridlanishda ishtirok etmagan p -orbitallarning o'zaro ta'sirlashuvidan umumiy elektron bulut hosil bo'lishiga *ta'sirlashuv* deyiladi. Bunday sistemalar *ta'sirlashgan sistemalar* deyiladi. Ta'sirlashgan sistemaning eng oddiy vakili – 1,3-butadiendir $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Uning elektron tuzilishini ko'rib chiqamiz.

1,3-butadiendagi to'rtta uglerod atomlari sp^2 -gibridlangan holatida bo'lib, bitta tekislikda yotadi va molekulaning σ -skeletini hosil qiladi. Har bir ugleroddagi gibridlanishda ishtirok etmagan p_z -atom orbitallar σ -skeletiga perpendikulyar, o'zaro parallel joylashgan bo'lib, bir-birini qoplaydi. Qoplanish faqat C1, C2 va C3, C4 atomlar orasida emas, balki C2 va C3 uglerod atomlar orasida ham vujudga keladi. 4ta p_z -orbitallarning o'zaro qoplanishidan yagona π -elektron bulut hosil bo'ladi, ya'ni ikkita qo'sh bog'larning ta'sirlashuvi sodir bo'ladi. Ta'sirlashuvning bu turi π, π -*ta'sirlashuv* deyiladi, chunki π -bog'ning atom orbitallari o'zaro ta'sirlashadi. Ta'sirlashgan sistemada elektron bulutlar barcha bog'lar, atomlar bo'yicha tekis taqsimlangan bo'ladi (*delokallashgan*). Delokallanish natijasida energiya ajraladi va bu energiya *delokallanish* energiyasi deyiladi. Ta'sirlashgan sistemalar kam energiya zahirasiga ega bo'ladi, demak ular ajratilgan qo'sh bog'li sistemalarga nisbatan ancha barqaror bo'ladi bu molekulada bog'larning uzunliklari deyarli bir xil bo'lib qoladi.



7.3.2.-rasm. 1,3-butadienning tuzilishi.

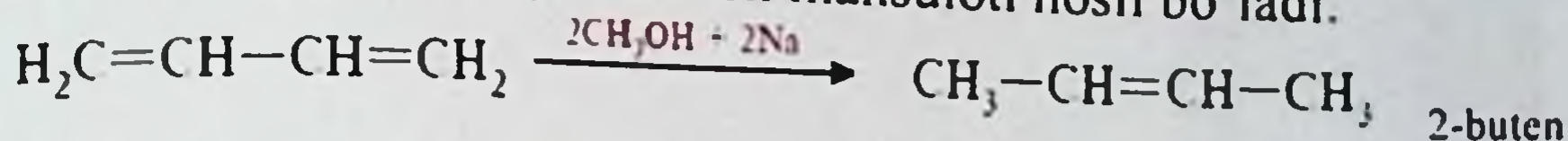
Shuning uchun konyugirlangan dienlarga elektrofil reagentlar ta'sir ettirilsa, 1,4-birikish reaksiyalari boradi.

7.3.3. Kimyoviy xossalari

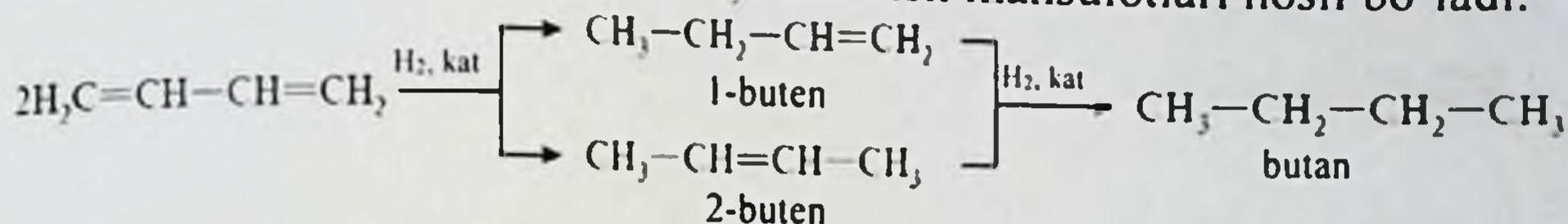
Kumulyativ va ajratilgan dien uglevodorodlarining xossalari alkenlarning xossasiga o'xshash bo'lib, bunda ular biriktirish reaksiyalariga qo'sh bog'larning birin-ketin uzilishi hisobiga kirishadi. Oraltma qo'sh bog'li alkadienlarning elektrofil biriktirish reaksiyalari o'ziga xos xususiyatlar bilan amalga oshadi. Buni ularning elektron tuzilishi bilan izohlash mumkin.

O'ziga xos xususiyatlari shundan iboratki, birinchidan, konyugirlangan dienlarning alkenlarga nisbatan elektrofil birikish reaksiyalariga kirishish qobiliyati ancha yuqori, ikkinchidan, bu reaksiyalarda ikkita mahsulot – 1,2- va 1,4-birikish mahsulotlari hosil bo'ladi. Bu olingan mahsulotlarning nisbati olib borilayotgan reaksiya sharoitiga (temperatura, erituvchi) va elektrofil reagent tabiatiga bog'liqdir.

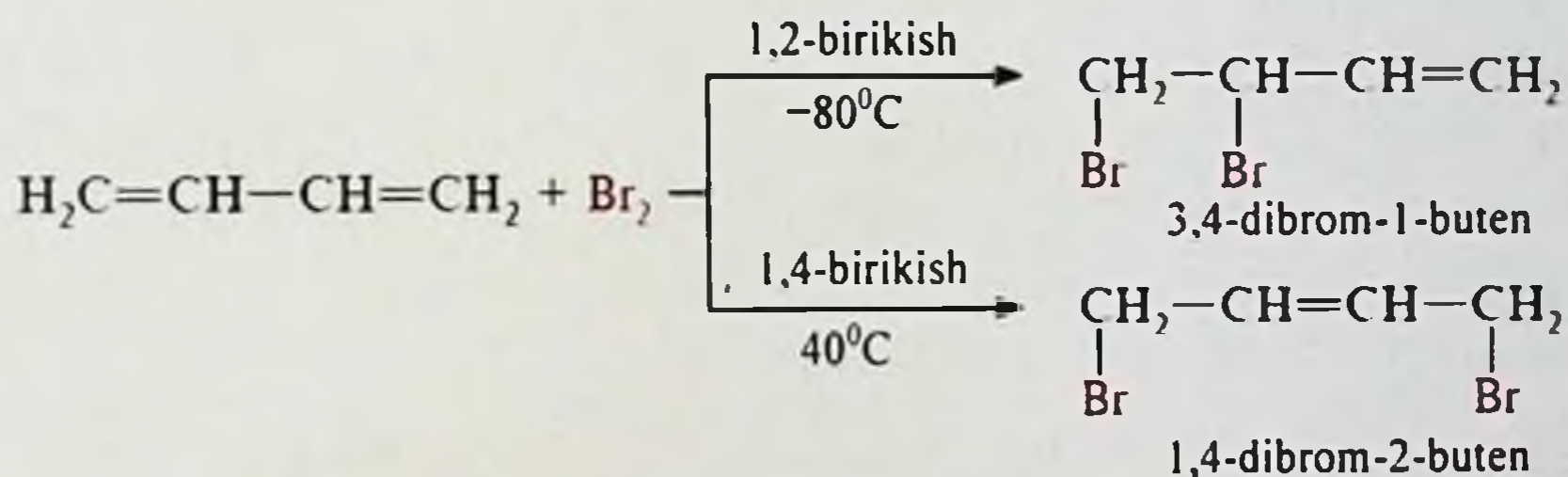
Gidrogenlash. 1,3-alkadienga reaksiya jarayonida ajralayotgan vodorod ta'sir qilganda, 1,4-birikish mahsuloti hosil bo'ladi.



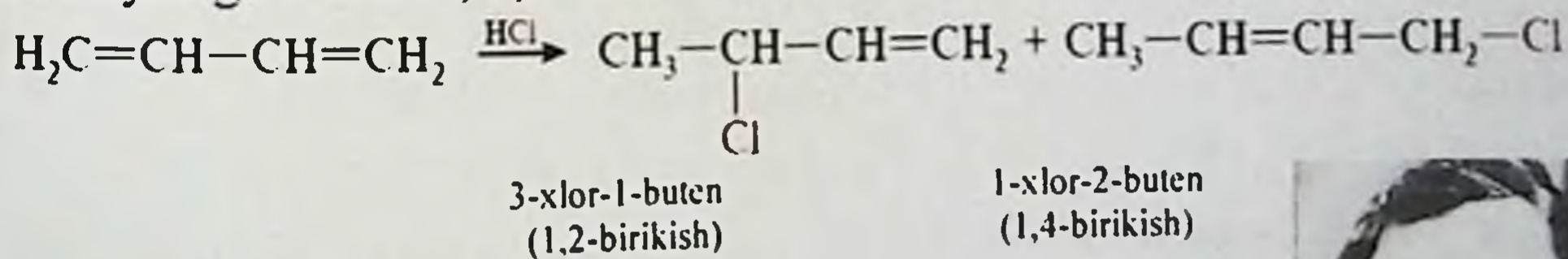
1,3-alkadienning gidrogenlash reaksiyasi nikel, platina katalizatorlari ishtirokida olib borilsa, 1,2- va 1,4-birikish mahsulotlari hosil bo'ladi.



Galogenning birikish reaksiyasi. Konyugirlangan alkadienlarga galogenlarni birikishi 1,2- va 1,4-birikish mahsulotlarni hosil bo'lishiga olib keladi, ularning tarkibi galogen, dien uglevodorodlarining tuzilishi va reaksiya sharoitlariga bog'liq. Harorat ko'tarilib, xlordan yodga galogen qatorida birikish reaksiyasi sodir bo'lganda, 1,4-birikish mahsuloti hosil bo'ladi. 1,3-butadienni -80°C haroratda bromlaganda asosan 1,2-birikish mahsuloti hosil bo'ladi, 40°C da esa – 1,4-birikish mahsuloti olinadi:



Galogenvodorodning birikish reaksiyasi. Konyugirlangan dien uglevodorodlarga galogenvodorodlar qo'shilganda, galogenlash reaksiyasiga o'xshab, 1,2- va 1,4-birikish mahsulotlari hosil bo'ladi:



Dils-Alder reaksiyasi. Oraltma qo'sh bog'li dien uglevodorodlar tarkibida qo'sh bog' yoki uch bog' tutgan moddalar – *dienofillar* – bilan o'zaro ta'sirlashganda 1,4-birikish reaksiyasi sodir bo'ladi.

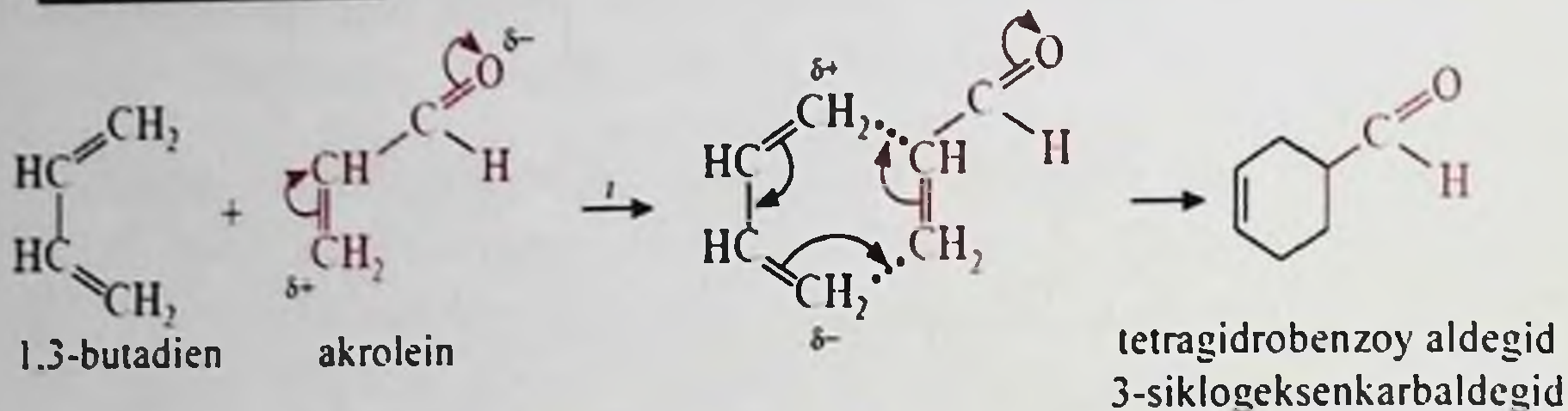


Kurt ALDER
(1902-1958)



Otto Paul German
DILS
(1876-1954)

Bu reaksiya 1928-yilda nemis kimyogarlari Otto Dils va Kurt Alderlar tomonidan ochilgani uchun *Dils-Alder reaksiyasi* deyiladi. Bu reaksiya, ayniqsa, qo'sh bog' tutgan uglerodda elektrodonor yoki elektroakseptor guruhlar bo'lsa (ta'sirlashgan sistema) tez amalga oshadi.



Bu reaksiyadan polisiklik birikmalarni sintezlashda keng foydalaniladi.

Polimerlanishi. Oralatma qo'sh bog'li dienlarning yana bir xususiyati ularning nihoyatda oson polimerlanishidir. Polimerlanish reaksiyasida har bir dien molekulasida ikkala qo'sh bog' baravar uzilib, molekular birinchi va to'rtinchi uglerod atomlari orqali birikadi, hamda C2 va C3 uglerod atomlari orasida qo'sh bog' hosil bo'ladi.

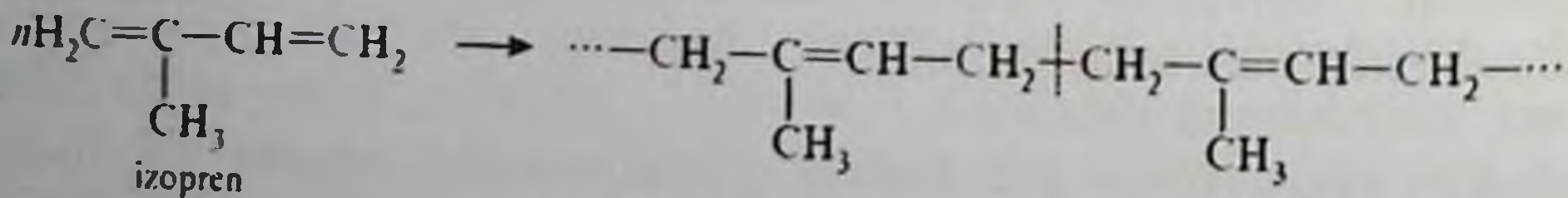


7.3.4. Ayrim namoyondalari

1,3-butadien (eritren) yoki divinil oddiy sharoitda gaz. Undan sintetik kauchuk olinadi. 1,3-butadien natriy metali ta'sirida polimerlanib, kauchukka aylantiriladi (natriy butadien kauchuk – SKB).

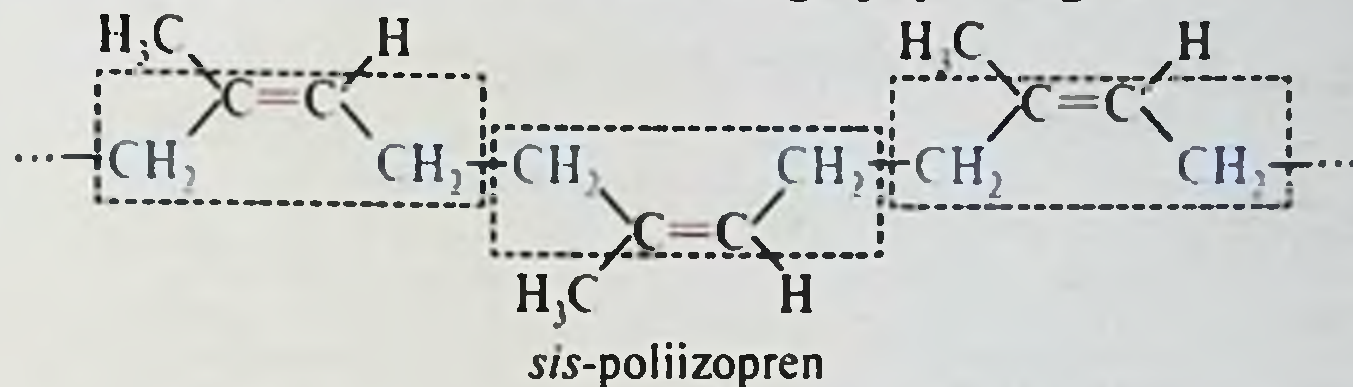


Izopren (2-metil-1,3-butadien) – suvda erimaydigan, ammo boshqa organik erituvchilar (uglevodorodlar)da yaxshi eriydigan rangsiz suyuqlik. Izopren ko'pgina tabiiy birikmalar – tabiiy kauchuk, terpenlar, steroidlarning asosini tashkil etadi. Izoprenni ham polimerlab, izopren kauchuki hosil qilinadi.

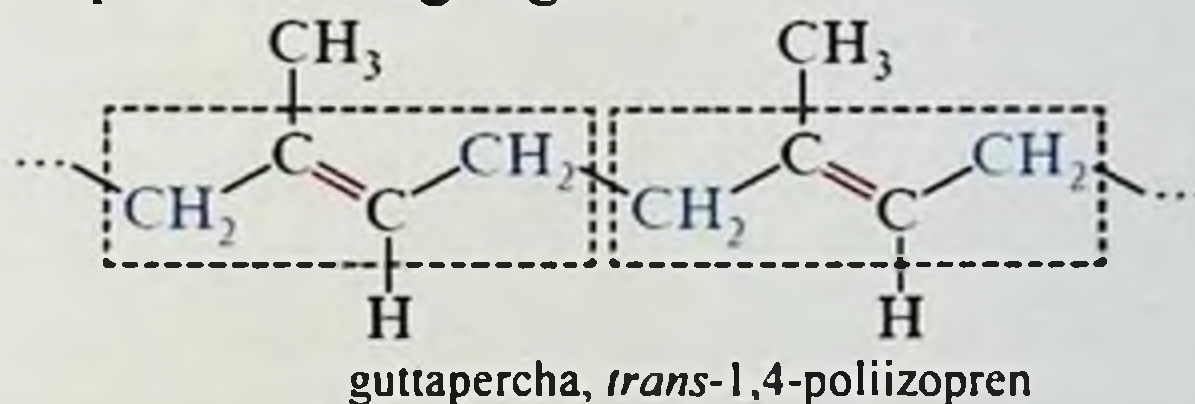


Hosil bo'lgan polimer o'z tuzilishiga ko'ra, tabiiy kauchukka o'xshashdir. Tabiiy kauchuk kimyoviy jihatdan 2-metil-1,3-butadien (izopren)ning chiziqli polimeri – poliizoprendir.

U ba'zi bir tropik daraxtlarning sutsimon shirasidan olinadi. Tabiiy kauchukda monomerlar bir-biri bilan shunday bog'langanki, ular polimer zanjirning *sis*-konformatsiyasini hosil qiladi, ya'ni CH₂-metilen guruhlar qo'sh bog' tekisligiga nisbatan bir tomonga joylashgan.



Tabiiy kauchukning fazoviy izomeri – *guttapercha* deb ataladi, u *trans*-1,4-poliizopren tuzilishga ega.



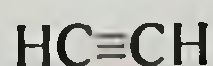
7.4. ALKINLAR

Uglerod-uglerod atomlari orasida uch bog' tutgan to'yinmagan uglevodorodlar alkinlar deyiladi. Ularning umumiy formulasi C_nH_{2n-2}.

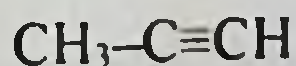
Alkinlarning birinchi vakili atsetilen bo'lgani uchun bu uglevodorodlarni yana atsetilen qatori uglevodorodlari deb ham yuritiladi.

7.4.1. Nomenklatura, izomeriyasi

Alkinlarni xalqaro o'rinbosarli nomenklaturasi bo'yicha nomlashda tegishli alkanlarning nomidagi *-an* qo'shimchasi *-in* ga almashtiriladi va uch bog'ning holati raqam bilan ko'rsatiladi. Raqamlash uch bog'ga yaqin tomondan boshlanadi.



etin

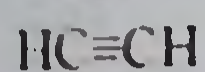


propin

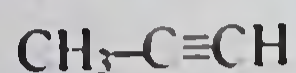


|
CH₃ 3-metil-1-butin

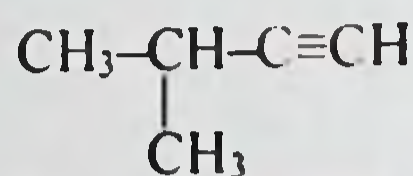
Alkinlar yana ratsional nomenklatura bo'yicha ham nomlanadi. Bunda alkin atsetilenning hosilasi, ya'ni atsetilendagi vodorodlar radikallarga almashingan deb qaraladi.



atsetilen



metilatsetilen



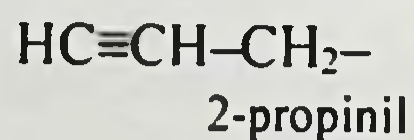
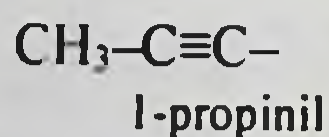
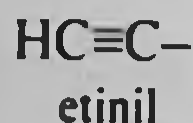
izopropilatsetilen

7.4.1.-jadval

Alkinlarning gomologik qatori

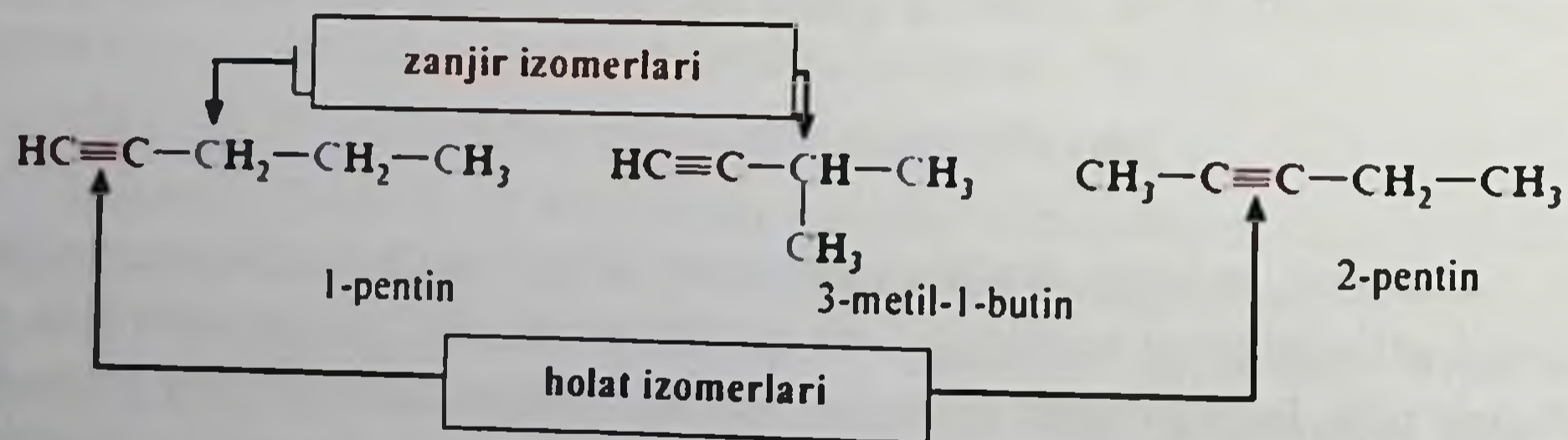
Umumiy formula	Tuzilishi	Nomenklatura	
		halqaro o'rinbosarli	ratsional
C_2H_2	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	etin	atsetilen
C_3H_4	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	propin	metilatsetilen
C_4H_6	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1-butin	etilatsetilen
	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	2-butin	dimetilatsetilen
C_5H_8	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1-pentin	propilatsetilen
	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2-pentin	metiletilatsetilen
C_6H_{10}	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4-metil-2-pentin	metilizopropilatsetilen
	$\begin{array}{c} \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-metil-1-pentin	ikkilamchibutilatsetilen

Alkinlarning radikallarini nomlashda alkinlarning nomiga suffiks *-il* qo'shiladi.



Alkinlarga tuzilish izomeriyasi, ya'ni *uglerod zanjirining tuzilishi va holat* (uch bog'ning joylashishi) izomeriyasi hos.

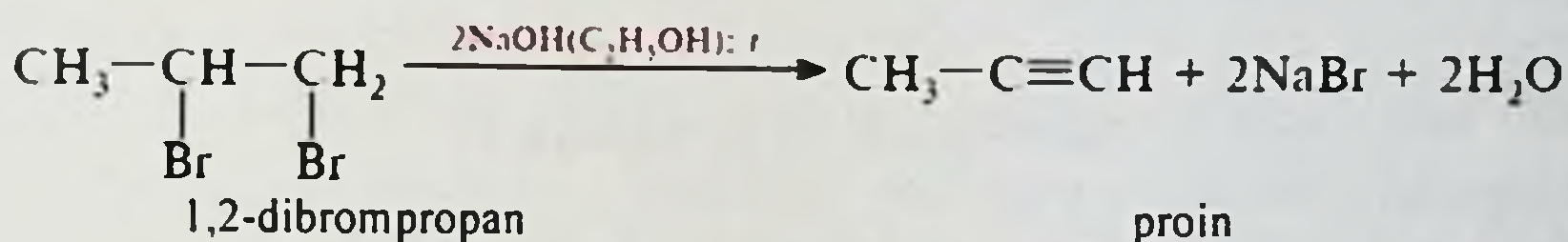
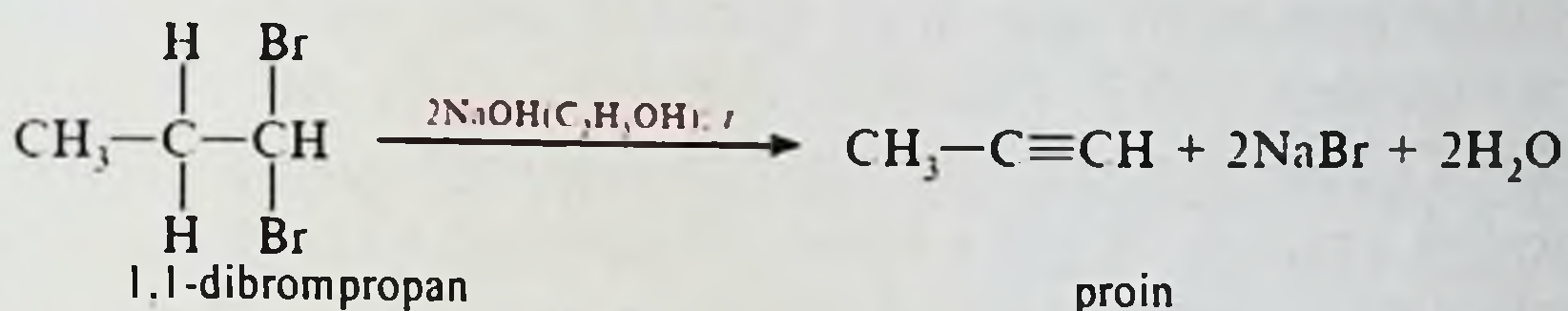
C_5H_8 pentin



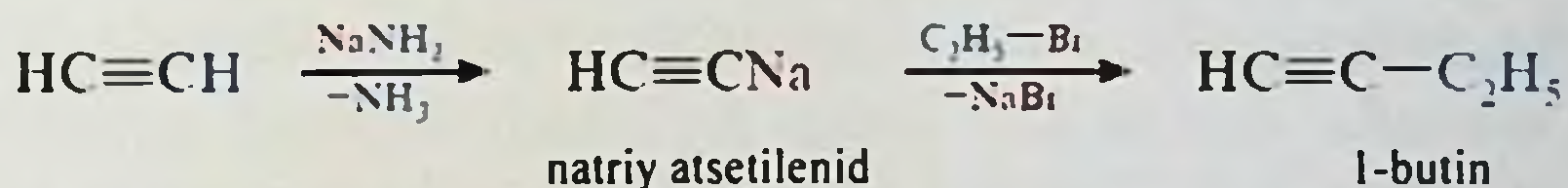
7.4.2. Olinish usullari

Alkinlar asosan digalogen hosilalarni degidrogalogenlab va atsetilenni alkillab olinadi.

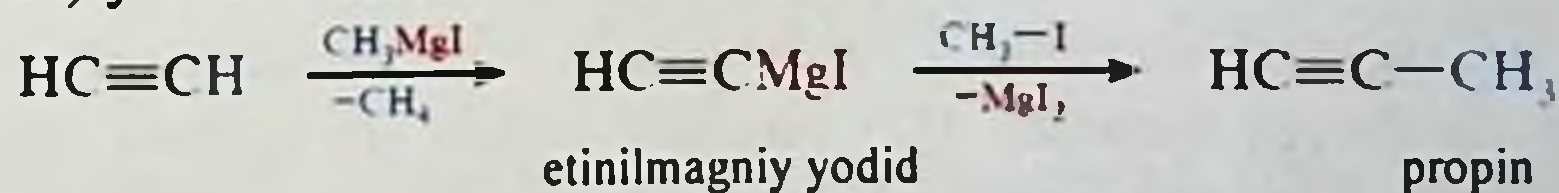
1) *Uglevodorodlarning digalogen hosilalarini degidrogalogenlab olish.* Buning uchun digalogen hosilalarga ishqorning spirtidagi eritmasi ta'sir ettiriladi. Galogen hosiladan 2 mol galogenvodorod ajralishi hisobiga alkin hosil bo'ladi.



2) *Atsetilenni alkillash.* Organik birikma molekulasiga alkil guruh (radikal) kiritish jarayoniga *alkillash* deyiladi. Alkillash jarayoni ikki bosqichda boradi. Atsetilenga avval suyuq ammiakdagi natriy amid (NaNH_2) ta'sir ettiriladi. Hosil bo'lgan atsetilenidga galogen hosila ta'sir ettirilsa, atsetilen gomologi hosil bo'ladi.



Atsetilen gomologlarini yana Grinyar reaktivi (alkil magniy galogenid) yordamida ham olish mumkin.



3) Atsetilening sanoatda olinish usullari.

3.1. *Metandan olish.* Metanni 1500°C da qizdirilsa, atsetilen hosil bo'ladi.



3.2. *Kalsiy karbiddan olish.* Kalsiy karbidga suv ta'sir ettirilsa atsetilen hosil bo'ladi.



Ushbu usul bilan olingan atsetilendan payvandlash (svarka) ishlarida foydalanilad.

7.4.3. Fizikaviy xossalari

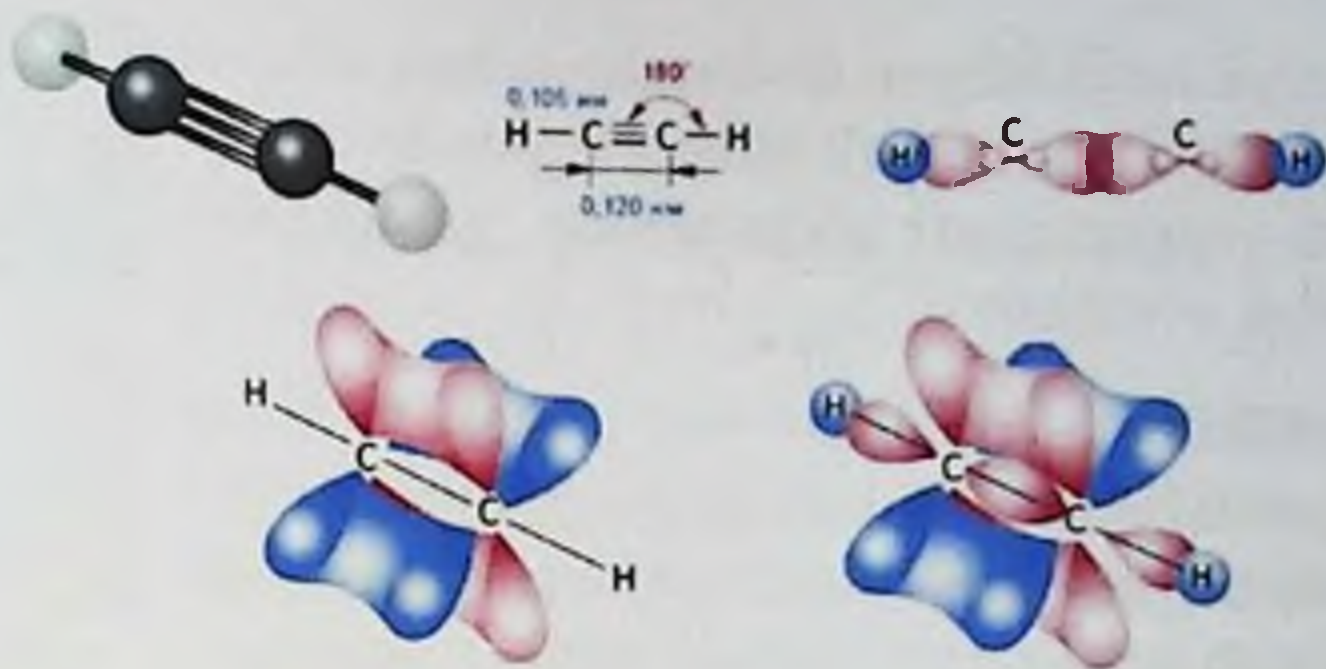
Alkinlar gomologik qatorining dastlabki uchta vakili C_2H_2 dan C_4H_6 gacha bo'lganlari oddiy sharoitda gazlardir. C_5H_8 dan $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$ gacha suyuqlik. $\text{C}_{16}\text{H}_{30}$ dan boshlab barcha vakillari qattiq moddalardir. Alkinlarning qaynash va suyuqlanish haroratining o'zgarishi xuddi alken va alkanlarning o'zgarishiga o'xshashdir.

7.4.4. Kimyoviy xossalari

Alkinlarning kimyoviy xossalari ularning molekulasidagi uch bog'ning borligi bilan belgilanadi. Ularning kimyoviy xossalarini ta'riflashdan oldin alkinlar molekulasidagi uch bog'ning tuzilishini atsetilen misolida ko'rib chiqamiz.

Uch bog' bilan bog'langan uglerod atomlari *sp*-gibridlanish holatida bo'ladi va har bir uglerod atomi ikkita *sp*-gibrid atom orbitalga ega bo'lib, bu atom orbitallar fazoda 180° ostida joylashadi. Uglerod atomlarining, bittadan *sp* atom orbitallarining qoplanishidan uglerod-uglerod σ -bog'i hosil bo'ladi, ikkinchi *sp* atom orbitali vodorod atomi bilan σ -bog' hosil qiladi, σ -skelet vujudga keladi.

Har bir uglerod atomida gibridlanishda ishtirok etmagan p_y va p_z orbitallari bir-biriga nisbatan 90° burchak ostida joylashadi. Bu ikkita orbitallarning ikkinchi uglerod atomining xuddi shunday ikkita gibridlanmagan atom orbitallarining o'zaro yonaki qoplanishidan ikkita π -bog' hosil bo'ladi. Bu orbitallar bir-biriga perpendikulyar tekisliklarda joylashadi.

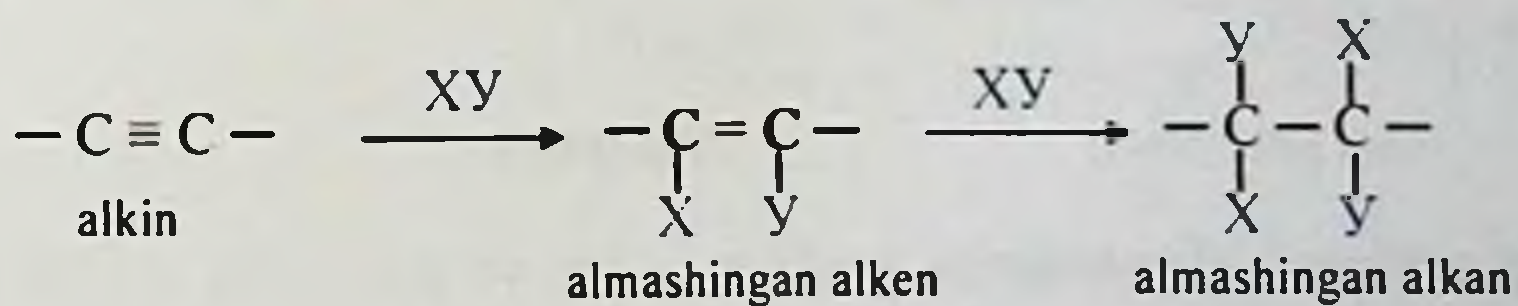


7.4.1.-rasm. Atsetilening tuzilishi.

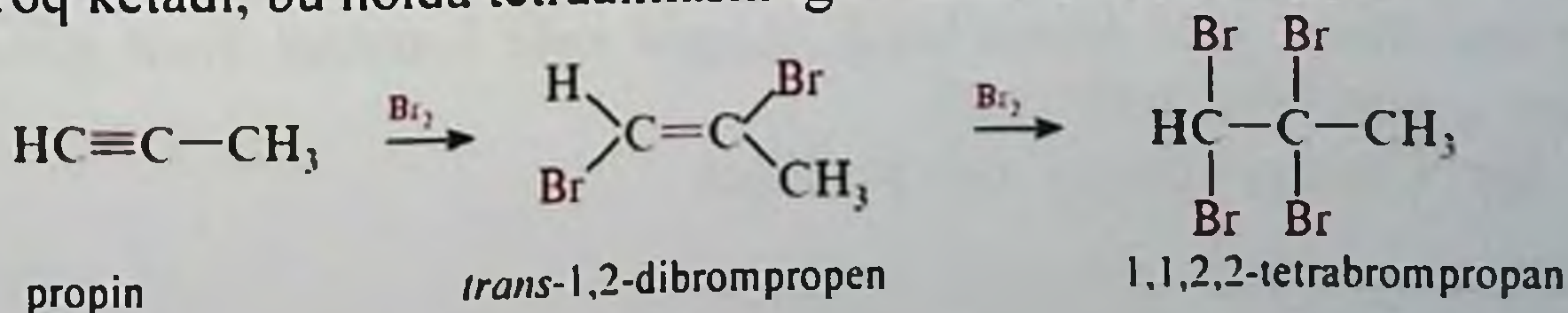
Uch bog'ning o'ziga xos xususiyati shundaki, atomlararo soha (fazo) yuqori elektron zichlikka ega va bu musbat zaryadli yadrolarning tortilishiga olib keladi, uch bog'ning uzunligi 0,120 *nm* ga teng. Uch bog'ning biri σ - (oddiy), ikkitasi π -bog'dir.

Alkinlar tuzilishida ikkita π -bog' borligi uchun ular elektrofil biriktirish reaksiyalariga, bundan tashqari oksidlanish-qaytarilish, polimerlanish va almashinish reaksiyalariga kirishadilar.

Elektrofil biriktirish reaksiyalari (A_E). Alkinlar molekulasidagi uch bog'dan ikkita π -bog' ekan, ularning uzilishi hisobiga birikish reaksiyalari boradi, lekin bu reaksiyalar ikki bosqichda ketadi. Birinchi bosqichda bitta π -bog' uziladi, bir mol reagent birikadi, natijada almashingan alken hosil bo'ladi. Ikkinchi bosqichda ikkinchi π -bog'ning uzilishi hisobiga, biriktirish reaksiyasi ketib, almashingan alkan hosil bo'ladi.



Galogenlash. Alkinlar xlor va bromlarni juda osonlik bilan biriktiradilar. Reaksiyaga bir yoki ikkita galogen molekulasini kirishi mumkin. Bir galogen molekulasining qo'shilishi natijasida asosan *trans*-digalogenalken hosil bo'ladi. Ikkinchi galogen molekulasining qo'shilishi qiyinroq ketadi, bu holda tetraalmashingan alkan hosil bo'ladi.



Bu reaksiya to'yinmagan birikmalar uchun sifat reaksiyasi, chunki bu reaksiyada bromning xarakterli rangi yo'qoladi.

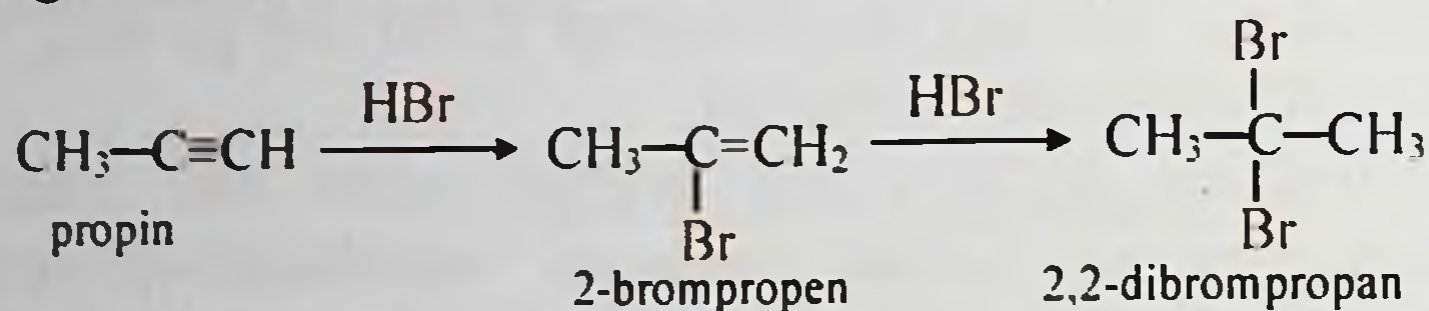
Reaksiya mexanizmi alkenlarning galogenlash reaksiyasi bilan o'xshash.

Gidrogenlash. Alkinlar bir yoki ikkita galogenvodorod (HCl, HBr) molekulasini biriktirishi mumkin. Natijada monogalogenalmashingan alken yoki digalogenalmashingan alkan hosil bo'ladi.

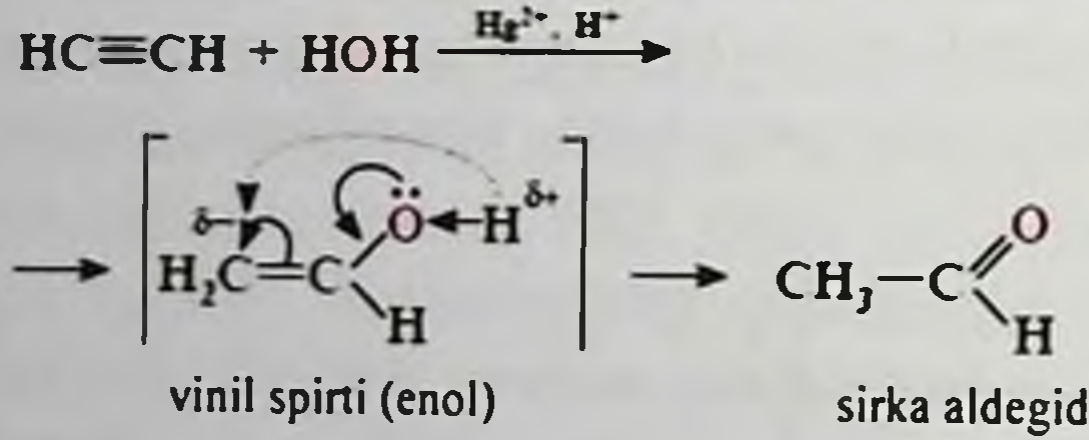
Nosimmetrik alkinlarda gidrogalogenlash reaksiyasi Markovnikov qoidasi bo'yicha boradi. Bunda vodorod atomi eng ko'p gidrogenlangan uglerod atomiga birikadi.



Mixail Grigoryevich
KUCHEROV
(1850-1911)



Alkinlarning gidratlanishi (suvning birikishi). Alkinlarning gidratlanish reaksiyasini 1881-yilda rus olimi M.Kucherov kashf etgani uchun bu reaksiya *M.Kucherov reaksiyasi* deyiladi. Bu reaksiya simob tuzlari ishtirokida kislotali muhitda olib boriladi.



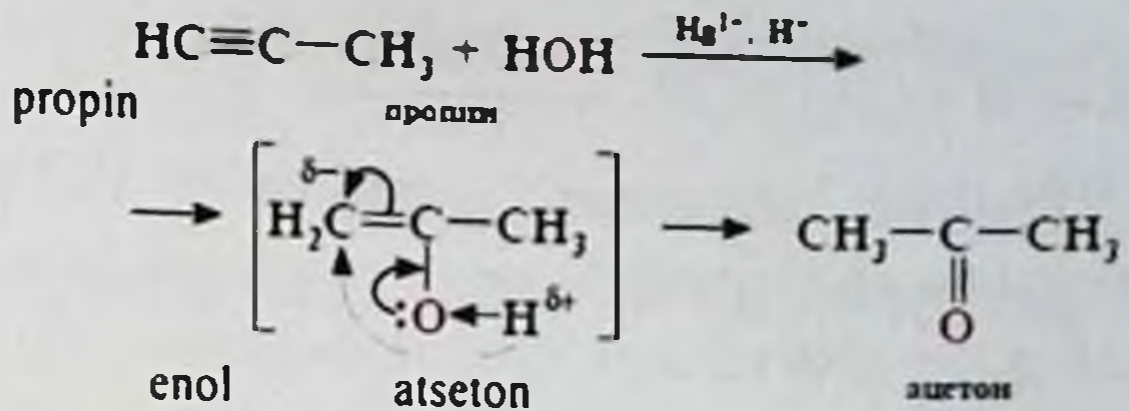
Alkinlarning gidratlanishi enollar – bir vaqtda ham qo'sh bog' va gidroksil guruhi tutgan uglevodorodlarning gidroksil hosilalari hosil bo'lishi bilan boradi. Lekin bu enollar turg'un emas, ular barqaror bo'lgan aldegid yoki ketonlarga izomerlanadi. Faqat atsetilenning gidratlanishidan aldegid, qolgan alkinlarning gidratlanishidan ketonlar hosil bo'ladi.

1887-yilda rus kimyogari A.Eltekov "*bir vaqtning o'zida ham qo'sh bog' ham gidroksil guruh tutgan uglerod atomlari bo'lgan birikmalar turg'un emas, ular izomerlanib aldegid yoki ketonlar hosil qiladi*" – degan qonuniyatni aytib o'tdi.

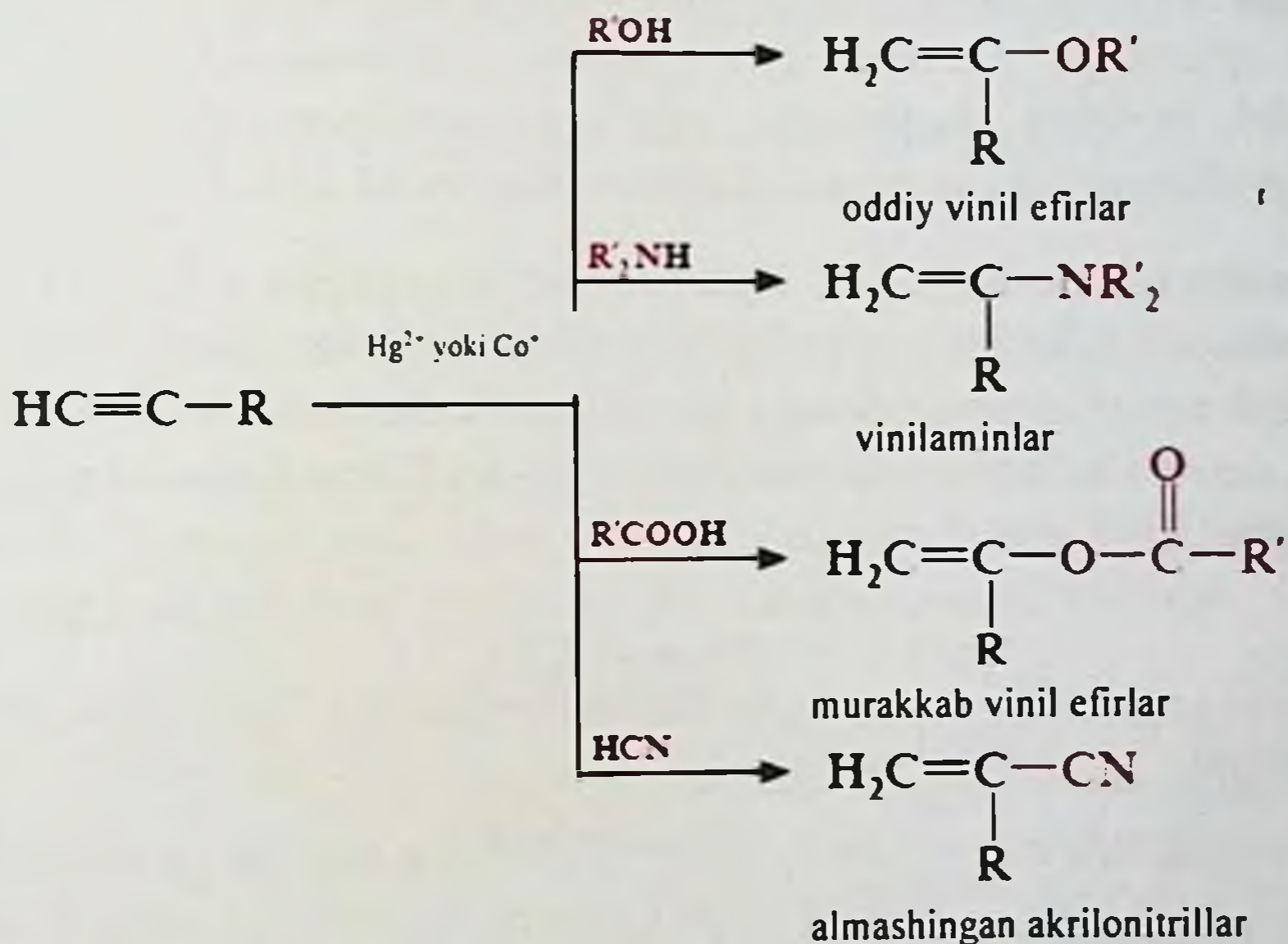
Bu "Eltekov qoidasi" deb yuritiladi.



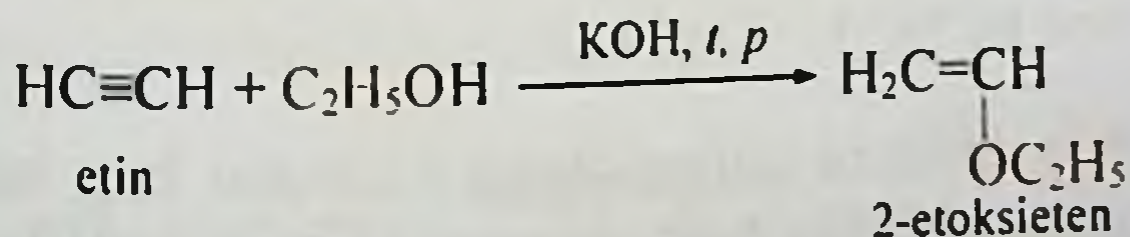
Aleksey Evgrafovich
FAVORSKIY
(1860-1945)



Vinillash reaksiyalari. Alkinlarning biriktirish reaksiyalari natijasida umumiy formulasi $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{X}$ bo'lgan moddalar hosil bo'ladigan reaksiyalar *vinillash reaksiyalari* deyiladi. Organik birikma molekulasiga vinil radikalini $\text{CH}_2=\text{CH}-$ kiritish vinillash reaksiyalari deb ataladi. Vinillash reaksiyasida simob (II) yoki mis (I) tuzlari katalizator sifatida ishlatiladi.



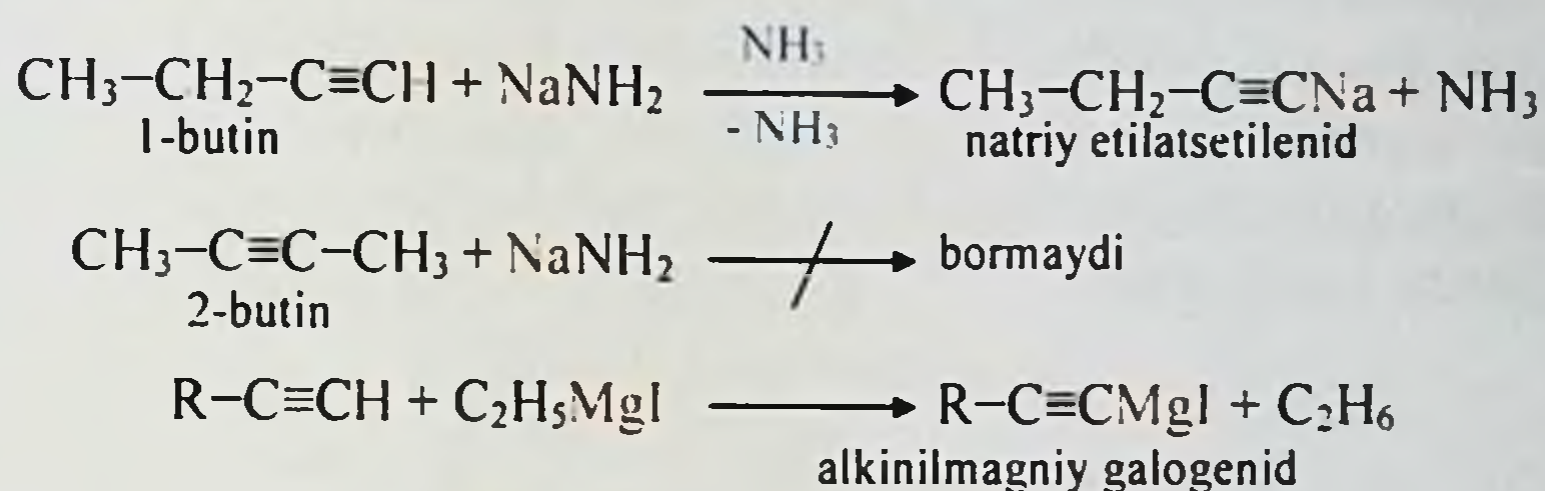
Alkinlarni qattiq kaliy gidroksid ishtirokida vinillash reaksiyasini rus olimi A.Favorskiy o'rgangan, shuning uchun bu reaksiya *Favorskiy reaksiyasi* deyiladi.



xloridning ammiakli eritmasidan o'tkazilsa, mis atsetilenidning qizil-qo'ng'ir cho'kmasi hosil bo'ladi.

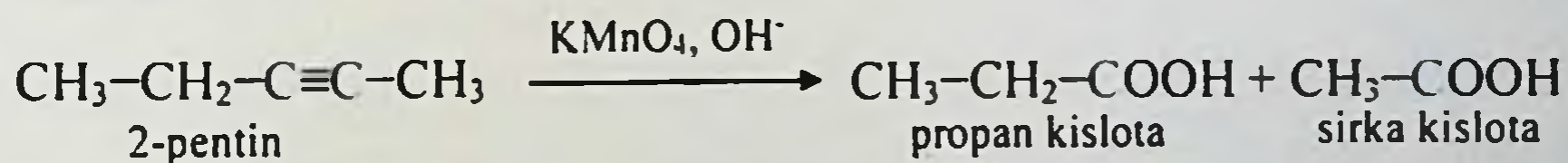
Alkinlarning kislotali xossasining namoyon bo'lishi shunday izohlanadi: *sp*-gibridlangan holatdagi uglerod atomi juda elektronomanfiy bo'lib, vodorod atomidagi elektron bulutni o'ziga tortadi, natijada uglerod-vodorod bog'i kuchli qutblanadi, reagentlar ta'sirida oson uzilib, protonni ajratadi. Bu xossa faqat alkinlarga xos bo'lib, alkenlar bunday xossaga ega emas.

Izomer alkinlarni ham bir-biridan almashinish reaksiyasi yordamida farqlash mumkin.

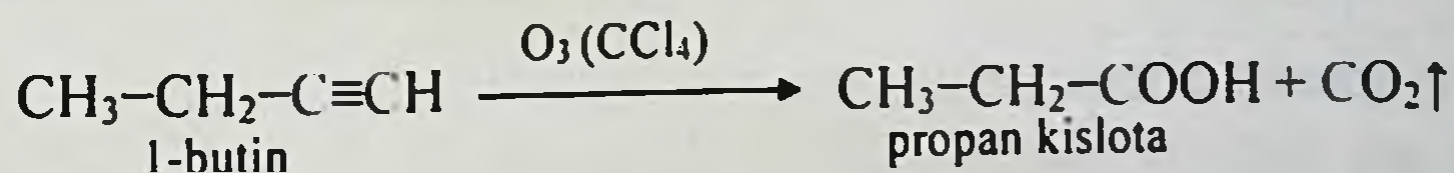


Oksidlanish reaksiyalari. Alkinlar alkenlarga o'xshab, oson oksidlanadi. Oksidlovchi sifatida kaliy permanganat, ozon, ruteniy (VIII) oksid RuO_4 va selen (IV) oksid SeO_2 lardan foydalaniladi.

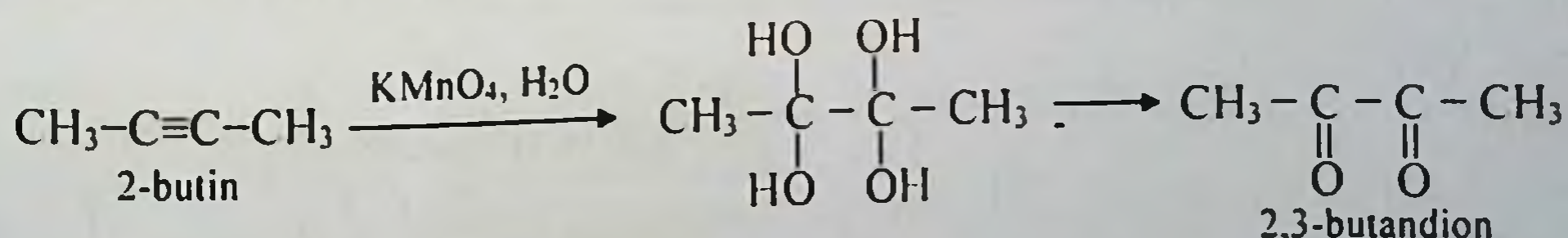
Kaliy permanganat bilan ishqoriy sharoitda yoki ozon bilan alkinlar oksidlanganda uch bog' uzilib, karbon kislotalar hosil bo'ladi.



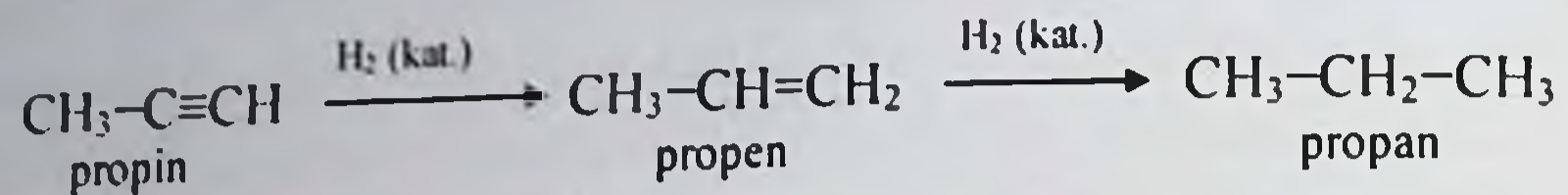
Zanjirning ohirida uch bog'i bo'lgan alkinlar oksidlanganda bir asosli karbon kislota va karbonat angidrid hosil bo'ladi.



Alkinlarga kaliy permanganat neytral muhitda ta'sir ettirilsa α -diketonlar hosil bo'ladi.

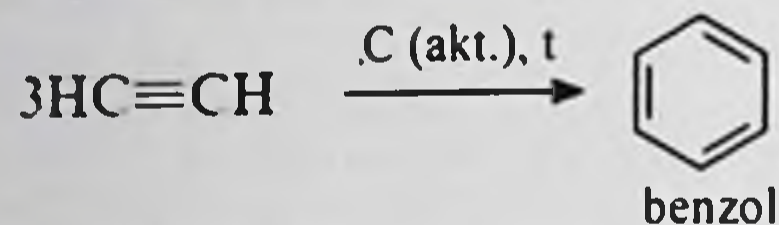


Qaytarilish reaksiyalari. Alkinlar Pd, Pt yoki Ni katalizatori ishtirokida qaytarilganda avval alken keyin alkanlar hosil bo'ladi.

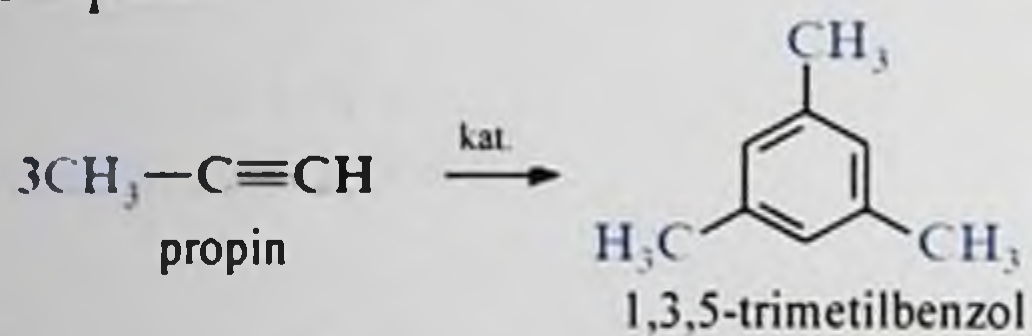


Polimerlanish reaksiyalari. Alkinlar ikki xil polimerlanish reaksiyalariga kirishadi: siklik va ochiq zanjirli polimerlanish.

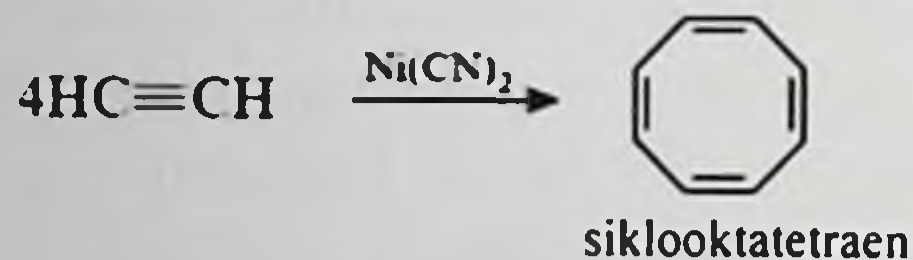
Siklik polimerlanish. Atsetilenni aktivlangan ko'mir ishtirokida 500°C gacha qizdirilsa, benzol hosil bo'ladi.



Atsetilen gomologlarining ham uch molekulasi polimerlanib, benzol gomologlarini hosil qiladi.



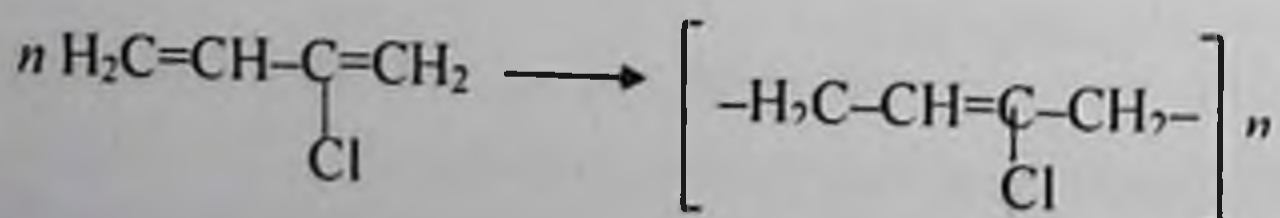
Atsetilen nikel sianid katalizatori ishtirokida qizdirilsa, siklotetramerlanib, siklooktatetraen hosil bo'ladi.



Ochiq zanjirli polimerlanish. Atsetilening mis (I) xlorid va ammoniy xlorid ishtirokida dimerlanishidan vinilatsetilen hosil bo'ladi.

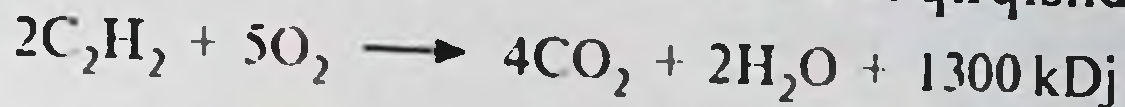


Bu reaksiya katta ahamiyatga ega, vinilatsetilendan xloropren olinadi, xloroprendan esa sintetik kauchuk ishlab chiqariladi.



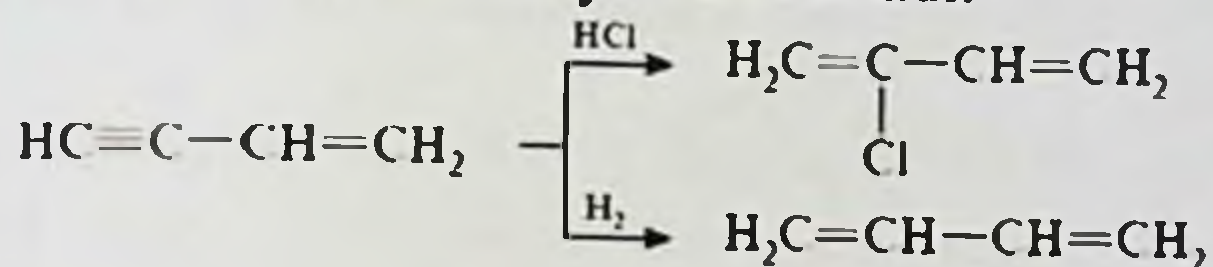
7.4.5. Ayrim namoyondalari

Atsetilen. Alkinlarning ichida atsetilen eng muhim ahamiyatga ega. Atsetilen rangsiz, hidsiz gaz bo'lib, suvda erimaydi. Atsetilen tutab yonadi. Yonganda juda yuqori harorat (3000°C gacha) issiqlik ajraladi. Shuning uchun undan avtogen payvandlashda va metallarni qirqishda foydalaniladi.



Havo bilan birikib, portlovchi aralashma hosil qiladi. Atsetilen ko'pgina kimyoviy moddalar ishlab chiqarishda xom ashyo sifatida ishlatiladi. Undan sirka aldegid, vinilxlorid, dixloretilen olinadi. Olingan vinilxloriddan polixlorvinil, sirka aldegiddan sirka kislota olinadi.

Atsetilenning ko'pgina miqdori vinilatsetilen olishga sarflanadi. Vinilatsetilendan xloropren, 1,3-butadienlar olinadi. Bu moddalar sintetik kauchuk olishda xom ashyo hisoblanadi.



7.5. ALITSIKLIK UGLEVODORODLAR

Siklik uglevodorodlar alifatik uglevodorodlardan karbosikl (faqat uglerod atomlaridan iborat bo'lgan yopiq zanjir)ga ega bo'lishi bilan farqlanadi.



Karbosiklik uglevodorodlar alitsiklik va aromatik uglevodorodlarga turkumlanadi. Alitsiklik uglevodorodlar o'z navbatida, to'yingan va to'yinmaganga bo'linadi.

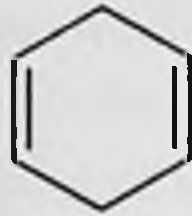
To'yingan alitsiklik uglevodorodlar *sikloalkanlar* (sikloparafinlar), to'yinmagan bitta qo'shbog' saqlaganlari – *sikloalkenlar*, ikkita qo'shbog'lilari *sikloalkadienlar* deb yuritiladi.



siklogeksan



siklogeksen

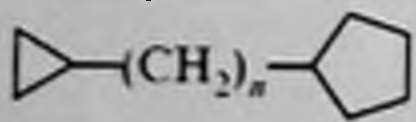


1,4-siklogeksadien

Alitsiklik uglevodorodlar molekula tarkibiga kirgan siklning soniga ko'ra (*mono-* va *poli-*(bi-, tri-)), siklning o'lchamiga, sikllarning birikish usuliga ko'ra turkumlanadi.

Monosiklik uglevodorodlar yana o'z navbatida *kichik halqali* (C_3-C_4), *oddiy* (C_5-C_7), *o'rta* (C_8-C_{11}) va *makrosiklik* (C_{12} dan katta) uglevodorodlarga bo'linadi.

Politsiklik uglevodorodlar halqalarning o'zaro birikishiga ko'ra quyidagicha bo'ladi:



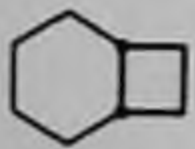
uglerod-uglerod zanjiri bilan ajratilgan sikllar



oddiy (yoki qo'shbog') uglerod-uglerod bog'i bilan bevosita bog'langan sikllar



bitta umumiy uglerod atomiga ega bo'lgan sikllar (spiranlar)



ikkita umumiy uglerod atomiga ega bo'lgan sikllar (kondensirlangan)

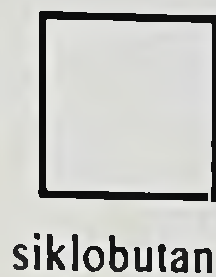
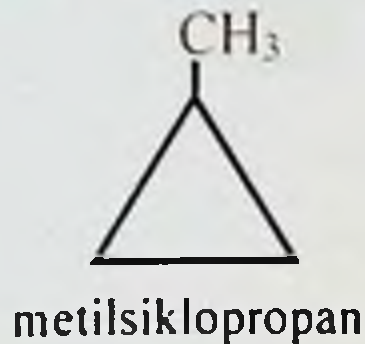


umumiy uglerod atomlari ikkitadan ortiq ega bo'lgan sikllar

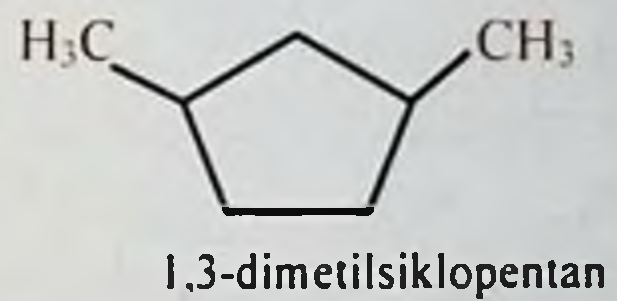
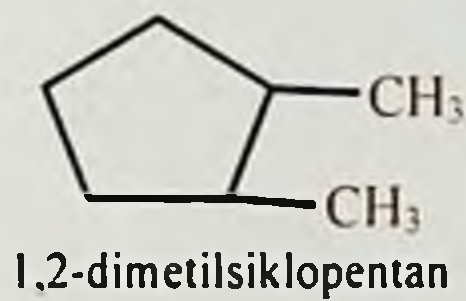
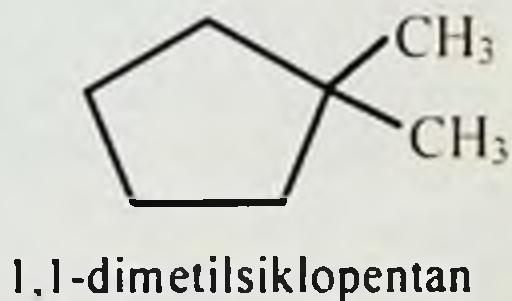
7.5.1. Nomenklatura, izomeriyasi

Alitsiklik birikmalarning tuzilishini formulalar orqali ifodalashda soddalashtirish maqsadida ularning formulasi geometrik figura (ko'p burchak) shaklida yoziladi.

Sikloalkanlarni nomlashda sikldagi uglerod atomining soni qaysi alkanga mos kelsa shu alkan nomini oldiga *siklo-* soʻzi qoʻshib aytiladi. Agar siklda oʻrinbosar boʻlsa uning oʻmi raqam bilan koʻrsatiladi. Sikloalkanlarga *tuzilish, fazoviy izomeriya* hodisalari xos. **Tuzilish izomeriyasi.** Sikloalkanlar siklning oʻlchamiga koʻra izomer boʻladi.



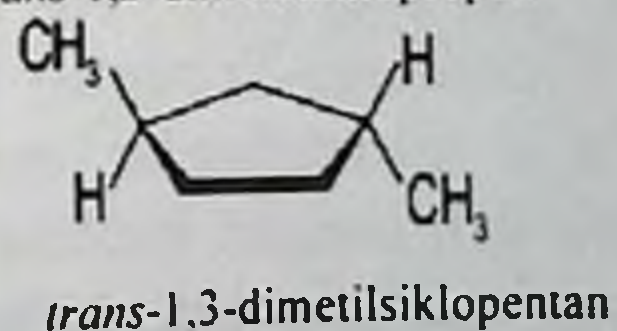
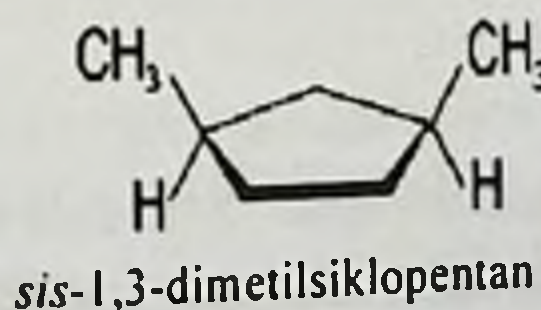
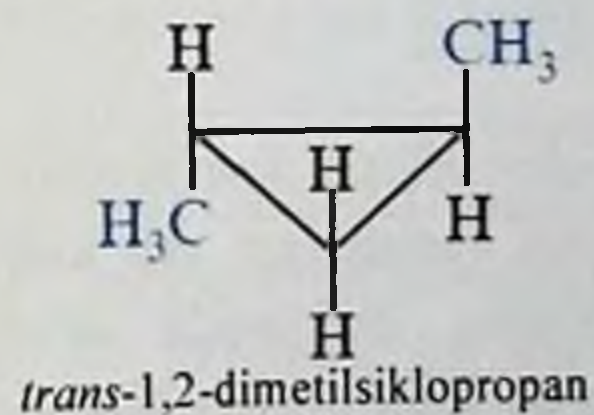
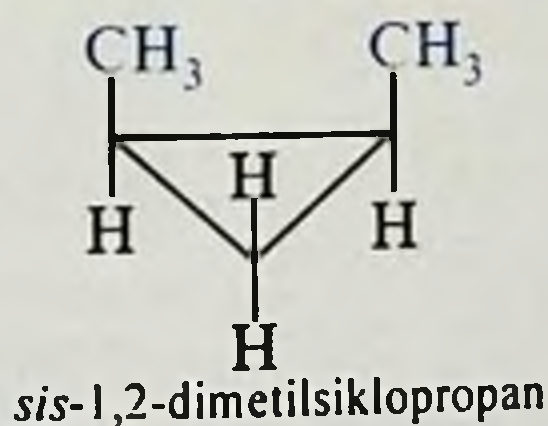
Holat izomerlari.



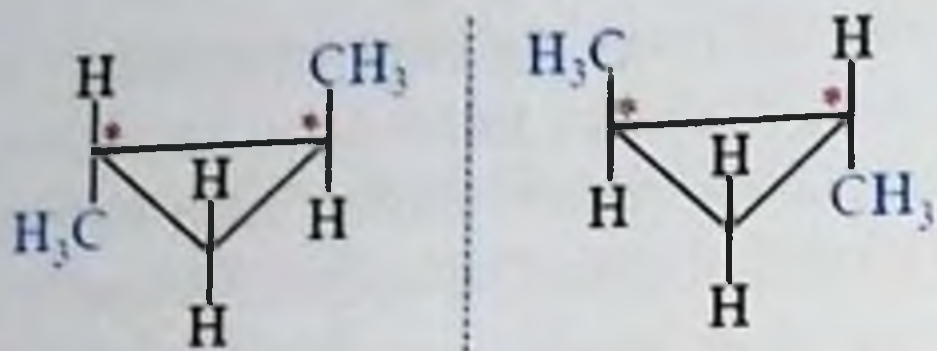
Sikloalkanlar uchun fazoviy izomeriyaning barcha turi – *geometrik, optik va konformatsion* izomeriyalar xos.

Sikl tekisligiga nisbatan oʻrinbosarlarning fazoda qanday holatda joylashishi ularning *geometrik izomerlar* holida boʻlishiga sabab boʻladi.

Agar oʻrinbosarlar sikl tekisligining bir tarafida joylashsa – *sis-* izomer, har xil tarafida joylashsa *trans-* izomer deyiladi.



Molekulasi simmetriya tekisligiga ega boʻlmagan sikloalkanlarda optik izomeriya hodisasi kuzatiladi. U albatta geometrik izomeriya bilan birgalikda boʻladi.



trans-1,2-dimetilsiklopropaning enantiomerlari



Kennet Senborn
PITSER
(1914-1997)



Yoxannes Diderik
Van der VAALS
(1837-1923)



Adolf Iogann Fridrix
Vilgelm fon BAYER
(1835-1917)

Sikloalkanlarning bundan tashqari, *konformatsion izomerlari* ham mavjud. Masalan, siklopropan, siklobutanlar konformatsion izomerlarga ega emas, ammo siklopentan, siklogeksanlarning konformatsion izomerlari mavjud. Bu hol ularning kimyoviy xossalarning turlicha bo'lishiga olib keldi.

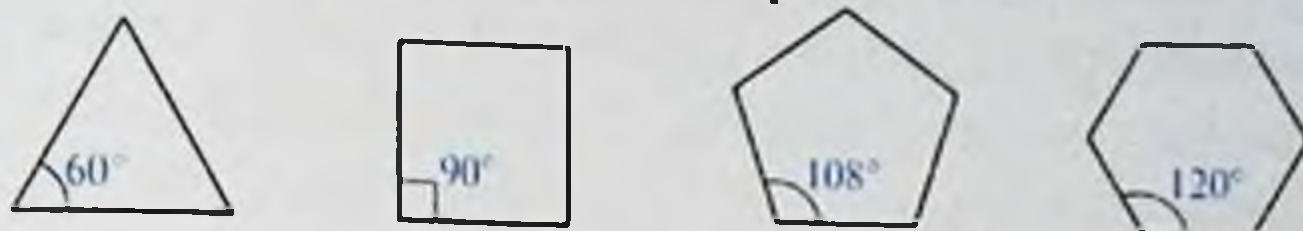
Alkanlardagidek sikloalkanlar molekulasidagi uglerod atomlari sp^3 -gibridlanish holatida va C–C, C–H lar orasidagi bog'lar oddiy σ -bog'lardir. To'yingan organik birikmalarda konformatsiya hodisasi, ya'ni atomlar molekula ichida fazoda bir necha σ -bog' atrofida aylanib, turli holatlarni egallashi mumkin. Sikloalkanlarning barchasi ham C–C bog'i atrofida erkin aylana olmaydi, chunki molekula 3 xil kuchlanishga uchraydi.

1. *Torsion kuchlanish*. Bunda to'silgan konformatsiyadagi bog'lar o'zaro ta'sirlashadi, o'rinbosarlar bir-birini itaradi. Ustma-ust turgan bog'larning o'zaro ta'sirlanishi natijasida hosil bo'lgan kuchlanish *torsion kuchlanish* yoki *Pitser kuchlanishi* deyiladi.

2. *Van-der-Vaals kuchlanishi*. O'rinbosarlarning Van-der-Vaals radiuslari yig'indisiga teng masofada bir-biriga yaqin kelganda o'zaro itarilishi bilan vujudga kelgan kuchlanish *Van-der-Vaals kuchlanishi* deyiladi. Siklopropanda bunday kuchlanish yo'q.

3. Ba'zi sikloalkanlar uchun, *burchak kuchlanishi* yoki *Bayer kuchlanishi* deb atalgan kuchlanish xos bo'ladi. Sikloalkanlarda uglerod atomlari sp^3 -gibridlangan holatda dedik. Demak, valent burchaklari $109^{\circ}28'$ ga teng bo'lishi kerak. Sikloalkanda C–C bog'larining valent burchagidan farq qilishi tufayli vujudga keladigan kuchlanish *burchak kuchlanishi* yoki *Bayer kuchlanishi* deb ataladi. Bu kuchlanishni nemis kimyogari A.Bayer o'zining sikllarning kuchlanish nazariyasida ilgari

surganligi uchun shunday nom berilgan. Bayer nazariyasiga ko'ra, sikloalkanlar tekis ko'p burchak tarzida qaraladi.

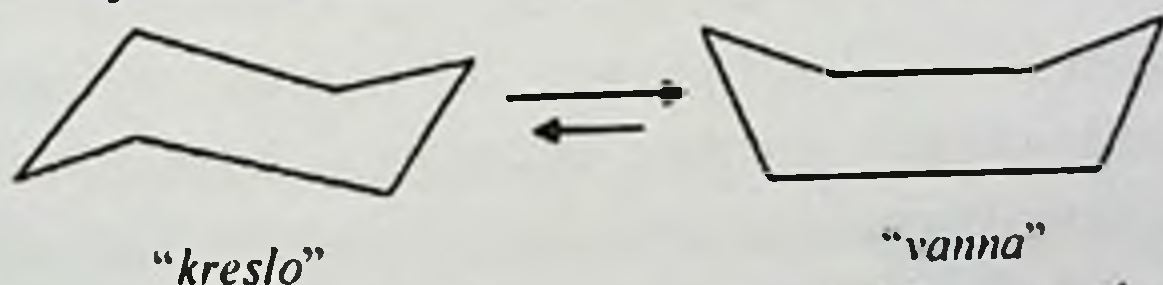


Bun nazariyaga ko'ra, sikloalkanlarning siklining mustahkamligi sikldagi uglerod atomlari orasidagi valent burchagi normal valent burchakdan farqiga bog'liq bo'ladi. $sp^3 \angle 109^{\circ}28'$. Siklopropanni ichki burchagi 60° ga teng bo'lgan uchburchak deb qarasa, uning uchun normal burchakdan farqi $\alpha = (109^{\circ}28' - 60^{\circ})/2 = 24^{\circ}44'$ ga teng bo'ladi. Siklobutan uchun bu qiymat $\alpha_4 = (109^{\circ}28' - 90^{\circ})/2 = 9^{\circ}44'$, siklopentan uchun $\alpha_5 = (109^{\circ}28' - 108^{\circ})/2 = 0^{\circ}44'$. Bu qiymatlarga ko'ra, siklopropan, siklobutanlarning sikli mustahkam emas, besh a'zoli sikl barqaror bo'ladi.

Bu nazariya bir qaraganda to'g'riga o'xshaydi, lekin nima uchun siklogeksandagi valent burchagining qiymati normaldan farq qilsa ham uning sikli barqaror – bu savolga nazariya javob bera olmadi eksperimental yo'l bilan olingan ma'lumotlar nazariyaga to'g'ri kelmadi. Bayer nazariyasining eksperimental materiallar bilan mos kelmasligiga sabab, siklopropandan boshqa barcha sikloalkanlar tekis tuzilishga ega emas.

Har qanday sikloalkanlar fazoda Van-der-Vaals, burchak, torsion kuchlanishlar yig'indisi kam (minimal) bo'lgan holatni egallashga harakat qiladi. C–C bog'i atrofida aylanib konformatsiyalarni egallaydi. Siklopentan, siklogeksan konformatsiyalarga ega.

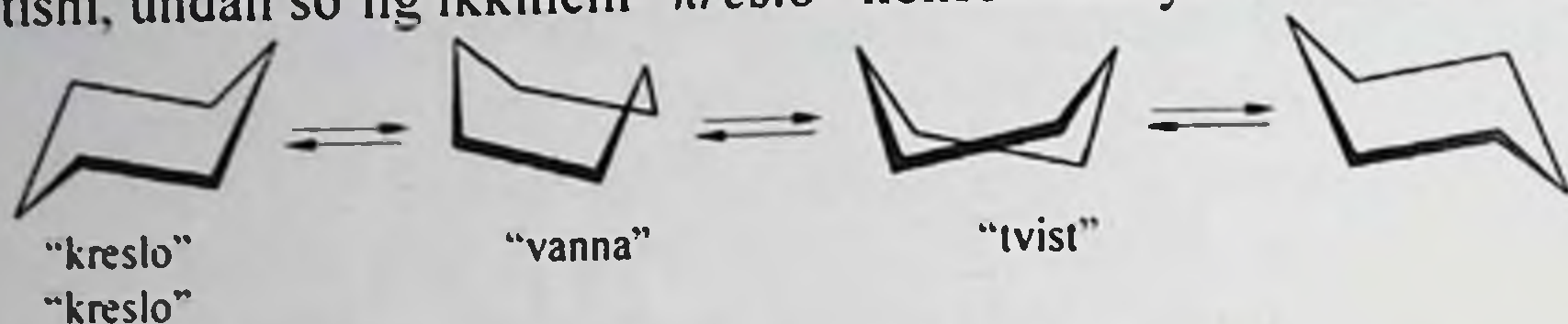
Siklogeksan molekulasida asosan ikkita konformatsion izomerlar "kreslo" va "vanna" holatlarida bo'ladi. "Kreslo" shakli ko'proq turg'un bo'lganligi uchun oddiy sharoitda 1% gina "qayiq" konformatsiyasida bo'ladi. "Vanna" konformatsiyasida bo'lgan siklogeksanda torsion kuchlanishi, ya'ni vodorod atomlarining o'zaro itarilishi kuzatiladi. Undan tashqari, ichki energiyaga bog'liq "vanna" konformatsiyasining energiyasi "kreslo" konformatsiyasi energiyasidan 35 kDj/mol ga ko'p. Shuning uchun uy haroratida siklogeksan 99% "kreslo" konformatsiyasida bo'ladi.



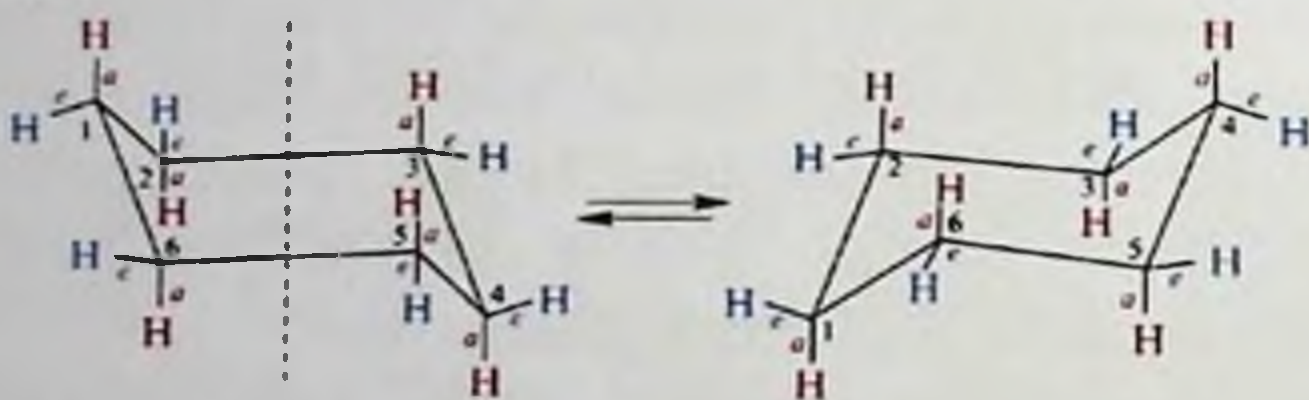
Bu izomerlar doimo bir-biriga o'tib turadi.

Siklogeksan konformatsiyasida valent burchaklari normal burchak qiymatiga yaqinlashadi, shuning uchun ularda burchak kuchlanishi

kuzatilmaydi. Eng barqaror konformatsiya bu “*kreslo*” konformatsiyasi bo‘lib, unda C va H atomlari tormozlangan konformatsiyada (bir-birin to‘smaydi) bo‘ladi, ya‘ni torsion kuchlanish vujudga kelmaydi. “*Vanna*” konformatsiyasida, “*vanna*” asosidagi uglerodlardagi vodorod atomlari to‘silgan holatda bir-birini to‘shib, itariladi), bunda torsion kuchlanish vujudga keladi. Bu konformatsiya – *Tvist konformatsiyasi* (buzilgan vanna) ga o‘tishi, undan so‘ng ikkinchi “*kreslo*” konformatsiyasi hosil bo‘ladi.

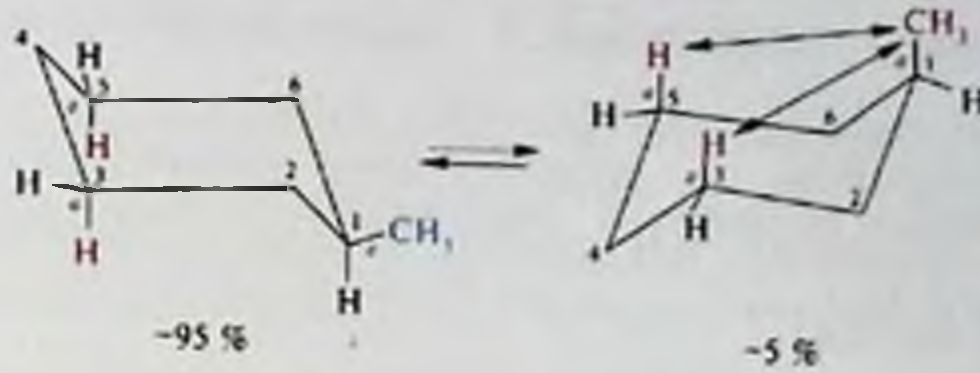


“*Kreslo*” konformatsiyasidagi siklogeksanda C–H bog‘larining soni 12ta bo‘lib, bu bog‘lar ikki turga bo‘linadi: 6ta “*aksial*”, 6tasi “*ekvatorial*” bog‘lardir. Simmetriya o‘qiga parallel yo‘nalgan (pastga va yuqoriga) C–H bog‘lar “*aksial*” bog‘lar deyiladi va “*a*” bilan belgilanadi. Qolgan 6 ta C–H bog‘lari siklogeksan halqasining yon tomonlariga yo‘nalgan bo‘ladi va bu bog‘lar “*ekvatorial*” bog‘lar (“*e*” bog‘) deyiladi. Har bir uglerod atomida vodorod bilan bog‘langan bitta “*aksial*” va bitta “*ekvatorial*” bog‘lar bo‘ladi.



Siklogeksan energiyalari bir xil ikkita “*kreslo*” konformatsiyasida mavjud bo‘ladi. Har ikkala konformatsiya bir-biriga o‘tganda “*aksial*” bog‘lar “*ekvatorial*” bog‘larga aylanadi. Bu jarayon *halqaning inversiyasi* deyiladi. Inversiya juda tez sodir bo‘ladi. Siklogeksan halqasining inversiyasi juda katta chastotali (25°C da sekundiga ~1000000 marta) yuqori bo‘lganligi uchun barcha vodorod atomlarining ekvivalentligi bir xil, lekin monoalmashgan siklogeksanning ikkala konformatsiyasi energetik jihatdan bir xil emas. O‘rinbosar “*ekvatorial*” holatda joylashgan monoalmashgan siklogeksan konformerning energiyasi kam, shuning uchun u turg‘un bo‘ladi. Metilsiklogeksan molekulasida asosan 95% metil guruh “*ekvatorial*” va 5% “*aksial*” holat joylashgan konformerlardan iborat bo‘ladi. Metilsiklogeksan “*aksial*” konformerining kam miqdorda bo‘lishi, uning barqaror bo‘lmasligiga sabab bu konformer molekulasida “*aksial*”dagi metil guruh bilan 3 va 5 holatdagi vodorod atomlari orasida

itarilish sodir bo'ladi. "Ekvatorial" konformerda metil guruh vodorod atomlaridan uzoqda joylashgan va shu tufayli itarilish vujudga kelmaydi.

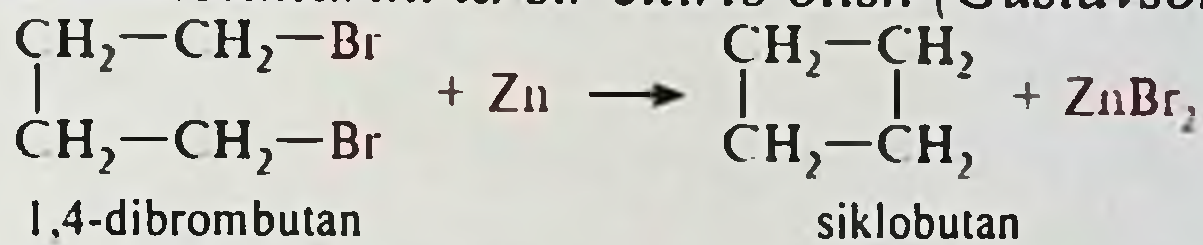


7.5.2. Olinish usullari

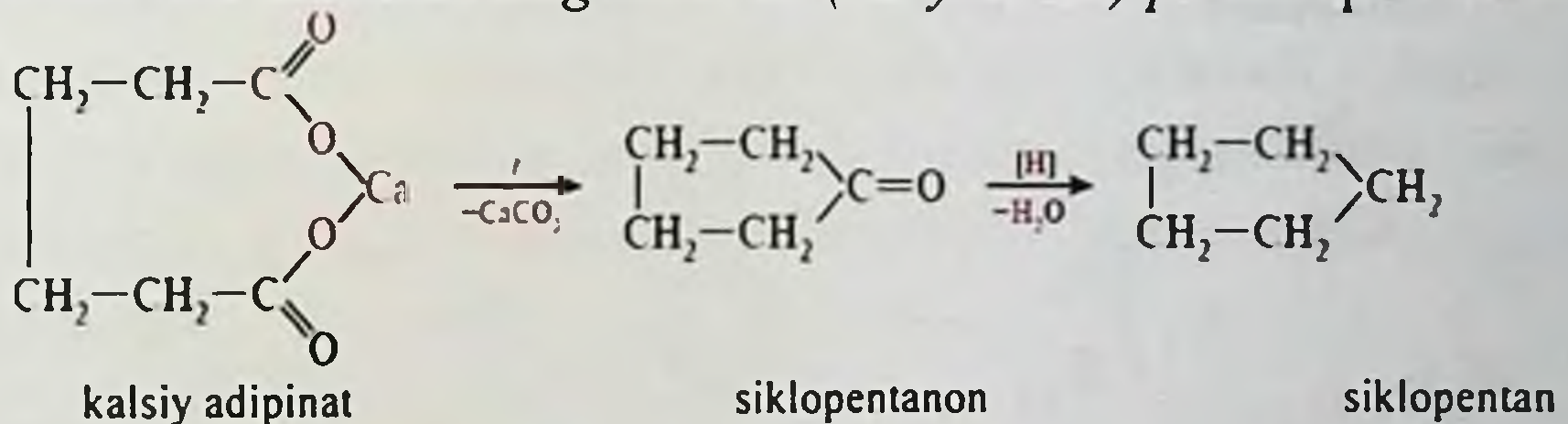
Tabiiy manbalari. Ba'zi sikloalkanlar neftning ba'zi turlarini tarkibida uchraydi. Undan toza holda ajratib olish mumkin.

Sintetik olinish usullari:

1) Har xil uglerod atomlarida galogen saqlagan *digalogen hosilalarga Na yoki Zn metallarini ta'sir ettirib olish (Gustavson usuli).*

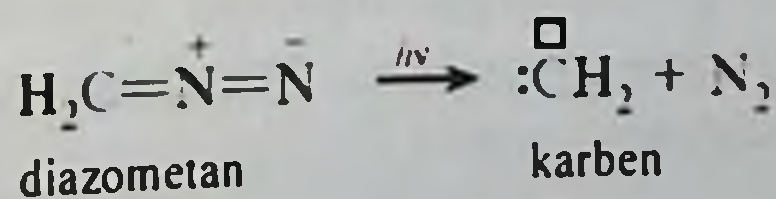


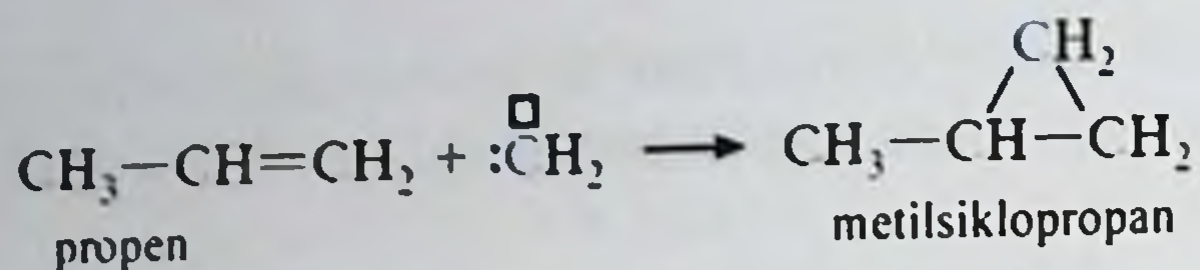
2) *Dikarbon kislotalarning tuzlarini (Ca yoki Ba) piroliz qilib olish.*



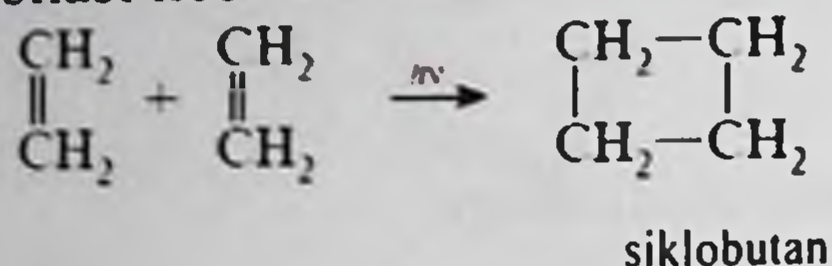
3) *Siklobirikish reaksiyasi bo'yicha olish.* Ikki va bir necha to'yinmagan molekularning birikib, yopiq zanjir(sikl)li birikma hosil qilish jarayoni *siklobirikish* deyiladi. Sikl hosil bo'lishida ishtirok etgan atomlar soniga ko'ra, [2+1] birikish, [2+2] va [4+2] siklobirikish reaksiyalariga bo'linadi. Siklobirikish reaksiyalari alisiklik birikmalarning sintezida muhim ahamiyatga ega.

a) *[2+1]-siklobirikish reaksiyasi – alkenlarning karbenlar bilan o'zaro ta'siri.* Karbenlar organik radikallar bo'lib, diazoalkanlarning parchalanishida yoki galogenalkanlarni degidrogenlashda oraliq mahsulot sifatida hosil bo'ladi.



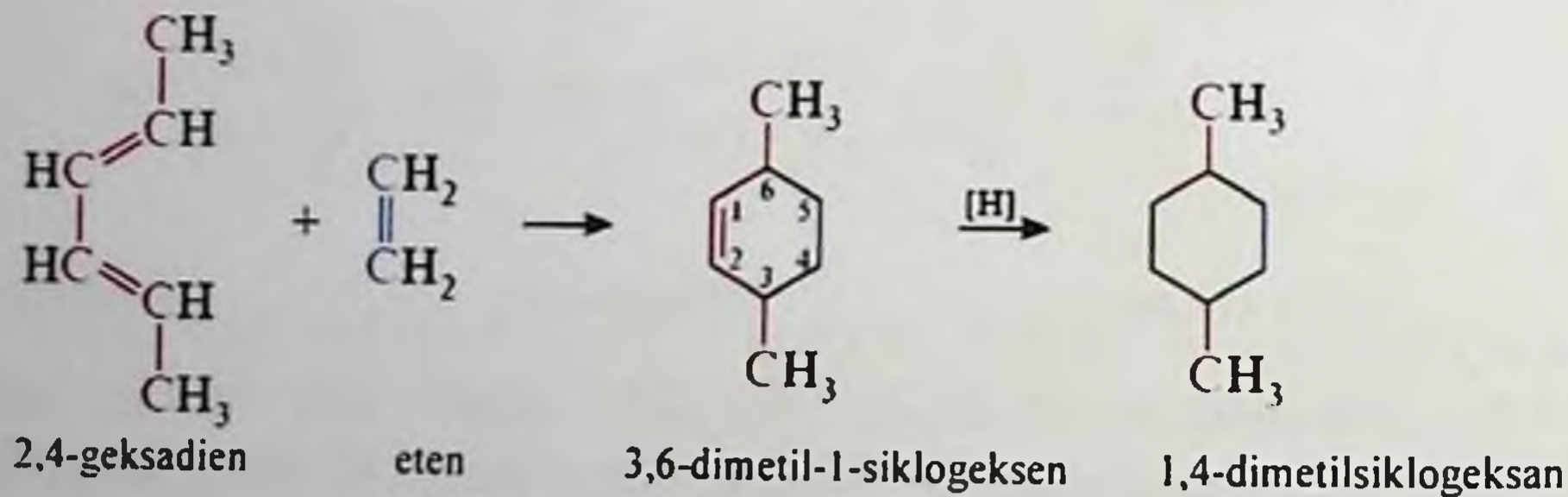
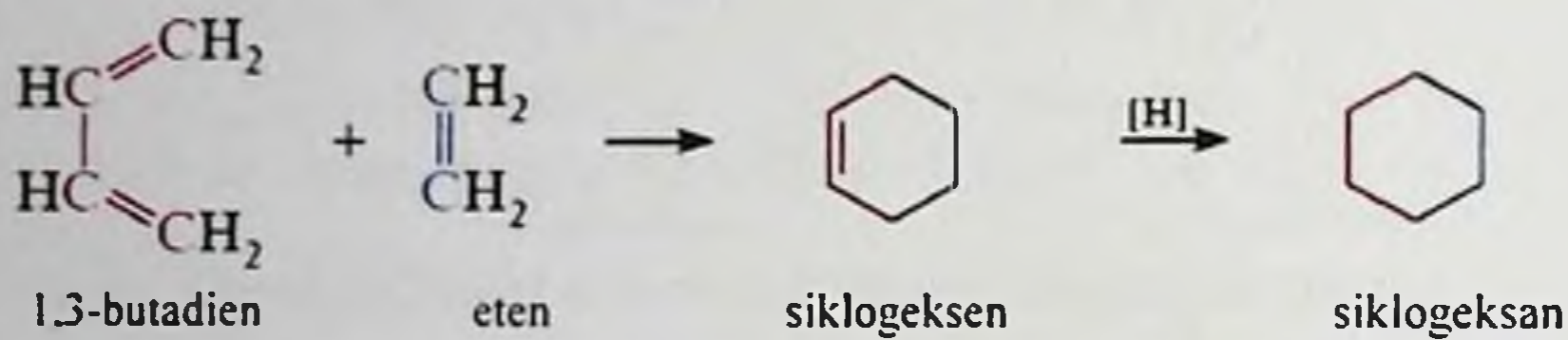


b) [2+2]-siklobirikish – alkenlarning dimerlanishi. Ultrabinafsha nurlar ta'sirida 2ta molekula alkenning o'zaro birikishidan sikloalkan va uning hosilasi hosil bo'ladi.



d) [4+2]-siklobirikish reaksiyasi – Dilc-Alder reaksiyasi.

Dilc-Alder reaksiyasida alken, to'yinmagan birikmalarning ta'sirlashgan sistemaga birikishidan siklogeksan va uning hosilalari sintez qilinadi.

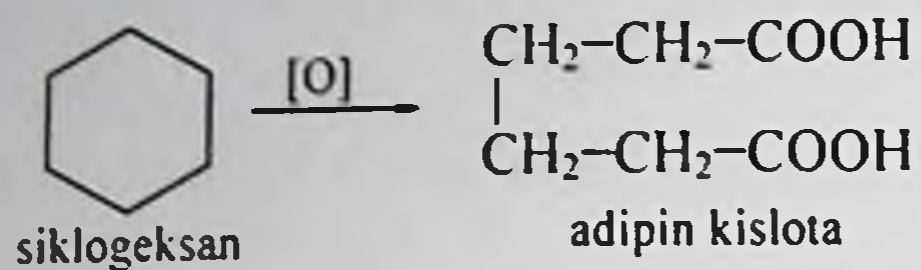


7.5.3. Fizikaviy xossalari

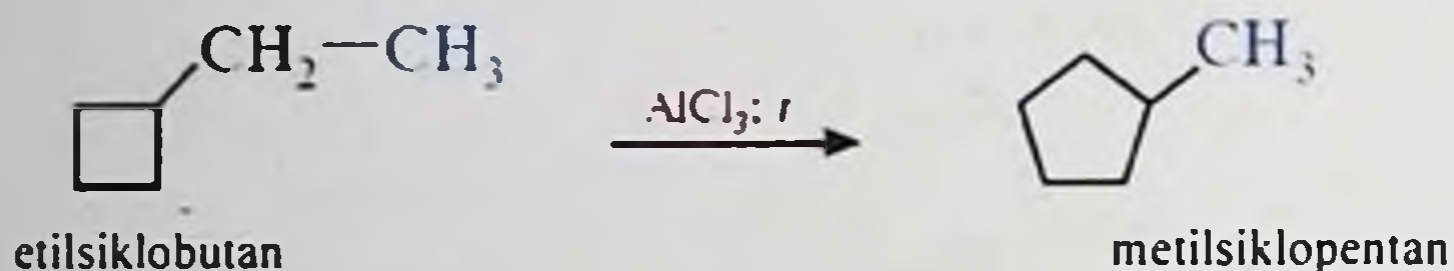
Oddiy sharoitda siklopropan va siklobutanlar gaz, tarkibida C₅dan C₁₁gacha bo'lgan sikloalkanlar – suyuqlik, undan yuqori vakillari qattiq moddalardir. Tegishli alkanlarga nisbatan sikloalkanlarning qaynash va suyuqlanish harorati ancha yuqori. Barchasi suvda erimaydi, qutbsiz erituvchilarda eriydi.

Bu reaksiyada alkanlardagidek radikal o'rin olish reaksiyasi uchlamchi uglerod atomida amalga oshadi.

Kuchli oksidlovchilar (nitrat kislota, katalizator ishtirokida havo kislorodi) ta'sirida qizdirilganda oksidlanib, ikki asosli kislotalar hosil bo'ladi.



Alisiklik uglevodorodlar uchun halqaning kengayishi yoki qisqarishi bilan boradigan reaksiyalar ham xarakterlidir.



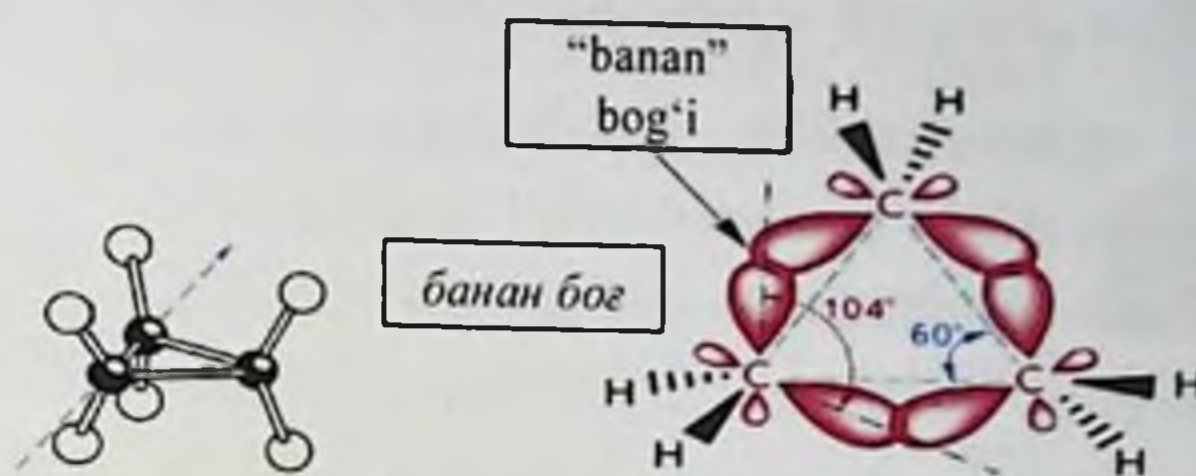
Sikloalkanlarning kimyoviy xossalarning turlicha bo'lishini quyidagicha izohlash mumkin.

Kichik halqali sikloalkanlarda konformatsiya hodisasi kuzatilmaydi. Ular halqasida torsion, burchak kuchlanishi yuqori bo'lganligi uchun halqasi mustahkam emas. Shuning uchun ular halqa ochilish bilan boradigan birikish reaksiyalariga kirishadi.

Oddiy halqali sikloalkanlarning konformatsion izomerlari mavjud bo'lib, halqasi mustahkam, ochilmaydi. Shuning uchun ularga o'rin olish reaksiyalari xos.

7.5.5. Ayrim namoyondalari

Siklopropan sikloalkanlarning birinchi vakili bo'lib, uni teng yonli uchburchak deb qarash mumkin. Molekulada hamma vodorod atomlari to'yingan holatda, demak, uning molekulasida *torsion, burchak kuchlanishlari* mavjud. Shuning uchun metilen guruhlar -C-C- bog' atrofida aylana olmaydi. U konformatsion izomerlari bo'lmagan birdan-bir tekis halqadir.



Siklopropan o'ziga xos elektron tuzilishga ega, o'zaro itarilish kuchlari tufayli uglerod atomlarining maksimal qoplanishi atom yadrolarini birlashtiruvchi chiziqdan tashqarida amalga oshadi. Hosil bo'lgan C–C bog'lar "*banan*" bog'lar yoki τ -(tau) bog'lar deyiladi, σ - va π -bog'lar oralig'idagi bog'lardir.

Siklopropan – rangsiz gaz ($T_{\text{qaynash}}=34,5^{\circ}\text{C}$), organik erituvchilarda oson eriydi, suvda kam eriydi. Osonlik bilan yonadi, kislorod yoki azot (IV) oksidi bilan aralashmalari portlovchi. Tibbiyotda nafas olish anesteziyasi (narkoz) uchun vosita sifatida qo'llaniladi.

Siklopentan. Rangsiz suyuqlik ($T_{\text{qaynash}}=49,3^{\circ}\text{C}$). Suvda erimaydi, organik erituvchilarda eriydi. Sellyuloza efirlari uchun yaxshi erituvchi. Narkotik ta'sirga ega. Organik sintezda ishlatiladi. Siklopentan halqasi muhim biologik faol moddalar – prostaglandinlar tarkibiga kiradi.

Siklogeksan. Rangsiz suyuqlik ($T_{\text{qaynash}}=80,7^{\circ}\text{C}$). Suvda erimaydi, organik erituvchilarda eriydi. Erituvchi sifatida qo'llaniladi. Kaprolaktam va adipin kislota olinishida xom ashyo sifatida ishlatiladi.

7.6. AROMATIK UGLEVODORODLAR

«Aromatik» atamasi, avvalo, yoqimli hidli tabiiy moddalarga berilgan edi. Keyinchalik benzol xususiyatlarga ega bo'lgan organik moddalar aromatik deb nomlandi.

Tarkibida bir yoki bir necha benzol halqasi saqlagan umumiy formulasi C_nH_{2n-6} bo'lgan uglevodorodlarga aromatik uglevodorodlar deyiladi.

Aromatik uglevodorodlar tarkibidagi benzol halqasining soniga qarab, mono yadroli (monohalqali) va ko'p yadroli (ko'p halqali) arenlarga turkumlanadi. Ko'p yadroli arenlar kondensirlangan (tutash benzol halqali) va ajratilgan (tutashmagan benzol halqali) arenlarga bo'linadi.



Maykl FARADEY
(1791-1867)

7.6.1. Monoyadroli aromatik uglevodorodlar

Monoyadroli aromatik uglevodorodlarning birinchi vakili benzol - rangsiz suyuqlik, birinchi bo'lib uni 1825-yilda Londondagi yoritgichlar liniyalarida yig'ilgan yog'simon qoldiqdan Maykl Faradey ajratib olgan. Benzolning molekulyar formulasi C_6H_6 – uning yuqori to'yinmaganlik darajasiga ishora beradi. Benzolning yuqori to'yinmaganlik darajasiga ko'ra, u alkenlarga xos bo'lgan juda ko'p xususiyatlarni namoyon iqilishi kerak deyish mumkin. Ammo benzol butunlay noaktiv! U alkenlarga harakterli bo'lgan biriktirish, oksidlanish va qaytarilish reaksiyalariga kirishmaydi. Masalan, benzol brom, vodorod xlorid, yoki odatda uglerod-uglerod qo'sh bog'ga qo'shiluvchi reagentlar bilan reaksiyaga kirishmaydi. Odatda alkenlar peroksidlar bilan oksidlanadigan sharoitlarda benzol oksidlanmaydi. Benzol reaksiyaga kirishganda undagi vodorod atomi boshqa atomga yoki atomlar guruhiga almashadi.

Benzol va uning gomologlari o'ziga xos hidga ega bo'lganligi uchun ularni aromatik atamasi bilan ataladi. Ammo shunisi aniqki, har qanday holatda ham, ushbu moddalarni aromatik hidi bo'yicha emas, balki tuzilishi va kimyoviy faolligi bo'yicha sinflanadi. Benzol va uning gomologlari yuqori to'yinmaganlik darajasiga ega bo'lgani uchun emas, balki alkenlar bilan ta'sirlashuvchi reagentlarga kutilmagan mustahkamlik ko'rsatgani uchun hozirda aromatik atamasi qo'llaniladi.

Aromatik birikma – benzol va uning gomologlarini sinflash uchun ishlatiluvchi atama.

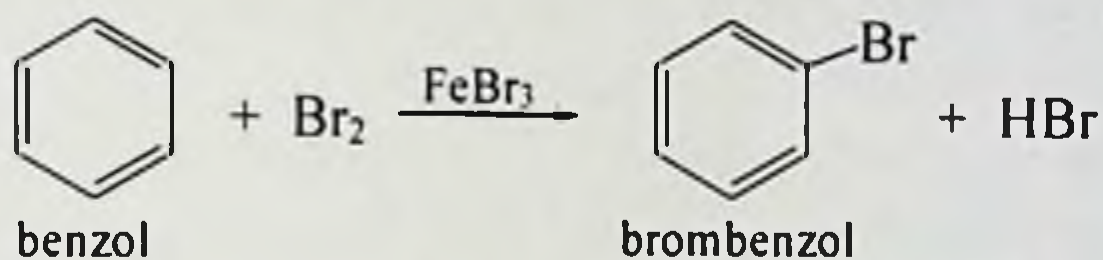
7.6.1.1. Benzolning tuzilishi, aromatikligi.

*Benzolning tuzilishi qanday?*¹

Keling, o'zimizni XIX asr o'rtalariga, benzol tuzilishi uchun model o'yayotgan kimyogarlar o'miga qo'yib ko'raylik. Birinchisi, benzolning C₆H₆ tuzilishidan aniqki, u yuqori to'yinmagan molekuladir. Ammo benzol alkenlarning kimyoviy xossalarini ko'rsatmaydigan yagona to'yinmagan uglevodorod. Benzol kimyoviy reaksiyalarga kirishmaydi, ammo unga biriktirish reaksiyalaridan ko'ra, almashinish reaksiyalari mos keladi. Benzol va brom bilan temir xlorid katalizatorligi ostida reaksiyaga kirishganda, masalan, faqat C₆H₅Br formulali yagona birikma hosil bo'ladi:

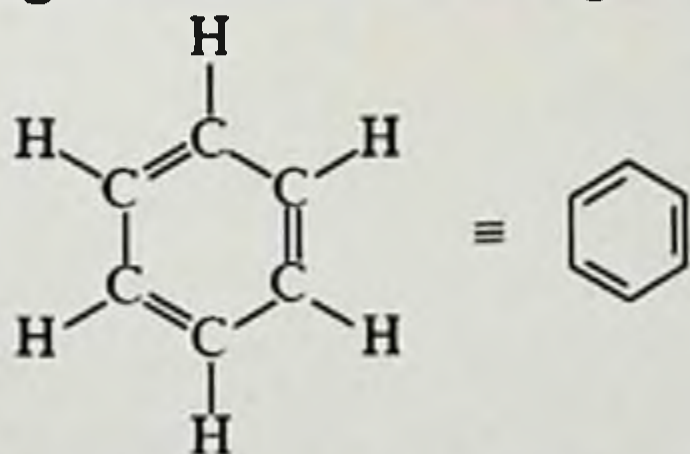


Fridrix Avgust
KEKULE
(1829-1896)



Shunday qilib, kimyogarlar benzoldagi barcha oltita uglerod atomlari barcha oltita vodorod atomlari bilan ekvivalent bo'lishi kerak degan hulosaga kelishdi.

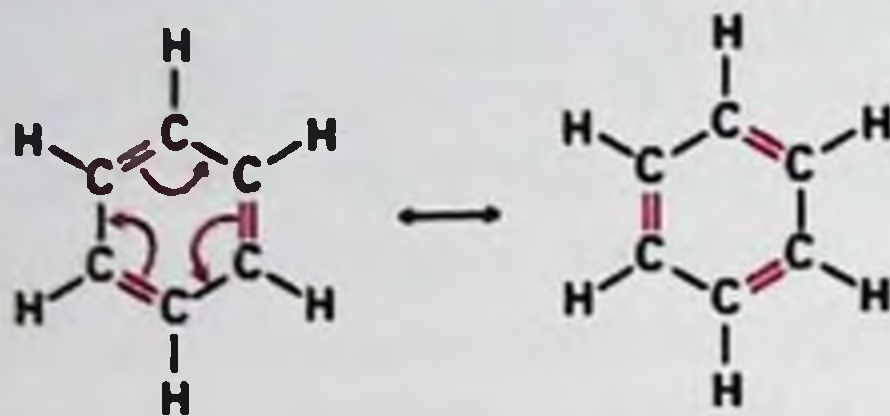
Benzolning Kekule modeli. Aromatik uglevodorolarning birinchi vakili benzolni 1825-yilda ingliz kimyogari Maykl Faradey toshko'mir smolasidan olingan mahsulotlarni qayta ishlash jarayonida ajratib olgan. Benzolni yopiq zanjirli tuzilishga ega ekanligini keyinchalik 1865-yilda nemis olimi Fridrix Avgust Kekule ma'lum qilgan va benzol uchun quyidagi formulani taklif etgan.



Avgust Kekule tomonidan taklif qilingan formulaga ko'ra, benzol tuzilishida oltita uglerod atomi halqaga oddiy va qo'sh bog'lar orqali bog'langan va har bir uglerod atomiga bitta vodorod atomi to'g'ri keladi. Keyinchalik Kekule fikri bo'yicha benzolda uchta qo'sh bog' mavjud bo'ladi va ushbu bog'lar benzolning ikki shakli orasida shunchalik tez bir-

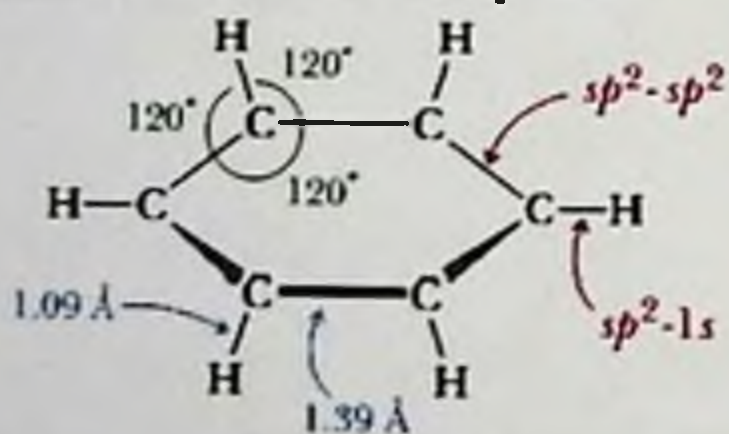
¹ John McMurry Organic Chemistry with Biological Applications, Third Edition. USA.268-271.

biriga o'tib turadiki, bu ikki shaklni bir-biridan farqlash mushkul bo'lib qoladi. Ikkala tuzilish ham Kekule tuzilishi deb ataladi.



Bu formula benzoldagi barcha uglerod atomlari tengligini ifodalasa ham, lekin benzolning kimyoviy xossalarini tushuntirib bera olmas edi. Benzolning formulasiga ko'ra, benzol o'ta to'yinmagan uglevodorod bo'lishiga qaramay, alkenlarga xos bo'lgan sifat reaksiyalarini (bromli suvni rangsizlantirmaydi) bermasligini, oksidlovchilar ta'siriga barqarorligini, biriktirish reaksiyalariga qiyin kirishishini, o'rin olish reaksiyalariga moyilligini tushuntirib bera olmadi.

Benzolning orbital qoplash modeli. Linus Paul tomonidan 1930-yillarda topilgan atom orbitallar gibrizatsiyasi va rezonanslar nazariyasi tushunchalari, benzol tuzilishining birinchi mos ta'rifini ta'minladi. Kvant kimyosi va fizik-kimyoviy tadqiqotlariga muvofiq, benzol molekulasini muntazam tekis olti burchakli. Barcha uglerod atomlari sp^2 -gibridlanishga ega, har bir uglerod atomi sp^2-sp^2 -gibridlangan orbitallarni qoplaydigan σ -bog'larni hosil qiladi, gibriz atom orbitallar 120° burchak ostida joylashadi. Bunda C-C atomlar orasidagi bog'larning uzunligi bir xil, bog'ning uzunligi $0,139 \text{ nm}$ ($1,39 \text{ \AA}$) ga teng, elektron bulutlar qayta taqsimlanib, hamma uglerod atomlarida bir xil bo'lib qoladi.



Bu jarayon benzol molekulasini uchun energetik jihatdan qulay bo'lib, uning energiyasi $150,7 \text{ kDj/mol}$ ga kamayadi, benzol molekulasining barqaror bo'lishiga olib keladi. 1,3,5-siklogeksatrienning energiyasi benzol molekula energiyasining farqi bilan ta'sirlashuv energiyasi yoki rezonans energiya deyiladi.

Har bir uglerod atomining bittadan gibriz uchramagan p -atom orbitali σ -skeletga perpendikulyar, o'zaro parallel joylashadi. 6ta p -atom orbital σ -skeletning yuqori va pastki qismida o'zaro qoplanib yagona



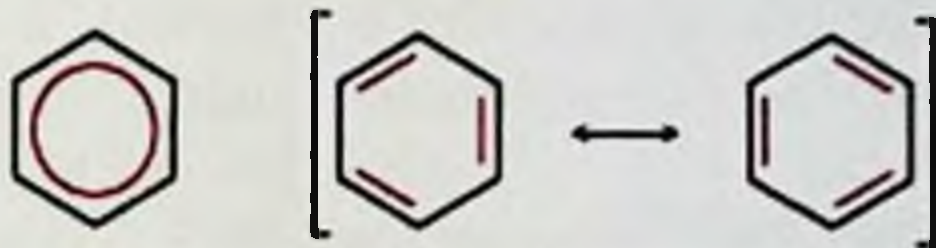
Erix Armand Artur
Yozef NYUKKEL
(1889-1980)

umumiy aylanma elektron bulut hosil qiladi (π -bulut) yopiq ta'sirlashgan sistema hosil qiladi.



7.6.1. -rasm. Benzol molekulasining elektron tuzilishi

Benzolning rezonans modeli. Rezonanslar nazariyasining postulatlaridan biri shuki, agar biz molekulani yoki ionni ikki yoki undan ortiq tuzilishlar orqali ifodalay olsak, unda molekulani bitta yagona tuzilish orqali ifodalab bo'lmaydi. Bu erda benzolning ko'pincha Kekule tuzilishlari deb ataluvchi, ikkita ekvivalent tuzilishlarining gibridi keltirilgan.



7.6.2. -rasm. Benzol ikkita tuzilish orasidagi gibrid.

Har bir Kekule tuzilishi gibridga bir xil hissa qo'shadi, shu sababdan C—C bog'lari oddiy ham emas, qo'sh bog' ham emas, ularning orasidagi ko'rinishdir. Aniqki, ushbu ikkala formulaning bittasi ham mavjud emas va demak, haqiqiy tuzilish ikkalasining superpozitsiyasidir. Shunga qaramay, kimyogarlar klassik Lyuvis qonuni va to'rt valentli uglerod tuzilishiga mos keluvchi bitta Kekule formulasini ishlatishadi.

Aromatiklik nima?²

Benzol va uning hosilalaridan tashqari ko'p turdagi molekularlar aromatik xarakter ko'rsatishadi, chunki ular ham yuqori to'yinmaganlik darajasiga ega, ammo adkenlarga xos bo'lgan birikish va oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga kirishmaydi.

Buni tushunish uchun kimyogarlar uzoq vaqt davomida aromatiklik xarakteri asosida yotuvchi prinsiplarni qidirishdi. 1931-yilda nemis fizik-kimyogari Erix Xyukkel ushbu muammoni yechishga muvaffaq bo'ldi, kvant mexanik hisoblashlar asosida o'z tarkibida $(4n+2)$ p -elektron buluti tutgan, yassi halqaga ega bo'lgan birikmalar aromatik xossaga ega bo'lishini ko'rsatdi, bu yerda $n=1,2,3...$ halqa soni.

Xyukkel mezonlari bo'yicha halqa aromatik bo'lishi uchun:

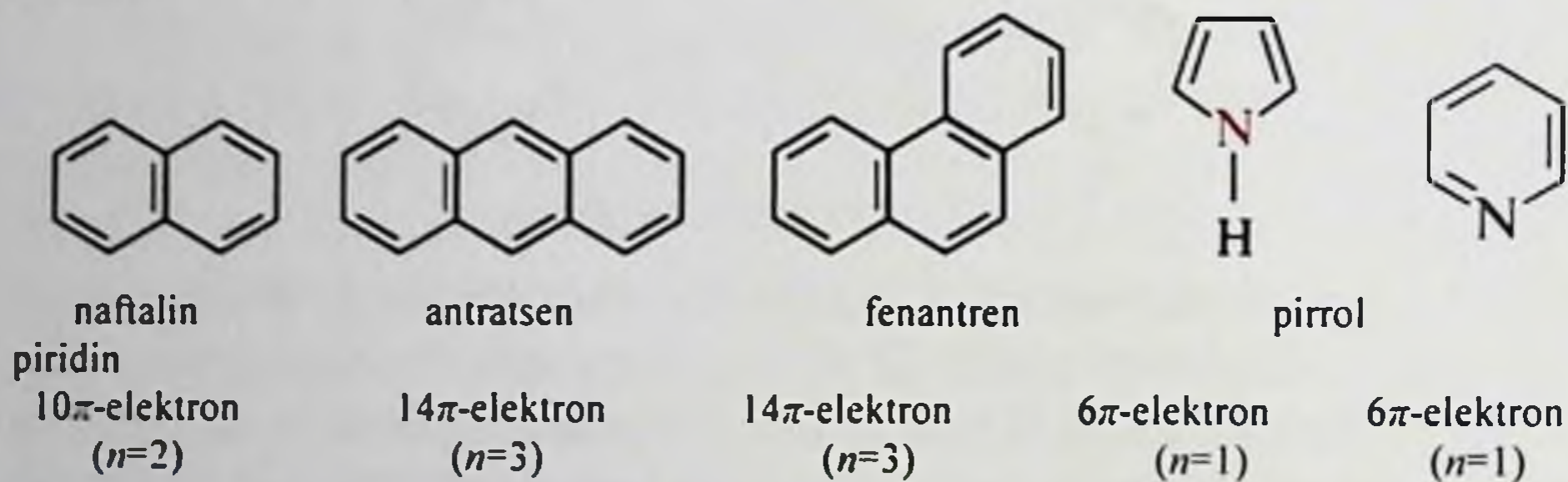
² John McMurry Organic Chemistry with Biological Applications, Third Edition. USA.272-277.

- 1) har bir atomida $2p$ -orbital bo'lishi kerak,
- 2) halqadagi barcha $2p$ -orbitallar davomiy qoplanishi yoki deyarli davomiy qoplanishi uchun yassi yoki deyarli yassi bo'lishi kerak,
- 3) $2r$ -orbitallarning siklik moslashuvida 2, 6, 10, 14, 18 va 4π -elektronlarga ega bo'lishi kerak.

Benzolda ushbu mezonlar mavjud. U siklik, yassi, halqadagi har bir uglerod atomi $2p$ -orbitalga ega va uning $2p$ -orbitallarida 6 π -elektronlar (aromatik sekstet) mavjud.

Benzolning muayyan xususiyatlar to'plami, ya'ni yuqori barqarorlik, birikish reaksiyalarda inertlik va o'rin olish reaksiyalarga moyillik "aromatiklik" yoki "aromatik xususiyatlar" umumiy nom oldi.

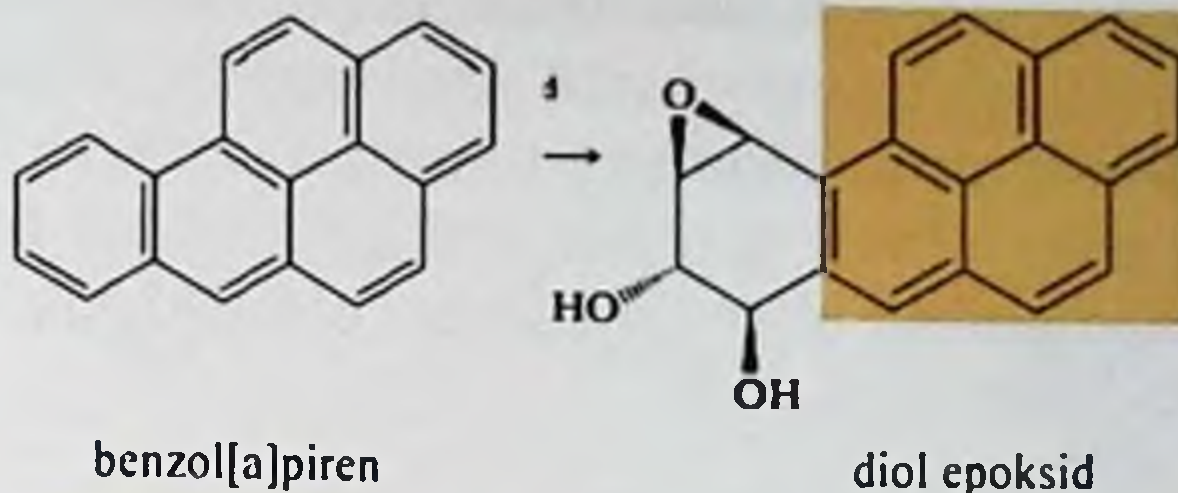
6π -Elektronlar ($n=1$) o'z ichiga olgan va keng tarqalgan aromatik sistemalarga benzol va uning hosilalari kiradi. Bundan tashqari, Xyukkel qoidasi ko'p yadroli arenlarga va geterohalqali birikmalarga ham mos keladi.



Kimyoviy bog'liqliklar

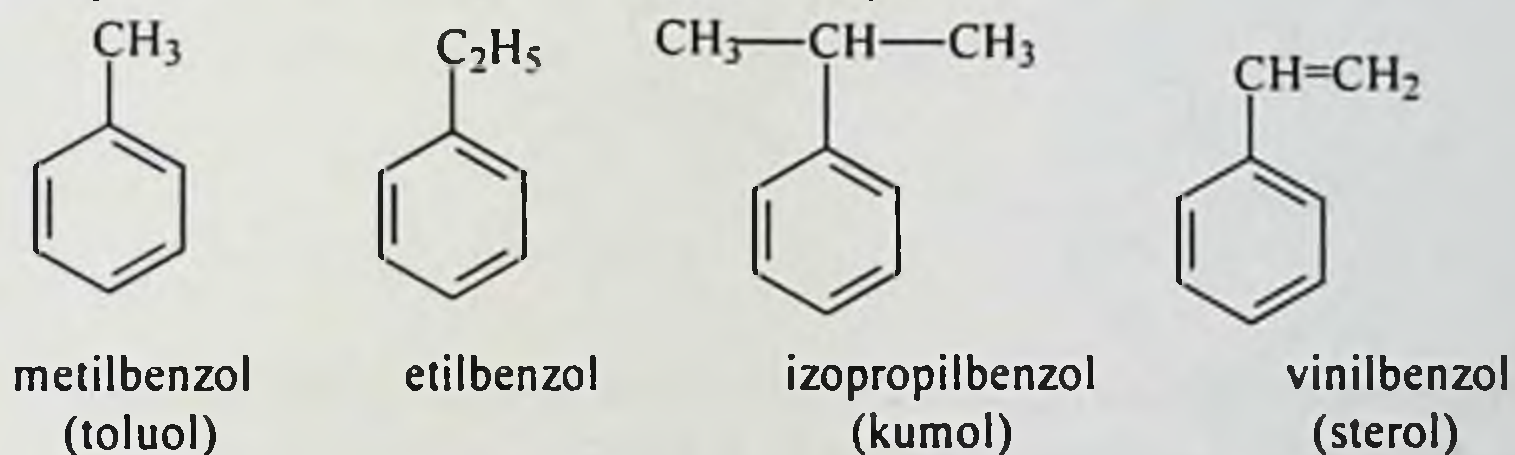
Kanserogen poliyadroli aromatik birikmalar va saraton

Saratonga olib keluvchi birikma kanserogen deb ataladi. Birinchi aniqlangan kanserogenlar aromatik uglevodorodlar bo'lib, ular tarkibida kamida 4 halqa mavjud bo'lgan. Masalan, benzo[a]piren molekulasi eng mashhur kanserogen birikmalardan biri bo'lib, uning saratonga olib kelish mehanizmi quyidagicha: tana tomonidan yutilgan ushbu modda yahshiroq eruvchi keltirilishga harakat qilinadi va bir qancha katalitik fermentlar ta'sirida diollarga o'tib ketadi. Diollar DNK molekulasidagi aminokislotalar bilan ta'sirlashadi va shu yo'l bilan mutantlikka olib keladi.

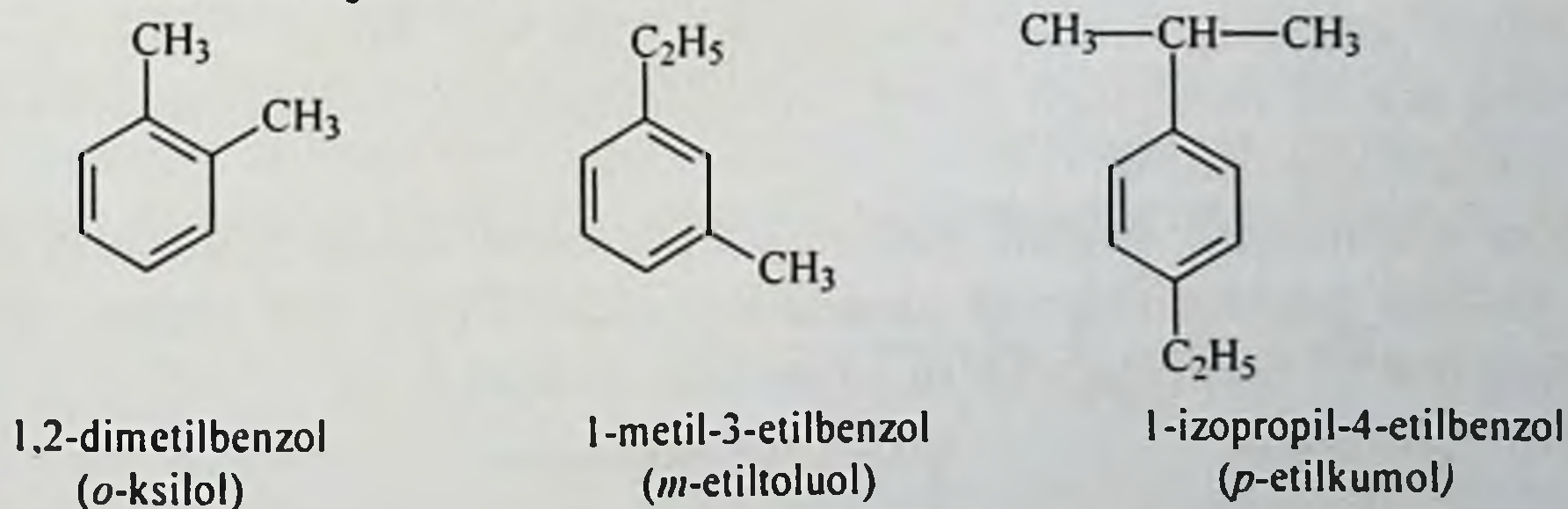


7.6.1.2. Nomenklatura, izomeriyasi

IUPAC o‘rinbosarli nomenklaturasiga ko‘ra, monoalmashingan alkilbenzollar benzolning hosilasi deb qaraladi: metilbenzol, etilbenzol va h.. Ba‘zi oddiy bir o‘rinbosarli alkilbenzollar IUPACga ko‘ra ko‘proq umumiy nomlar bilan ataladi. Masalan, toluol (metilbenzol), kumol (izopropilbenzol), stirol (vinilbenzol).



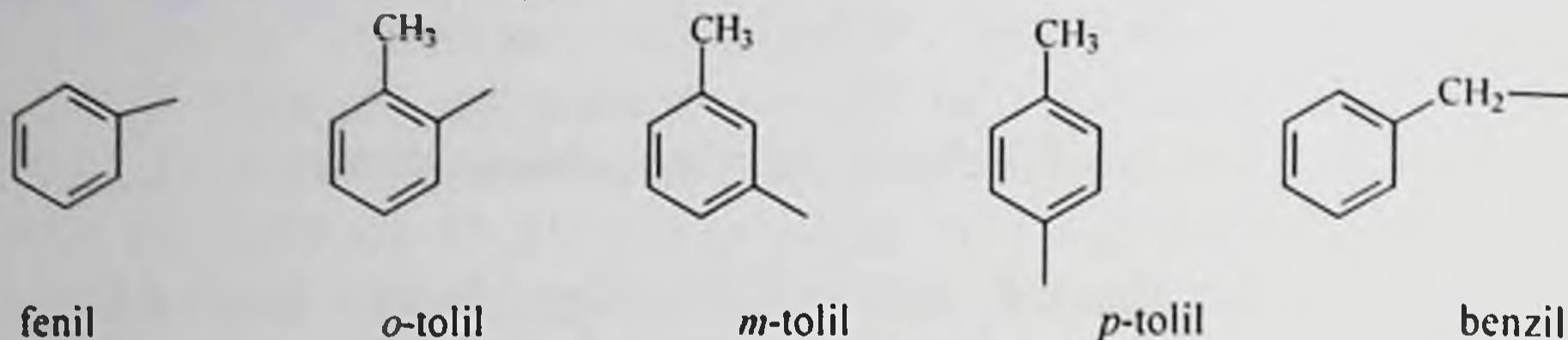
Agar benzol halqasida ikkita o‘rinbosar mavjud bo‘lsa, unda uchta o‘zaro izomerlar mavjud bo‘lishi mumkin. Halqadagi atomlarni raqamlash yoki *orto-* (1,2)-, *meta-* (1,3-) va *para-* (1,4-) suffikslarini ishlatib, o‘rinbosarlarni ajratamiz.



Agar ikki o‘rinbosardan biri benzol bilan mahsus nomli birikma hosil qilsa, masalan, toluol, fenol va anilin, unda birikmalarni nomlashda ushbu birikmalarning nomi asos qilib olinadi. Ushbu holatda mahsus o‘rin

bosarning halqadagi raqami 1 deb olinadi. Uch izomerli dimetilbenzollar uchun IUPAC sistemasi umumiy ksilol nomini qoldirgan. Agar hech qaysi o'rin bosarlardan biri mahsus nomlik bo'lmasa, unda benzol so'zidan oldin ikki o'rinbosar nomi alfavit tartibida o'qiladi. Halqadagi qaysi uglerod atomidagi o'rinbosarning alfavit bo'yicha o'rnini kichik bo'lsa, ushbu uglerod atomi C-1 deb nomlanadi.

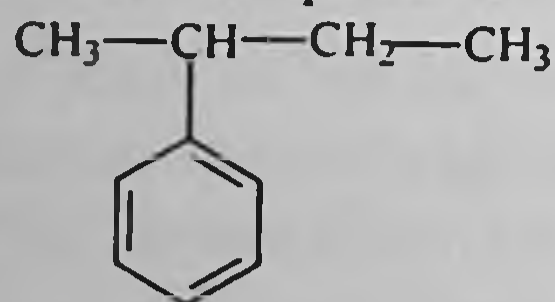
Bir valentli aromatik uglevodorod radikallari – *arillar* (Ar).



Benzolning ikki valentli radikaliga fenilen deyiladi:



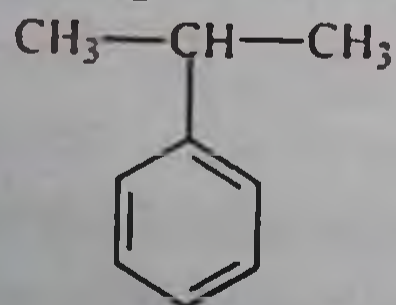
Benzolning yuqori gomologlari ko'pincha alifatik uglevodorodlarning hosilalari deb qaraladi:



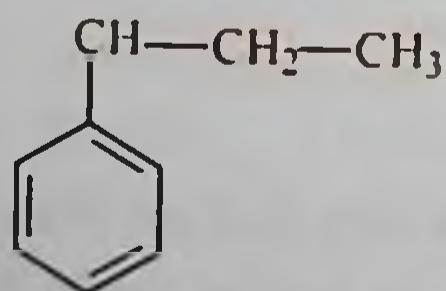
2-fenilbutan

Benzol gomologlarining izomeriyasi turli xil: *holat izomeriyasi*, *zanjirning har xil tuzilishiga ko'ra*, *benzol halqasidagi o'rinbosarlarning sonini har xilligiga ko'ra*.

Bitta o'rinbosarli benzol gomologlarida holat izomeriyasi mavjud emas, chunki hamma uglerod atomlari tengdir. Biroq ular uchun yon zanjirning har xil tuzilishiga ko'ra izomerlari mavjud.

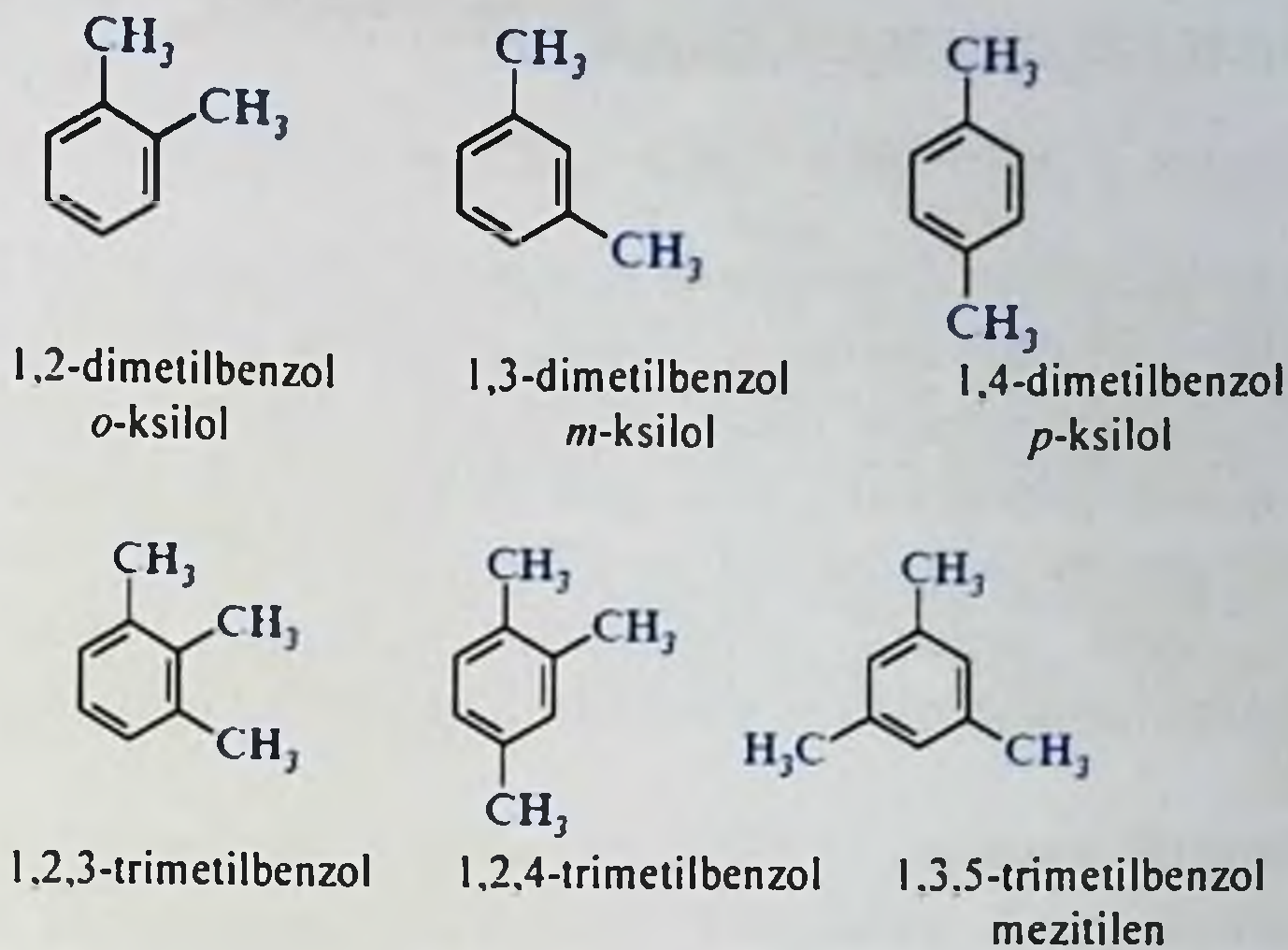


izopropilbenzol

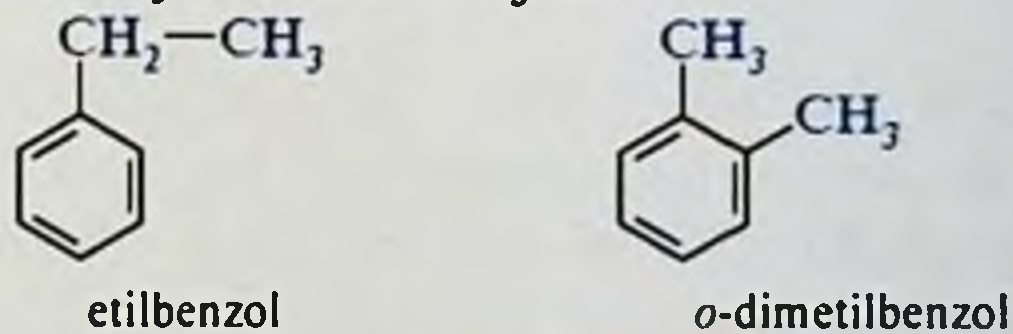


propilbenzol

Ikki va uch o'rinbosarli benzollar uchta izomer shaklda mavjud bo'lib, holat izomeriyasi turini beradi.



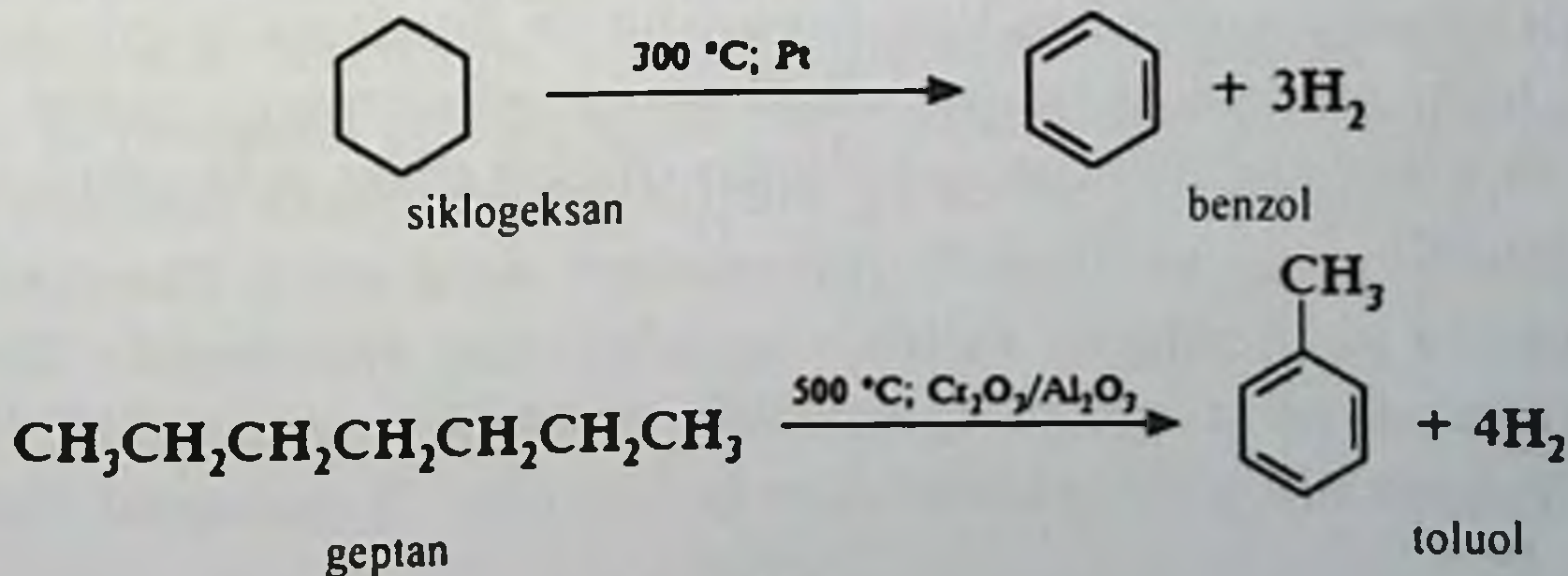
Benzol gomologlarning benzol halqasidagi o'rinbosarlarning sonini har xilligiga ko'ra izomeriyasi ham mavjud.

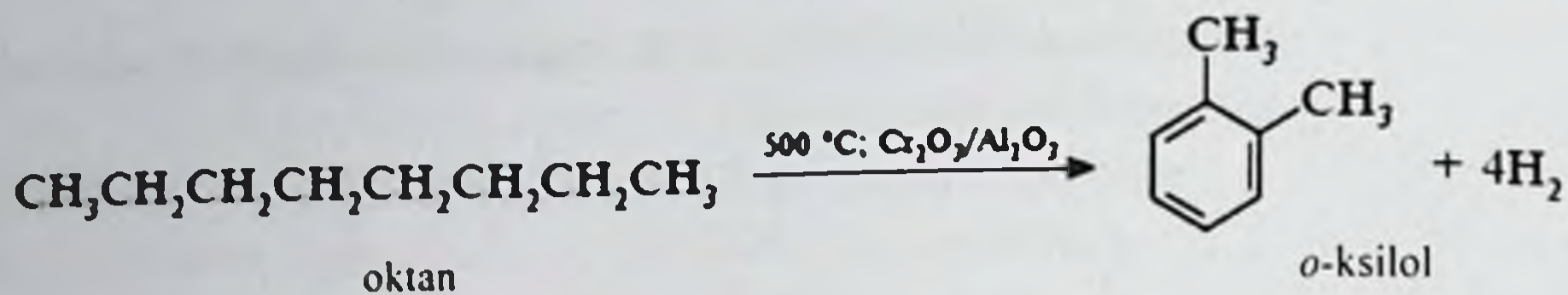


7.6.1.3. Olinish usullari

Tabiiy manbalari. Aromatik uglevodorodlarning tabiiy manbalari bu neft va toshko'mirdir.

1) *Neftdan aromatik uglevodorodlarni olish (neftni aromatlash).* Neft tarkibida aromatik uglevodorodlarning massa ulushi kam miqdorda bo'ladi. Aromatik uglevodorodlarni massa ulushini oshirish uchun neft katalizator ishtirokida yuqori bosim va temperatura ostida qizdiriladi. Bunda degidrogenlash, izomerlanish, sikllash jarayonlari sodir bo'ladi.

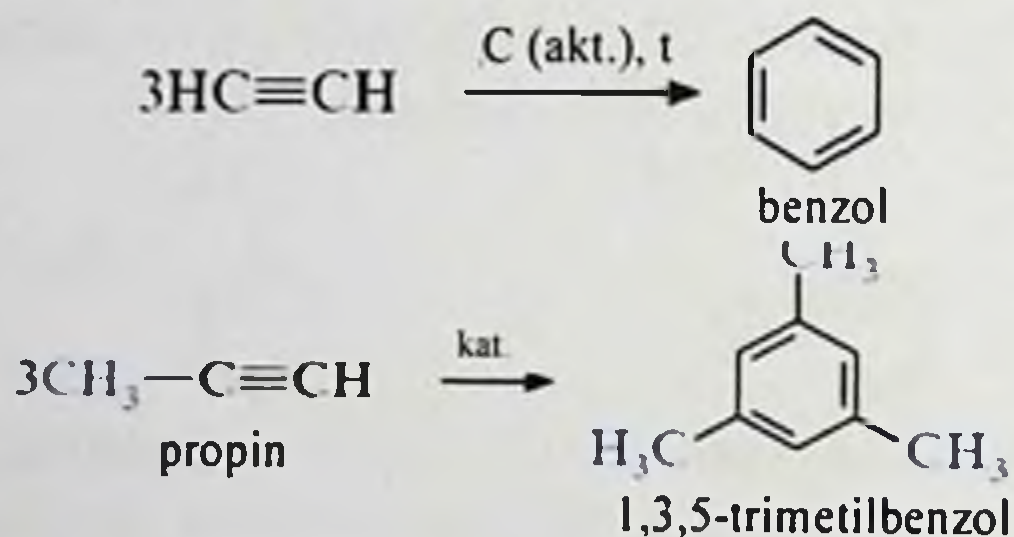




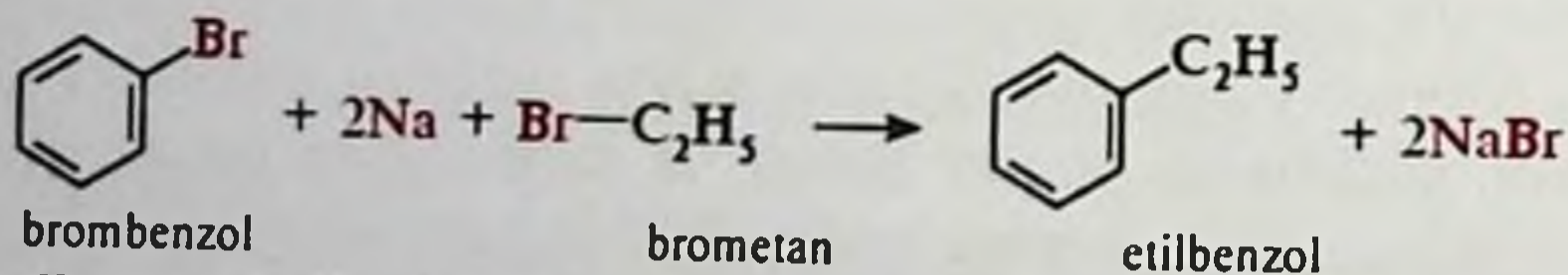
Aromatlashtirish natijasida taxminan 10% aren va 65% alkan saqlagan xom ashyo 50-65% arenni o'z ichiga olgan bir mahsulotga aylanadi.

2) *Toshko'mirdan olish.* Toshko'mir havosiz joyda 1000–1300°C gacha qizdirilganda koks, koks gazi va toshko'mir smolasi hosil bo'ladi. 1 m² koks gazida 30 g benzol va 10 g toluol mavjud. Toshko'mir smolasi 120ga yaqin organik moddalarni saqlaydi. Toshko'mir smolasini fraksiyalab xaydab mono-, poliyadroli arenlar va boshqa organik moddalar olinadi.

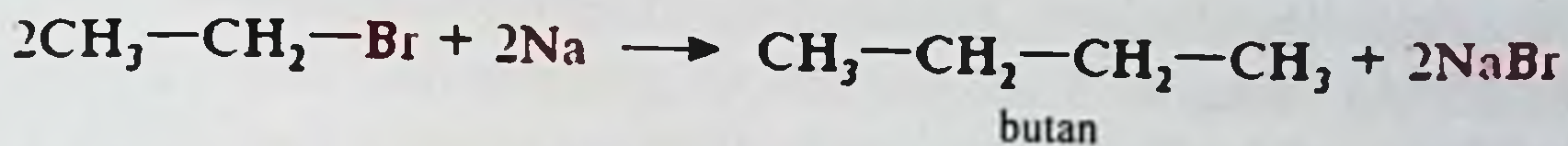
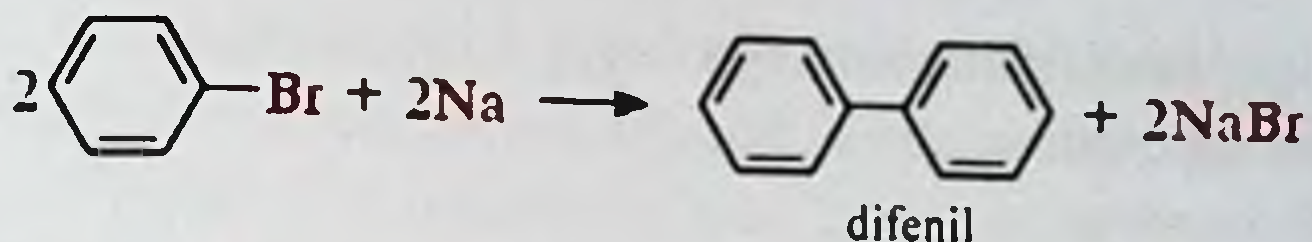
Sintetik usullar. 1) *Alkinlarni siklik trimerlanishi.* Alkinlarni ko'mir yoki nikelorganik katalizator ishtirokida qizdirilganda benzol va uning gomologlari hosil bo'ladi.



2) *Alkil va arilgalogenidlar aralashmasiga natriy metali ta'sir ettirib olish (Vyups-Fittig reaksiyasi).* Galogenalkan va galogenarenlar aralashmasiga natriy metali ta'sir ettirilsa, benzol gomologlari hosil bo'ladi.

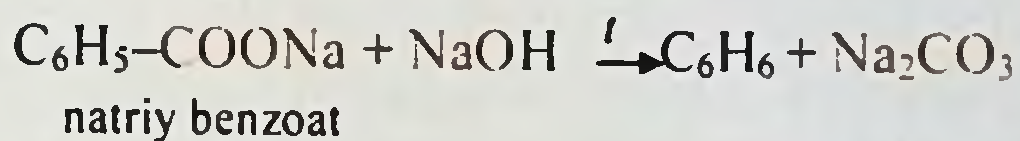


Bu alkanlarni olishdagi Vyups usuli bo'lib, bunda ikkita galogenalkan emas, balki alkilgalogenid va arilgalogenid aralashmasiga natriy metali ta'sir ettiriladi. Qo'shimcha mahsulotlar sifatida alkan, poliyadroli arenlar hosil bo'ladi.



3) *Aromatik uglevodorodlarni Fridel-Krafts usuli bo'yicha alkillash.* Fridel-Krafts usuli bo'yicha benzol gomologlarini olish bu benzolni alkillovchi reagentlar – galogenalkanlar, alkenlar va spirtlar bilan o'zaro ta'sirlashuviga asoslangan usuldir.

4) *Aromatik uglevodorodlarni aromatik kislota tuzlaridan olish.* Aromatik kislotaning quruq tuzlari natron ohagi bilan qizdirilganda aromatik uglevodorod hosil bo'ladi.



7.6.1.4. Fizikaviy xossalari

Aromatik uglevodorodlarning quyi vakillari o'ziga xos hidli suyuqlikdir. Barcha aromatik uglevodorodlar suvda deyarli erimaydi, boshqa organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Monoyadroli aromatik uglevodorodlar suvdan engil. Ularning tarkibida uglerod miqdori ko'p bo'lganligi tufayli dud bilan yonadi. Benzol juda toksik, uning bug'lari bilan muntazam nafas olish leykemiya olib keladi.

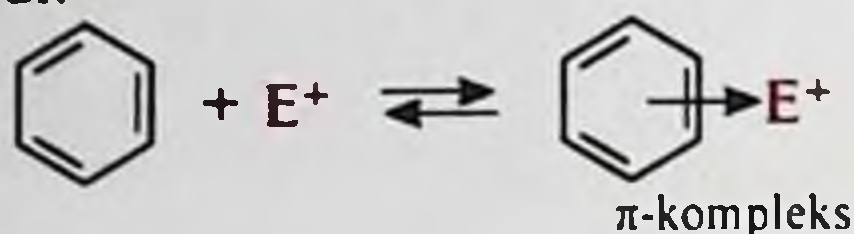
7.6.1.5. Kimyoviy xossalari

Benzol va uning gomologlarining reaksiya qobiliyati, asosan, yopiq π -elektron sistema mavjudligi bilan belgilanadi, molekulaning elektron zichlik darajasining ortishi musbat zaryadlangan zarrachalar – elektrofillarni jalb qilishi mumkin. Shuning uchun aromatik uglevodorodlar alkenlarga o'xshab, nukleofil xarakterga ega. Biroq, arenlar to'yinmagan birikmalardan farqli elektrofil birikish reaksiyalariga emas, elektrofil almashinish reaksiyalariga ko'proq moyil bo'ladi.

Elektrofil o'rin olish reaksiyalari. Benzol va uning gomologlari elektrofil almashinish reaksiyalariga nisbatan osonlik bilan kirishadilar. Benzol halqasining π -elektron sistemasiga salbiy ta'sir ko'rsatadigan elektrofil zarrachasi E^+ yoki neytral molekulaning bir qismi kamaytirilgan

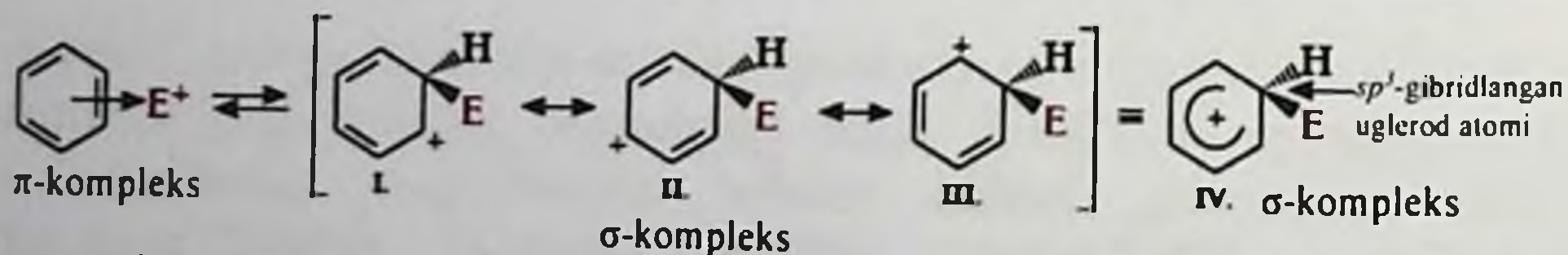
elektron zichligi bo'lgan markazga ega bo'lgan qismini ifodalaydi. Reaksiyada ishtirok etish uchun elektrofil zarrachalar turli xil usullar bilan – benzol π -elektron sistemasining, katalizatorning, erituvchining va boshqa ta'sirlar ostida shakllantirilishi mumkin. Elektrofil reagentlar va aromatik sistemalarning keng turlicha bo'lishiga qaramasdan, aromatik qatorida elektrofil almashinish reaksiyalarining ketma-ketligi umumiy mexanizm doirasida ko'rib chiqiladi.

Benzol halqasining π -elektron sistemasi elektrofil zarrachalar hujumiga uchraganda, elektrostatik ta'sir o'tkazish natijasida beqaror π -kompleks hosil bo'ladi:

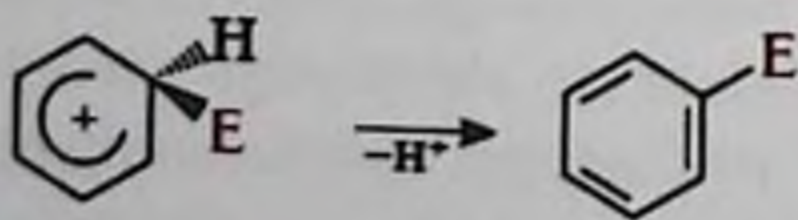


π -kompleks – bu benzol halqasi elektron donor bo'lgan, elektrofil – qabul qiluvchi (akseptor) bo'lgan muvofiqlashtiruvchi koordinatsion birikma. π -Kompleksning shakllanishi tez va qaytariladigan reaksiya bosqichidir, bu bosqichida benzol halqasining aromatikligi buzilmaydi. Keyinchalik bir miqdor energiyani iste'mol qilib, π -kompleks σ -kompleksga aylanadi (karbkation). π -Kompleksidan farqli σ -kompleksida elektrofil zarrachasi elektron-elektronga bog'liq holda benzol halqasining uglerod atomlaridan biri bilan kovalent bog'lanishni hosil qiladi. Bu uglerod atomlaridan biri sp^2 -holatidan sp^3 -gibridizatsiya holatigacha o'tishi uchun benzol halqasining aromatik sistemasi buziladi. Benzol halqasining qolgan to'rtta π -elektronlari beshta uglerod atomlari orasida delokallanadi.

σ -Kompleks tuzilishi I, II, III tuzilmalaridagi rezonansli gibril sifatida ifodalanishi mumkin, lekin ko'pincha u IV strukturasi bilan ifodalanadi:

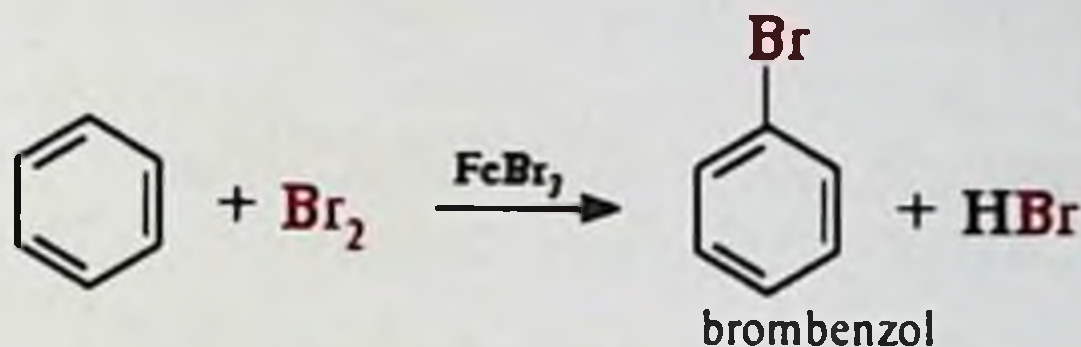


σ -kompleks beshta uglerod atomlari orasidagi zaryadning tarqalishi natijasida nisbiy barqarorligiga qaramasdan, aromatik elektron sekstetiga qaraganda ancha beqaror. Keyinchalik σ -kompleks elektrofilga bog'langan uglerod atomidan protonni ajratadi va shu bilan benzol halqasining aromatikligini tiklaydi:



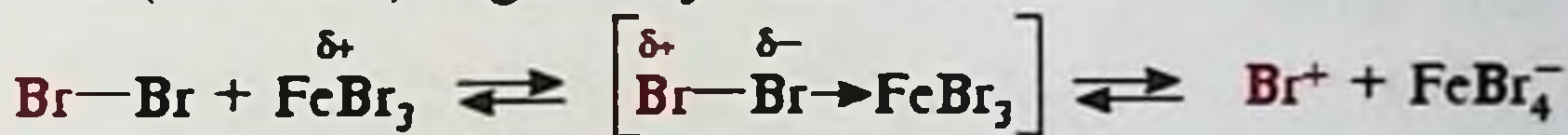
Benzol yadrosidagi elektrofil almashtirishning eng muhim reaksiyalari – *galogenlash*, *nitrolanish*, *sulfolanish*, *alkillash* va *atsillash* reaksiyalari.

1) *Galogenlash*. Siklogeksen brom bilan ta'sirlashsada, benzol brom bilan reaksiyaga kirishmaydi. Ammo, Lyuis kislotalari (AlCl_3 , FeBr_3 , ZnCl_2 va boshq.) katalizator ishtirokida xlor ta'sirlashib, xlorbenzol va HCl ni hosil qiladi. Benzol halqasida vodorod atomini galogen atomi bilan almashtirish Lyuis kislotalari (katalizator) ishtirokida erkin xlor yoki brom ta'sirida amalga oshiriladi:

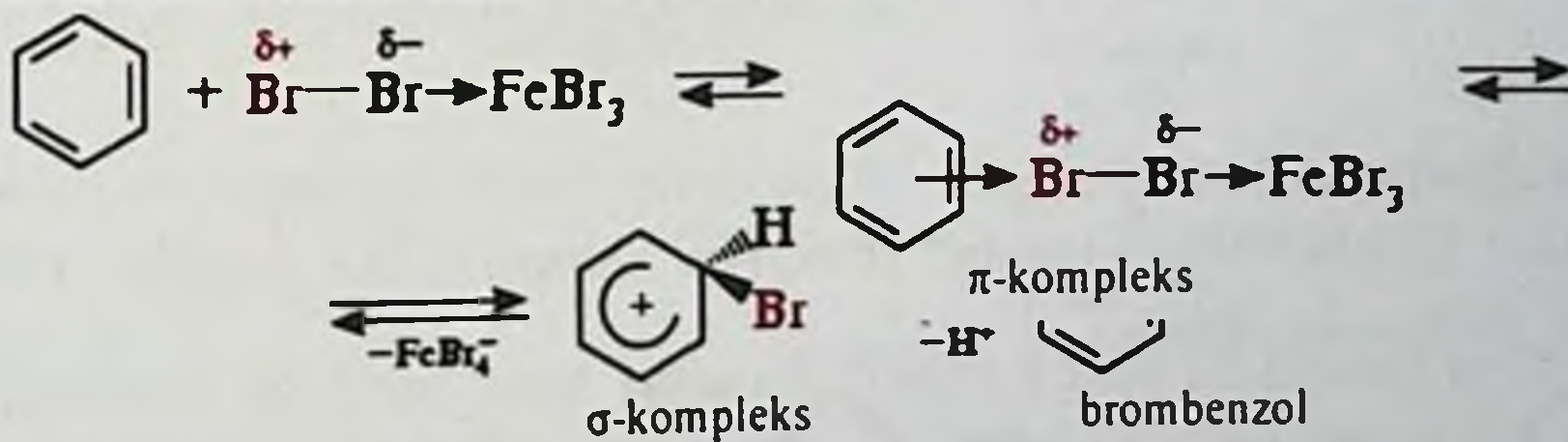


Metall atomida elektron zichligi kamligi mavjud bo'lgan katalizatorning ta'sirida galogen molekulasini qutblanadi. Ushbu holatda hujum qiluvchi elektrofil zarrachasi yoki Lyuis kislota bilan galogen molekulasining kompleksi, yoki kompleksning ionlash jarayonida hosil bo'lgan kationning kompleksidir.

Mexanizm. 1 bosqich – elektrofil zarrachaning hosil bo'lishi. Brom (Lyuis asosi) va temir (III) bromid (Lyuis kislota) orasidagi ta'sirlashuv brom ionini (elektrofil) tutgan ion juftlikni beradi.



2 bosqich – yangi kovalent bog' hosil qilish uchun nukleofil va elektrofilning ta'sirlashuvi. $\text{Br}_2\text{-FeBr}_3$ ion juftligi π -sistema bilan ta'sirlashib, kompleks hosil qiladi. Keyinchalik proton FeBr_4 ga o'tib ketadi va HBr hamda brombenzol hosil bo'ladi.

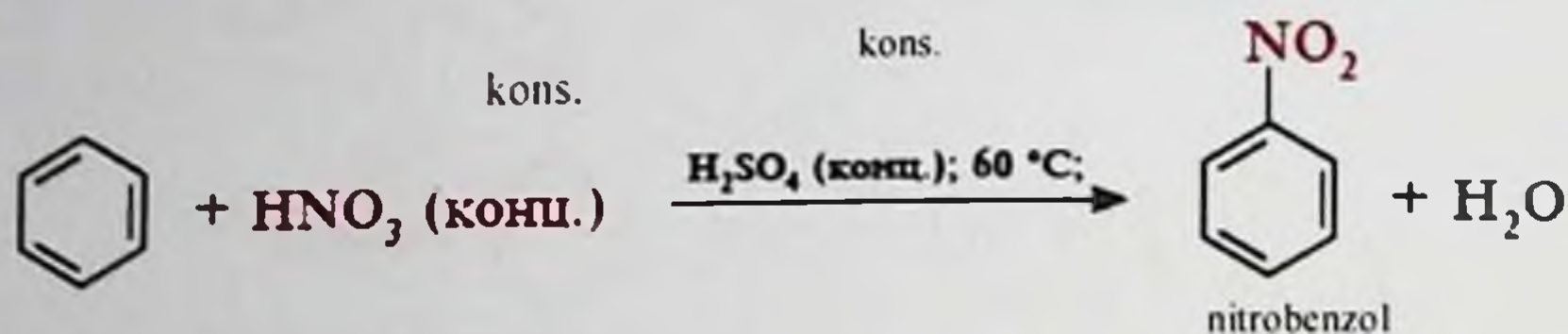


Xlorlanish reaksiyasining mexanizmi bromlanish reaksiyasiniki bilan bir xil.

2) *Nitrolanish.* Nitrolanish reaksiyasida ko'pincha nitroreagent sifatida konsentrlangan nitrat kislota yoki konsentrlangan nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi (nitrolovchi aralashma) ishlatiladi. Nitrat kislota bilan arenlar asta-sekin reaksiyaga kirishadi, shuning uchun nitrolovchi aralashma bilan nitrolanish keng tarqalgan usul hisoblanadi.

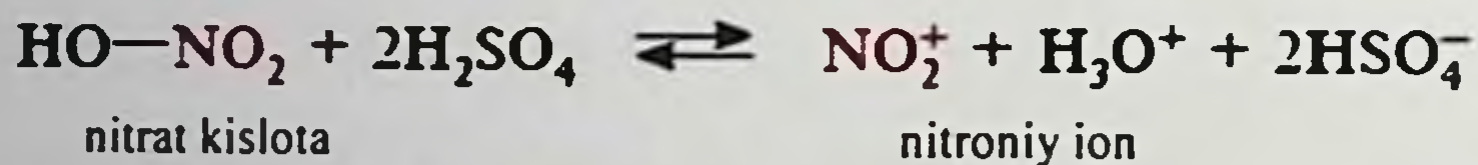


Sharl FRIDEL
(1832-1899)

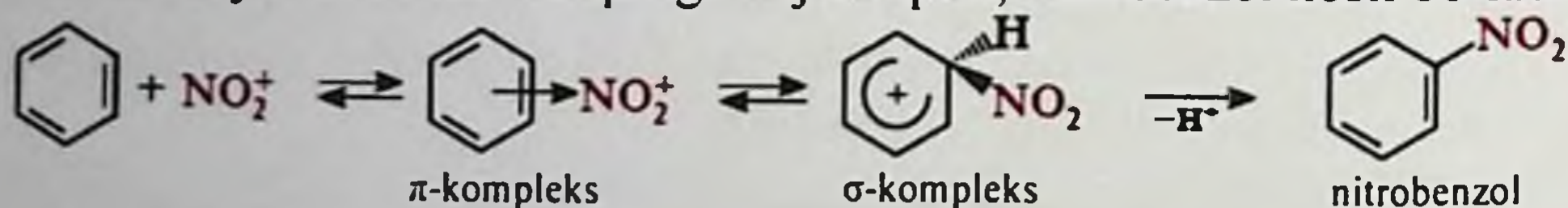


Benzolning nitrolanish bosqichlari ketma-ketligi galogenlash bilan o'xshash. Nitrolanishda, nitrat kislota va sulfat kislotalardan hosil bo'luvchi nitroniy ion NO_2^+ elektrofildir. Nitro guruh qaerdan kelib chiqqanini oddiylashtirish uchun keyingi reaksiyalarda nitrat kislota HONO_2 ko'rinishida yozilgan.

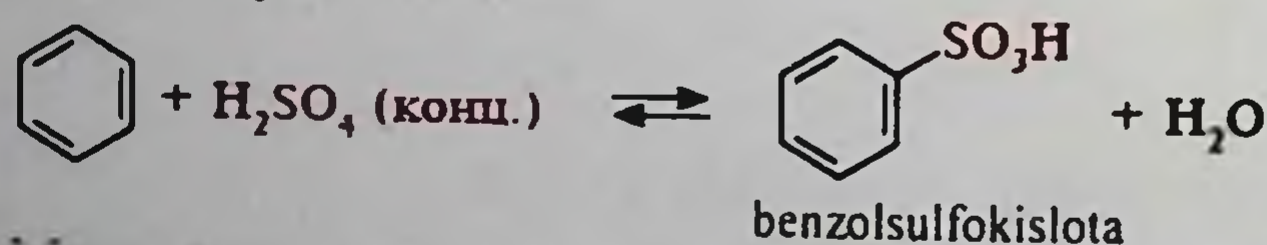
Mexanizm. Sulfat kislota protoni nitrat kislota $-\text{OH}$ guruhiga o'tib ketadi va shu yo'l bilan nitrat kislota konyugirlangan shaklini hosil qiladi. Ushbu konyugirlangan iondan suvning chiqib ketishi nitroniy ionini NO_2^+ beradi.



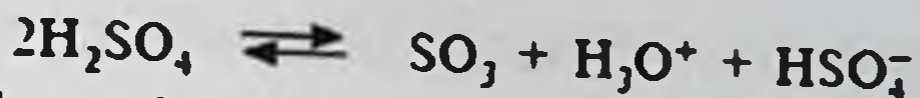
Nitroniy ion benzol halqasiga hujum qilib, nitrobenzol hosil bo'ladi:



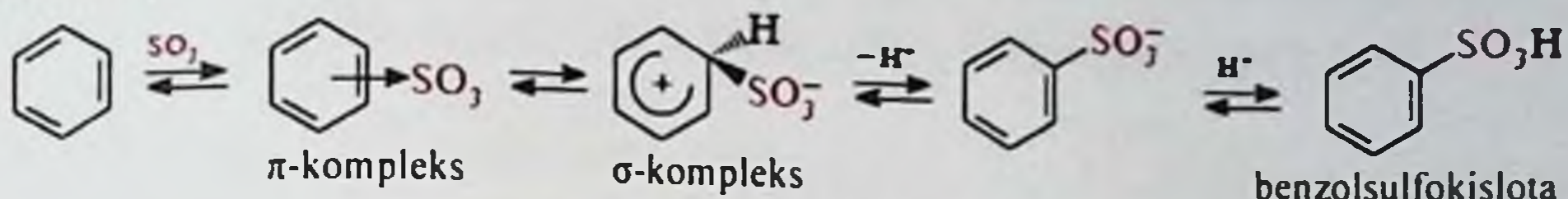
3) *Sulfolash.* Benzolni sulfolashda issiq, konsentrlangan sulfat kislota ishlatiladi. Ushbu sharoitlarda, reaksiya sharoitlariga bog'liq ravishda elektrophil SO_3 yoki HSO_3^+ .



Mexanizm. Bir sulfat molekulasidagi proton boshqa sulfat molekulasidagi $-\text{OH}$ guruhga birikadi va konyugirlangan kislota hosil qilib, sulfat kislotalardan sulfoniy ion HSO_3^+ hosil bo'ladi:



Sulfoniy ioni benzol halqasiga hujum qilib, benzolsulfokislota hosil bo'ladi:

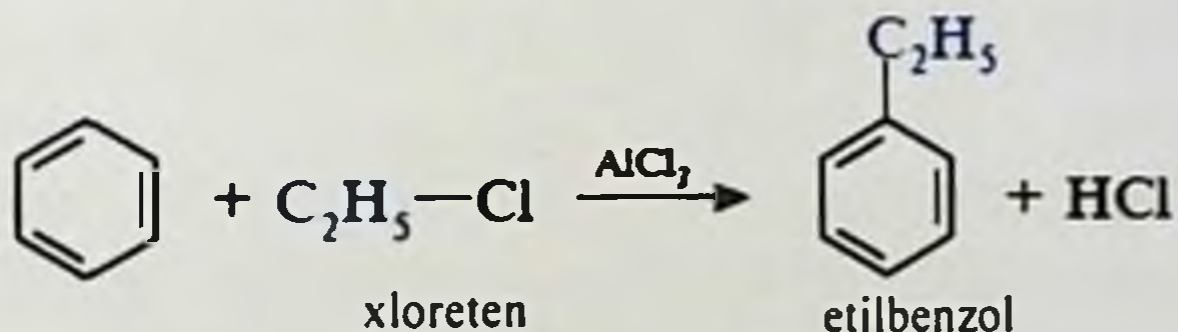


4) *Fridel-Krafts bo'yicha alkillash*. 1877-yilda fransuz kimyogari Sharl Fridel tomonidan benzollarni alkillash reaksiyasi ochildi va Amerika kimyogari Djeyms Krafts tomonidan mukammallashtirildi. Benzol, galogenalkan va alyuminiy xlorid aralashtirilsa, alkilbenzol va vodorodgalogenid hosil bo'lishini kuzatishdi. Benzol va alkil guruhi o'rtasidagi yangi uglerod-uglerod bog'i Fridel-Krafts reaksiyasidan hosil bo'ladi.

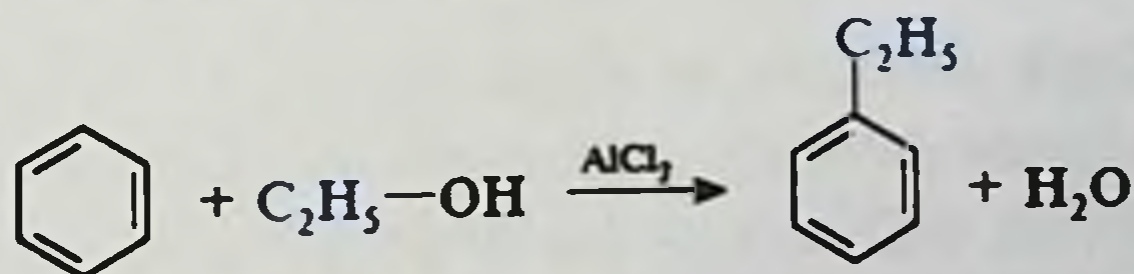
Benzol molekulasiga va uning gomologlariga alkil guruhining kiritish uchun elektrofil reagent sifatida ko'pincha galogenalkanlar ishlatiladi. Arenlarning galogenalkanlar bilan o'zaro ta'siri katalizatorlar – Lyuis kislotalari (AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , BF_3 va boshq.) ishtirokida ketadi, ulardan eng ko'p qo'llaniladigan alyuminiy xlorid AlCl_3 :



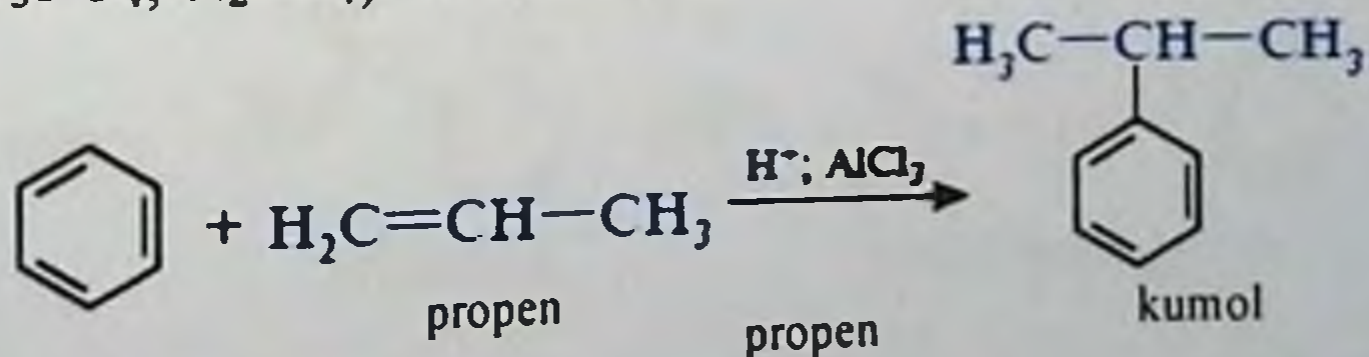
Djeyms Meyson
KRAFTS
(1839-1917)



Arenlarni alkillashda galogenalkanlardan tashqari spirt yoki alkenlarni ishlatish mumkin. Spirt bilan reaksiyalar Lyuis kislotalar yoki mineral kislotalar (H_3PO_4 , H_2SO_4) ishtirokida sodir bo'ladi:

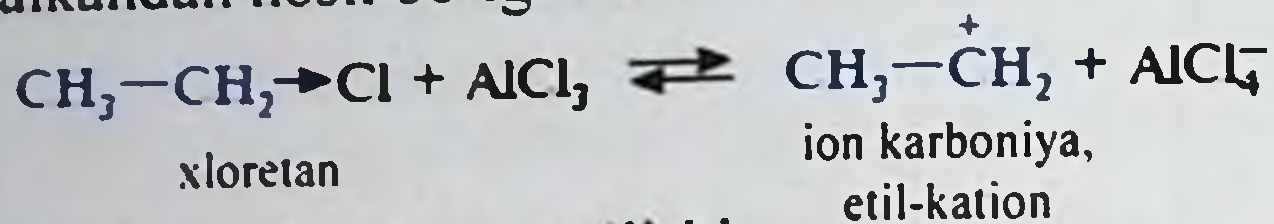


Arenlarni alkenlar bilan ham alkillanda Lyuis kislotalar yoki mineral kislotalar (H_3PO_4 , H_2SO_4) ishlatiladi:

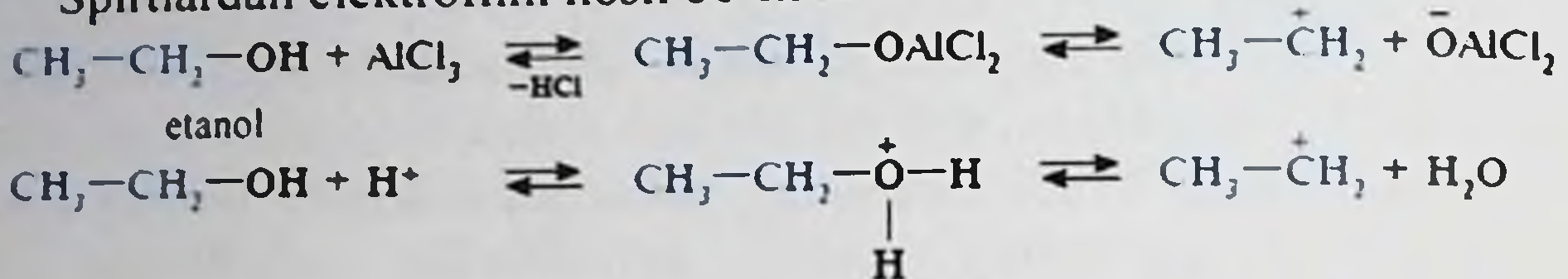


Fridel-Krafts bo'yicha alkillashda elektrofil zarracha – karbokation bo'ladi.

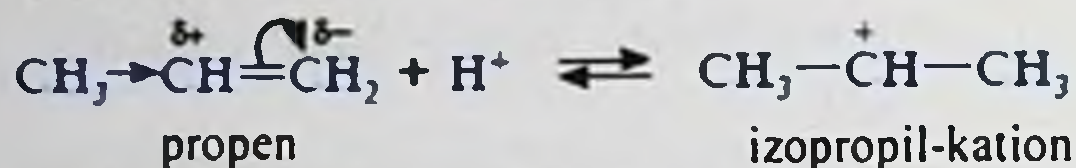
Galogenalkandan hosil bo'lgan elektrofil:



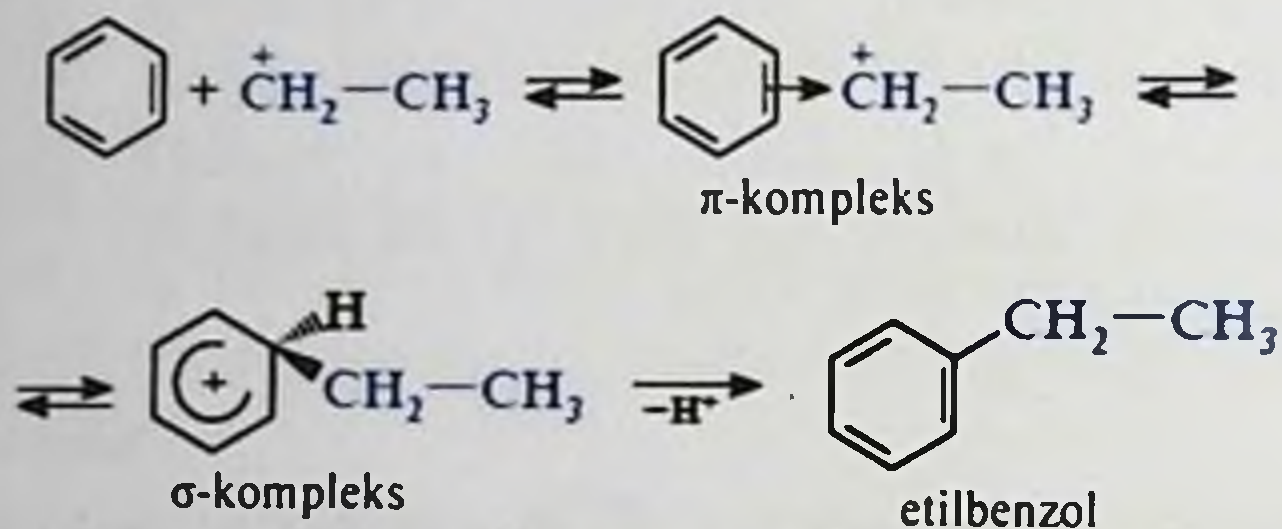
Spirtlardan elektrofilni hosil bo'lishi:



Alkenlardan elektrofilni hosil bo'lishi:

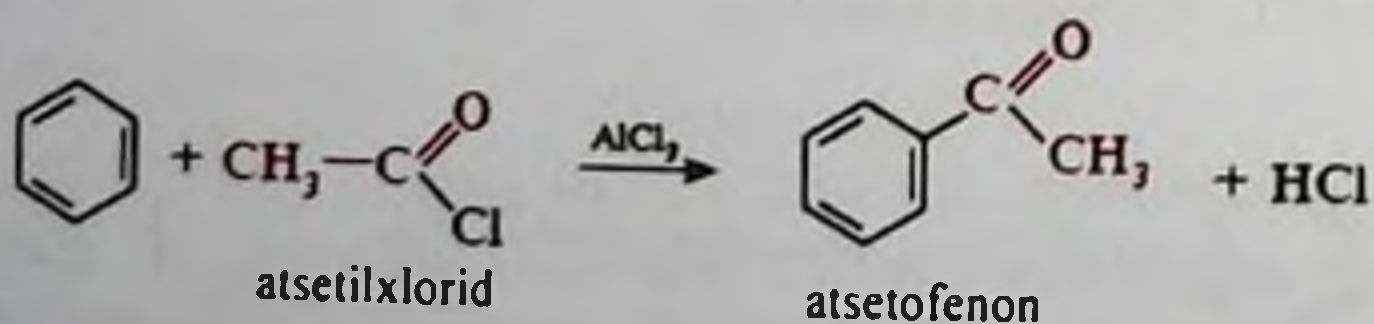


Alkillash reaksiyasi mexanizmi galogenlash, nitrolanish, sulfolanish reaksiyalari bilan o'xshash:

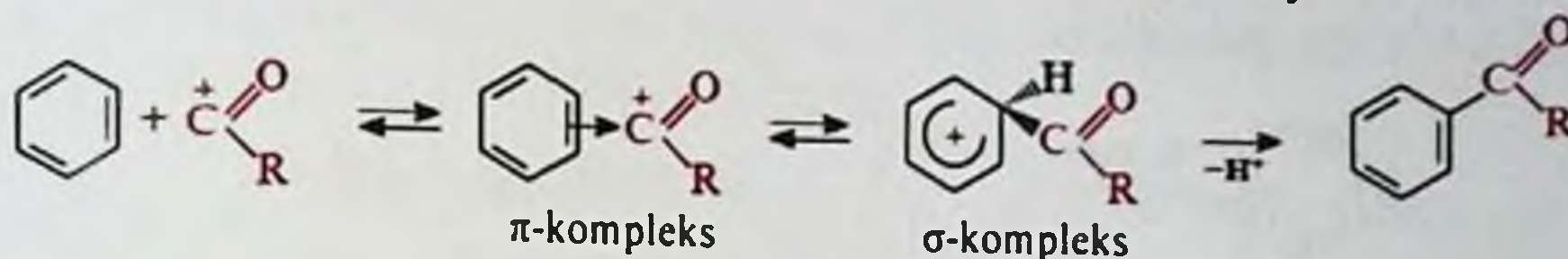
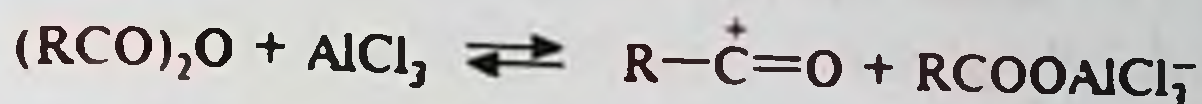


Benzol halqasiga kirgan o'rinbosar elektronodonor bo'lib, aromatik halqaning elektrofil almashinish reaksiyalarida reaksiya qobiliyatini oshiradi. Shuning uchun hosil bo'lgan alkilbenzol benzolga qaraganda elektrofil o'rin olish reaksiyalariga ko'proq moyil. Natijada alkillash reaksiyasi birinchi bosqichida tugamaydi, reaksiyada di- va polialkilarenlar hosil bo'ladi.

5) **Fridel-Krafts bo'yicha atsillash.** Benzol va uning gomologlarni Fridel-Krafts bo'yicha atsillash reaksiyasi Lyuis kislotalari ishtirokida karbon kislotalarning angidridi va galogenangidridlar yordamida amalga oshiriladi. Bu reaksiya aromatik ketonlarning olishning umumiy usuli hisoblanadi.



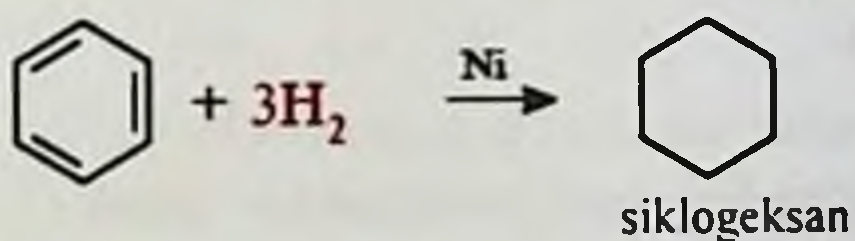
Atsillash reaksiyasida benzol halqasiga hujum qiluvchi elektrofил yoki atsil ioni $R-C^+=O$, yoki atsilgalogenid katalizator bilan o'zaro kompleks $RC^+OAlCl_4^-$ hosil qiladi:



Aromaik halqaning atsillash reaksiyasida alkillash reaksiyasidaan farqli monoatsilarenlar hosil bo'ladi. Atsil guruh elektronoakseptor bo'lib, aromatik yadroni elektrofил o'rin olish reaksiyalarida reaksiyon qobiliyatini kamaytiradi, shuning uchun benzolning diatsilhosilalari faqat qattik sharoitlarida hosil bo'ladi.

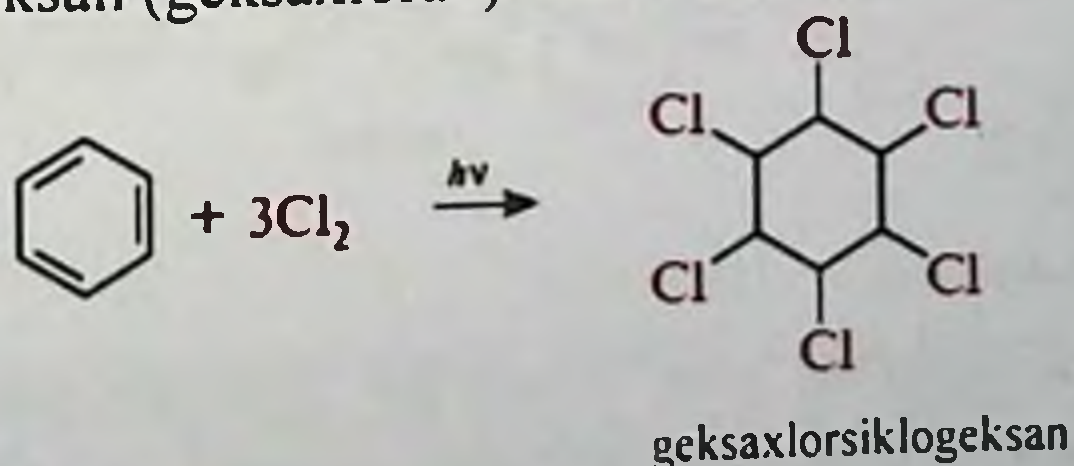
Biriktirish reaksiyalari. Yuqorida aytilganidek, aromatik uglevodorodlar uchun biriktirish reaksiyalari xarakterli emas. Biroq, qattiq sharoitlarda ular ketishi mumkin.

1) **Gidrogenlash.** Benzol va uning gomologlari yuqori haroratda va bosim, katalizatorlar (ko'pincha Reney nikel ishlatiladi) ishtirokida uchta vodorod molekulalarini biriktirib, siklogeksan va uning hosilalarini hosil qiladi.

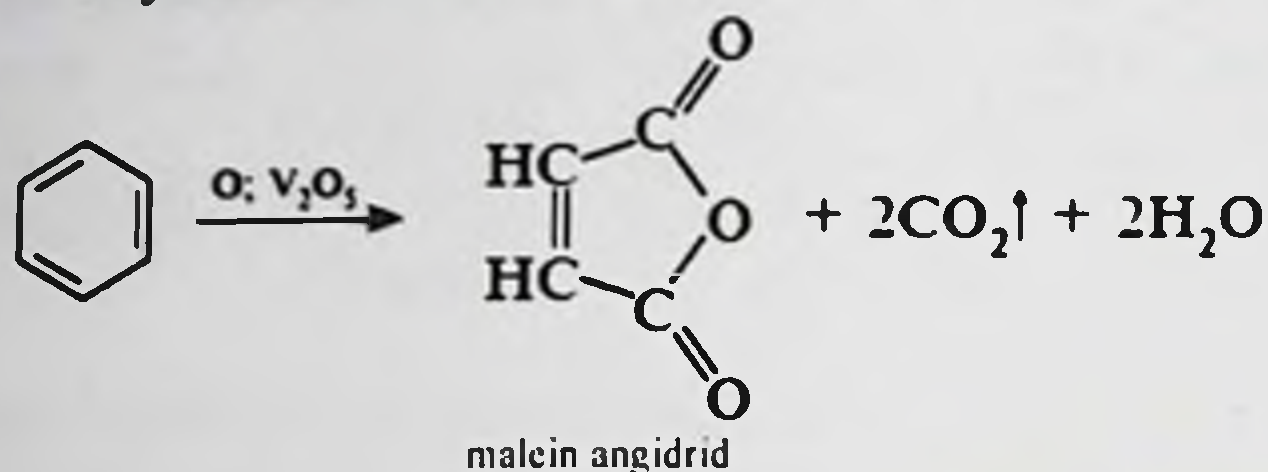


Qisman gidrogenlash mahsulotlarini (siklogeksadien, siklogeksen) hosil qilish bosqichida reaksiyasini to'xtatib bo'lmaydi, chunki ular benzolga qaraganda osonroq vodorodlanadi.

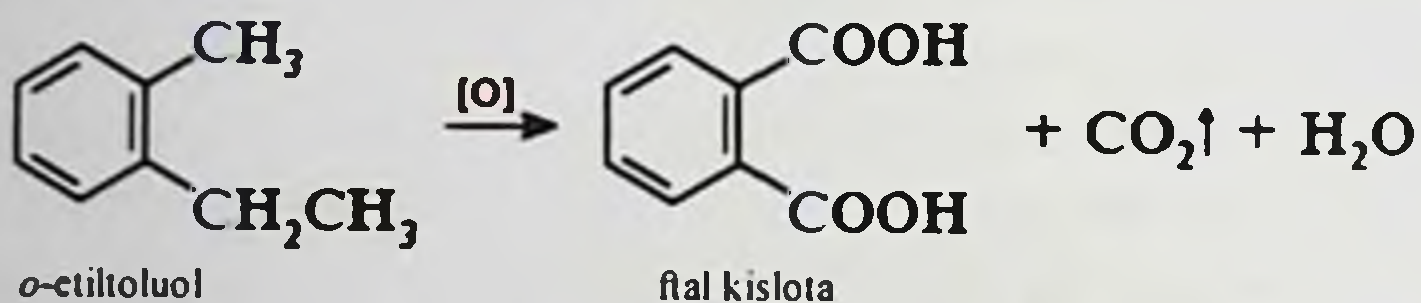
2) **Xlorlash.** Yuqori quyosh nuri ostida yoki UB nurlanish ta'sirida benzol xlorni biriktiradi. Reaksiya radikal mexanizmi bo'yicha ketadi, geksaxlorsiklogeksan (geksaxloran) hosil bo'ladi:



Oksidlanish reaksiyalari. Benzol halqasi oksidlovchi moddalarning taʼsiriga juda chidamli. Oddiy sharoitlarda kaliy permanganat, xrom (VI) oksidi, vodorod peroksid va boshqalar kabi kuchli oksidlovchi moddalar benzolni oksidlamaydi. Ammo, qattiq sharoitlarida, masalan, katalizator sifatida vanadiy (V) oksidi ishtirokida havo kislorodi taʼsirida, 400-500°C haroratda, benzol yadrosi malein angidridgacha oksidlanadi:

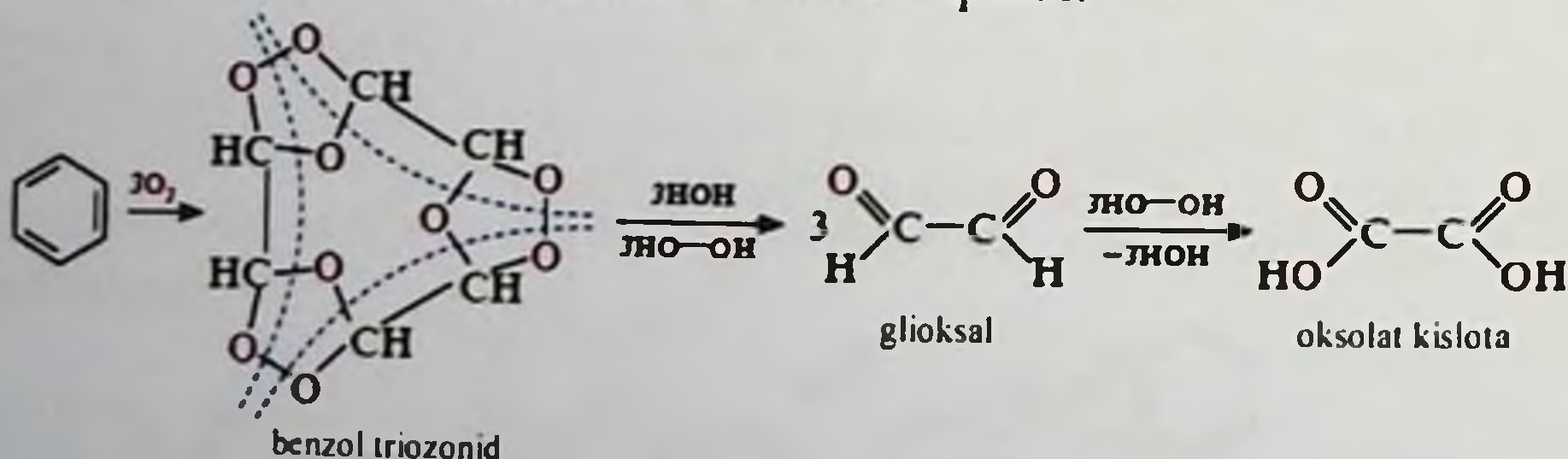


Alkilbenzollar benzolga qaraganda juda oson oksidlanadi. Qattiq oksidlovchi moddalar (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ va boshq.) taʼsirida yon zanjir oksidlanib, aromatik karbon kislotalar hosil boʻladi. Uglerod zanjirining uzunligiga qaramay, benzol halqasidagi har bir alkil radikal karboksil guruhgacha oksidlanadi.



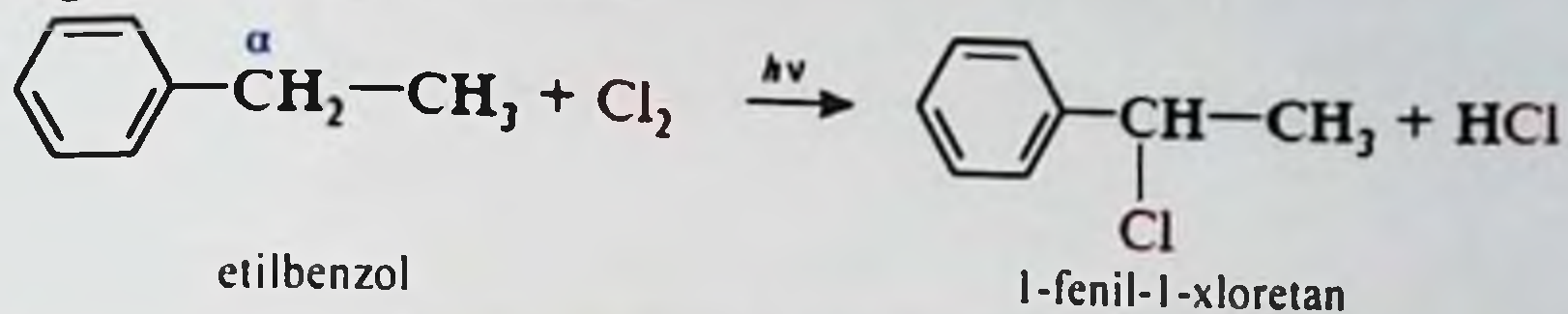
Alkilbenzollarning oksidlanishi aromatik karbon kislotalarni olishning muhim usulidan biri.

Ozonlanish. Benzol va uning gomologlari alkenlarga oʻxshab, ozon bilan reaksiyaga kiradi va portlovchi birikish mahsulotlarini – triozonidlarni hosil qiladi. Suv taʼsirida triozonidlar dikarbonil birikmalargacha parchalanib, qoʻshimcha mahsulotlari bilan oʻzaro taʼsirlashuvidan dikarbon kislotalarni hosil qiladi:

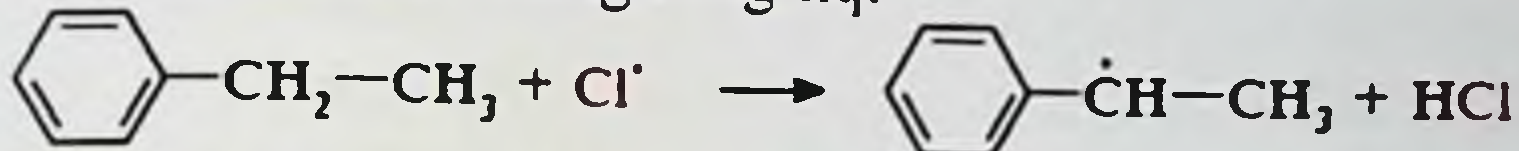


Benzol gomologlarni yon zanjiriga galogenlash. Erkin radikal almashinish sharoitida benzol gomologlari galogen (xlor yoki brom) bilan yon zanjiri hisobiga oʻzaro taʼsirlashadi. Bu holda benzol halqasiga

to'g'ridan-to'g'ri bog'langan uglerod atomidagi (α -holatt) vodorod atomi bir galogen atomiga almashadi:



Ushbu almashinish benzol turidagi erkin radikalning erkin oraliq faol moddasi sifatida hosil bo'lishiga bog'liq:



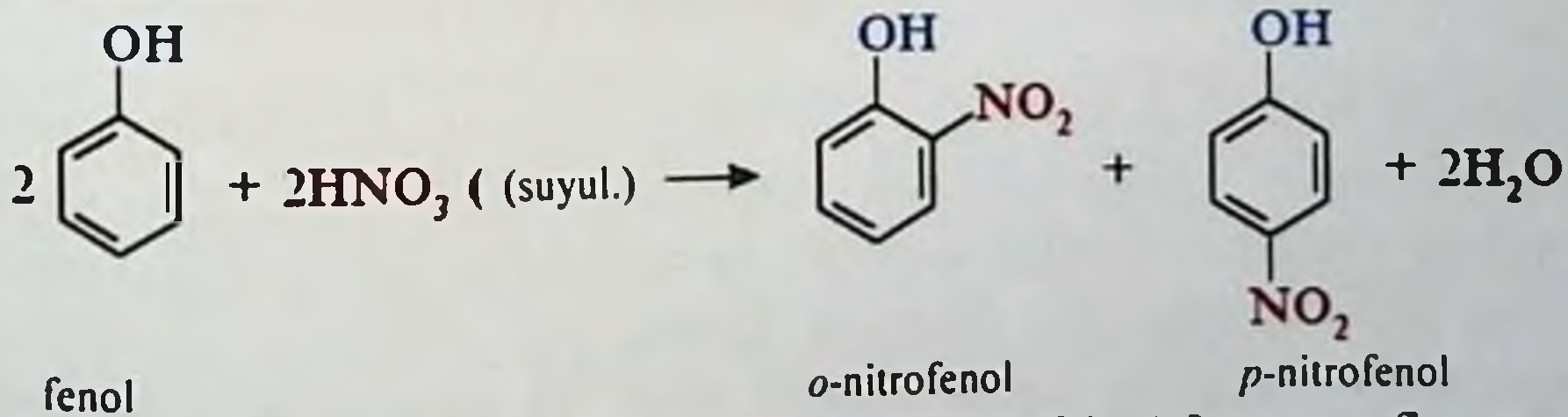
O'rinbosarlarni elektrofil o'rin olish reaksiyalariga ta'siri. Benzol molekulasida elektron zichlik bir xil taqsimlangan, shuning uchun elektrofil reagent oltita uglerod atomining har biriga teng ta'sir ko'rsatadi. Agar benzol halqasi tarkibida biron bir o'rinbosar mavjud bo'lsa, uning ta'sirida halqaning elektron zichligi qayta taqsimlanadi va yangi kirayotgan guruh ushbu o'rinbosarga nisbatan muayyan holatga kiradi.

Bitta o'rinbosarli benzollarda yo'naltirish. Elektrofil o'rin olish reaksiyalarining yo'nalishi va benzol halqasining reaksiya qobiliyati bo'yicha o'rinbosarlar ikkita guruhga bo'linadi: **birinchi tur o'rinbosarlar** (*orto-*, *para-*orientantlar) va **ikkinchi tur o'rinbosarlar** (*meta-*orientantlar).

Birinchi tur o'rinbosarlarga musbat induktiv effekt ($+I$) va musbat mezomer effekt ($+M$) larga ega bo'lgan o'rinbosarlar kiradi: $-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NHCOR}$, $-\text{OCOR}$, $-\text{SR}$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{Alk}$ va boshq.

Birinchi tur o'rinbosarlar – elektronodonorlar (galogenlardan tashqari) benzol halqasidagi elektron zichlikni oshiradi va shu bilan uni elektrofil o'rin olish reaksiyalarida faollashtiradi.

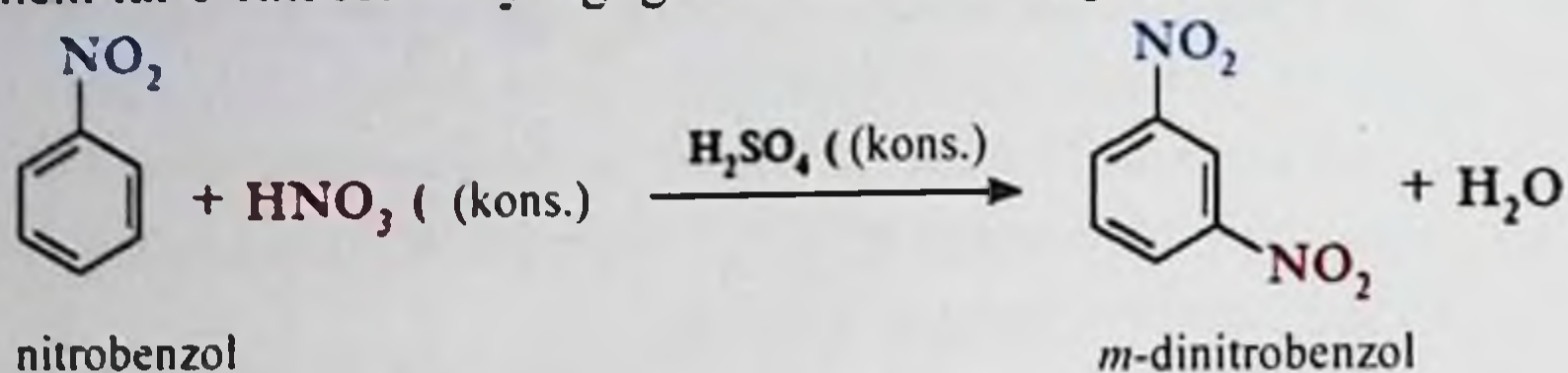
Birinchi tur o'rinbosarlar yangi guruhni *orto-* va *para-*holatlariga yo'naltiriladi:



Ikkinchi tur o'rinbosarlarga manfiy induktiv effekt ($-I$) va manfiy mezomer effekt ($-M$) larga ega bo'lgan o'rinbosarlar kiradi: $-\text{N}^+\text{R}_3$, $-\text{N}^+\text{H}_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CN}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CONH}_2\text{Cl}$, $-\text{CCl}_3$ va boshqalar.

Ikkinchi tur o`rinbosarlar – elektronoakseptorlar benzol halqasining elektron zichlikni kamaytiradi va shu bilan halqada elektrofil o`rin olish reaksiyalarining borishini susaytiradi.

Ikkinchi tur o`rinbosarlar yangi guruhni *meta*-holatga yo`naltiriladi:



Shuni ta`kidlash kerakki, yuqorida ta`rif qilingan yo`nalish absolyut emas, reaksiyaning afzal yo`nalishi bir yoki boshqa izomerning ustun shakllanishi hisoblanadi. Shunday qilib, nitrobenzol nitrolanganida 93% *meta*-, 6% *orto*- va 1% *para*-dinitrobenzol hosil bo`ladi.

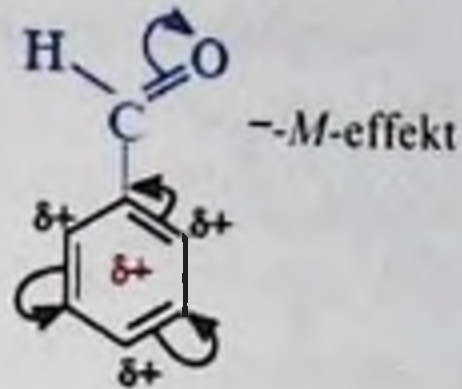
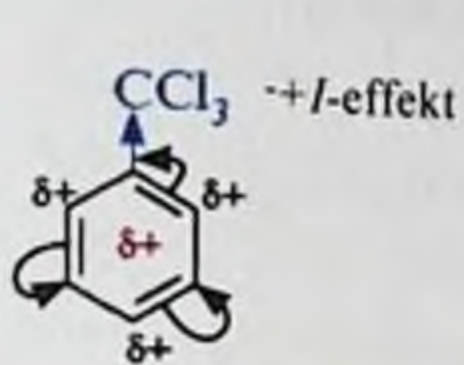
Benzol halqasi tarkibidagi o`rinbosarlarning elektrofil o`rin olish reaksiyalarining yo`nalishi va tezligilarga ta`sir mexanizmini elektron effektlarni va reaksiyalarda molekulaning statsional holatida elektron zichlikni taqsimlanishi (*statik omil*) va reaksiya davomida hosil bo`lgan σ -komplekslarning barqarorligini (*dinamik omil*) hisobga olgan holda tushuntirish mumkin.

Birinchi tur o`rinbosarlar $+I$ yoki $+M$ ta`siridan kelib chiqqan holda elektron donorlik (galogenlardan tashqari) xususiyatlarini namoyon etadi. Ular benzol halqasining barcha uglerod atomlarida elektronning zichligini oshiradilar, ammo uglerod atomlariga nisbatan ko`proq *orto*- va *para*-holatlarida (*statik faktorlar*):



Bu elektrofil o`rin olish reaksiyalarni benzolga nisbatan oson borishiga va elektrofil zarrachalarni *orto*- va *para*-holatlariga hujum qilishiga sabab bo`ladi.

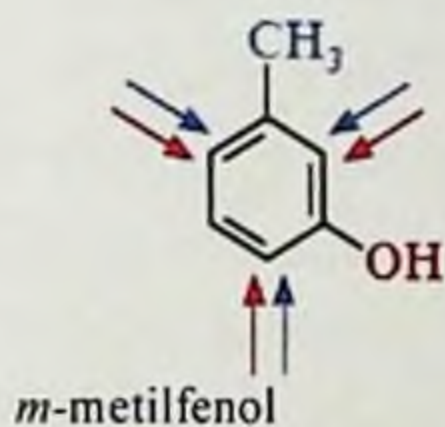
Ikkinchi turdagi o`rinbosarlar, aksincha, $-I$ yoki $-M$ effektlari tufayli elektronoakseptor xususiyatlarini namoyon qiladi, bu esa benzol halqasidagi elektron zichligi umumiy kamayishiga olib keladi, ayniqsa, *orto*- va *para*-holatlarida. Shuning uchun ular elektrofil o`rin olish reaksiyalarida elektrofil zarrachalarini *orto*- va *para*-holatlariga emas, *meta*-holatiga yo`naltiradi.



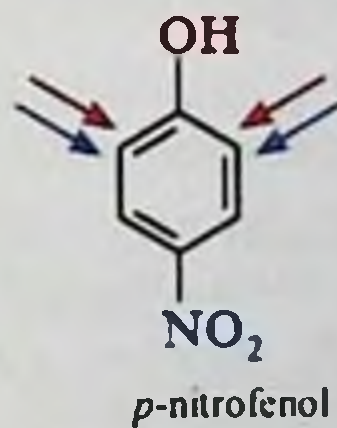
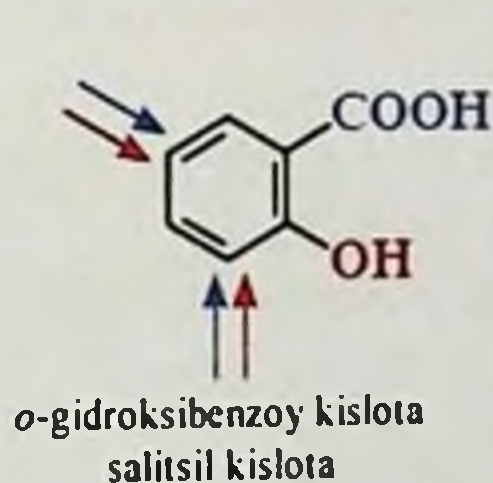
Ikkita o‘rinbosarli benzollarda yo‘naltirishi. Agar benzol halqasida ikkita o‘rinbosar bo‘lsa, ularning yo‘naltiruvchi ta‘siri ancha murakkabroq. Halqadagi ikkita o‘rinbosarning elektron tabiatiga va ularning joylashuviga bog‘langan holda **muvofiqlashgan** va **muvofiqlashmagan** yo‘naltirish bo‘lishi mumkin.

Muvofiqlashgan yo‘naltirishda ikkita o‘rinbosar yangi guruhni benzol halqasining bir xil holatiga yo‘naltiradi. Muvofiqlashgan yo‘naltirishi dio‘rinbosarli benzollarga xarakterli bo‘lib, unda:

➤ ikkita bir xil turdagi o‘rinbosarlar bir-biriga nisbatan *meta*-holatida turadi:

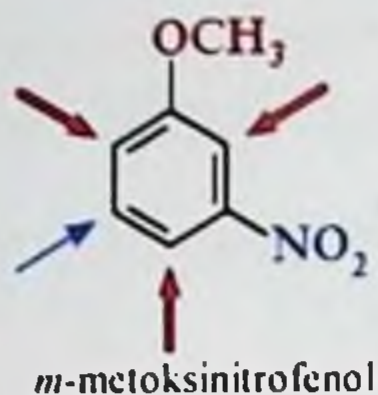
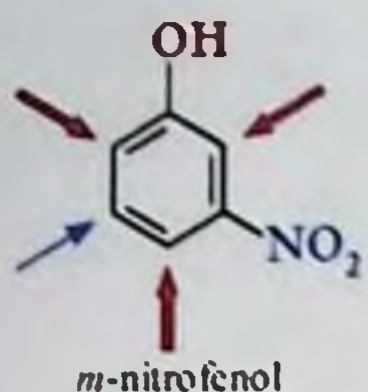


➤ ikkita xar xil turdagi o‘rinbosar bir-biriga nisbatan *orto*- yoki *para*-holatida turadi:



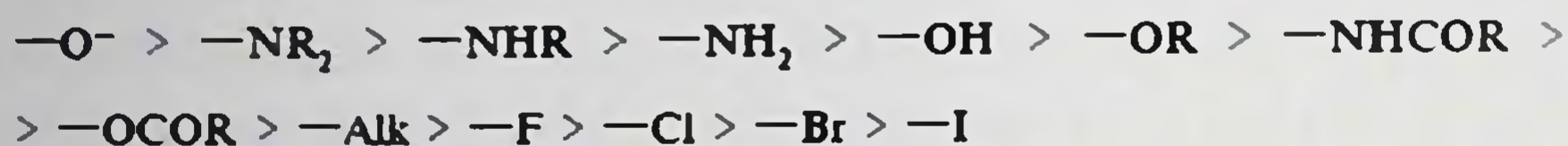
Muvofiqlashmagan yo‘naltirishda ikkita o‘rinbosar yangi guruhni benzol halqasining har xil holatiga yo‘naltiradi. Natijada, qoida tariqasida, bir nechta izomerlar hosil bo‘ladi. Muvofiqlashmagan yo‘naltirishda yo‘nalish quyidagi qoidalar bo‘yicha aniqlanishi mumkin:

1) Agar o‘rinbosarlaridan biri birinchi turning o‘rinbosari bo‘lsa, quyiladigan ustunlik yo‘nalishi u tomonidan belgilanadi:

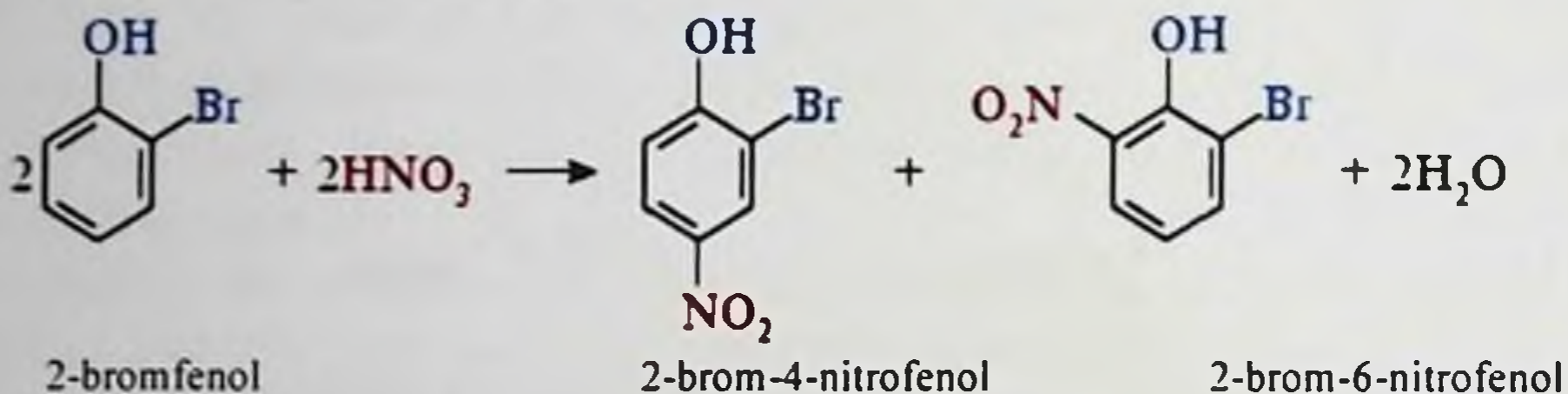


2) Agar har ikkala oʻrinbosar birinchi turdagi oʻrinbosar boʻlsa, unda reaksiyaning afzal yoʻnalishi kuchli elektronodonor bilan aniqlanadi.

Yoʻnaltiruvchi taʼsir kuchiga koʻra, birinchi turdagi oʻrinbosarlarni quyidagi qatori bilan ajratish mumkin:



Masalan, 2-bromfenolni nitrolanishida asosan 2-brom-4-nitrofenol va 2-brom-6-nitrofenol hosil boʻladi:



3) Agar har ikkala oʻrinbosar ikkinchi turdagi oʻrinbosar boʻlsa, unda almashinish reaksiyasi juda qiyin ketadi va afzal yoʻnalishi kuchli tomonga qarab aniqlanadi.

Elektrofil oʻrin olish reaksiyalarida yoʻnalish effektiga qarab, ikkinchi turdagi oʻrinbosarlar quyidagi tartibda joylashadi:



Masalan, *o*-nitrobenzoy kislotada oʻrin olish reaksiyasi asosan karboksil guruhiga nisbatan meta-holatga ketadi:



7.6.1.6. Ayrim namoyondalari

Benzol. Suvda erimaydigan, xushbo'y hidli ($T_{\text{qaynash}}=80,1^{\circ}\text{C}$) bo'lgan rangsiz suyuqlik, kuchli tutunli olov bilan yonadi. Benzol juda zaharli modda. Kimyoviy sanoatda stirol, fenol, siklogeksan, anilin, bo'yoqlar, dorilar ishlab chiqarish uchun xomashyo sifatida keng qo'llaniladi.

Toluol (metilbenzol). Xarakterli hidga ega rangsiz suyuqlik ($T_{\text{qaynash}}=110,6^{\circ}\text{C}$). Toluol deyarli suvda erimaydi, etil spirt va dietil efir bilan aralashtiriladi. Laklar, tipografik bo'yoqlar, benzoy kislotasi, portlovchi moddalar, dorilar va boshq. ishlab chiqarishda ishlatiladi. Toluol gazolinlarning oktanli sonini ko'paytirish uchun motor yonilg'iga (toplivo) qo'shimcha sifatida ishlatiladi. Zaif giyohvandlik ta'siri bor.

Ksilollar (*o*-, *m*- va *p*-dimetilbenzollar). Benzin hidiga o'xshash hidli rangsiz suyuqliklar. Etil, dietil efir, atseton, xloroform, benzol bilan aralashadi. Texnik ksilol deb ataladigan izomer ksilollarning aralashmasi ($T_{\text{qaynash}}=138-144^{\circ}\text{C}$) sanoatda erituvchi va motorli yoqilg'iga (toplivo) yuqori oktanli qo'shimcha modda sifatida ishlatiladi.

Stirol (vinilbenzol). Xushbo'y hidli, rangsiz suyuqlik ($T_{\text{qaynash}}=145,2^{\circ}\text{C}$). Polistirol, sintetik kauchuk ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Kumol (izopropilbenzol). Rangsiz suyuqlik ($T_{\text{qaynash}}=152,4^{\circ}\text{C}$). Suvda erimaydigan, etanol, dietil efir, benzol bilan aralashadi. Fenol va atseton ishlab chiqarilishda ishlatiladi.

***p*-Simol** (1-izopropil-4-metilbenzol). Yoqimli hidli, rangsiz suyuqlik ($T_{\text{qaynash}}=177,4^{\circ}\text{C}$). Suvda erimaydi, etanol, xloroform, dietil efirda eriydi. Ko'pgina o'simliklar yog'larining tarkibiga kiradi.

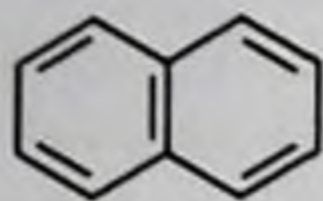
7.6.2. Ko'p yadroli aromatik uglevodorodlar

Molekulasida o'zaro bog'langan ikki va undan ortiq benzol halqasi tutgan aromatik uglevodorodlar ko'p yadroli aromatik uglevodorodlar deb ataladi.

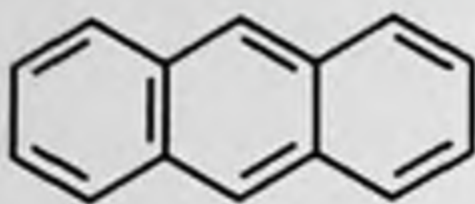
Benzol halqalarining o'zaro bog'lanish turiga ko'ra, ko'p yadroli arenlar ikkita guruhga bo'linadi:

1) *Tutash aromatik uglevodorodlar* – benzol halqalari bir-biri bilan shunday bog'langanki, ularda ba'zi uglerod atomlari umumiy hisoblanadi. Bunday moddalar *kondensirlangan arenlar* deb ataladi.

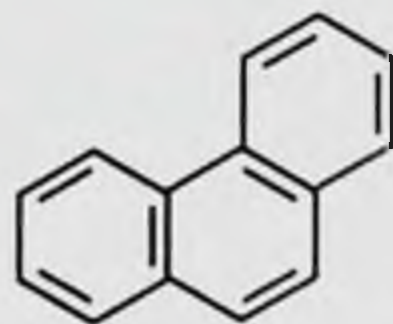
Tutash benzol halqali arenlarning eng muhim vakillari – naftalin, antratsen, fenantren.



naftalin



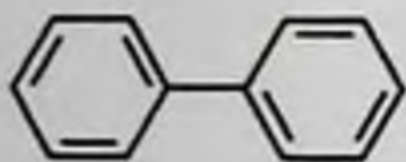
antratsen



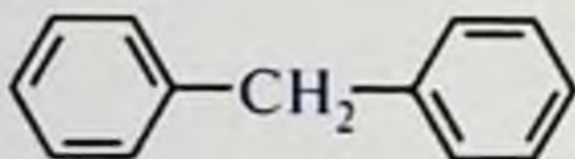
fenantren

2) *Tutashmas (ajratilgan) benzol halqali arenlar* – tarkibida ikkita yoki undan ortiq benzol halqasi saqlagan, lekin bu benzol halqalari o'zaro σ -bog' yoki alifatik uglerod zanjiri orqali bog'langan uglevodorodlarga ko'p yadroli aromatik uglevodorodlar deyiladi.

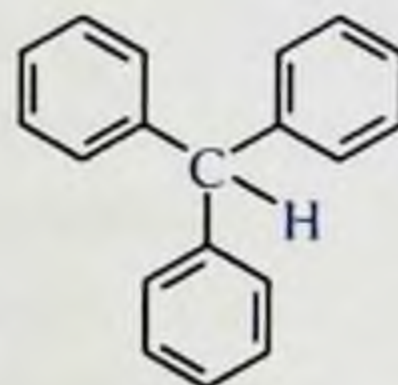
Bularga difenil, difenilmetan, trifenilmetanlar misol bo'ladi.



difenil



difenilmetan

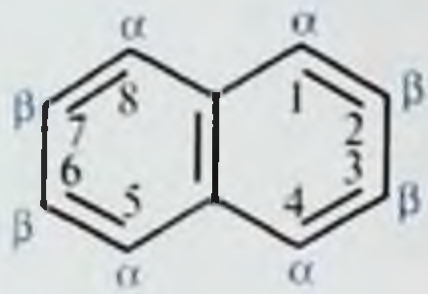


trifenilmetan

7.6.2.1. Tutash benzol halqali aromatik uglevodorodlar

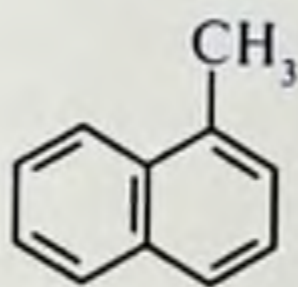
7.6.2.1.1. NAFTALIN

Nomenklatura, izomeriyasi. Naftalin kondensirlangan ikkita benzol halqasidan iborat bo'lib, uning molekulasida har ikkala benzol halqasiga tegishli bo'lgan ikkita umumiy uglerod atomlari mavjud. Naftalin 1819-yilda birinchi marta toshko'mir smolasidan ajratib olingan va uning elementar tarkibini 1838-yilda rus kimyogari A.A.Voskresenskiy aniqlagan. 1898-yilda nemis kimyogari Karl Grebe uning tuzilishini isbotlagan.

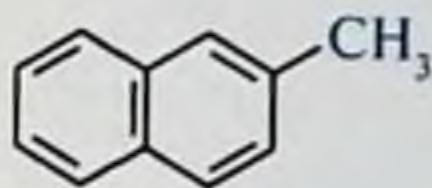


Naftalin molekulasida 10ta uglerod atomi bo'lib, shulardan ikkitasi ikkala benzol halqasiga tegishli umumiy uglerod atomlari hisoblanadi. Naftalin molekulasidagi umumiy uglerod atomi bilan bevosita bog'langan to'rta uglerod atomlari (1,4,5,8) α -bilan belgilanadi va α -holat deb yuritiladi, qolgan umumiy uglerod atomlari bilan bilvosita bog'langan (2,3,6,7) holatlardagi uglerod atomlari β -bilan belgilanadi va β -holat deb ataladi.

Naftalin molekulasidagi uglerod atomlarida elektron zichlik notekis taqsimlangan. Shuning uchun monoalmashingan naftalinning ikkita izomeri bo'ladi.



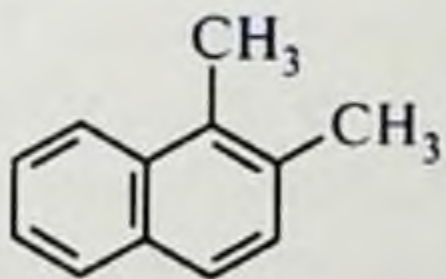
α -metilnaftalin
1-metilnaftalin



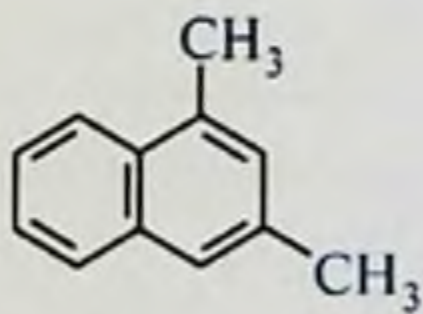
β -metilnaftalin
2-metilnaftalin

Ikkita almashingan naftalin raqamlar bilan atashdan tashqari, *orto*-holat – 1,2, *meta*- – 1,3, *para*- – 1,4, *ana*- – 1,5, *peri*- – 1,8, *amfi*- – 2,6 belgilar orqali nomlanadi.

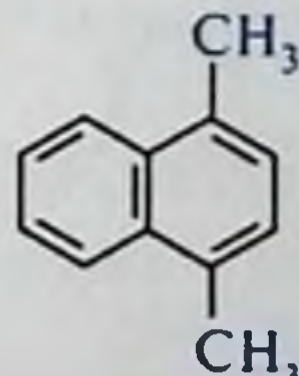
Bir xil o'rinbosarga ega bo'lgan ikkita almashingan naftalin 10ta holat izomerlariga ega.



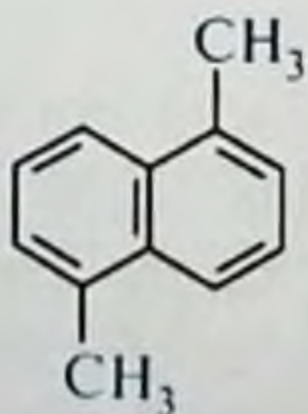
1,2-dimetilnaftalin
o-dimetilnaftalin



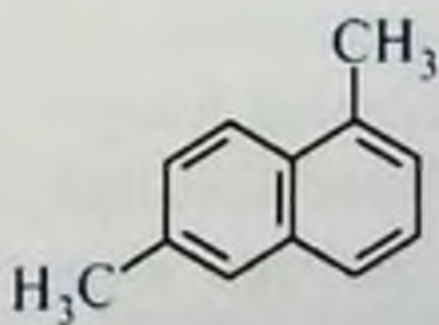
1,3-dimetilnaftalin
m-dimetilnaftalin



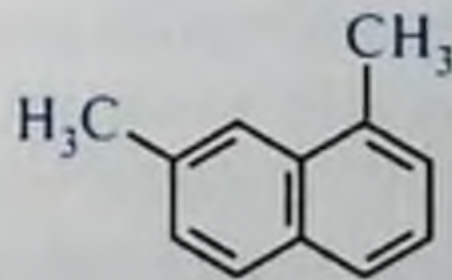
1,4-dimetilnaftalin
p-dimetilnaftalin



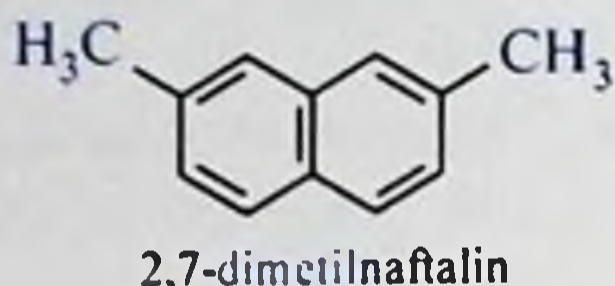
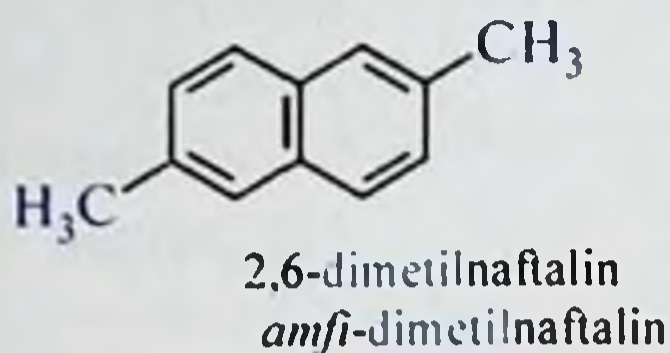
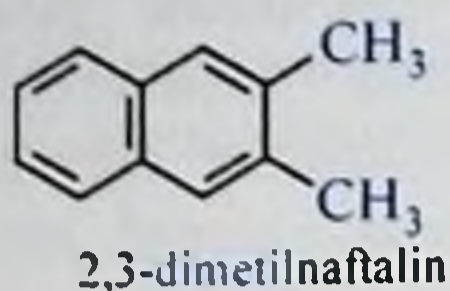
1,5-dimetilnaftalin
ana-dimetilnaftalin



1,6-dimetilnaftalin



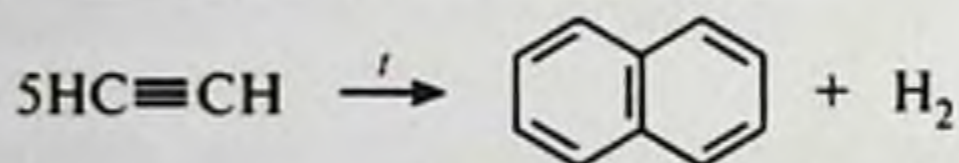
1,7-dimetilnaftalin



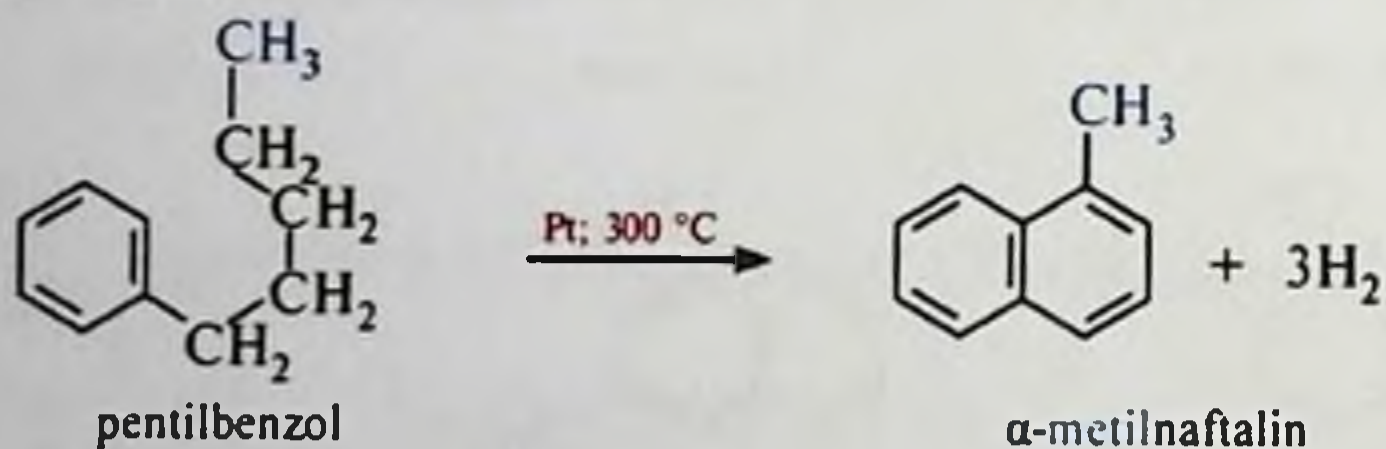
Olinish usullari. Naftalin asosan toshko'mir smolasidan olinadi. Toshko'mir smolasi tarkibida 8-10%gacha naftalin bo'ladi.

Naftalin *olishning sintetik usullari* ham mavjud.

1. *Atsetilen 700-800°C gacha qizdirilgan trubkadan o'tkazilganda benzol bilan bir qatorda naftalin ham hosil bo'ladi.*



2. Yon zanjirda to'rtta va undan ortiq uglerod atomi tutgan alkilbenzollarni *degidrosiklizatsiyasi* orqali ham naftalin va uning gomologlari olinadi.



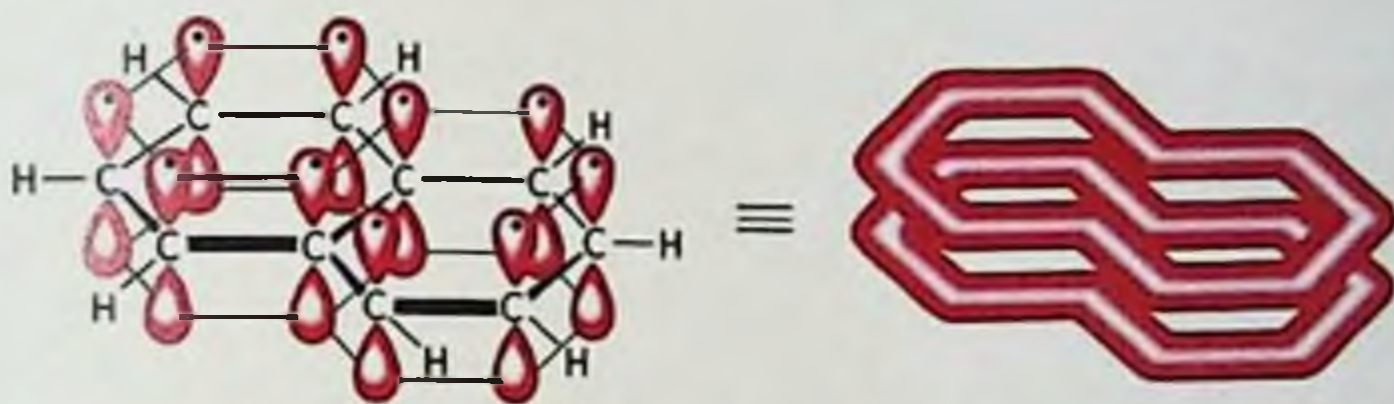
Naftalinni toshko'mir smolasidan olish ancha arzon bo'lganligi uchun uni sintetik olish usullari amaliy ahamiyatga ega emas.

Fizikaviy xossalari. Naftalin o'ziga xos o'tkir hidli, yaltiroq oq kristall modda, suvda erimaydi, uchuvchan, sublimatlanadi.

Kimyoviy xossalari. Naftalinning kimyoviy xossalarini yoritishdan avval uning elektron tuzilishi bilan tanishamiz. Naftalin ikkita benzol halqasining tutashishidan hosil bo'lgan ekan, demak, uning kimyoviy xossalari ham benzolnikiga o'xshash. Naftalin benzolga o'xshab, aromatik xossani namoyon qiladi. Undagi uglerod atomlari sp^2 -gibridlanish holatida.

Har bir uglerod atomidagi r -atom gibridlanmagan orbital barcha uglerod atomlarini qamrab olgan yopiq ta'sirlashgan sistema hosil qilishda ishtirok etadi.

Xyukkel qoidasiga ko'ra, $(4n+2)\pi$ ta elektronlar – naftalinda 10ta elektron atom orbitallari o'zaro qoplanib, yagona aylanma elektron bulut hosil qiladi. Naftalinda C–C bog'lanishning uzunligi benzoldagidek bir xil emas: 0,136 nm dan 0,142 nm gacha bo'ladi (benzolda – 0,139 nm). Undan tashqari, naftalin molekulasidagi uglerod atomlaridagi elektron zichlik benzoldagidek bir xil taqsimlanmagan, zichlik α -holatlarda β -holatdagiga nisbatan ko'proq, shuning uchun naftalinning aromatikligi benzolnikidan pastroq.

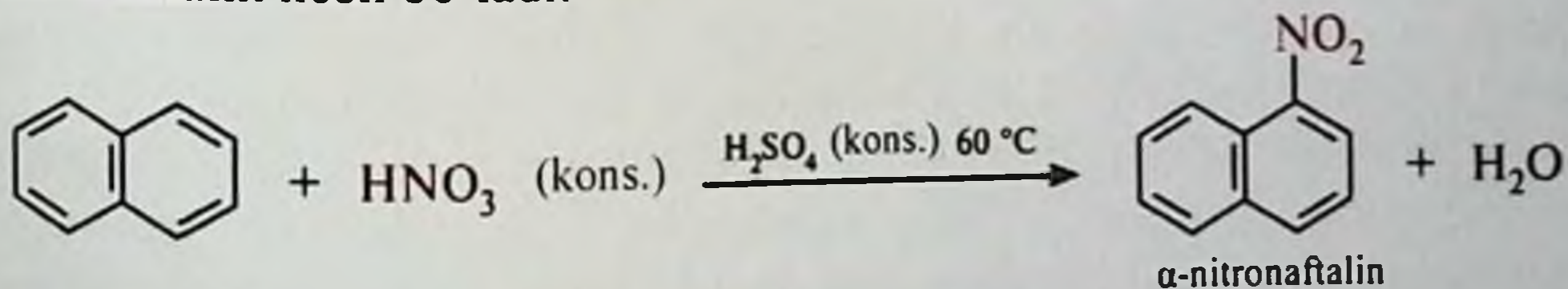


7.6.3.-rasm. Naftalin molekulasining elektron tuzilishi.

Naftalinga benzolga o'xshab, elektrofil o'rin olish (S_E), biriktirish, oksidlanish va qaytarilish reaksiyalari xos.

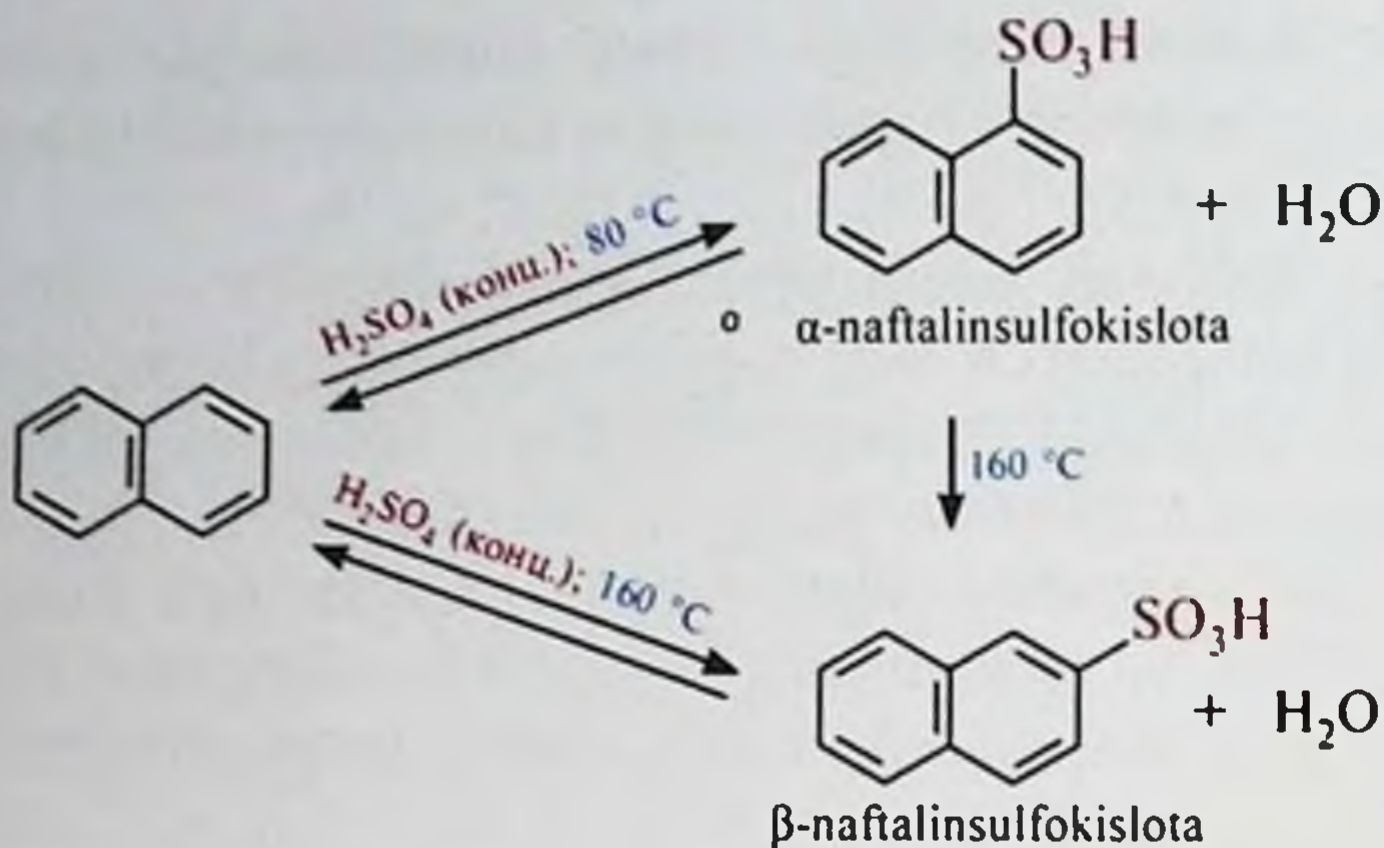
Elektrofil o'rin olish reaksiyalari. Naftalin benzolga nisbatan elektrofil o'rin olish reaksiyalariga oson kirishadi va bu reaksiyalar natijasida asosan α -mahsulotlar hosil bo'ladi. Bunda o'rin olish reaksiyasi α -holatdagi uglerod atomidagi vodorod atomining almashinishi bilan boradi. β -Izomerlar boshqa moddalar orqali olinadi yoki reaksiya sharoiti o'zgartiriladi.

Nitrolanish. Naftalin nitrolovchi aralashma bilan oson nitrolanadi, α -nitronaftalin hosil bo'ladi:



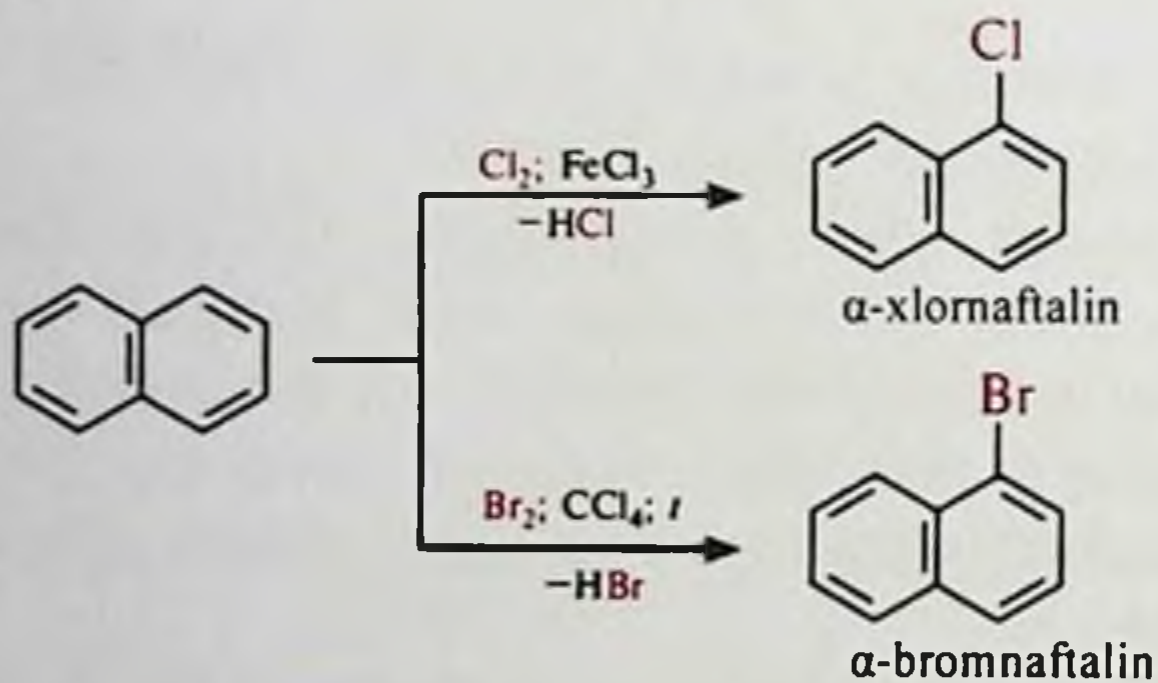
Nitrolanishning qattiq sharoitlari 1,5- va 1,8-dinitronaftalinlarning hosil bo'lishiga olib keladi.

Sulfolanish. Naftalin konsentrlangan sulfat kislota ta'sirida sulfolanadi. Reaksiya harorati sulfolanish reaksiyasi yo'nalishiga ta'sir ko'rsatadi. Shunday qilib, naftalin 80°Cda sulfolanganda α -naftalinsulfokislota, 160°Cda β -naftalinsulfokislota hosil bo'ladi.



40⁰Cda α -нафталинсульфокислота 20%li oleum bilan ta'sirlashganda 1,5- va 1,6-нафталинсульфокислотalarning aralashmasini hosil qiladi.

Galogenlash. Naftalin 90-110⁰Cda temir (III) xlorid ishtirokida xlorlanadi, α -xlornaftalin hosil bo'ladi. Bromlash reaksiyasi esa katalizator bo'lmasa ham osonlik bilan amalga oshadi, α -holatdagi vodorod atomiga brom almashinadi:

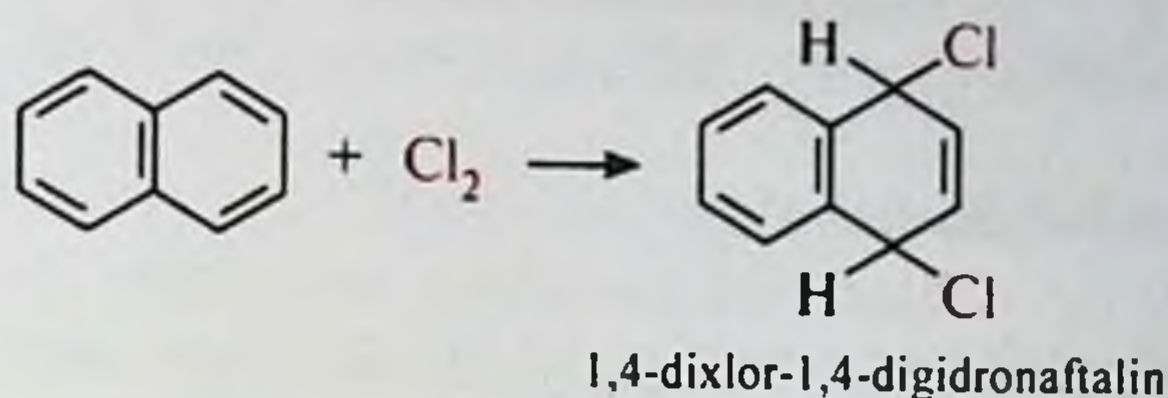


Alkillash va atsillash. Lyuis kislotalari ishtirokida (AlCl_3 , SnCl_4 va boshq.) galogenalkanlar va karbon kislota anhidridlari bilan ta'sirlashganda naftalin α - va β -almashingan izomerlarni hosil qiladi.

Biriktirish reaksiyalari. Naftalin benzolga nisbatan oson biriktirish reaksiyalariga kirishadi. U nikel katalizatori ishtirokida vodorodni oson biriktiradi, ya'ni gidrogenlash reaksiyalari oson amalga oshadi. Avval 150⁰C haroratda 1,2,3,4-tetragidronaftalin (*tetralin*), 200⁰Cda esa dekagidronaftalin (*dekalin*) hosil bo'ladi.

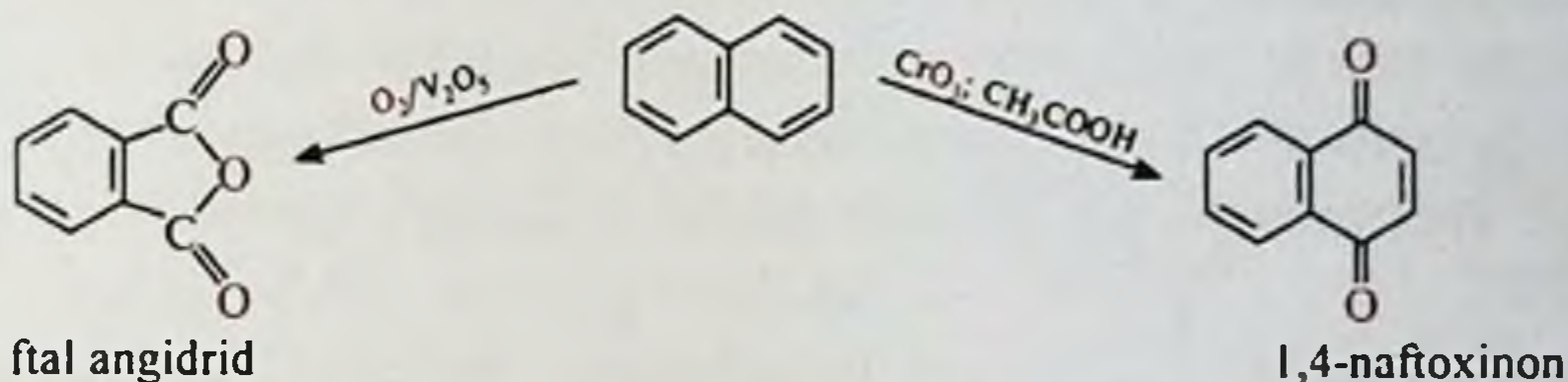


Naftalin katalizatorsiz past haroratda xlori biriktirishi natijasida 1,4-dixlor-1,4-digidronaftalin hosil qiladi.

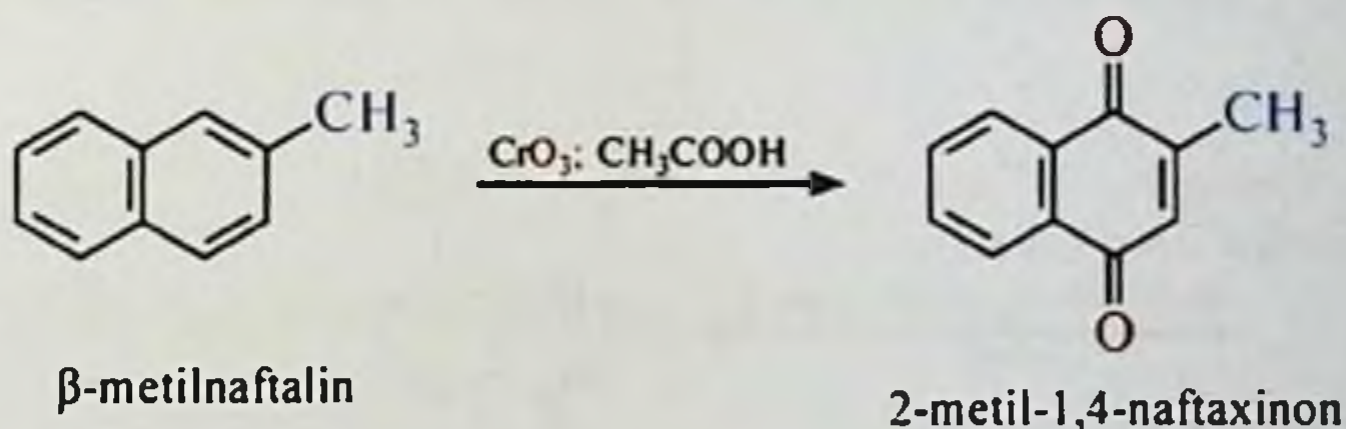


Oksidlanishi. Naftalinning sharoitga qarab oksidlanishi natijasida har xil moddalar hosil bo'ladi.

Naftalinning V_2O_5 katalizatorligida havo kislorodi bilan oksidlanishdan ftal kislota anhidridi, sirka kislotadagi xrom (VI) oksidi bilan oksidlanishidan 1,4-naftoxinon hosil bo'ladi.



Naftalin, yoki uning oksi-, yoki amino-hosilalari oksidlanganda naftoxinonlar hosil bo'ladi.

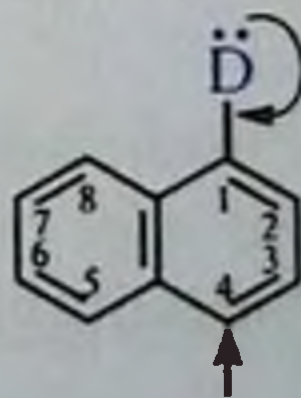


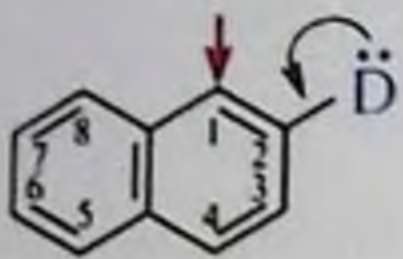
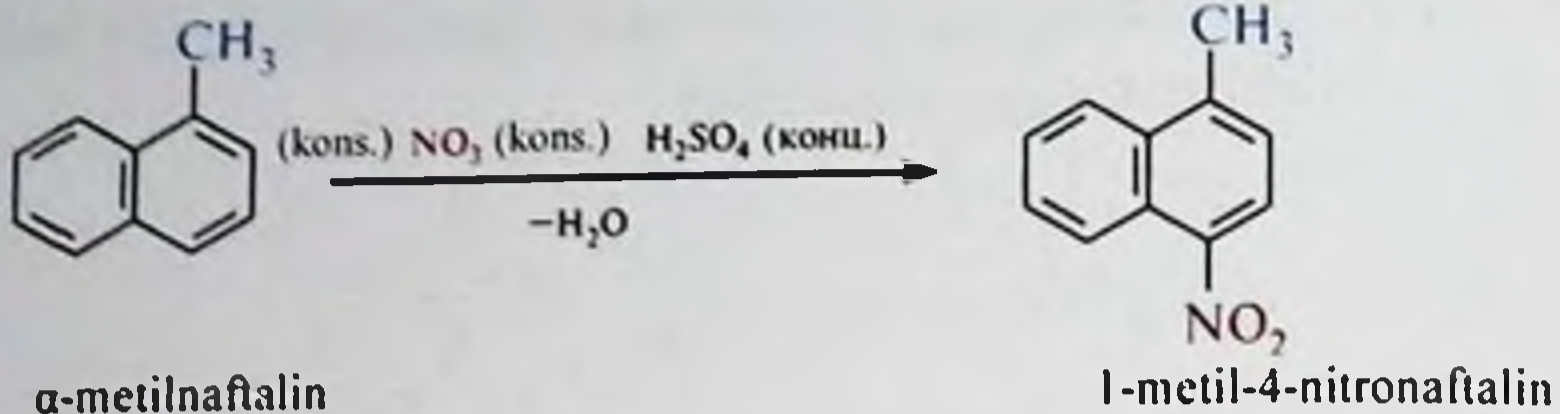
Naftalin yadrosidagi (halqasidagi) orientatsiya qoidalari.

Naftalinning monoalmashingan hosilalardan tashqari, uning di-, tri- va umuman polialmashingan hosilalari qanday olinadi? – degan savolga javob berish uchun naftalin yadrosidagi o'rinbosarning tabiatini, uning halqadagi holati (o'rni) bilish kerak.

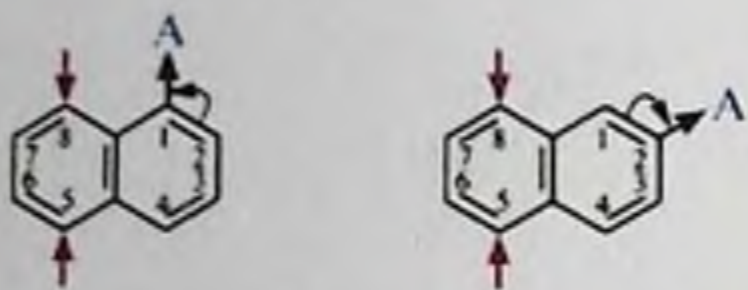
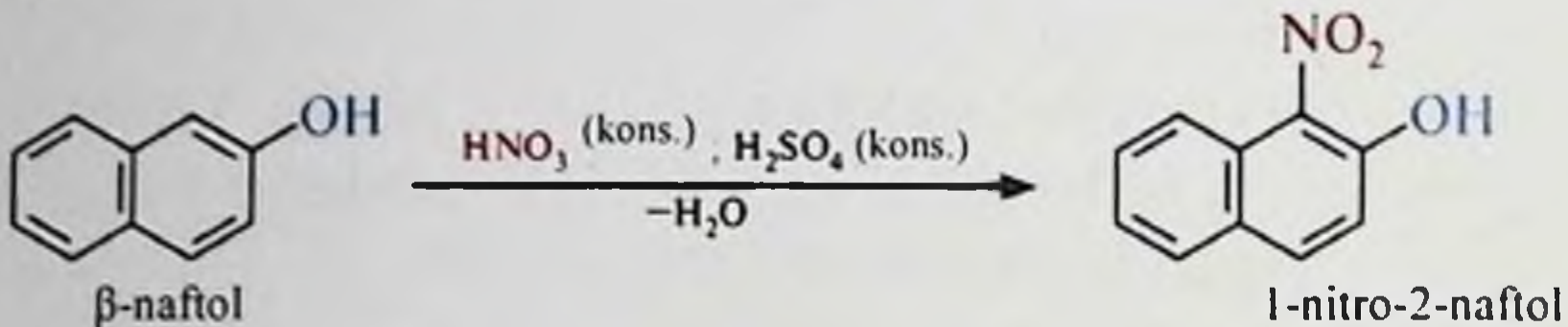
Monoalmashingan naftalinda elektrofil o'rin olish reaksiyalarining yo'nalishi halqadagi o'rinbosarning tabiatiga va uning halqadagi o'rni(holati)ga hamda α -holatning reaksiya qobiliyatining yuqori ekanligiga bog'liq.

Agar naftalin halqasidagi elektronodonor (D) o'rinbosar (o -, p -orientatlar) α -holatda bo'lsa, kelayotgan o'rinbosarni 4-holatga ($para$ -) yo'naltiradi.

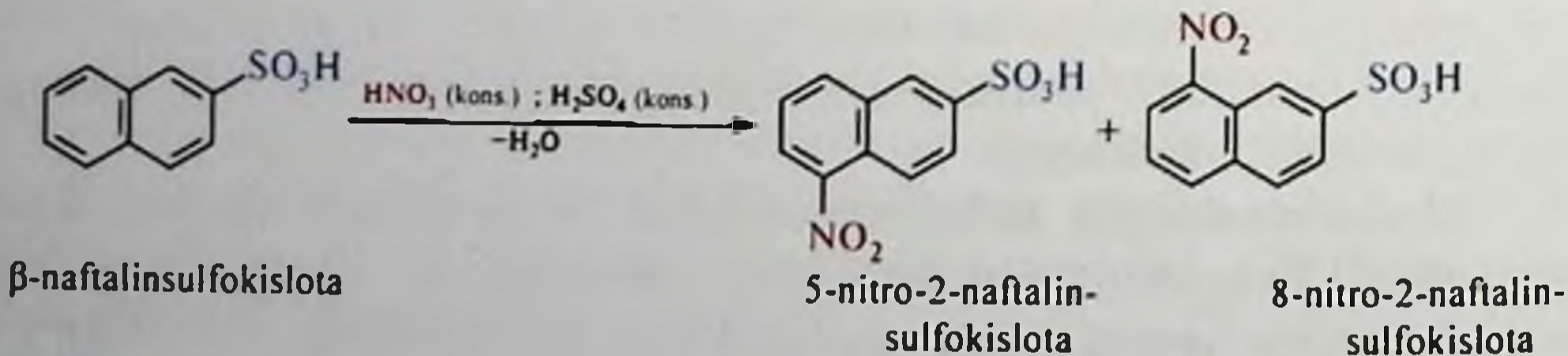
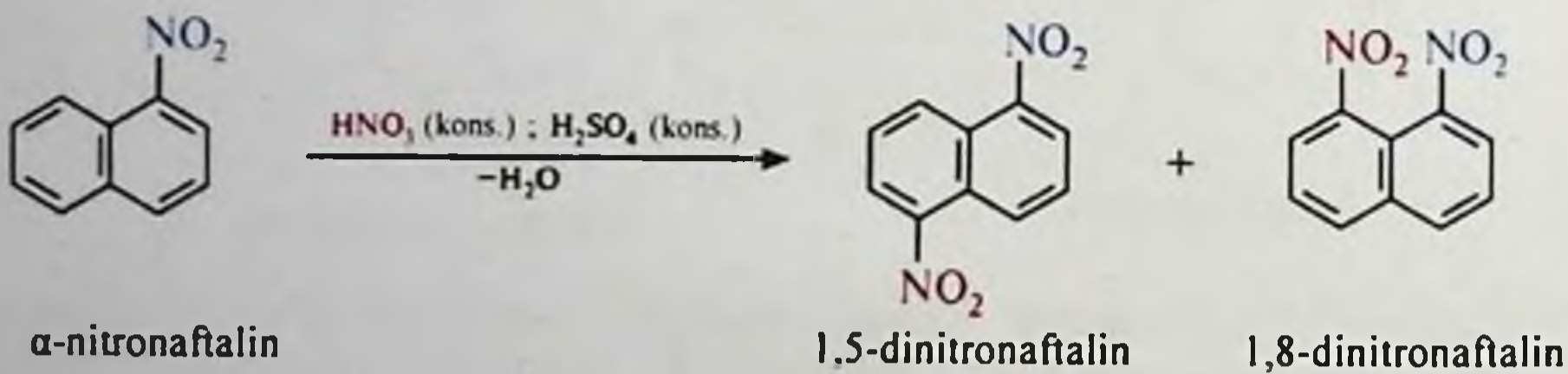




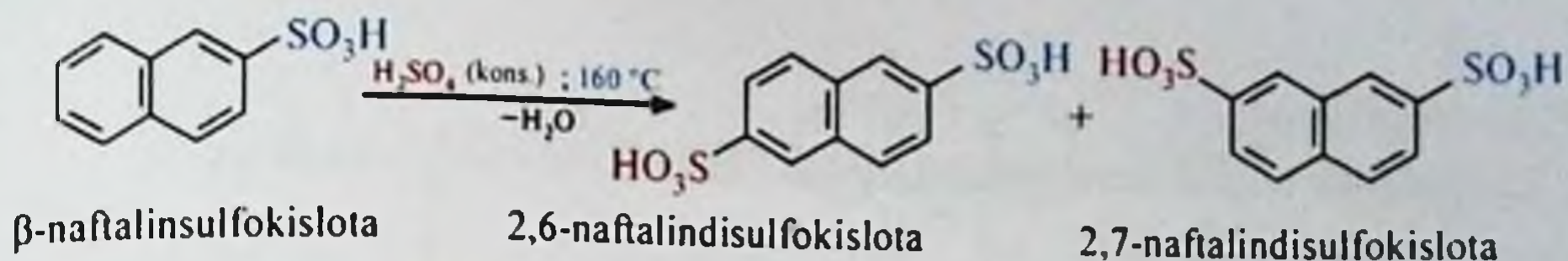
Agar elektronodonor o'rinbosar (*o*-, *p*-orientatlar) β -holatda bo'lsa, elektrofil o'rin olish reaksiyasida kelayotgan o'rinbosarni 1-holatga (*orto*-) yo'naltiradi.



Agar naftalin halqasida elektronakseptor o'rinbosar (*A*) bo'lsa, u qaysi holatda bo'lishiga qaramay, manfiy effektlar (*-I* va *-M*) tufayli naftalin halqasining reaksiya qobiliyatini pasaytiradi, kelayotgan o'rinbosarni keyingi benzol halqasiga (5,8-holatlariga) yo'naltiradi, ko'pgina hollarda izomerlar aralashmasi hosil bo'ladi.



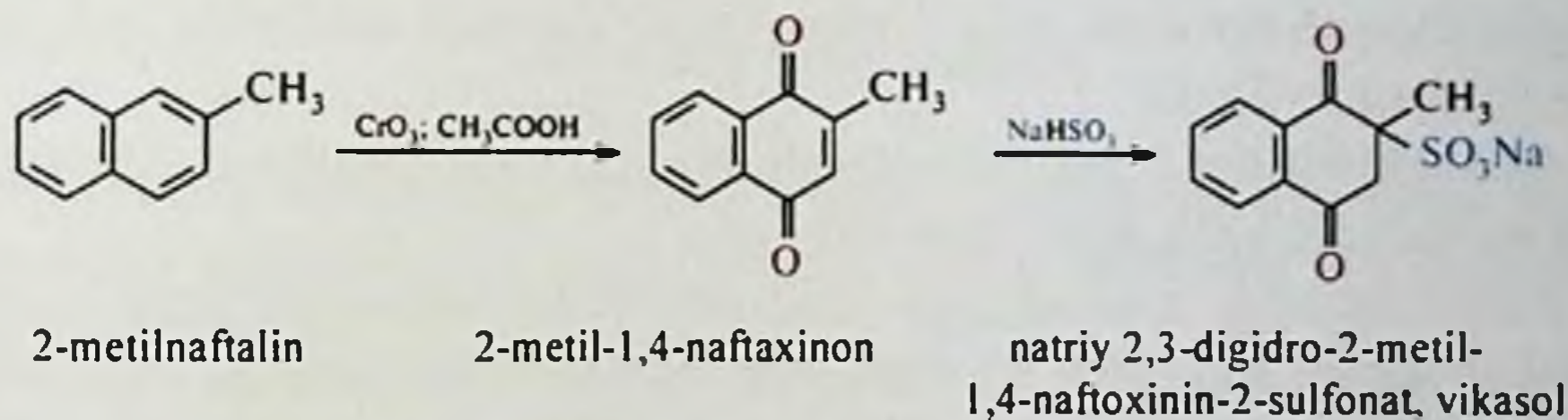
Sulfolash reaksiyasi o'ziga xos xususiyatga ega. Yuqori haroratda va uzoq vaqt qizdirilganda sulfoguruh qo'shni halqaning β -(6,7-)-holatiga yo'naltiriladi:



Ayrim namoyondalari

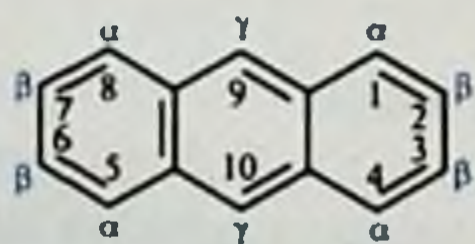
Naftalin. Xarakterli hidli, rangsiz kristall modda, yuqori uchuvchan xossasiga ega, suyuqlanish harorati $80,3^\circ\text{C}$. Organik erituvchilarda yaxshi, suvda yomon eriydi. Naftalin ftaligidrid, tetralin, dekalin, bo'yoqlar, dorilar ishlab chiqarishda ishlatiladi. U zararli hasharotlarni yo'q qilish uchun (*insektisid*) ishlatiladi.

2-metilnaftalin. Rangsiz kristall modda, suyuqlanish harorati $34,4^\circ\text{C}$. Organik erituvchilarda yaxshi, suvda yomon eriydi. 2-metilnaftalin asosan "Vikasol" (sintetik vitamin K) preparatini tayyorlash uchun ishlatiladi. Buning uchun 2-metilnaftalin xrom (VI) oksidi bilan oksidlanadi. Keyin olingan naftaxinonga NaHSO_3 ta'sir ettirilsa, suvda eruvchan hosilasi olinadi:



Vikasol qondagi koagulyatsiyani kuchaytiradi.

7.6.2.1.2. ANTRATSEN



Antratsen birinchi marta 1832-yilda fransuz kimyogarlari J.Dyuma va O.Loran tomonidan ko'mirdan olingan.

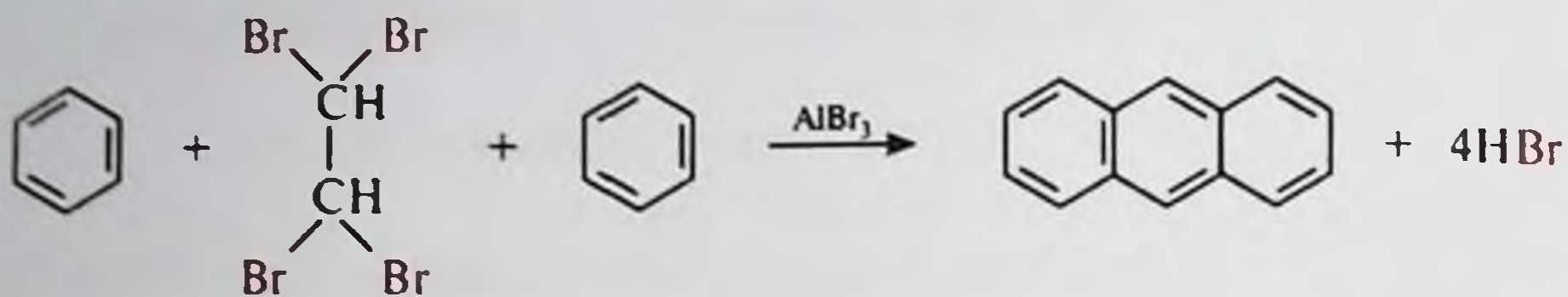
Antratsen uchta benzol halqasidan tashkil topgan bo'lib, bu benzol halqalari chiziqli benzol halqalarining tutashishidan hosil bo'lgan.

Antratsen molekulasidagi 1, 4, 5, 8 holatlari α -holati, 2, 3, 6, 7 – β -, 9, 10 – γ - yoki μ - (*mezo* – o'rtacha) holatlari deb ataladi.

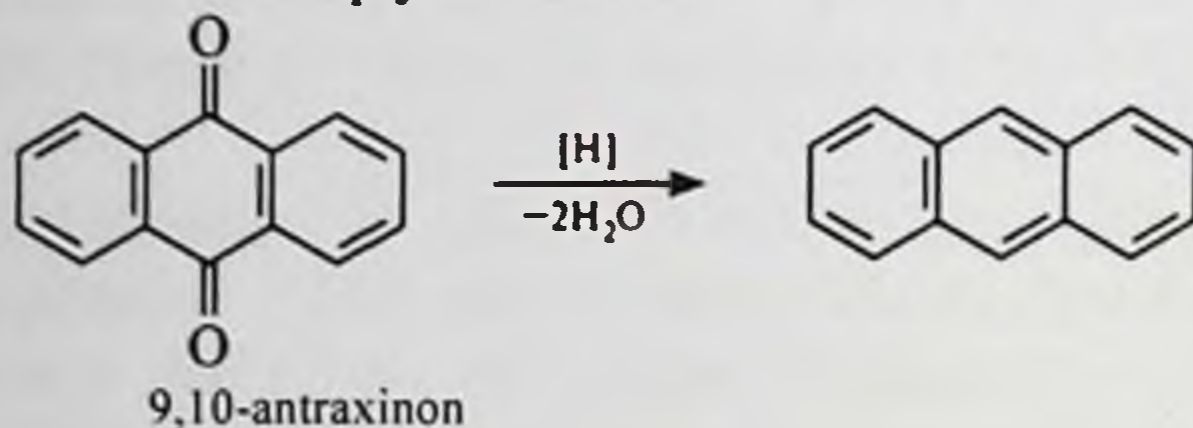
Olinish usullari. Sanoatda antratsen toshko'mir smolasidan olinadi.

Sintetik usullari.

1) Benzolni 1,1,2,2-tetrabrometan bilan Fridel-Krafts bo'yicha alkilash:



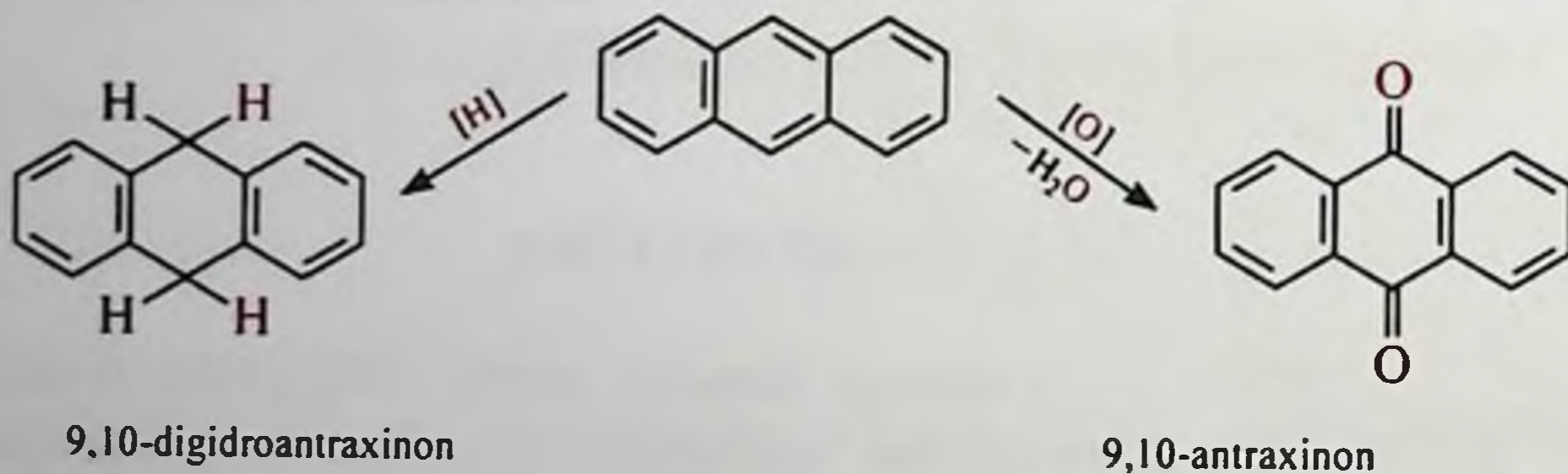
2) 9,10-antraxinonni qaytarib olish:



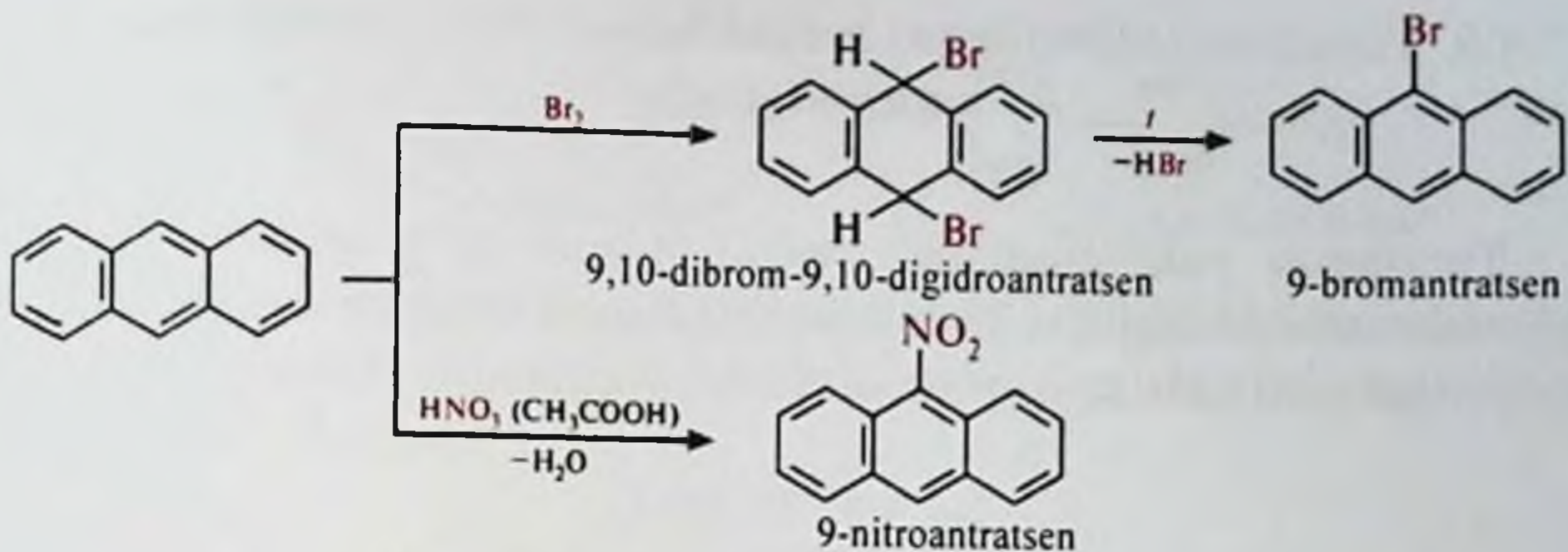
Tuzilishi, kimyoviy xossalari. Antratsen benzolga o'xshab aromatik xossani namoyon qiladi. Yopiq zanjirga ega bo'lib, uning uglerod atomlari sp^2 -gibridlanish holatida. π -elektronlar soni Xyukkel qoidasiga mos keladi $(4n+2)$, $\pi=(4 \cdot 3+2)=14$.

14 π -orbitalning o'zaro qoplanishidan umumiy yagona elektron bulut hosil bo'ladi (ta'sirlashgan sistema).

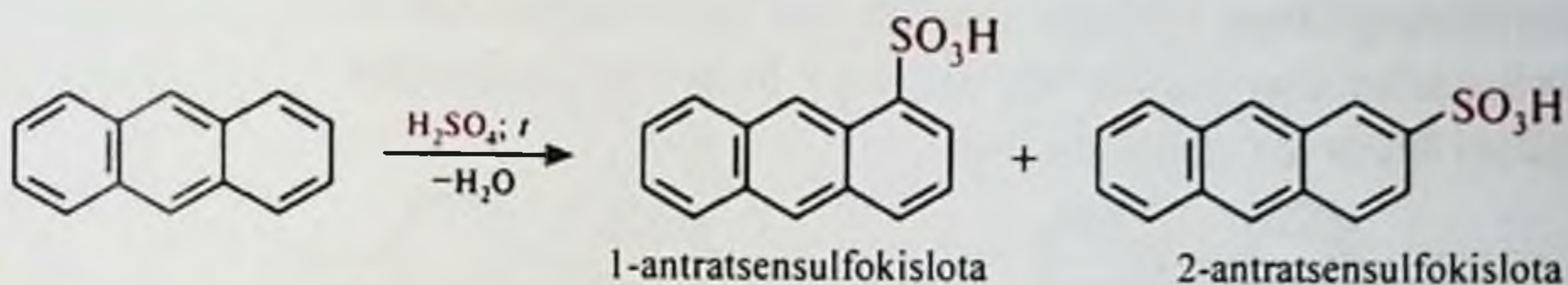
Antratsenning aromatikligi naftalin, benzollarga nisbatan pastroq. SHuning uchun u ko'proq *birikish, oksidlanish* reaksiyalariga moyilroq.



Elektrofil o'rin olish reaksiyalariga oson kirishadi va bu reaksiyalar 9-holatda boradi.



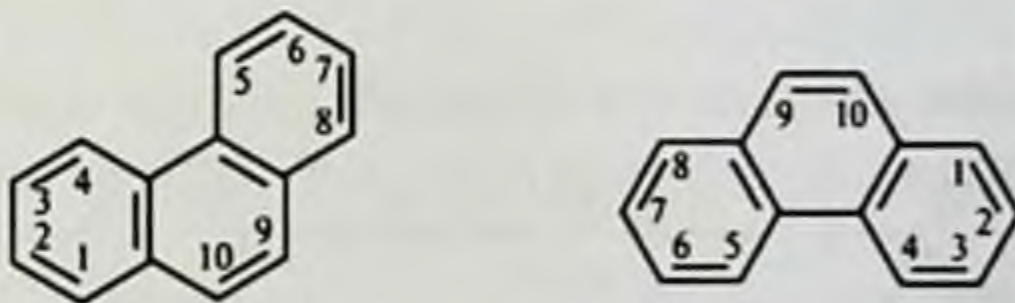
Antratsen sulfolaganda 1- va 2-antratsensulfokislotalar aralashmasi hosil bo'ladi.



Antratsen asosan antraxinon va bo'yoqlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

7.6.2.1.3. FENANTREN

Fenantren antratsenga o'zaro izomer birikma bo'lib, uchta benzol halqasining tutashishidan hosil bo'lgan. Uning formulasi quyidagi ikkita ko'rinishda bo'ladi.



Fenantren ham aromatik xossani namoyon qiladi, lekin uning aromatikligi antratsennikidan kuchli. Bu uning ta'sirlashuv energiyasi antratsennikidan yuqoriligi bilan izohlanadi. U elektrofil o'rin olish, qaytarilish va oksidlanish reaksiyalariga kirishadi.

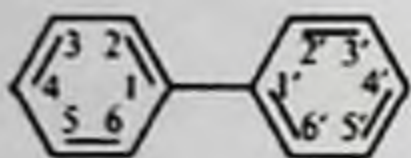
Fenantrenning o'zi unchalik amaliy ahamiyatga ega emas, lekin uning qisman gidrogenlangan halqasi ko'pgina fiziologik moddalar: morfin, kodein kabi alkaloidlar, jinsiy gormonlar va ba'zi vitaminlar molekulasi tarkibiga kiradi.

7.6.3. Tutashmas (ajratilgan) benzol halqali ko'p yadroli aromatik uglevodorodlar

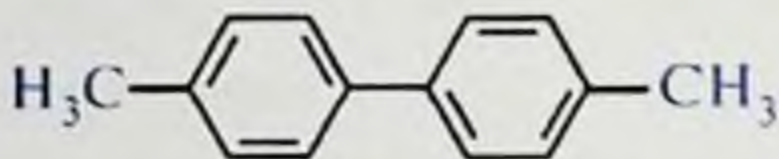
Tutashmas yoki ajratilgan benzol halqali ko'p yadroli aromatik uglevodorodlarda ikkita yoki undan ortiq benzol halqalari bir-biri bilan σ -bog' orqali yoki bitta uglerod atomi orqali bog'langan bo'ladi.

7.6.3.1. BIFENIL

Ikkita benzol halqasi bir-biri bilan bevosita σ -bog' orqali birikkan ko'p yadroli arenlarga difenil misol bo'ladi. Agar difenil molekulasida o'rinbosarlar mavjud bo'lsa, ularning holati raqamlar bilan yoki *o*-, *m*-, *p*-belgilari bilan ko'rsatiladi.



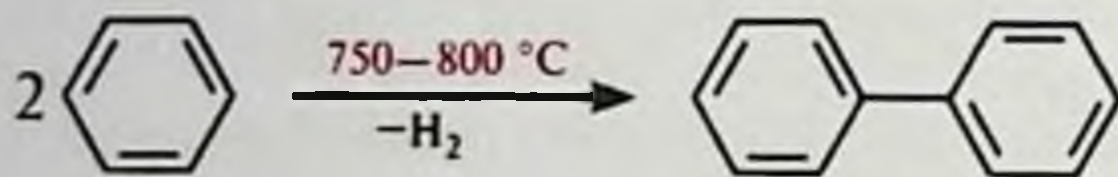
bifenil



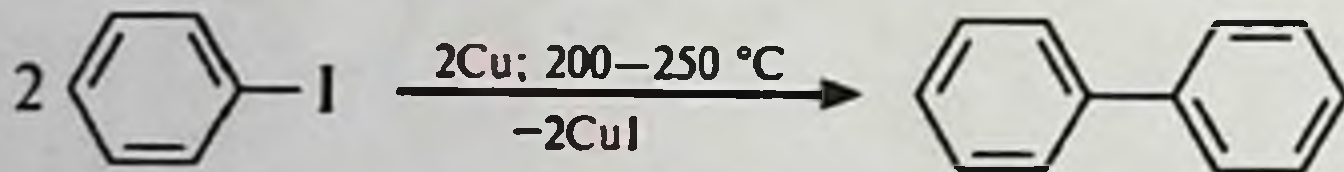
4,4'-dimetilbifenil
p,p'-dimetilbifenil

Olinish usullari. Bifenil kam miqdorda toshko'mir smolasida mavjud. Sintetik usullaridan quyidagi usullar qo'llaniladi:

1) benzolni degidrogenlanishi:

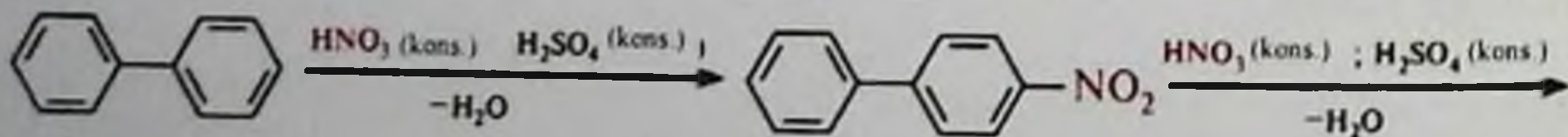


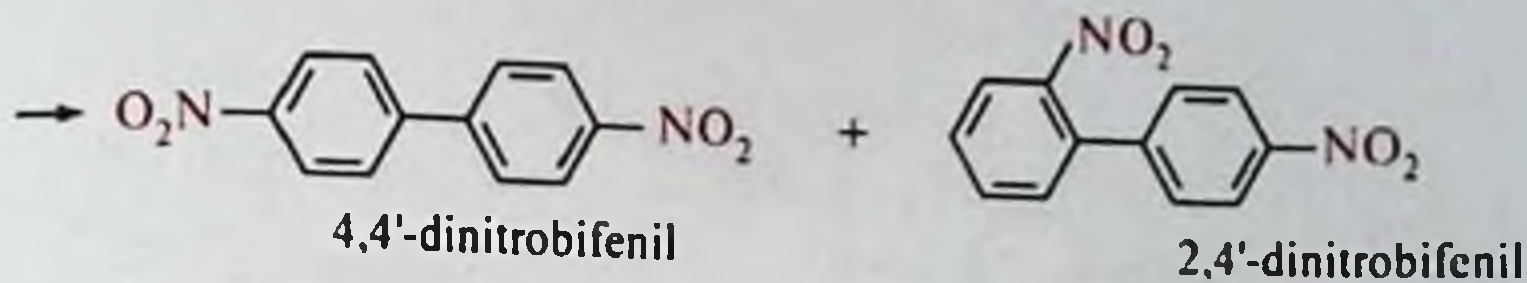
2) mis ishtirokida yodbenzolni qizdirish (*Ulman reaksiyasi*):



Fizikaviy xossalari. Bifenil rangsiz, zaif hidli kristall modda bo'lib, 70°C haroratda suyuqlanadi, suvda deyarli erimaydi, organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

Kimyoviy xossalari. Bifenilning kimyoviy xossalari monoyadroli arenlarning kimyoviy xossalariga o'xshash. Elektrofil o'rin olish reaksiyalariga benzolga nisbatan oson kirishadi. Bu fenil guruhlar bir-biriga nisbatan elektrodonor xususiyatga ega ekanligi bilan izohlanadi.

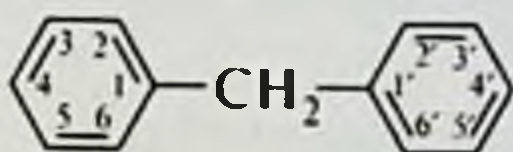




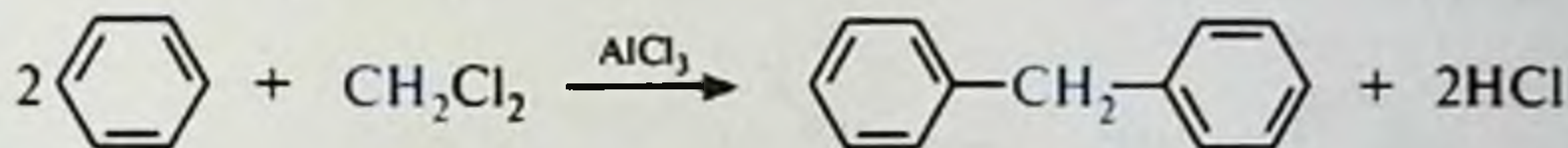
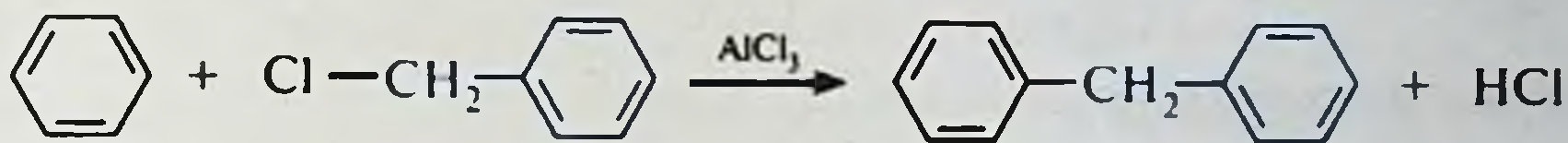
Bifenil difenil efir bilan aralashmasi kimyoviy reaktorlarni va boshqa qurilmalarni isitish uchun qo'llaniladi va uning hosilalari bo'yoqlar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

7.6.3.2. DIFENILMETAN

Difenilmetan molekulasida ikkita benzol halqasi metil guruhi orqali bir-biri bilan bog'langan.

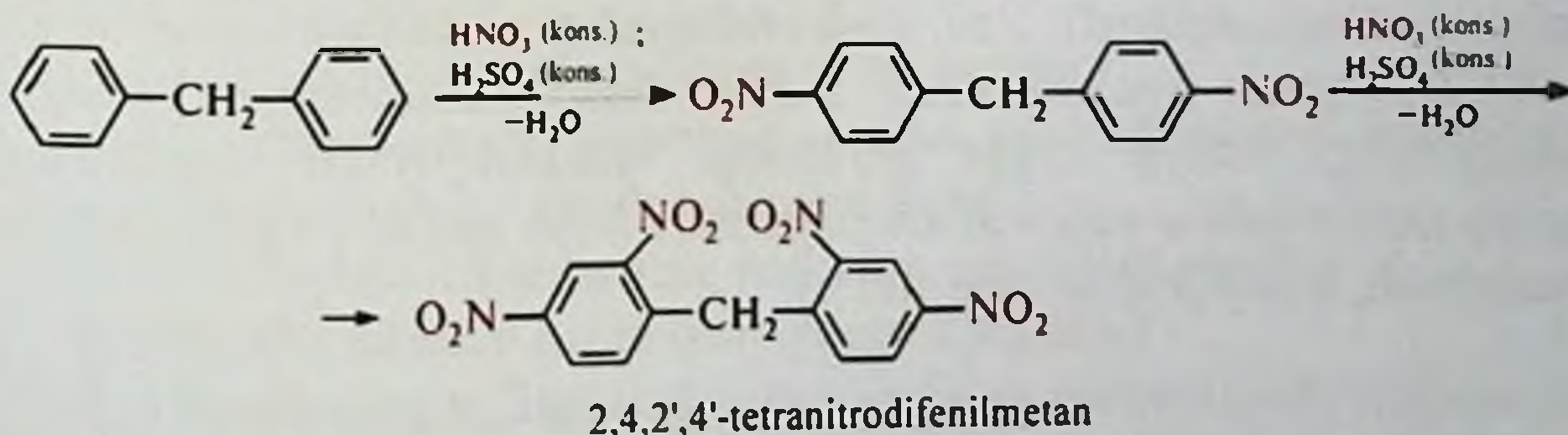


Olinish usullari. Difenilmetan benzoldan Fridel-Krafts usuli bo'yicha olinadi (*benzolni alkillash*).

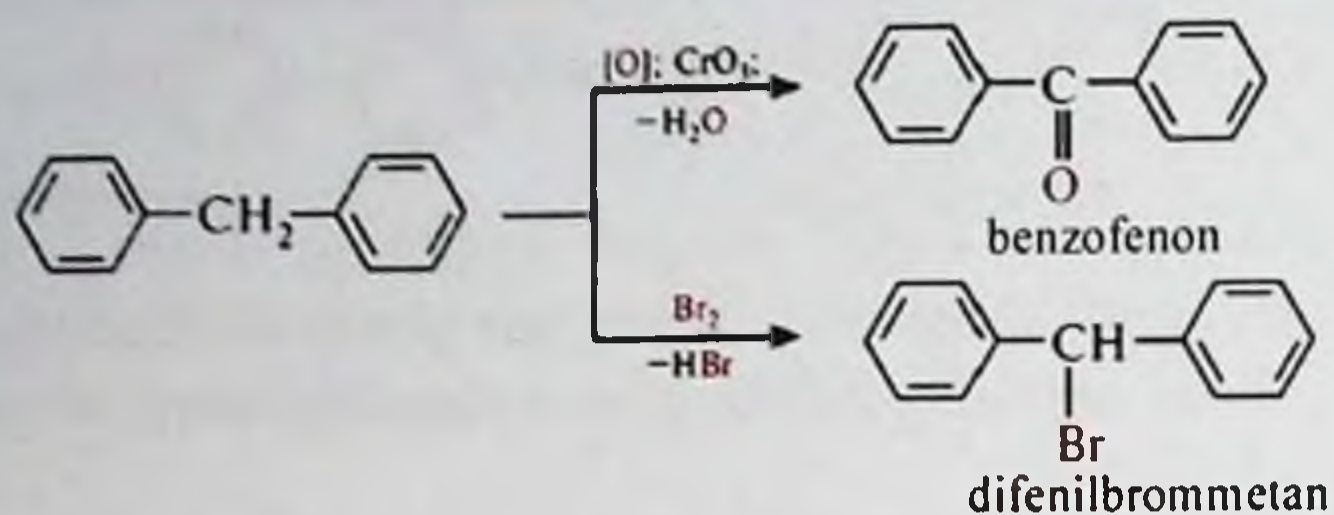


Fizikaviy xossalari. Difenilmetan 26-27°C haroratda suyuqlanadigan rangsiz kristall modda bo'lib, suvda erimaydi, etanolda eriydi.

U arenlarga xos bo'lgan elektrofil o'rin olish reaksiyalariga kirishib, 4,4'-dialmashingan va 2,4-, 2',4'-to'rt almashingan moddalar hosil qiladi.

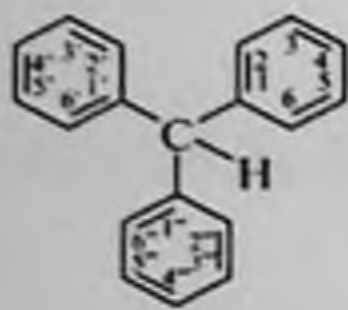


Difenilmetandagi fenilguruhlarining elektronoakseptorligi tufayli metilen guruhda vodorodlar harakatchan, shuning uchun u oson oksidlanadi, galogenlanadi.



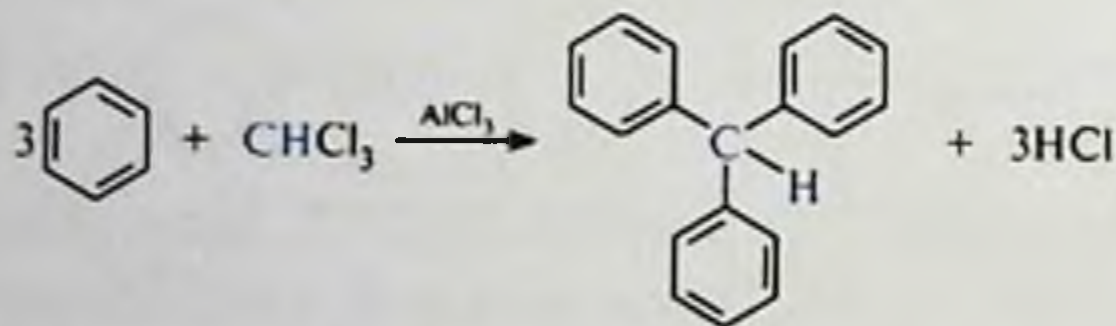
Difenilmetan parfumeriya sanoatida sovunlar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

7.6.3.3. TRIFENILMETAN



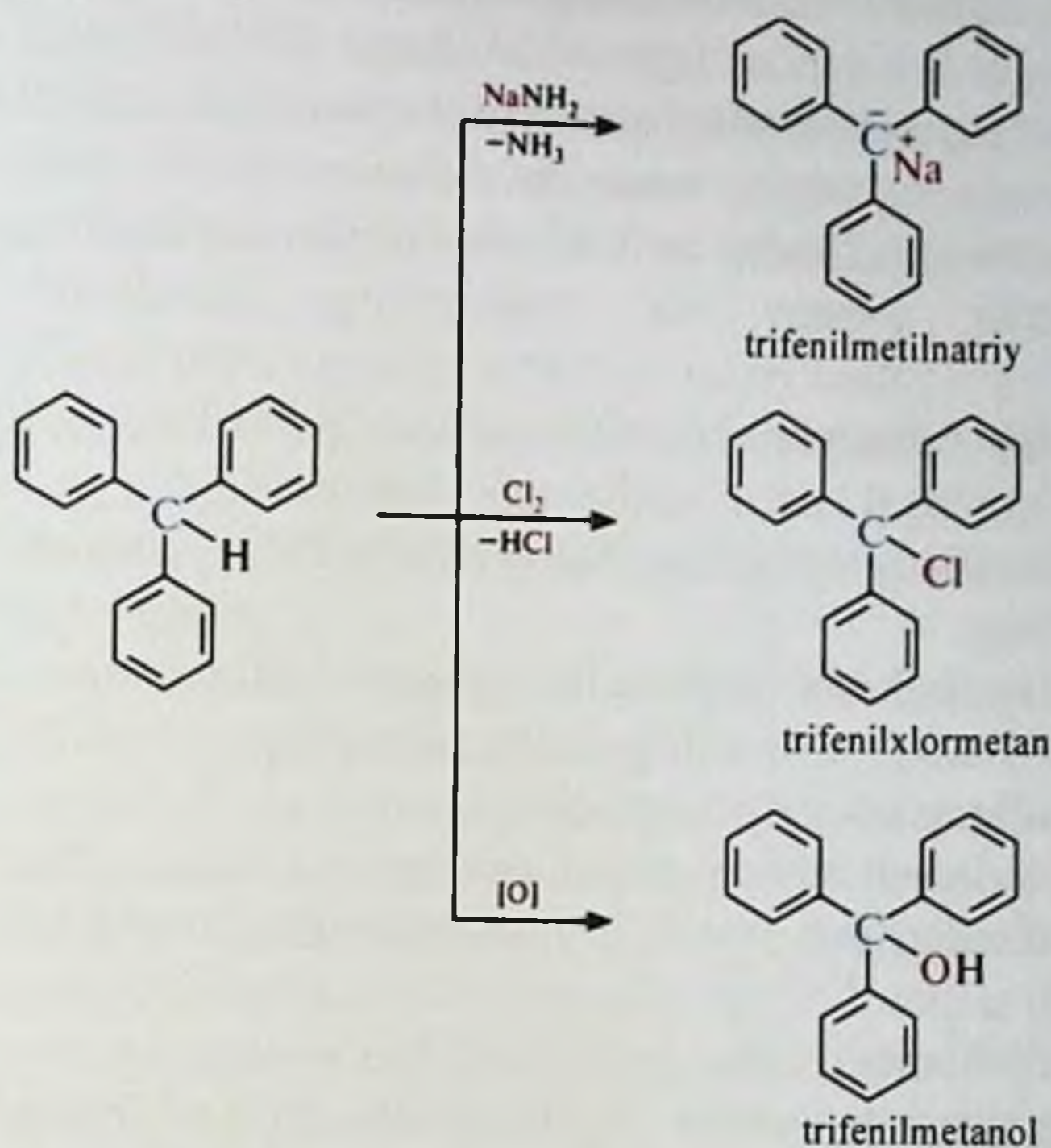
Trifenilmetan molekulasida uchta benzol halqalari bo'lib, bu halqalar bir-biri bilan metin guruh orqali bog'langan.

Olinish usullari. Trifenilmetan Fridel-Krafts reaksiyasi sharoitida benzolni alkilab olinadi.



Kimyoviy xususiyatlariga ko'ra, trifenilmetan difenilmetanga o'xshaydi. Unda elektrofil o'rin olish reaksiyalari asosan *p*-holatiga ketadi.

Trifenilmetan molekulasida uchta fenil radikallarining elektro-noakseptorligi tufayli metin guruhdagi vodorod atomi harakatchan, shuning uchun ushbu vodorod atomi osonlik bilan metall va galogen bilan almashinadi, trifenilmetan oksidlanadi.



Trifenilmetan hosilalari bo'yoqlar va dorilar sifatida ishlatiladi.



VII bob bo'yicha savollar va vazifalar

1. Qanday organik birikmalar uglevodorodlar ataladi? Ularning turkumlanishini ayting.
2. To'yingan uglevodorodlarga ta'rif bering.
3. Alkanlarga qanday izomeriya turlari xos? Misollarni keltiring.
4. Alkanlar qanday usullar orqali olinadi?
5. Nima uchun alkanlarning reaksiya qobiliyati past?
6. Alkanlar qanday tur reaksiyalarga kirishadi?
7. Alkanlarning radikal o'rin olish reaksiya mexanizmini tushuntiring.
8. Sikloalkanlarga ta'rif bering, turkumlanishini va nomlanishini tushuntiring.
9. Sikloalkanlar qanday usullar orqali olinadi?
10. Nima uchun kichik halqali sikloalkanlar birikish reaksiyasiga, oddiy halqali sikloalkanlar o'rin olish reaksiyasiga kirishadi?

11. Siklopropan molekulasining elektron tuzilishini tushuntiring.
12. Alkenlar deb qanday uglevodorodlarga aytiladi?
13. Alkenlarga xos qanday izomeriya turlarini bilasiz?
14. Alkenlarning qanday tabiiy manbalari mavjud?
15. Alkenlarning qanday usullari bilan olish mumkin?
16. Alkenlar qanday tur reaksiyalarga kirishadi? Ularining mexanizmi.

17. Birikish reaksiyalarini Markovnikov qoidasi bo'yicha borishiga ta'sir etuvchi omillarni (statik va dinamik) tushuntiring.

18. Markovnikov qoidasiga binoan va teskari birikishni aniqlovchi faktorlarni ayting.

19. Qanday holatda birikish reaksiyalari Markovnikov qoidasiga teskari boradi? Reaksiya mexanizmini tushuntiring.

20. Alkenlar qanday oksidlanadi?

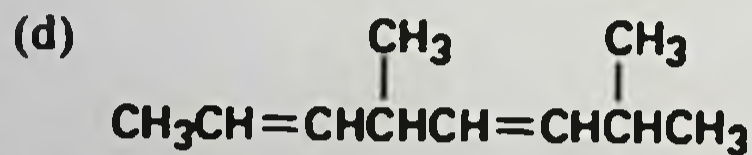
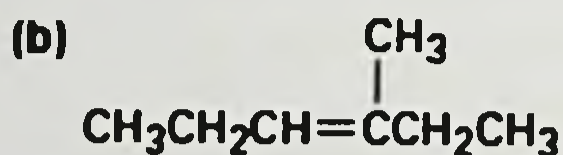
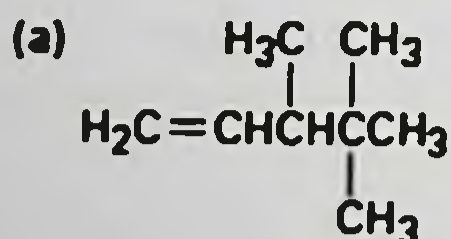
21. Polimerlanish reaksiyasi deb qanday reaksiyaga aytiladi?

22. Alkadienlar deb qanday uglevodorodlarga aytiladi? Ularning turkumlanishi.

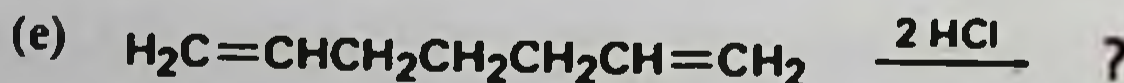
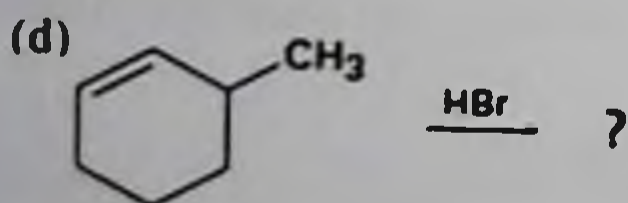
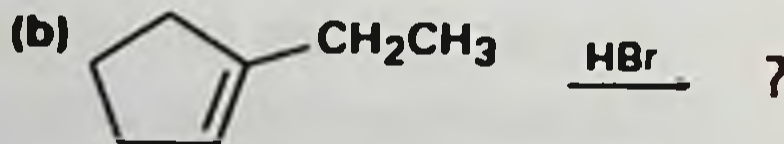
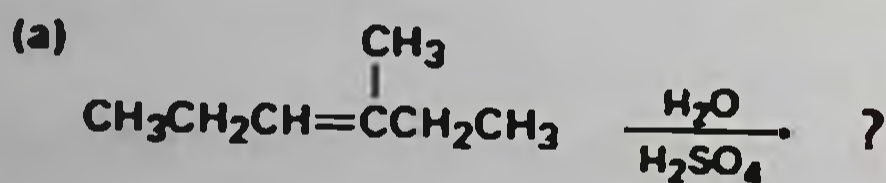
23. Alkadienlarga qanday reaksiya turlari xos?

24. Konyugirlangan dien uglevodorodlarning birikish reaksiyalarining o'ziga xos borishini tushuntiring.

25. Quyidagi moddalarni xalqaro va ratsional nomenklaturalarda nomlang:



26. Reaksiya tenglamalarini yozib, hosil bo'lgan moddalarni nomlang.



27. Alkinlar deb qanday uglevodorodlarga aytiladi?

28. Qanday izomeriya turlari alkinlar uchun xos? Ularda *sis-*, *trans-* izomeriya kuzatiladimi?
29. Alkinlarning asosiy olinish usullarini ayting va propin misolida ularning reaksiya tenglamalarini keltiring.
30. Qanday reaksiyalar yordamida atsetilendan butin-1ni olish mumkin?
31. Alkinlar uchun qanday reaksiya turlari xos?
32. Nima uchun alkinlarda alkenlarga nisbatan elektrofil birikish reaksiyalari qiyinroq boradi?
33. Alkinlarning CH-kislotaligini tushuntiring, ifodalovchi reaksiya tenglamalarini yozing.
34. Atsetilen, propinlarning gidratlanish reaksiyalari tenglamalarini yozing va Eltekov qoidasini tushuntiring.
35. Atsetilen di- va trimerlaganda qanday moddalar hosil bo'ladi?
36. Qanday sifat reaksiyalari orqali pentan, penten-1, pentin-1 va pentin-2 larni ajratish mumkin? Tegishli reaksiya tenglamalarini keltiring.
37. Qanday uglevodorodlar aromatik uglevodorodlar deb ataladi?
38. Aromatik uglevodorodlar qanday turkumlanadi?
39. Yopiq zanjirli ta'sirlashgan sistemalar deganda nimani tushunasiz?
40. Benzolning tuzilishini, aromatikligini tushuntiring.
41. Arenlar uchun qanday izomeriya turlari xos?
42. Benzol va uning gomologlarini qanday olinish usullarini bilasiz? Tegishli reaksiya tenglamalarini keltiring.
43. Arenlar uchun qanday reaksiya turlari xos?
44. Arenlarning elektrofil o'rin olish reaksiyalari mexanizmini tushuntiring.
45. Elektrofil o'rin olish reaksiyalarida elektronodonor va elektronoakseptor o'rinbosarlarning benzol halqasining aktivligiga ta'siri qanday?
46. Qanday o'rinbosarlar I tur orientantlarga kiradi? I tur o'rinbosarning yo'naltiruvchi ta'sirini tushuntiring.
47. II tur orientantlarga misollarni keltiring va ularning yo'naltiruvchi ta'sirini tushuntiring.
48. Arenlarning muvofiqlashgan va muvofiqlashmagan orientatsiya nima? Orientatsiya qoidasini tushuntiring.
49. Benzol va uning gomologlari oksidlanganda qanday moddalar hosil bo'ladi?

50. Benzoldan va boshqa reagentlardan foydalanib quyidagi moddalarni sintezlash sxemalarini taklif eting: a) *p*-xlorbenzoy kislota, b) 2,4-dinitrotoluol, d) *m*-brombenzoy kislota, e) 2-brom-2-fenilpropan.

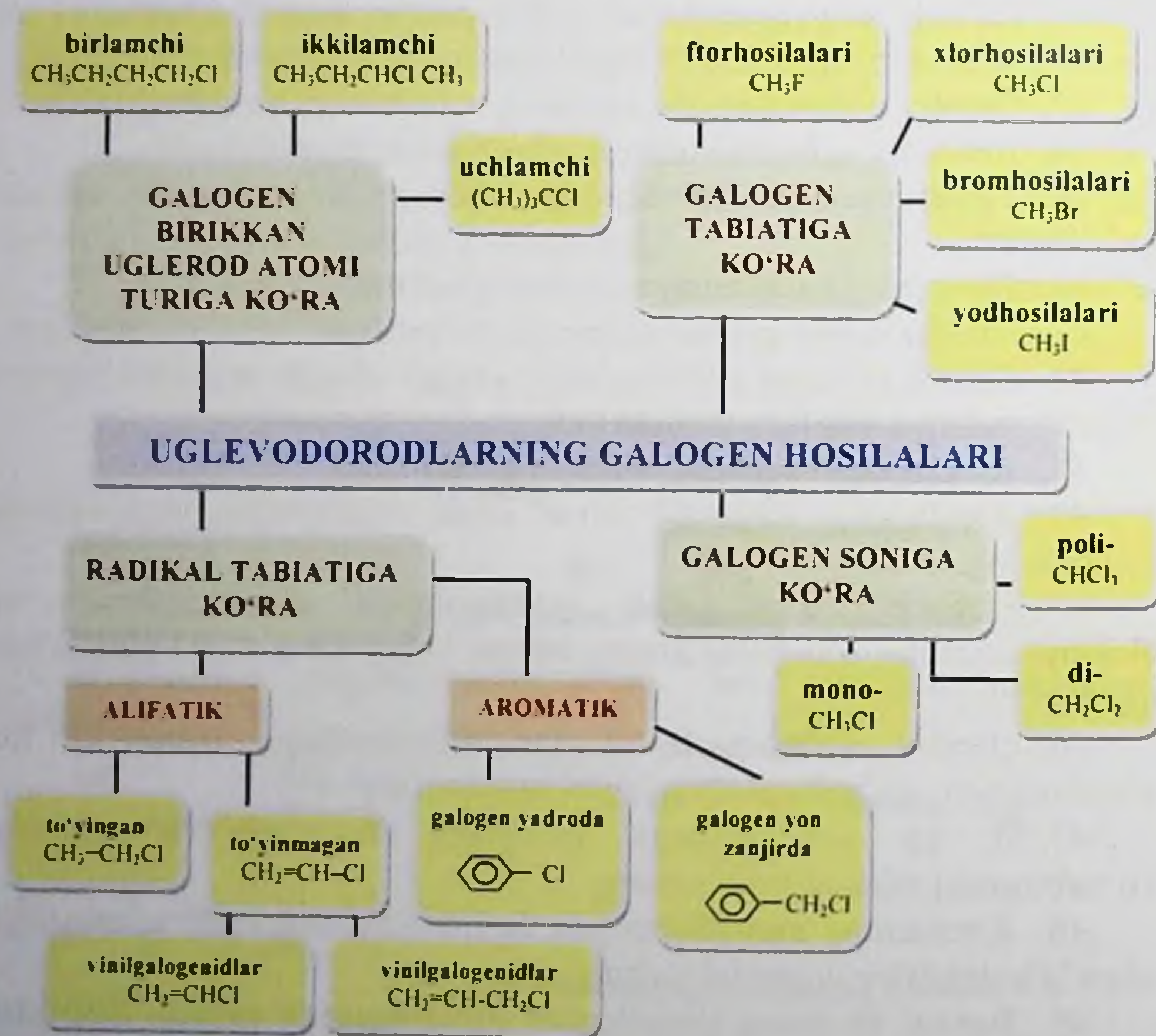
VIII bob

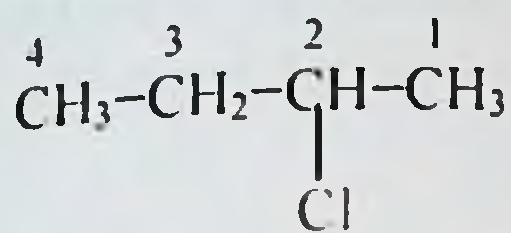
UGLEVODORODLARNING GALOGEN HOSILALARI

Uglevodorodlardagi bir yoki bir necha vodorod atomlarining galogen elementlariga almashinishidan hosil bo'lgan organik moddalar uglevodorodlarning galogenli hosilalari deyiladi.

Ularning umumiy formulasi: $R-(Hal)_n$, bunda R – radikal (alkil, aril, alkenil), Hal – galogen elementlar (-F,-Cl,-Br,-I), n – galogen soni $n=1,2,3\dots$

Galogen hosilalarining turkumlanishi:

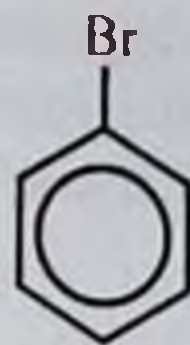




2-xlorbutan

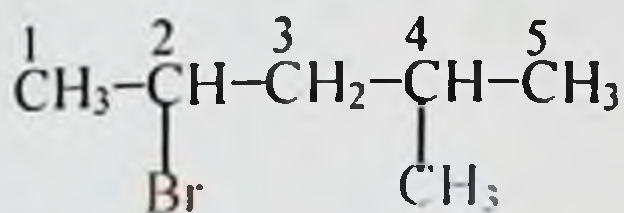


bromsiklogeksan

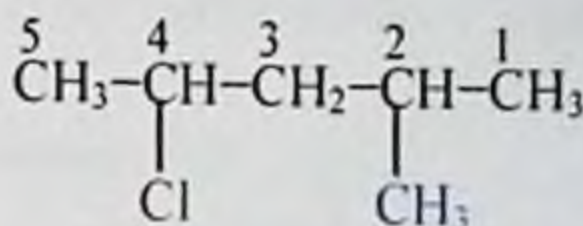


brombenzol

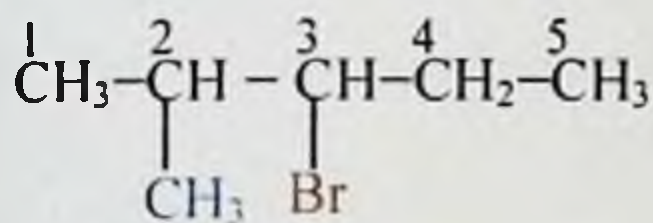
Agar boshlang'ich strukturada galogen atomlaridan tashqari, uglevodorod radikali bo'lsa, unda ularning nomlari alfavit bo'yicha beriladi. Birinchi nomlanuvchi o'rinbosar eng kichkina raqamga ega bo'lishi kerak.



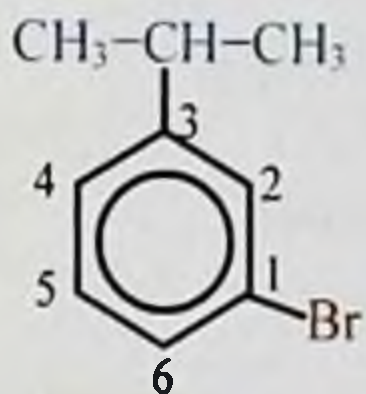
2-brom-4-metilpentan



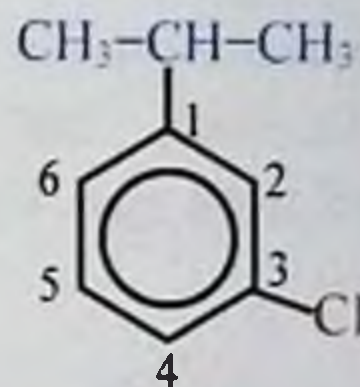
2-metil-4-xlorpentan



3-brom-2-metilpentan

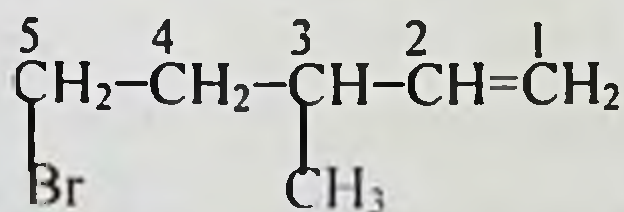


1-brom-3-izopropilbenzol

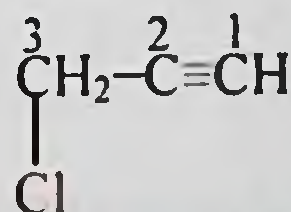


1-izopropil-3-xlorbenzol

Galogenalken va galogenalkinlarning asosiy zanjiri raqamlanganda kichik raqamlar qo'sh bog' yoki uch bog' tutgan uglerodlarga qo'yiladi.

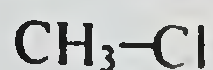


5-brom-3metil-1-penten



3-xlorpropin

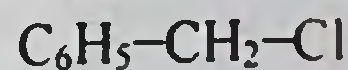
Radikal-funksional nomenklatura bo'yicha nomlashda radikal nomi, so'ngra galogen nomiga *-id* qo'shimchasi qo'shib aytiladi.



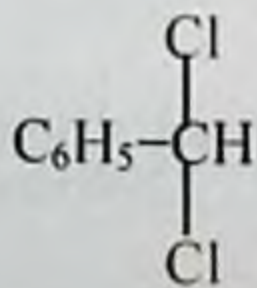
metilxlorid



etilxlorid



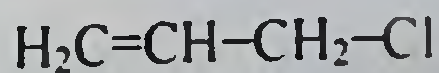
benzilxlorid



benzilidenxlorid

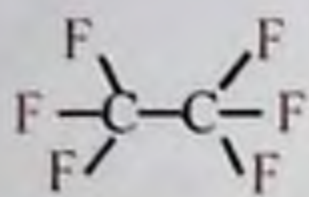


vinilxlorid

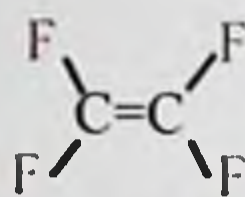


allilxlorid

To'liq galogenlangan uglevodorodlar (barcha vodorod atomlari galogen atomlariga almashingan) *pergalogenlangan* deb nomlanadi (prefiks *per*-qo'shiladi).

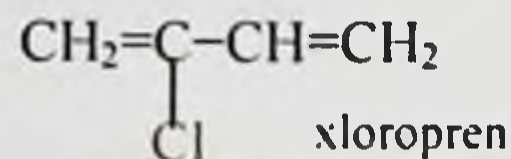
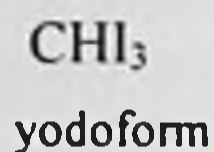
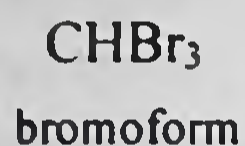
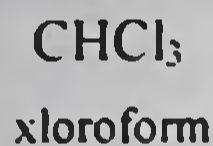


perftoretan



perftoretilen

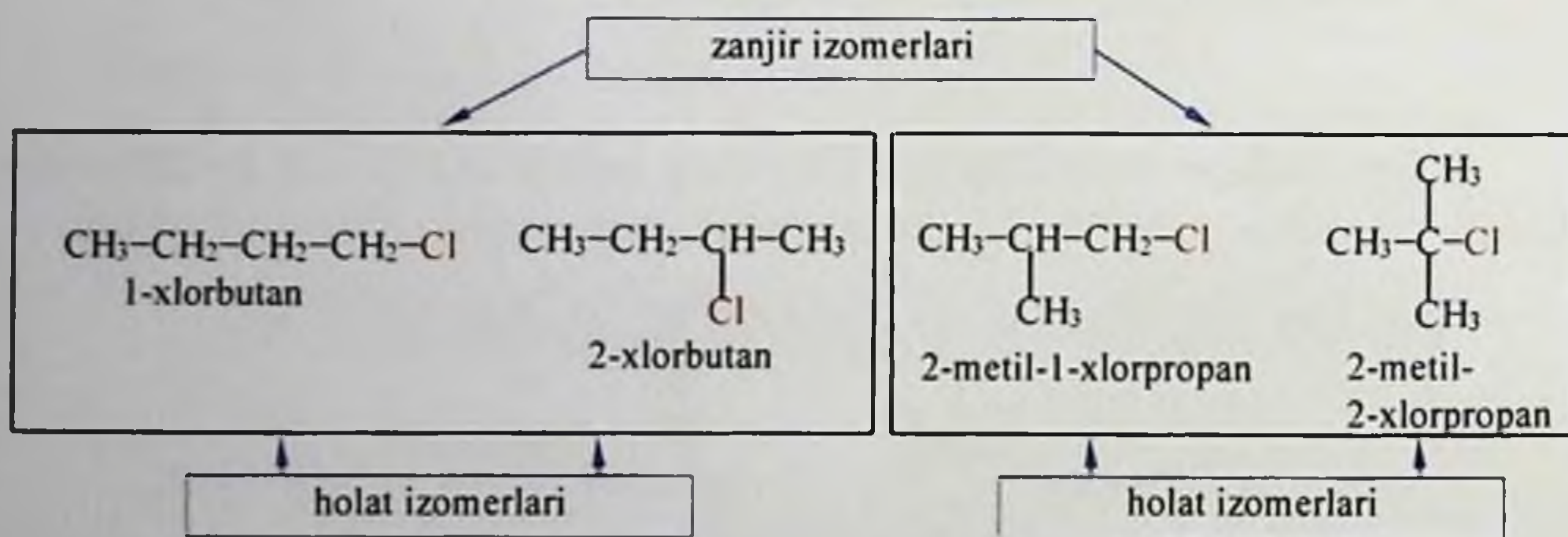
Ba'zi galogenuglevodorodlarning tarixiy nomlari qabul qilingan:



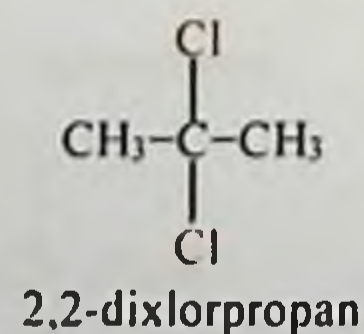
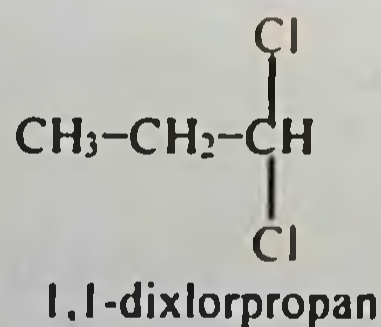
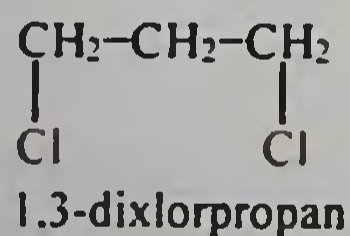
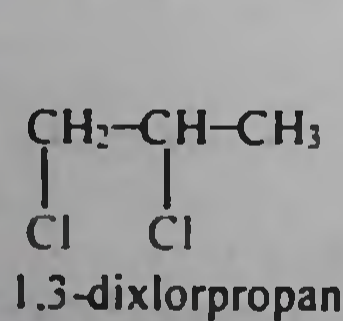
8.2. Izomeriyasi

Galogenalkanlar uchun *tuzilish* (zanjir, holat) va *fazoviy* (*konformatsion, optik*) izomeriyalar xos.

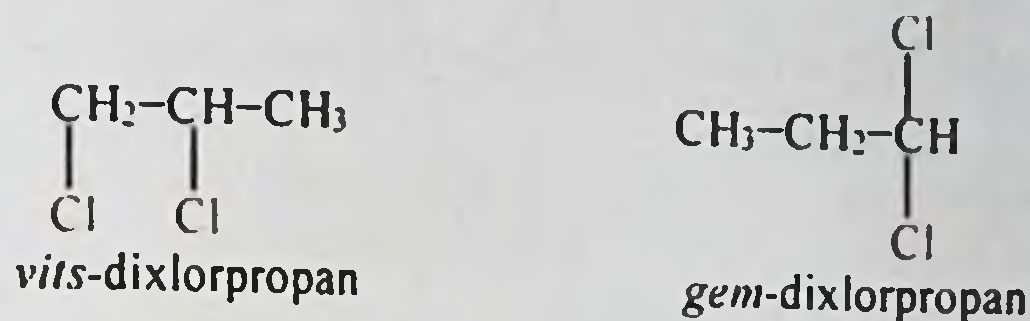
Masalan, tarkibi $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ bo'lgan galogenalkan 4ta tuzilish izomerlariga ega. Ular quyidagilar:



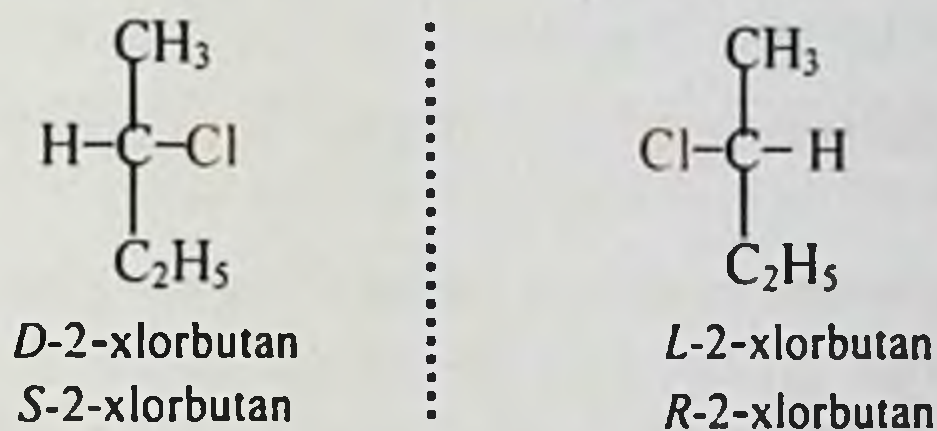
Digalogen alkanlarda ikkita galogen atomlarining joylashishiga ko'ra, tuzilish (holat) izomerlari mavjud.



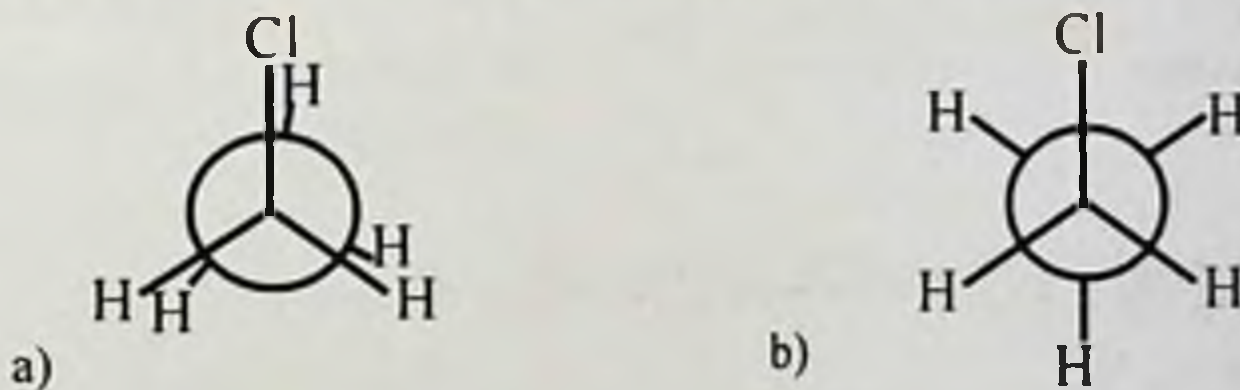
Ikkita galogen atomlari bitta uglerod atomida joylashgan bo'lsa, *geminal*, yonma-yon turgan uglerod atomlarida bo'lsa – *visinal* digalogenuglevodorodlar deb ataladi.



Galogenalkanlarning tarkibida asimmetrik uglerod atomi mavjud bo'lsa, unda optik izomerlarga ega bo'ladi. Masalan, 2-xlorbutanda ikkinchi uglerod atomi asimmetrik bo'lib, u ikkita optik izomerlarni (enantiomerlar) beradi.

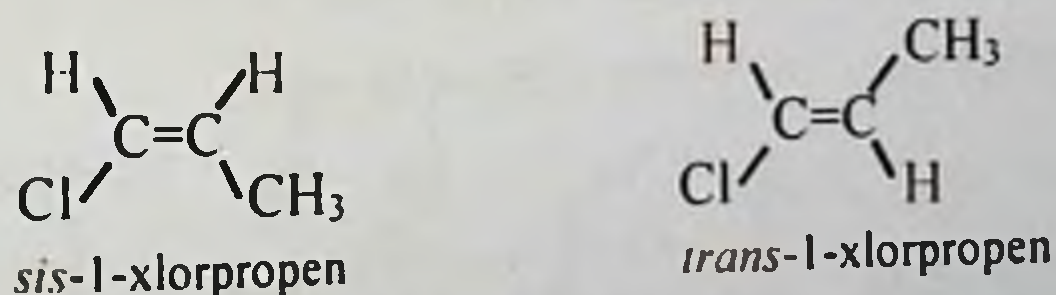


Galogenalkanlarning *konformatsion* izomerlari ham mavjud.

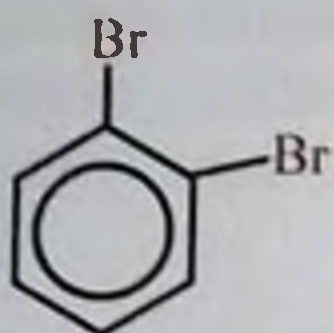


8.1.-rasm. Xloretanning a) to'silgan va b) tormozlangan konformatsiyalari

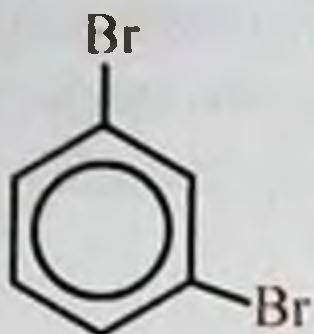
To'yinmagan galogenuglevodorodlarga geometrik (*sis*-, *trans*-) izomeriya xos.



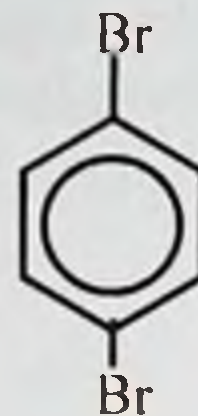
Aromatik galogen hosilalarga holat izomerlari xos.



1,2-dibrombenzol
o-dibrombenzol



1,3-dibrombenzol
m-dibrombenzol



1,4-dibrombenzol
p-dibrombenzol

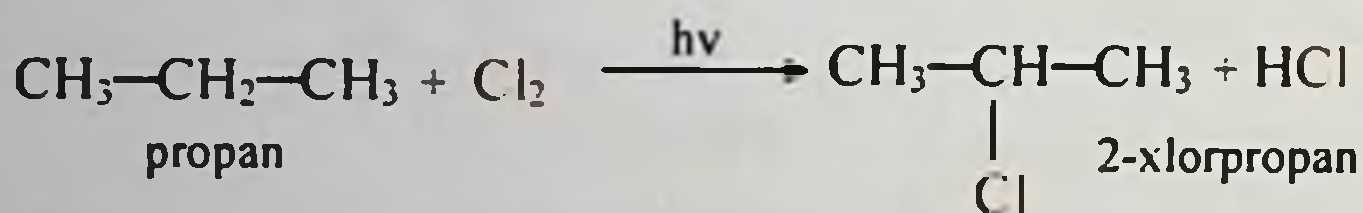
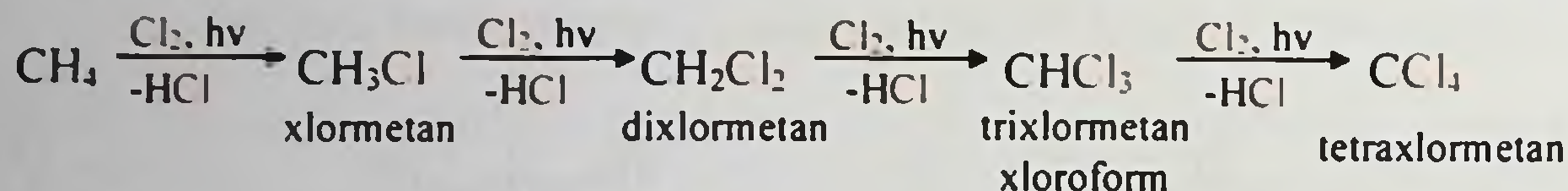
8.3. Alifatik galogen hosilalar

8.3.1. Olinish usullari

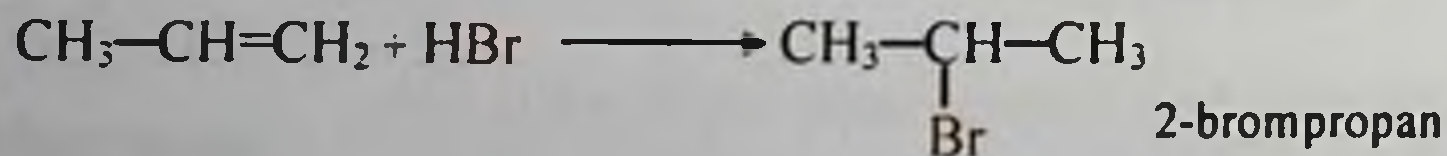
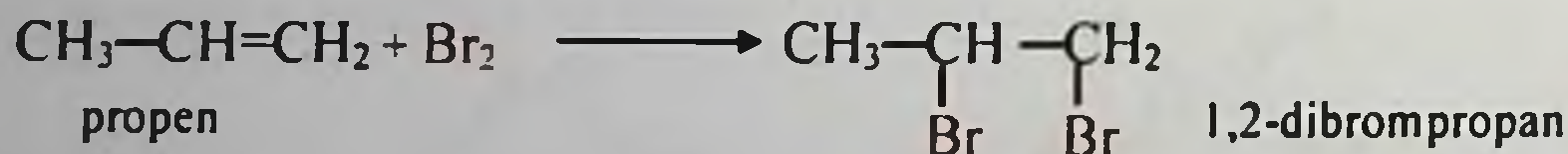
Galogen hosilalarning sintetik olinish usullari ko'p bo'lib, ular asosan quyidagilar:

1) *Barcha uglevodorodlarga galogen ta'sir ettirib olish.*

1.1. *Alkanlarga galogen ta'sir ettirib olish.* Reaksiya radikal o'rin olish mexanizmi (S_R) bo'yicha ketib, natijada mono-, di- va poligalogenalkanlar hosil bo'ladi.

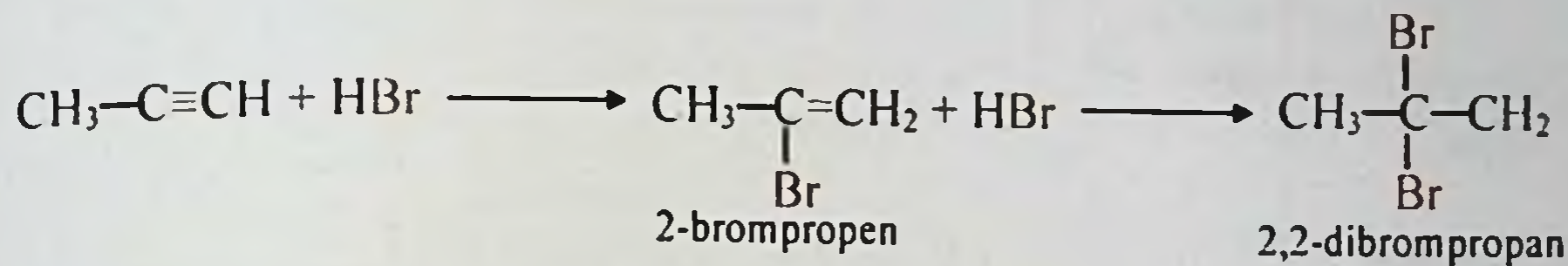
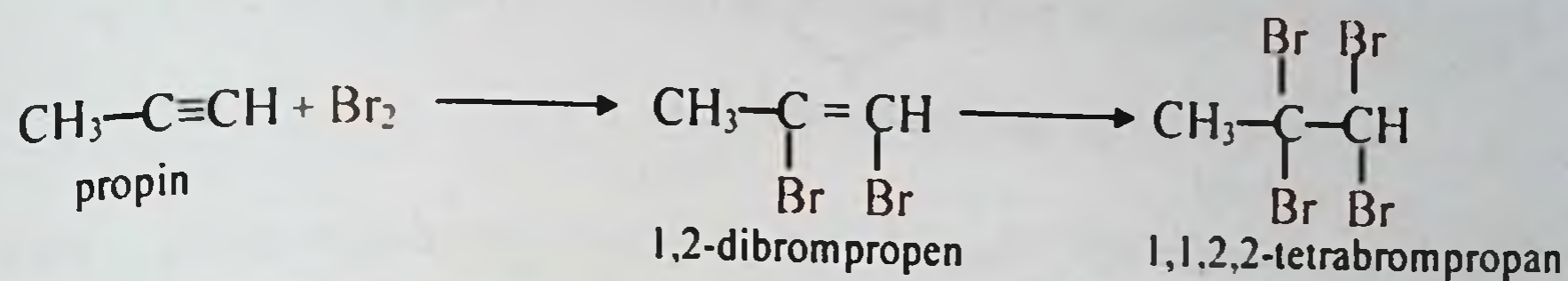


1.2. *Alkenlarga galogen yoki galogenvodorod ta'sir ettirib olish.* Alkenlarni galogenlab, digalogenalkanlar hosil bo'ladi, gidrogalogenlab – monogalogenalkanlar olinadi.

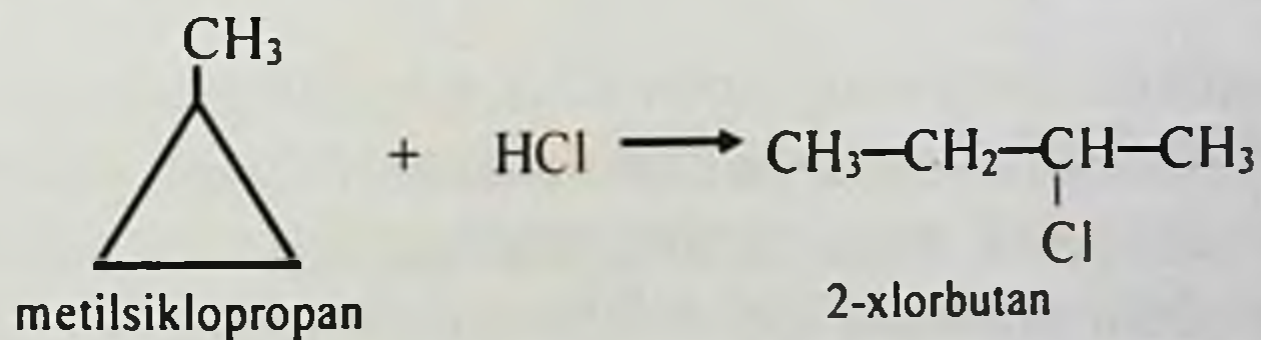
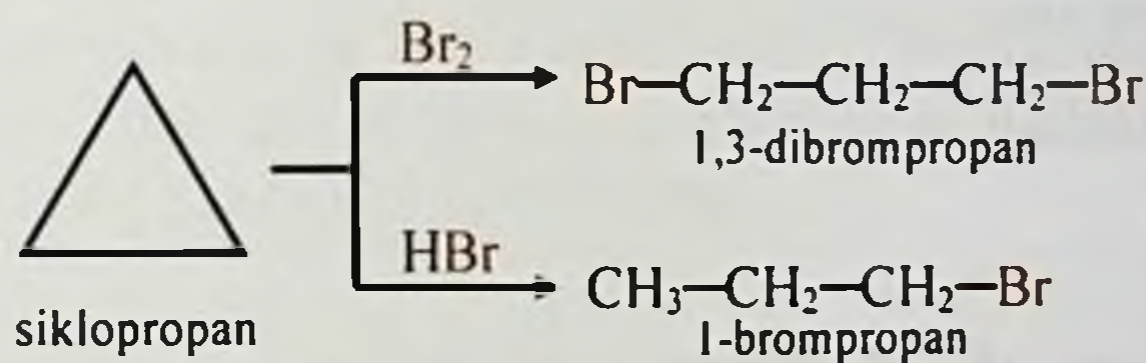


1.3. *Alkinlarga galogen yoki galogenvodorod ta'sir ettirib olish.* Alkinlarni galogenlab, tetragalogenalkanlar hosil bo'ladi, gidrogalogenlab

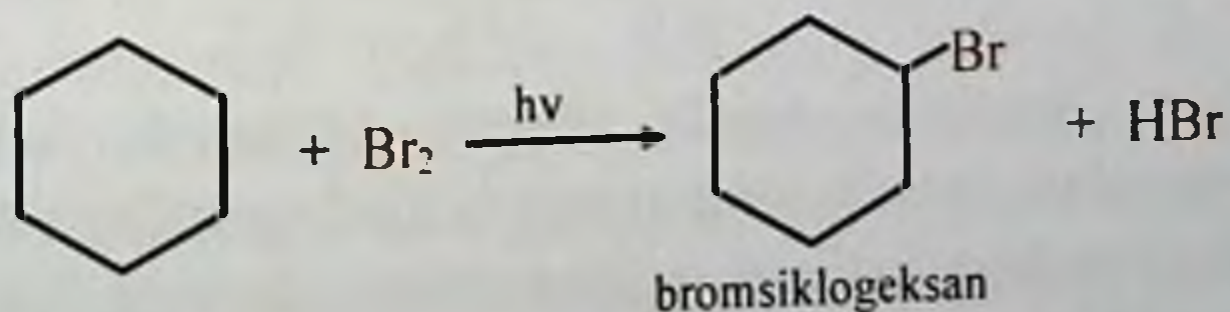
- digalogenalkanlar olinadi. Oraliq bosqichlarda galogenalkanlar hosil bo'ladi.



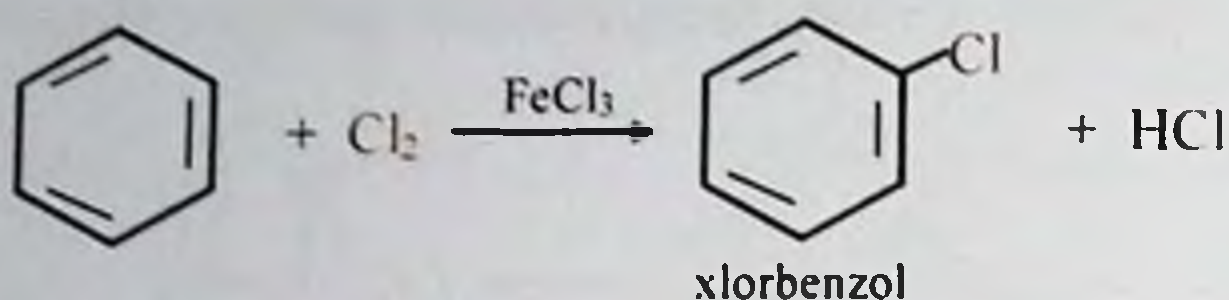
1.4. Sikloalkanlarga galogen yoki galogenvodorod ta'sir ettirib olish. Kichik halqali sikloalkanlarni galogenlash va gidrogalogenlash reaksiyalar biriktirish reaksiyasi bo'yicha ketadi, natijada mono- va digalogenalkanlar hosil bo'ladi.



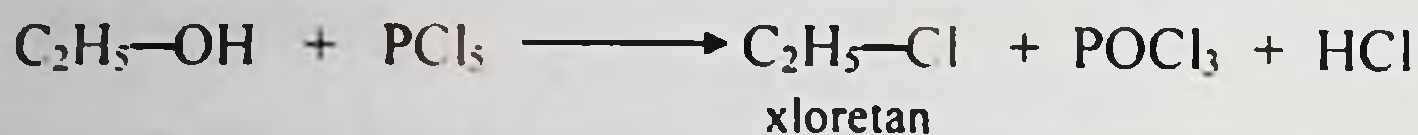
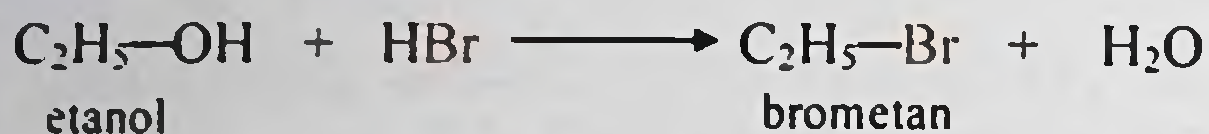
Oddiy halqali sikloalkanlarning halqasi turg'un bo'lgani uchun ularning galogenlar bilan o'zaro ta'sir reaksiyasi o'rin olish mexanizmi bo'yicha boradi.



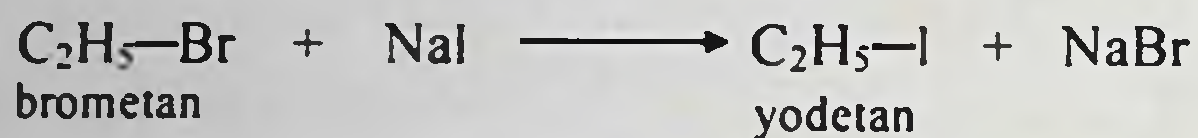
1.5. Aromatik uglevodorodlarga galogen ta'sir ettirib olish.



2) *Spirtlarga vodorod-, fosfor- va tionilgalogenidlar ta'sir ettirib olish.*



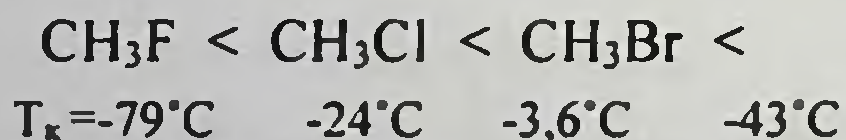
3) *Galogenalkanlarga galogenkislotalarning tuzlarini ta'sir ettirib olish (Finkelshteyn reaksiyasi).*



8.3.2. Fizikaviy xossalari

Galogen hosilalar tarkibidagi uglerod atomlarining soniga ko'ra quyi, o'rta va yuqori galogenalkanlarga turkumlanadi. Quyi galogenalkanlar oddiy sharoitda gazlar yoki suyuqliklar, o'rta vakillari – suyuqlik va yuqori galogenalkanlar qattiq moddalardir.

Galogenalkanlarning fizik xossalari ular tarkibiga kirgan galogenning tabiatiga bog'liq. Bir xil uglevodorod radikali tutgan galogen hosilalarning qaynash haroratlari fluor, xlor, brom, yod hosilalar qatorida ortib boradi.



Quyi galogen hosilalar suvda deyarli erimaydi, lekin organik erituvchilarda, masalan, spirtida yaxshi eriydi. Galogenalkanlarning nisbiy zichligi ham ular molekulasidagi galogenning tabiatiga bog'liq bo'lib, ba'zi xloridlar suvdan engil, bromid va yodidlar suvdan og'ir ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rho=1,43$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rho=1,93$).

Ko'pgina galogen hosilalar narkotik xususiyatga ega. Ba'zi galogen hosilalar zaharli bo'lib, insektisid sifatida ishlatiladi.

Quyida ba'zi galogen hosilalarining fizik xossalari keltirilgan.

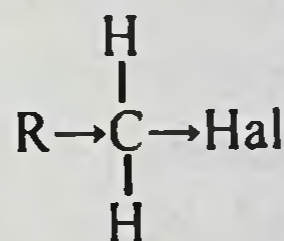
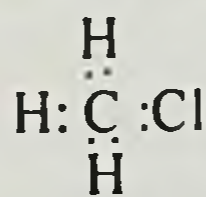
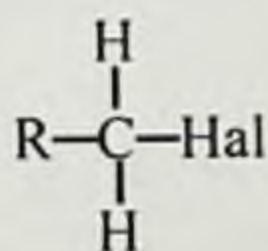
8.1.-jadval

Ba'zi galogen hosilalarining fizik xossalari

Tuzilishi	Nomlanishi	Harorat. °C	
		suyuqlanish	qaynash
CH ₃ F	ftormetan	-141,8	-78,6
CH ₃ Cl	xlormetan	-96,7	-23,8
CH ₃ Br	brommetan	-93,68	-3,6
CH ₃ I	yodmetan	-66,1	42,5
CH ₂ Cl ₂	dixlormetan	-96,7	40,1
CHCl ₃	trixlormetan	-63,5	61,3
CCl ₄	tetraxlormetan	-22,8	76,8

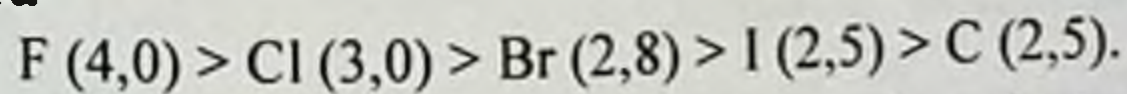
8.3.3. Kimyoviy xossalari

Uglevodorodlarning galogenli hosilalari juda faol moddalar bo'lib, ulardan spirtlar, efirlar, nitro- va aminobirikmalar, kislotalar, uglevodorodlar, metallorganik birikmalar, xullas, barcha organik birikmalarni olish mumkin. Ularning faolligi galogen hosila molekulasidagi uglerod-galogen bog'ining tabiati bilan tushuntiriladi.



Uglerod-galogen atomlari orasidagi bog' qutbli kovalent bog' bo'lib, ular orasidagi umumiy elektron juft galogen tomonga siljigan. Chunki galogenning elektromanfiyligi u bilan bog'langan sp^3 -gibridlangan uglerod atomidan yuqori.

Elementlarning nisbiy elektromanfiyligi bo'yicha Poling shkalasiga ko'ra



Galogenlar sp^3 -gibridlangan uglerod atomiga nisbatan elektromanfiy elementlar hisoblanadi. Elektron bulutning uglerod atomidan galogen atomi tomon siljishi natijasida galogen atomida elektron zichlik ortadi ($-I$), unda qisman manfiy zaryad vujudga keladi. Uglerod atomida esa zichlik kamayadi. Bu uglerod atomida qisman musbat zaryad hosil bo'ladi. Bog' qutblanib qoladi. Qutblangan bog'lar oson geterolitik uziladi, ya'ni elementlar o'rtasidagi elektron juft galogen bilan chiqib ketadi.

Ikkita element atomi o'rtasida vujudga kelgan kovalent bog'ning elektron jufti ikkala atomga tekis taqsimlanmasdan, balki elektron juftning molekulaning bir qismiga o'tib ketadigan kovalent bog'ning uzilishiga geterolitik uzilish deyiladi. Geterolitik uzilish natijasida musbat zaryadlangan zarracha (kation) va manfiy zaryadlangan zarracha (anion) hosil bo'ladi.

Galogen hosilalarda uglerod-ftor, uglerod-xlor, uglerod-brom, uglerod-yod bog'laridan C-I oson uziladi.

Bog'larning geterolitik uzilishi ikkita faktorga bog'liq.

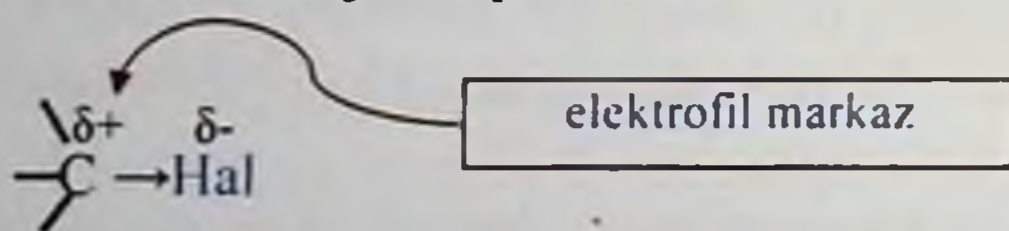
Birinchi faktor. Bog'ni hosil qilgan elementlarning elektromanfiyligiga emas, balki atomlarning qutblanuvchanligiga bog'liq. Qutblanuvchanlik esa atomlarning o'lchamiga bog'liq. Yod elementining atom radiusi katta, tashqi elektronlarning yadroga tortilishi zaif, shuning uchun C-I bog'i oson uziladi.

Ikkinchi faktor. Bu bog' uzilgandan keyin hosil bo'lgan zarrachalarning barqarorligidir. Hosil bo'lgan zarracha qancha barqaror bo'lsa, bog'ning geterolitik uzilish ehtimolligi yuqori bo'ladi. Galogenning qutblanuvchanligi qancha katta bo'lsa, hosil bo'lgan anion shuncha turg'un bo'ladi.

Quyida keltirilgan qatorda uglerod-galogen oson uzilishi kuzatiladi:



Galogen uglerod bog'ining geterolitik uzilishi natijasida galogen bilan bog'langan uglerod atomi qisman musbat zaryadga ega bo'lib qoladi, elektrofil markazga aylanadi, shuning uchun bu elektrofil markazga boshqa nukleofil zarracha hujum qiladi.



Shuning uchun galogenalkanlar nukleofil o'rin olish reaksiyalarini beradi.

Galogen alkanlar reaksiya qobiliyati kuchli bo'lgan moddalar bo'lib, ular nukleofil o'rin olish (S_N), ajralish (E), qaytarilish reaksiyalariga kirishadilar hamda metallar bilan o'zaro ta'sirlashadilar.

Galogen hosilalarning nukleofil o'rin olish reaksiyalari (S_N)

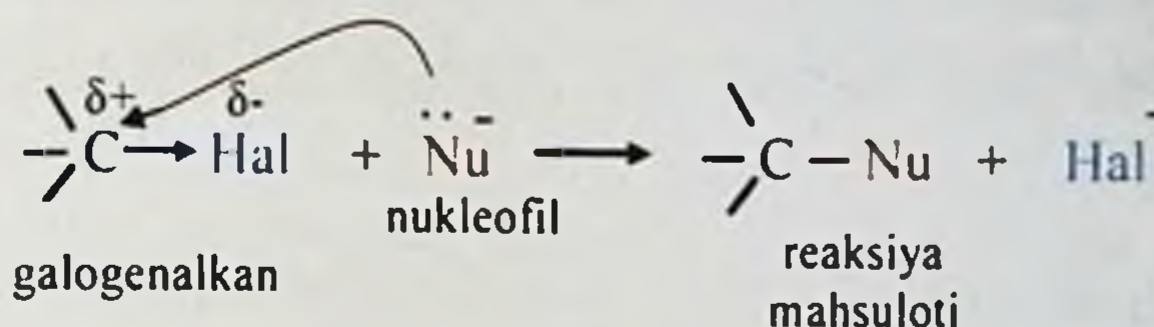
Galogen hosilalaridan boshqa organik birikmalarni olish (hosil qilish) reaksiyalari nukleofil o'rin olish reaksiyalaridir (S_N).

Bu reaksiyalarda galogen elektron juftga ega bo'lib, ya'ni nukleofil zarracha bo'lib ajraladi. Galogen tutgan uglerod atomiga boshqa nukleofil reagentlar birikadi.

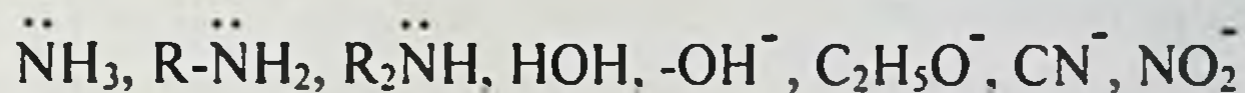
Nukleofil reagentlar o'zida bo'linmagan elektron juftga ega bo'lgan atom tutgan yoki dissoziatsiyalanishida anion hosil qiladigan moddalardir, ya'ni elektronga boy zarrachalar.



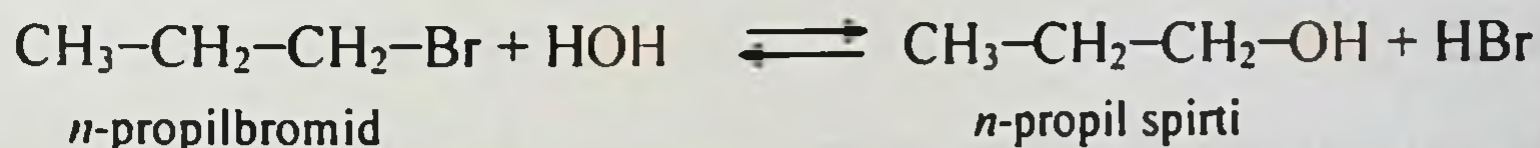
Aleksandr Uilyam
VILYAMSON
(1824-1904)



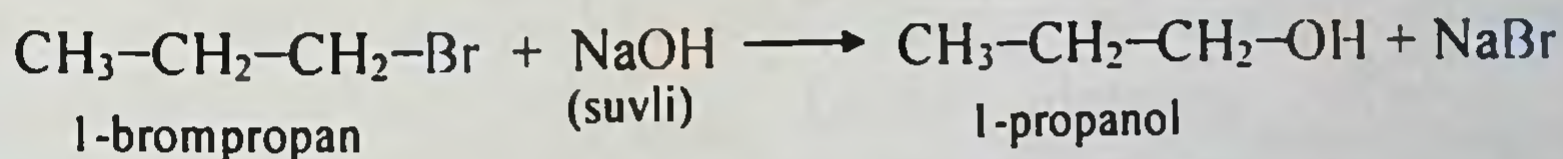
Nukleofil reagentlar:



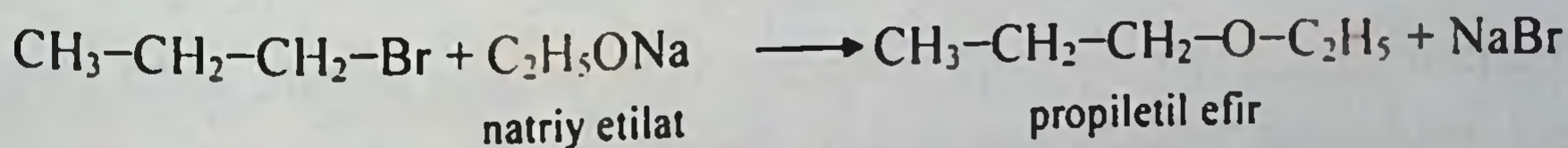
1) *Galogenalkanlarning gidrolizlanishi.* Galogenalkanlarga suv ta'sir ettirilsa, bu reaksiya qaytar reaksiya bo'lib, juda sekin boradi va spirt hosil bo'ladi.



Gidroliz reaksiyalari ishqorning suvli eritmasi yoki ishqoriy metallarning karbonatlari bilan olib boriladi.

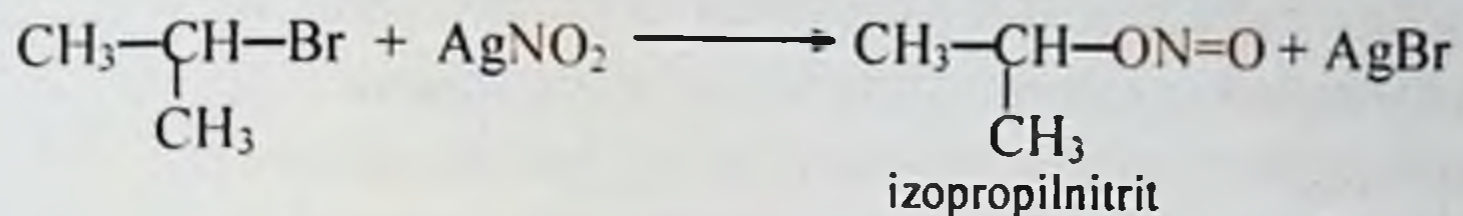


2) *Alkogolizlash reaksiyasi.* Galogenalkanlarning alkogolyatlar va fenolyatlar bilan o'zaro ta'sirlanishidan oddiy efirlar hosil bo'ladi (Vilyamson reaksiyasi).

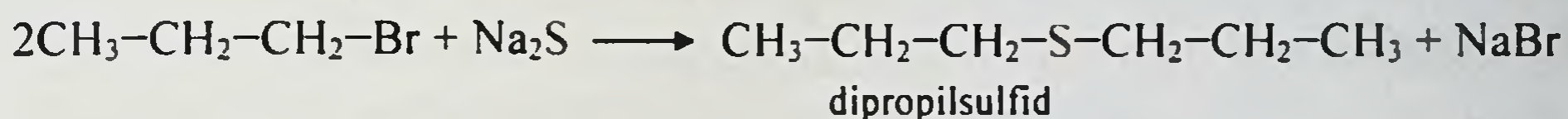




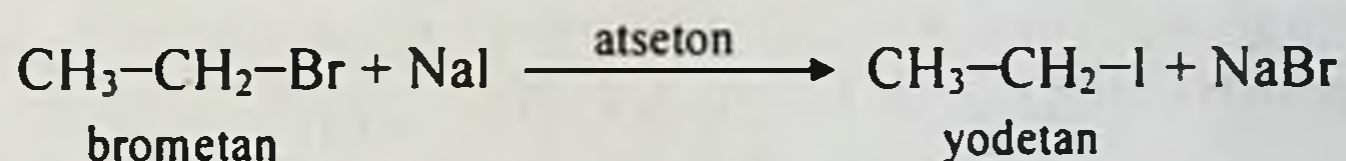
Ikkilamchi va uchlamchi galogen hosilalar AgNO_2 bilan reaksiyaga kirishganda, nitrit kislotaning efirlari hosil bo'ladi.



4.3. *Galogenalkanlarning gidrosulfid va sulfidlar bilan o'zaro ta'sirlashuvi.* Galogenalkanlarga ishqoriy metallarning gidrosulfidlari ta'sir ettirilsa, merkaptanlar, sulfidlarning ta'siridan esa tioefirlar hosil bo'ladi.



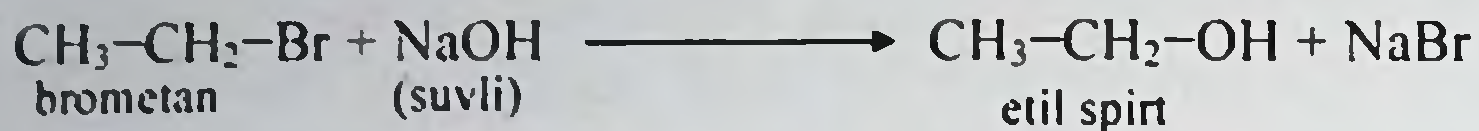
4.5. *Galogenvodorod kislota tuzlarining ta'siri (Finkelshteyn reaksiyasi).* Bu reaksiya galogenalkan molekulasiidagi galogeni boshqa galogenaga almashtirish imkonini beradi. Ayniqsa, bu reaksiyadan birlamchi ftor va yod hosilalarini olishda keng foydalaniladi, chunki alkanlarga bevosita ftor, yod ta'sir ettirib, ftor hosilalar, yod hosilalarni olib bo'lmaydi.



Yuqorida keltirilgan barcha reaksiyalarga ikkilamchi va uchlamchi galogenalkanlar ham kirishadi. Lekin ularning amalga oshishi boshqacharoqdir, galogen alkanlarning nukleofil o'rin olish reaksiyalari 1) galogenalkanlarning tuzilishiga ko'ra; 2) nukleofil tabiatga qarab; 3) erituvchining tabiatiga ko'ra, ikki asosiy reaksiya mexanizmlaridan biri bo'yicha borishi mumkin.

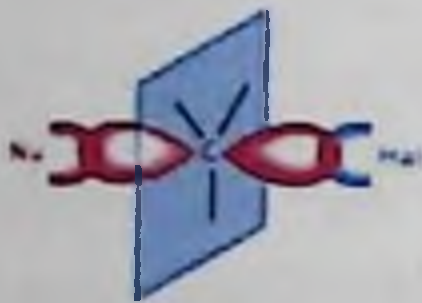
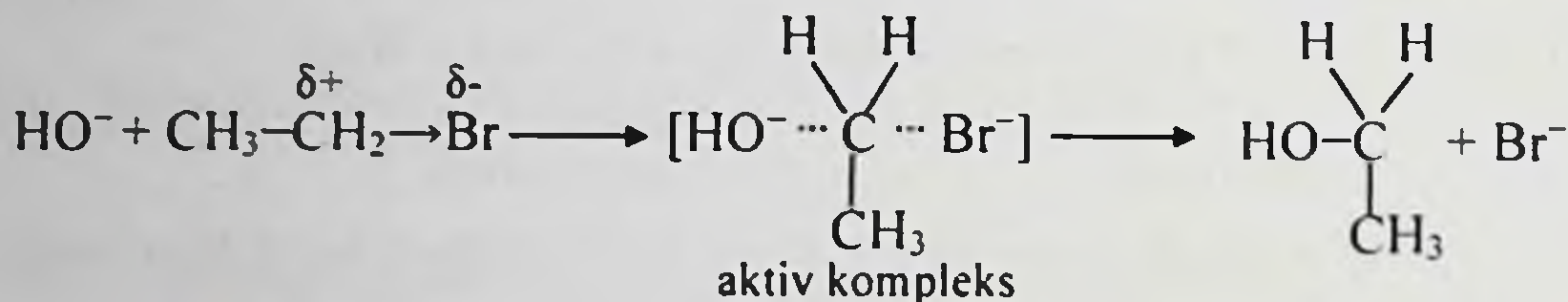
Galogenalkanlarning nukleofil o'rin olish reaksiyalari S_N2 bimolekulyar nukleofil o'rin olish reaksiya mexanizmi yoki S_N1 monomolekulyar reaksiya mexanizmi bo'yicha borishi mumkin.

Birlamchi galogen hosilalarning nukleofil o'rin olish reaksiyalari S_N2 mexanizm bo'yicha amalga oshadi. Bu mexanizmni quyidagi reaksiya misolida ko'rib chiqamiz.



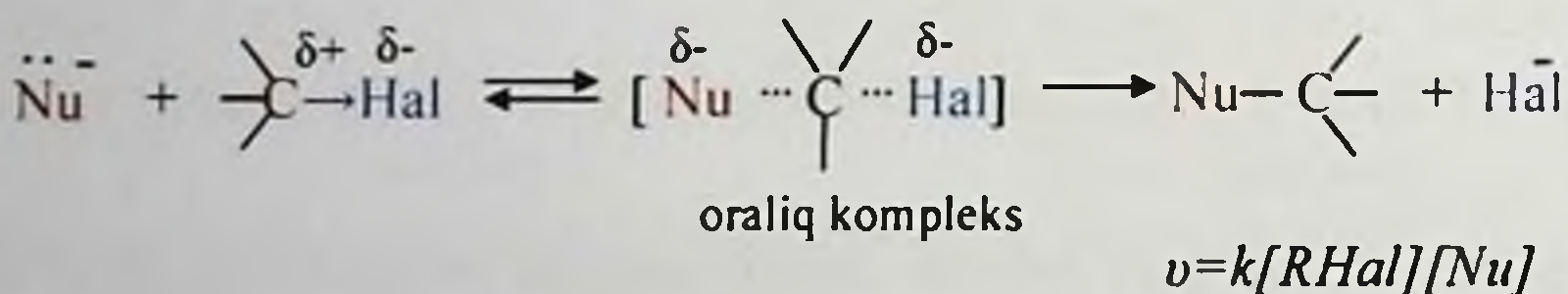
Nukleofil zarracha OH^- galogen tutgan uglerod atomiga galogeni qarama-qarshi tomonidan hujum qiladi. Nukleofil galogenalkanga yaqinlashganda C-Br bog'ining elektron bulutlari qayta taqsimlanadi

sp^3 -gibridlangan galogen tutgan uglerod atomi sp^2 -gibridlanishga o'tadi, natijada uglerodning gibrid orbitallari bir tekislikda, gibridlanmagan p -atom orbitali bu tekislikka perpendikulyar joylashadi va p -atom orbitalning bir qismi nukleofilning ($-\text{OH}$) orbitali bilan qisman, ikkinchi qismi galogen atomining orbitali bilan qoplangan – aktiv kompleks hosil bo'ladi. Bu kompleksda C-Br bog' kuchsizlanadi va C-OH bog'i shakllanadi. C-Br bog'i sinxron uzilishi bilan C-OH bog'i hosil bo'ladi.

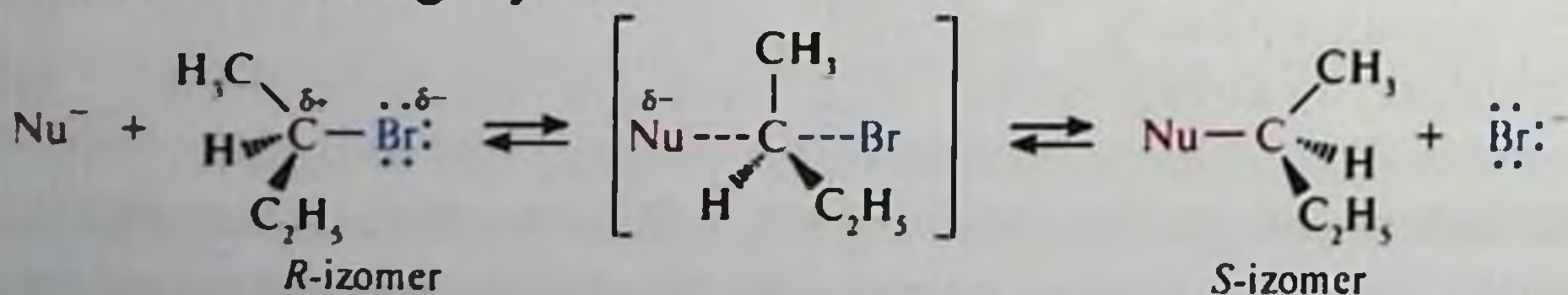


Bimolekulyar nukleofil o'rin olish (S_N2) reaksiyasi bir bosqichda borib, oraliq aktiv kompleks hosil bo'lishi bilan amalga oshadi. Reaksiyaning tezligi ikkita zarracha – galogenalkanning va nukleofilning konsentratsiyasiga bog'liq.

Umumiy holda reaksiya mexanizmini shunday ifodalash mumkin.



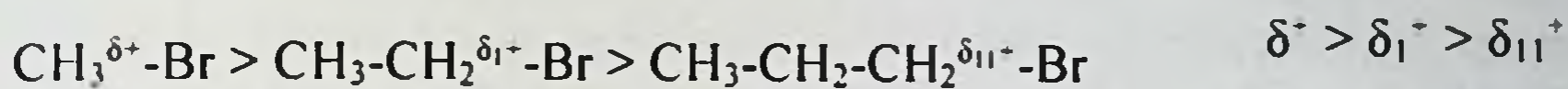
Bu reaksiyalarni bimolekulyar nukleofil o'rin olish reaksiyasi deb atalishiga sabab, oraliq aktiv kompleksda ikkala zarracha ham ishtirok etyapti. Agar galogenalkanda asimmetrik uglerod atomi bo'lsa, nukleofil o'rin olish reaksiyasida konfiguratsiyaning o'zgarishi kuzatiladi. Masalan, R -izomer S -izomerga aylanadi.



Barcha galogenalkanlarning nukleofil o'rin olish reaksiyalari S_N2 bo'yicha bormaydi.

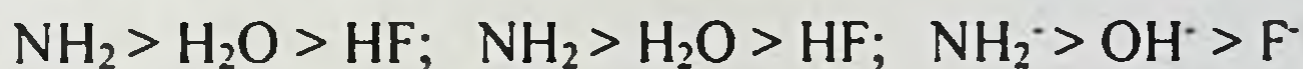
Nukleofil o'rin olish reaksiyalarning S_N2 mexanizmi bo'yicha borishiga bir necha omillar ta'sir etadi.

1) Radikalning tuzilishi. Agar galogenalkanlarda galogen tutgan uglerod atomida katta hajmli radikallar bo'lmasa (izopropil, izobutil) galogen alkanlar bimolekulyar o'rin olish reaksiyalariga (S_N2) kirishadi. Katta radikallar galogen tutgan uglerodni fazoda har tomonlama o'rab turgani uchun nukleofil hujumini to'sib qo'yadi. Shuning uchun S_N2 bo'yicha asosan birlamchi alkilgalogenidlar kirishadi. Galogen tutgan uglerod atomi qancha ko'p musbat zaryadga ega bo'lsa S_N2 oson amalga oshadi.



S_N2 bo'yicha reaksiyalarning tezligi kamayib boradi.

2) Reaksiyada galogenalkandagi galogen tutgan uglerod atomiga hujum qilayotgan nukleofilning reaksiya qobiliyati qancha yuqori bo'lsa, nukleofil o'rin olish reaksiyasi S_N2 bo'yicha boradi.



nukleofilning kamayib borishi

3) Reaksiyalarning S_N2 mexanizmi bo'yicha borishiga ta'sir etuvchi omillardan yana biri bu erituvchining tabiatidir.

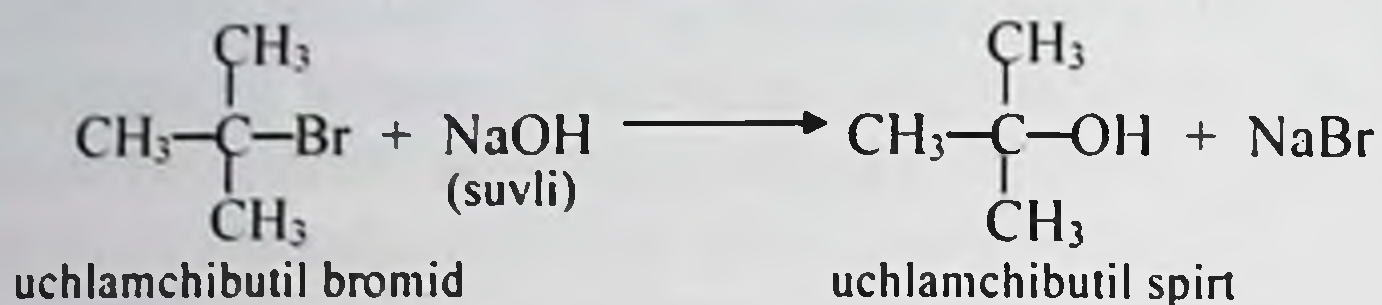
Erituvchilar ikki xil bo'ladi: qutbli erituvchilar va qutbsiz (aproton) erituvchilar. Molekulasida vodorod bog'i hosil qilmaydigan yoki asoslar bilan ta'sirlashmaydigan, vodorod atomi tutmagan erituvchilar qutbsiz yoki *aproton erituvchilar* deyiladi.

Molekulasida vodorod bog'i hosil qiladigan yoki asoslar bilan o'zaro ta'sirlashadigan vodorod atomi tutgan erituvchilar proton yoki qutbli erituvchilar deb ataladi. Bularga suv, spirt, chumoli, sirka kislotalar va boshqalar misol bo'ladi.

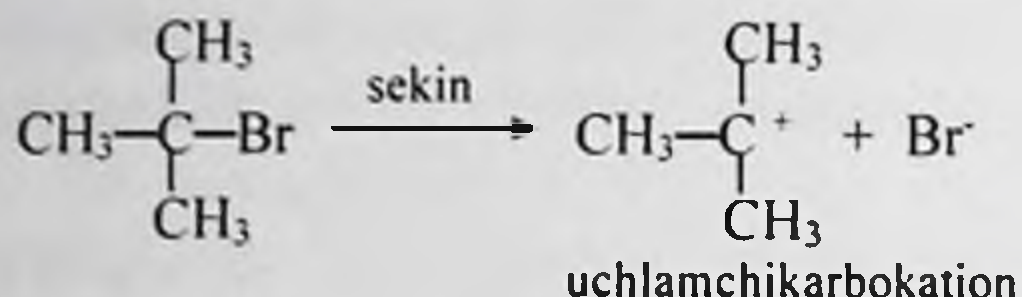
Agar galogen alkanlarning nukleofil o'rin olish reaksiyalari aproton erituvchilar (dimetilformamid, atseton, atsetonitril va boshqalar) ishtirokida olib borilsa, bu reaksiyalar S_N2 mexanizmi bo'yicha boradi.

Uchlamchi galogen hosilalarning nukleofil o'rin olish reaksiyalari *monomolekulyar nukleofil o'rin olish mexanizmi (S_N1)* bo'yicha amalga oshadi.

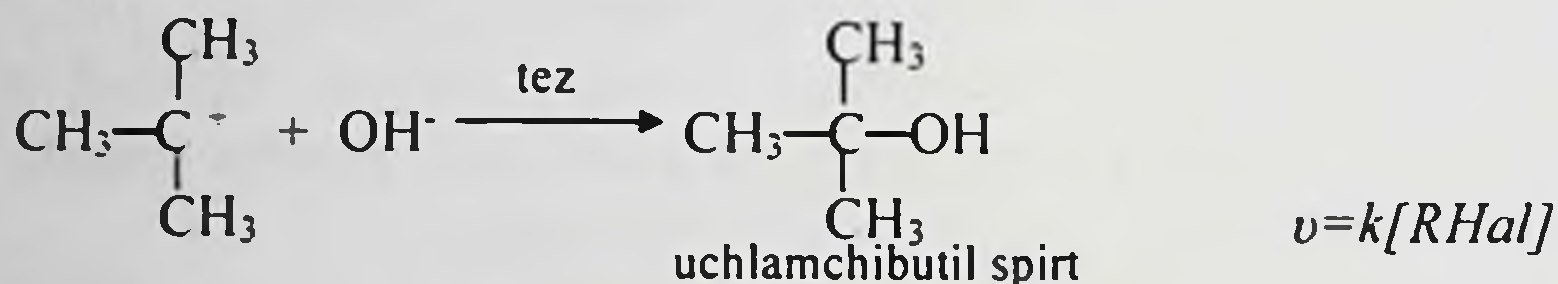
Monomolekulyar nukleofil o'rin olish (S_N1) reaksiyalari ikki bosqichda boradi. Bu reaksiya mexanizmini uchlamchi butilbromidning gidrolizlanish reaksiyasi misolida ko'rib chiqamiz.



1-bosqich



2-bosqich

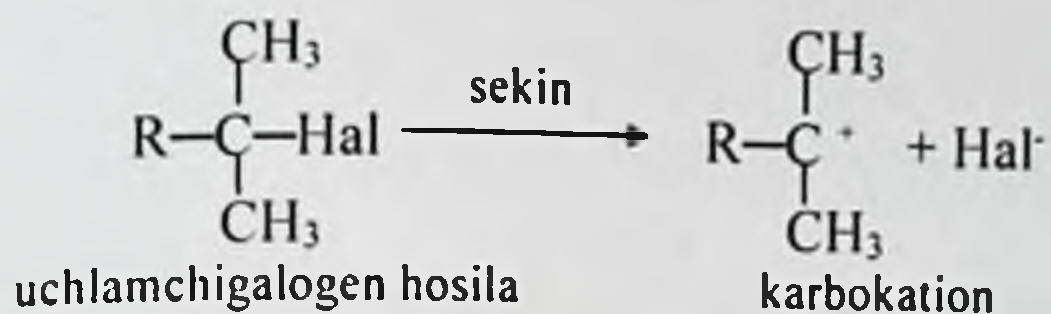


Bu reaksiyada nukleofil reagent $-\text{OH}$ bimolekulyar nukleofil o'rin olish (S_N2)dagidek galogen tutgan uglerod atomiga (elektrofil markazga) bromning qarama-qarshi tomonidan hujum qila olmaydi, chunki bu uglerod atomi har taraflama fazoda metil radikallari bilan to'silgan. Shuning uchun uchlamchi galogenalkan (uchlamchibutil bromid) erituvchi ta'sirida ionlarga – karbokation va galogenid ionga ajraladi. Bu jarayon sekin boradi va reaksiyaning tezligini belgilab beradi (1 bosqich). Galogenalkan ionlarga ajralgandan so'ng, nukleofil karbkation bilan bog'lanadi (2 bosqich).

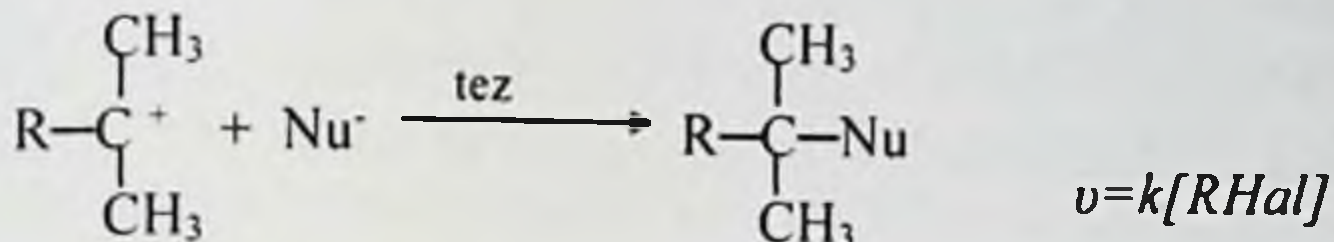
Qanchalik nukleofilning konsentratsiyasini oshirmaylik, reaksiya birinchi bosqichi amalga oshmasa, ikkinchi bosqich sodir bo'lmaydi. Reaksiyaning tezligi faqat galogenalkanning konsentratsiyasiga yoki galogenalkanning ionlanishiga bog'liq bo'lib qoladi – monomolekulyar.

S_N1 mexanizmini umumiy holda shunday ifodalash mumkin:

1-bosqich

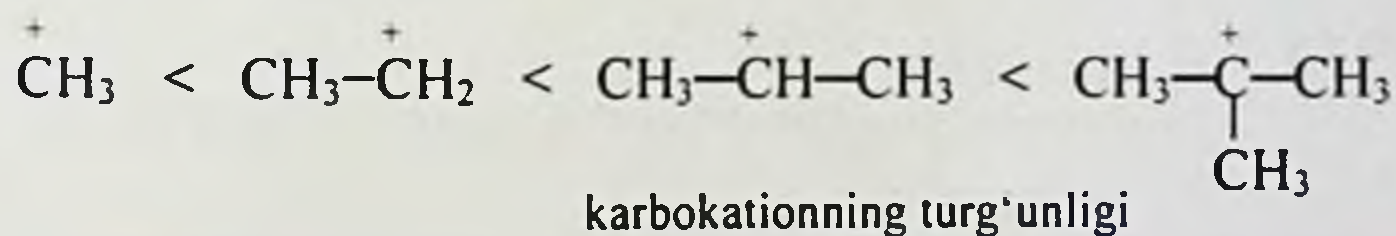


2-bosqich



Galogenalkanlarning nukleofil o'rin olish reaksiyalarining S_N1 mexanizmi bo'yicha borishiga fazoviy faktorlar, erituvchining tabiati va reaksiya jarayonida hosil bo'ladigan alkil guruhlarining turg'unligi katta ta'sir ko'rsatadi.

Galogen tutgan uglerod atomida hajmi katta, soni ko'p bo'lgan radikallar bo'lsa (uchlamchi galogen hosilalar), ularning nukleofil o'rin olish reaksiyalari qutbli erituvchilar ishtirokida olib borilsa va reaksiya jarayonida hosil bo'lgan alkilguruh karbkationi turg'un bo'lsa, bu reaksiyalar monomolekulyar mexanizm (S_N1) bo'yicha amalga oshadi. Hosil bo'lgan karbkation qanchalik turg'un bo'lsa, reaksiya shunchalik oson amalga oshadi.



Qutbli erituvchilar ta'sirida galogenalkanlar oson ionlarga ajraladi, reaksiya tezligi oshadi. Birlamchi galogen hosilalarning nukleofil o'rin olish reaksiyalari bimolekulyar nukleofil o'rin olish (S_N2) mexanizmi bo'yicha, uchlamchi galogen alkanlarning nukleofil o'rin olish reaksiyalari (S_N1) reaksiya mexanizmi bo'yicha boradi. Ikkilamchi galogen hosilalarning nukleofil o'rin olish reaksiyalari sharoitga qarab, erituvchining tabiatiga ko'ra S_N2 bo'yicha yoki monomolekulyar nukleofil o'rin olish S_N1 mexanizmi bo'yicha amalga oshishi mumkin.

Ajralish reaksiyalari

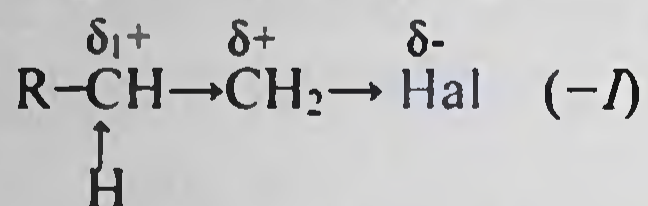
Galogenalkanlar nukleofil o'rin olish reaksiyasidan tashqari, ajralish yoki elimirlanish (E) reaksiyasiga kirishadi. Galogenalkanlarning

elimirlanish reaksiyasida vodorodgalogenid (degidrogalogenlash) ajralib, tegishli alkenlar hosil bo'ladi.

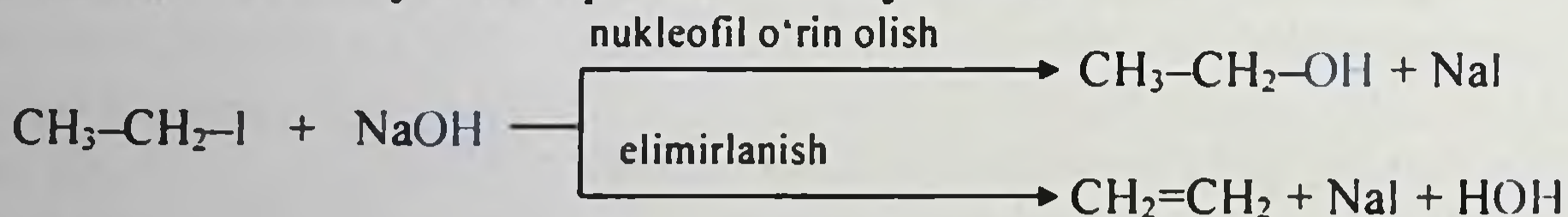


Galogenalkanlarning elimirlanish reaksiyasiga kirishishini shunday izohlash mumkin: har bir nukleofil zarracha o'zida juft elektronga ega bo'lgan atom tutgani uchun, nukleofilik xossasidan tashqari, shu juft elektron hisobiga protonni biriktirib olishi, ya'ni asos xossasini namoyon qilishi mumkin.

Galogenalkan molekulasida galogenning manfiy induktiv effekti tufayli β -uglerod atomidagi vodorod atomlari harakatchan bo'lib qoladi.

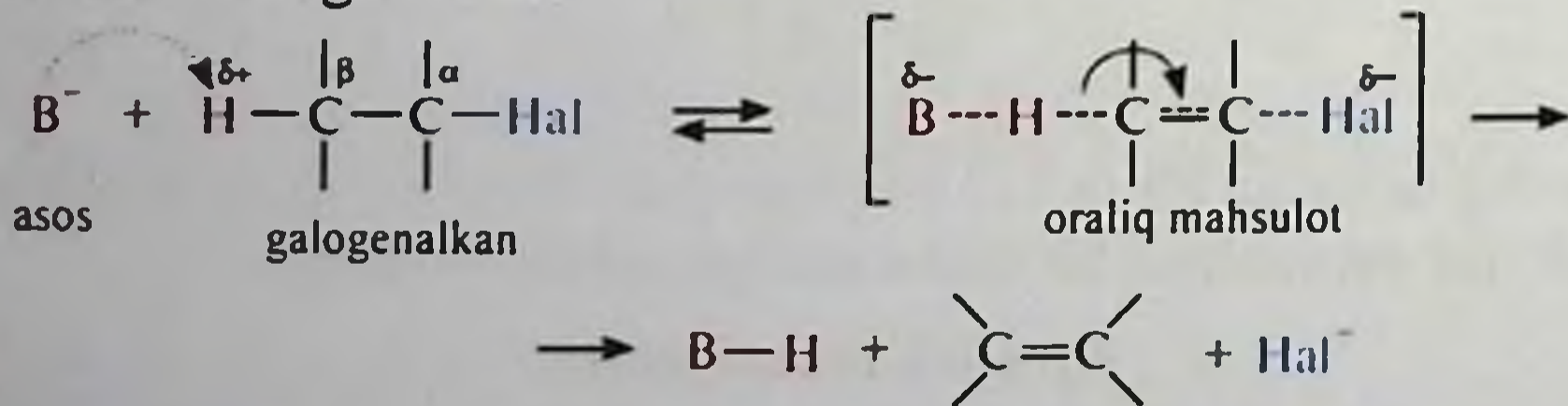


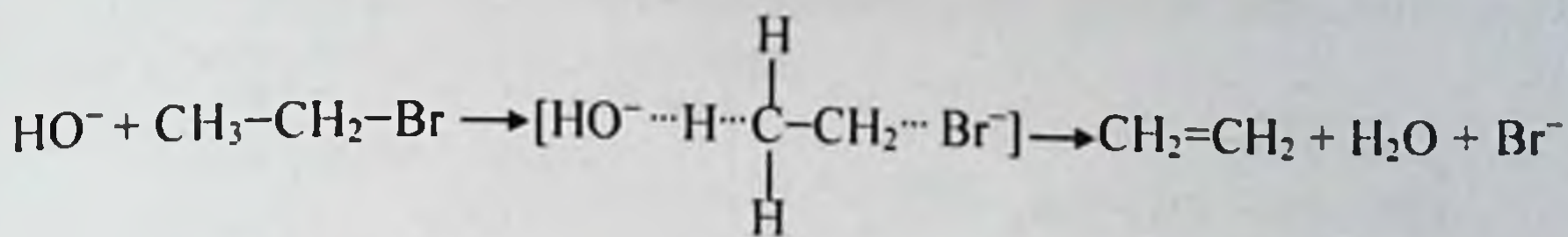
β -uglerod atomidagi harakatchan N^+ ni nukleofil reagent tarkibidagi erkin elektron juftga ega bo'lgan atom biriktirib, asosli xossani namoyon qiladi. Galogenalkanga ta'sir etayotgan nukleofilning tabiatiga ko'ra, nukleofil o'rin olish reaksiyasi bilan parallel elimirlanish reaksiyasi ketishi mumkin, bu reaksiyalar raqobatli reaksiyalardir.



Elimirlanish reaksiyasi ham ikki xil mexanizm bo'yicha boradi – bimolekulyar elimirlanish E2 va monomolekulyar elimirlanish E1.

Bimolekulyar elimirlanish E2 mexanizmi $\text{S}_{\text{N}}2$ mexanizmga o'xshash bo'lib, birlamchi galogenalkanlarning ajralish reaksiyalari shu mexanizm E2 bo'icha amalga oshadi.



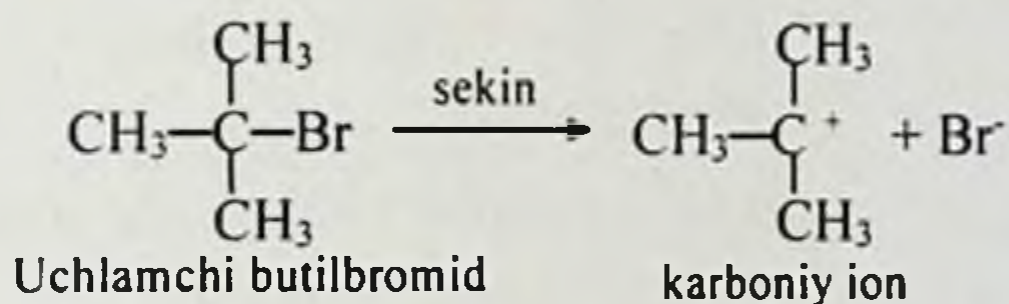


Galogenalkanlarga kuchli asoslar (ishqorning spirtidagi eritmasi yoki ishqoriy metallarning alkogolyatlari) ta'sir ettirilsa, ajralish reaksiyasi sodir bo'ladi.

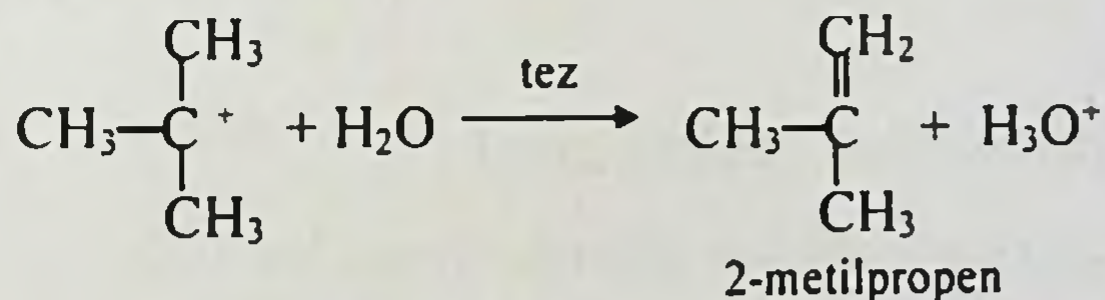
Yuqori temperatura va kuchli asoslar galogenalkanlarga ta'sir ettirilsa, ajralish reaksiyasi *E2* mexanizm bo'yicha boradi. Bu reaksiya ham bir bosqichda oraliq kompleks hosil bo'lishi bilan boradi.

Uchlamchi galogenalkanlarning ajralish reaksiyalari *monomolekulyar elimirlanish* mexanizmi *E1* bo'yicha boradi. Bunda reaksiya ikki bosqichda amalga oshadi. Reaksiya birinchi bosqichida xuddi *S_N1*dek galogenalkanning ionlarga ajralishi sodir bo'ladi.

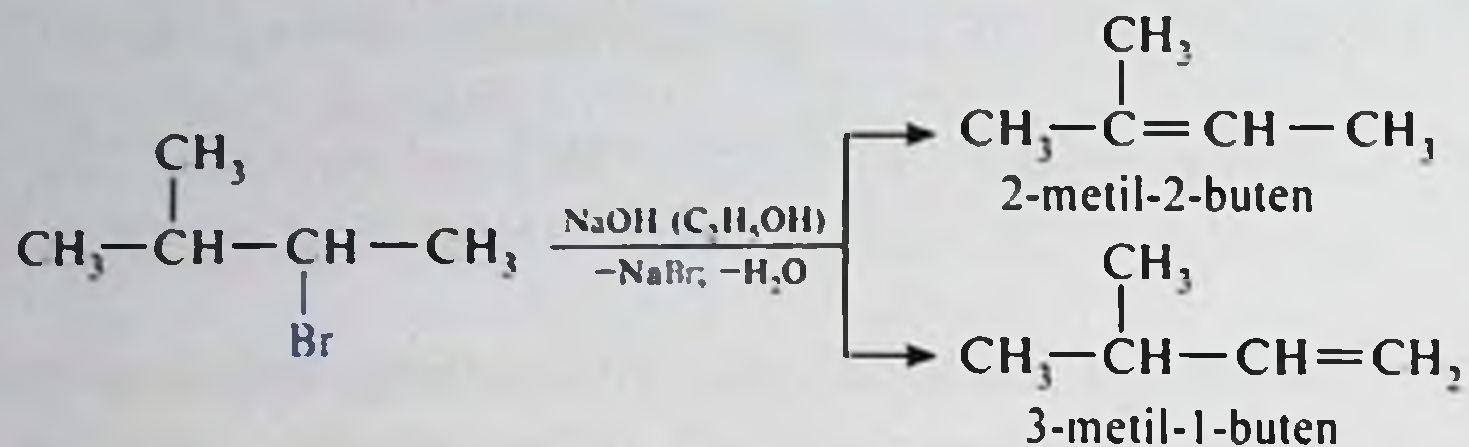
1-bosqich.



2-bosqich. Hosil bo'lgan karboniy ion protonni ajratib, alkenga aylanadi.



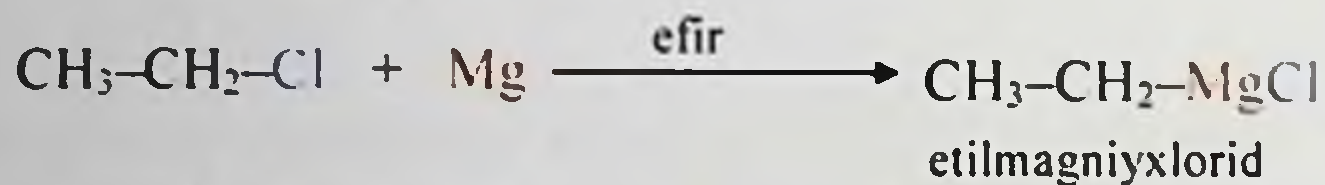
Monomolekulyar elimirlanish *E1* reaksiyasining tezligi ham galogenalkanning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Uglevodorodlarning galogenli hosilalarida bir vaqtda *S_N2* va *E2* yoki *S_N1* va *E1* reaksiyalar sodir bo'lishi reaksiya uchun olingan nukleofilning tabiatiga (asoslik darajasiga) va reaksiya sharoitiga bog'liq. Galogen tutgan uglerodda o'rinbosarlarning ko'p bo'lishi, reaksiya yuqori haroratda olib borilishi, reagentlarning konsentratsiyasini oshirish ajralish reaksiyasini borishini ta'minlaydi. Uchlamchi galogenalkanlar oson ajralish reaksiyasiga kirishadi. Ulardan galogenvodorodni ajralishi Zayuev qoidasi bo'yicha boradi. Galogenalkanlarga kuchli nukleofillar ta'sir ettirilsa, vodorod atomi eng kam gidrogenlangan uglerod atomidan ajraladi.



Galogen hosilalar – fluor-, xlor-, brom- va yodhosilalar – bu galogen hosilalardan yod hosilalarning reaksiya qobiliyati qolganlarnikidan yuqori. Bo‘lga sabab, S–I bog‘i oson uziladi. Eng reaksiya qobiliyati past bo‘lgan bu fluorhosilalar bo‘lib amalda reaksiyaga kirishmaydi.

Galogen hosilalarning metallar bilan o‘zaro ta’sirlashuvi

Galogen hosilalar metallar bilan reaksiyaga kirishib, metallorganik birikmalarni hosil qiladi.

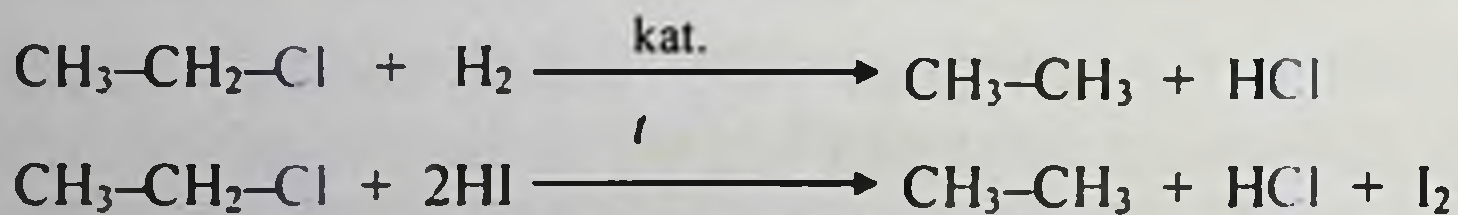


R–Mg–Hal formulaga ega bo‘lgan organik birikmalar *Grinyar reaktivi* deb yuritiladi.

Bu nom magniyorganik birikmalarni hosil qilish reaksiyasini birinchi marta o‘rgangan fransuz kimyogari Grinyar sharafiga berilgan.

Qaytarilish reaksiyalari

Galogenalkanlarning qaytarilishidan alkanlar hosil bo‘ladi.

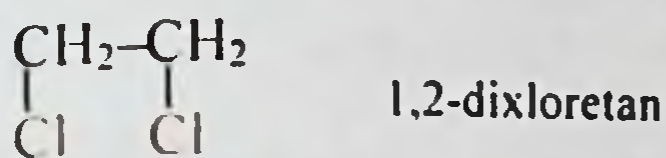


8.3.4. Alkanlarning poligalogenli hosilalari

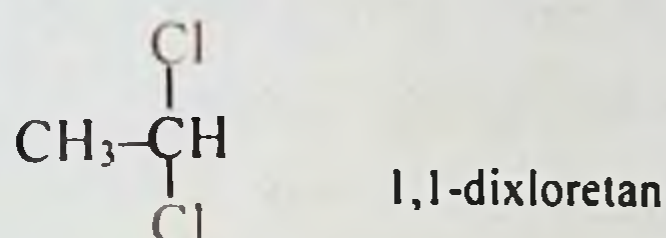
Uglevodorodlar galogen hosilalari tarkibida ikki yoki uch va hokazo galogen elementlari bo‘ladi. Ular poligalogen hosilalar deyiladi. Ularning ichida di- va tri-galogen hosilalar katta ahamiyatga ega.

Uglevodorodlarning **digalogen hosilalari** galogenlarning holatiga ko‘ra, 2 xil bo‘ladi: *visinal* va *geminal*.

Agar ikkita galogen atomlari yonma-yon uglerod atomlarida joylashsa, *visinal galogen hosilalari* deyiladi.

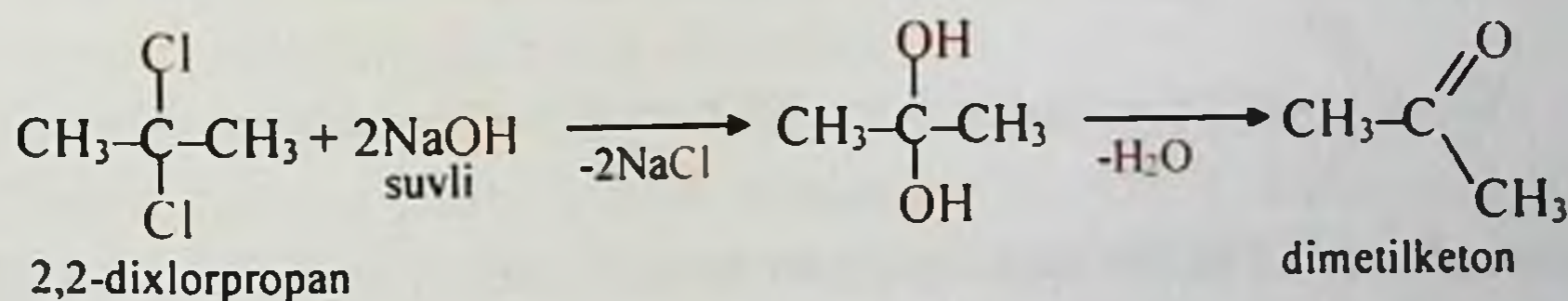
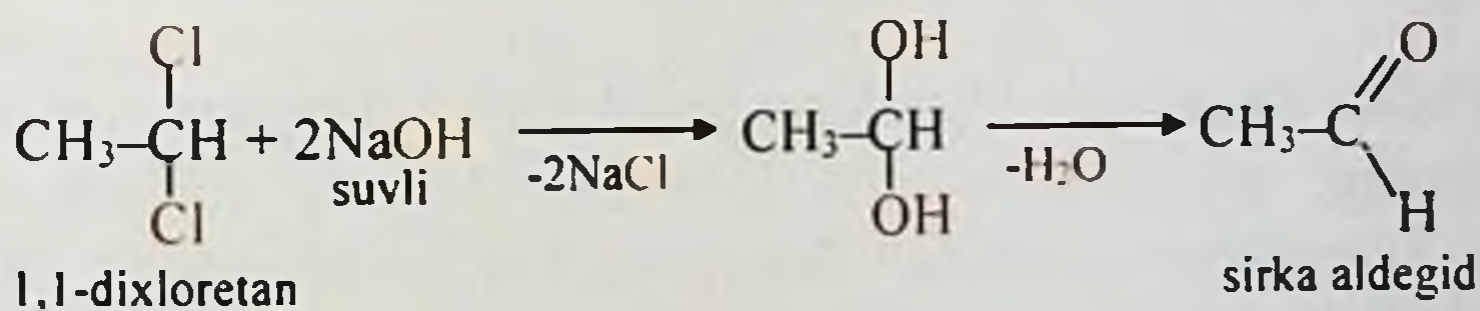
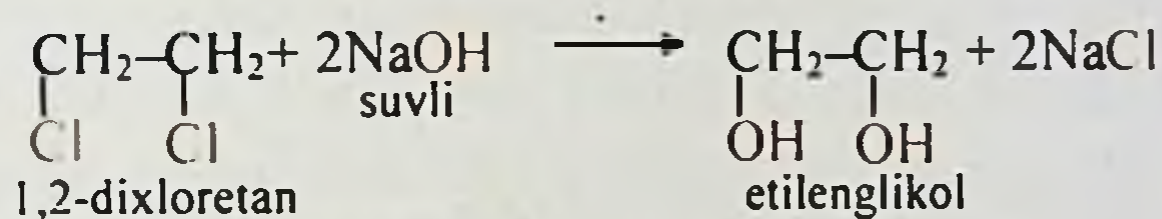


Ikkita galogen atomlari bitta uglerod atomida joylashgan bo'lsa, bunday galogen hosila *geminal galogen hosila* deb ataladi.

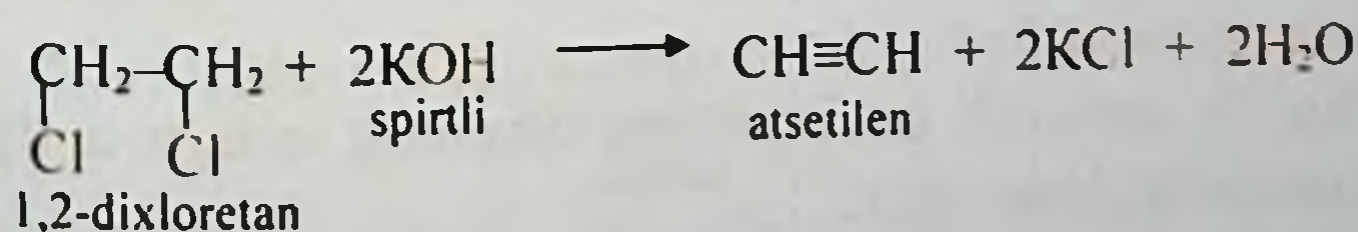


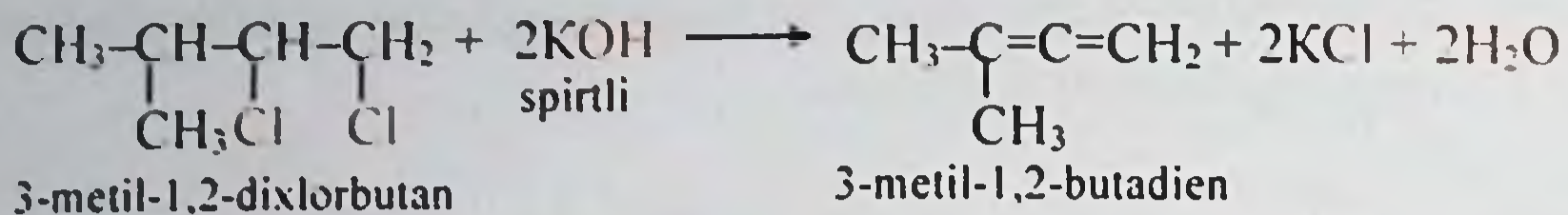
To'yingan digalogen hosilalar ham monogalogen hosilalarning xossalarini qaytaradi, nukleofil o'rin olish va ajralish reaksiyalariga kirishadi, lekin ba'zi reaksiyalarda visinal va geminal hosilalar farq qiladi.

Masalan, visinal digalogen hosilalarning gidrolizlanishidan glikollar hosil bo'lsa, geminal galogen hosilalarning gidrolizlanishidan aldegidlar, ketonlar hosil bo'ladi.



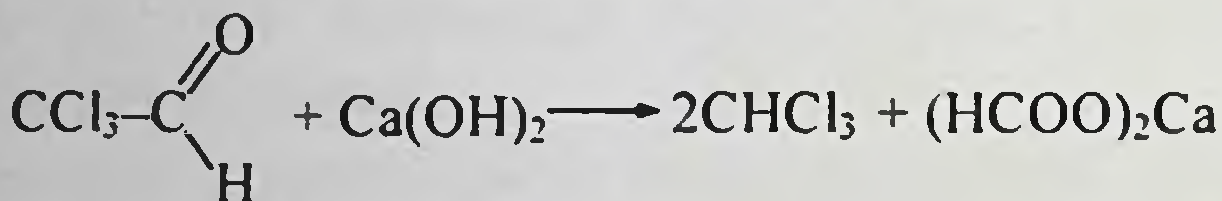
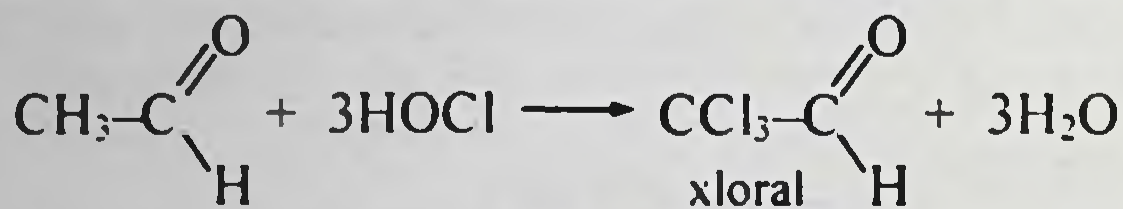
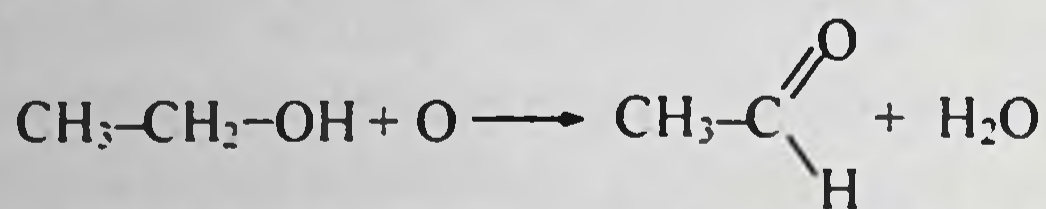
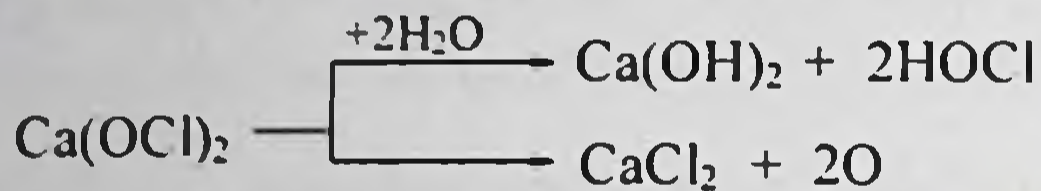
Digalogen hosilalarning ajralish reaksiyalari orqali alkinlar yoki alkadienlarni olish mumkin.



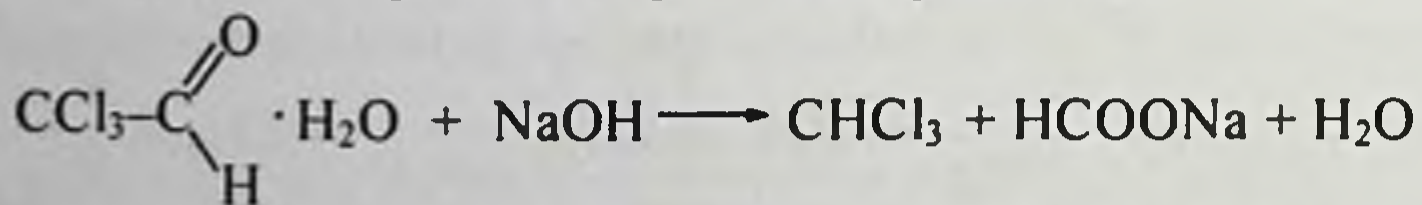


Uch galogenli hosilalardan¹ xloroform CHCl_3 va yodoform CHI_3 katta ahamiyatga ega, chunki ular tibbiyotda keng ishlatiladi.

Xloroform (trixlorometan) CHCl_3 etil spirtga ishqoriy muhitda xlor ta'sir ettirib olinadi. Amalda xloroformni olishda spirtga xlorli ohak ta'sir ettiriladi. Bunda quyidagi reaksiyalar sodir bo'ladi:



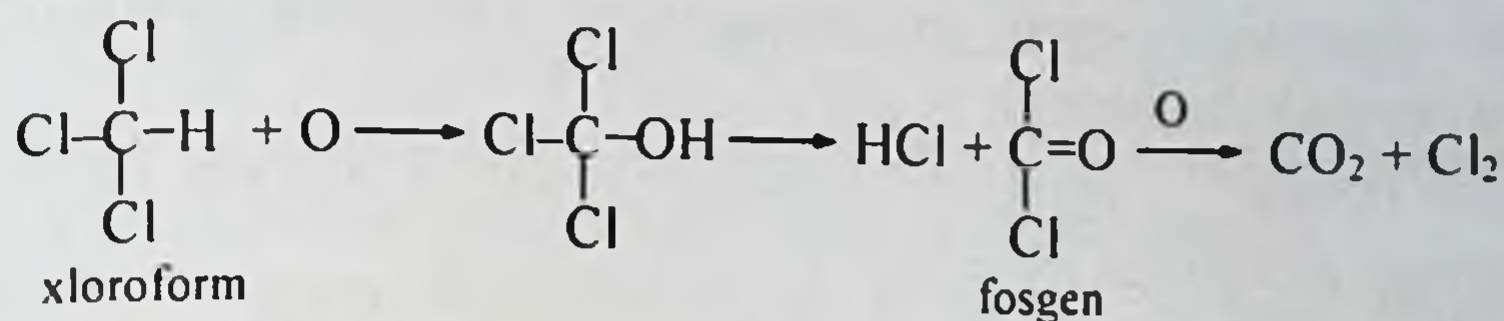
Shu usul bilan olinadigan xloroform tarkibida qo'shimcha moddalarni saqlaydi. Shuning uchun ham juda toza xloroform – narkoz uchun ishlatiladigan xloroform yaxshilab tozalangan xloralgidratdan olinadi. Buning uchun xloralgidrat ishqor bilan qizdiriladi:



Xloroform 62°C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik bo'lib, o'ziga xos hidga ega. U suvdan deyarli bir yarim marta og'ir, suvda deyarli erimaydi, organik erituvchilarda esa yaxshi eriydi, yonmaydi. Xloroform ko'pgina organik modda(masalan, yog'larni yaxshi eritadi, shuning uchun ham erituvchi sifatida keng ishlatiladi.

Xloroform kuchli narkotik ta'sirga ega. Shuning uchun u ilgarilari jarrohlik operatsiyalarida ishlatilgan.

Xloroform ochiq holda turib qolganda, ayniqsa, yorug'lik va kislorod ta'sirida asta-sekin oksidlanadi. Bunda fosgen va vodorod xlorid hosil bo'ladi:



Bu jarayonlar tibbiyotda narkoz uchun ishlatiladigan xloroformni yaroqsiz qilib qo'yishi mumkin. Shuning uchun ham fosgen hosil bo'lishining oldini olish uchun tibbiyotda ishlatiladigan xloroformga bir foiz etil spirt qo'shiladi. Etil spirt hosil bo'layotgan fosgenni neytral birikmaga, ya'ni karbonat kislotaning efiriga aylantiradi:



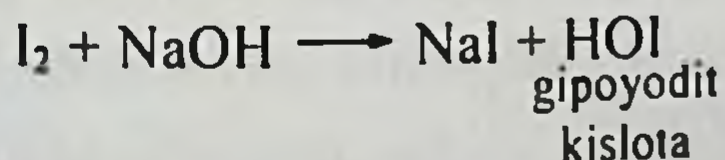
Xloroform parchalanishidan hosil bo'gan aralashmalar ichida HCl va erkin xlori osonlik bilan aniqlash mumkin. Buning uchun HClni xloroformdan suv bilan eritib olinadi, so'ngra suvli eritmada H^+ ioni borligi lakmus qog'oz, xlor anioni borligi kumush nitrat eritmasi yordamida, erkin xlor kaliy yodid eritmasi yordamida aniqlanadi. Agar xloroformda xlor anioni bo'lsa, kumush xloridning oq cho'kmasi, erkin xlor bo'lsa kaliy yodiddan erkin yod ajralib chiqadi:



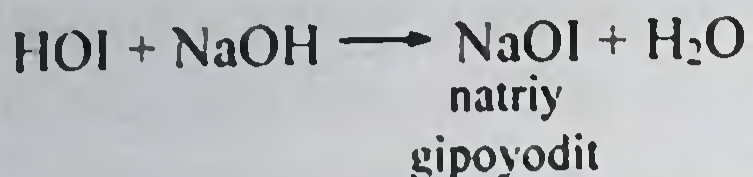
Tibbiyot xloroformi uncha katta bo'lmagan, qo'ng'ir shisha idishlarda, bo'g'zigacha to'ldirilgan holda saqlanadi.

Yodoform (triyodmetan) CHI_3 – och-sariq yoki sariq rangli, o'ziga xos o'tkir hidga ega qattiq kristall modda bo'lib, 120°C da suyuqlanadi. U spirtga yoki atsetonga ishqoriy muhitda yod ta'sir ettirib olinadi. Reaksiya bir necha bosqichda boradi.

Birinchi bosqich – kuchli oksidlovchi hisoblangan gipoyodit kislotaning hosil bo'lishi.

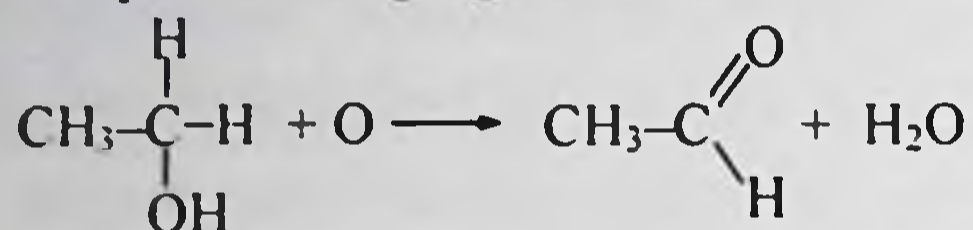


Gipoyodit kislota ishqor bilan neytrallanadi, ammo ro'y beradigan gidroliz natijasida eritmada gipoyodit kislota tuzi hamda erkin gipoyodit kislota mavjud bo'ladi:

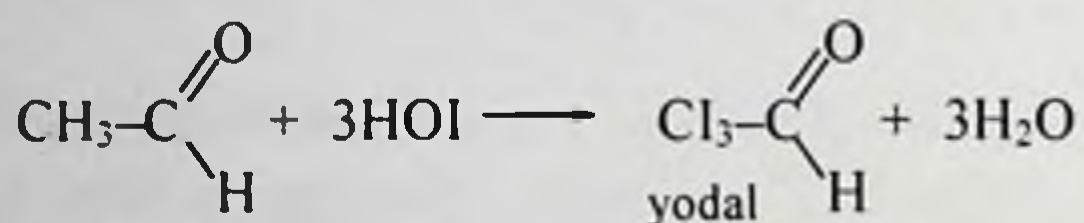


Natriy gipoyodit oson oksidlanadigan moddalar ishtirokida o'z kislorodini osonlikcha beradi: $\text{NaOI} \rightarrow \text{NaI} + \text{O}$

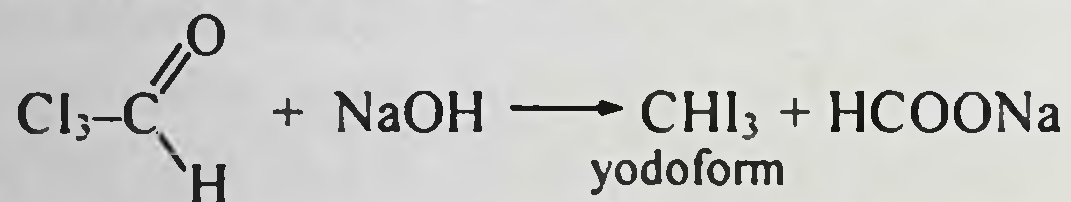
Ikkinchi bosqich – spirtning oksidlanishidir. Yuqorida hosil bo'lgan kislorod spirtni aldegidga oksidlaydi:



Uchinchi bosqich – aldegidni yodlashtirish. Sirka aldegidning metil guruhi vodorodlari ancha harakatchan, ular galogen atomlariga oson almashinadi:



To'rtinchi bosqich – yodaldan yodoformni hosil bo'lishi.



Yodoform tibbiyotda antiseptik modda sifatida qo'llanadi.

Poligalogenli hosilalardan yana ahamiyatlisi **uglerod (IV) xlorid** yoki **tetraxlorometan** CCl_4 dir. U sanoatda uglerodning oltingugurtli birikmasiga xlor ta'sir ettirib olinadi:



Bu reaksiya $50-70^\circ\text{C}$ da kukun holatidagi surma ishtirokida olib boriladi. Hozirgi vaqtda uglerod (IV) xlorid to'g'ridan-to'g'ri metanni katalizatorlar ishtirokida xlorldash usuli bilan olinmoqda.

Uglerod (IV) xlorid $76,5^\circ\text{C}$ da qaynaydigan, yonmaydigan, rangsiz suyuqlik. U eng yaxshi erituvchi bo'lib, juda ko'p organik moddalarni, jumladan, yog'lar, smolalar, kauchuk, bitum, sellyuloza efirlari va boshqa shu kabi moddalarni yaxshi eritadi. U sanoatda erituvchi sifatida, turmushda esa o't o'chirish uchun ishlatiladi.

Ftoretan (1,1,1-triflor-2-xlor-2-brometan) $\text{CF}_3\text{-CHBrCl}$ xloroform hidiga ega bo'lgan og'ir, rangsiz, tez uchuvchan suyuqlik. Tibbiyotda umumiy narkoz uchun keng qo'llaniladi. Xloroformga nisbatan ancha zaharsiz va narkoz tezda tarqaladi.

Poliperftoretan (politetraftoretlen yo teflon, yoki ftoroplast-4) – tetraftoretlenning eng muhim polimeridir. Tetraftoretlenning polimerlanishi peroksidlar ishtirokida quyidagicha boradi:



Teflon yuqori temperatura hamda kimyoviy ta'sirga chidamli polimer modda bo'lib, qimmatli izolyatsion material hisoblanadi.

Ftorplast-3 ham ftoroplast-4 ga o'xshash polimer modda bo'lib, xlortriftoretlenning polimerlanishidan hosil bo'ladi.

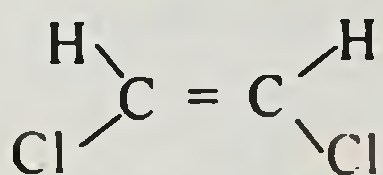
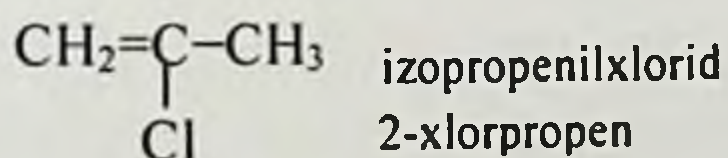
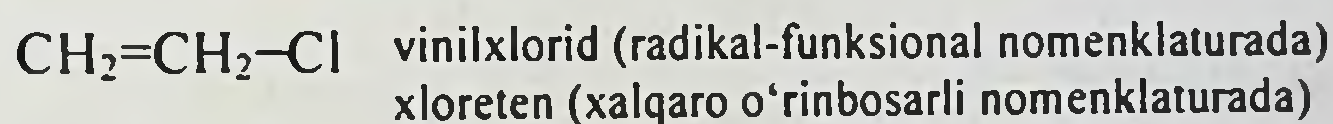
8.3.5. To'yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalari

To'yinmagan uglevodorodlardagi bir yoki bir necha vodorod atomlarining galogen atomlariga almashinishidan hosil bo'lgan organik moddalar *to'yinmagan galogen hosilalar* deb ataladi.

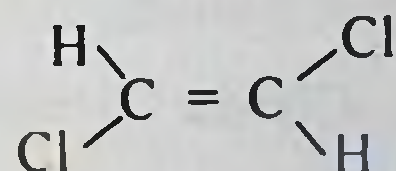
To'yinmagan galogen uglevodorodlar galogenning qaysi uglerod atomi bilan bog'lanishiga ko'ra, ikki turga bo'linadi: *vinilgalogenidlar* va *allilgalogenidlar*.

Vinilgalogenid turida galogen qo'sh bog' tutgan sp^2 -gibridlanishda bo'lgan uglerod atomi bilan bog'langan bo'ladi.

Masalan:

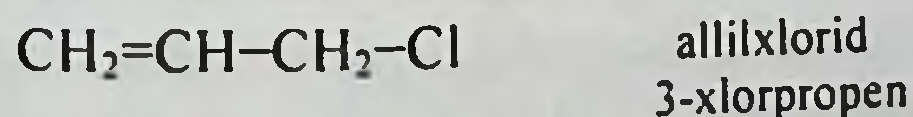


sis-1,2-dixloreten



trans-1,2-dixloreten

Allilgalogenidlar turiga mansub bo'lgan to'yinmagan galogen hosilalarda galogen sp^2 gibridlangan uglerod atomida emas, balki sp^3 gibridlangan uglerod atomi bilan birikkan bo'ladi, ya'ni qo'sh bog' tutgan uglerod atomlaridan uzoqda joylashadi.

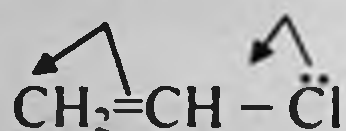


To'yinmagan galogen hosilalarning bunday turkumlanishiga sabab, ularning kimyoviy xossalari bir-biridan keskin farq qiladi.

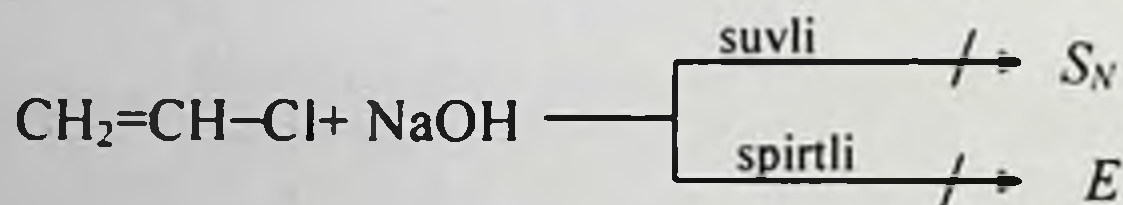
Vinilgalogenidlarning reaksiya qobiliyati past bo'lib, ular to'yingan galogen hosilalarga xos bo'lgan nukleofil o'rin olish, ajralish reaksiyalariga kirishmaydi. Birikish reaksiyalari ham alkenlarga nisbatan ham sust boradi. Buni ularning elektron tuzilishi va atomlarning o'zaro ta'siri bilan izohlash mumkin.

Vinilxloridning elektron tuzilishini ko'rib chiqamiz. Vinilxlorid molekulasidagi xlor atomi elektromanfiy element bo'lganligi uchun elektron bulutlarni o'ziga tortadi – manfiy induktiv ($-I$) namoyon qiladi. Ammo xlor atomining bo'linmagan elektron jufti qo'shbog'ning π -elektronlari bilan ta'sirlashadi (p, π -ta'sirlashuv, mezomer effekt $+M$).

π -bog'ni hosil qilgan p -atom orbitallar xlorning elektron jufti tutgan p -atom orbitali bilan qoplanib, umumiy elektron bulut hosil qiladi. Elektron bulutlar $-C-C-$ va $C-Cl$ bog'lar o'rtasida taqsimlanadi (delokallashadi). p, π -Ta'sirlashuv natijasida $C-Cl$ bog'ning uzunligi 1,77-1,80 nm dan 1,69 nm gacha qisqaradi, xlor atomining qo'zg'aluvchanligi yo'qoladi. ($+M > -I$).

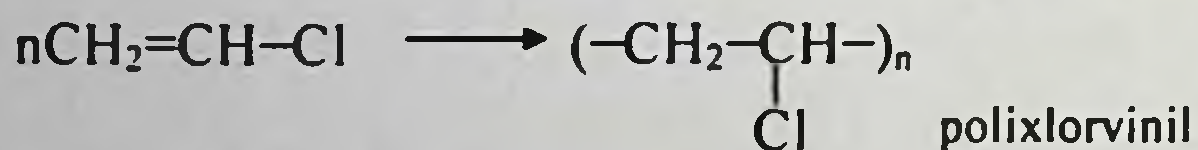


Shuning uchun vinil xlorid nukleofil o'rin olish, ajralish reaksiyalariga kirishmaydi.



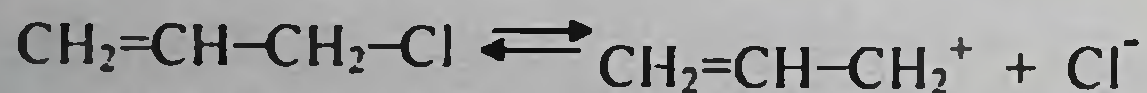
Vinilgalogenidlar xuddi alkenlar kabi oson polimerlanish xossasiga ega. Ular oson polimerlanib, yuqori molekulyar birikmalar hosil qiladi.

Vinil xlorid polimerlanib, polixlorvinil hosil qiladi.

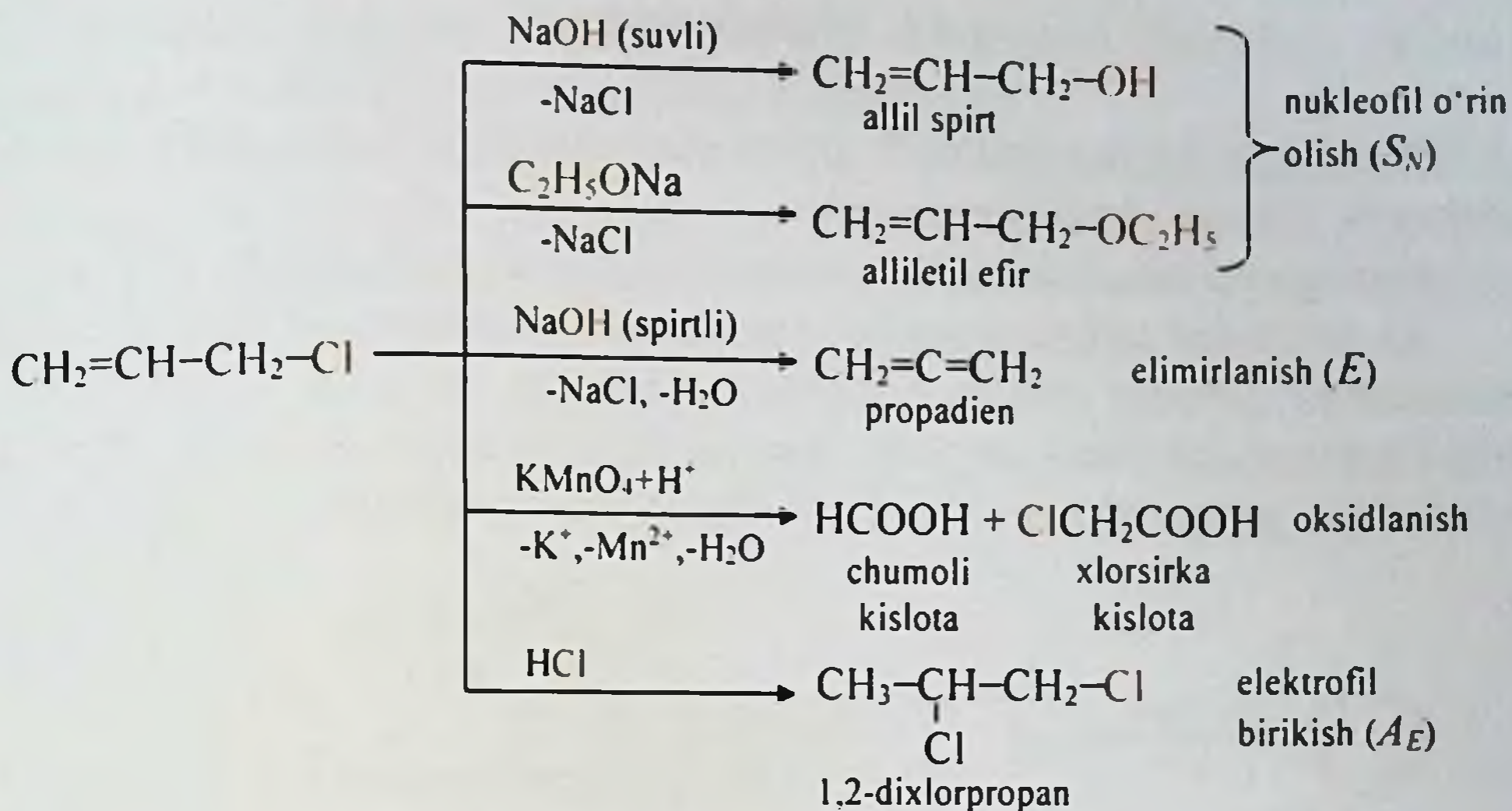


Allilgalogenidlarda galogen qo'sh bog'dan uzoqda, galogen atomi qo'sh bog' hosil qilgan π -elektronlar bilan ta'sirlashmaydi. Shuning uchun allilgalogenidlar nukleofil o'rin olish, ajralish va alkenlarga xos bo'lgan elektrofil birikish, oksidlanish reaksiyalariga kirishadi.

Allilgalogenidlar ionlanishi oson bo'lganligi va bunda turg'un allil kation hosil bo'lishi tufayli ular vinilgalogenidlarga nisbatan nukleofil o'rin olish reaksiyalariga oson kirishadi.



Allilxloridning kimyoviy xossalari.

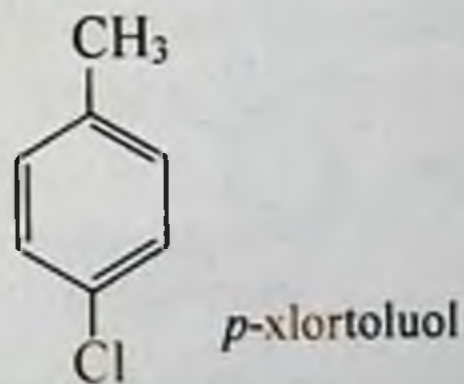
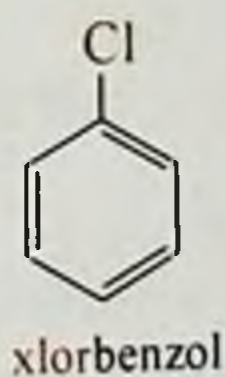


8.4. Aromatik galogen hosilalari

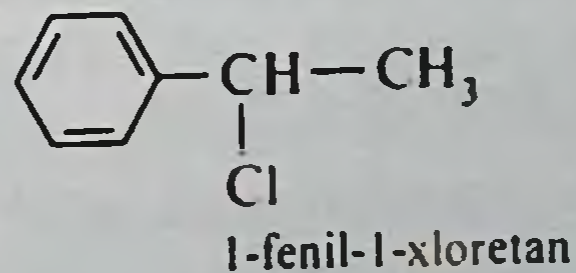
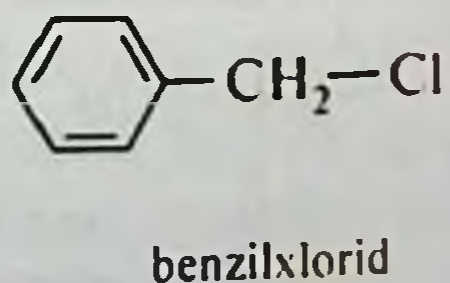
Aromatik uglevodorodlardagi bir yoki bir necha vodorod atomlarining galogen atomlariga almashinishidan hosil bo'lgan aromatik uglevodorodlarning hosilalariga aromatik galogen hosilalar deyiladi.

Galogen atomining joylashish holatiga ko'ra, aromatik galogen hosilalar ikki guruhga bo'linadi:

1) **galogenarenlar (arilgalogenidlar)** – bu galogen hosilalarda galogen atomi aromatik halqadagi uglerod atomi bilan bevosita bog'langan bo'ladi.



2) **arilalkilgalogenidlar** – bu birikmalarda galogen atomi halqada emas, yon zanjirdagi uglerod atomi bilan bog'langan bo'ladi.

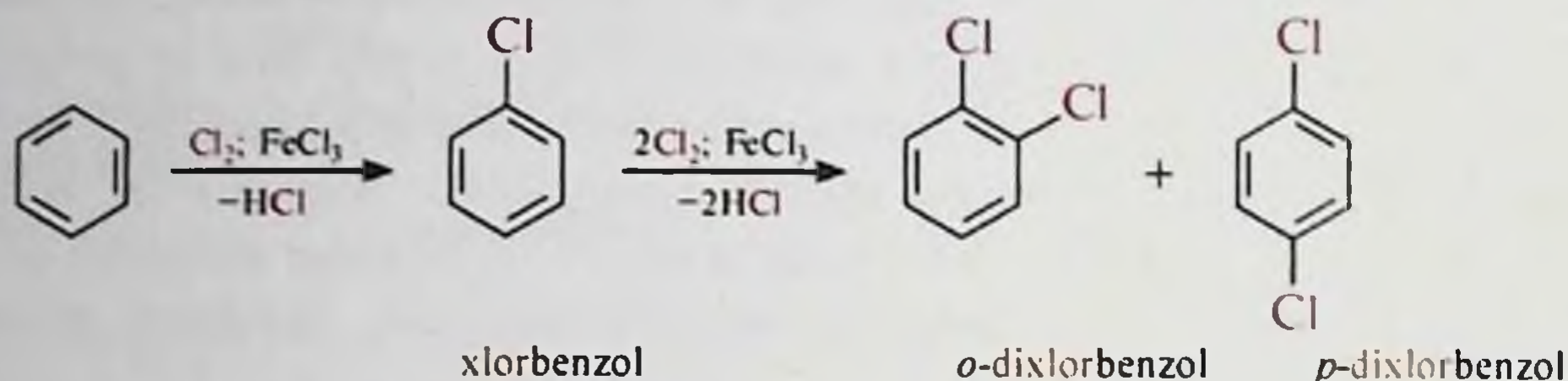


8.4.1. Olinish usullari

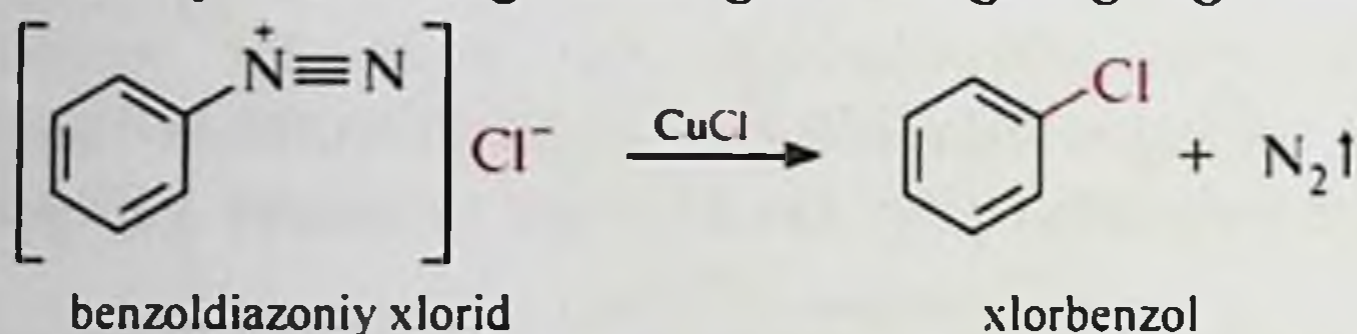
Sharoitga ko'ra, aromatik uglevodorodlarga galogen ta'sir ettirib, aromatik galogen hosilalar olinadi.

Galogenarenlarni olinishida asosan ikkita usul qo'llaniladi:

1) **Aromatik uglevodorodlarning bevosita galogenlash.** Reaksiya S_E mexanizmi asosida amalga oshiriladi. Galogen ortiqcha bo'lsa di- va trigalogenarenlar hosil bo'ladi. Aromatik uglevodorodlarga katalizator ishtirokida galogenlar ta'sir ettirib, arilgalogenidlar olinadi.

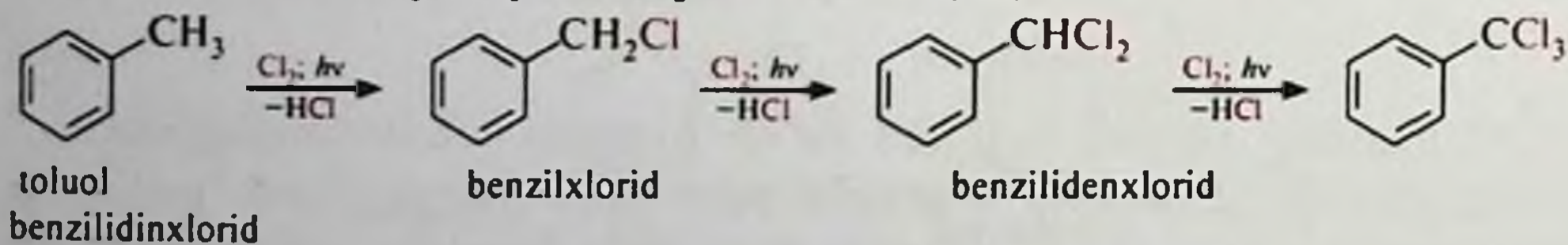


2) **Arildiazoniy tuzlaridagi diazo guruhni galogenga almashtirish.**

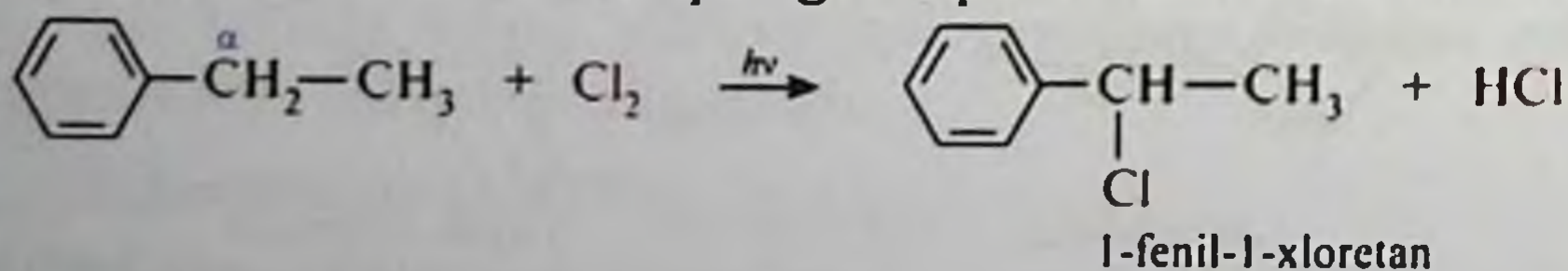


Arenlarning yon zanjiriga galogen atomini kiritish uchun *alkilarenlarning galogenlash va xlormetillash* kabi usullar qo'llaniladi.

3) **Alkilarenlarning galogenlash reaksiyasi.** Agar benzol gomologlariga UB-nurlar ta'sirida yoki yuqori temperatura ta'sirida xlor, bromlar ta'sir ettirilsa, bunda alkilarilgalogenidlar hosil bo'ladi. Galogenlash reaksiyasi yon zanjirda boradi (S_R).

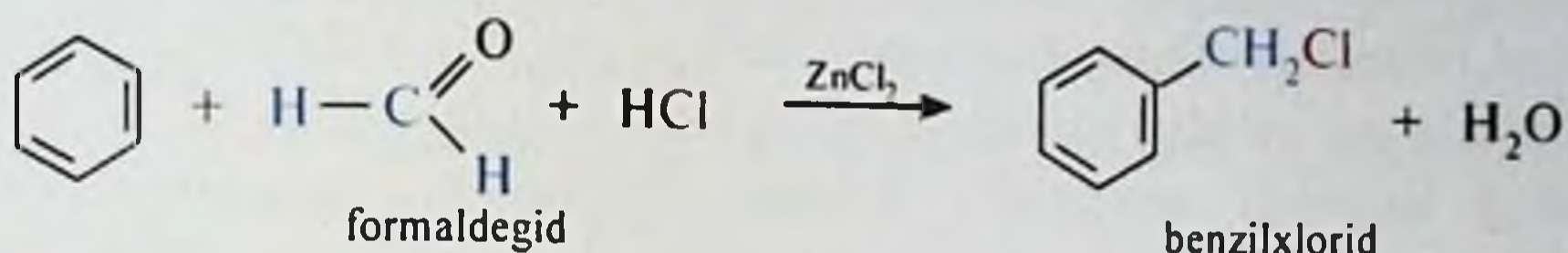


Yon zanjirda galogenlash odatda benzol yadrosiga nisbatan α -holatida bo'ladi, chunki bu holda benzil tipidagi barqaror erkin radikal hosil bo'ladi.

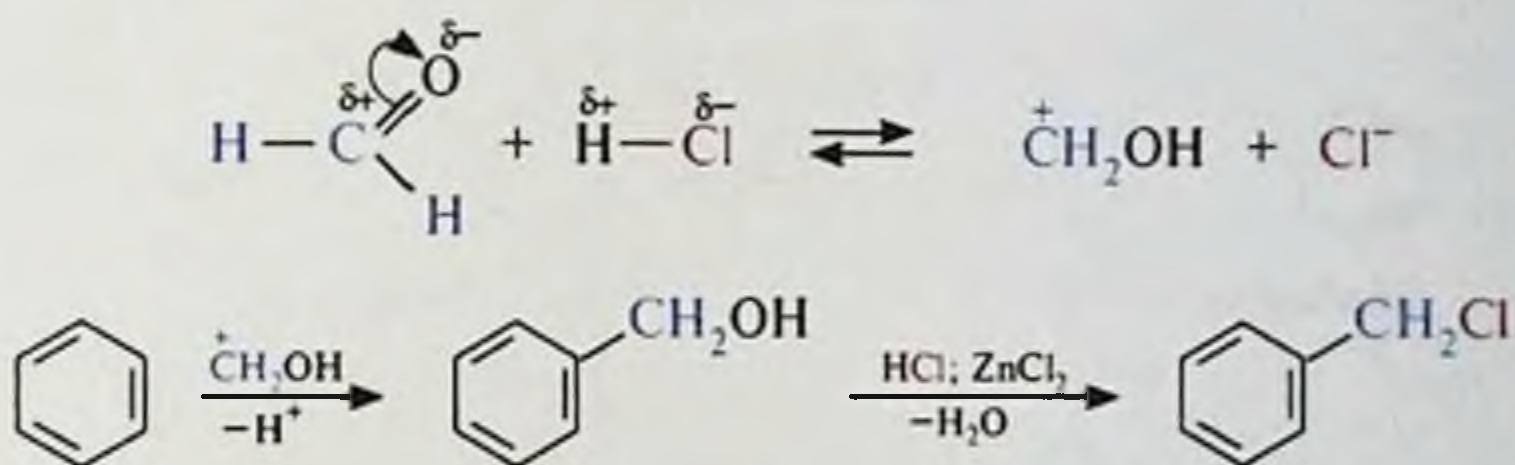


Galogen ortiqcha miqdorda bo'lsa, α -uglerod atomidagi barcha vodorod atomlari galogen atomlariga almashinadi.

4) **Xlormetillash reaksiyasi** orqali ham arilmetil – galogenidlar olish mumkin. Bu reaksiya AlCl_3 , ZnCl_2 katalizatorlari ishtirokida aromatik uglevodorodlarga formaldegid va vodorod xlorid ta'sir ettiriladi, natijada halqadagi vodorod atomi galogen atomiga almashinadi.



Reaksiya S_E mexanizmi bo'yicha ketadi.



8.4.2. Fizikaviy xossalari

Benzol va uning gomologlarning galogen hosilalari suyuqlik yoki kristall moddalardir. Galogenarenlarning qaynash harorati quyidagi ketma-ketlikda ortadi: fluor-, xlor-, brom-, yodhosilalari. Ushbu qatorning hosilalari suvda erimaydi, ammo organik erituvchilarda osonlikcha eriydi.

8.4.3. Kimyoviy xossalari

Aromatik galogen hosilalar C–Hal bog'i hisobiga *nukleofil o'rin olish* reaksiyalariga (S_N), benzol halqasi hisobiga *elektrofil o'rin olish* (S_E) va *metallar bilan o'zaro ta'sir* (metallash) reaksiyalariga kirishadi.

Nukleofil o'rin olish reaksiyalari (S_N). Galogen atomi benzol halqasiga bevosita bog'langan aromatik galogen hosilalari almashinish reaksiyalarida past reaksiyon qobiliyati bilan xarakterlanadi.

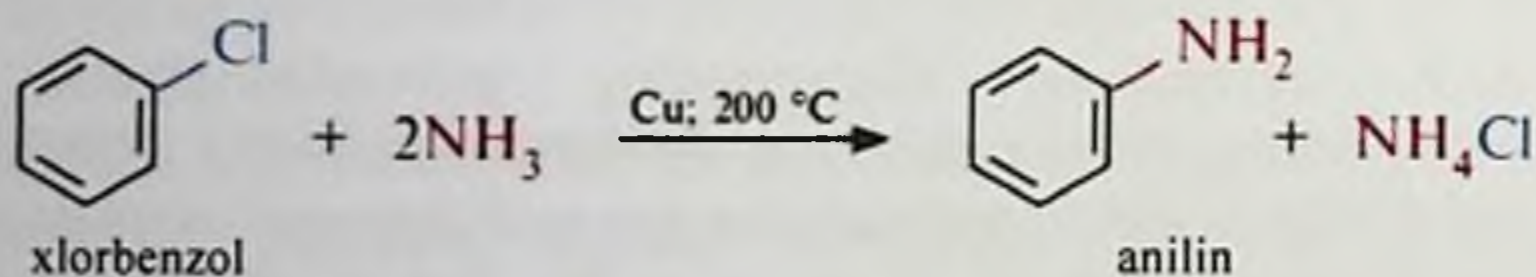


Arilgalogenidlar nukleofil o'rin olish reaksiyalariga qiyinchilik bilan kirishadi. Ularning nukleofil o'rin olish reaksiyalari qattiq sharoitda (yuqori harorat, katalizator ishtirokida) amalga oshadi. Chunki ular tarkibidagi galogen atomining harakatchanligi juda kam. Buni shunday izohlash mumkin: galogen atomining bo'linmagan elektron jufti benzol halqasining π -elektron sistemasi bilan ta'sirlashadi, p,π -ta'sirlashuv vujudga keladi (+M effekt). Ta'sirlashuv natijasida uglerod-galogen bog'ining qutbliligi kamayadi va bog'ninig uzunligi qisqaradi, galogen atomining qo'zg'aluvchanligi pasayadi.

Shunday qilib, xlorbenzol 300°C dan yuqori haroratda va 150 atm bosim ostida konsentrlangan ishqor bilan ta'sirlashganda galogen atomi gidroksil guruhga almashinadi.

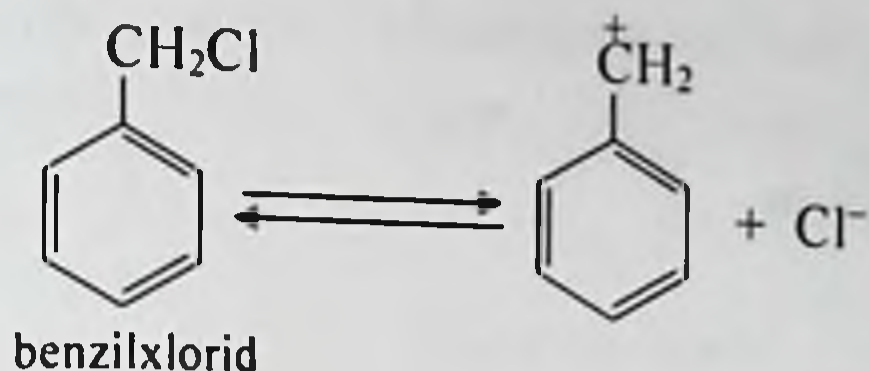


Ammiak bilan reaksiyasi katalizator – mis kukunlari (Ulman reaksiyasi)) mavjudligida 200°C da sodir bo'ladi:



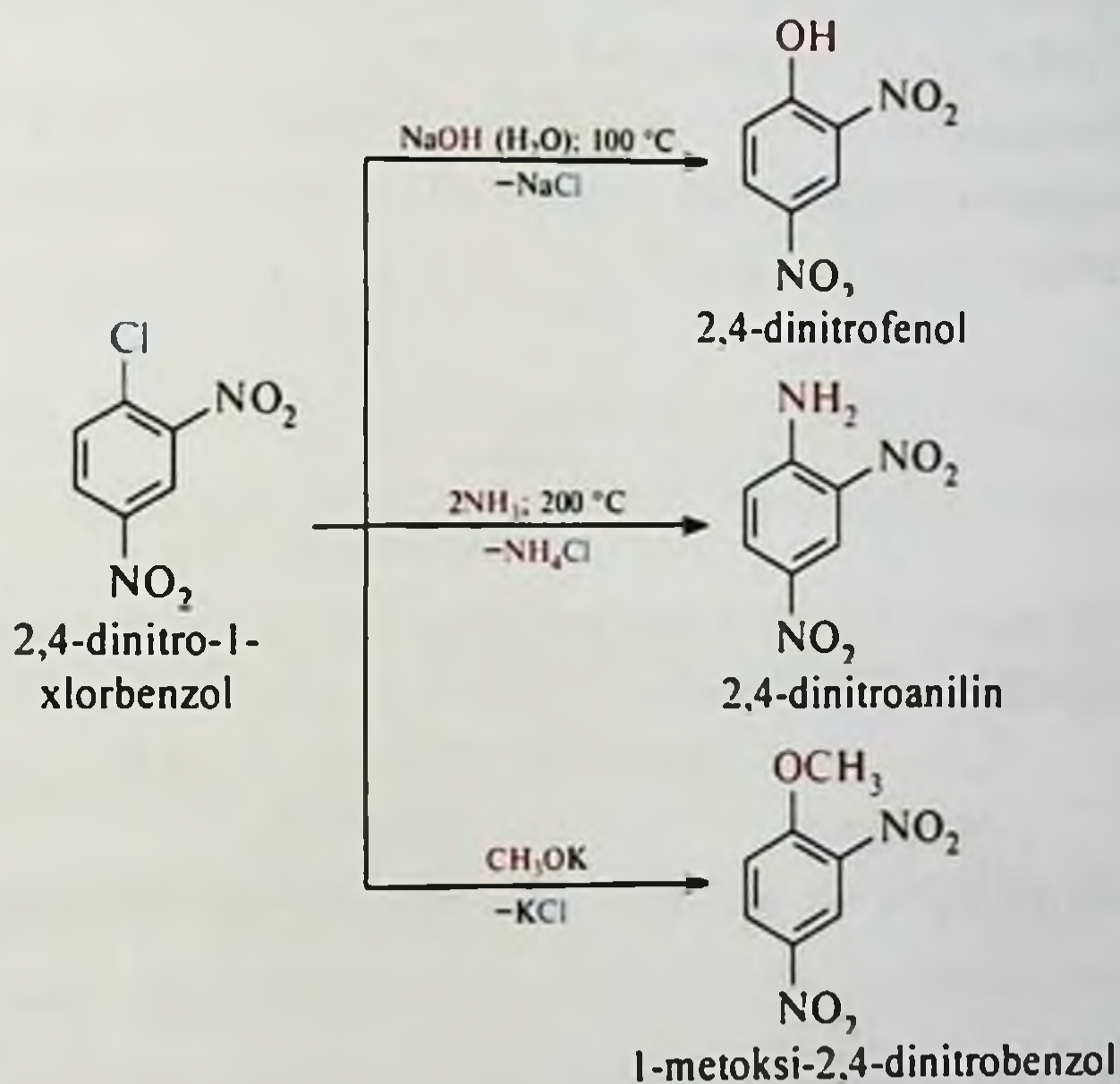
Arilgalogenidlar va arilalkilgalogenidlarning reaksiya qobiliyati bir xil emas. Arilalkil galogenidlardagi galogen faqat manfiy induktiv effekt ($-I$) namoyon etadi. Bularda galogen yon zanjirda joylashgani uchun arilgalogenidlardek p,π -ta'sirlashuv kuzatilmaydi. Shuning uchun arilalkilgalogenidlar nukleofil o'rin olish reaksiyalariga oson kirishadi. Galogenning harakatchanligi yuqori.

Masalan, benzil xloriddagi xlor juda harakatchan bo'lib, S_N reaksiyalari oson boradi, chunki reaksiya jarayonida galogen anioni va turg'un benzil kationi oson hosil bo'ladi. Benzil kationining musbat zaryadi aromatik halqa bo'yicha tarqaladi, natijada benzil kationining turg'unligi ortadi.

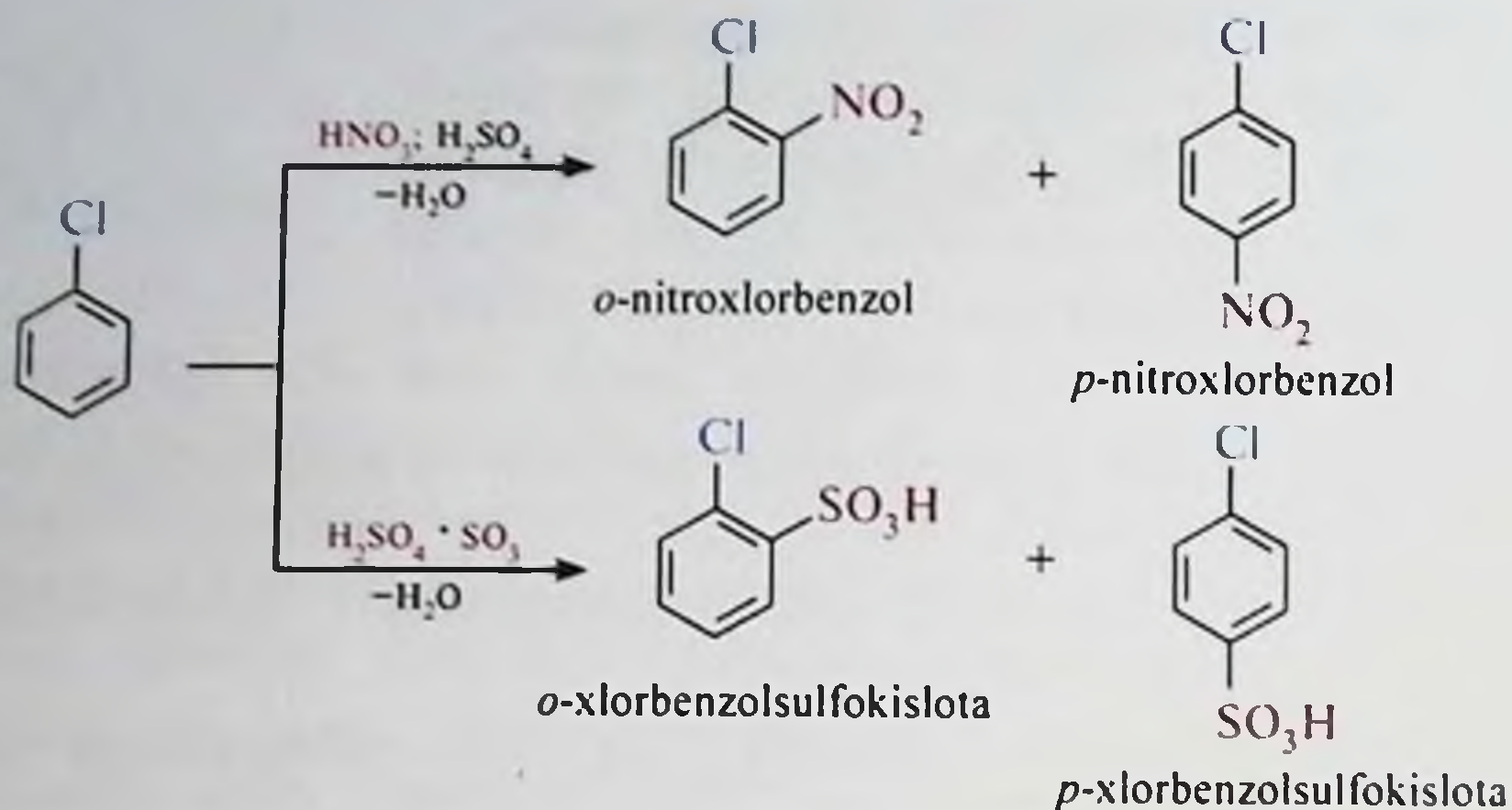


Arilgalogenidlarda galogenga nisbatan *orto*- va *para*-holatlarda kuchli elektronoakseptor oʻrinbosarlar ($-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ va boshqalar) boʻlsa, galogenning harakatchanligi ortadi. Bunday birikmalar aktivlashgan galogenlar deyiladi.

Aktiv arilgalogenidlar nukleofil oʻrin olish reaksiyalariga osonroq kirishadi.

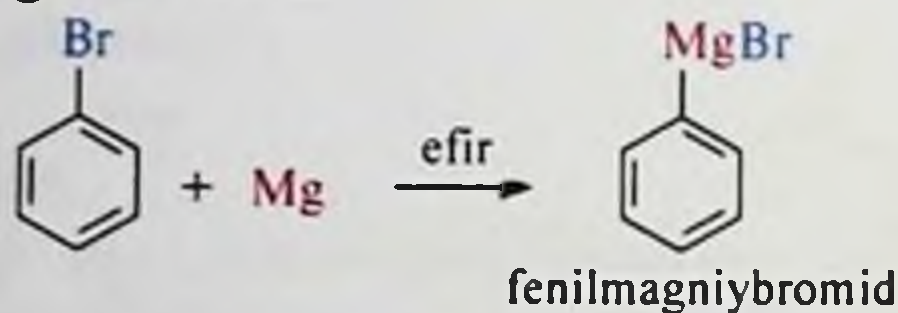


Elektrofil oʻrin olish reaksiyalari (S_E). Arilgalogenidlar benzol halqasi hisobiga elektrofil oʻrin olish reaksiyalariga ham kirishadi. Galogenlar I tur orientant boʻlgani uchun elektrofil zarrachani *orto*- va *para*-holatlarga yoʻnaltiradi. Galogenlar kuchli elektromanfiy elementlar boʻlgani uchun aromatik halqadan elektronlar bulutini oʻziga tortadi ($-I$ effekt) va shu bilan aromatik halqadagi elektron bulut zichligini kamaytiradi, benzol halqasining aktivligini pasaytiradi. Elektrofil oʻrin olish reaksiyalari qiyinchilik bilan amalga oshadi ($-I > +M$).

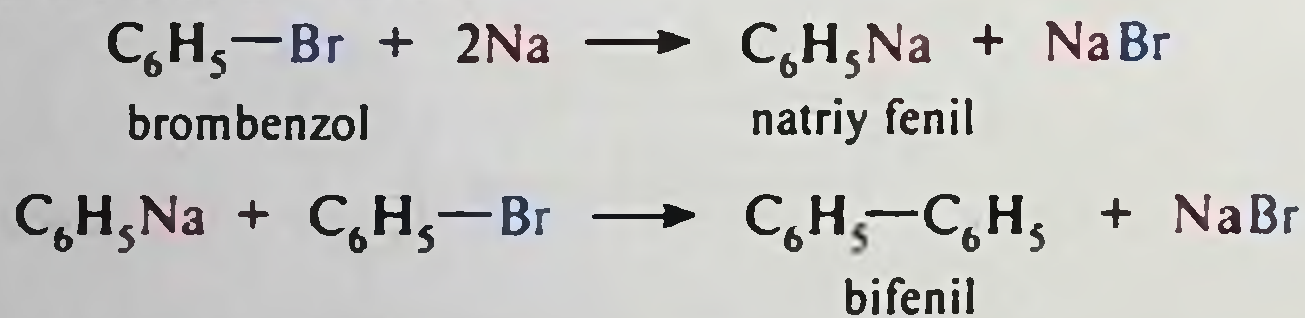


Demak, arilgalogenidlarning nukleofil o'rin olish va elektrofil o'rin olish reaksiyalariga kirishish qobiliyati past.

Arilgalogenidlarning metallar bilan o'zaro ta'sirlashuvi (metallash reaksiyasi). Arilgalogenlar litiy, natriy, magniy kabi metallar bilan oson reaksiyaga kirishadi.



Ularning natriy metali bilan reaksiyasida oraliq modda sifatida metall organik birikma hosil bo'ladi.



8.4.4. Ayrim namoyondalari

Etil xlorid C_2H_5Cl . Odatdagi sharoitda gaz. $+12^\circ C$ dan past haroratda rangsiz suyuqlik. Etanol, dietil efirlarda yaxshi eriydi. Suyuq etilxlorid qaynaganda katta issiqlik yutiladi. Agar etilxlorid inson terisiga purkalsa, u tezda bug'lanib ketadi va tananing shu qismi muzlaydi. Shuning uchun u tibbiyotda kichik operatsiyalarda og'riqni qoldiruvchi vosita sifatida ishlatiladi.

Xlorbenzol C_6H_5Cl . Xushbo'y hidli rangsiz suyuqlik, $T_{\text{qaynash}}=132^\circ C$. Suv bilan 71,6% xlorbenzolni o'z ichiga olgan azeotropik aralashmani

hosil qiladi. Benzol, etanol, xloroform va boshqa organik erituvchilarda eriydi. Xlorbenzol fenol, anilin, dori vositalarini ishlab chiqarishda ishlatiladi.



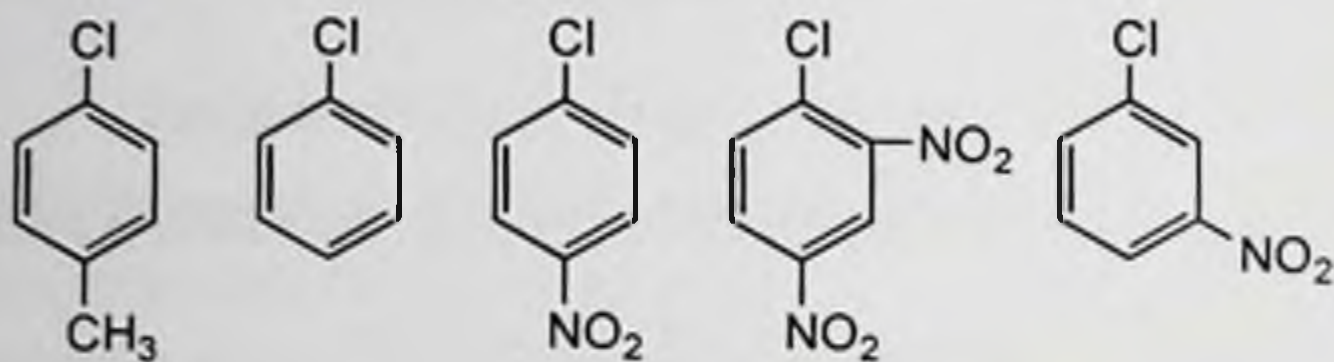
VIII bob bo'yicha savollar va vazifalar

1. Alken, alkin va alkadinlarni gidrogalogenlanishida qanday moddalar hosil bo'ladi?
2. Uglerod C–Hal bog'ining tabiatini tushuntiring.
3. Bimolekulyar nukleofil o'rin olish reaksiya (S_N2) mexanizmini reaksiya (S_N1) mexanizmini tushuntiring.
4. Reaksiyalarning qanday mexanizm bo'yicha borishiga (S_N2 ; S_N1) qanday ta'sir etuvchi omillarni bilasiz?
5. Etilxlorid, vinilxlorid, allilxloridlarning qaysi birining C–Hal bog'i gidroliz reaksiyasiga oson kirishadi? Javobingizni reaksiya bilan izohlang.
Ar alish (elimirlanish) E_2 va E_1 reaksiya mexanizmlarni va Zaytsev qoidasini tushuntiring.
6. $C_5H_{11}Br$ tarkibli modda gidroliz qilinsa uchlamchi spirt hosil bo'ladi, agar uni degidrobromlash reaksiyasiga uchratilsa trimetiletilen chiqadi. $C_5H_{11}Br$ ning tuzilish formulasini yozing.
7. To'yinmagan galogen hosilalar haqida nimani bilasiz?
8. Qaysi reaksiyalar yordamida galogenuglevodorodlarni aniqlasa bo'ladi?
9. Izopropil bromiddan 1) 2,3-dimetilbutan, 2) propen, 3) propin, 4) propanol-1, 5) propanol-2 larni olish sxemalarini keltiring.

16. Geminal va visinal dibrometan olish reaksiya tenglamalarini yozing. Ularni qanday reaksiyalar yordamida farqlash mumkin?

17. Quyidagi birikmalar juftida galogenning qo'zg'aluvchanligini ko'rsating. Javobingizni izohlang. 1) izopropilbromid va 1-brompropen, 2) yodetan va etilbromid, 3) 1-brompropen va allilbromid, 4) vinilxlorid va 3-xlorpropen, 4) yodbenzol va benzilyodid, 5) *p*-nitroxlorbenzol va *p*-xlortoluol.

18. Quyida keltirilgan xlor hosilalarida xlorning qo'zg'aluvchanligi ortib borishi tartibida joylashtiring. Javobingizni izohlang.



19. 2-brom-2-metilbutan, 2-metil-2,4-dixlorpentanlarga ishqorning suvdagi va spirdagi eritmalarini ta'sir ettirganda nima hosil bo'ladi? Reaksiya mexanizmlarini tushuntiring.

20. Allilxlorid va vinilxloridlar. Ularning kimyoviy xossalarini taqqoslang. Vinilxlorid molekulasidagi xlor atomining inertligini tushuntiring.

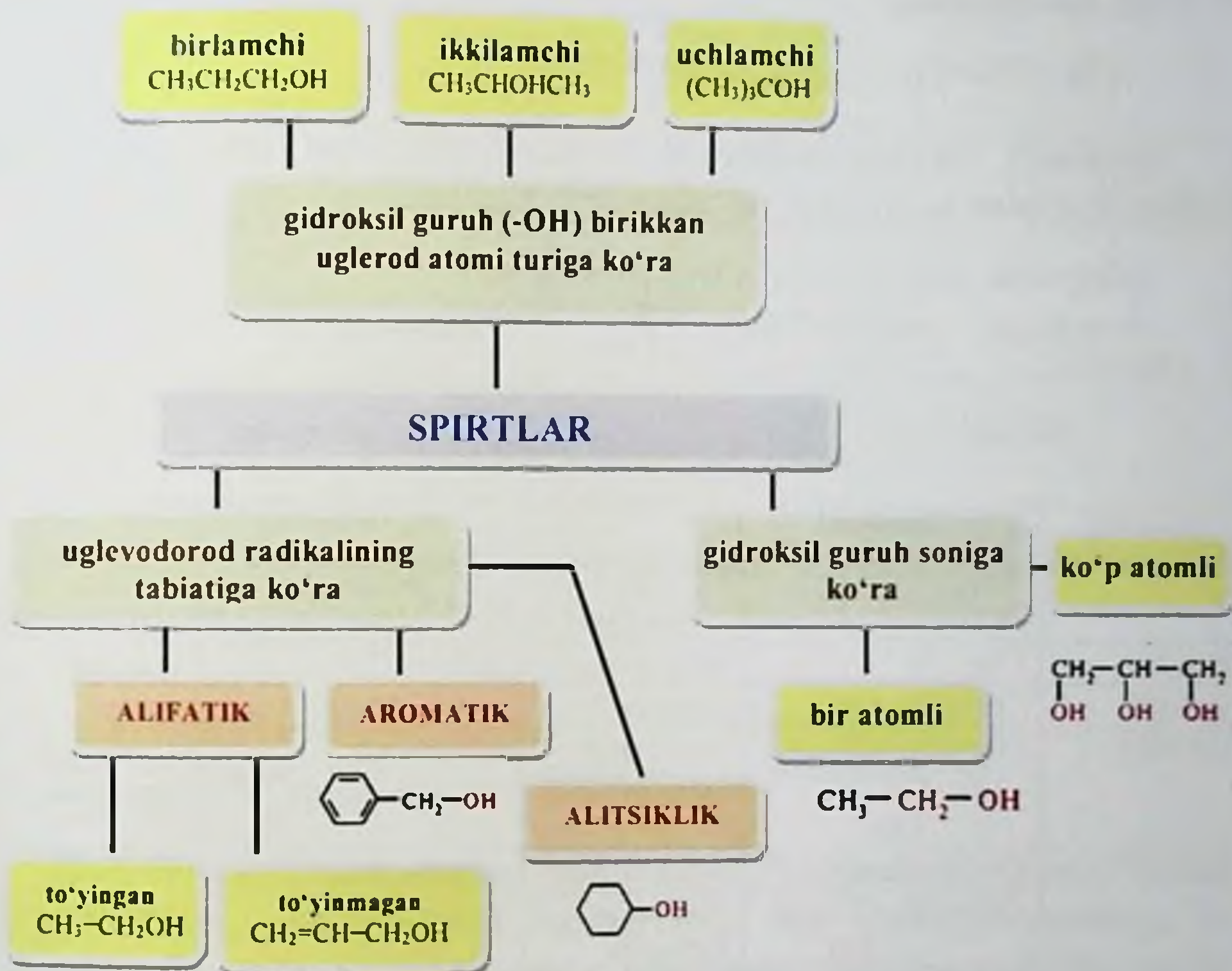
21. C_3H_5Br formulaga mos keladigan modda KCN va AgOH bilan reaksiyaga kirishmaydi, ammo vodorod bromid bilan ta'sirlashishidan 2,2-dibrompropan hosil bo'ladi. C_3H_5Br ning tuzilish formulasini yozing.

IX bob

UGLEVODORODLARNING KISLOROD SAQLAGAN HOSILALARI

9.1. Spirtlar

Uglevodorodlardagi bir yoki bir necha vodorod atomlarini gidroksil (-OH) guruhlariga almashinishidan hosil bo'lgan birikmalar spirtlar deb ataladi



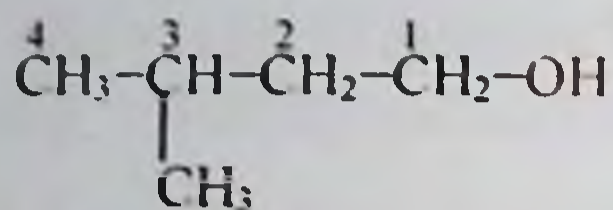
9.1.1. Nomenklaturasi

Spirtlar uch xil nomenklatura: *sistematik (xalqaro o'rinbosarli), ratsional, radikal-funksional* nomenklaturalar bo'yicha nomlanadi.

Spirtlarni IUPAC nomenklaturasining xalqaro o'rinbosarli nomenklatura bo'yicha nomlashda tegishli alkan nomiga *-ol* qo'shimcha qo'shiladi. Masalan: C_2H_5OH – etanol deb ataladi.

Tarmoqlangan zanjirli bir atomli to'yingan spirtlarni xalqaro o'rinbosarli nomenklaturasi bo'yicha nomlashda uzun uglerod zanjiri ajratilib, gidroksil turgan yoki u yaqin turgan tomondan zanjir raqamlanadi.

Spirit o'rinbosar nomi, alkan nomi, *-ol* qo'shimchasi qo'shib, gidroksil guruh holati ko'rsatilgan holda nomlanadi.

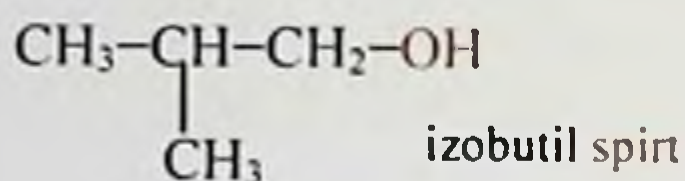
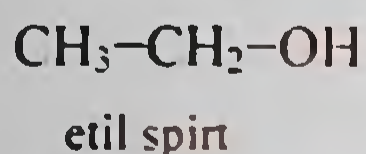


3-metil-1-butanol

Ratsional nomenklatura bo'yicha spirtlarni nomlashda to'yingan bir atomli spirtlar gomologik qatorining birinchi vakili CH_3OH – *karbinolning* hosilasi deb qaraladi.

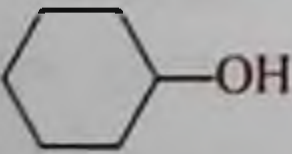
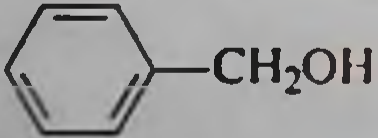


Spirtlarni radikal-funksional nomenklatura bo'yicha nomlashda radikal nomidan so'ng *spirt* so'zi qo'shib aytiladi.



9.1.1.- jadval

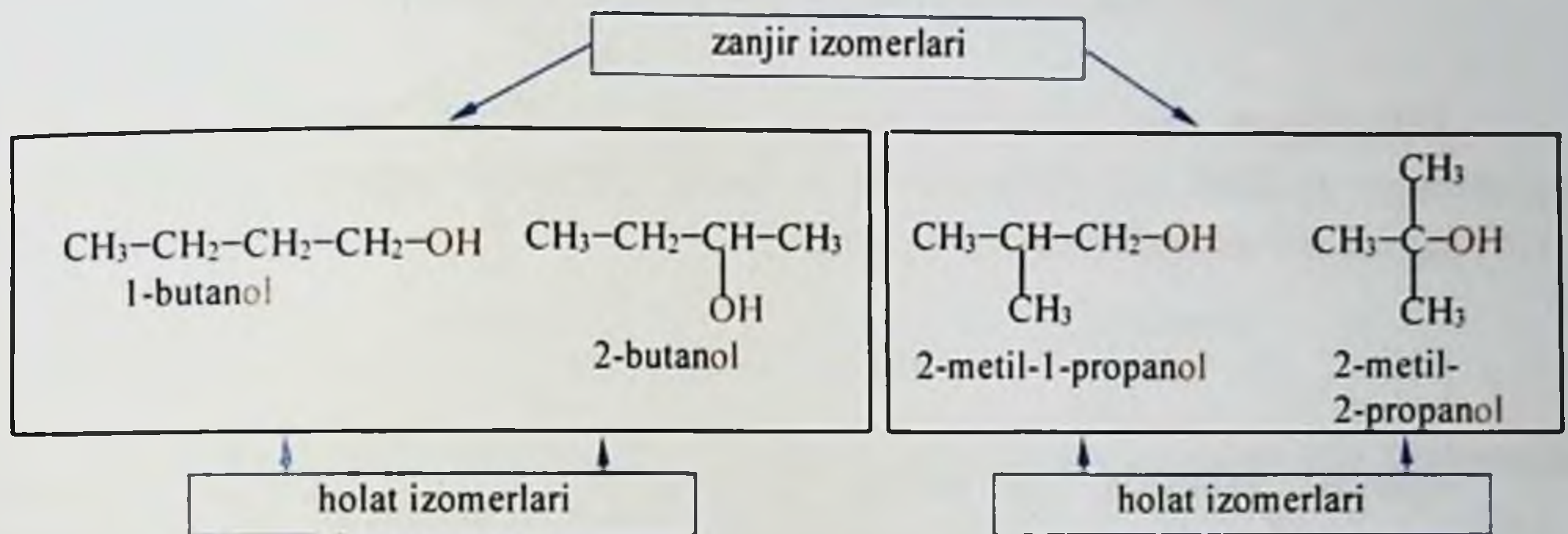
Spirtlarning tuzilishi, nomenklaturasi

Umumiy formula	Tuzilishi	Nomenklatura		
		radikal-funksional	ratsional	xalqaro o'rinbosarli
CH_3OH	$\text{CH}_3 - \text{OH}$	metil spirt	karbinol	metanol
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	etil spirt	metilkarbinol	etanol
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	propil spirt	etilkarbinol	1-propanol
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	izopropil spirt	dimetilkarbinol	2-propanol
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	<i>n</i> -butil spirt	propilkarbinol	1-butanol
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	ikkilamchi butil spirt	metiletikarbinol	2-butanol
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	izobutil spirt	izopropilkarbinol	2-metil-1-propanol
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	uchlamchi butil spirt	trimetilkarbinol	2-metil-2-propanol
$\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH}$	allil spirt	vinilkarbinol	2-propen-1-ol
$\text{C}_3\text{H}_3\text{OH}$	$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH}$	propargil spirt	–	2-propin-1-ol
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$		siklogeksil spirt	–	siklogeksanol
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$		benzil spirt	fenilkarbinol	fenilmetanol

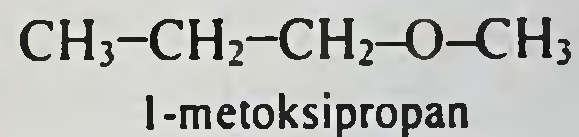
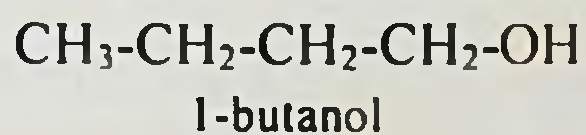
9.1.2. Izomeriyasi

To'yingan bir atomli spirtlar uchun ham *tuzilish (holat, zanjir, funksional guruh bo'yicha)* ham fazoviy (*optik, konformatsion*) izomerlar xos.

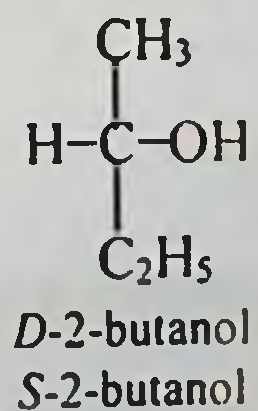
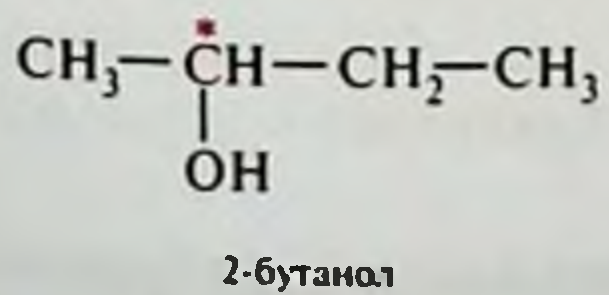
Masalan, quyida umumiy formulasi C_4H_9OH bo'lgan spirtning izomerlarini ko'rib chiqamiz.



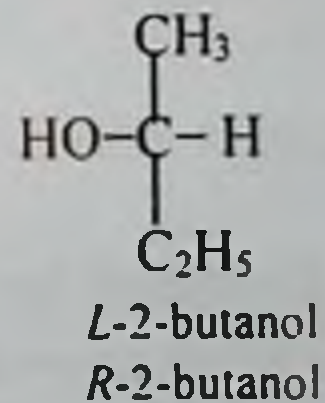
Funksional guruh bo'yicha izomerlar. Spirt va oddiy efirlar funksional guruh bo'yicha (sinflararo) izomerlar.



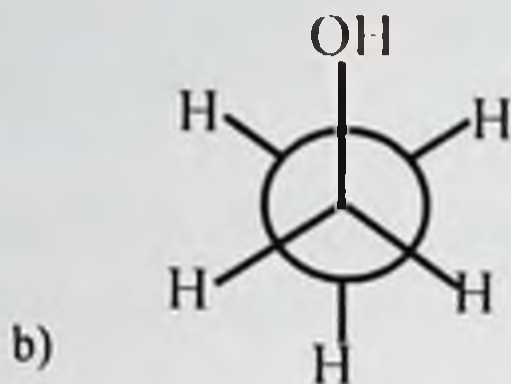
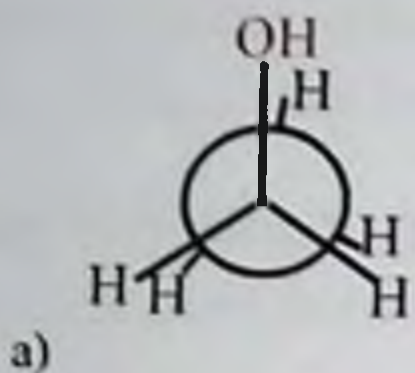
Optik izomerlari. Spirtning molekulasida asimmetrik uglerod atomi mavjud bo'lsa, unda u optik izomerlariga ega bo'ladi. Masalan, 2-butanolda ikkinchi uglerod atomi asimmetrik bo'lib, u ikkita optik izomerlarni (enantiomerlar) beradi.



⋮



To'yingan spirtlarning *konformatsion izomerlari* ham mavjud.



9.1.1. -rasm. Etanolning a) to'silgan va b) tormozlangan konformatsiyalari

9.1.3. To'yingan bir atomli spirtlar

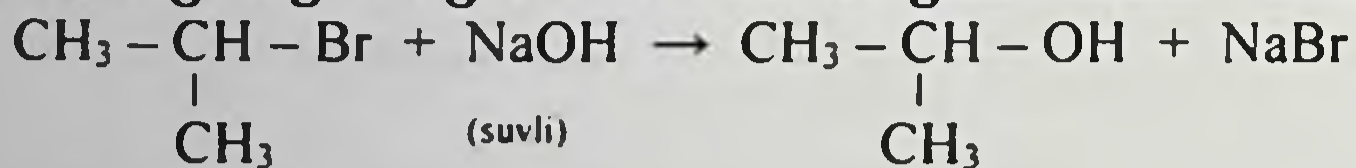
To'yingan uglevodorodlarning bitta vodorod atomini gidroksil guruhga (-OH) almashinishidan hosil bo'lgan organik birikmalar to'yingan bir atomli spirtlar deyiladi.

Olinish usullari

Spirtlar tabiatda sof holda uchramaydi. Ular ko'pincha karbon kislotalar bilan hosil qilgan murakkab efirlari holida o'simliklarning gullarida, mevasida bo'ladi.

Spirtlarning sintetik olinish usullari ko'p bo'lib, ulardan eng muhimlarini ko'rib chiqamiz.

1) Monogalogen uglevodorodlarni gidrolizlab olish.

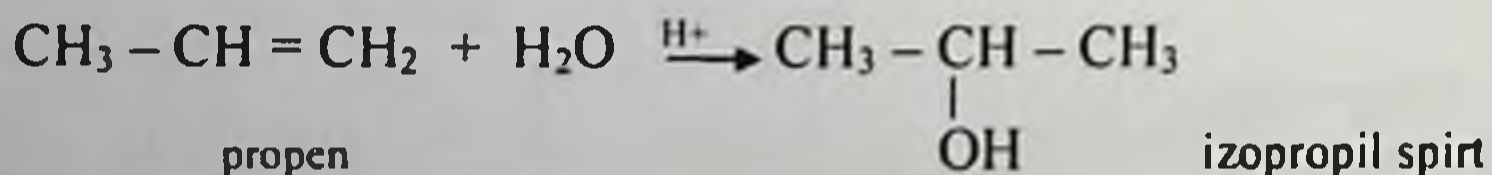


izopropil bromid

(suvli)

izopropil spirt

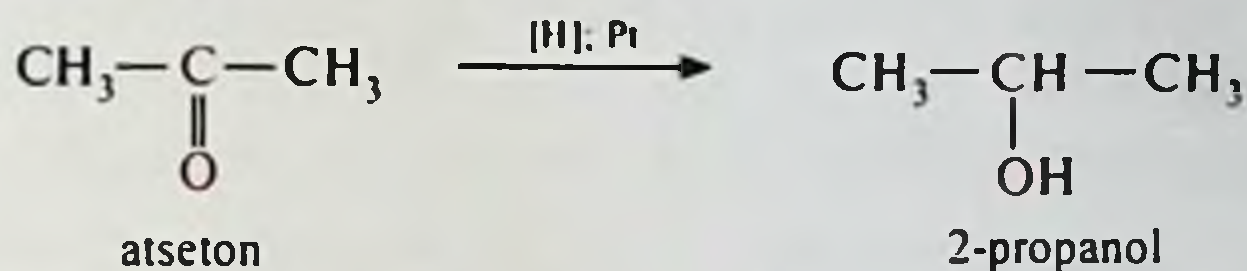
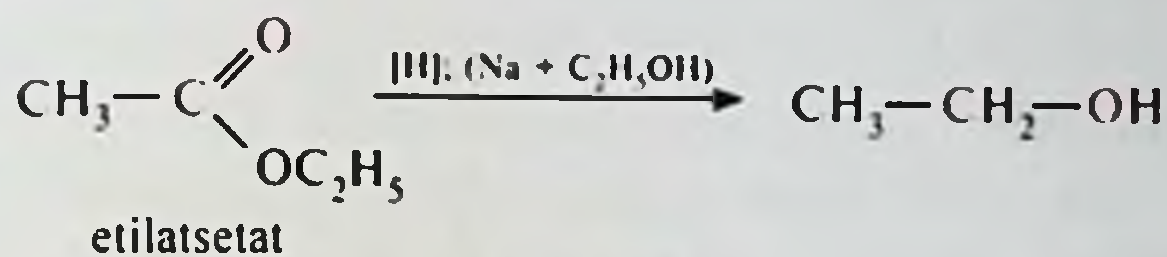
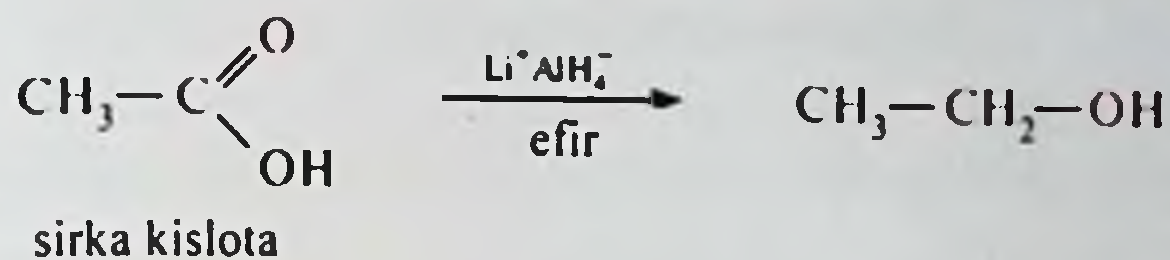
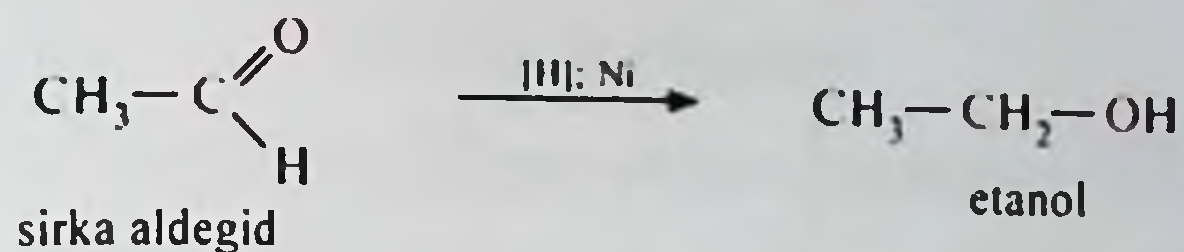
2) Alkenlarning kislotali muhitda gidratlanishidan ham spirtlar hosil bo'ladi.



propen

izopropil spirt

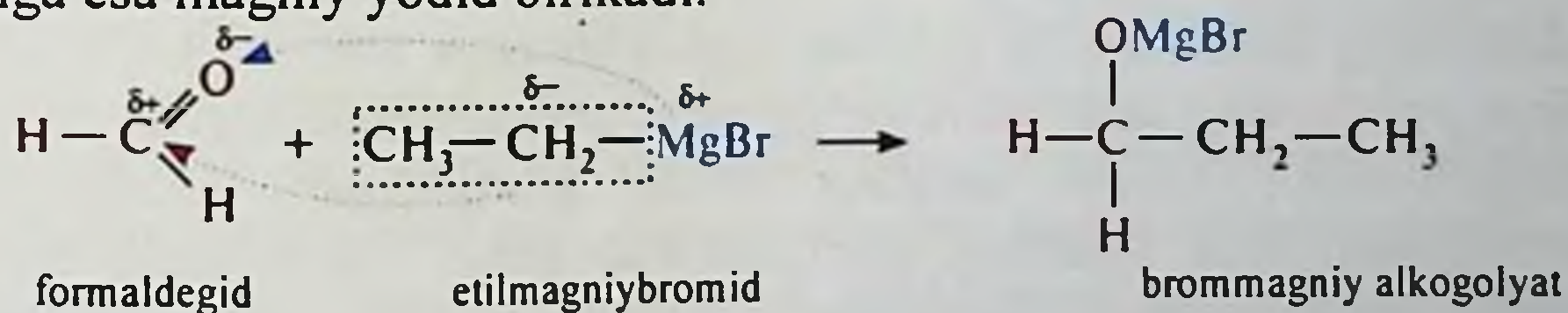
3) Karbonil birikmalar(aldegid, keton, karbon kislotalar)ni qaytarib, spirtlarni olish mumkin.



4) Karbonilli birikmalar va Grinyar reaktivi yordamida birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi spirtlarni olish mumkin.

4.1. Birlamchi spirtlarni olish. Birlamchi spirtlarni karbonilli birikma va Grinyar reaktivi (RMgX , $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) orqali olishda karbonil birikma sifatida formaldegid $\text{N}_2\text{S}=\text{O}$ olinadi.

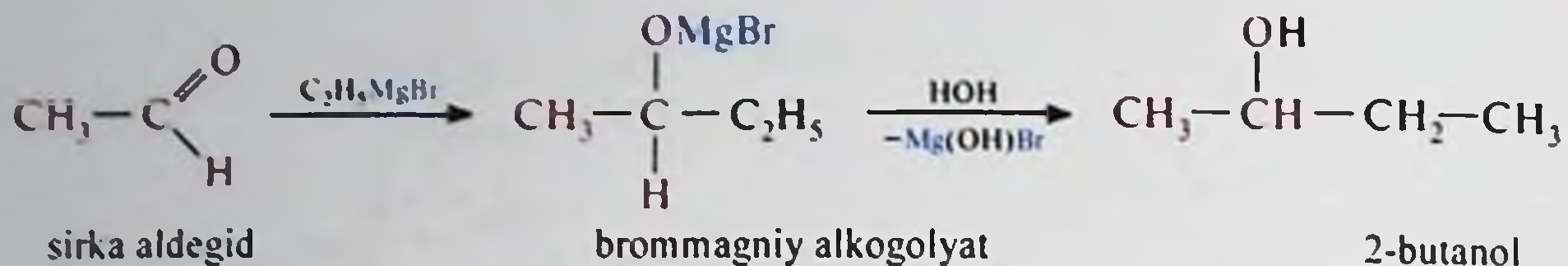
Reaksiya karbonil guruhdagi ($-\text{C}=\text{O}$) π -bog'ning uzilishi hisobiga birikish reaksiyasi boradi. Karbonil guruhidagi π -bog' uzilgandan keyin karbonil birikmadan elektrofil markazga nukleofil – radikal, kislorod atomiga esa magniy yodid birikadi.



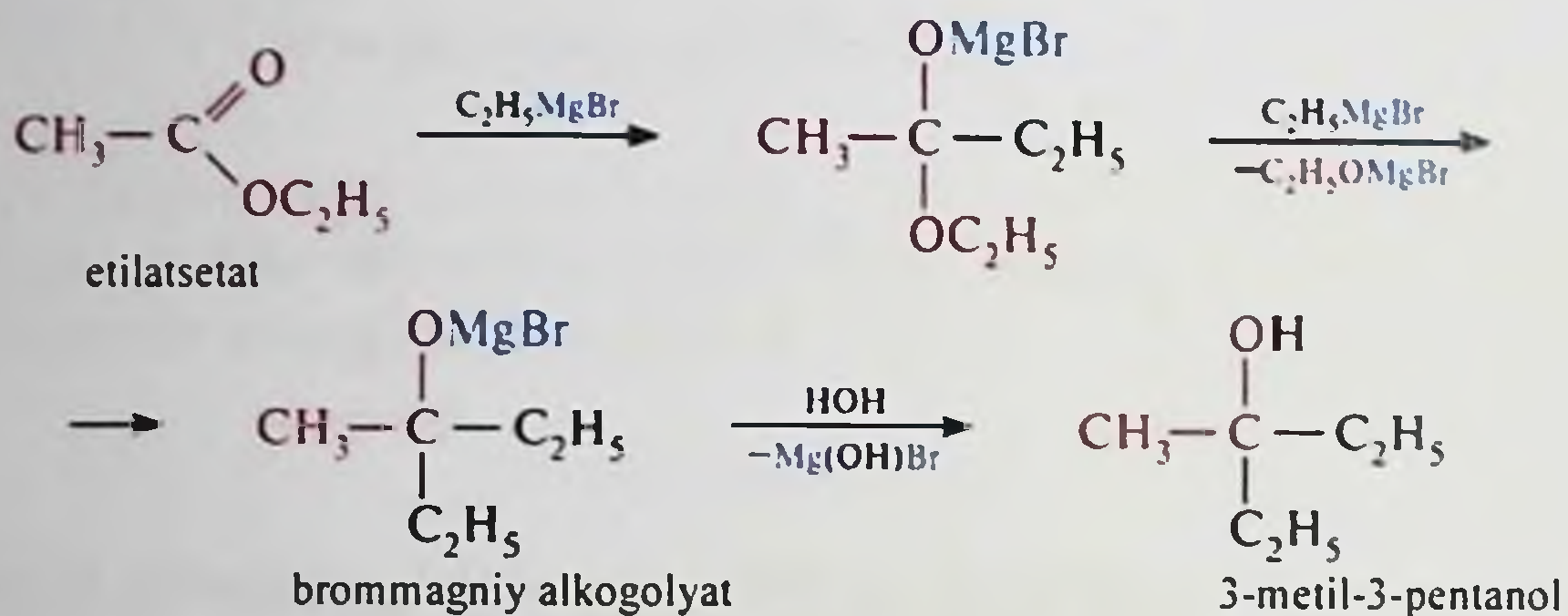
Hosil bo'lgan alkogolyatning gidrolizlanishidan birlamchi spirt va asosli tuz hosil bo'ladi.



4.2. Ikkilamchi spirt olish uchun Grinyar reaktiviga sirka aldegid ta'sir ettiriladi.



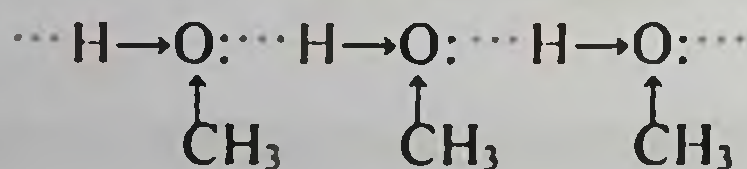
4.3. *Uchlamchi spirt* olish uchun esa Grinyar reaktiviga murakkab efir yoki keton ta'sir ettiriladi.



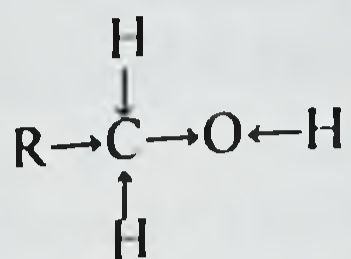
RMgHal – Grinyar reaktivining umumiy formulasi bo'lib, Hal o'rniga istalgan radikal, Hal o'rnida ko'pincha yod yoki brom (galogen atomi) bo'ladi.

Fizikaviy xossalari

Spirtlarning fizikaviy xossalari ular tarkibidagi uglevodorod radikalining tuzilishiga va gidroksil guruh holatiga bog'liq. To'yingan bir atomli spirtlarning quyi vakillari suyuq, o'ziga xos hidli, suvda eriydigan suyuqliklardir. Yuqori vakillari suvda erimaydigan, hidsiz, qattiq moddalardir. Gaz holatdagi spirt mavjud emas. Spirtlarning qaynash harorati boshqa organik birikmalar – alkanlar, aminlar, galogen alkenlar, efirlarning qaynash haroratidan ancha yuqori. Bunga sabab spirt molekulari vodorod bog'lar orqali bir-biriga bog'langan, assotsiatlangan.



Kimyoviy xossalari

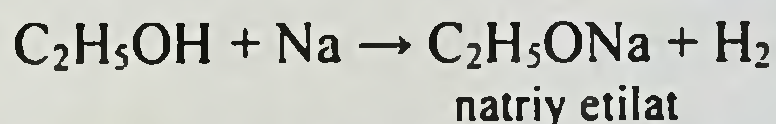
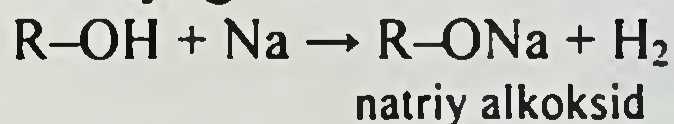


Spirtlarning kimyoviy xossalari ular molekulasidagi reaksiyaga kirishuvchi gidroksil guruh mavjudligi bilan belgilanadi. Gidroksil guruhdagi kislorod atomi elektromanfiy element bo'lgani sababli, unga gidroksil guruhdagi vodorod atomidan va u o'zi birikkan uglerod atomidan elektron bulutlar siljigan bo'ladi. O–H va C–O bog'lari qutblanib qolgan.

Gidroksil guruhning bunday elektron holati O–H va C–O bog'larning geterolitik uzilishiga olib keladi. Shuning uchun bir atomli spirtlar O–H va C–O bog'larning uzilishi hisobiga reaksiyalarga kirishadi.

Gidroksil guruhdagi O–H bog'ining uzilishi hisobiga boradigan reaksiyalar. Kislorod-vodorod bog'ining uzilishi hisobiga boradigan reaksiyalarga alkogolyat, efirlarning hosil bo'lishi reaksiyalari misol bo'ladi.

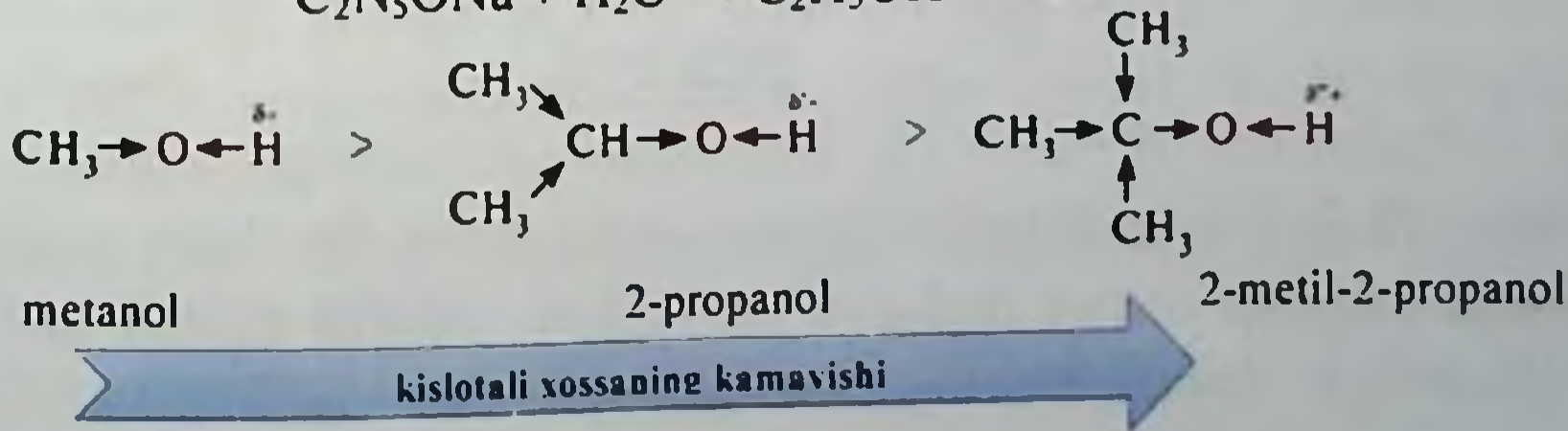
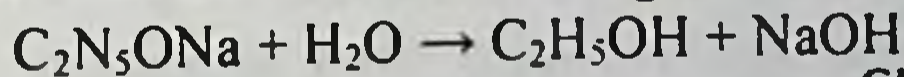
Spirtlar kuchsiz kislota xossasini namoyon qiladi. Ular kislotalarga o'xshab, metallar bilan reaksiyaga kirishib, vodorod ajratib chiqaradi.



Bu reaksiyada spirt kuchsiz kislota xossasini namoyon qilyapti, chunki Brensted nazariyasiga ko'ra, proton beradigan (ajratadigan) moddalar kislotalar deb ataladi, lekin spirtning kislotali xossasi kuchsiz. Spirtning kislotali xossasining kuchsiz bo'lishining sababi, proton chiqib ketganidan keyin qolgan anionning turg'unligiga bog'liq. Anionning turg'unligi o'z navbatida manfiy zaryadning delokallanishiga bog'liq.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ etil spirtidagi etil radikalining musbat induktiv effekti (+I) O–H bog'ining qutbliligini, dissotsiyalanishi darajasini kamaytiradi.

Uglevodoroddan kelayotgan elektron zichlik hisobiga O–H bog'ining qutbliligi kamayadi, demak, vodorod atomining harakatchanligi kamayadi. Alkogolyatlar suv ta'sirida boshlang'ich spirtga oson parchalanadi. Bu spirtning suvdan ham kuchsiz kislota ekanligini isbotlaydi.

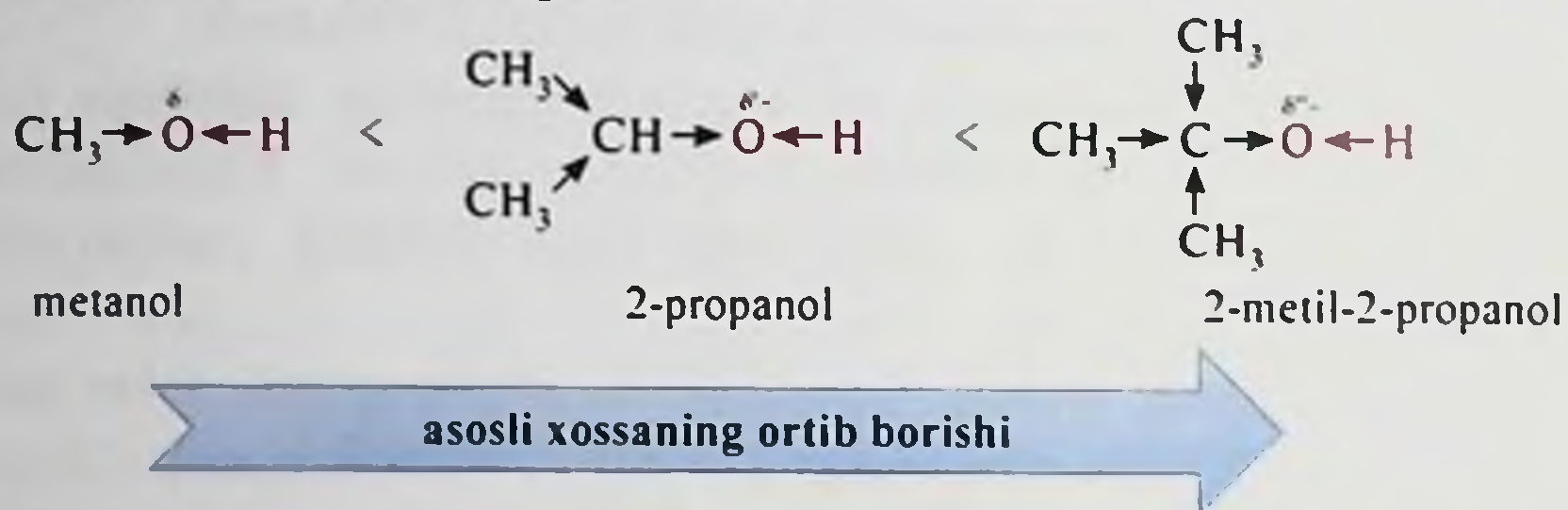


Spirtlarning kislotali xossasi kuchsiz bo'lgani uchun ular ishqorlar bilan reaksiyaga kirishmaydi.

Bir atomli spirtlar gidroksil guruhdagi kislorod atomining bo'linmagan elektron juftiga protonni biriktirib, kuchsiz asosli xossani namoyon etadi.

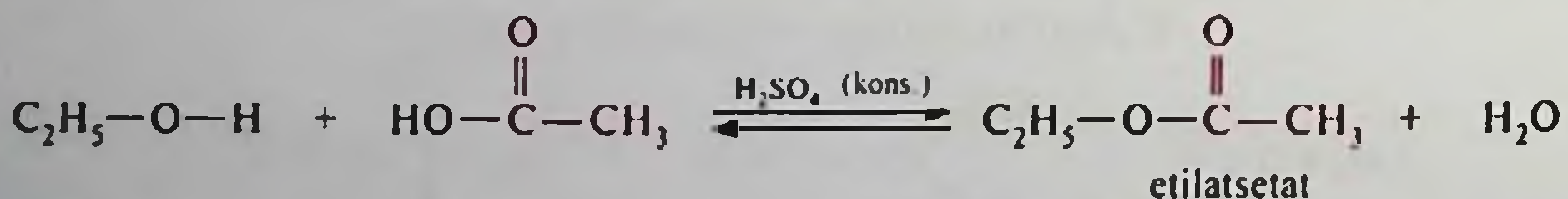
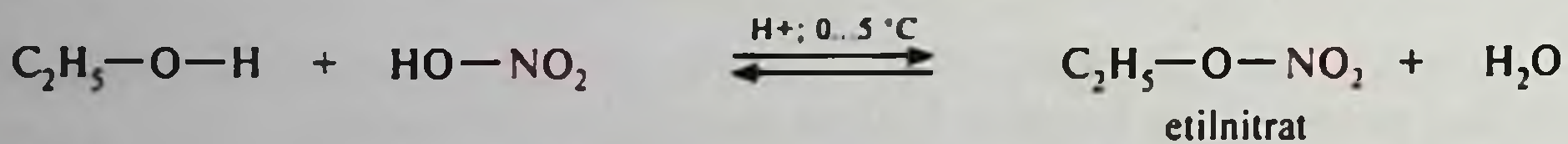
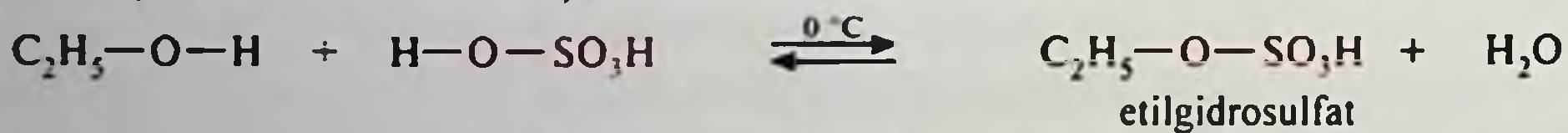


Spirtlarning asosli xossasi kislotali xossasiga teskari o'laroq, birlamchi spirtlardan uchlamchi spirtlarga tomon ortib boradi.



Uchlamchi spirtlarning asosliligi boshqa spirtlarga nisbatan kuchli bo'lishini quyidagicha izohlash mumkin. Gidroksil guruh bilan bog'langan uglerod atomiga uch tarafdin (radikallardan) elektron bulut siljigan bo'ladi (+ δ). Natijada kislorod atomida elektron bulutning zichligi eng yuqori bo'ladi va bu kislorod atomiga ko'proq proton birikadi. Spirtlar kuchsiz kislota va kuchsiz asos xossasini namoyon qiladi, ular amfoter.

Spirtlar mineral kislotalar (sulfat, nitrat, va boshqa) va organik kislotalar bilan reaksiyaga kirishib, murakkab efirlar hosil qiladi. Spirtni mineral va organik kislotalar bilan o'zaro ta'sirlashuvidan murakkab efirlar hosil bo'ladigan reaksiyalar eterifikatsiya reaksiyasi deb ataladi (lotincha *eter* – efir).

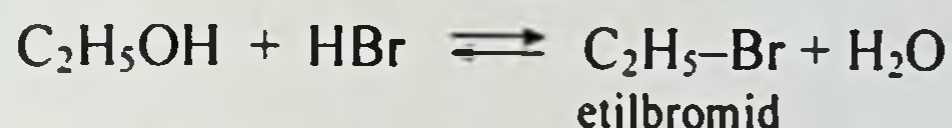


Eterifikatsiya reaksiyasi qaytar reaksiya bo'lib, muvozanatni o'ng tomonga siljitish uchun reaksiya mahsuloti – suvni ajratib turish kerak. Eterifikatsiya reaksiyasining tezligi spirt va karbon kislotalarning

tuzilishiga bog'liq. Birlamchi spirtlar ikkilamchi spirtlarga nisbatan, ikkilamchi spirtlar uchlamchi spirtlarga nisbatan eterifikatsiya reaksiyasiga oson kirishadi.

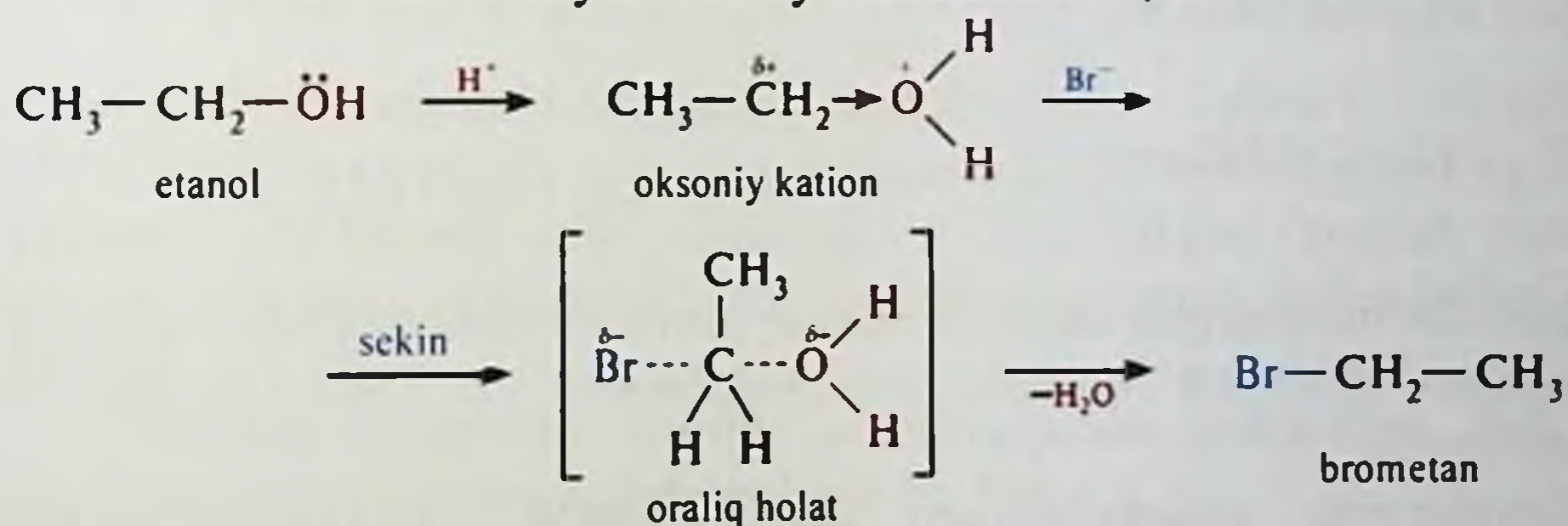
Reaksiyada ajralib chiqayotgan suv spirt gidroksilidagi vodorod atomi va kislotaldagi gidroksil guruhdan hosil bo'ladi.

C-O bog'ining uzilishi hisobiga boradigan reaksiyalar. Spirtlarning vodorod galogenid kislotalar (HCl, HBr, HI) va fosfor galogenidlar bilan o'zaro ta'sir reaksiyalari natijasida galogen alkanlar hosil bo'ladi. Bu reaksiya qaytar bo'lib, yodid va bromid kislotalar, uchlamchi spirtlar bilan oson boradi. Ikkilamchi, uchlamchi spirtlar bilan rux xlorid katalizatorida amalga oshadi.



Bu reaksiyalar nukleofil o'rin olish reaksiyalari bo'lib ikki xil reaksiya mexanizmlari bo'yicha amalga oshadi. Birlamchi spirtlarning vodorod galogenid kislotalar bilan o'zaro ta'sir reaksiyasi nukleofil bimolekular o'rin olish reaksiya mexanizmi S_N2 bo'yicha boradi.

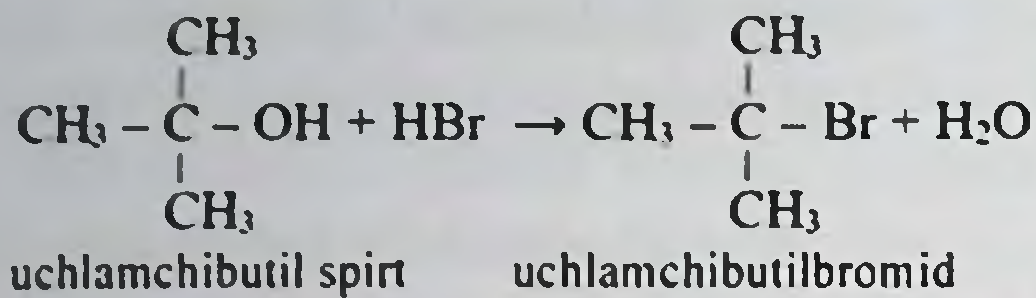
Nukleofil bimolekulyar reaksiya mexanizmi S_N2 .



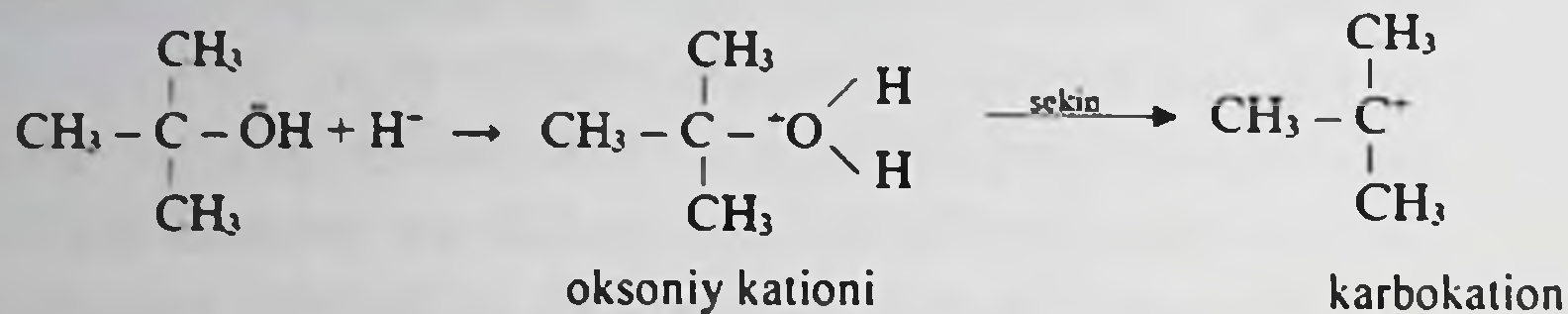
Spirtlarning nukleofil bimolekulyar o'rin olish reaksiyasi ham birlamchi galogen hosilalarining nukleofil bimolekulyar o'rin olish reaksiyasiga o'xshab, bir bosqichda amalga oshadi. Reaksiyaning tezligi ikkala zarrachaning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Farqi shundaki, spirtidagi OH guruh qiyin ajraladigan guruh bo'lgani uchun, bu guruhdagi kislorod atomi o'zining erkin elektron juftiga avval protonni biriktirib oladi, alkoksoniy galogenid hosil qiladi. Hosil bo'lgan tuzdan suv oson ajralib chiqadi.

Uchlamchi spirtlarning nukleofil o'rin olish reaksiyalari monomolekulyar nukleofil o'rin olish reaksiya mexanizmi S_N1 bo'yicha ikki bosqichda amalga oshadi.

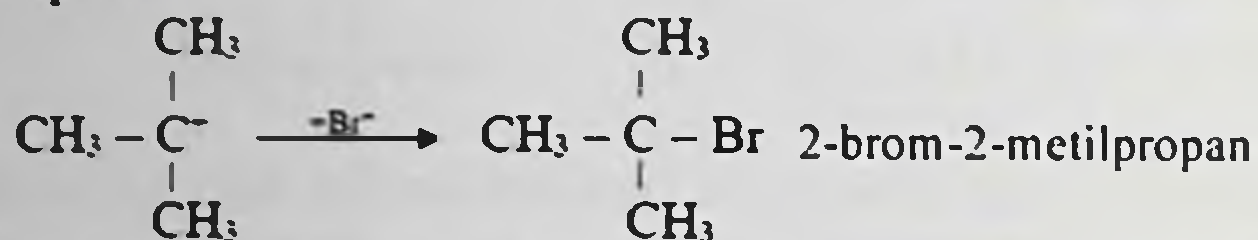
S_N1 mexanizmi.



1-bosqich

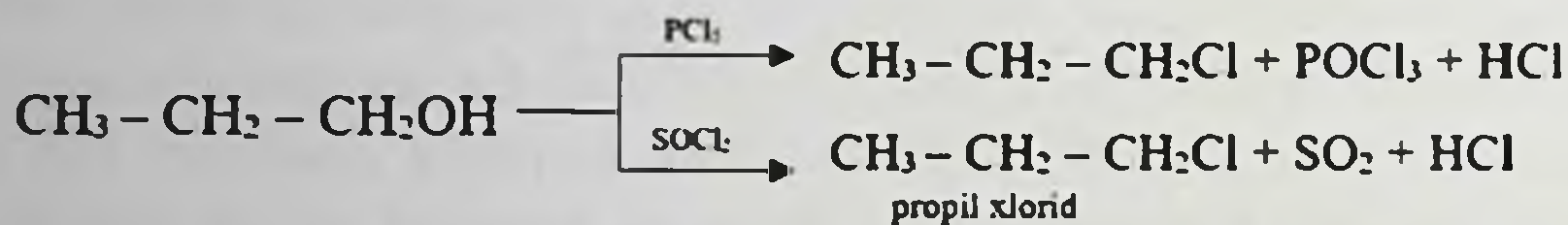


2-bosqich



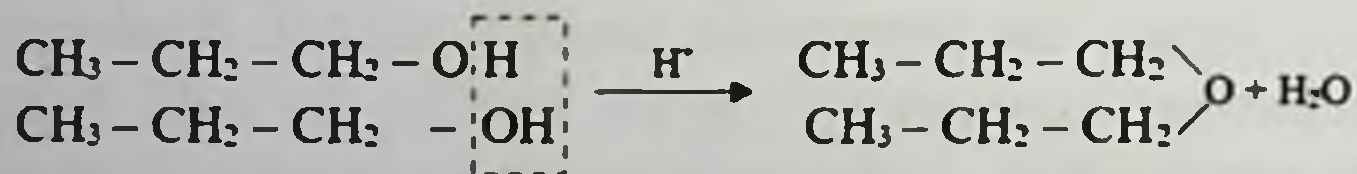
Reaksiyaning tezligi oksoniy kationining dissosiyalanishiga (1-bosqich) bog'liq bo'ladi.

Spirtlarga fosforalogenidlar hamda tionil xloridlar ta'sir ettirilganda galogen alkanlar hosil bo'ladi.



Spirtlarning degidratlanish reaksiyalari. Spirtni degidratlanish reaksiyalari ikki xil bo'ladi: *molekulalararo* va *ichki molekulyar* degidratlanish.

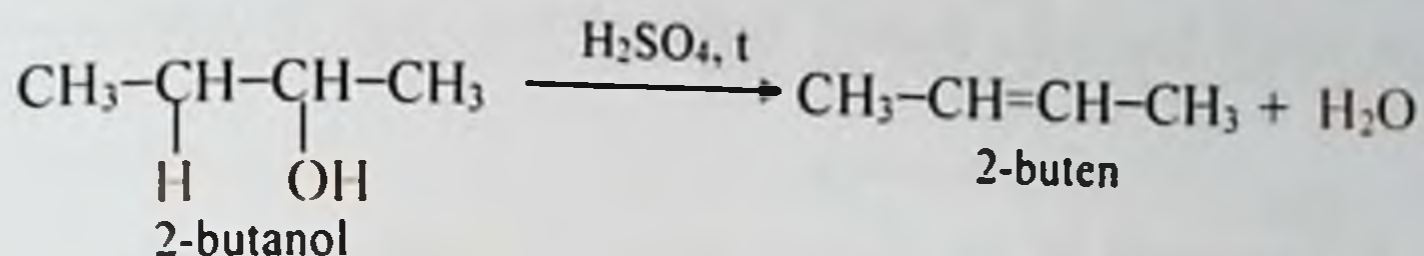
Spirtni molekulararo degidratlanish reaksiyasi. Spirtni katalizator ishtirokida qizdirilganda ikki molekula spirtidan suv ajralib, oddiy efirlar hosil bo'ladi. Katalizator sifatida konsentrlangan sulfat kislotasi ishlatiladi.



Bu reaksiya spirtni molekulararo degidratlanishi – nukleofil o'rin olish reaksiyasi bo'lib, S_N2 mexanizm bo'yicha boradi.

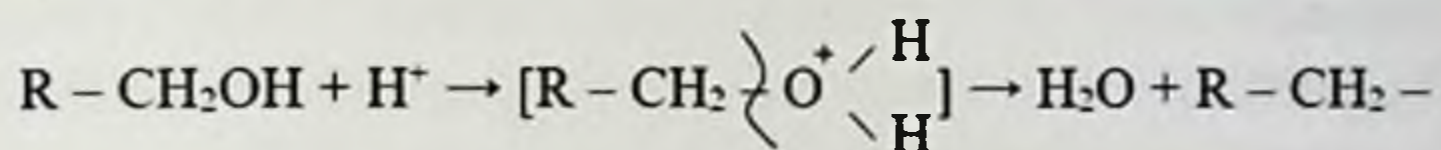
Spirtni elimirlanish (ichki molekulyar degidratlanish) reaksiyalari. Xuddi galogen alkanlar kabi bir atomli spirtni ham nukleofil o'rin olish va elimirlanish reaksiyalariga kirishadi. Bu ikkala tur reaksiya bir-biriga raqobatli reaksiyalar bo'lib, reaksiya sharoitiga qarab ikkalasidan biri amalga oshadi. Agar spirt yuqori haroratda ($T^0 > 140^\circ\text{C}$) katalizator

konsentrlangan sulfat kislotadan ko'proq olib qizdirilsa, tegishli alken hosil qiladi.



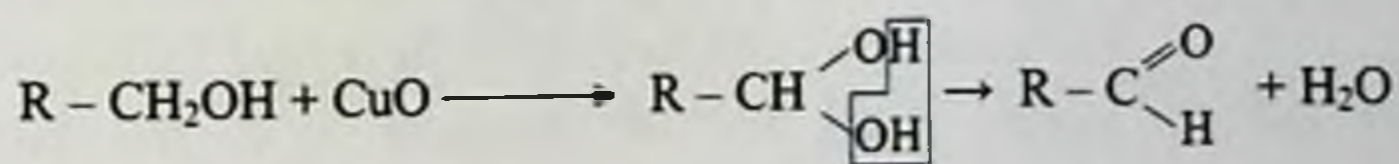
Ushbu reaksiyada vodorod atomi Zaytsev qoidasiga muvofiq kam gidrogenlangan uglerod atomidan ajraladi. Sanoatda spirtlarning ichki molekulyar degidratlanishi katalizator alyuminiy oksid ustidan 350-500°C haroratda spirt parlarini o'tkazish orqali amalga oshadi.

Yuqorida ko'rilgan spirtlarning nukleofil o'rin olish, barcha degidratlanish reaksiyalari kislota ishtirokida amalga oshadi. Buning sababi shundaki, spirt molekulasidagi -OH gidroksil guruh ajralishi qiyin bo'lib, undagi kislorod atomi o'zini erkin elektron juftiga kislota dagi protonni biriktirib oladi. Natijada tez ajraladigan - suv molekulasiga aylanadi.



Spirtlarning oksidlanish reaksiyalari. Spirtlar oksidlanish reaksiyalariga kirishadi. Ularning oksidlanish reaksiyalari orqali spirtlarni birlamchi, ikkilamchi yoki uchlamchi spirt ekanligini farqlash mumkin. Chunki ularning oksidlanishidan har xil oksidlanish mahsulotlari hosil bo'ladi.

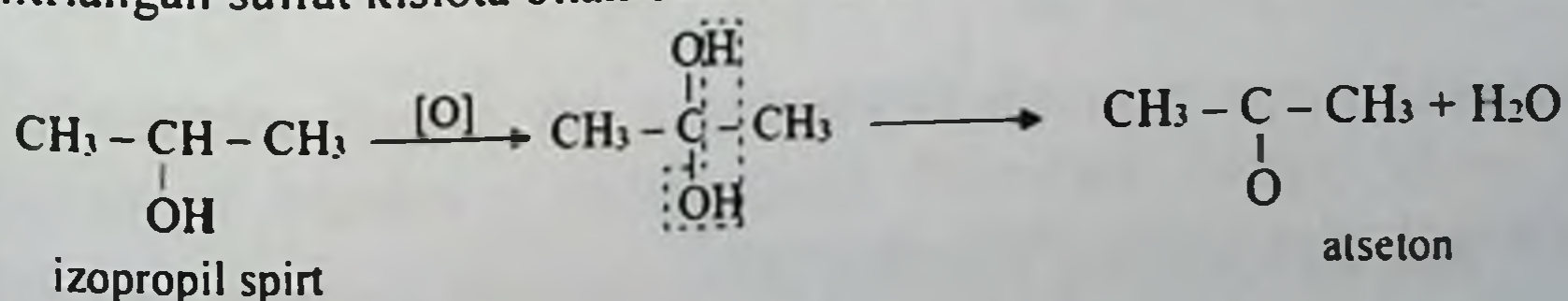
Masalan, birlamchi spirtlar oksidlanganda aldegidlar, bularning oksidlanishidan karbon kislotalar hosil bo'ladi.



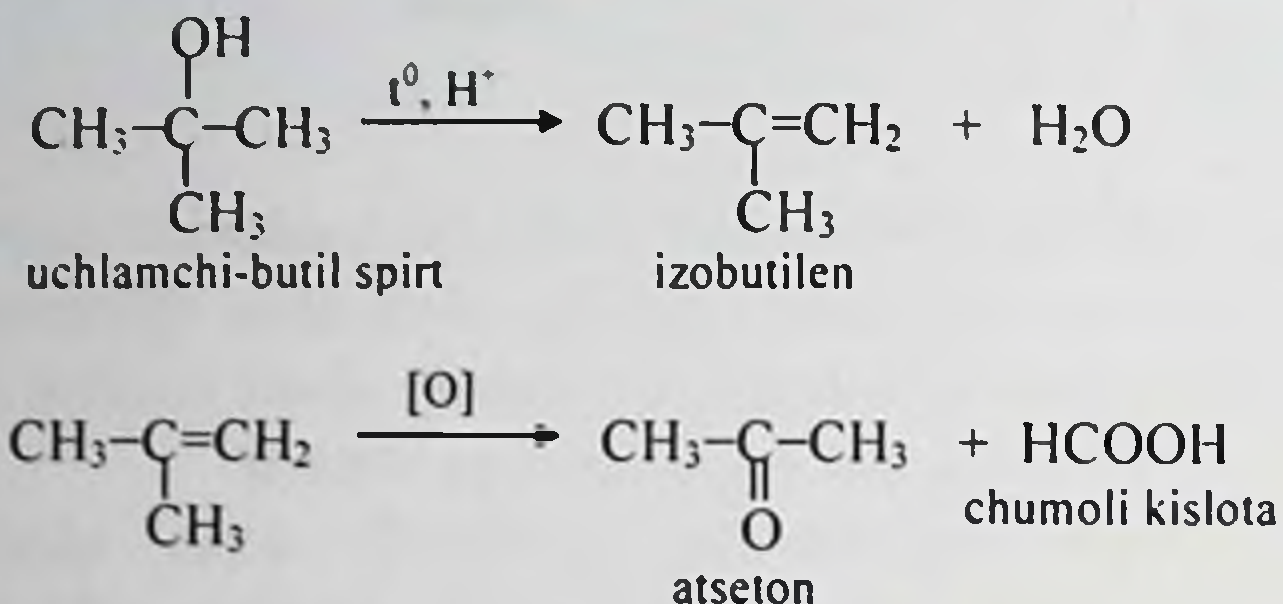
etanol

sirka aldegid

Ikkilamchi spirtlarning oksidlanishidan esa, ketonlar hosil bo'ladi. Oksidlanish reaksiyalari kuchli oksidlovchilar - xromli aralashma yoki kaliy permanganat va konsentrlangan sulfat kislota bilan olib boriladi.



Uchlamchi spirtlar oksidlanishga barqaror bo'lib, ularga kuchli oksidlovchilar ta'sir ettirilganda, avval degidratlanish reaksiyasi sodir bo'lib, alkenlar hosil bo'ladi. Bunda uglerod zanjiridagi uglerod-uglerod bog'i uziladi.

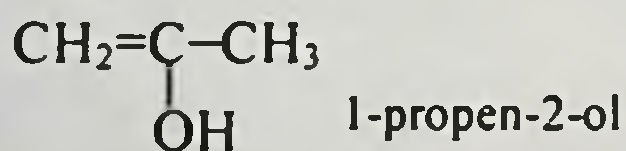
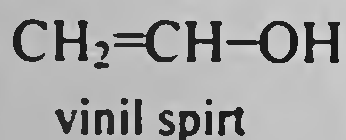


9.1.4. To'yinmagan bir atomli spirtlar

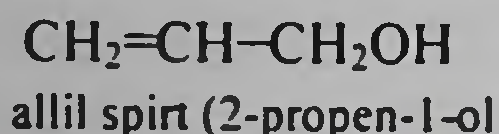
To'yinmagan uglevodorodlarning bitta vodorod atomini gidroksil guruhga (-OH) almashinishidan hosil bo'lgan organik birikmalar to'yinmagan bir atomli spirtlar deyiladi.

To'yinmagan bir atomli spirtlarning molekulasida qo'sh bog' va gidroksil guruh bo'ladi. Ular ikki turga bo'linadi.

Birinchi tur – to'yinmagan bir atomli spirtlarda gidroksil guruh qo'sh bog' tutgan sp^2 gibridlangan uglerod atomi bilan bog'langan bo'lib, ular "enol"lar deb ham yuritiladi (-en – qo'shbog', -ol – spirt ma'nosini anglatadi).

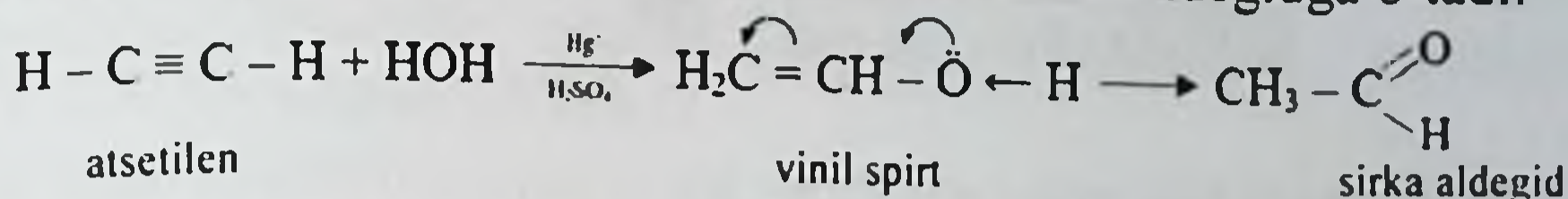


Ikkinchi tur – to'yinmagan bir atomli spirtlarda gidroksil guruh qo'sh bog' tutgan uglerod atomida emas, balki sp^3 gibridlangan uglerod atomi bilan bog'langan bo'ladi.

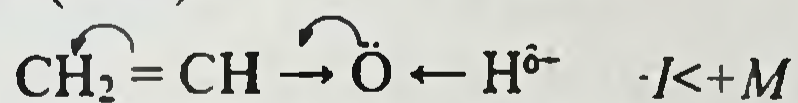


Birinchi turga mansub to'yinmagan bir atomli spirtlar beqaror bo'lib, tezda tegishli karbonilli birikmalarga – aldegid va ketonlarga izomerlanadi, ular erkin holda uchramaydi.

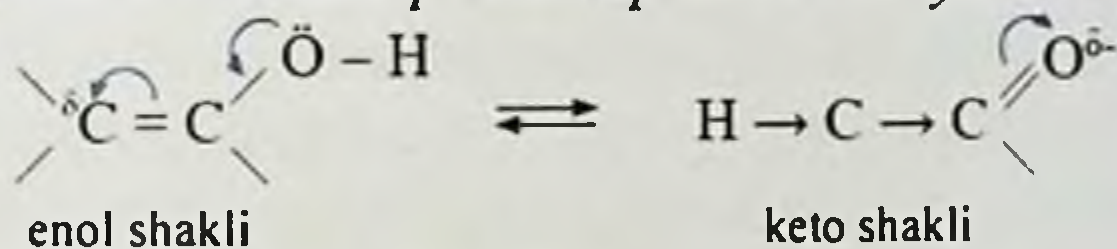
Masalan, atsetilenni gidratlanish reaksiyasida oraliq modda sifatida vinil spirt(enol) hosil bo'ladi va u izomerlanib, sirka aldegidga o'tadi.



Enollarning, masalan, vinil spirtining beqarorligi quyidagicha izohlanadi: vinil spirtidagi gidroksil guruh manfiy induktiv effektga ega (-I) ya'ni elektromanfiy kislorod atomi o'zi tomonga yonidagi uglerod va vodorod atomlaridan elektron bulutni tortadi. Natijada -OH guruhdagi vodorod atomida qisman musbat zaryad vujudga keladi va vodorod atomi harakatchan bo'lib qoladi. Bundan tashqari, kislorodning bo'linmagan elektron jufti (*p*-elektronlar) qo'sh bog'ni hosil qilgan uglerod atomining π -elektronlari bilan ta'sirlashadi (*p*, π -ta'sirlashuv) – musbat mezomer effekt (+M).



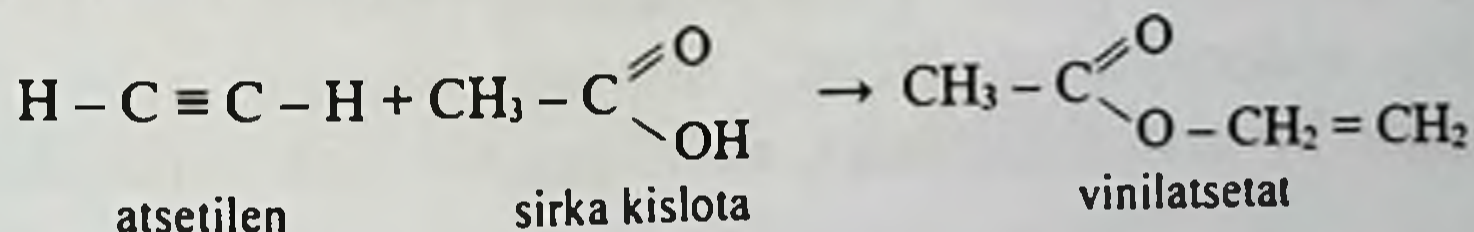
Hosil bo'lgan ta'sirlashgan elektron bulut ikkinchi uglerod atomiga siljigan va unda elektron zichlik katta bo'lgani uchun unga vodorod atomi ko'chadi. Bu hodisa *prototrop tautomeriya* deb yuritiladi.



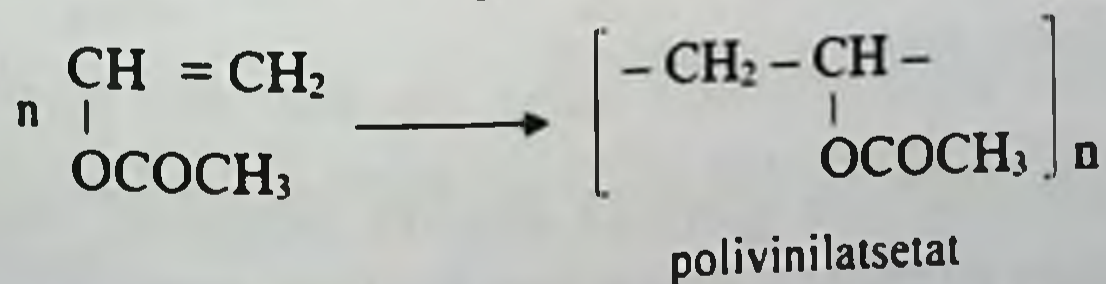
Bunda enol keto shakliga izomerlanadi.

Enollarning turg'un emasligi rus olimi Eltekov qoidasida ham o'z ifodasini topgan. Eltekov qoidasiga binoan: tarkibida qo'sh bog' tutgan uglerod atomida gidroksil guruhga ega bo'lgan organik birikmalar turg'un emas va ular tegishli karbonil birikmalarga izomerlanadi.

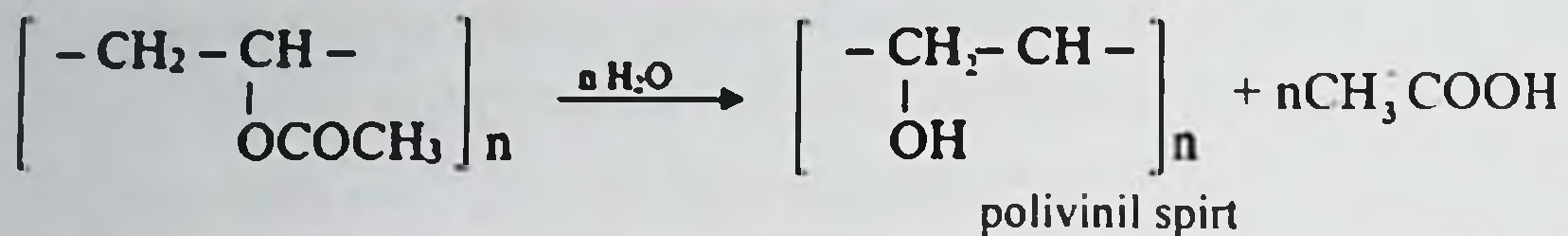
Vinil spirtning o'zi beqaror bo'lsa ham, lekin uning oddiy va murakkab efirlari barqaror



Vinilatsetat oson polimerlanib, polivinil atsetatni hosil qiladi (PVA).



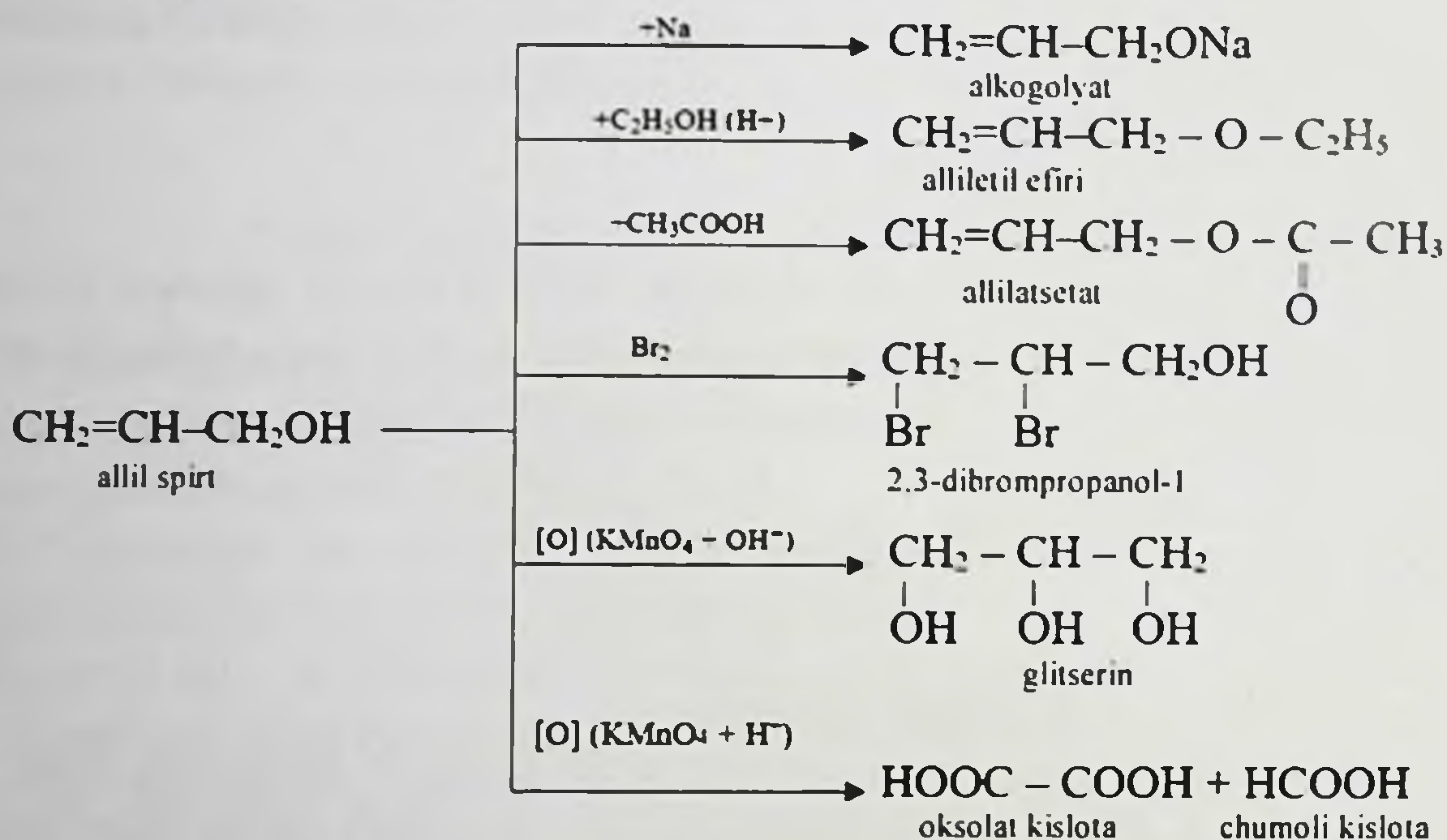
Polivinil atsetat gidrolizlanganda polivinil spirt hosil bo'ladi.



Polivinil spirt oq amorf modda bo'lib, organik erituvchilarda erimaydi, issiq suvda eriydi. U sanoatda sintetik tolalar, dorivor vositalar, chunonchi o'zi so'rilib ketadigan jarrohlik iplari tayyorlashda ishlatiladi.

Ikkinchi tur to'yinmagan spirtlarning eng oddiy vakili allil spirtidir.
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$

Bu turdagi spirtlar barqaror birikmalar bo'lib, ular to'yingan bir atomli spirtlarning, alkenlarning barcha xossalarini namoyon qiladi.



Uch bog' saqlagan to'yinmagan bir atomli spirtlar ham mavjud bo'lib, ularning birinchi vakili propargil spirtidir: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$. Bu spirt kuchli reaksiya qobiliyatiga ega, chunki uning molekulasida uchta reaksiya markazlar: gidroksil guruh ($-\text{OH}$); uchbog' ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) va kislotalik (harakatchan vodorod atomi $\text{HC}\equiv\text{C}-$ mavjud). Shuning uchun propargil spirt to'yingan bir atomli spirtlarga, alkinlarga xos reaksiyalarga kirishadi.

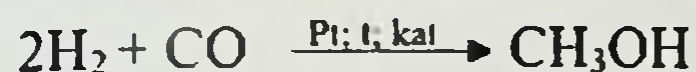
Alohida namoyondalari

Metanol (metil spirt yoki yog'och spirti) CH_3OH . Metanol rangsiz, yonuvchan, etil spirtning hidiga o'xshash hidga ega bo'lgan suyuqlik, suv bilan aralashadi, $64,7^\circ\text{C}$ haroratda qaynaydi. U zaharli, ichilsa kishini ko'r

qiladi, ko'p miqdori o'limga olib keladi. Organizmda oksidlanib formaldegid va chumoli kislota hosil qiladi. Organik moddalarni sintezlashda erituvchi sifatida hamda formaldegid, metilanilin, dimetilsulfatlar olishda ishlatiladi.

Metanol 1925-yilgacha yog'ochni quruq haydash usuli bilan olib kelingan. Yog'och quruq haydalganda qattiq, suyuq va gazsimon mahsulotlar hosil bo'ladi. Bu mahsulotlar tarkibida 1-2% metanol, sirka kislota va atsetonlar bo'ladi. Bu aralashmadagi metil spirtni ajratib olish uchun avval aralashma so'ndirilgan ohak bilan ishlangan, sirka kislotadan tozalangan, so'ngra qolgan atseton va metanol aralashmasi rektifikatsion apparatda haydalib, metanol ajratib olingan.

Hozirgi vaqtda metanol 400°C haroratda 250-400 atm bosim ostida uglerod (II) oksidni katalitik gidrogenlash bilan olinmoqda.

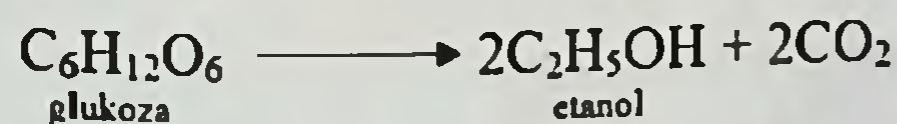
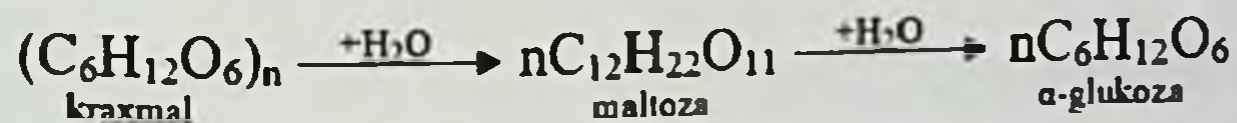


Etanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – rangsiz, kuydiruvchi mazali, o'tkir hidli, yonuvchan suyuqlik. U 78°C haroratda qaynaydi, suv bilan har qanday nisbatda aralashadi. Etanol oz miqdorda iste'mol qilinsa, kishini mast qiladi, ko'p miqdorda esa narkozga o'xshash holatga olib keladi. Organizmda sirka aldegidgacha oksidlanadi, keyin uglerod (IV) oksid va suvga parchalanadi.

Etil spirt organik sintez sanoatida hom ashyo va erituvchi sifatida keng ko'lamda ishlatiladi. Undan farmatsiyada spirtli nastoykalar tayyorlashda, tibbiyotda esa dezinfeksiyalovchi vosita sifatida foydalaniladi. Etil spirt texnikada biokimyoviy va kimyoviy usullarda olinadi.

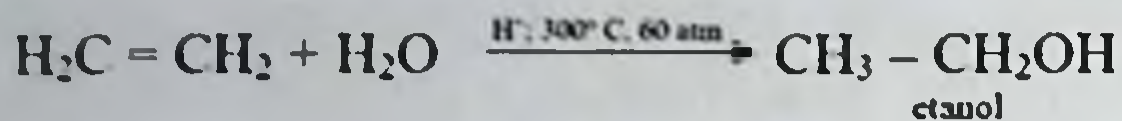
Etanolni biokimyoviy usul bilan olishda uglevodlar(kraxmal, uellyuloza)ni fermentativ bijg'itish yo'li bilan spirt hosil qilinadi.

Kraxmalli moddalar – bug'doy, jo'xori, kartoshka amilaza fermenti ishtirokida gidroliz qilinadi. Bunda kraxmal maltozaga, maltoza esa gidrolizlanib glyukoza parchalanadi.

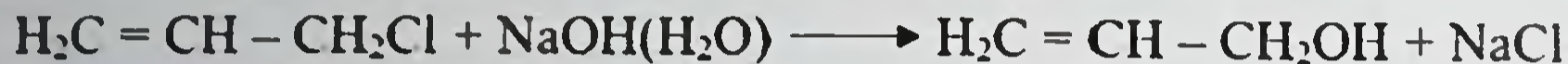


Bijg'itib olingan spirt rektifikatsion kolonkada haydaladi, natijada tarkibida 95,5% spirt va 4,5% suv bo'ladi. Olingan spirt gidroliz spirt deb yuritiladi.

Ikkinchi usul – bu etilenni gidratlab spirt olish:



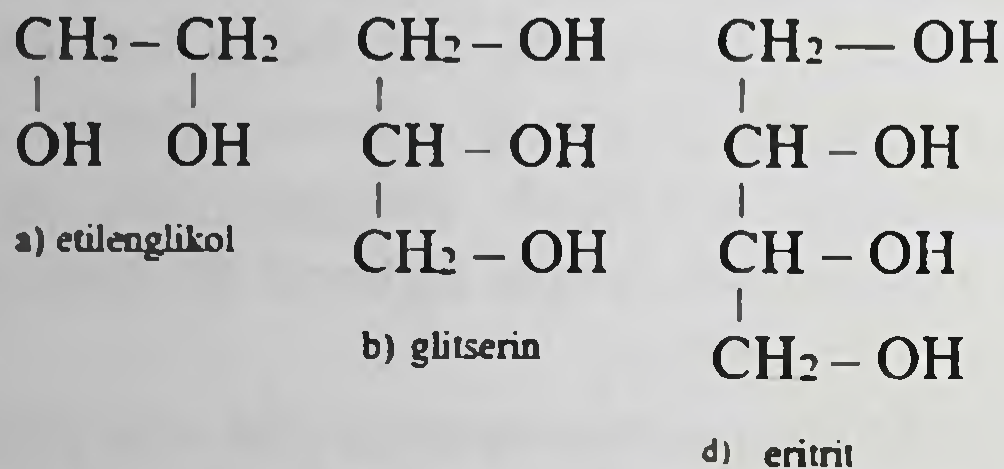
Allil spirt $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ qaynash harorati $T_{\text{qayn.}}=96,9^\circ\text{C}$, rangsiz suyuqlik. Undan gliserin ishlab chiqarishda foydalaniladi. Allil spirt sanoatda 3-xlorpropenni gidrolizlab olinadi.



9.1.5. Ko'p atomli spirtlar

Molekulasida ikki va undan ortiq gidroksil guruhlar saqlagan uglevodorodlarning hosilalariga ko'p atomli spirtlar deyiladi.

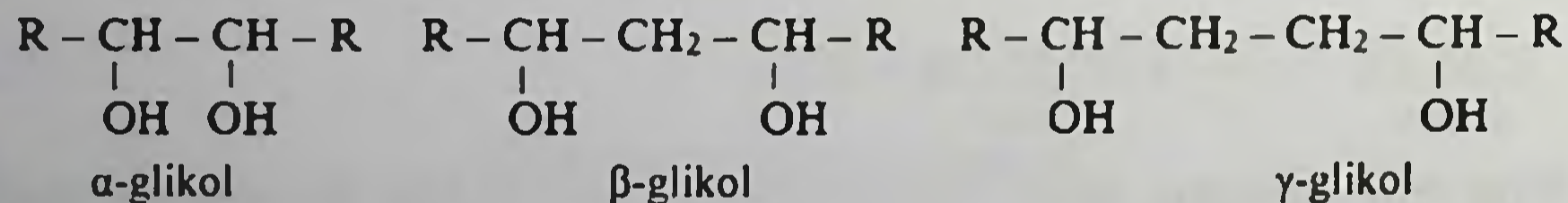
Tarkibidagi gidroksil guruhining soniga ko'ra, ular ikki atomli (a), uch atomli (b), to'rt atomli (d) va hokazo spirtlarga turkumlanadi.



To'rt atomli spirtlar – *eritritlar*, besh atomlilari – *pentitlar*, olti atomli spirtlar *geksitlar* – umumiy nom bilan ataladi.

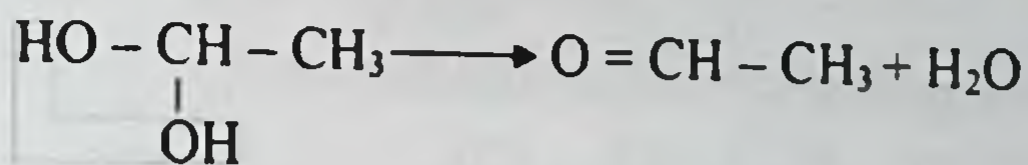
Ikki atomli spirtlar (glikollar)

Ikki atomli spirtlar – glikollar deb umumiy nom bilan ham ataladi. Ular uglerod zanjiridagi gidroksil guruhlarining joylashishiga ko'ra α -glikollarga (ikkita gidroksil yonma-yon uglerod atomlarida, ya'ni 1,2-holatda); β -glikollarga (gidroksil guruhlar 1,3-holatlarda); γ -glikollar (gidroksil guruhlar 1,4-holatlarda) bo'linadi.

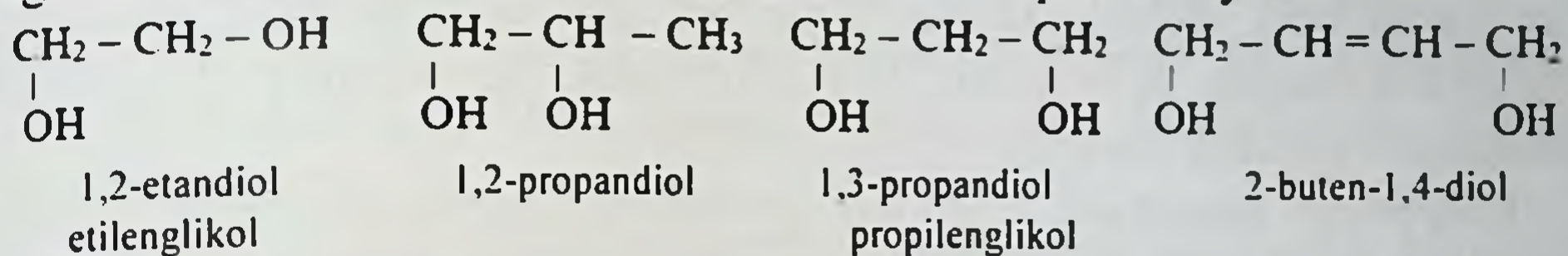


Ko'p atomli spirtlarda barcha gidroksil guruhlar alohida-alohida uglerod atomlarida bo'ladi. Geminal glikollar (bitta uglerod atomida 2ta

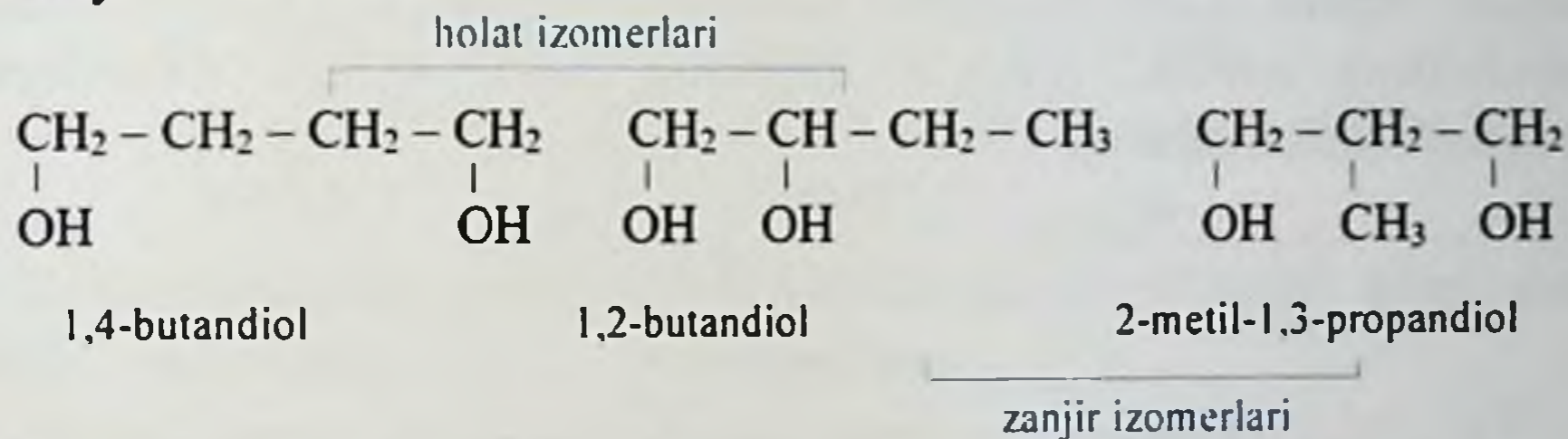
OH) beqaror birikmalar bo'lib, suv ajratib, darhol aldegid yoki ketonga aylanadi.



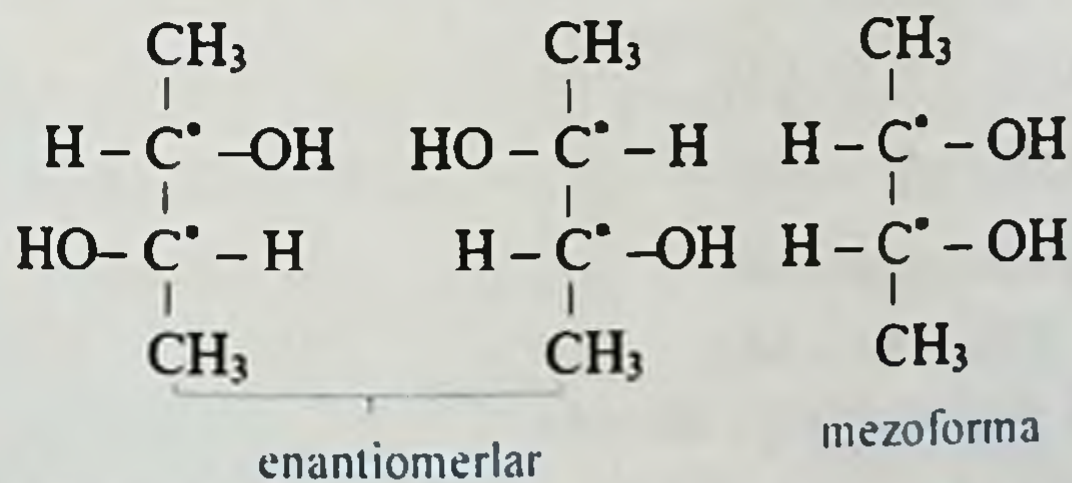
Nomlanishi. Glikollarni xalqaro o'rinbosarli nomenklatura bo'yicha nomlashda tegishli alkanlarning nomiga *-diol* qo'shimchasi qo'shib nomlanadi va gidroksil guruhlarining holati raqamlar bilan ko'rsatiladi. Radikal-funksional nomenklatura bo'yicha glikollarni nomlashda shuncha uglerod saqlagan olefinlar nomiga glikol so'zi qo'shib aytiladi.



Izomeriyasi. Ikki atomli spirtlar uchun holat, zanjir, tuzilish va optik izomeriya turlari xos.

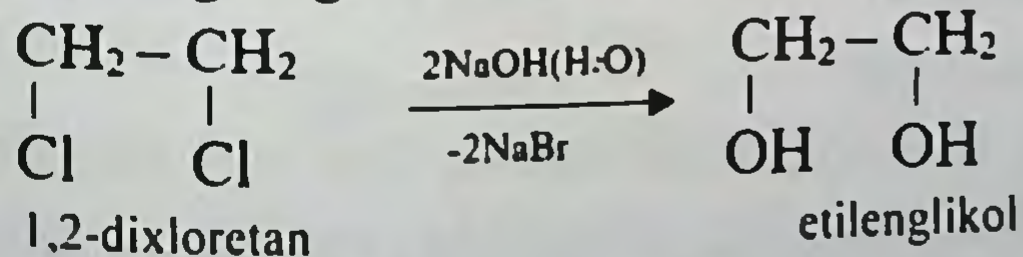


2,3-Butandiol molekulasida ikkita asimmetrik uglerod atomlari bo'lgani uchun u uchta fazoviy izomer holida mavjuddir.

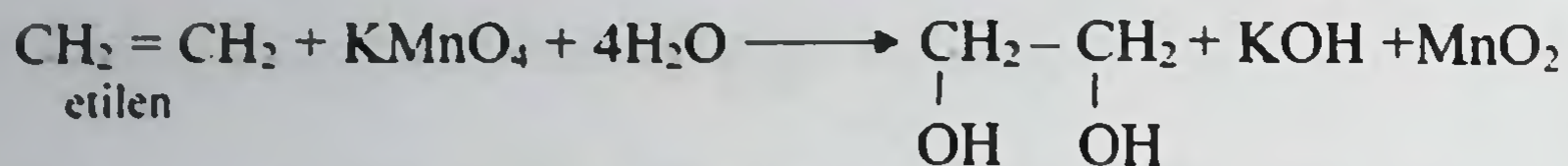


Olinish usullari. Ikki atomli spirtlarni ham bir atomli spirtlarni olinish usullari orqali olish mumkin.

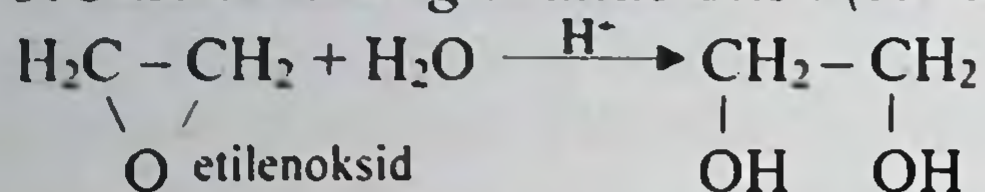
1. *Visinal digalogen hosilalarni gidrolizlab olish.*



2. *Alkenlarni oksidlanish reaksiyasi (Vagner reaksiyasi).*

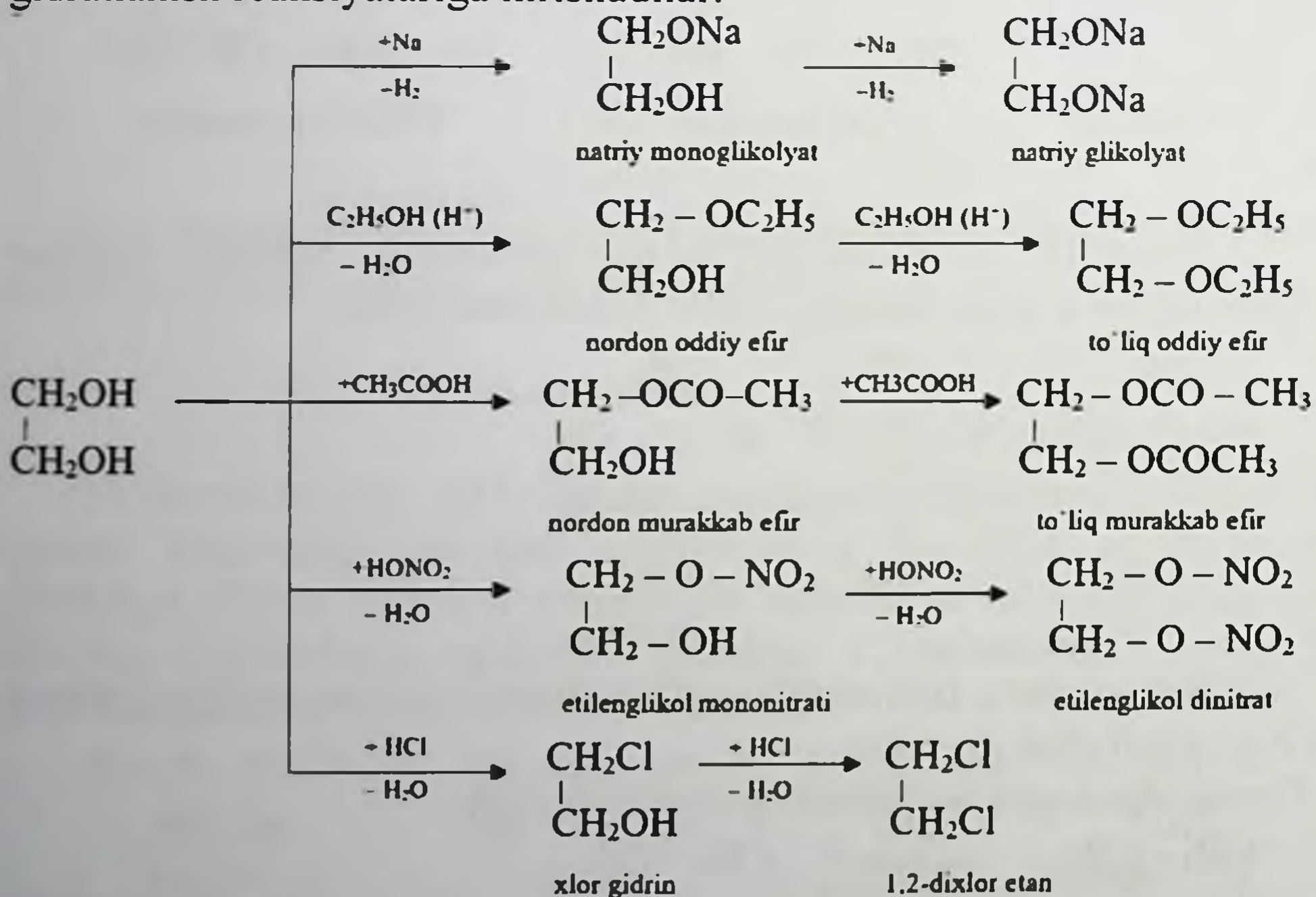


3. Oksirani larni gidratlab olish (sanoat usuli).

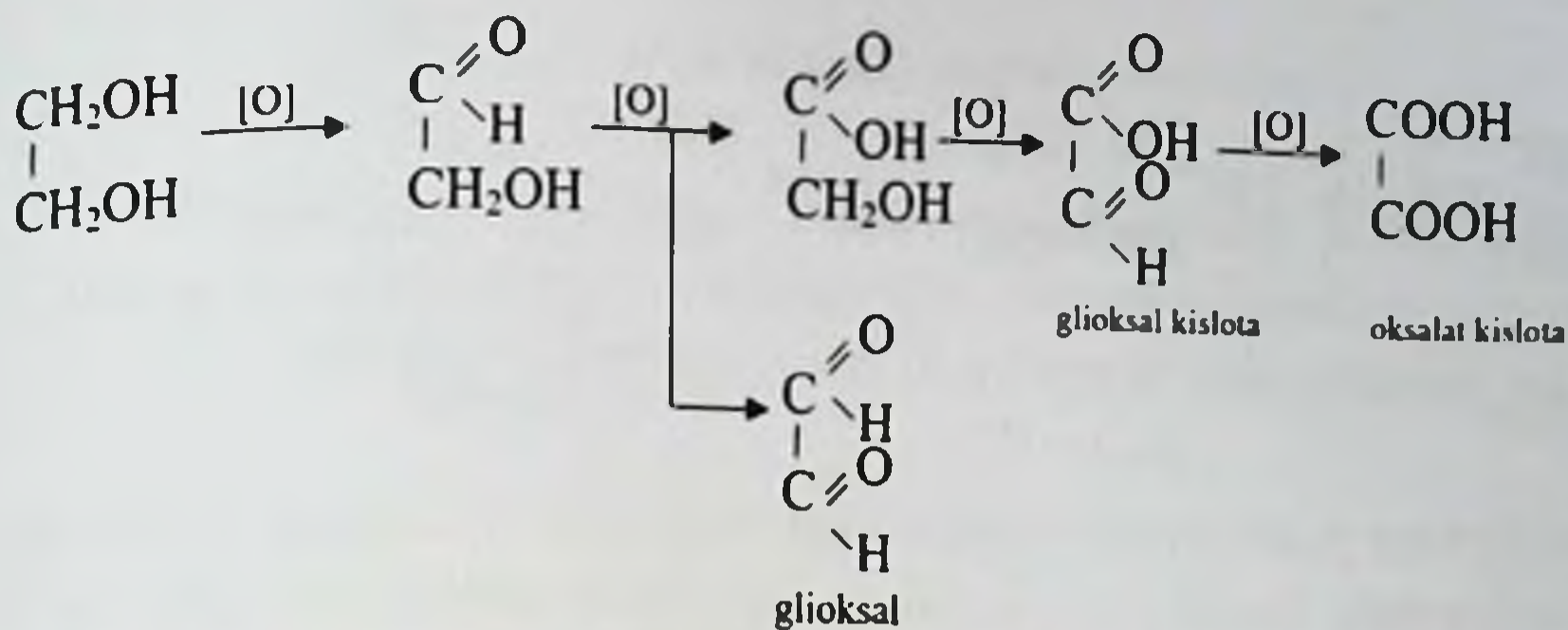


Fizikaviy xossalari. Glikollar gomologik qatorining quyi vakillari suyuqliklar, yuqori vakillari kristall moddalardir. Suyuq glikollarning qaynash, erish haroratlari bir atomli spirtlarnikiga qaraganda ancha yuqori. Ular qovushqoq, zichligi ancha yuqori bo'lgan suyuqliklardir. Masalan, etilenglikol rangsiz, ta'mi shirin, quyuc suyuqlik. Suv va spirt bilan yaxshi aralashadi. Qaynash harorati 197°C.

Kimyoviy xossalari. Glikollar bir atomli spirtlar kirishgan barcha reaksiyalarga kirishadi. Farqi shundaki, glikol molekulasida ikkita gidroksil guruhlar bo'lgani uchun ular mono- yoki di-almashingan hosilalarni beradi. Xuddi bir atomli spirtlarga o'xshab, alkogolyatlar, oddiy va murakkab efirlar, galogen hosilalar hosil qiladi. Oksidlanish, gidratlanish reaksiyalariga kirishadilar.

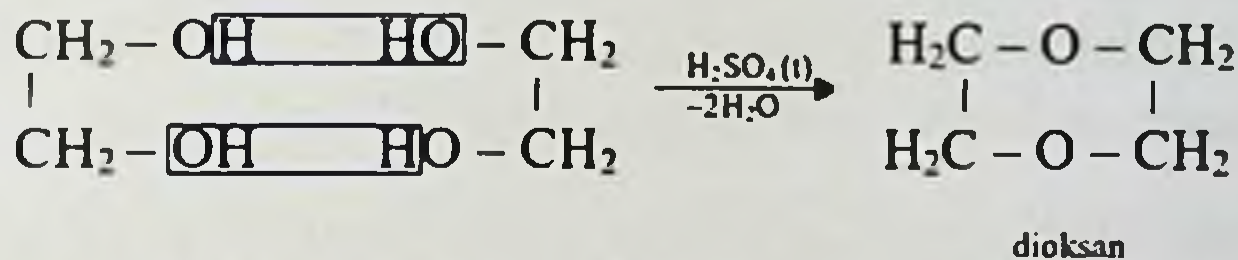


Glikollarning *oksidlanish* reaksiyalarida oraliq har xil oksidlanish mahsulotlari hosil bo'ladi. Ma'lum bir sharoitda oraliq oksidlanish mahsulotlarini ajratib olish mumkin.

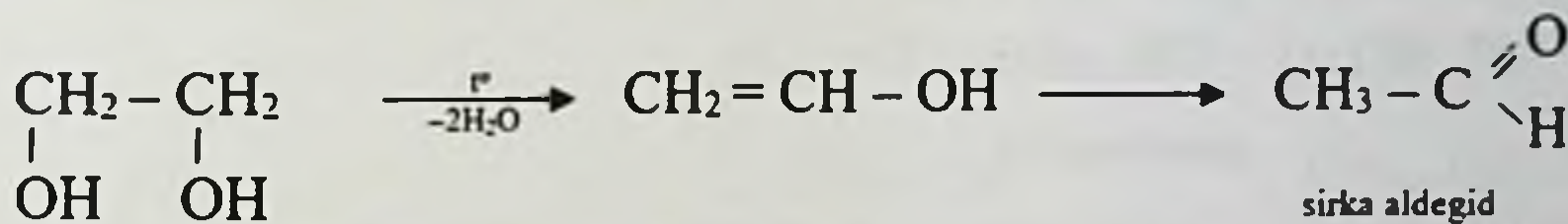


Glikollar ham bir atomli spirtlardek *ichki molekulyar* va *molekulalararo degidratlanish* reaksiyalarini beradi. Bu degidratlanish reaksiyalaridan qaysi biri amalga oshishi olib borilayotgan reaksiya sharoitiga bog'liq.

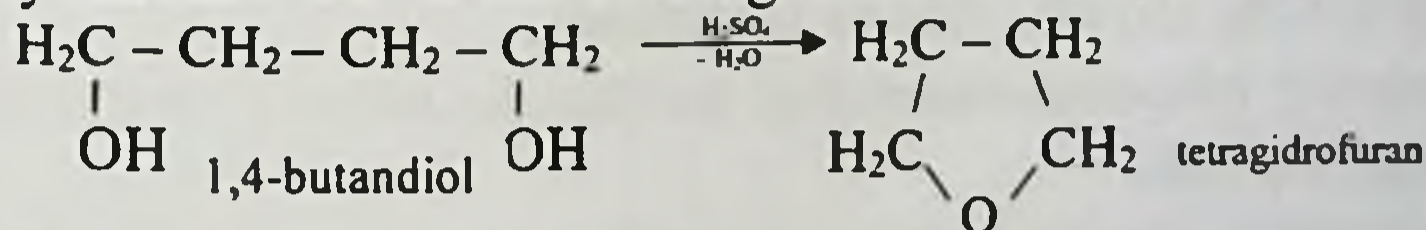
Agar etilenglikol konsentrlangan sulfat kislotasi ishtirokida qizdirilsa, *molekulalararo degidratlanish* reaksiyasi ketadi va siklik oddiy efir dioksan hosil bo'ladi.



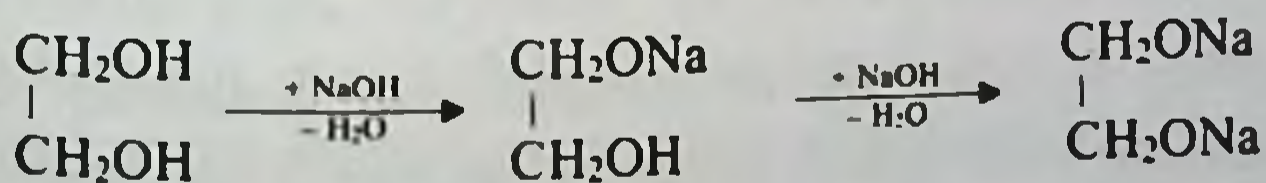
Etilenglikolning *ichki molekulyar degidratlanishidan* sirka aldegid olinadi.



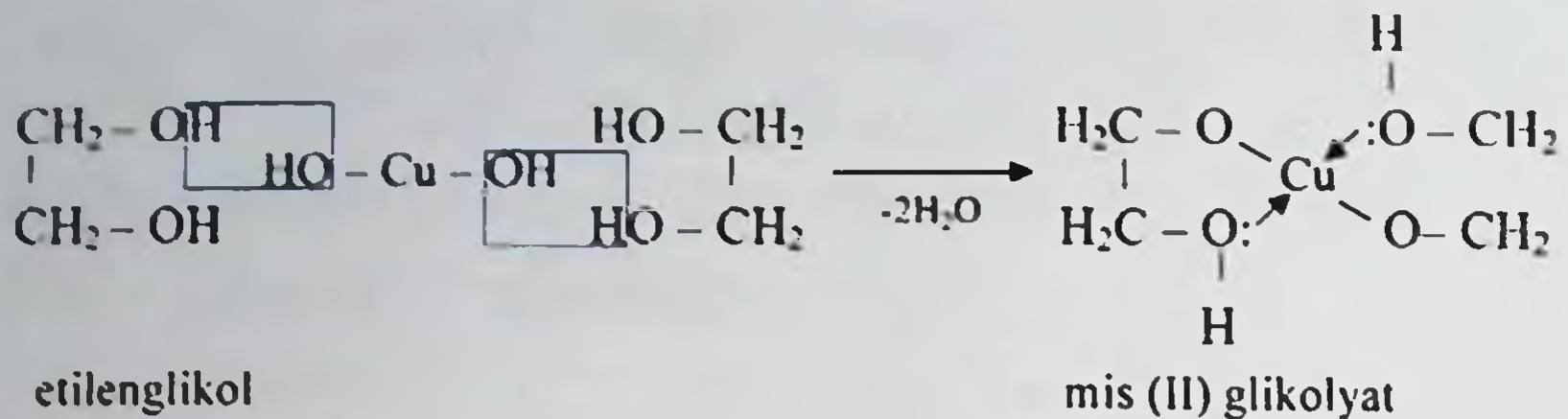
1,4- va 1,5-diollarning *ichki molekulyar degidratlanishi* reaksiyalarida besh va olti a'zoli geterosiklik efirlar hosil bo'ladi.



Glikollarning bir atomli spirtlardan farqli xossalari. Glikollar bir atomli spirtlarga nisbatan ancha kuchli kislotasi xossasiga ega bo'lgan OH-kislotalardir. Ular faqatgina ishqoriy metallar bilan emas, balki ishqorlar, og'ir metallarning gidroksidlari bilan ham reaksiyaga kirishadilar.



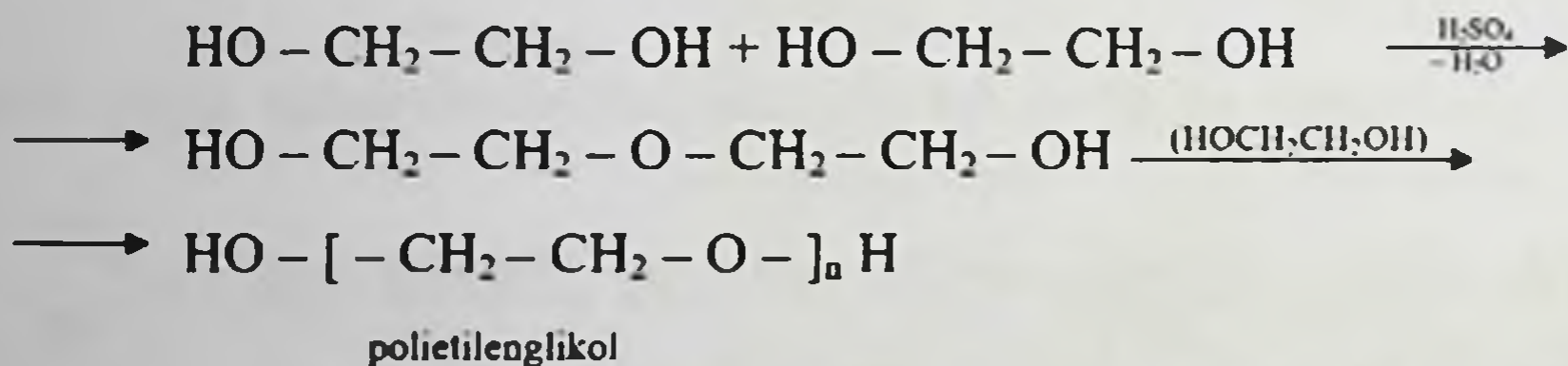
Glikollarning kislotasi xossasining kuchli bo'lishiga sabab, ular molekulasidagi bir gidroksil guruh ikkinchi gidroksil guruhga elektro-noakseptorday ta'sir etadi (-I).



Bu reaksiya ko'p atomli spirtlarga sifat reaksiyasi deb qaraladi, chunki yangi tayyorlangan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ cho'kmasiga glikol qo'shilsa, och ko'k rangdagi cho'kma erib ketib, to'q ko'k rangdagi tiniq eritma – xelat birikma hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan xelat birikmada mis atomi ikki molekula etilenglikol bilan ikkita asosiy va ikkita qo'shimcha valentliklar bilan birikkan (qo'shimcha valentlik kislorodning erkin elektron jufti hisobiga hosil bo'lgan).

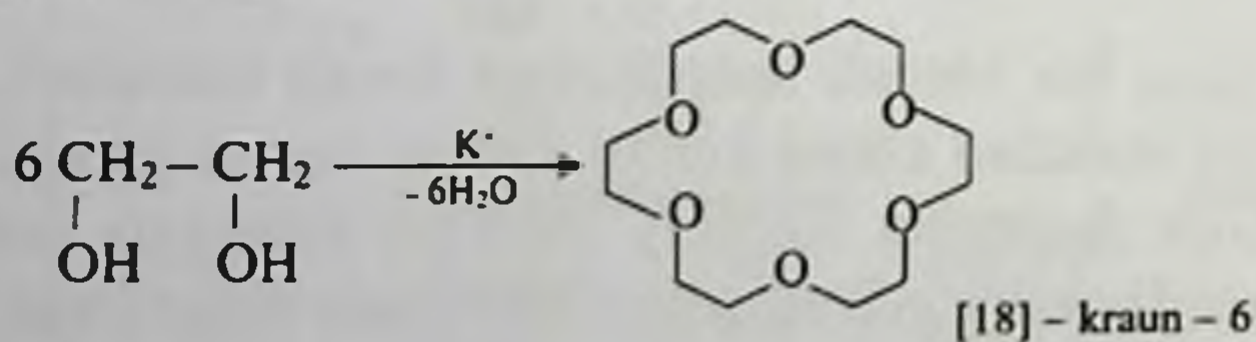
Molekulada ayrim atomlarning qo'shimcha valentliklar hisobiga birikishidan hosil bo'lgan sikllar *xelatlar* deyiladi.

Etilenglikol molekulari kislotali muhitda polikondensatsiya reaksiyalariga kirishib, poliefir – polietilenglikolni hosil qiladi.



Molekulyar massasi 400 gacha bo'lgan polietilenglikol farmatsiyada dori moddalarni erituvchi, mazlarning asosi va tabletkalarni ishlab chiqarishda bog'lovchi modda sifatida ishlatiladi.

Etilenglikolning ishqoriy muhitdagi polikondensatsiya reaksiyasidan kraun-efirlar hosil bo'ladi.

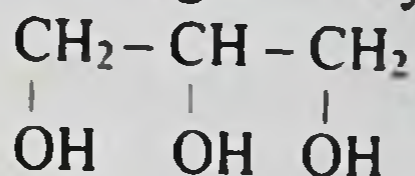


Kraun-efirlar ishqoriy va ishqoriy er metallarining kationlari bilan barqaror lipofil komplekslar hosil qilish xususiyatiga ega. Ular fazalararo katalizator ekstragentlar, dori preparatlari sifatida ishlatiladi.

Uch atomli spirtlar (triollar)

Uch atomli spirtlar – bular molekulasida uchta gidroksil guruh saqlagan uglevodorod hosilalaridir. Ular triollar ham deb yuritiladi.

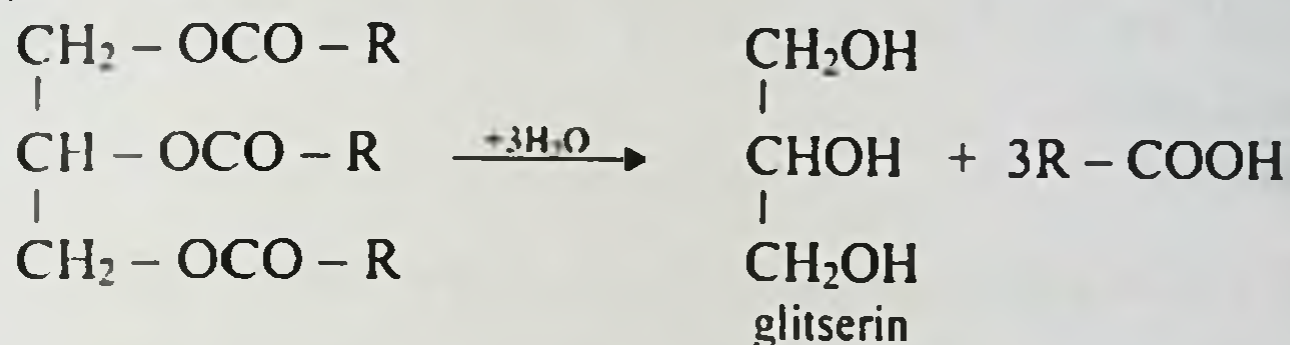
Triollarning eng birinchi vakili glitserin yoki propantriol.



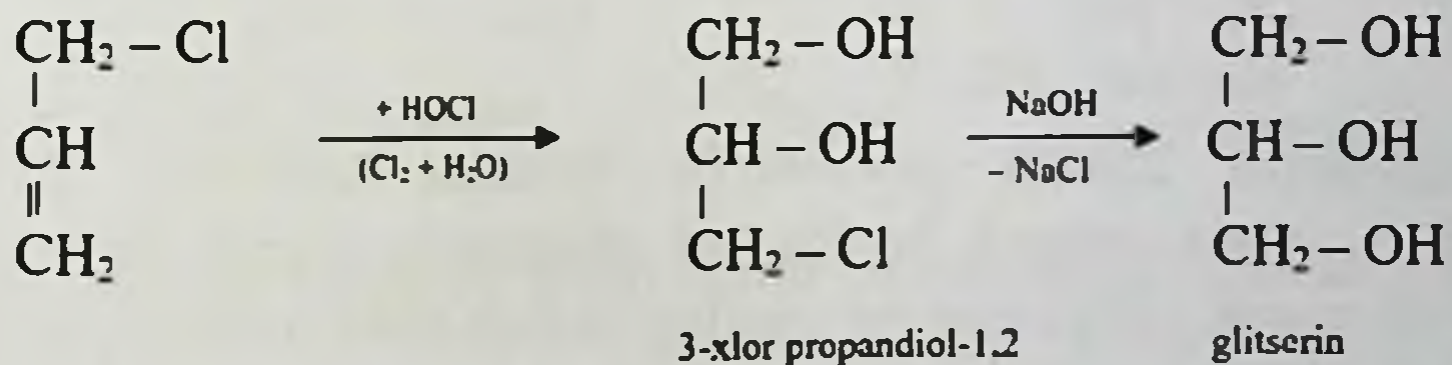
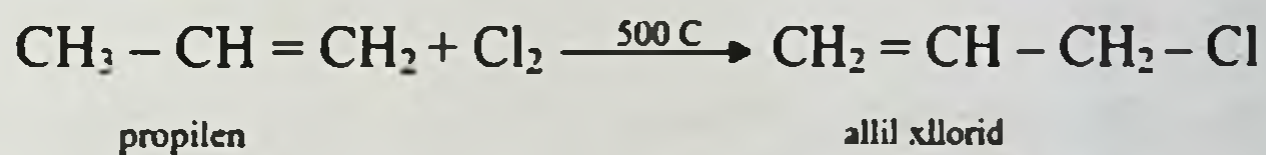
Gliserin tabiatda yuqori molekulyar karbon kislotalarning glitserin bilan bergan murakkab efirlari – yog' holida uchraydi.

Olinish usullari.

1) *Yog'larning kislotali yoki ishqoriy gidrolizidan glitserin hosil bo'ladi.*



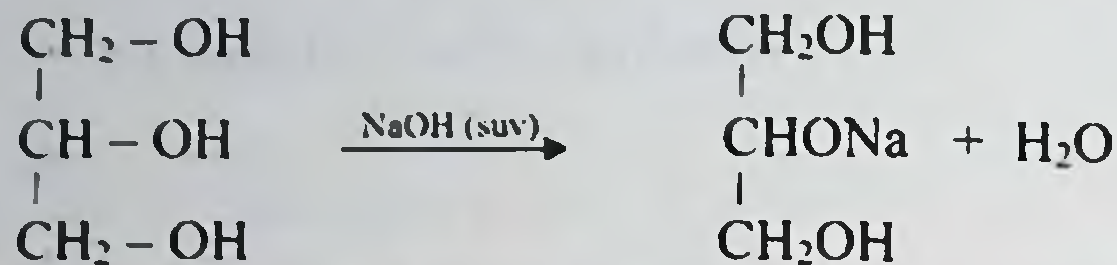
2) Sanoatda glitserin neftni krekinglashda hosil bo'ladigan propilendan olinadi.



Fizikaviy xossalari. Glitserin shirin ta'mli, gigroskopik, qovushqoq suyuqlik, qaynash harorati $T_q = 290^\circ\text{C}$, suv bilan aralashadi, efirda va spirtida erimaydi.

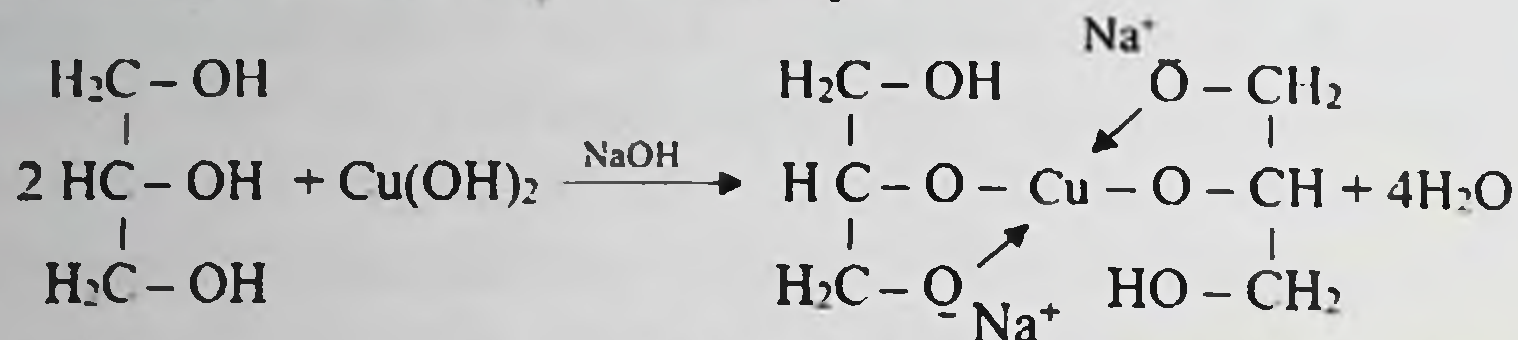
Bir atomli spirtlardan uch atomli spirtlarga tomon spirtlarning qovushqoqligi, qaynash va suyuqlanish harorati ortib boradi. Buni spirtlardagi molekulalararo vodorod bog'larining hosil bo'lishi hisobiga molekulalar assotsiyalanishining kuchayishi deb izohlash mumkin.

Kimyoviy xossalari. Gliserin bir va ikki atomli spirtlarning barcha kimyoviy xossalarini qaytaradi. Gliserin etilenglikolga nisbatan kuchliroq kislota xossasini namoyon qiladi.

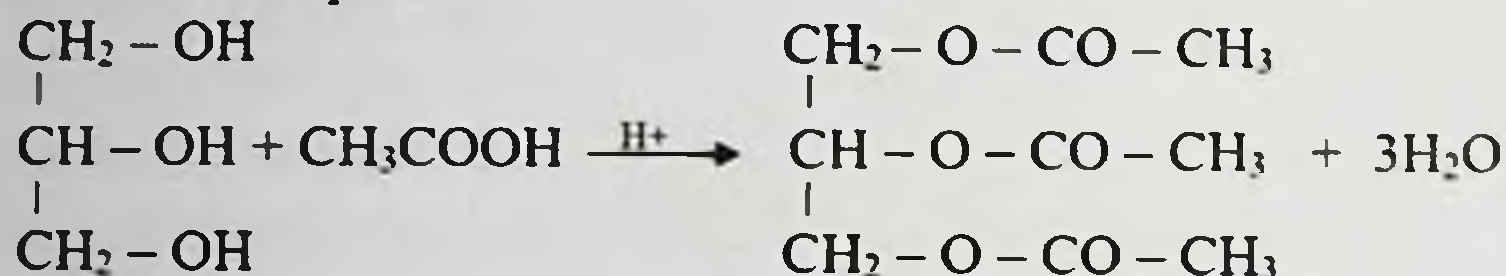


Ko'p atomli spirtlarda gidroksil guruhlar soni ortgan sari ularning kislotalik xossasi ham ortadi.

Uch atomli spirtlar ham ikki atomli spirtlardek $\text{Cu}(\text{OH})_2$ bilan ta'sirlashib, xelat birikmalar hosil qiladi

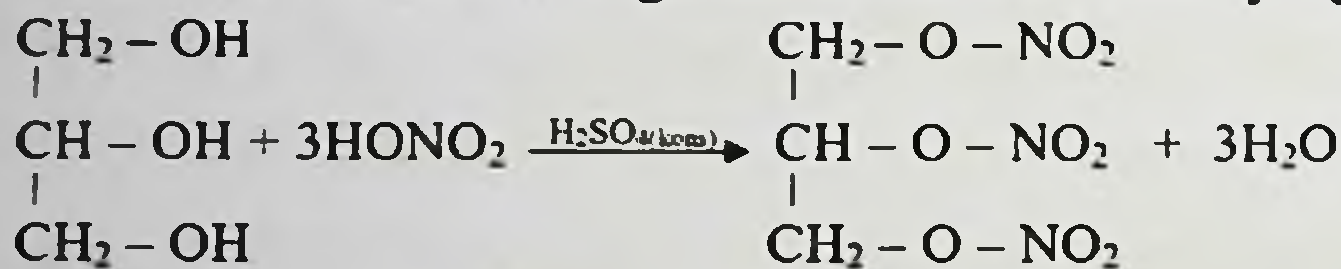


Glitserin mineral va karbon kislotalar bilan reaksiyaga kirishib, murakkab efirlar hosil qiladi.



murakkab efir

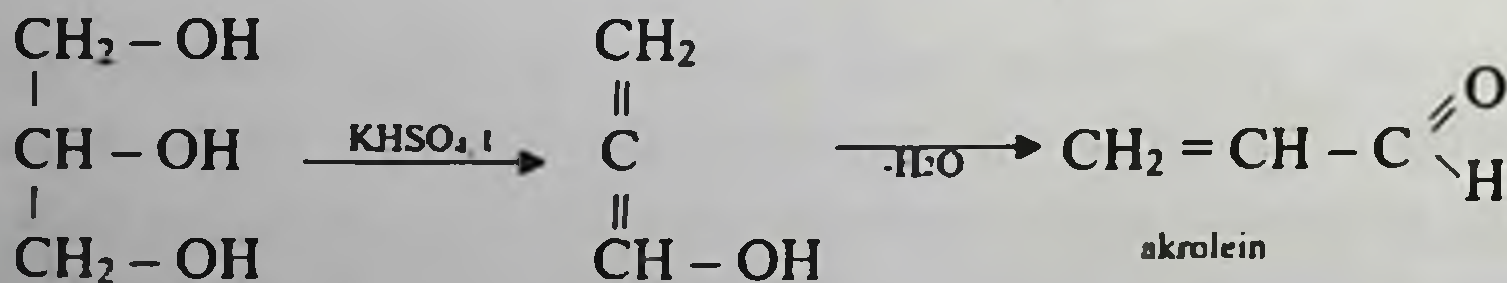
Uning murakkab efirlaridan nitroglitserin muhim ahamiyatga ega.



glitserin trinitrat

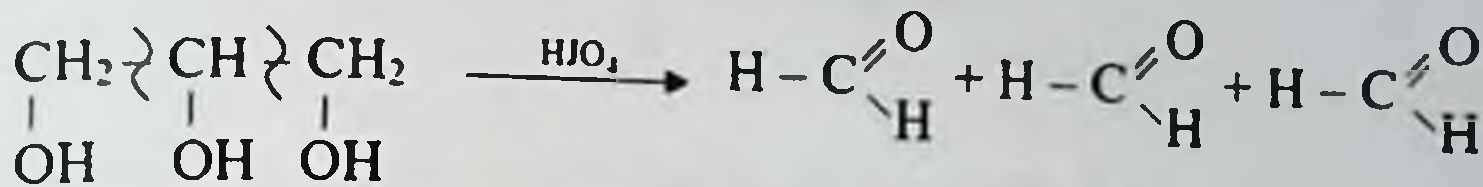
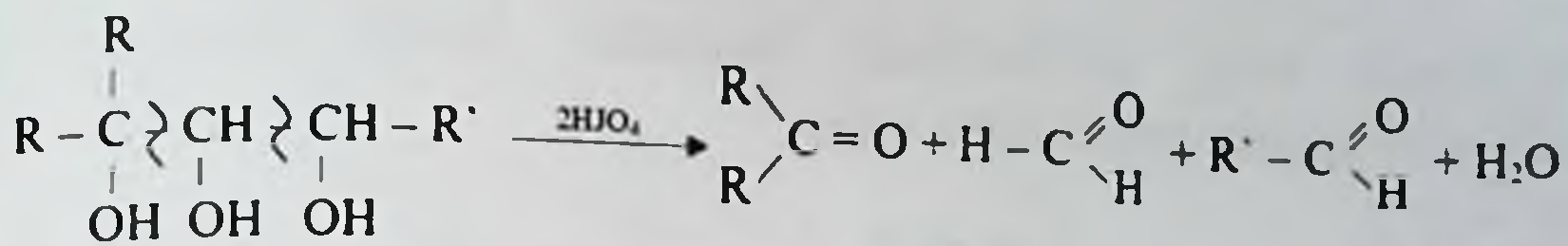
Nitroglitserin kuchli portlovchi modda, dinamit tayyorlashda ishlatiladi. U yana zaharli bo'lib, oz miqdorda yurak qon tomirlarini kengaytirish xususiyatiga ega bo'lganligi uchun tibbiyotda keng ishlatiladi. Nitroglitserin 1%li spirtli eritma va tabletka holida qo'llaniladi.

Glitserin suvni tortib oluvchi moddalar ishtirokida qizdirilsa, ichki molekulyar degidratlanish reaksiyasi sodir bo'ladi va akrolein hosil bo'ladi.

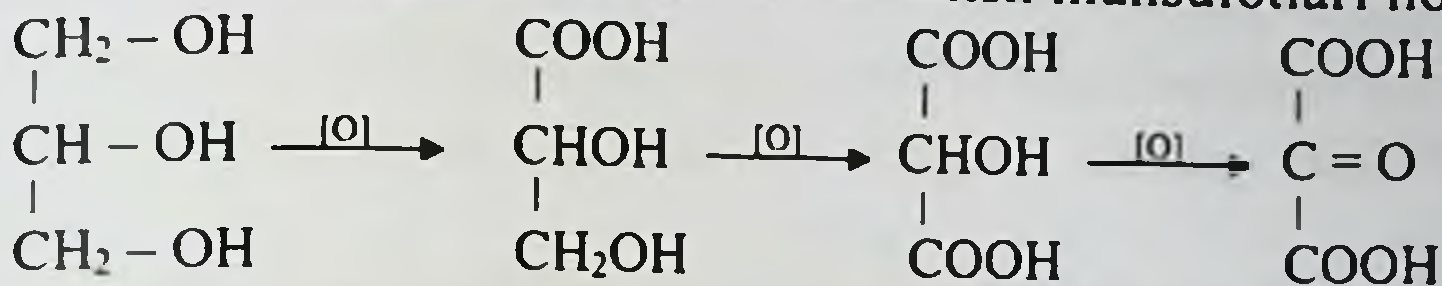


akrolein

α -Glikollar, glitserinlarga HIO_4 kislota ta'sir ettirilsa, $\text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{OH}$ fragmentidagi uglerod-uglerod bog'i uziladi va tegishli aldegid, ketonlar hosil bo'ladi.



Glitserin oksidlanganda har xil oksidlanish mahsulotlari hosil bo'ladi.



glitserin

2.3-dioksiopropan kislota

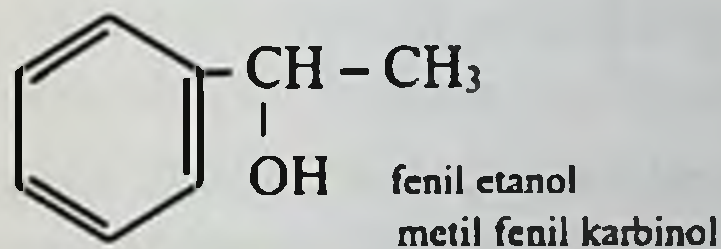
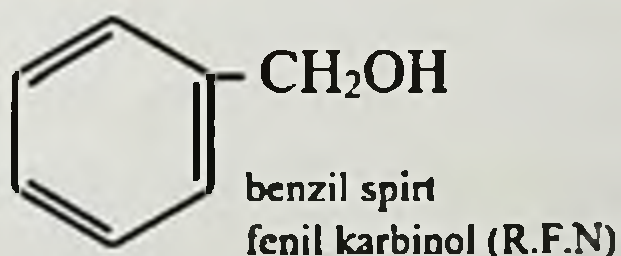
oksi malon kislota

mezoksal kislota

Glitserin farmatsiyada surtma moylar va pastalar tayyorlashda ishlatiladi.

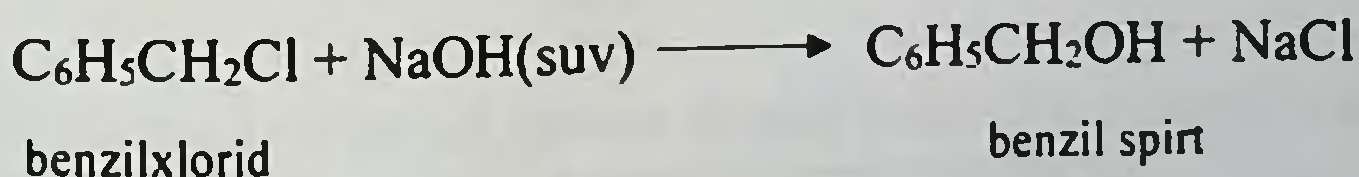
9.1.6. Aromatik spirtlar

Benzol gomologlarining yon zanjirdagi vodorod atomlarining gidroksil guruhga almashinishidan hosil bo'lgan organik birikmalar aromatik spirtlar deyiladi.



Aromatik spirtlar tabiatda erkin holda va murakkab efir ko'rinishida uchraydi.

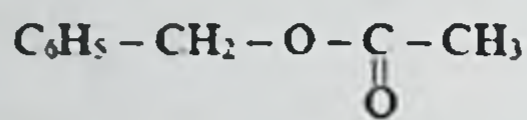
Aromatik spirtlarning sintetik olinish usullaridan biri yon zanjirdagi galogen hosilalarni gidrolizlab olish:



Aromatik spirtlar to'yingan spirtlarning barcha kimyoviy xossalarini namoyon qiladi. Ular ham alkogolyatlar, oddiy va murakkab efirlar hosil qiladi, oksidlanadi.

Ko'pchilik aromatik spirtlar va ularning murakkab efirlari yoqimli hidga ega. Shuning uchun aromatik spirtning murakkab efirlari

parfyumeriyada keng qo'llaniladi. Masalan: benzil spirtning sirka murakkab efiri jasmin guli hidiga ega.

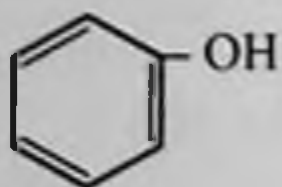


9.2. Aromatik oksibirikmalar

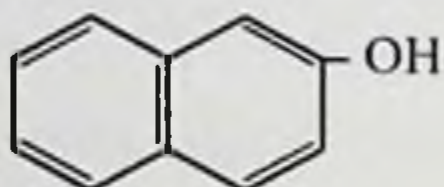
Aromatik uglevodorodlarning yon zanjirida yoki aromatik halqada gidroksil (-OH) guruh tutgan birikmalar aromatik oksibirikmalar deyiladi.

Ular gidroksil guruh joylashishiga ko'ra ikki turga bo'linadi: fenollar va aromatik spirtlar.

Aromatik uglevodorodning benzol halqasida bevosita gidroksil guruh tutgan aromatik oksibirikmalar – *fenollar, naftollar* deyiladi.

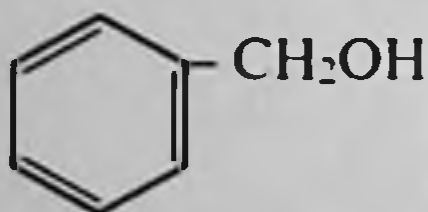


fenol

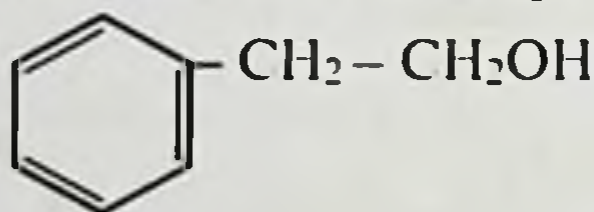


β-naftol

Agar gidroksil guruh aromatik uglevodorodning yon zanjirida joylashgan bo'lsa, bunday oksibirikmalar *aromatik spirtlar* deb ataladi.



benzil spirt

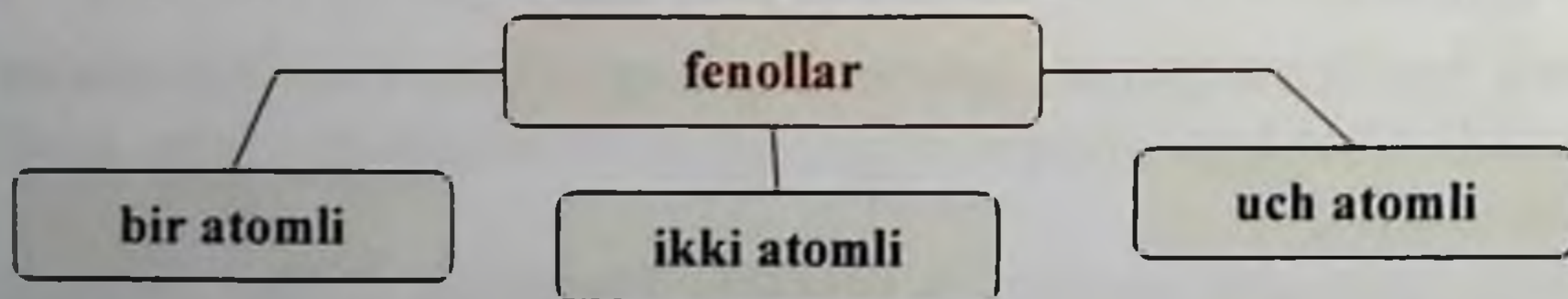


2-fenil etanol

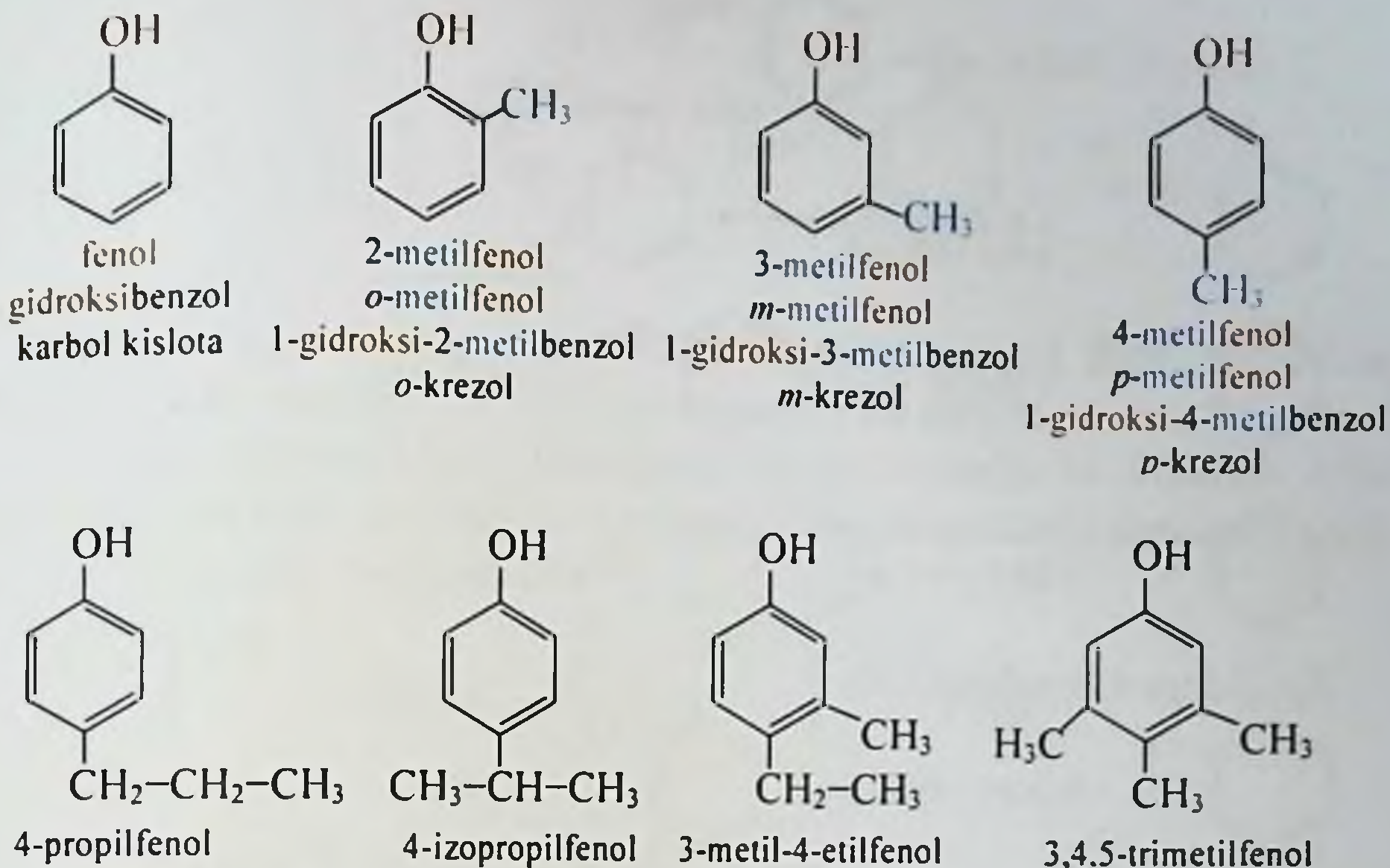
9.2.1. Fenollar

Aromatik sistemada sp²-gibridlangan uglerod atomi bilan bevosita bog'langan gidroksil guruh saqlagan organik birikmalar fenollar deb ataladi.

Fenollar o'zidagi gidroksil guruh soniga ko'ra turkumlanadi:



Fenollar uchun *holat izomeriyasi* xos.



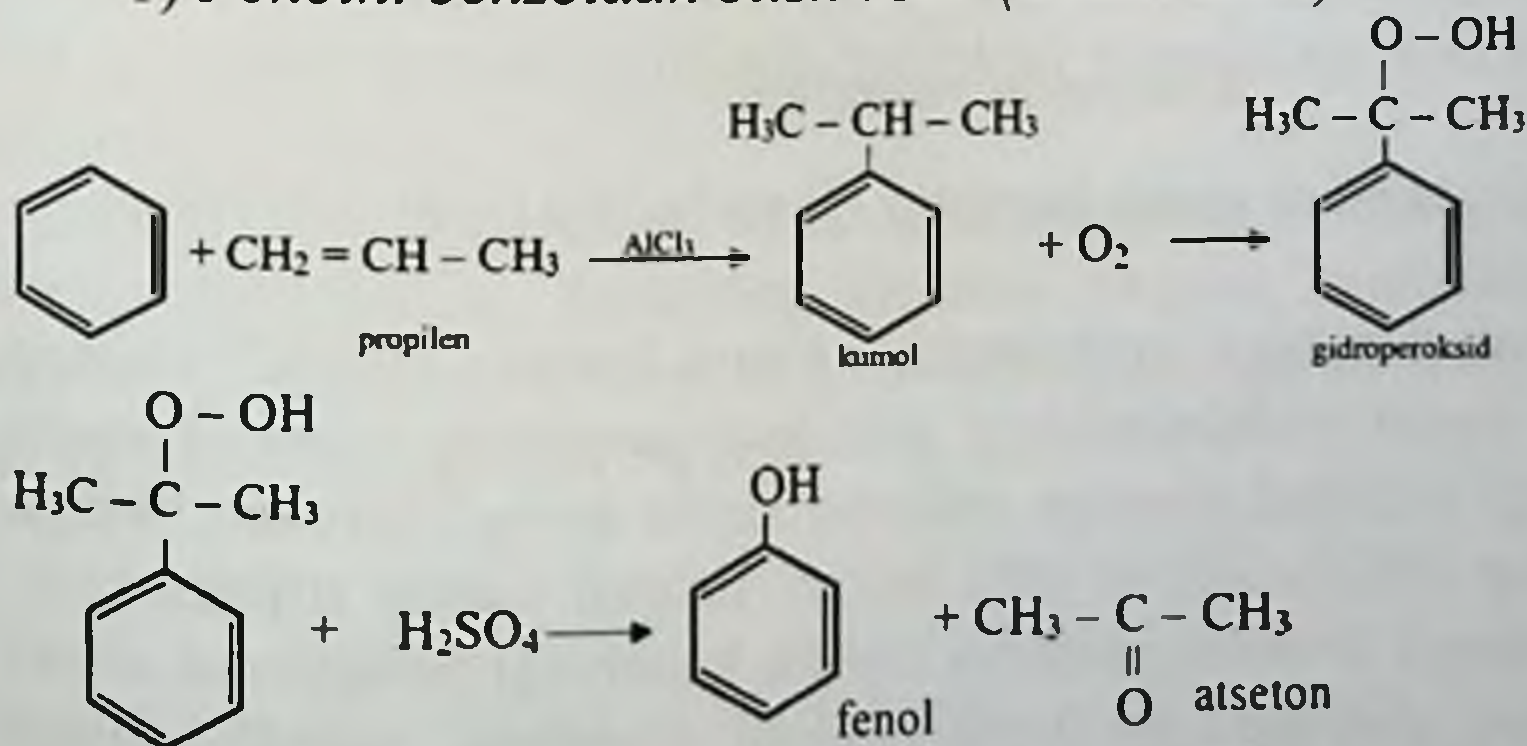
Ular trivial, xalqaro o‘rinbosarli nomenklaturalar bo‘yicha nomlanadi (nomlari yuqorida keltirilgan).

Olinish usullari

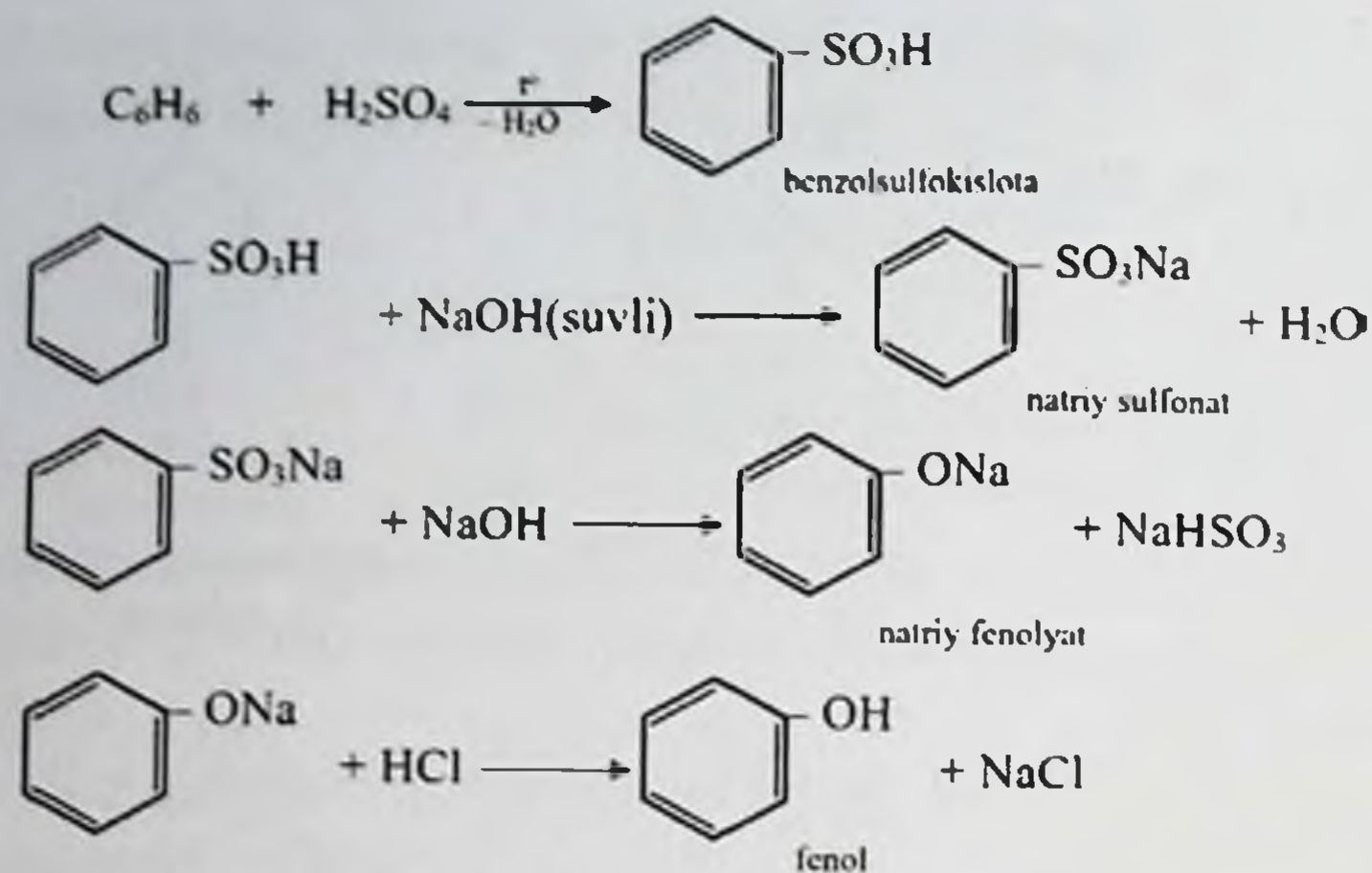
Fenollarning tabiiy manbalari bu toshko‘mir smolasi bo‘lib, undan fenol ajratib olish uchun u ishqor bilan ishlanadi. Smola tarkibidagi fenollar fenolyatlarga o‘tadi. Fenolyatlar eritmasiga kislota ta‘sir ettirilsa, fenolyatlar parchalanib, fenollar sof holda ajralib chiqadi.

Sintetik usullar. Sanoatda fenol asosan benzoldan olinadi.

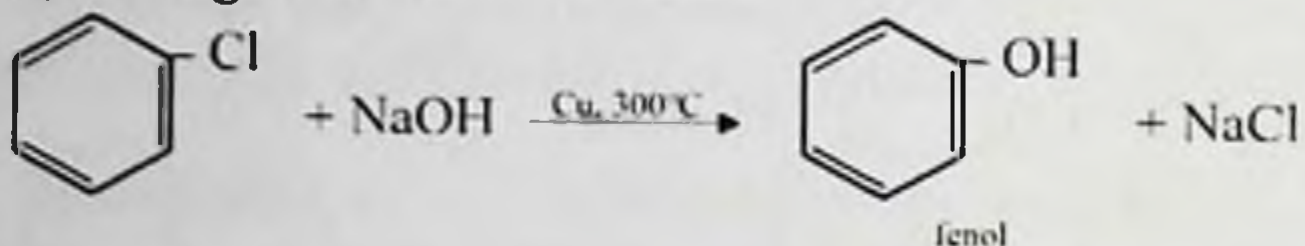
1) *Fenolni benzoldan olish usuli (kumol usuli).*



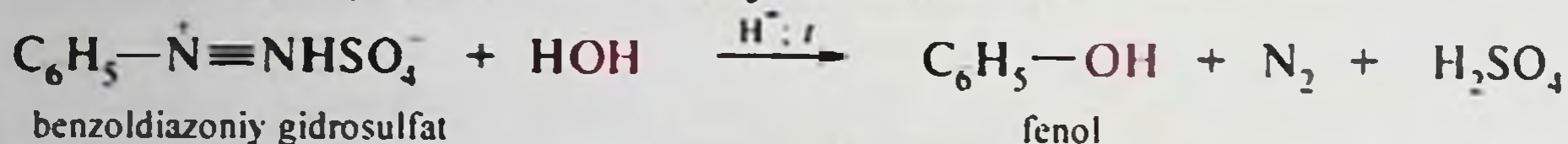
2) *Sulfobirikmalar orqali olish.* Buning uchun benzol avval sulfolanadi. Hosil bo‘lgan sulfokislota ishqor bilan yuqori haroratda qotishtiriladi. Bunda sulfoguruh gidroksil guruhga almashadi. Olingan fenolyatga kislota ta‘sir ettirilsa, erkin fenol hosil bo‘ladi.



3) Galogen hosiladan olish.



4) Diazoniy tuzlaridan ham fenollarni olish mumkin.



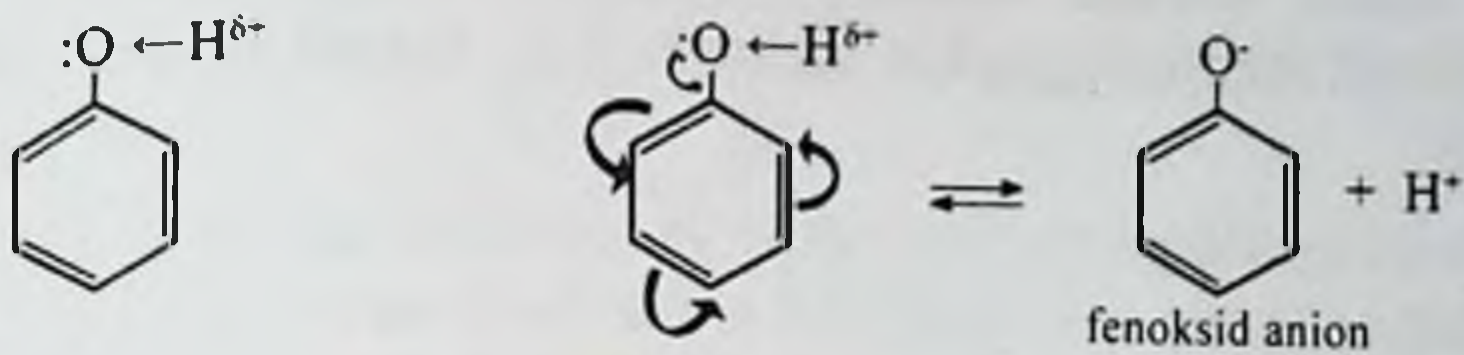
Fizikaviy xossalari

Fenol och pushti rangli, o'tkir hidli, kristall modda bo'lib, suvda yomon eriydi. Organik erituvchilarda yaxshi eriydi, zaharli. Suyuqlanish harorati $42,3^\circ\text{C}$ qaynash harorati 182°C . Fenol suvda eritilganda ikkita qatlam hosil bo'ladi: pastki qatlam – suvning fenoldagi erigan qismi, yuqori qatlam – fenolning suvdagi qismi.

Kimyoviy xossalari

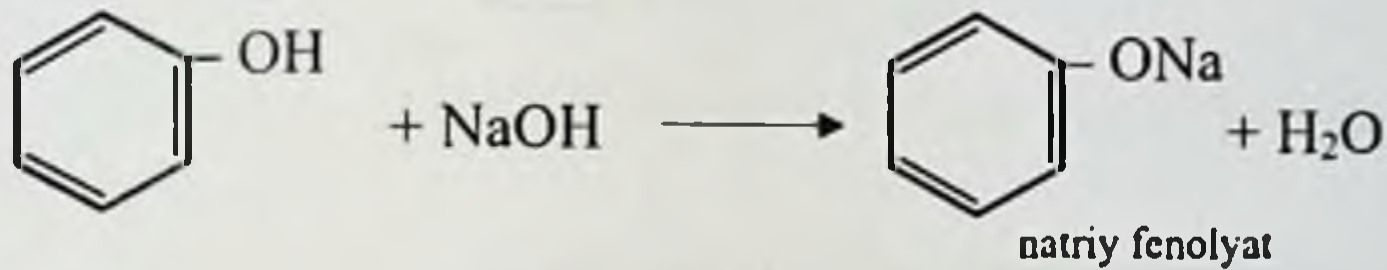
Fenollar –OH gidroksil guruh hisobiga (I) va benzol halqasi (II) hisobiga reaksiyaga kirishadi.

I. Gidroksil guruh hisobiga reaksiyalari. Fenol kuchsiz kislotali xossani namoyon qiladi. Fenol molekulasidagi gidroksil guruhning vodorod atomi spirt gidroksilidagi vodorod atomiga nisbatan ancha qo'zg'aluvchan. Bunga sabab kislorodning erkin elektron jufti benzol halqasi tomon siljigan (p, π -ta'sirlashuv). Kislorod atomida elektron zichlik kamayadi va kislorod atomi vodorod atomidan elektroni tortadi ($-I$). Gidroksil guruh musbat mezomer (p, π -ta'sirlashuv, $+M$) va manfiy induktiv ($-I$) effekt namoyon qiladi ($+M > -I$).

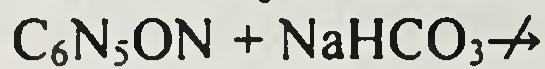


Hosil bo'lgan fenoksid anionidagi manfiy zaryad fenil radikalida delokallashadi. Natijada bu anion barqaror bo'lib qoladi.

Fenollar spirtlarga nisbatan ancha kuchli kislotalar hisoblanadi. Ular spirtlardan farqli ravishda ishqorlarning suvdagi eritmaları bilan reaksiyaga kirishib fenolyatlar hosil qiladi.

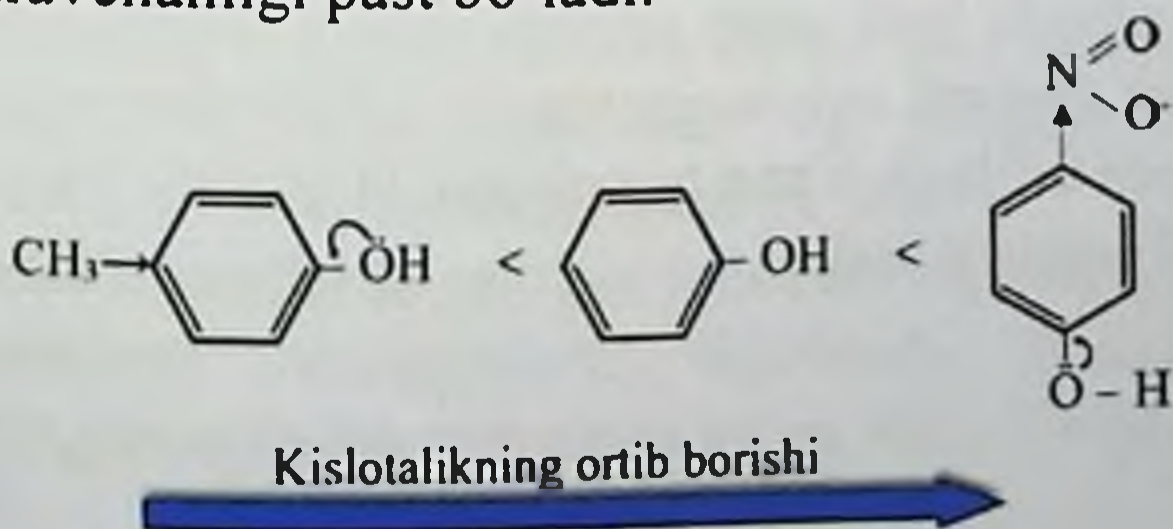


Fenollarning kislotali xossasini boshqa kislotalarning kislotali xossasi bilan taqqoslaganda, uning kislotali xossasi karbonat kislotalarning kislotali xossasidan ham kuchsiz. Shuning uchun fenollar natriy gidrokarbonatlar bilan reaksiyaga kirishmaydi.



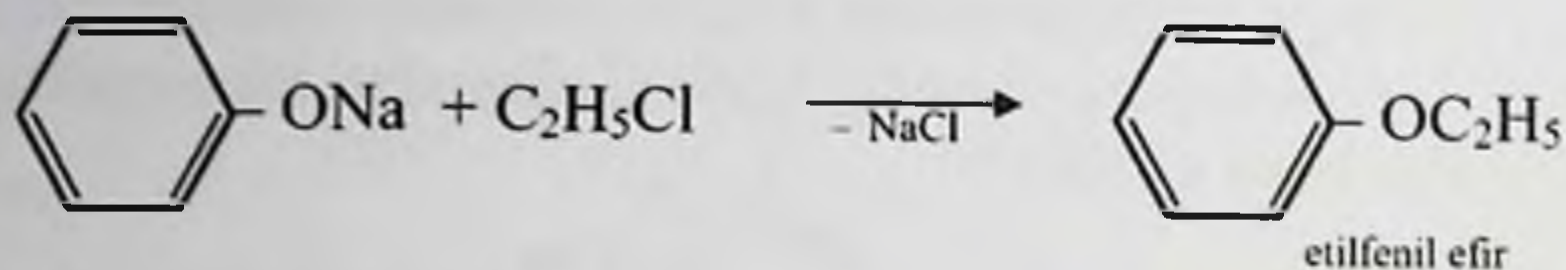
Fenolning kislotali xossasiga benzol halqasidagi o'rinbosarlar katta ta'sir etadi. Agar fenolda II tur o'rinbosarlar mavjud bo'lsa, ular fenolning kislotali xossasini oshiradi. Chunki ular elektronoakseptor bo'lib, o'ziga benzol halqasidagi elektron bulutni tortadi, o'z navbatida benzol halqasi OH guruhdan tortadi, natijada gidroksil guruhning vodorod atomi oson ajraladi.

Fenol molekulasida agar elektronodonor o'rinbosarlar (I tur orientantlar) bo'lsa, fenolning kislotali xossasi kamayadi, sababi O-H bog'ining elektronlarining siljishi kamayadi, ya'ni vodorod atomining qo'zg'aluvchanligi past bo'ladi.

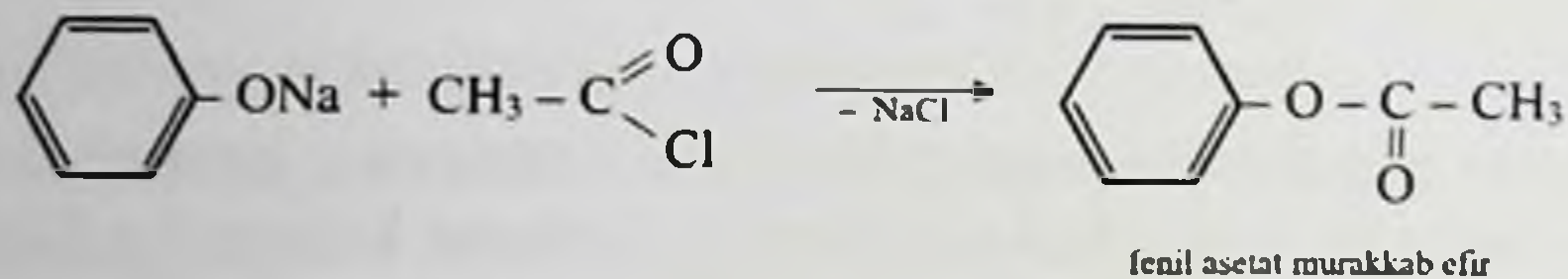


Fenollar asosli xossani namoyon etmaydi, chunki proton qabul qiladigan kislorod atomining erkin elektron jufti benzol halqasi tomon siljigan bo'ladi.

Fenollar ham spirtlarga o'xshab oddiy va murakkab efirlar hosil qiladi. Lekin bu efirlarni olishda fenolning o'zi emas, balki natriy fenolyatlardan foydalaniladi. Fenolning o'zi juda kuchsiz nukleofil bo'lganligi uchun u spirt, kislotalar bilan bevosita kirisha olmaydi. Natriy fenolyat esa kuchli nukleofildir.



Bu reaksiya *o*-atsillash reaksiyasi deb yuritiladi.

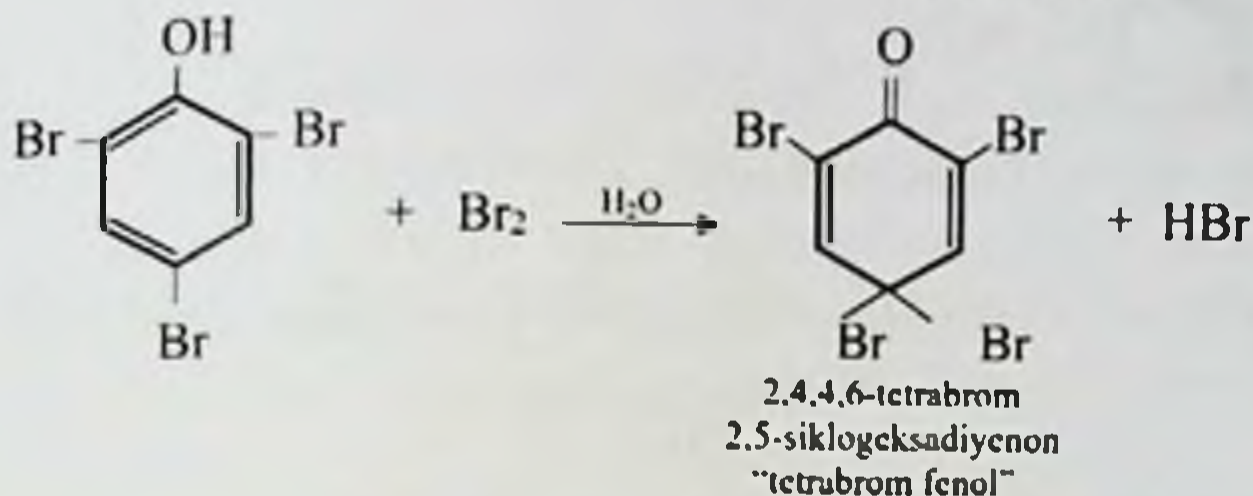
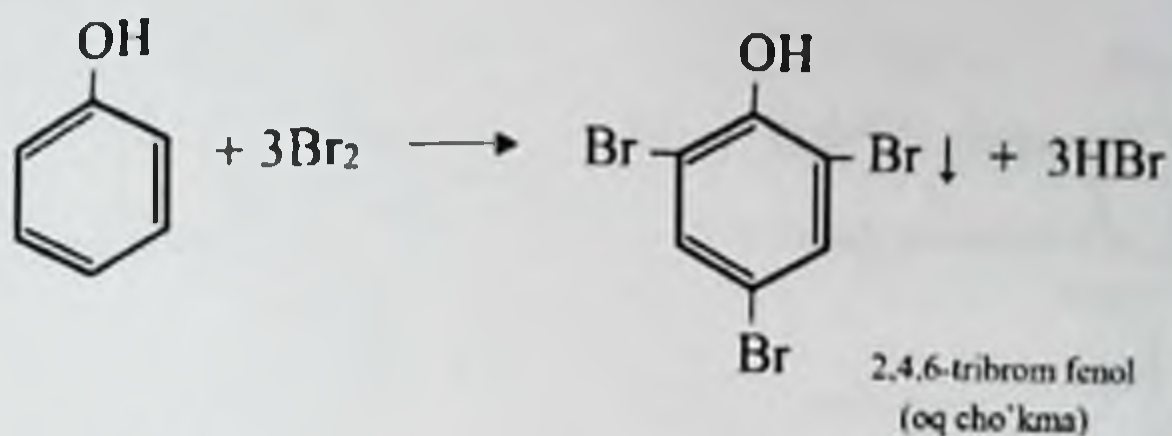


Fenollar esa temir (III) xlorid bilan binafsha rangli eritma hosil qiladi. Bu reaksiya fenollar uchun sifat reaksiyasi hisoblanadi.

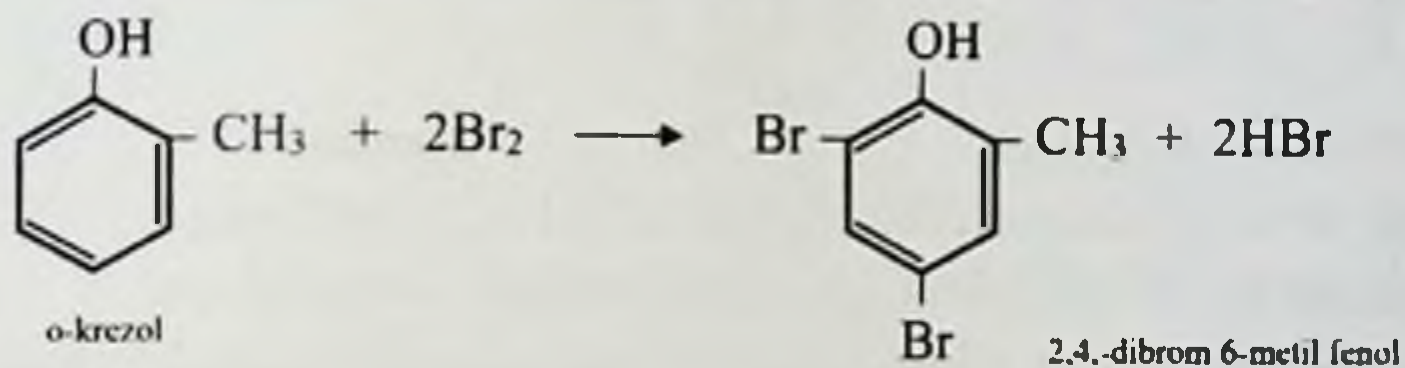
II. Aromatik halqada boradigan elektrofил o'rin olish reaksiyalari.

Fenollar benzolga nisbatan elektrofил o'rin olish reaksiyalariga ancha oson kirishadi. Bunga sabab, fenoldagi gidroksil guruh elektronodonor o'rinbosar bo'lib o'zidan elektronlarni benzol halqasiga tomon siljitadi. Natijada benzol halqasining *o*-, *p*-holatlarida elektron zichlik ortib ketadi va elektrofил zarrachaning (E^+) shu holatlarda almashinish reaksiyalari ketadi.

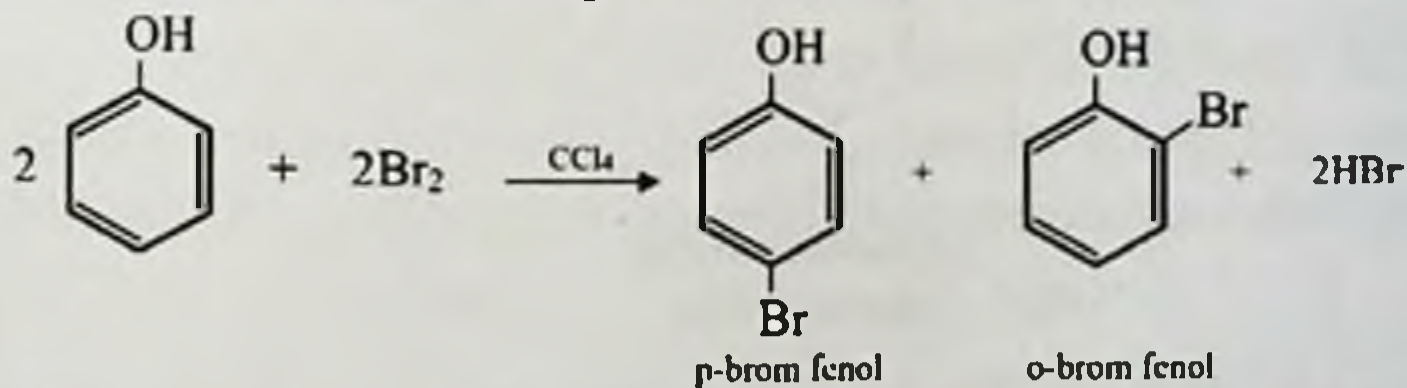
Galogenlash reaksiyalari. Fenollarni galogenlash reaksiyasi katalizatorsiz oddiy sharoitda juda oson amalga oshadi. Fenol eritmasiga bromli suv ta'sir ettirsak, bromli suv rangsizlanib, 2,4,6-tribromfenolning oq rangli cho'kmasi hosil bo'ladi. Yana bromli suv ta'sir ettirishni davom ettirsak, tetrabromfenol hosil bo'ladi.



Bu reaksiyada benzol halqasining aromatikligi buziladi.



Maxsus sharoitlar orqali fenol molekulasiga bitta yoki ikkita galogenni kiritish mumkin. Masalan: fenolga kam qutbli erituvchilar sharoitida brom ta'sir ettirilsa, asosan *p*-bromfenol hosil bo'ladi.

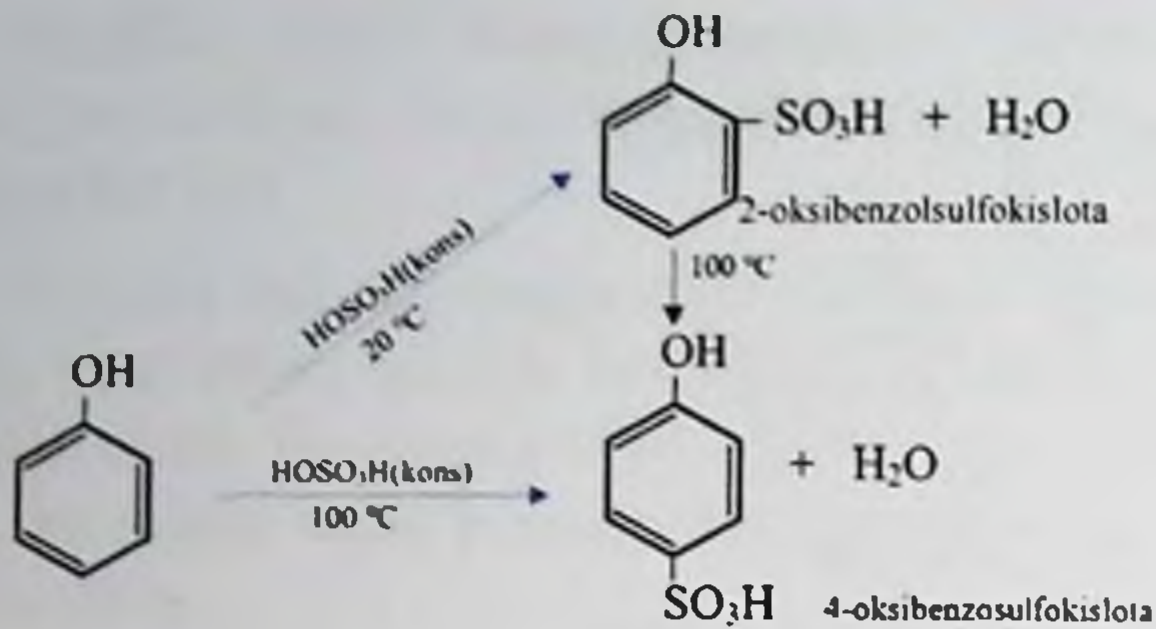


Gidroksil guruh ishqoriy muhitda juda kuchli orientant hisoblanadi. Shuning uchun fenollarning elektrofil o'rin olish reaksiyalari oson amalga oshadi.

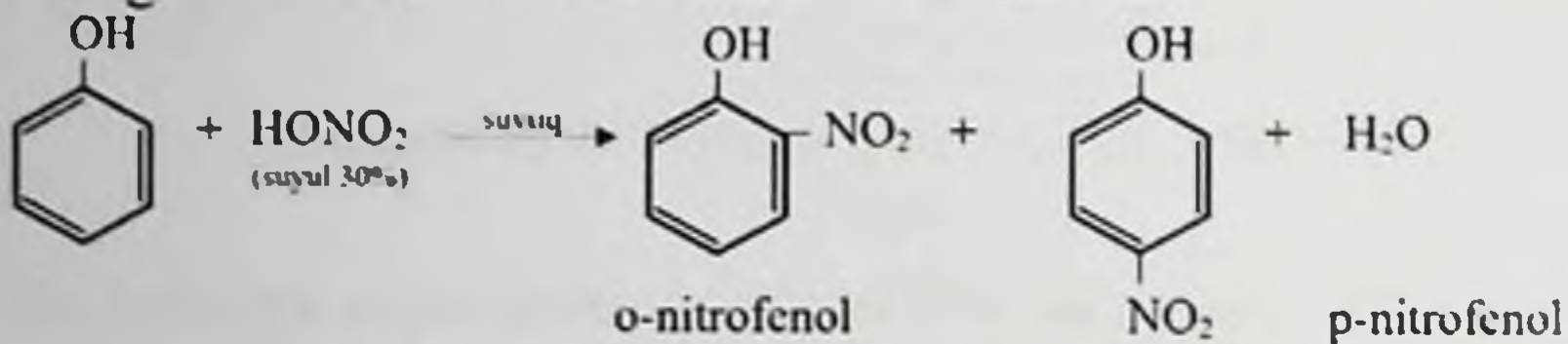
Suvsiz muhitda fenollarning galogenlash reaksiyasi natijasida reagentlarning tegishli nisbatlarida *o*- va *p*-galoidfenollar hosil bo'ladi, keyinchalik 2,4-digaloidfenollar va nihoyat 2,4,6-trigaloid fenollar (ishqorning suvli eritmasida) hosil bo'ladi.

Galoid fenollarda galogen fenollarning kislotali xossasini oshiradi.

Sulfolash reaksiyalari. Sulfolash reaksiyasi natijasida olib borilayotgan reaksiya sharoitiga ko'ra, oksi-2,4-benzolsulfokislotalar hosil bo'ladi.

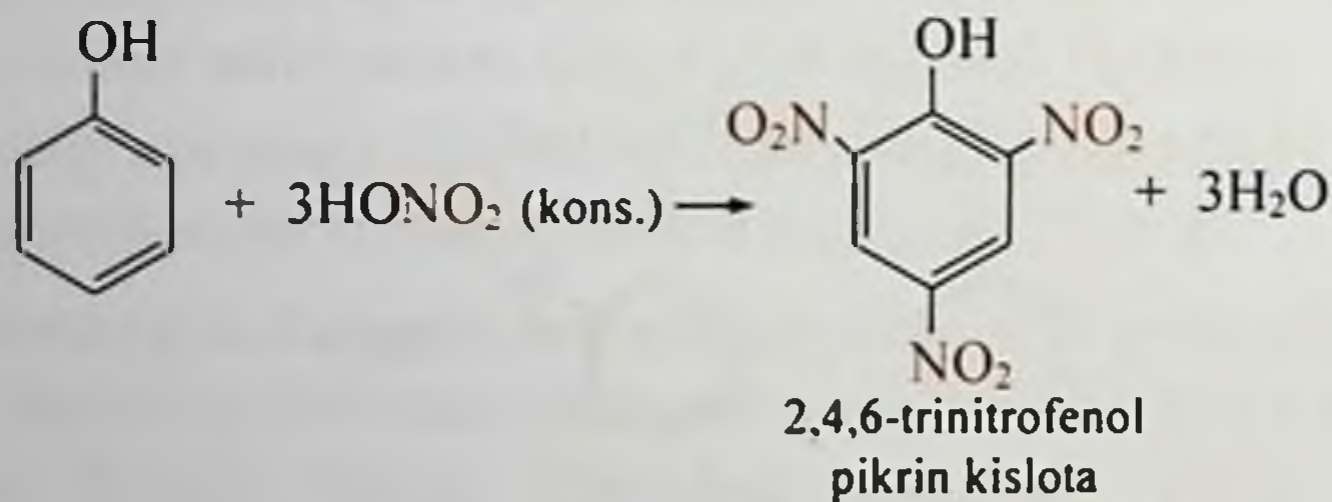


Nitrolash reaksiyasi. Mononitrofenol olish uchun fenollar sovuqda suyultirilgan nitrat kislota bilan nitrolab olinadi.

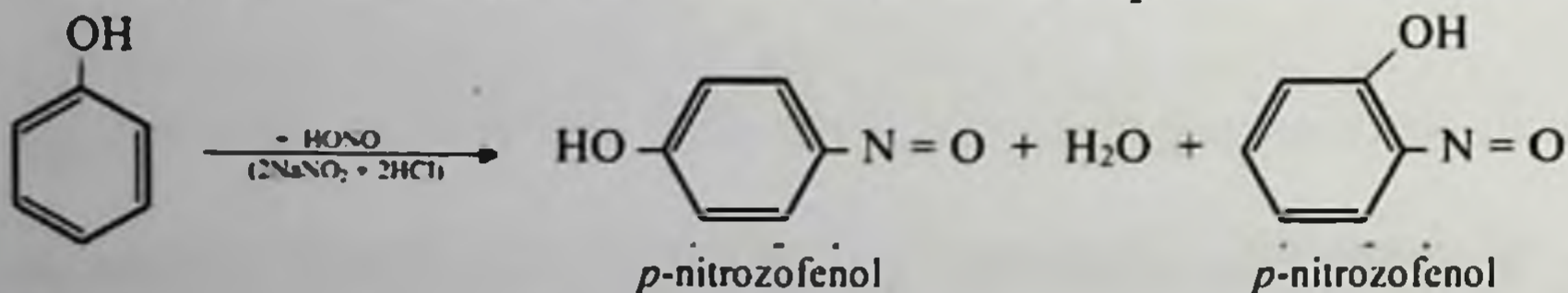


Texnikada o'ziga mos xloritrobenzollarga o'yuvchi natriyni 150⁰C haroratda bosim ostida ta'sir ettirib, o- va p-nitrofenollar olinadi.

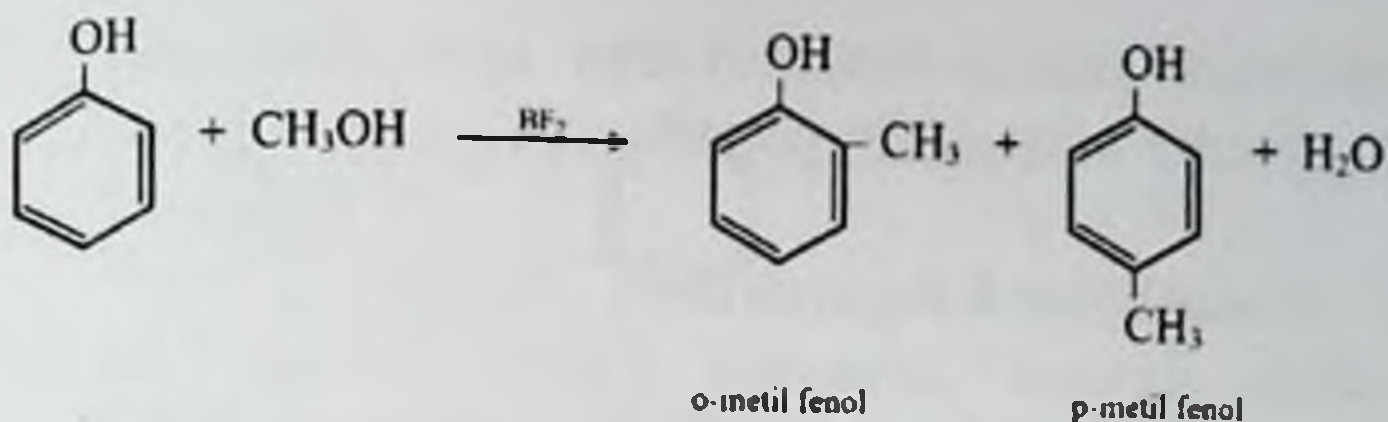
Fenol konsentrlangan nitrat kislota bilan nitrolaganda 2,4,6-trinitrofenol (pikrin kislota) hosil bo'ladi.



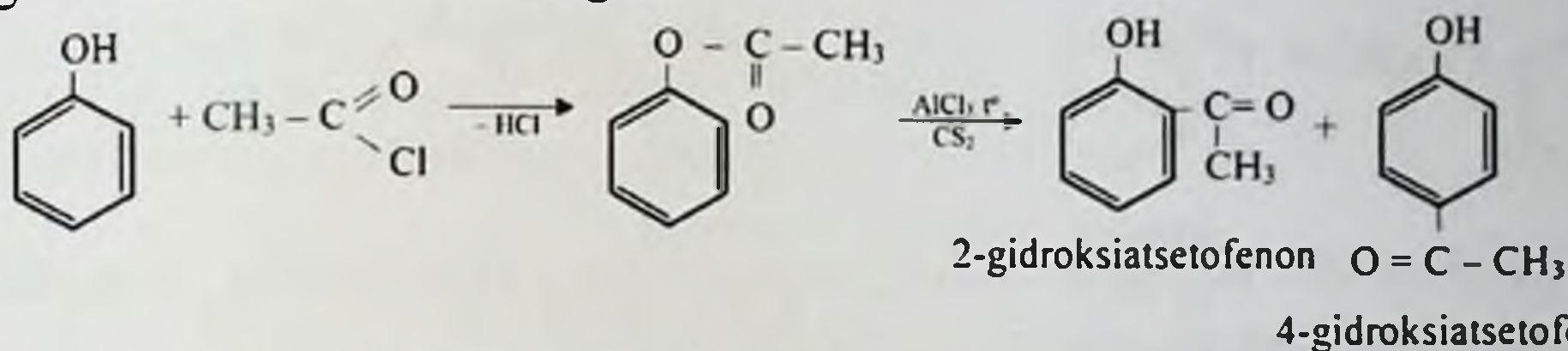
Nitrozirlash. Fenol nitrit kislota ta'sirida p-nitrozofenol hosil qoladi.



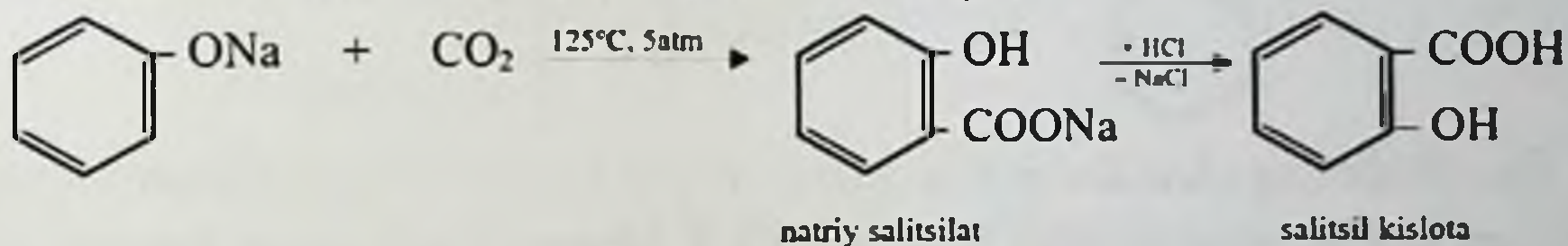
Fenolni alkylash va atsillash reaksiyalari (C-alkylash va C-atsillash). Fenolni alkylash uchun unga kislotalar (H₂SO₄, H₃RO₄) ishtirokida spirtlar yoki alkenlar ta'sir ettiriladi.



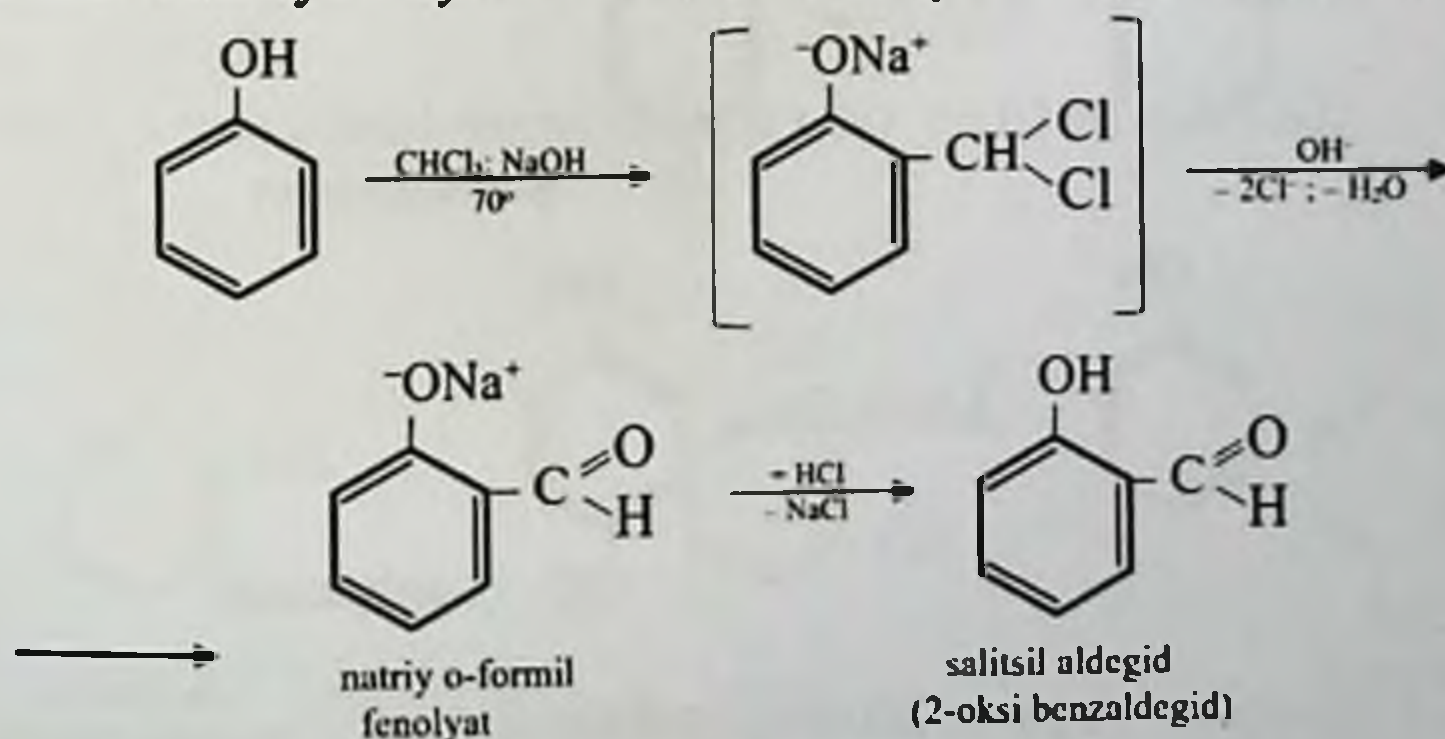
Fenolning atsil hosilalari ikki bosqichda olinadi, avval fenoldan murakkab efir olinadi. Ikkinchi bosqichda efir alyuminiy xlorid bilan qizdiriladi. Bunda atsil guruh gidroksil guruhning kislorod atomidan aromatik halqaning *o*- va *p*-holatlariga ko'chadi. Bu reaksiya "Fris qayta guruhlanishi" deb nomlangan.



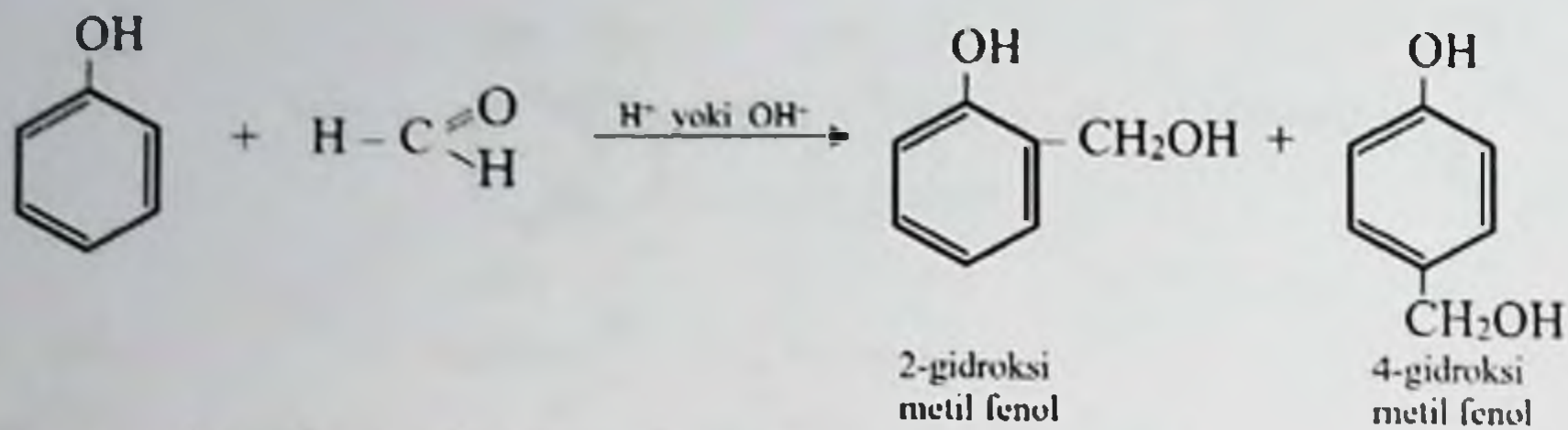
Fenol yana *karboksillash reaksiyasiga* ham kirishadi va bundan fenolokislotalar olinadi (Kolbe-Shmitt reaksiyasi).



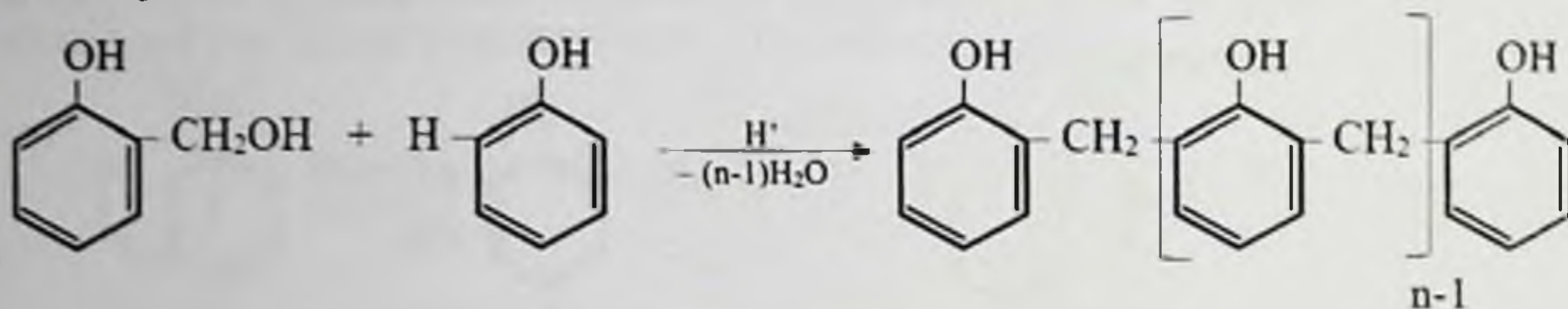
Formillash reaksiyasi. Agar fenol xloroform va ishqorning suvli yoki spirtli eritmasi bilan qizdirilsa, bunda aromatik gidroksialdegidlar hosil bo'ladi. Bu reaksiya *Reymer-Timan reaksiyasi* deb yuritiladi.



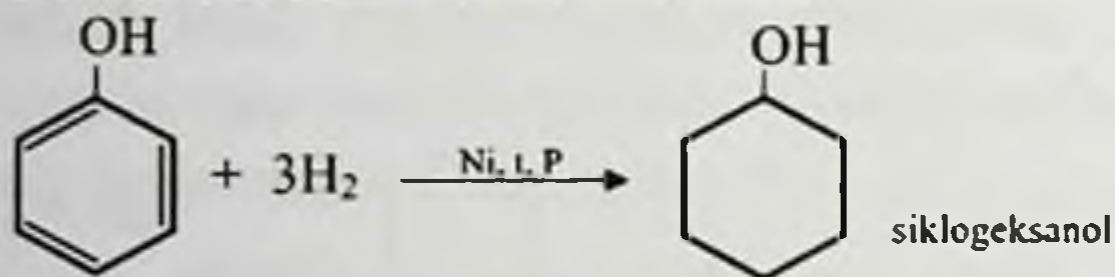
Gidroksimetillash reaksiyasi. Fenolni formaldegid bilan kislotali yoki ishqoriy muhitda ishlansa, *o*- va *p*-gidroksimetilfenollar aralashmasi hosil bo'ladi.



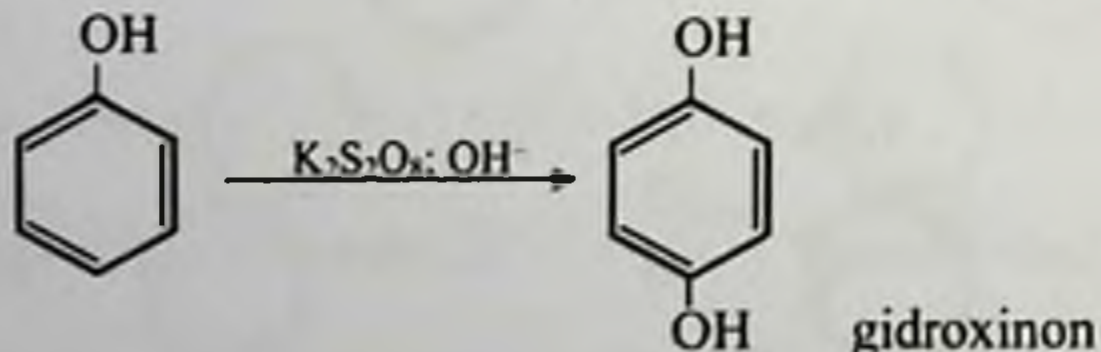
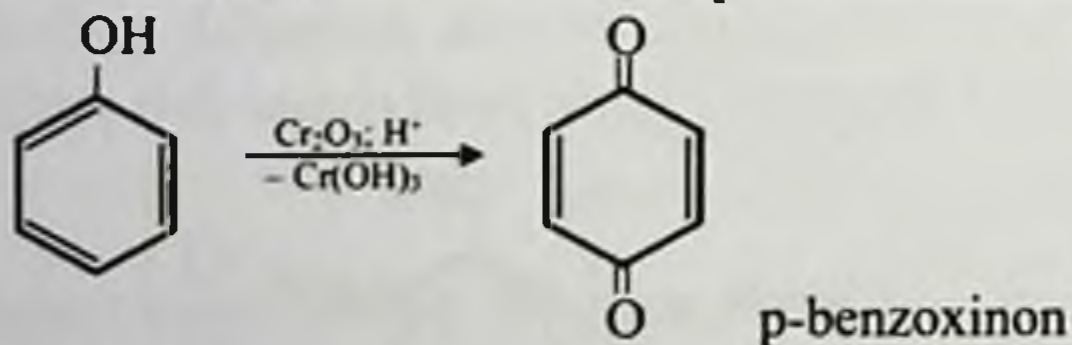
Hosil bo'lgan gidroksimetilfenollar past haroratda va ishqoriy muhitda barqaror bo'ladi. Mineral kislotalar ishtirokida ular fenol bilan kondensatsiya reaksiyasiga kirishib, fenolformaldegid smolalarni (*bakelit*) hosil qiladi.



Qaytarilish va oksidlanish reaksiyalari. Fenollarning katalitik gidrogenlanishidan sikloalkanlar hosil bo'ladi.



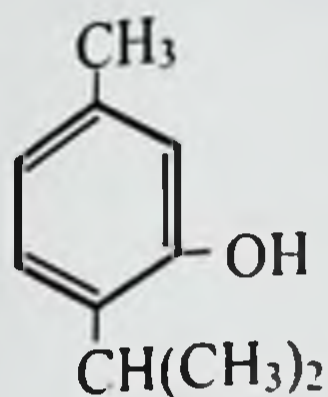
Fenollarning oksidlanish jarayoni murakkab bo'lib, oksidlanuvchining tabiatiga ko'ra, oksidlanish mahsulotlari xilma-xildir. Agar fenolni xrom (VI) oksid bilan kislotali muhitda oksidlansa *p*-benzoxinon hosil bo'ladi.



Ayrim namoyondalari

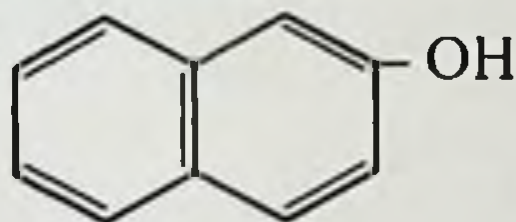
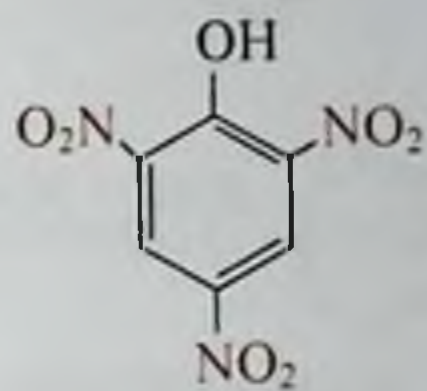
Fenol C₆H₅OH. Oq kristall modda bo'lib, havo kislorodi ta'sirida oksidlanib, och pushti rangga kiradi. Suyuqlanish harorati 43°C, qaynash harorati 182°C. Suvdagi eruvchanligi kam (15°C haroratda 8% eriydi).

Antiseptik xususiyatga ega bo'lgani uchun, fenolning 5%li eritmasi dezinfeksiyalovchi vosita sifatida tibbiyotda ishlatiladi. Zaharli, teriga tushsa, kuydiradi.



Timol (2-izopropil-5-metilfenol). Kristall modda, suvda deyarli erimaydi, organik erituvchilarda etanol, dietilefir va benzolda yaxshi eriydi. Tibbiyotda antiseptik va gijjaga qarshi dori vositasi sifatida ishlatiladi. Mentol ishlab chiqarishda foydalaniladi.

Pikrin kislota (2,4,6-trinitrofenol). Sariq rangli kristall modda, suvda kam eriydi, organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Portlovchi modda. Farmatsevtik analizda keng ishlatiladi.

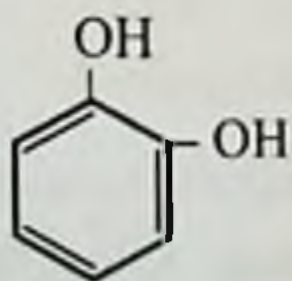


β -naftol (2-gidroksinaftalin). Oq kristall modda. Suvda erimaydi, balki organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Farmatsevtik analizda reagent sifatida ishlatiladi.

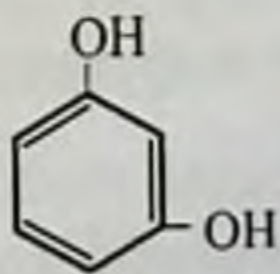
9.2.2. Ikki atomli fenollar

Benzol halqasidagi ikki vodorod atomining ikkita gidroksil guruhi (-OH)ga almashinishidan hosil bo'lgan organik birikmalar ikki atomli fenollar deyiladi.

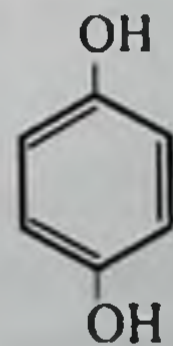
Ular asosan trivial nomenklatura bo'yicha nomlanadi.



pirokatexin
1,2-digidroksibenzol
o-izomer



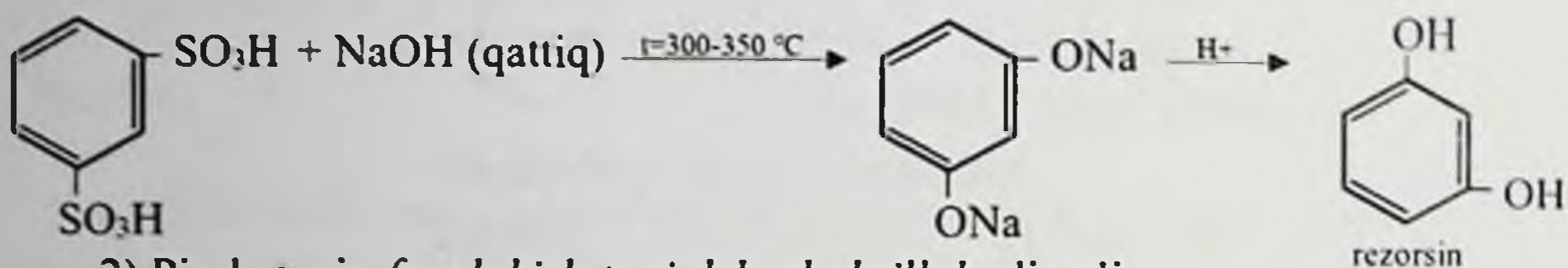
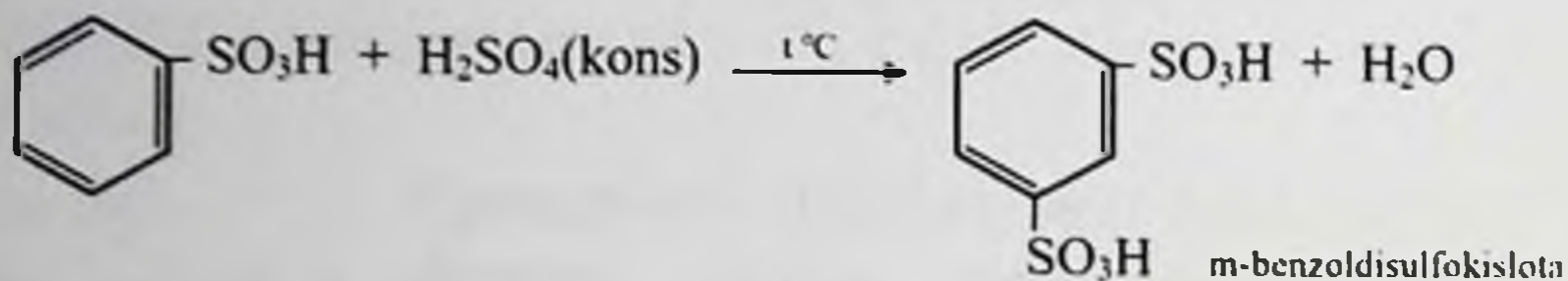
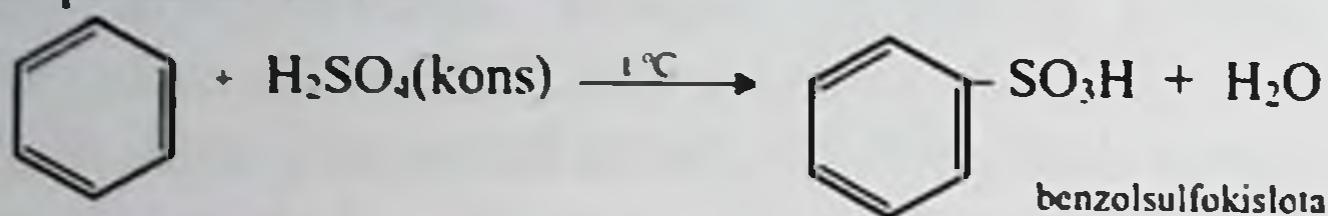
rezorsin
1,3-digidroksibenzol
m-izomer



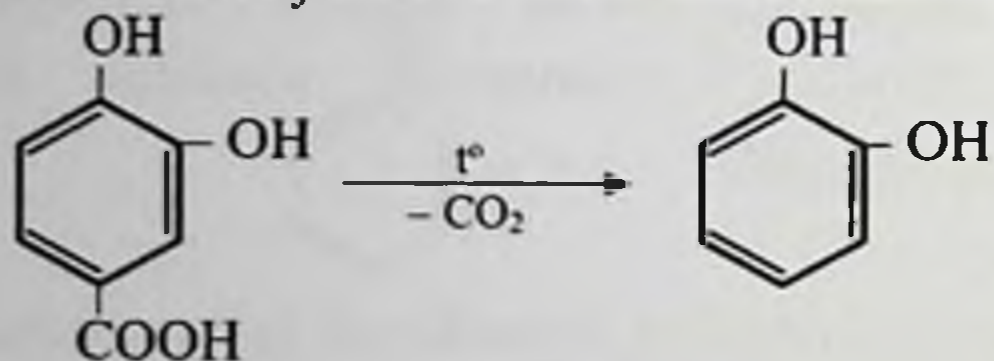
gidroksinon
1,4-digidroksibenzol
p-izomer

Olinish usullari

1) *Aromatik sulfokislotalardan olish.* Aromatik sulfokislotalarni yuqori haroratda ishqorlar bilan qotishtirish natijasida ikki atomli fenollarni hosil qilish mumkin.



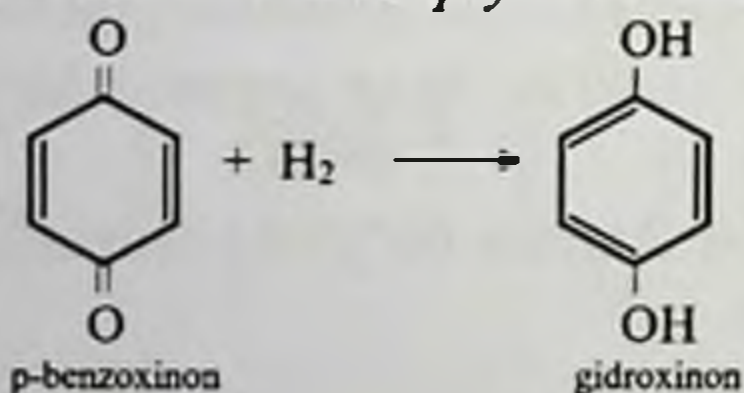
2) Pirokatexin fenolokislotani dekarboksillab olinadi.



2,3-dioksibenzoy kislota

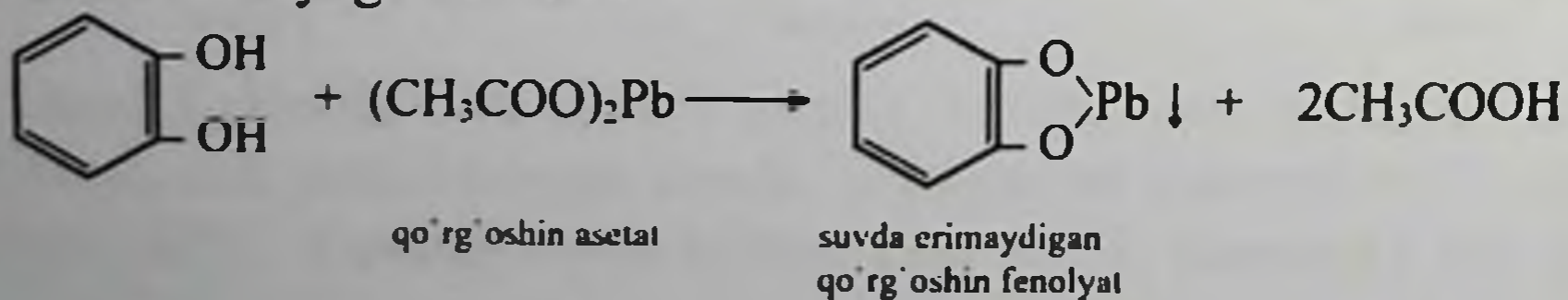
pirokatexin

3) Hidroksinon *p*-benzoxinonni qaytarib olinadi.



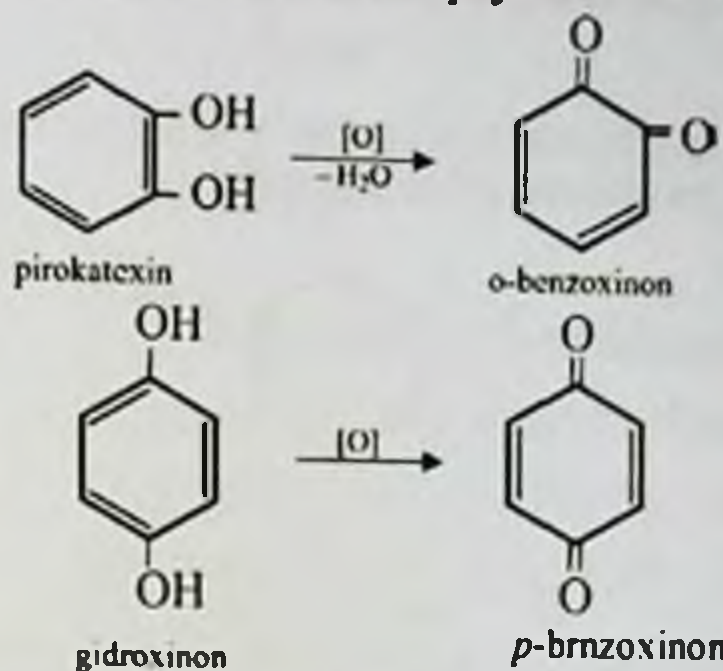
Kimyoviy xossalari

Ikki atomli fenollar qattiq kristall moddalar bo'lib, suvda yaxshi eriydi. Bir atomli fenollarga nisbatan kislotali xossasi kuchliroq. Ular faqatgina ishqorlar bilan tuz hosil qilibgina qolmasdan, og'ir metallarning tuzlari bilan ham reaksiyaga kirishadi.



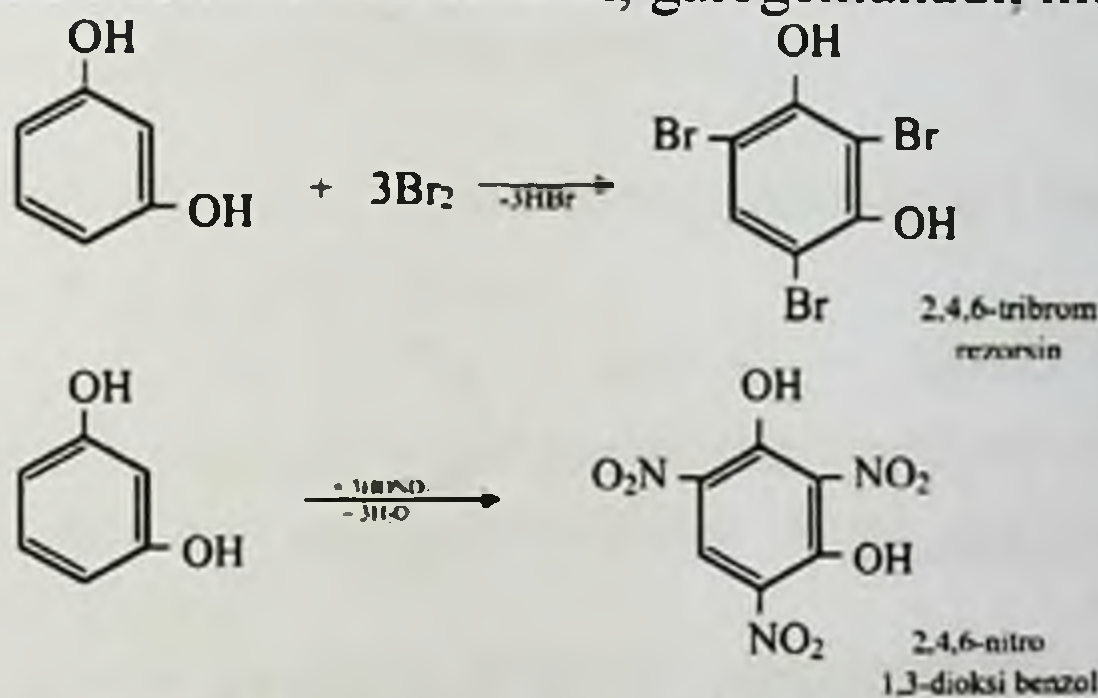
Bu reaksiya organik birikma tarkibidagi pirokatexin fragmentini aniqlash uchun sifat reaksiyasi deyiladi.

Ikki atomli fenollar bir atomli fenollarning barcha reaksiyalarini takrorlaydi, oson oksidlanadi va kuchli qaytaruvchilar hisoblanadi.



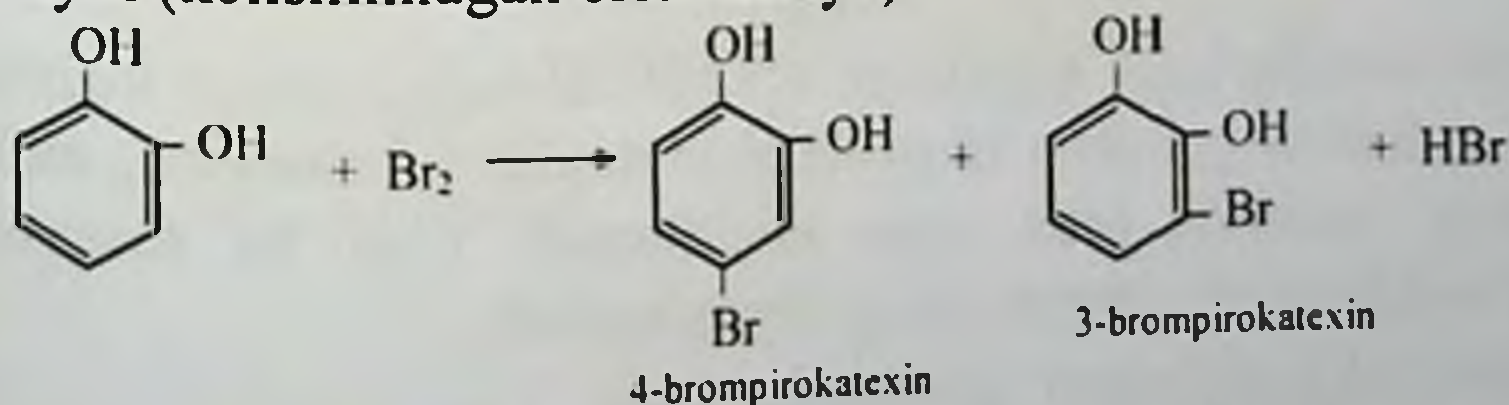
Ikki atomli fenollar bir atomli fenollarga o'xshab, elektrofil o'rin olish reaksiyalariga kirishadilar.

Masalan, rezorsin oson sulfolanadi, galogenlanadi, nitrolanadi.



Rezorsinni elektrofil o'rin olish reaksiyalari S_E fenolga nisbatan ham oson boradi. Oson borishi sababi, bu erda muvofiqlashgan orientatsiya kuzatiladi.

Pirokatexin, gidroxinonlarda elektrofil o'rin olish reaksiyalari oson ketmaydi (kelishilmagan orientatsiya).

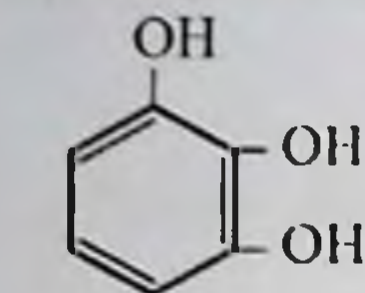


Barcha ko'p atomli fenollar $FeCl_3$ bilan rangli eritma hosil qiladi.

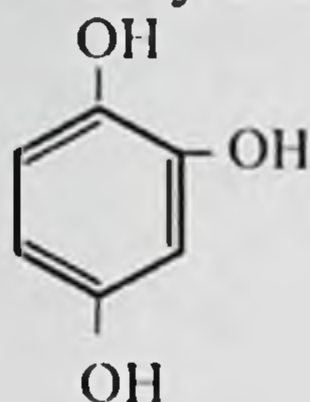
9.2.3. Uch atomli fenollar

Uch atomli fenollar bu benzol halqasidagi uch vodorod atomining uchta (-OH) gidroksil guruhiga almashinishidan hosil bo'lgan organik birikmalardir.

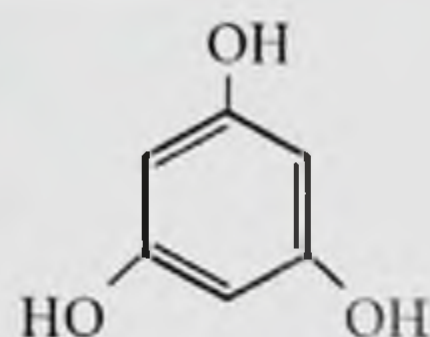
Ular asosan trivial nomenklatura bo'yicha nomlanadi.



pirogallol
1.2.3-trioksibenzol



oksidroxinon
1.2.4-trioksibenzol

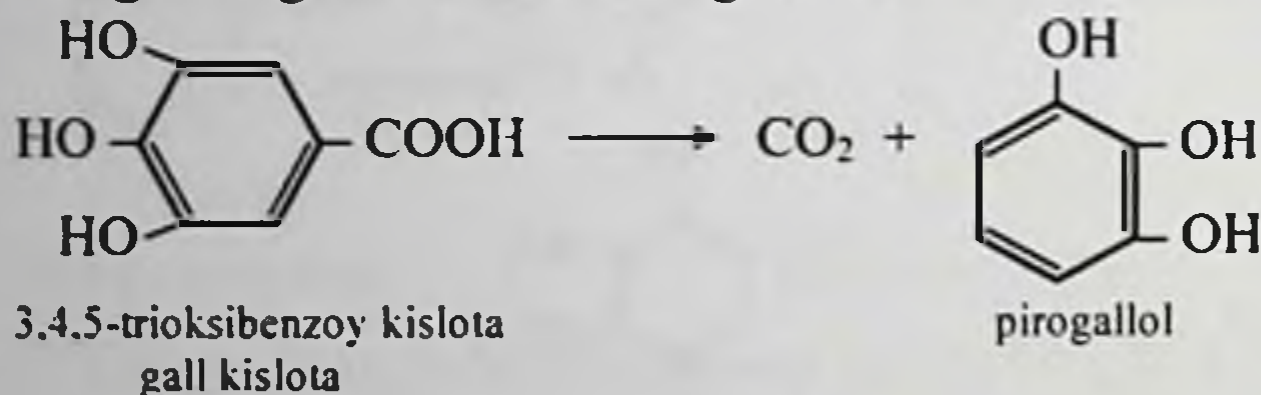


floroglyutsin
1.3.5-trioksibenzol

Bular bir biriga holat izomerlaridir.

Olinish usullari

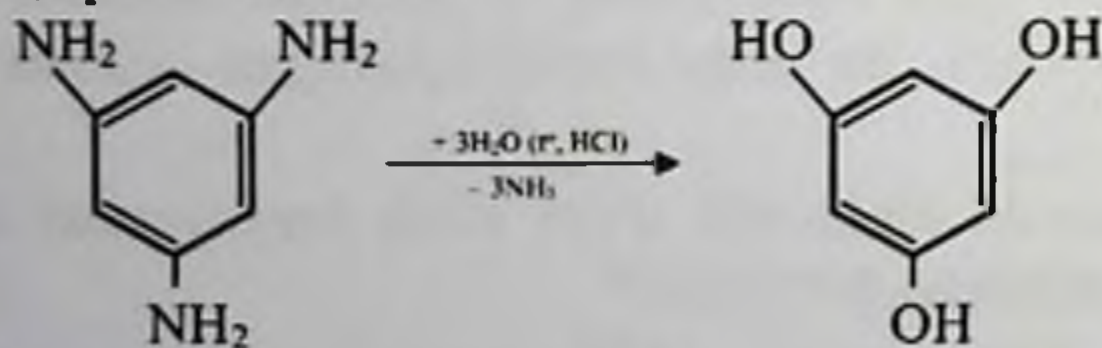
Pirogallol gall kislotasining dekarboksillanishidan hosil bo'ladi.



3.4.5-trioksibenzoy kislota
gall kislota

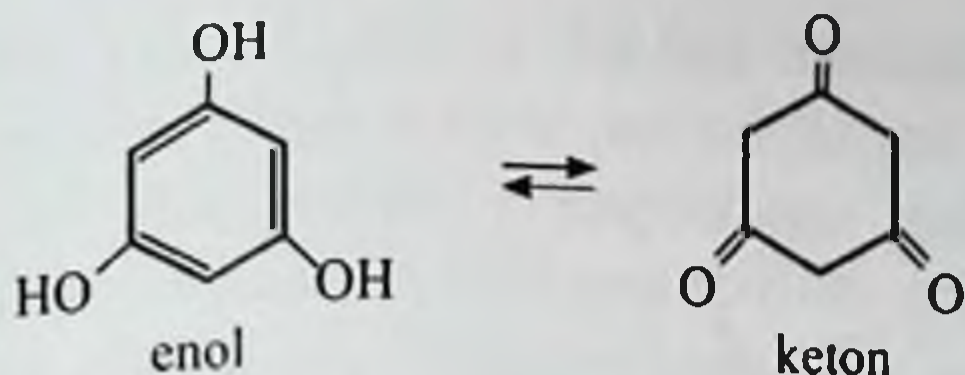
pirogallol

Floroglyutsin simmetrik triaminobenzolni kislotali muhitda suv ta'sir ettirib, qizdirib olinadi.

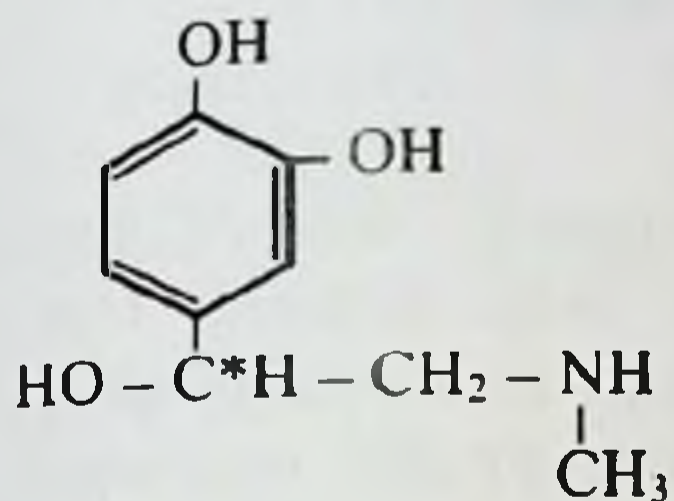


Uch atomli fenollar ham fenollarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi, lekin ulardagi gidroksil guruhlar ta'sirida aktivroqdir. Ularning eng muhim xossasi ishqoriy muhitda juda oson oksidlanadi. Ular bu xossasidan fotografiyada ochiltirgich sifatida keng foydalaniladi.

Floroglyutsin ikki tautomer shaklda bo'ladi:

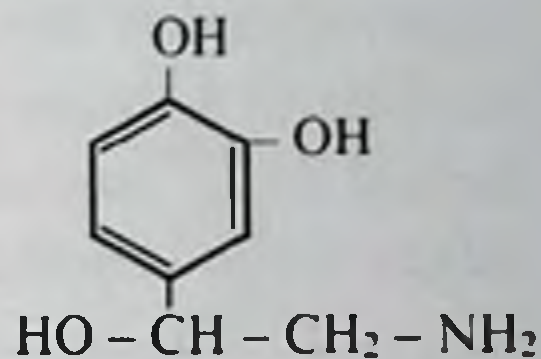


Ayrim namoyondalari



Adrenalin (metilaminoetanolpirokateksin) – buyrak usti bezlarida hosil bo‘ladigan gormon. Organizmda u uglevod va yog‘ almashinuvlarini boshqarishda ishtirok etadi. Tibbiyotda gidroxlorid yoki gidrotartrat holida qo‘llaniladi. U qon tomirlarini siqib, arterial bosimni oshiradi va yurak faoliyatini barqarorlashtiradi.

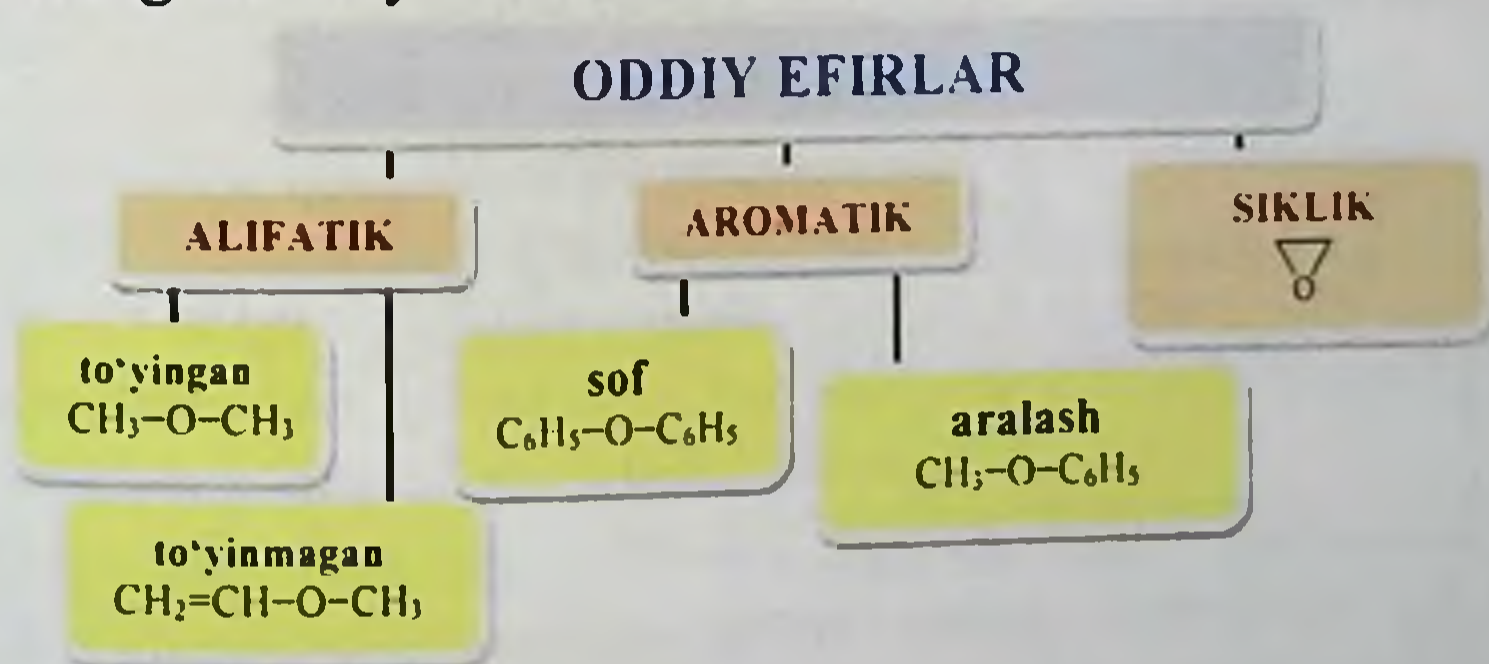
Noadrenalin (aminoetanolpirokateksin) – bu dori vositalari qon bosimiga ta‘sir etadi.



9.3. Oddiy efirlar

Spirit va fenollardagi gidroksil guruhdagi vodorod atomining boshqa uglevodorod radikaliga almashinishidan hosil bo‘ladigan moddalar oddiy efirlar deb ataladi.

Ularning umumiy formulasi $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$, turkumlanishi:



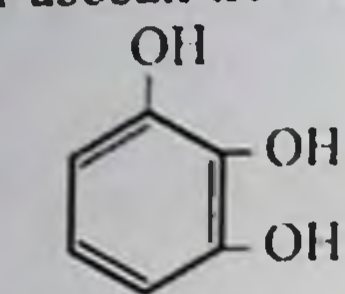
9.3.1. Nomenklatura, izomeriyasi

Oddiy efirlar *radikal-funksional* va *xalqaro o‘rinbosarli nomenklaturalar* bo‘yicha nomlanadi.

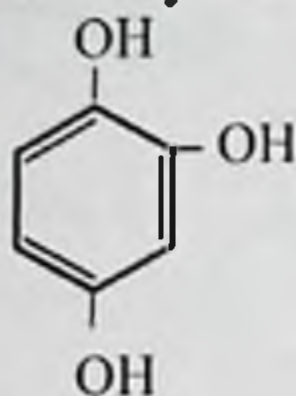
9.2.3. Uch atomli fenollar

Uch atomli fenollar bu benzol halqasidagi uch vodorod atomining uchta (-OH) gidroksil guruhiga almashinishidan hosil bo'lgan organik birikmalardir.

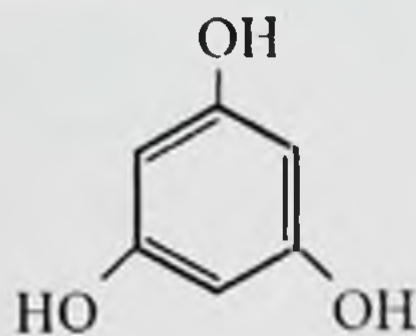
Ular asosan trivial nomenklatura bo'yicha nomlanadi.



pirogallol
1.2.3-trioksibenzol



oksidroxinon
1.2.4-trioksibenzol

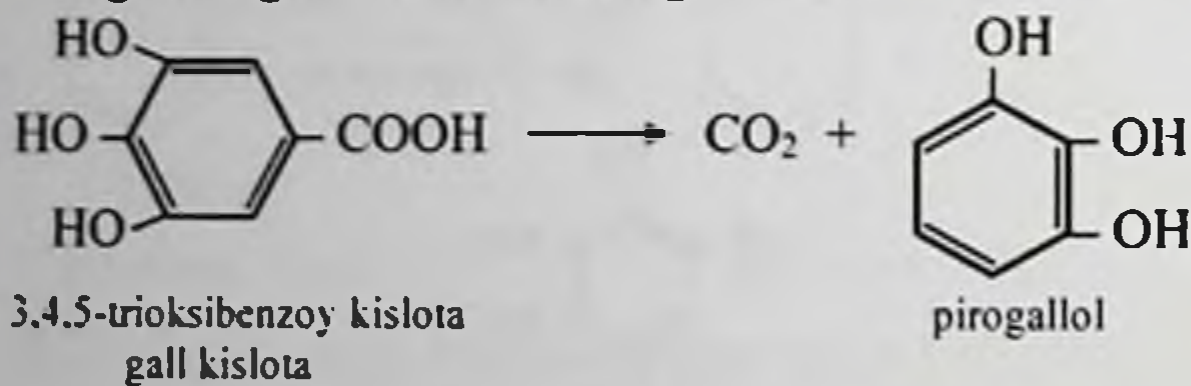


floroglyutsin
1.3.5-trioksibenzol

Bular bir biriga holat izomerlaridir.

Olinish usullari

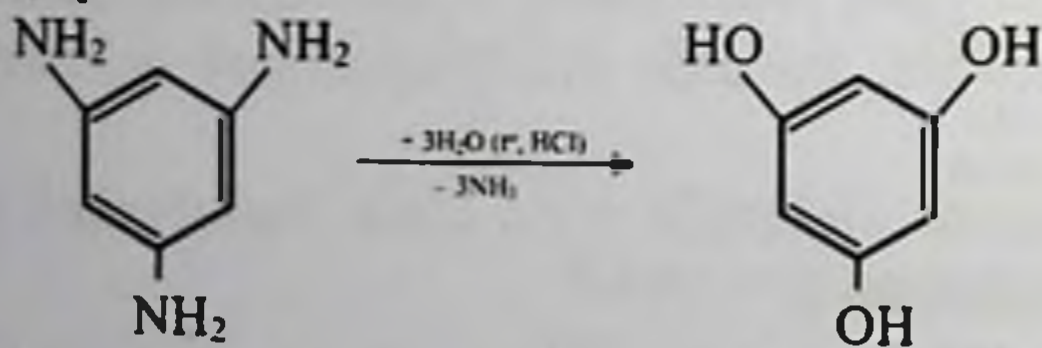
Pirogallol gall kislotasining dekarboksillanishidan hosil bo'ladi.



3.4.5-trioksibenzoy kislota
gall kislota

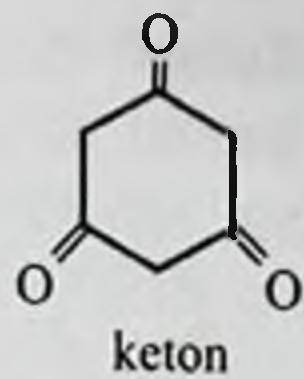
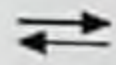
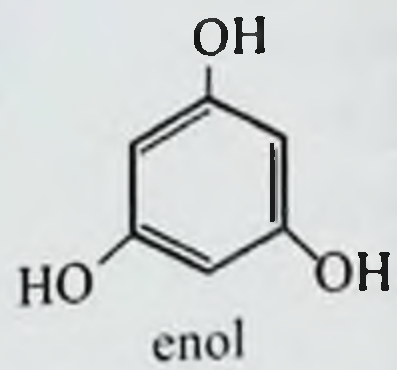
pirogallol

Floroglyutsin simmetrik triaminobenzolni kislotali muhitda suv ta'sir ettirib, qizdirib olinadi.

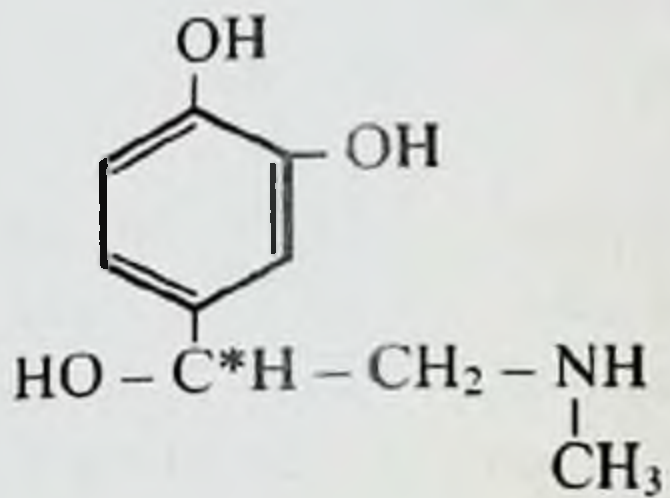


Uch atomli fenollar ham fenollarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi, lekin ulardagi gidroksil guruhlar ta'sirida aktivroqdir. Ularning eng muhim xossasi ishqoriy muhitda juda oson oksidlanadi. Ular bu xossasidan fotografiyada ochiltirgich sifatida keng foydalaniladi.

Floroglyutsin ikki tautomer shaklda bo'ladi:

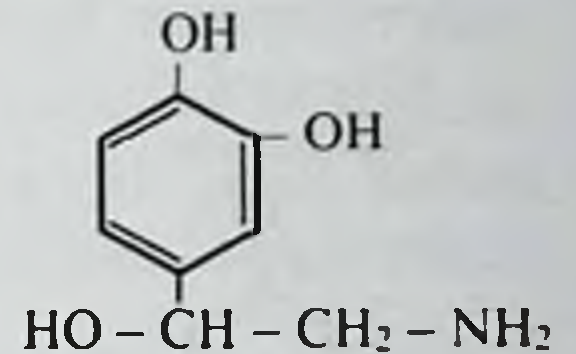


Ayrim namoyondalari



Adrenalin (metilaminoetanolpirokateksin) – buyrak usti bezlarida hosil bo'ladigan gormon. Organizmda u uglevod va yog' almashinuvlarini boshqarishda ishtirok etadi. Tibbiyotda gidroxlorid yoki gidrotartrat holida qo'llaniladi. U qon tomirlarini siqib, arterial bosimni oshiradi va yurak faoliyatini barqarorlashtiradi.

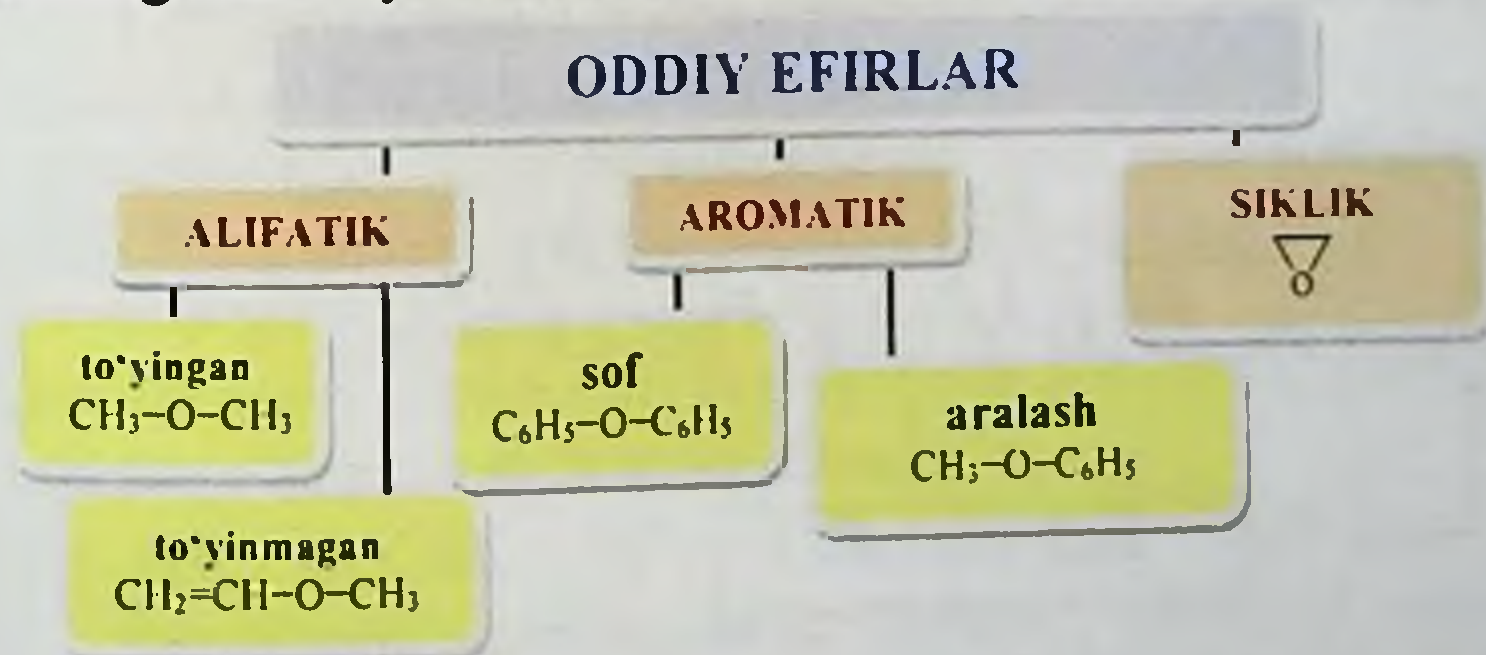
Noadrenalin (aminoetanolpirokateksin) – bu dori vositalari qon bosimiga ta'sir etadi.



9.3. Oddiy efirlar

Spirit va fenollardagi gidroksil guruhdagi vodorod atomining boshqa uglevodorod radikaliga almashinishidan hosil bo'ladigan moddalar oddiy efirlar deb ataladi.

Ularning umumiy formulasi R-O-R', turkumlanishi:



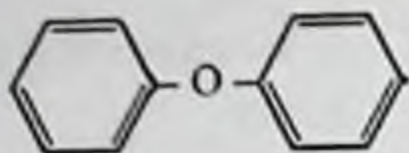
9.3.1. Nomenklatura, izomeriyasi

Oddiy efirlar *radikal-funksional* va *xalqaro o'rinbosarli nomenklaturalar* bo'yicha nomlanadi.

Agar oddiy efirlarning radikallari bir xil bo'lsa, bunday efirlar simmetrik efirlar deb, radikallari har xil bo'lsa, aralash oddiy efirlar deb yuritiladi.

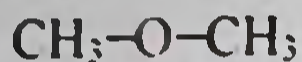


simmetrik

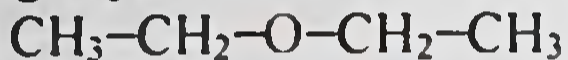


aralash efir

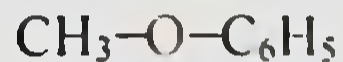
Oddiy efirlarni *radikal-funksional nomenklatura* bo'yicha nomlashda uglevodorod radikallari nomiga *efir* so'zi qo'shib aytiladi.



dimetil efir

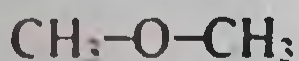


dietil efir

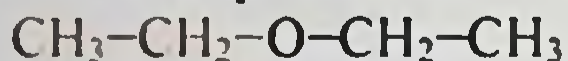


metilfenil efir

IUPAC nomenklaturasining xalqaro o'rinbosarli nomenklaturasi bo'yicha alifatik efirlarni nomlashda avval uzun zanjir tanlanadi. Uzun zanjirdagi uglerodlar soniga mos keladigan alkanni nomi olinib, oldiga (R-O-) *alkoksi* (masalan, CH₃O- metoksi) so'zi qo'yilib nomlanadi. Oddiy efirlar bitta vodorod atomi alkoksi (R-O-) guruhga almashingan uglevodorodlar xosilasi deb qaraladi.



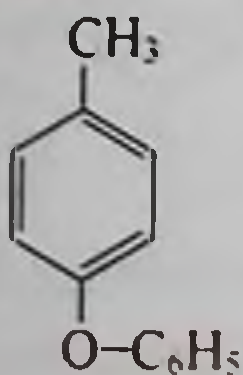
metoksimetan



etoksietan

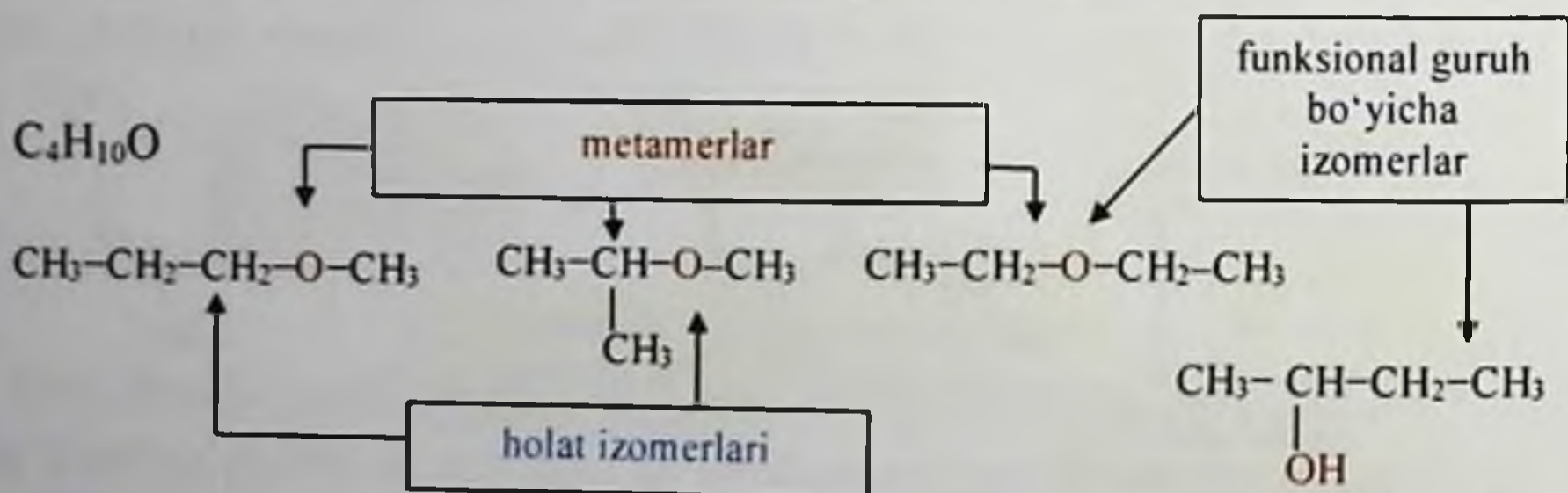


1-metoksipropan



4-fenoksitoluol

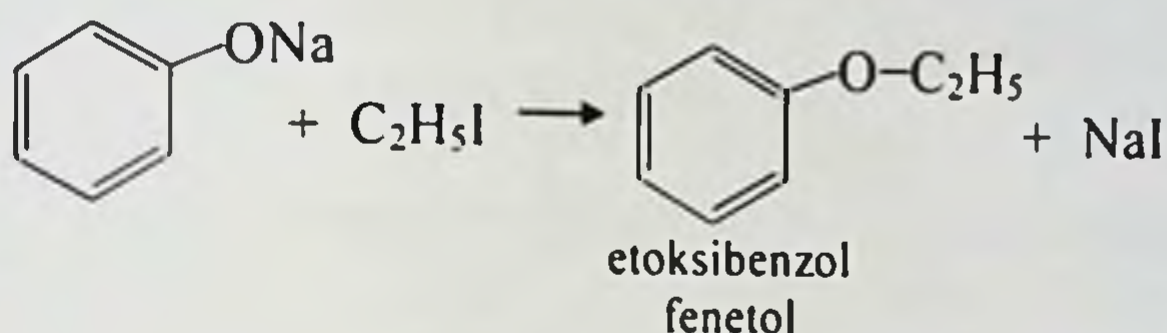
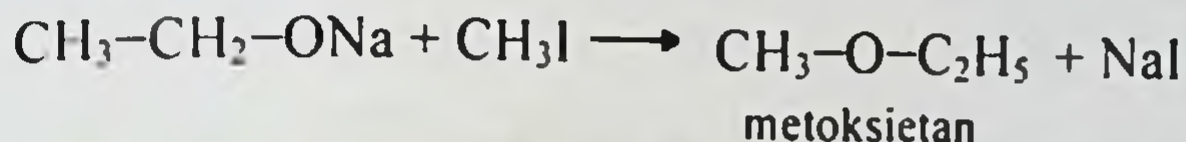
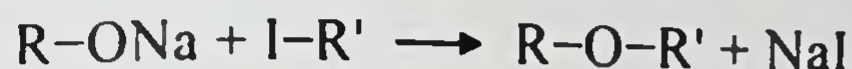
Oddiy efirlar uchun *holat, funksional guruh bo'yicha izomeriyalar* xos.



Tarkibi bir xil bo'lgan, bir sinfga mansub bo'lib, radikallari bilan farq qiladigan izomerlar *metamerlar* deyiladi.

9.3.2. Olinish usullari

1) *Alkogolyat, fenolyatlarga galoid alkillar ta'sir ettirib olish (Vilyamson usuli)*. Vilyamson usuli orqali aralash efirlar olinadi. Bu usul oddiy efirlarning laboratoriyada olish usulidir.

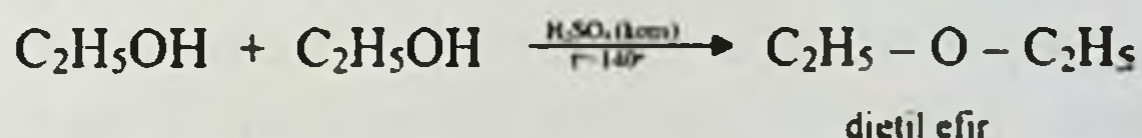


Vilyamson usuli orqali aralash efirlar olinadi.

2) *Spirtlardan olish.*

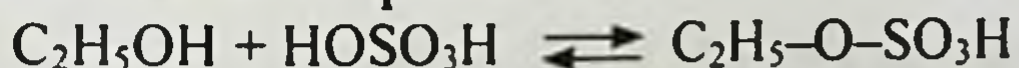
2.1. *Bir atomli spirtlarning molekulararo dehidratlanish reaksiyasi.*

Spirtlarni suvni tortib oluvchi moddalar – konsentrlangan sulfat kislota yoki alyuminiy oksid ishtirokida 140°C haroratda qizdirilsa, oddiy efirlar hosil bo'ladi.

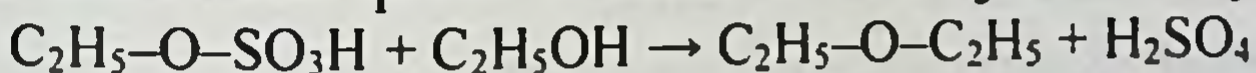


Bu reaksiya ikki bosqichda boradi:

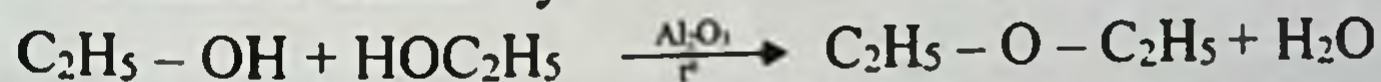
1) Dastlab etil spirt sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishib, etilsulfat – murakkab efir hosil qiladi.



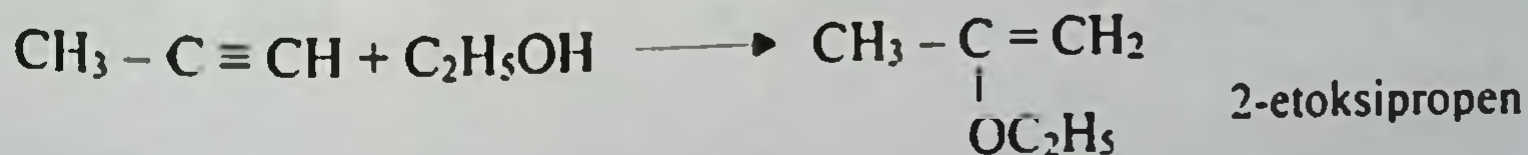
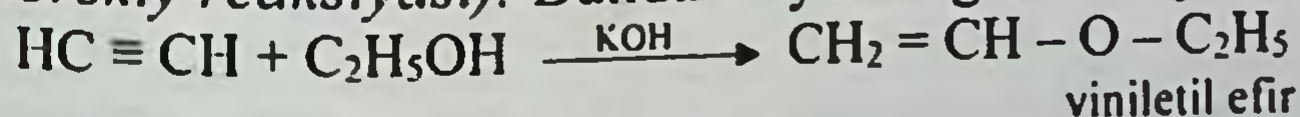
2) Hosil bo'lgan etilsulfat ortiqcha etil spirt bilan reaksiyaga kirishib, dietil efirni hosil qiladi va sulfat kislota ajralib chiqadi.



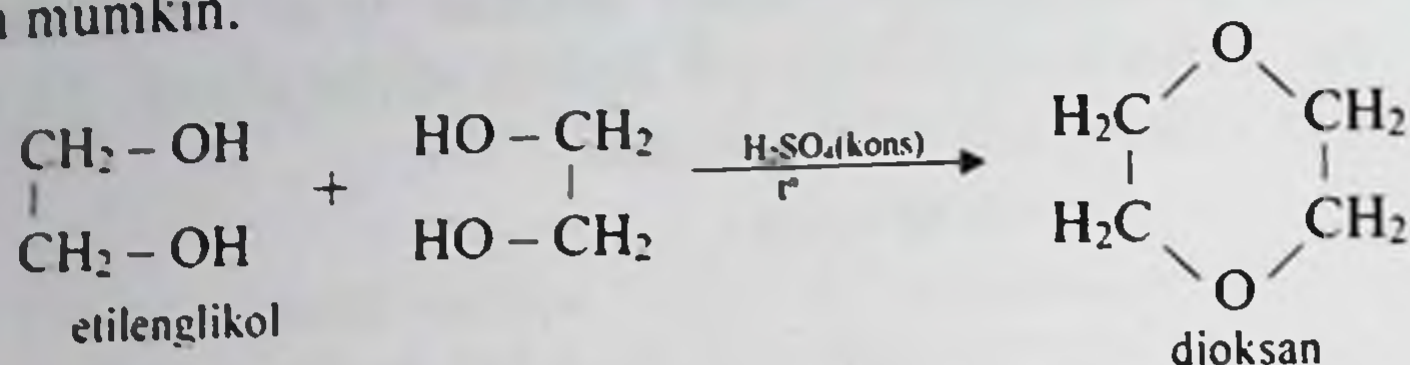
Sanoatda oddiy efirlar spirt bug'larining 250-300°C gacha qizdirilgan Al_2O_3 ustidan o'tkazish yo'li bilan olinadi.



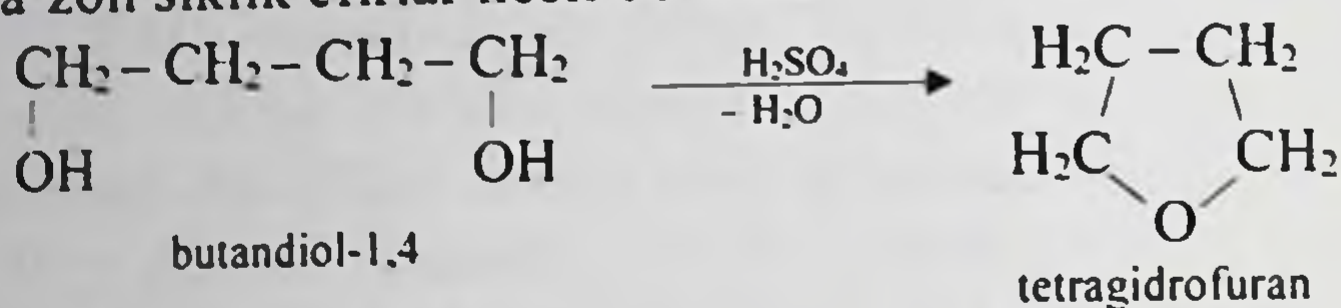
2.2. *Atsetilenga spirtlar ta'sir ettirib, alkilvinil efirlarni olish (Favorskiy reaksiyasi)*. Bunda to'yinmagan oddiy efirlar hosil bo'ladi.



2.3. Glikollarning degidratlanishidan ham oddiy efirlar hosil bo'ladi. Glikollarning molekulararo degidratlanishidan siklik oddiy efirlar hosil qilish mumkin.



1,4- va 1,5-diollarning ichki molekulyar degidratlanishidan besh va olti a'zoli siklik efirlar hosil bo'ladi.



9.3.3. Fizikaviy xossalari

Dialkil efirlar o'ziga xos "efir" hidiga ega bo'lgan moddalardir. Dimetil efir, metiletil efirlar gazlardir. Dietil efirdan boshlab, ular rangsiz suyuq holatda bo'ladi. Oddiy efirlar suv bilan aralashmaydi, suvda erimaydi, organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Ularning solishtirma og'irligi birdan kichik, ya'ni suvdan engil. Oddiy efirlarning molekulari vodorod bog'lanish hosil qilmagani uchun ularning qaynash harorati spirtlarnikidan ancha past.

9.3.1. -jadval

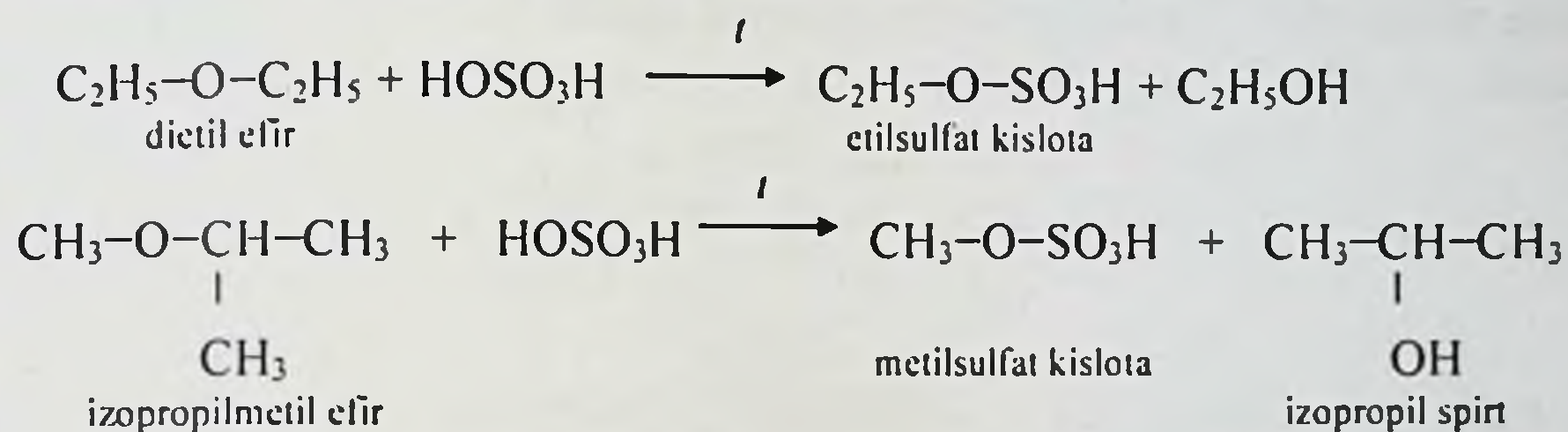
Ba'zi oddiy efirlarning fizik kattaliklari

Nomi	Tuzilish formulasi	Qaynash harorati T_q °C	Suyuqlanish harorati T_s °C
metoksimetan (dimetil efir)	$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$	-24	-140
metoksietan (metiletil efir)	$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$	8	-
etoksietan (dietilefir)	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$	36	-116
propoksiopropan (dipropil efir)	$\text{C}_3\text{H}_7 - \text{O} - \text{C}_3\text{H}_7$	91	-122
metoksibenzol (anizol)	$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$	155	-37
etoksibenzol (fenetol)	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$	172	-33
fenoksibenzol (difenil efir)	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$	259	27,5

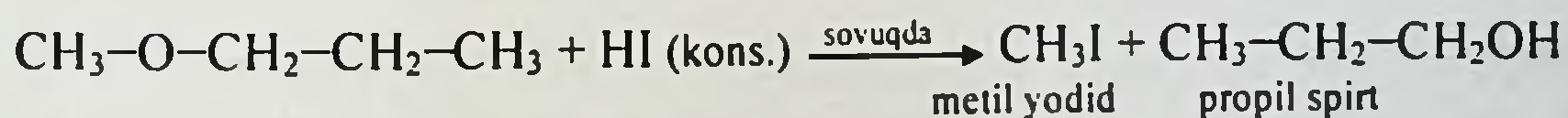
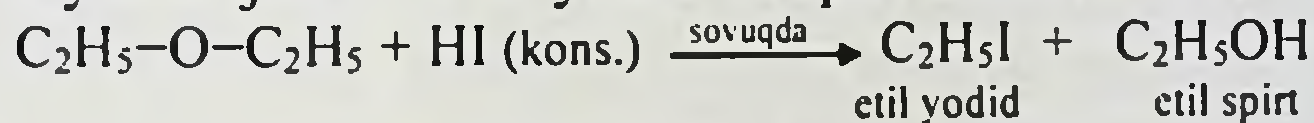
9.3.4. Kimyoviy xossalari

Oddiy efirlar kimyoviy jihatdan inert moddalar bo'lib, odatdagi sharoitda suyultirilgan mineral kislotalar, ishqorlar, boshqa reagentlar bilan reaksiyaga kirishmaydi. Shuning uchun ular ko'pgina reaksiyalarni olib borishda erituvchi sifatida ishlatiladi. Oddiy efirlar faqat konsentrlangan sulfat va yodid kislotalar ta'sirida parchalanadi.

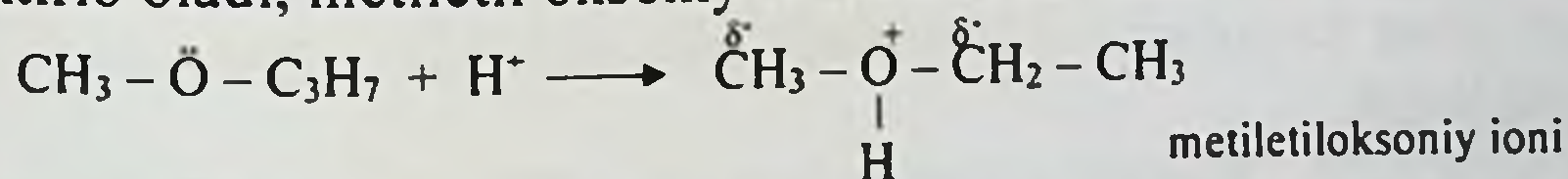
Oddiy efirlarga sulfat kislotalarning ta'siri. Oddiy efirlarga konsentrlangan sulfat kislota ta'sir ettirilsa, efir parchalanib tegishli murakkab efir va spirtlar hosil bo'ladi.



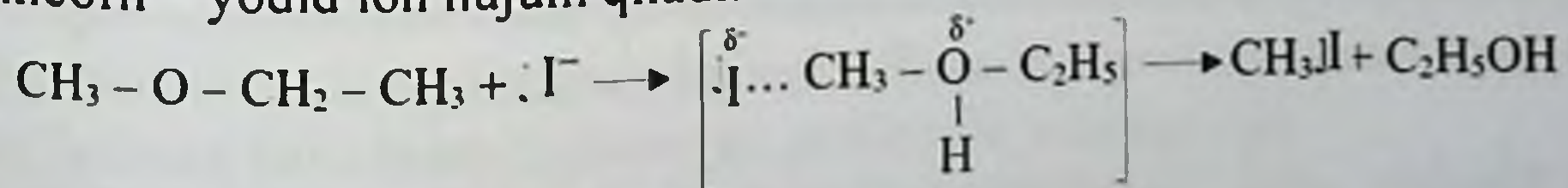
Konsentrlangan yodid kislotalarning oddiy efirlarga ta'siri. Konsentrlangan yodid kislota sovuqda ham oddiy efirlarni parchalaydi. Reaksiya natijasida alkil yodid va spirt hosil bo'ladi.



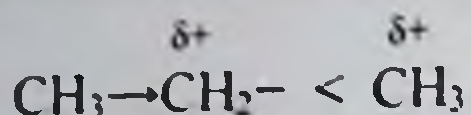
Bu reaksiya nukleofil o'rin olish reaksiyasi bo'lib, bunda efir tarkibidagi kislorod atomi o'zining erkin elektron jufti hisobiga protonni biriktirib oladi, metiletill oksioniy ioni hosil bo'ladi.



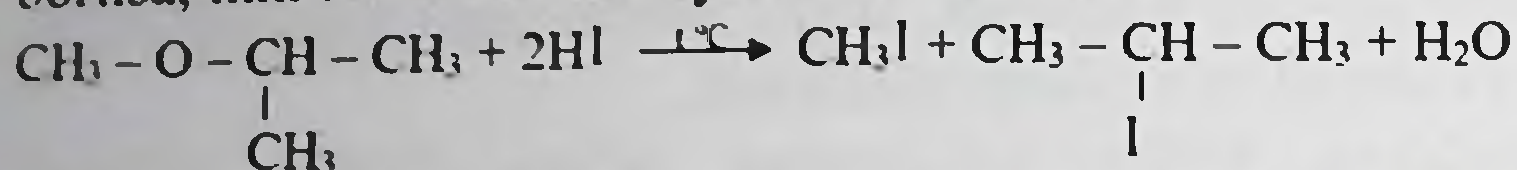
Bu iondagi kislorod atomi bilan birikkan uglerod atomlarida qisman musbat zaryad vujudga keladi, ya'ni elektrofil markazlar hosil bo'ladi. Bu markazlarning qaysi birida musbat zaryad ko'p bo'lsa, shu markazga nukleofil – yodid ion hujum qiladi.



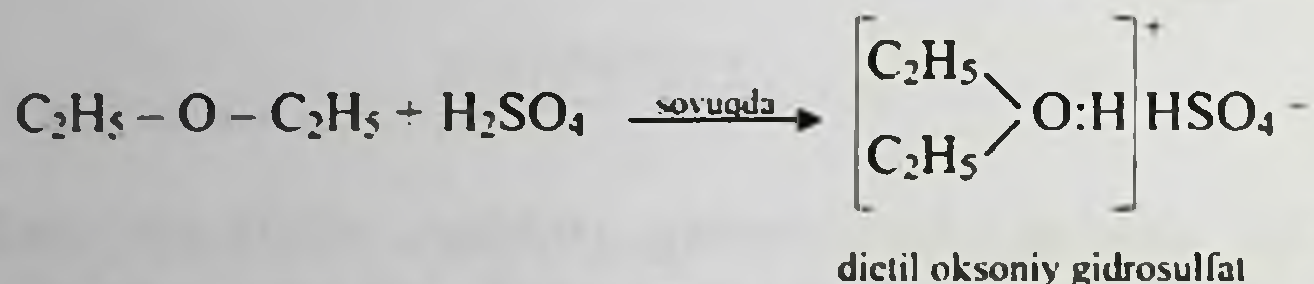
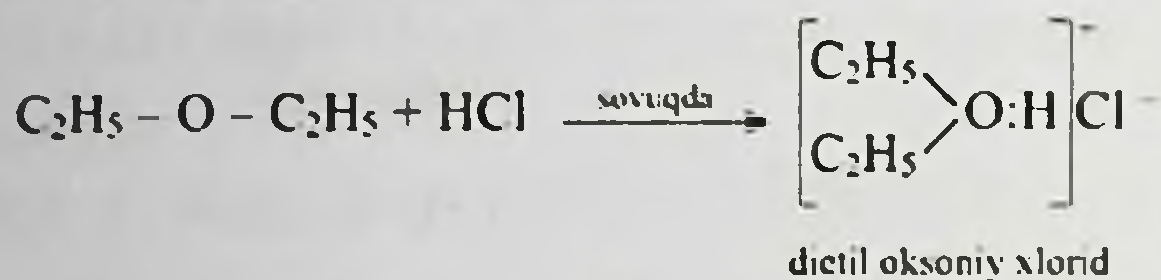
Metiletil efiridagi metil guruhida musbat zaryadning miqdori ko'proq. Shuning uchun yodid ionni metil guruhga birikadi.



Oddiy efirlarga konsentrlangan yodid kislota ta'siri *qizdirish bilan* olib borilsa, ikki molekula alkil yodid hosil bo'ladi.



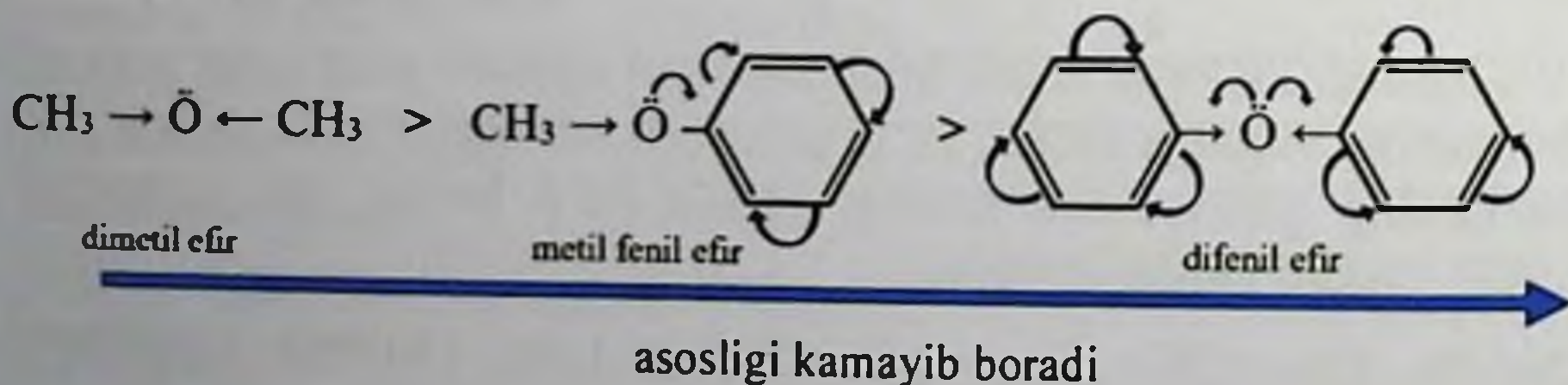
Asosli xossasi. Oddiy efirlar tarkibidagi kislorod atomining elektron jufti hisobiga asos xossasini namoyon etadi. Ular mineral kislotalar bilan o'zaro ta'sirlashib, oksoniy tuzlarini hosil qiladi.



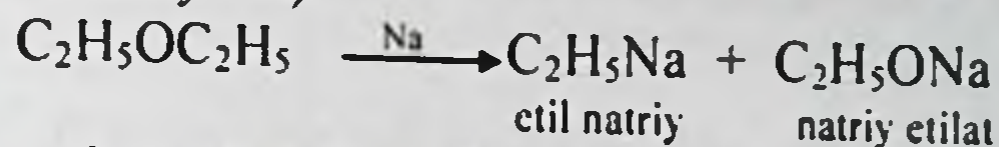
Asosligini taqqoslash. Oddiy efirlarning asosli xossalari bir atomli spirtlarnikiga nisbatan yuqoriroq, chunki oddiy efirlardagi ikkita radikalning musbat induktiv effekti tufayli kislorod atomida elektron zichlik oshadi.



Alifatik va aromatik oddiy efirlarning asosligini taqqoslasak, alifatik efirlarning asosligi aromatik efirlarning asosli xossasidan kuchliroq. Chunki aromatik efirlardagi kislorod atomi benzol halqasining π -elektronlari bilan ta'sirlashuvda bo'ladi, shuning uchun protonni o'ziga kamroq biriktiradi.



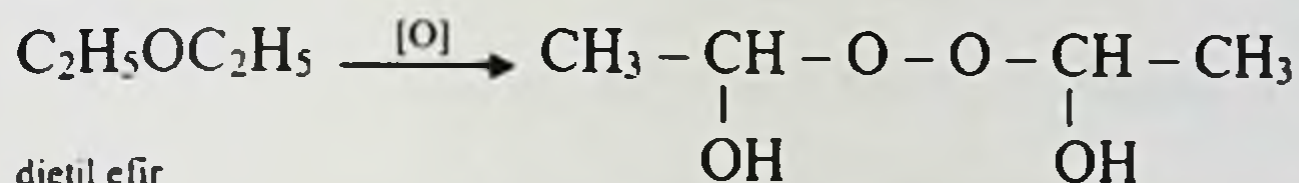
Oddiy efirlarga natriy metallining ta'siri. Oddiy efirlarga natriy metalli ta'sir ettirilsa, natriy alkogolyat va natriy organik birikmalar hosil bo'ladi (*Shorigin reaksiyasi*).



Oddiy efirlarning oksidlanish reaksiyalari. Oddiy efirlar yorug'lik nuri ta'sirida havo kislorodi bilan sekin oksidlanadi va bunda peroksidlar, gidroperoksidlar hosil bo'ladi.

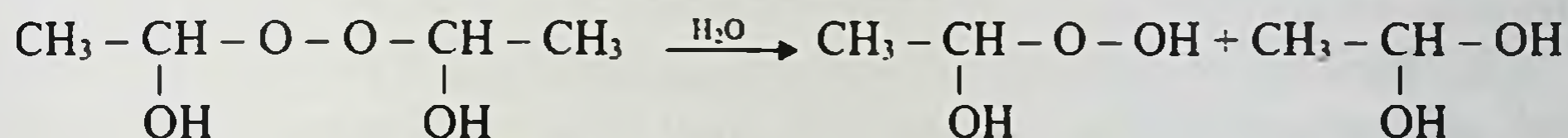
Tarkibida bir biri bilan bog'langan $-\text{O}-\text{O}-$ kislorod atomlari tutgan birikmalarga *peroksidlar* deyiladi. Ularning umumiy formulasi $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}'$. O'zida $-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ guruhini saqlagan birikmalarga *gidroperoksidlar* deyiladi. Ularning umumiy formulasi $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$.

Dietil efir saqlanayotganda havo kislorodi bilan oksidlanib, peroksidga aylanadi.



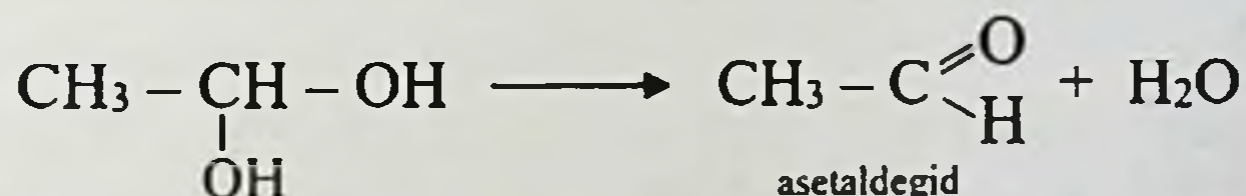
dietil efir

digidrooksietil peroksid



gidroksietil gidroperoksid

asetaldegid gidrati



asetaldegid

Hosil bo'lgan peroksid va gidroperoksidlar portlovchi xossaga ega bo'lganligi uchun efirdan foydalanishdan oldin uni tekshirish kerak. Buning uchun efirga avval KI ta'sir ettiriladi. Agar efirda peroksid bo'lsa, u KI ni yodgacha oksidlaydi va natijada rangsiz KI eritmasi qo'ng'ir-sariq rangga o'tadi. Peroksidni parchalash uchun efir ishqor eritmasi bilan yoki Na_2SO_3 bilan qayta ishlanadi.

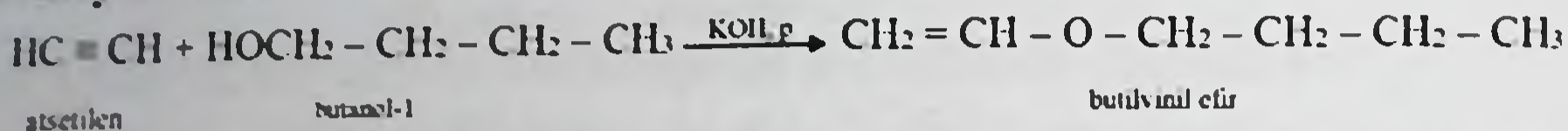
9.3.5. Ayrim namoyondalari

Dietil efir (etoksietan) $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ rangsiz, uchuvchan, o'ziga xos hidga ega bo'lgan, suvdan engil suyuqlik, suv bilan aralashmaydi, spirt, benzol bilan istalgan nisbatda aralashadi. Juda oson alanganadi, havo bilan portlovchi aralashma hosil qiladi. Efir juda oson bug'lanadi va uning bug'larining havo bilan aralashmasi portlovchi xossaga ega.

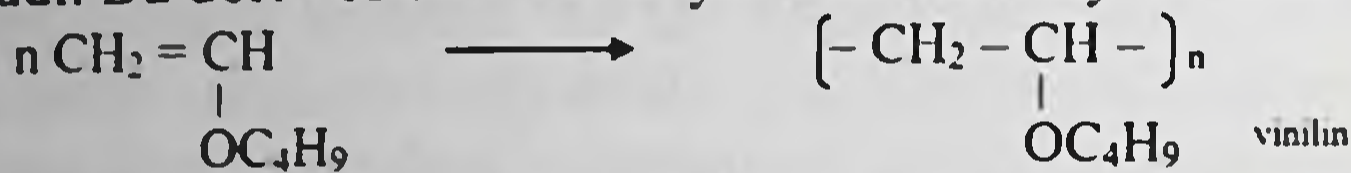
Efir quyosh nuri va havo ta'sirida oksidlanib, sirka aldegid va portlovchi gidroperoksidlar hosil qiladi.

Farmatsevtik sanoatda efir nastoykalar va ekstraktlar tayyorlashda, jarrohlik amaliyotida ingalyatsion narkoz sifatida ishlatiladi

Butilvinil efir $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ vinil efirlarning namoyondasi.



Butilvinil efir polimerlansa, polivinilbutilefir – dori vositasi hosil bo'ladi. Bu dori vositasi *vinilin* yoki *Shostavskiy balzami* deb yuritiladi.



Anizol (metoksibenzol, metilfenil efir) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ suyuqlik, efir, spirtlarda yaxshi eriydi, suvda deyarli erimaydi. Erituvchi sifatida ko'p ishlatiladi.

9.4. Oksobirikmalar (aldegid va ketonlar)

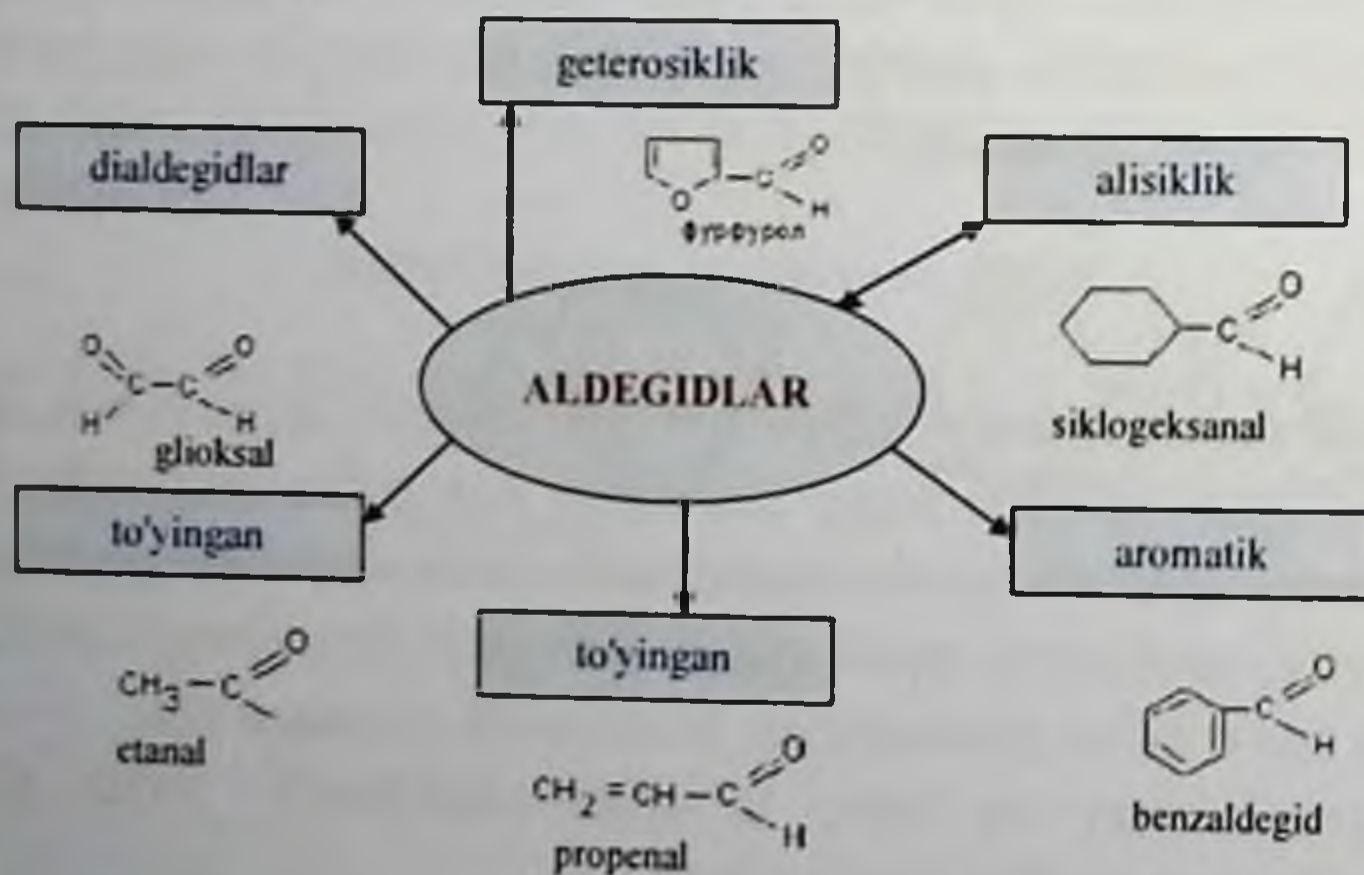
Molekulasi tarkibida karbonil ($>\text{C}=\text{O}$) guruh saqlagan uglevodorodlarning hosilalari oksobirikmalar deb ataladi.

Oksobirikmalar *aldegid* va *keton*larga bo'linadi. *Aldegid*larda karbonil guruh uglevodorod radikali va vodorod atomi bilan bog'langan. *Keton*larda karbonil guruh ikkita uglevodorod radikallari bilan bog'langan.

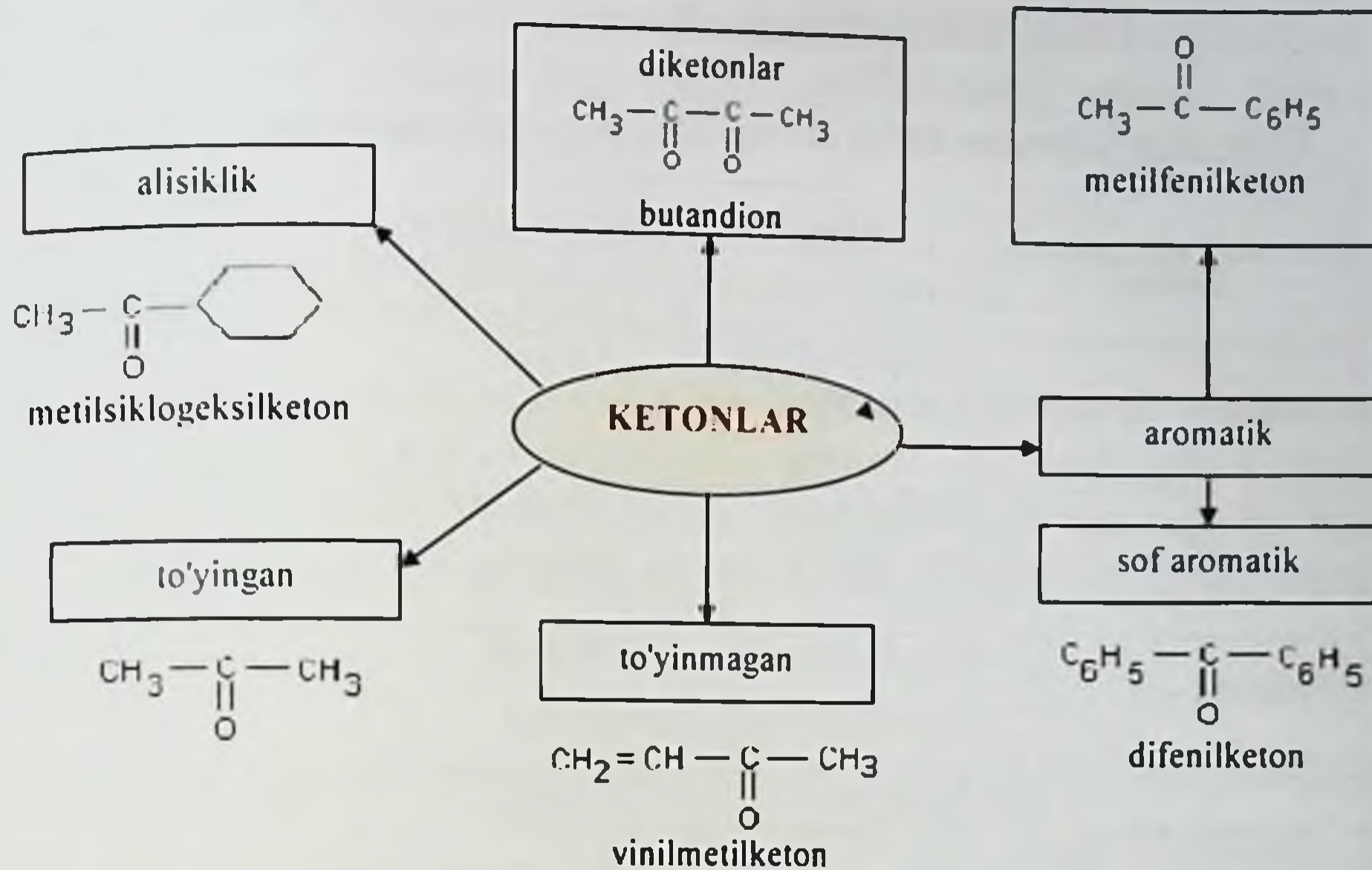


Aldegid va ketonlar radikalning xarakteriga, karbonil guruh soniga ko'ra turkumlanadi.

Aldegidlarning turkumlanishi:



Ketonlarning turkumlanishi:

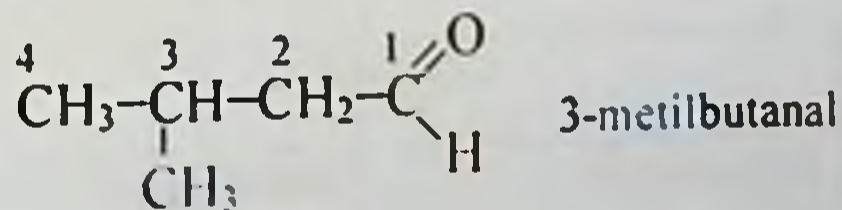


9.4.1. Nomenklatura, izomeriyasi

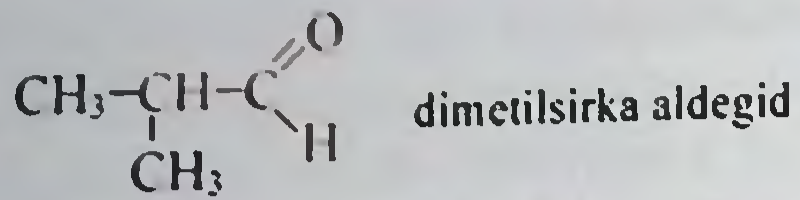
Aldegidlar trivial va IUPACning xalqaro o'rinbosarlarli nomenklaturasi bo'yicha nomlanadi.

Aldegidlarni trivial nomenklatura bo'yicha nomlashda ular oksidlanganda hosil bo'ladigan kislotalar nomi aytiladi. Masalan, sirka aldegid (yoki atsetaldegid) deb yuritiladi. Chunki u oksidlanganda sirka kislotaga aylanadi.

Xalqaro o'rinbosarli nomenklaturaga ko'ra, aldegidlarning nomlari tegishli to'yingan yoki to'ynmagan uglevodorodlarning nomiga *-al* qo'shimchasi qo'shib nomlanadi. Agar aldegid tarmoqlangan zanjir tuzilishiga ega bo'lsa, radikalning holati raqam bilan ko'rsatiladi, radikal, uzun zanjir nomlanadi.



Ba'zi aldegidlar ratsional nomenklatura bo'yicha ham nomlanadi. Bunda nomlanayotgan aldegid sirka aldegidinig hosilasi deb qaraladi.



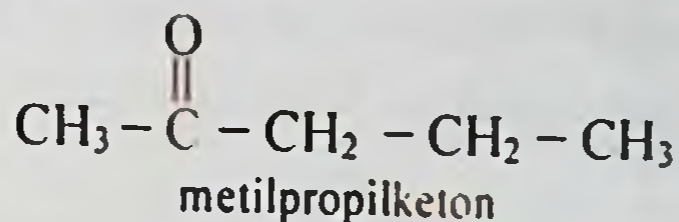
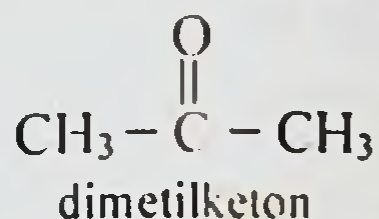
Quyidagi jadvalda ba'zi aldegidlarning nomenklaturasi keltirilgan.

9.4.1.-jadval

Aldegidlarning nomenklaturasi

Aldegid	Nomenklatura		
	Trivial	Xalqaro o'rinbosarli	Ratsional
	Chumoli aldegid Formaldegid	Metanal	-
	Sirka aldegid Atsetaldegid	Etanal	-
	Propion aldegid	Propanal	Metilsirka aldegid
	Butiraldegid Moy aldegid	Butanal	Etilsirka aldegid
	Izomoy aldegid	2-metilpropanal	Dimetilsirka aldegid
	Valerian aldegid	Pentanal	Propilsirka aldegid
	Izovalerian aldegid	3-metilbutanal	Izopropilsirka aldegid
	Akril aldegid (akrolein)	Propenal	-
	Kroton aldegid	2-butenal	-
	Metakril aldegid	2-metilpropenal	-
	Benzaldegid	Benzaldegid	-
	p-toluil aldegid	4-metil benzaldegid	-
	Dolchin aldegid	3-fenilpropenal	-

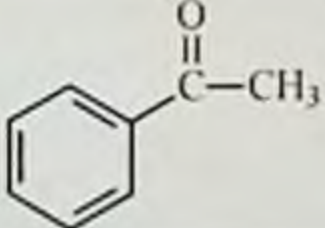
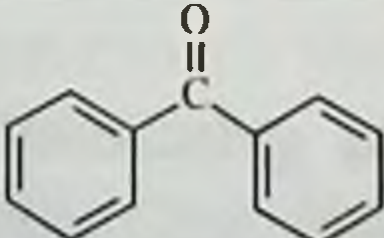
Ketonlar radikal-funksional nomenklatura va xalqaro o'rinbosarli nomenklaturalar bo'yicha nomlanadi. Radikal-funksional nomenklatura bo'yicha karbonil guruhga bog'langan radikallarning nomiga (alfavit bo'yicha) *keton* so'zi qo'shib aytiladi.



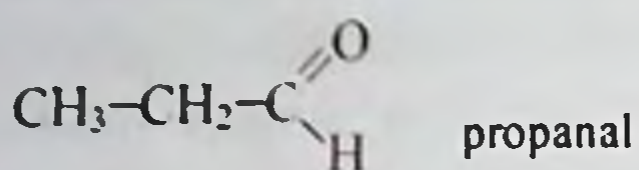
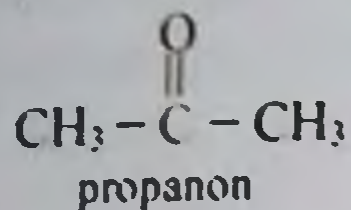
Xalqaro o'rinbosarli nomenklatura bo'yicha ketonlarni nomlashda avval uzun uglerod zanjiri aniqlanadi, so'ngra karbonil guruh yaqin tomondan raqamlanadi. Shundan so'ng, uglerod atomlariga mos bo'lgan uglevodorod nomiga *-on* qo'shimcha qo'shiladi. Ketoguruh holati raqam bilan ko'rsatiladi.

9.4.2.-jadval

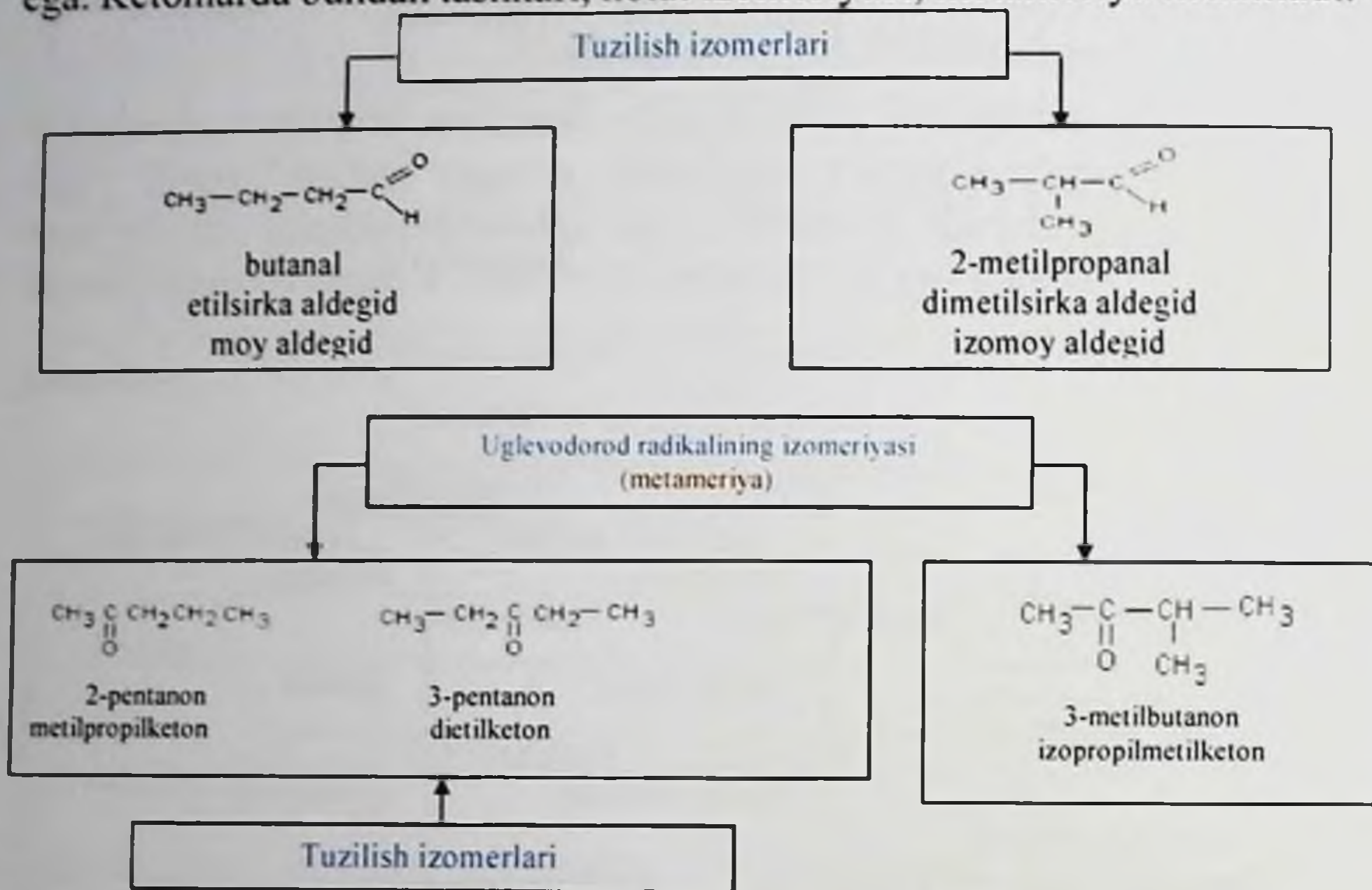
Ketonlarning nomenklaturasi

Keton	Nomenklatura	
	radikal-funksional	xalqaro o'rinbosarli
$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_3$	Dimetilketon	Propanon
$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Metiletiketn	Butanon
$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Metilpropilketon	2-Pentanon
$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	Izopropilmetilketon	3-Metil-2-butanon
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Dietiketn	3-Pentanon
	Metilfenilketon	Atsetofenon
	Difenilketon	Benzofenon

To'yingan karbonil birikmalar uchun tuzilishi izomeriyasi xos. Uglerod atomlarining soni teng bo'lgan aldegid va ketonlar o'zaro funksional guruh bo'yicha izomerlardir.



Aldegid va ketonlar uglerod zanjirining tuzilishi bo'yicha izomerga ega. Ketonlarda bundan tashkari, holat izomeriyasi, metameriya kuzatiladi.

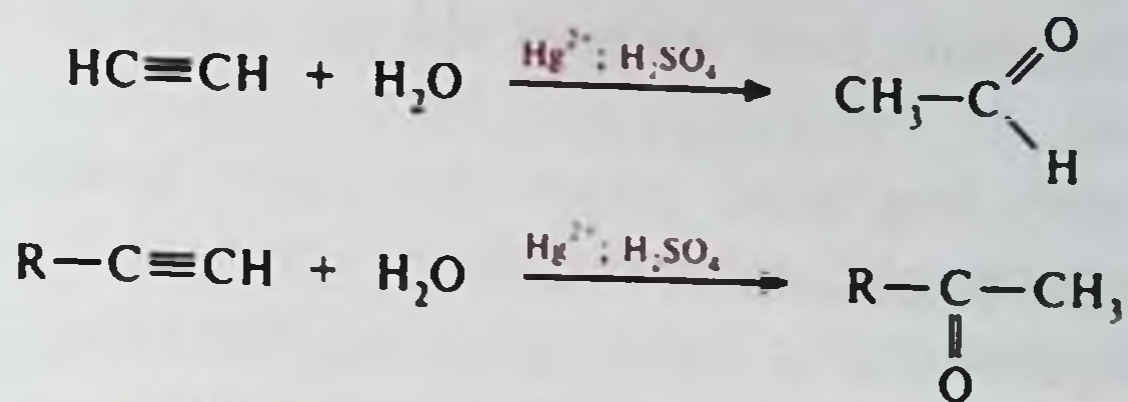


9.4.2. Olinish usullari

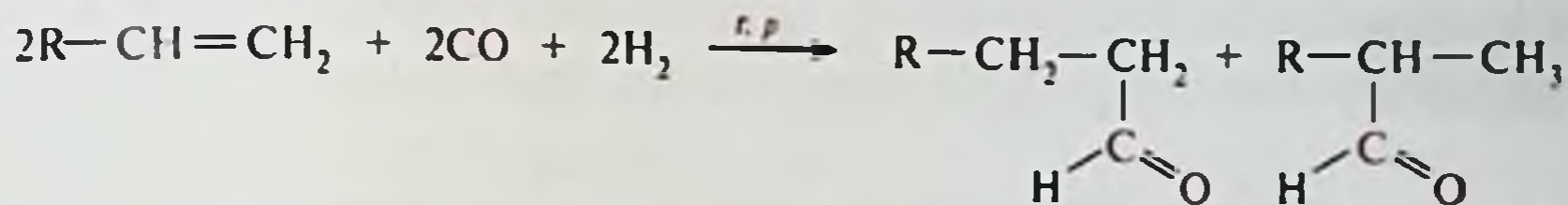
Oksobirikmalar – aldegid va ketonlarning olinish usullari juda ko'p bo'lib, bu usullardan eng muhimlari bu – uglevodorodlardan, spirtlardan va galogen hosilalardan olish usullaridir.

1) Uglevodorodlardan olish.

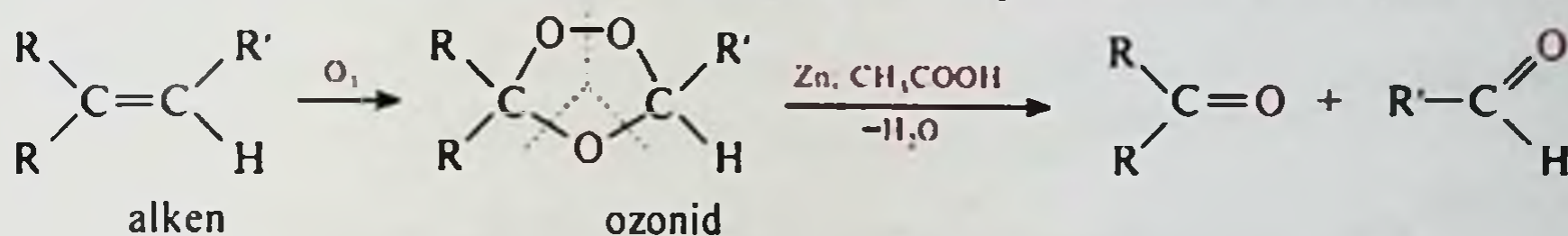
1.1. Alkinlarni gidratlab, oksobirikmalarni olish (Kucherov reaksiyasi). Alkinlarga sulfat kislota va simob (II) tuzlari ishtirokida suv ta'sir ettirilsa, aldegidlar va ketonlar hosil bo'ladi. Atsetilenning gidratlanishidan sirka aldegid, uning gomologlarining gidratlanishidan ketonlar hosil bo'ladi.



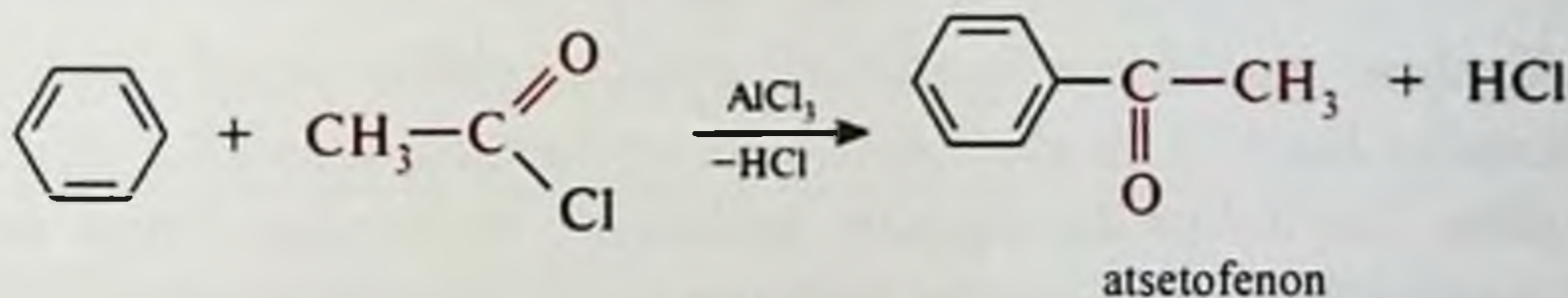
1.2. Hozirgi vaqtda aldegid va ketonlar sanoatda *alkenlarning gidroformillash (okso sintez) reaksiyasi* orqali olinmoqda. Reaksiya 100-200°C va 150-200 atm bosim ostida kobalt yoki nikel katalizatorlari ishtirokida olib boriladi.



1.3. Alkenlarning ozonlash reaksiyasi orqali oksobirikmalarni olish.

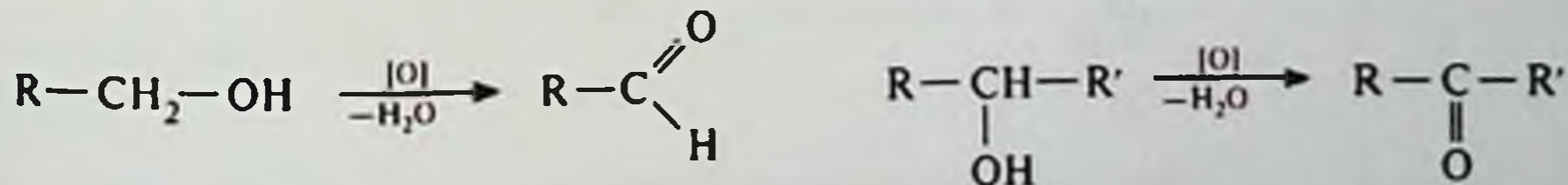


1.4. Aromatik uglevodorodlarning atsillash reaksiyasi orqali aromatik ketonlar olinadi.



2) *Spirtlardan olinishi.* Aldegid va ketonlar yana *spirtlarni oksidlash yoki degidrogenlash* reaksiyalari orqali olinadi.

Birlamchi spirtlar oksidlanganda aldegidlar, ikkilamchi spirtlar oksidlanganda ketonlar hosil bo'ladi.

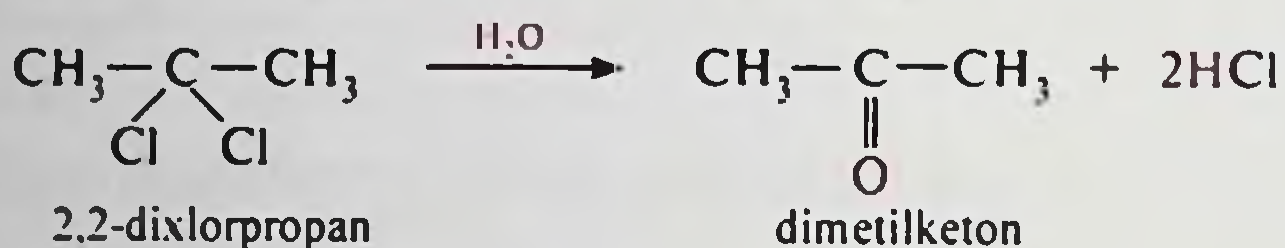
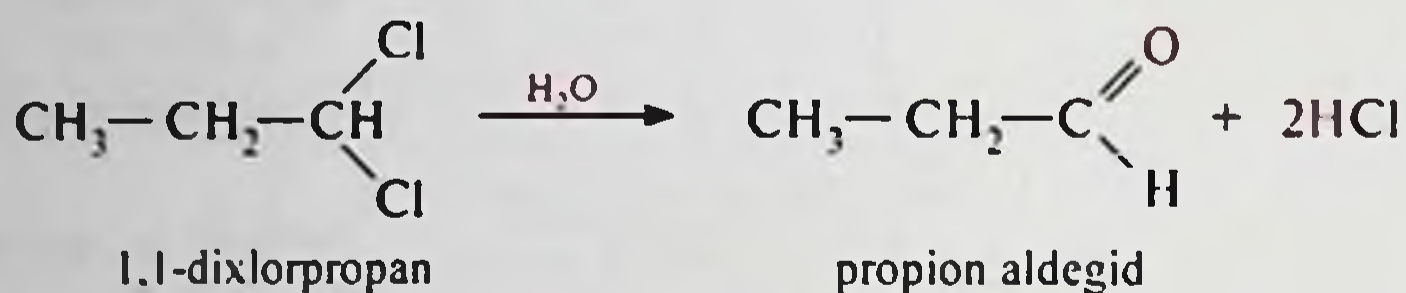


Spirtlarning oksidlanish reaksiyalari suyuq va gaz fazalarda olib boriladi. Gaz fazada oksidlash uchun spirt bug'larining havo bilan aralashmasi katalizatorlar ishtirokida 300-500°C haroratda olib boriladi. Suyuq fazada oksidlanish reaksiyalari xromli aralashma yoki kaliy permanaganat kabi oksidlovchilar bilan amalga oshiriladi. Birlamchi

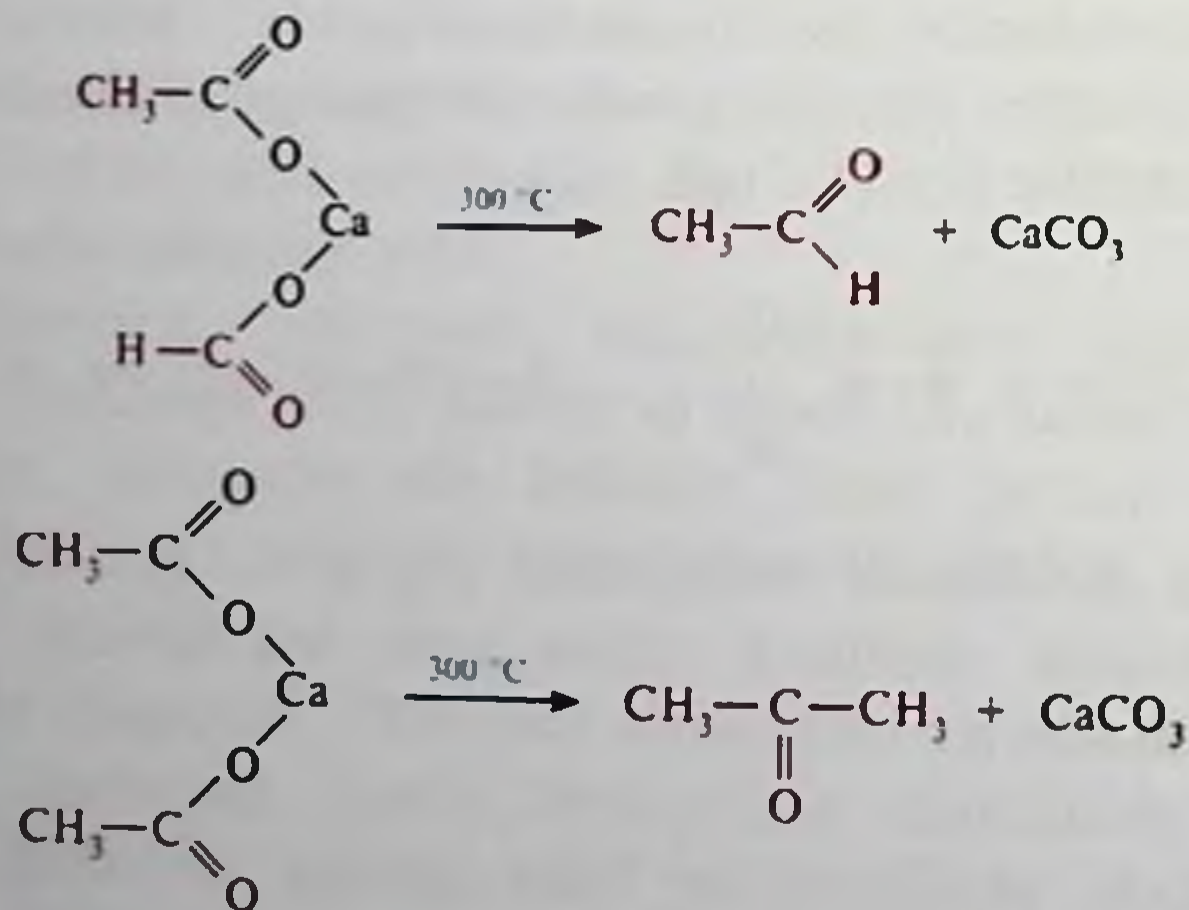
spirtlarni oksidlanishida hosil bo'lgan aldegid tezda oksidlanib, karbon kislotaga aylanadi.

Sanoatda spirt bug'larini yuqori haroratda katalizatorlar (CuZn) ustidan o'tkazilganda spirtlarning degidrogenlash reaksiyasi sodir bo'ladi. Bunda birlamchi spirtlarning degidrogenlanishidan aldegidlar, ikkilamchi spirtlardan ketonlar hosil bo'ladi. Aldegid nomi ushbu usul nomidan kelib chiqqan bo'lib, lotin tilida *alconol decnydrogenatus* – degidrogenlangan spirt demakdir.

3) **Geminal digalogen hosilalardan olinishi.** Birlamchi ugleroddagi geminal digalogen hosilalarning gidrolizidan aldegidlar, ikkilamchi digalogen hosilalarning gidrolizidan ketonlar hosil bo'ladi.



4) **Karbon kislotalar tuzlarini piroliz qilish usuli** bilan ham oksobirikmalar hosil qilinadi. Karbon kislotalarning kalsiyli yoki bariyli tuzlari quruq haydalganda tegishli karbonilli birikmalar hosil bo'ladi. Chumoli va boshqa kislotalarning tuzlarini aralashmasidan aldegid, qolgan hollarda, ya'ni boshqa kislotalarning tuzlaridan ketonlar olinadi.



9.4.3. Fizikaviy xossalari

Aldegidlarning eng birinchi vakili – formaldegid (chumoli aldegid) oddiy sharoitda oʻtkir hidli gaz, suvda yaxshi eriydi, uning suvdagi 40%li eritmasi *formalin* deb ataladi. Gomologik qatorning boshqa vakillari suyuqliklar yoki qattiq moddalar.

Aldegidlarning quyi vakillari suv bilan istalgan nisbatda aralashadi, qolganlari suvda erimaydi, ammo organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Aldegidlar vodorod bogʻlanish hosil qilish xususiyatiga ega emasligi tufayli ularning qaynash haroratlari tegishli spirt, karbon kislotalarning qaynash haroratidan ancha past.

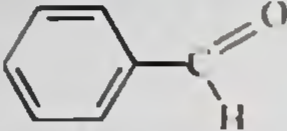
Ketonlarning birinchi vakili atseton oʻziga xos hidli suyuqlik boʻlib, suvda yaxshi eriydi.

Ketonlarning qaynash harorati izomer aldegidlarnikidan ancha yuqori. Koʻpgina aldegid va ketonlar oʻziga xos hidga ega.

9.4.3.-jadval

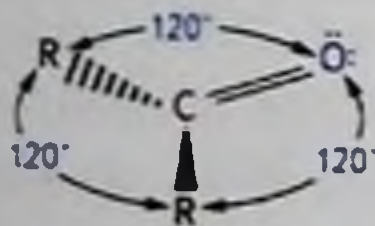
Aldegid va ketonlarning fizikaviy xarakteristikasi

Alohida namoyondalari		Fizikaviy xossalari, harorat °C	
Nomi	Tuzilish formulasi	suyuqlanish	qaynash
Aldegidlar			
Metanal (formaldegid)	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-92	-21
Etanal (atsetaldegid)	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-121	20
Propanal (propion aldegid)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-81	49
Butanal (moy aldegid)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-99	76
2-metilpropanal (izomoy aldegid)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-65,9	64
Pentanal (valerian aldegid)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-91,5	103
3-metilbutanal (izovalerian aldegid)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-51,0	92,5

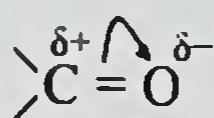
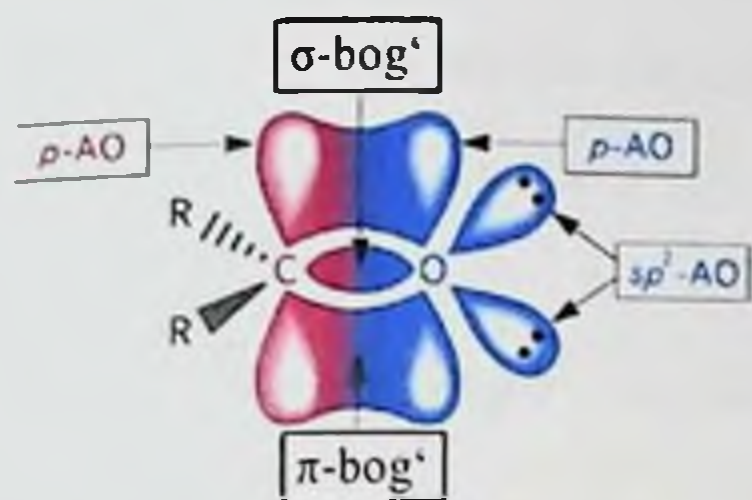
Geksanal	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{matrix}$		131
Propenal (akrolein)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{matrix}$	-88	55
Benzaldegid		-26	178
Ketonlar			
Propanon (dimetilketon)	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	-94	56
Butanon (metiletiketn)	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-86,4	80
Pentanon-2 (metilpropilketon)	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-77,8	101,7
Pentanon-3 (dietilketon)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-42,0	103

9.4.4. Kimyoviy xossalari

Aldegid va ketonlar reaksiya qobiliyati ancha kuchli bo'lgan organik birikmalar hisoblanadi. Ularning kimyoviy xossalari tarkibidagi karbonil guruhning xususiyatlari bilan belgilanadi.

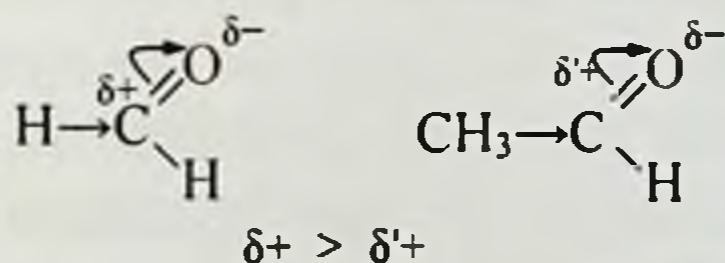


Karbonil guruhning elektron tuzilishi. Karbonil guruhning uglerod atomi sp^2 gibridlanishda, ya'ni u o'zining uchta gibrid orbitallari bilan atrofdagi atomlar bilan uchta σ -bog' hosil qiladi. Bu gibrid orbitallar 120° ostida fazoda joylashadi. Gibridga uchramagan sof p -atom orbital kislorod atomining p -orbitali bilan qoplanib π -bog'ni hosil qiladi. π -Bog'ni hosil qilgan atom orbitallar σ -bog' tekisligiga perpendikulyar joylashadi. Demak, karbonil guruhni hosil qilgan uglerod va kislorod atomlari orasidagi qo'sh bog'ning biri – oddiy σ -, ikkinchisi π -bog'dir. Lekin bu qush bog' alkenlardagi $-\text{C}=\text{C}-$ uglerod atomlari orasidagi qo'sh bog'dan farq qiladi. Karbonil guruhda elektromanfiy kislorod atomi bo'lgani uchun qo'sh bog'ni hosil qilgan elektronlar buluti kislorod atomi tomon siljigan. Natijada kislorod atomida manfiy (-) zaryad, uglerod atomida qisman musbat (+) zaryad vujudga kelgan, $-\text{C}-\text{O}$ bog'i qutblangan bo'ladi.

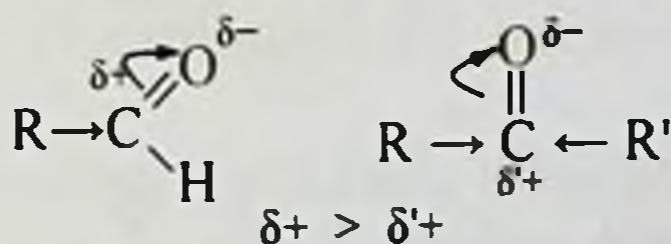


Karbonil guruhning uglerod atomi qisman musbat zaryadga ega bo'lganligi uchun (elektrofil markaz) unga nukleofil reagentlar hujum qiladi.

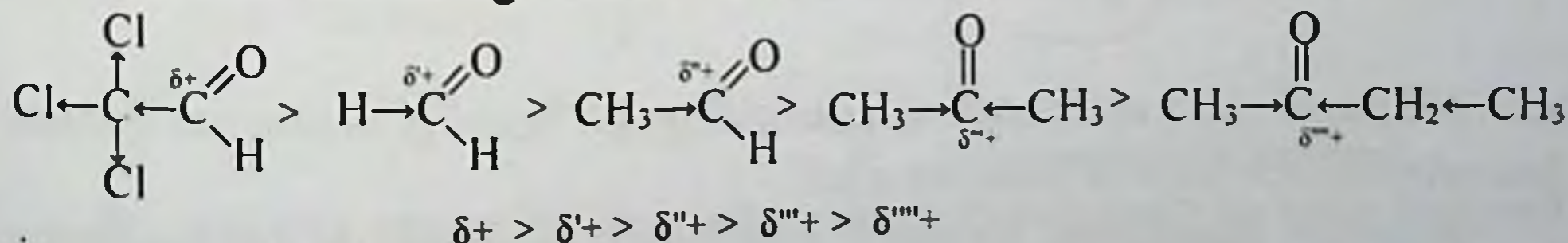
Karbonil birikmalarning reaksiya qobiliyati karbonil guruh uglerod atomidagi qisman musbat zaryadning qiymati bilan aniqlanadi. Ushbu qisman musbat zaryadning qiymatiga karbonil guruh birikkan uglevodorod radikallari va ulardagi o'rinbosarlar ta'sir etadi. Zaryadning qiymati qanchalik katta bo'lsa, demak, qutblanish yuqori bo'lsa, karbonil birikmaning reaksiya qobiliyati kuchli bo'ladi. Alifatik aldegidlarning ichida reaksiya qobiliyati kuchlisi bu chumoli aldegiddir, chunki u radikalga ega emas. Qolgan aldegidlarda radikalning musbat induktiv effekti tufayli karbonil guruhda qutblanish kamayadi.



Radikalda elektronodonor o'rinbosarlar karbonil guruhdagi elektrofillikni (musbat zaryadni) kamaytiradi, chunki o'zidan elektron bulutni siljitib, karbonil guruhdagi uglerod-kislorod bog'ini qutbliligini pasaytiradi. Elektron akseptorlar esa, aqsincha, oshiradi. Shuning uchun aldegidlarning ketonlarga nisbatan reaksiya qobiliyati kuchliroq.

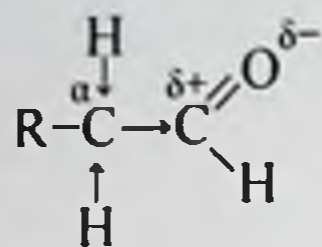


Oksobirikmalarning reaksiya qobiliyatini kamayib borish tartibi:



Karbonil guruhdagi bog'larning qutblanganligi molekuladagi qo'shni uglerod-uglerod va uglerod-vodorod bog'lariga ham ta'sir etadi. α -Uglerod

atomida vodorod atomlari ham ancha qo'zgaluvchan bo'lib qolgan (CH-kislotalik).



Aldegidlar va ketonlarning barcha reaksiyalarini quyidagicha turkumlash mumkin.

- 1) Nukleofil biriktirish reaksiyalari.
- 2) Birikish-ajralish reaksiyalari.
- 3) α -uglerod atomi hisobiga boradigan reaksiyalar.
- 4) Kondensatlanish reaksiyalari.
- 5) Polimerlanish reaksiyalari.
- 6) Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari.

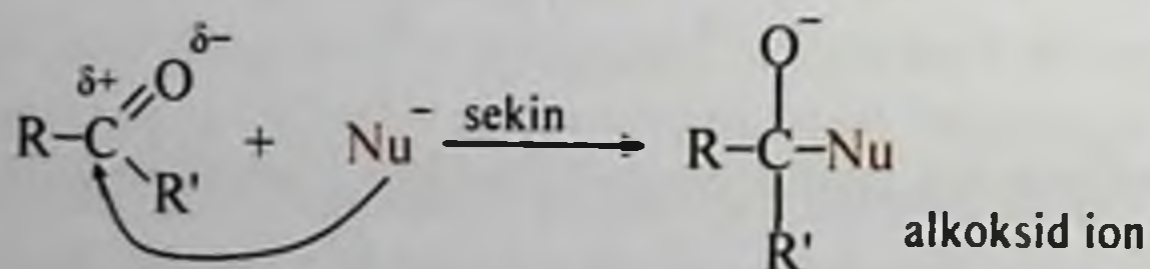
9.4.4.1. Nukleofil biriktirish reaksiyalari (A_N)

Aldegid va ketonlarda karbonil guruhdagi π -bog'ining uzilishi hisobiga biriktirish reaksiyalari boradi. Bu reaksiyalar *nukleofil biriktirish* (A_N) *reaksiyalari* deb ataladi.

Aldegid va ketonlarning nukleofil biriktirish reaksiyalariga ularning sianid kislota, natriy gidrosulfit, suv, spirtlar, magniy organik birikmalar bilan o'zaro ta'sir reaksiyalari kiradi.

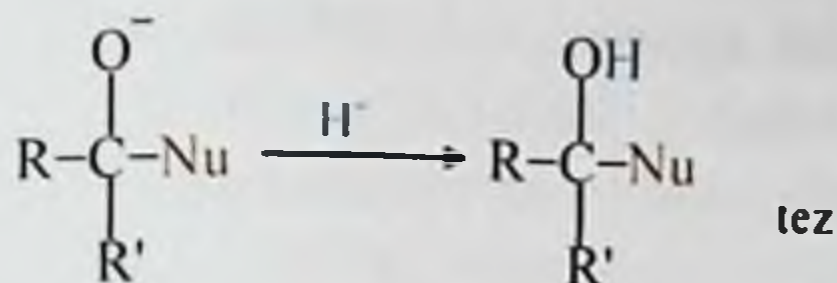
Nukleofil biriktirish reaksiyasi (A_N) mexanizmi.

Karbonil guruhning uglerod atomi qisman musbat zaryadga ega bo'lganligi uchun bu atomga manfiy zaryadli zarrachalar yoki elektron juftga ega bo'lgan nukleofil reagentlar hujum qiladi. Reaksiya ikki bosqichda boradi. Birinchi bosqichda π -bog' uzilib, nukleofil karbonil guruh uglerod atomiga birikadi. Bu bosqichda oksobirikma alkoksid ionga aylanadi.

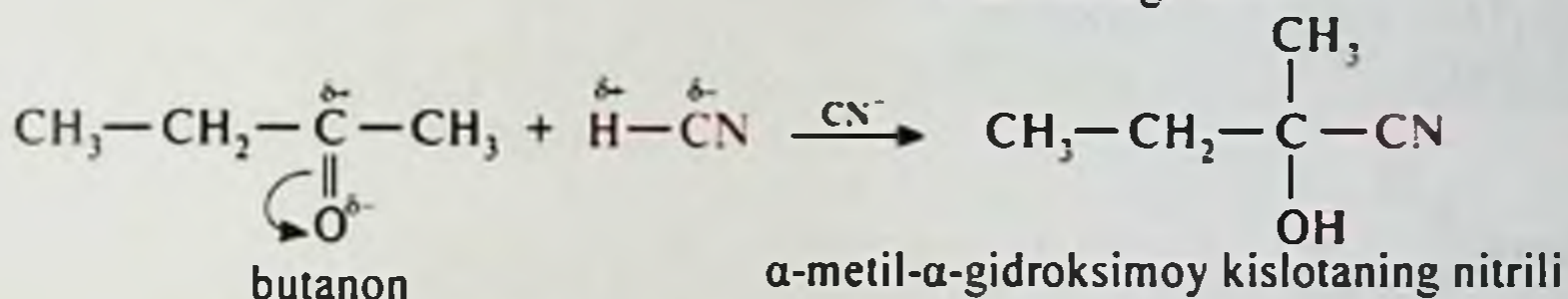
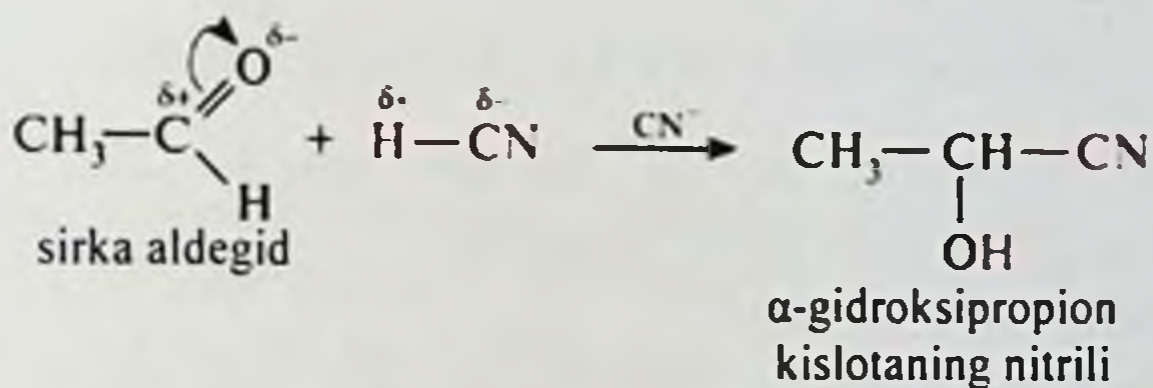
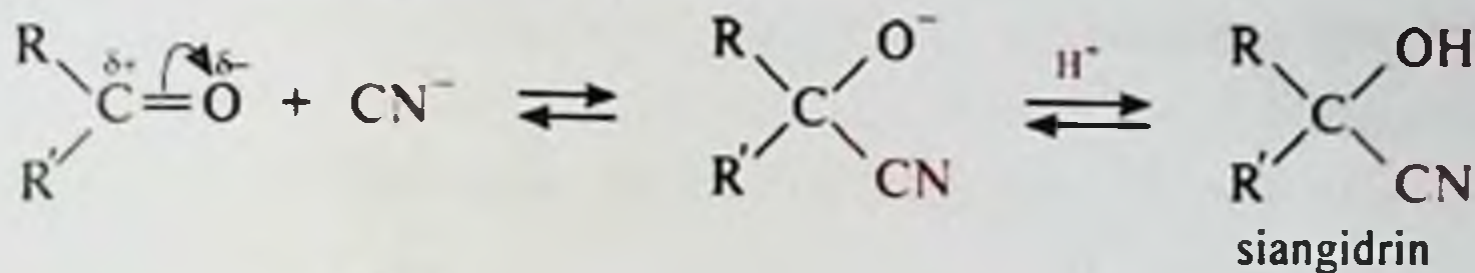


Alkoksid ion kuchli asos xossasiga ega bo'lganligi uchun har qanday kuchsiz kislota bilan ta'sirlasha oladi.

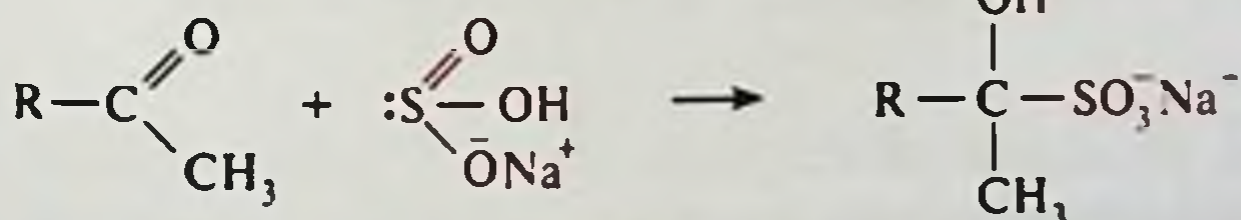
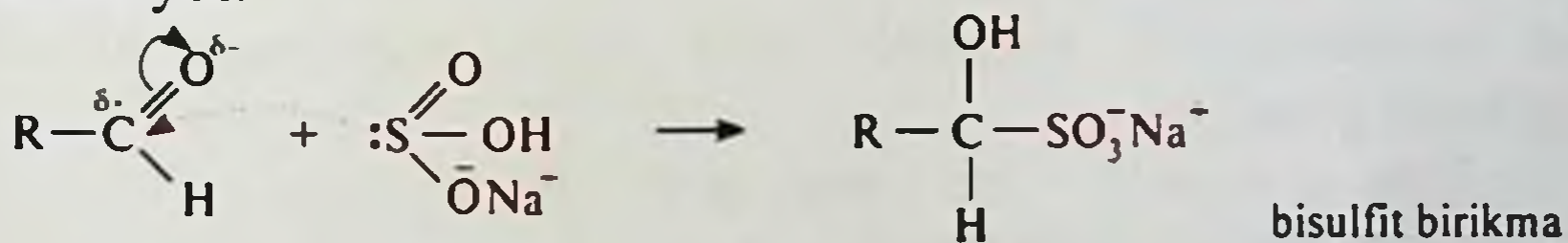
Ikkinchi bosqichda alkoksid muhitdagi protonni va nukleofilning kationli qismini biriktiradi, bunda oksoguruhdagi uglerod atomi sp^2 dan sp^3 -gibridlanish holatiga o'tadi.



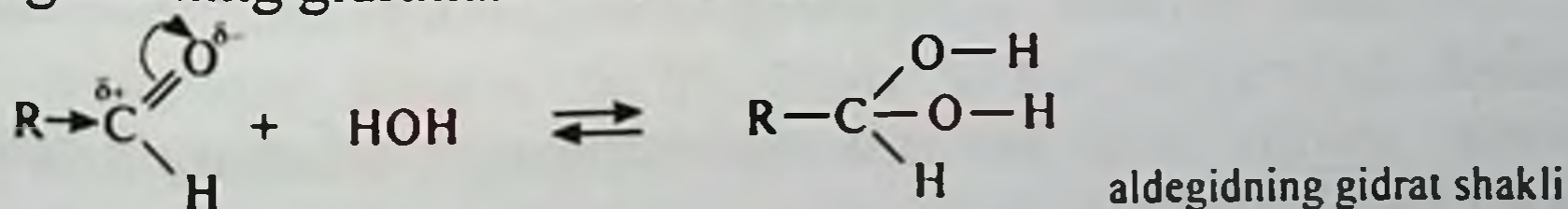
Oksobirikmalarga sianid kislotaning birikishi. Bu reaksiya katalizator (KCN) ishtirokida boradi.



Natriy gidrosulfitning birikishi. Aldegidlar va metilketonlar natriy bisulfit bilan ta'sirlashib, bisulfitli birikmalar (α-gidroksisulfonatlar) hosil qiladi. Murakkab tuzilishga ega bo'lgan ketonlar bu reaksiyaga kirishmaydi.



Oksobirikmaga suvning birikishi. Aldegidlarga kislotali muhitda suv ta'sir ettirilsa, karbonil guruhga suvning birikishi natijasida tegishli aldegidlarning gidratlari hosil bo'ladi.

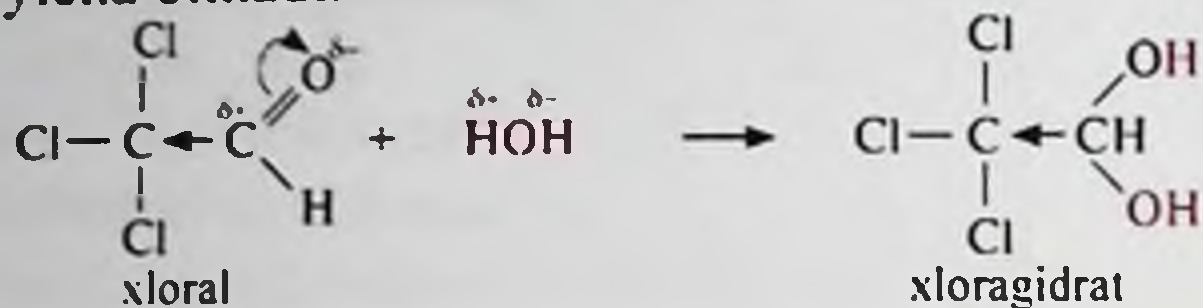


Bu reaksiya qaytar bo'lib, reaksiyaning muvozanati olingan karbonil birikmaning tuzilishiga bog'lik. Reaksiya mahsuloti geminal diol beqaror bo'lib, yana suv ajratib aldegidga aylanadi. Aldegid gidratlari faqat suvli

eritmadagina mavjud bo'lib, ularni ajratib olish imkoni yo'q. Ularning mavjudligi fizikaviy usullar bilan isbot qilinadi.

Ba'zi hollarda karbonil guruh kuchli elektronakseptor o'rinbosarlar bilan bog'langan bo'lsa, uning gidrati barqaror bo'ladi. Uning gidratini erkin holda ajratib olish mumkin.

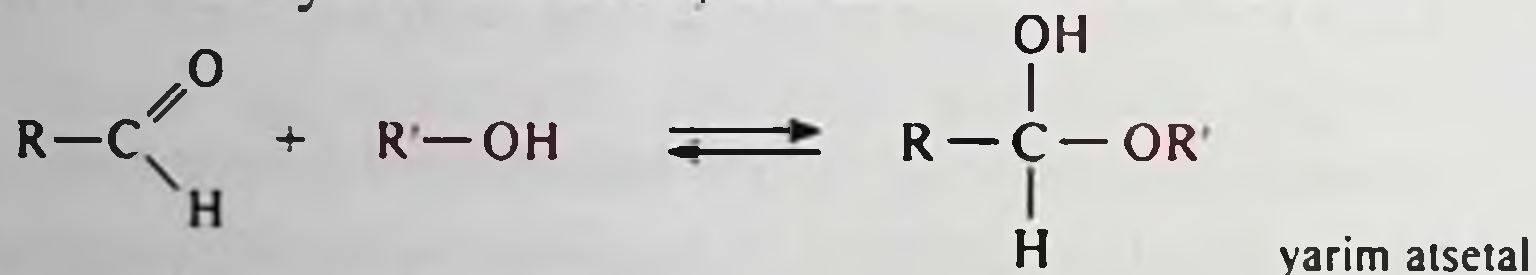
Tibbiyotda ko'llaniladigan tinchlantiruvchi xloralgidrat quyidagi reaksiya bo'yicha olinadi.



Xloralgidrat barqaror modda bo'lib, unga sulfat kislota ta'sir ettirilgandagina suvni ajratib olish mumkin.

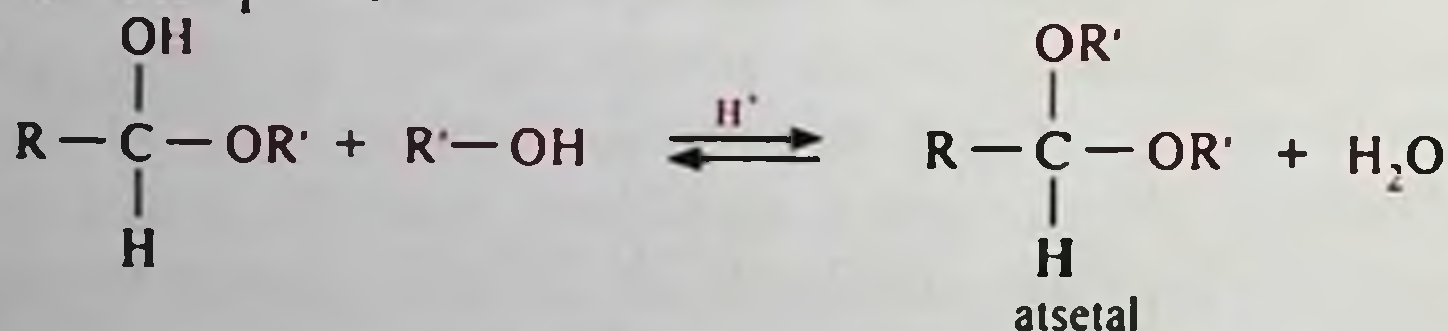
Ketonlar suvni biriktirmaydi.

Spirtlarning birikishi. Aldegidlarning spirtlar bilan o'zaro ta'sirlashuvidan yarim atsetallar, atsetallar hosil bo'ladi.



Yarim atsetallar uncha barqaror bo'lmagan moddalardir. Yarim atsetallar deb, bitta uglerod atomida ham gidroksil ham alkoksil guruh saqlagan moddalarga aytiladi.

Yarim atsetallar bir molekula spirt bilan reaksiyaga kirishib, atsetallarni hosil qiladi.



Atsetallar, yarimatsetallar ishkoriy muhitda gidrolizga uchramaydi, lekin suyultirilgan kislotalar ishtirokida gidrolizlanib, boshlang'ich spirt va aldegidlarni hosil qiladi. Aldegidlarning atsetal hosil qilish reaksiyasidan organik kimyoda ba'zida aldegid guruhni himoyalash maqsadida foydalaniladi.

Ketonlar spirtlar bilan bevosita ta'sirlashmaydi. Ularning ketallari bilvosita yo'l bilan olinadi.

Oksobirikmalarning magniy organik birikmalar bilan o'zaro ta'sirlashuvi. Aldegid va ketonlar alkil va arilmagniy galogenidlar

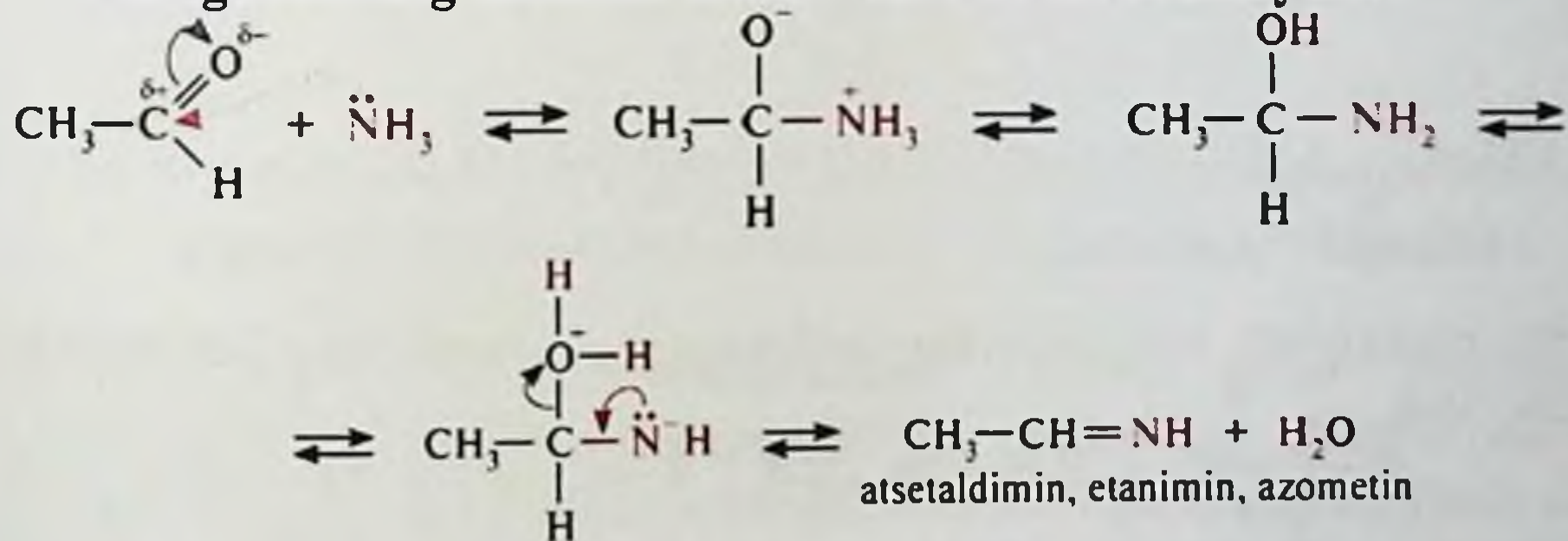
(Grinyar reaktivi) bilan reaksiyaga kirishadi va bunda karbonil guruh bo'yicha birikish mahsulotlari hosil bo'ladi. Olingan mahsulotlarning suyultirgan kislotalar ishtirokida gidrolizlanishidan spirtlar olinadi. Formaldegiddan birlamchi spirt, qolgan aldegidlardan ikkilamchi, ketonlardan uchlamchi spirtlar olinadi (9.1.3. bo'limga qarang).

Fuksinsulfit kislotaning aldegidlarga birikishi. Fuksinsulfit kislota eritmasidan aldegid eritmasiga qo'shilsa, aralashma qizg'ish rangga bo'yaladi. Bu reaksiya aldegidlarning sifat reaksiyasi deb ataladi. Ketonlar fuksinsulfit kislota bilan reaksiyaga kirishmaydi.

9.4.4.2. Birikish-ajralish reaksiyalari

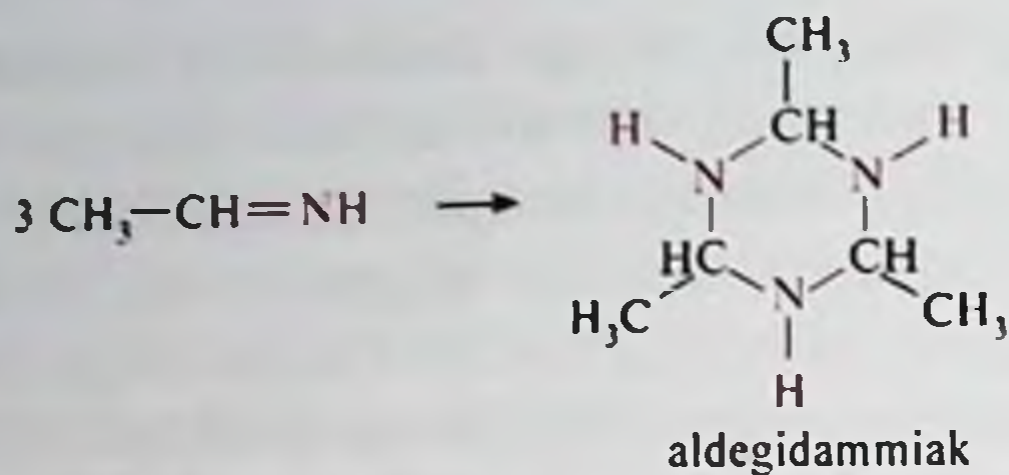
Aldegid va ketonlar ammiak, ammiak hosilalari bilan reaksiyaga kirishadi. Bu reaksiyalar birikish-ajralish reaksiyalari deb karaladi, chunki bu reaksiyalarda karbonil guruhning uglerod atomiga azot atomi o'zining umumlashmagan erkin elektron jufti bilan birikadi, so'ngra hosil bo'lgan birikish mahsulotidan suv ajralib chikadi.

Aldegidlarning ammiak bilan o'zaro ta'sir reaksiyasi.



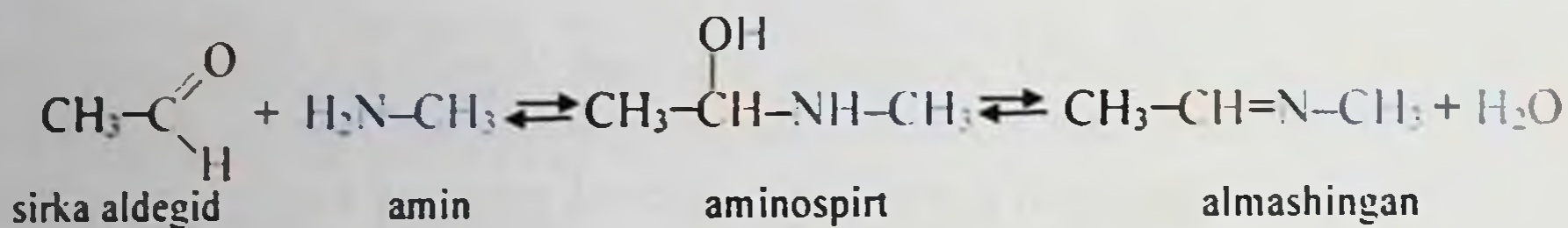
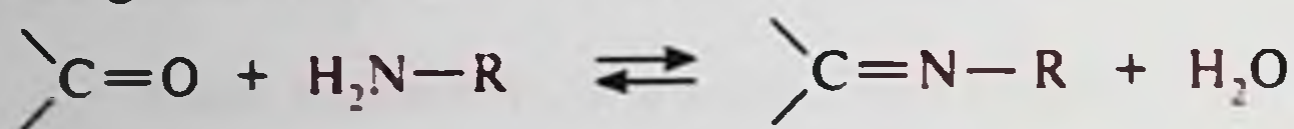
Reaksiyaning birinchi bosqichida *nukleofil birikish* reaksiyasi (A_N) boradi, natijada bitta uglerod atomida ikkita elektronoakseptor bo'lgan aminospirt hosil bo'ladi. Uglerod atomida ikkita elektronoakseptor tutgan moddalar beqaror bo'lib, aminospirtidan suv ajralib, imin hosil bo'ladi. Bu reaksiyaning bosqichi – *ajralish* reaksiyasi (E) deb qaraladi.

Aldiminlar beqaror bo'lib, tezda siklotrimerlanishga uchraydi va bunda aldegidammiaklarni hosil qiladi.

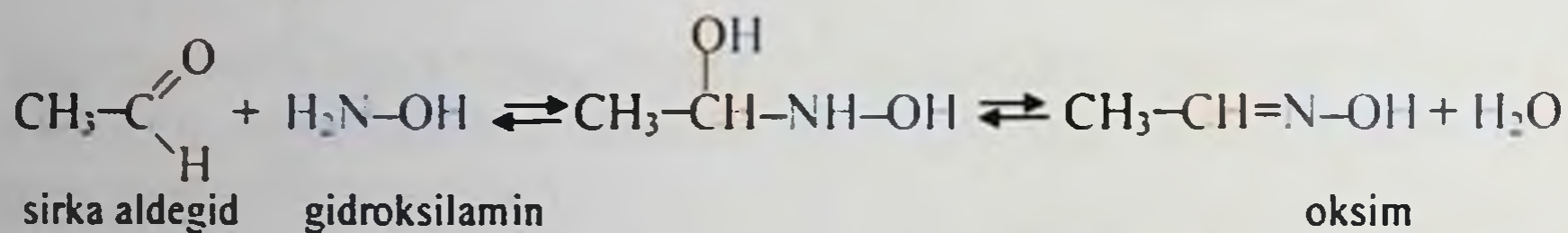
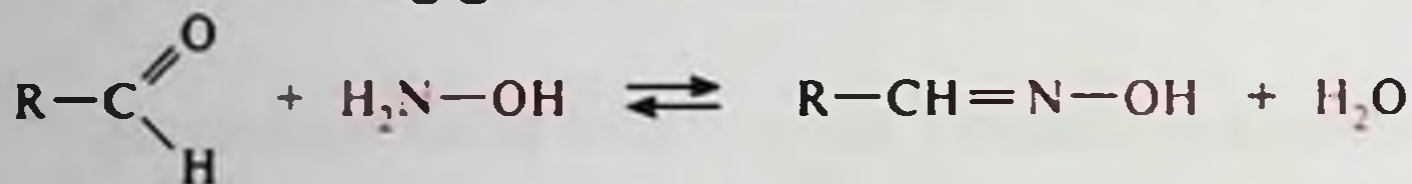


Aldegidlar boshqa azot saqlagan asoslar bilan ham birikish-ajralish reaksiyalariga kirishadi.

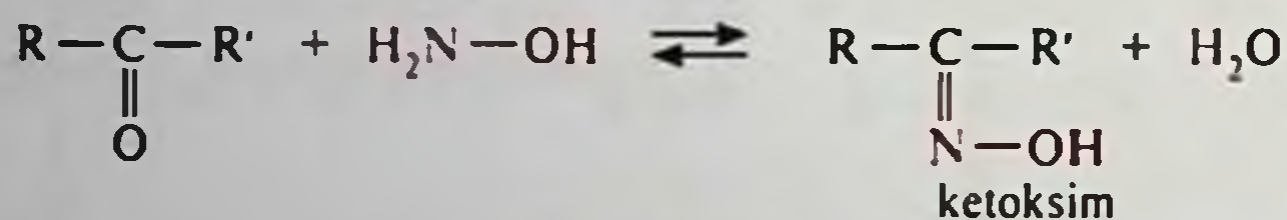
Aldegidlarga birlamchi aminlarning ta'siri.



Oksobirikmalarning gidroksilamin bilan o'zaro ta'sir reaksiyasi.



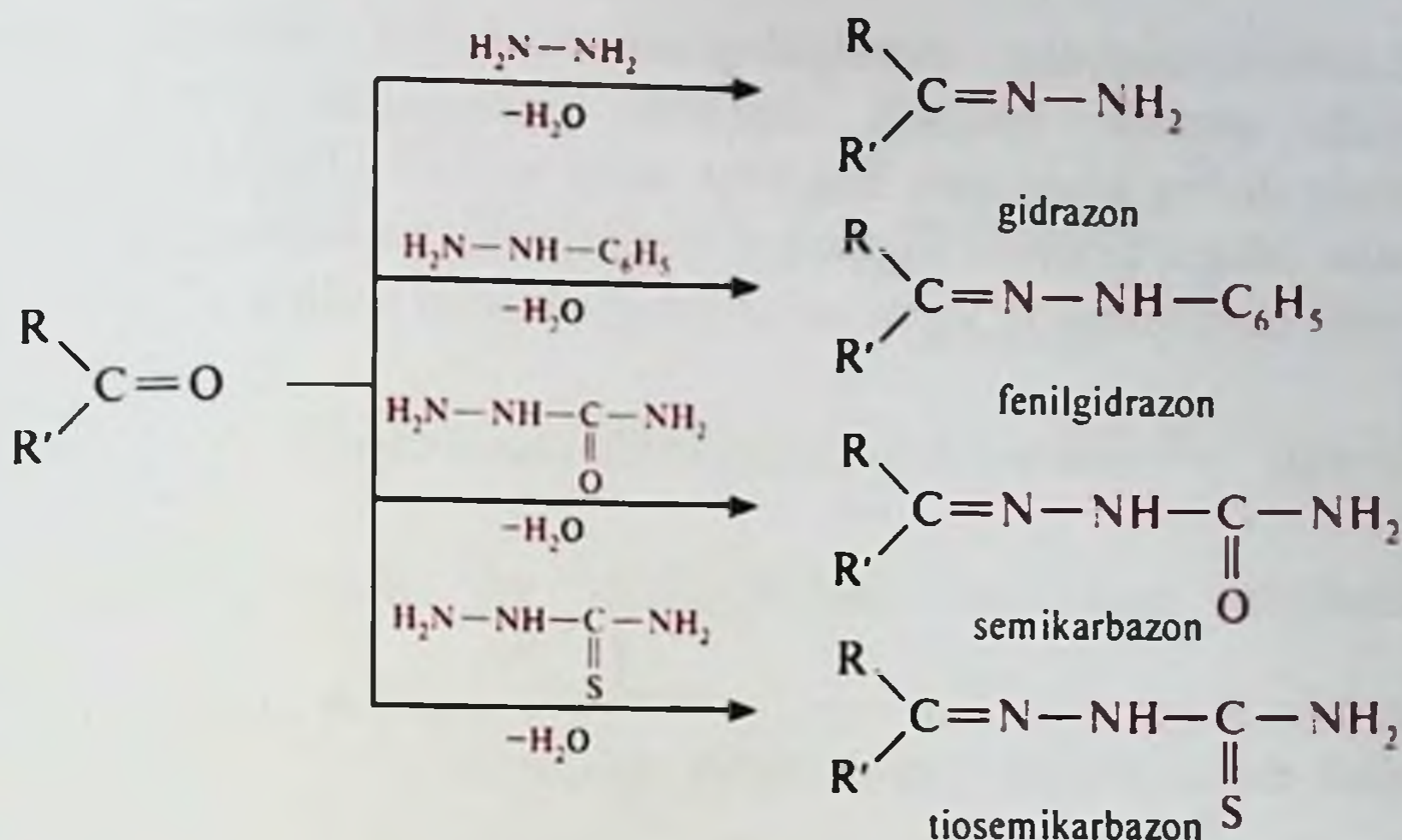
Bu reaksiyada aldegidlardan aldoksimlar, ketonlardan ketoksimlar hosil bo'ladi.



Bu moddalar aniq suyuqlanish haroratiga ega bo'lgan kristall moddalardir. Ular kislotali muhitda oson gidrolizlanadi va boshlang'ich moddalarni hosil qiladi. Ularning bu xossasidan aldegid, ketonlarni ajratib olish va identifikatsiya qilish uchun foydalaniladi.

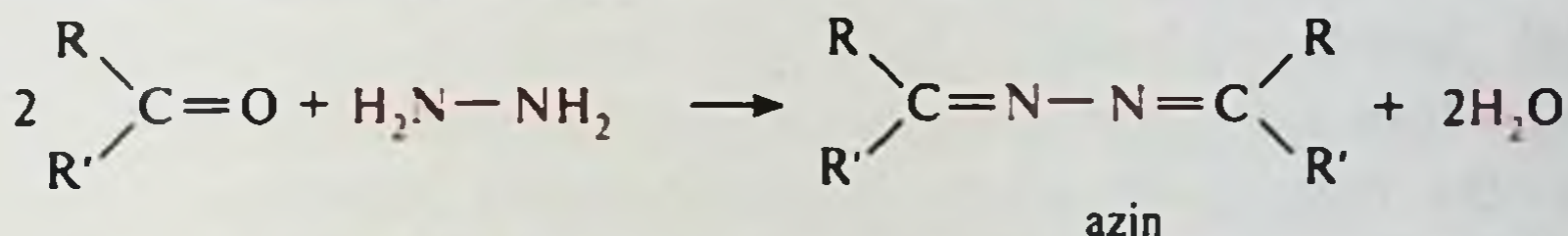
Aldegidlarga gidrazin va uning hosilalarning ta'siri. Aldegidlarga gidrazin va uning hosilalari (fenilgidrazin, semikarbazidlar) ta'sir ettirilganda gidrazon, fenilgidrazon va semikarbazonlar hosil bo'ladi.

Aldegidlarning birikish-ajralish reaksiyalari ketonlar uchun ham xarakterlidir. Ular ham ketoksimlar, gidrazon, fenilgidrazonlarni hosil qiladi.

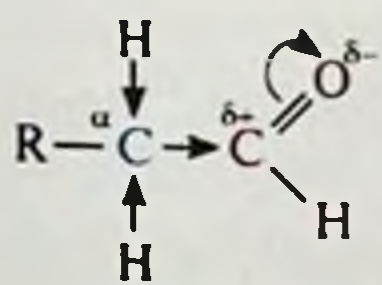


Hosil bo'lgan bu moddalar kristall moddalar bo'lib, ketonlarni aniqlashda, ajratish va tozalashda keng qo'llaniladi.

Karbonil birikmalarning gidrazin bilan o'zaro ta'sir reaksiyasida gidrazonlar bilan azinlar ham hosil bo'ladi.

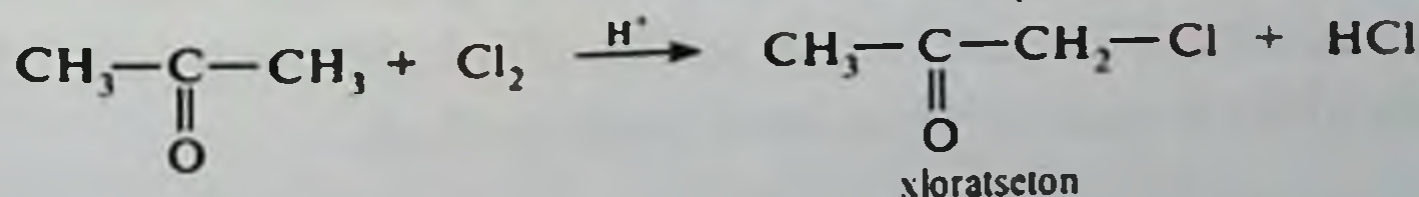
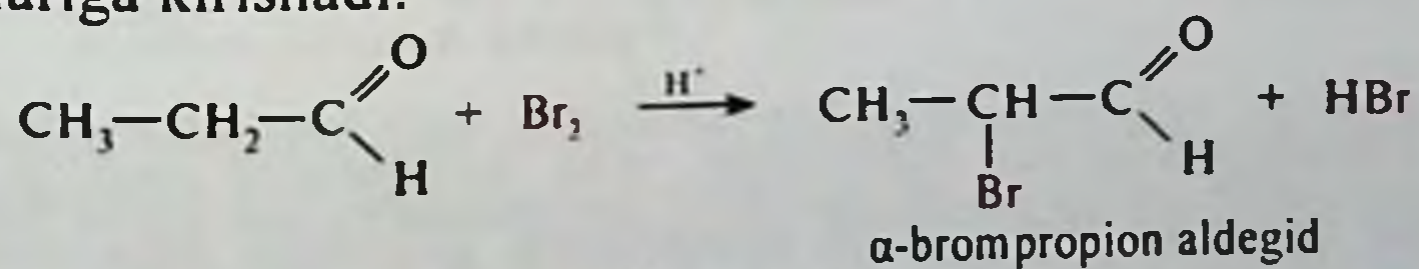


9.4.4.3. Oksobirikma radikalidagi α -uglerod atomidagi vodorod atomlarining harakatchanligiga asoslangan reaksiyalar

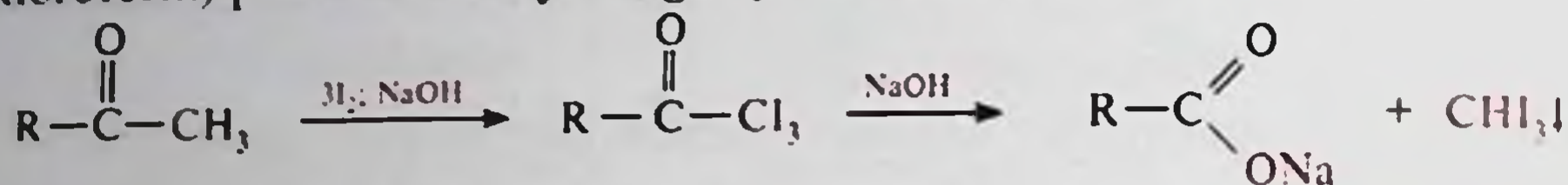


Oksobirikmalardagi karbonil guruh elektronoakseptor o'rinbosar bo'lib, radikalidagi elektron zichlikni o'z tomoniga tortadi. Karbonil guruhga eng yaqin turgan α -uglerod atomi o'z navbatida o'zi bilan bog'langan vodorod atomlaridan elektron bulutni tortadi. Elektron zichligi kamaygan α -ugleroddagi vodorod atomlari ko'zgaluvchan bo'lib koladi (CH-kislotalik).

Harakatchan vodorod atomlari galogenlar bilan oson almashinish reaksiyalariga kirishadi.



Oksobirikmalarning monogalogenli hosilalari mineral kislotalar ishtirokida olinadi. Ishqoriy sharoitda galogenlash reaksiyasi olib borilganda di- va trigalogen hosilalar hosil bo'ladi. Trigalogen karbonil birikmalar ishqor ta'sirida trigalogen hosilagacha (yodoform, bromoform, xloroform) parchalanadi, ya'ni *galoform reaksiyasi* sodir bo'ladi.



Galoform reaksiyasi metilketonlar va atsetaldegidlar uchun xarakterlidir. Bu reaksiyadan va $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{OH}$ guruh saqlagan spirtlarni aniqlashda foydalaniladi (yodoform tekshiruv).

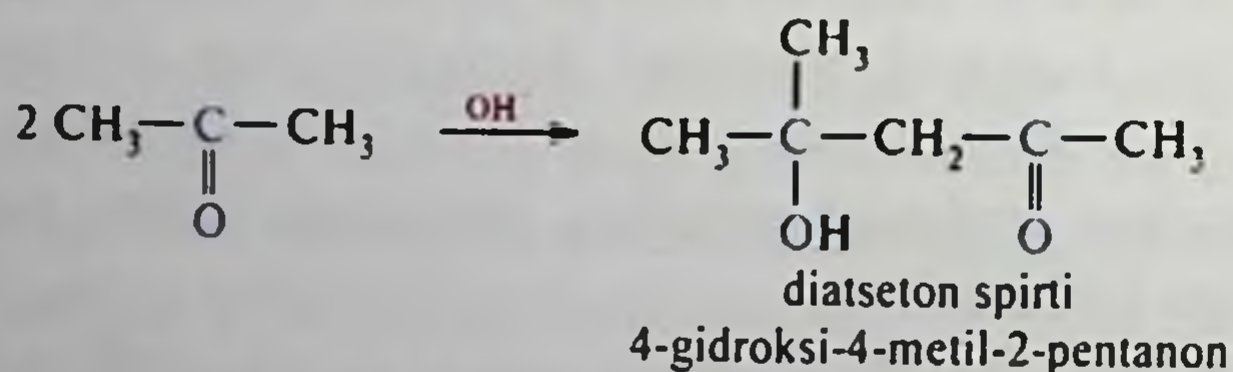
9.4.4.4. Oksobirikmalarning kondensatlanish reaksiyalari

Aldegidlar, ketonlar o'zaro uch xil kondensatlanish reaksiyalariga kairishadilar: 1) *aldol*, 2) *kroton*, 3) *murakkab efircha* kondensatlanish.

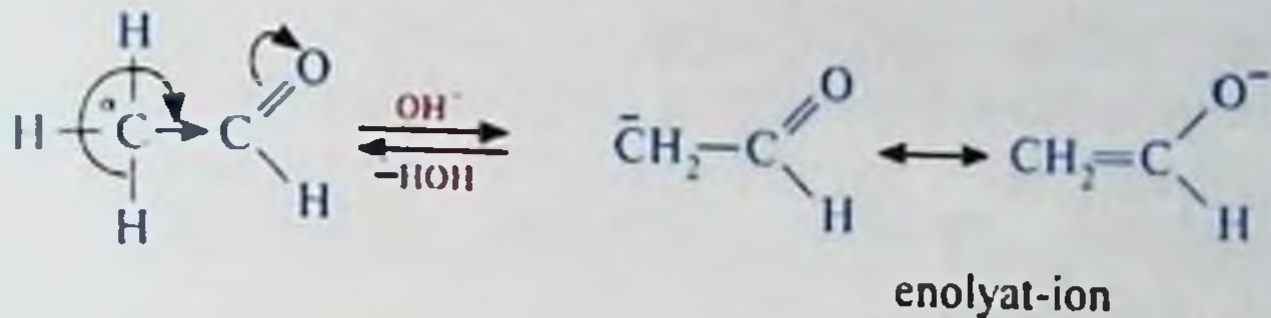
Aldol kondensatlanish. Tarkibida α -uglerod atomida vodorod atomlari bo'lgan aldegid va ketonlar aldol kondensatlanish reaksiyalariga kirishadi. Bu reaksiyada ikkita oksobirikmaning bittasining α -uglerod atomidagi vodorod atomi ikkinchi oksobirikma karbonil guruhi bilan ta'sirlashadi. Natijada tarkibida ham spirt gidroksili (-OH) ham aldegid guruh saqlagan birikma – aldol (aldegidoalkogol) hosil bo'ladi. Bu tipdagi reaksiyalar *aldol kondensatlanish reaksiyalari* deb ataladi.

SN-kislotalik tufayli oksobirikmalar aldol va kroton kondensatlanish reaksiyalariga kirishadi. Bu reaksiyalar ishqorlarning katalitik ta'sirida boradi.

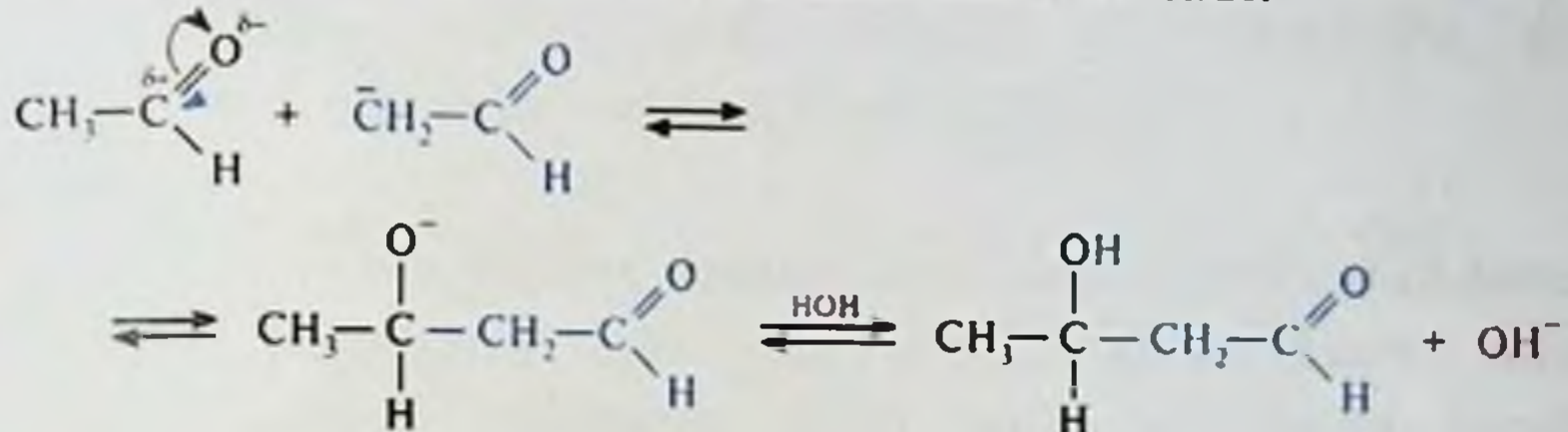
Masalan, sirka aldegid sovuqda suyultirilgan ishqor eritmasi ta'sirida aldolga aylanadi.



Aldol kondensatlanish reaksiyasi ikki bosqichda amalga oshadi. Reaksiyaning birinchi bosqichida ishqorning gidroksil ioni α -holatdagi harakatchan vodorodni proton holida tortib, olib karbanion (enolyat ion)ga utadi – bunda kislota-asos ta'sirlashuvi sodir bo'ladi.

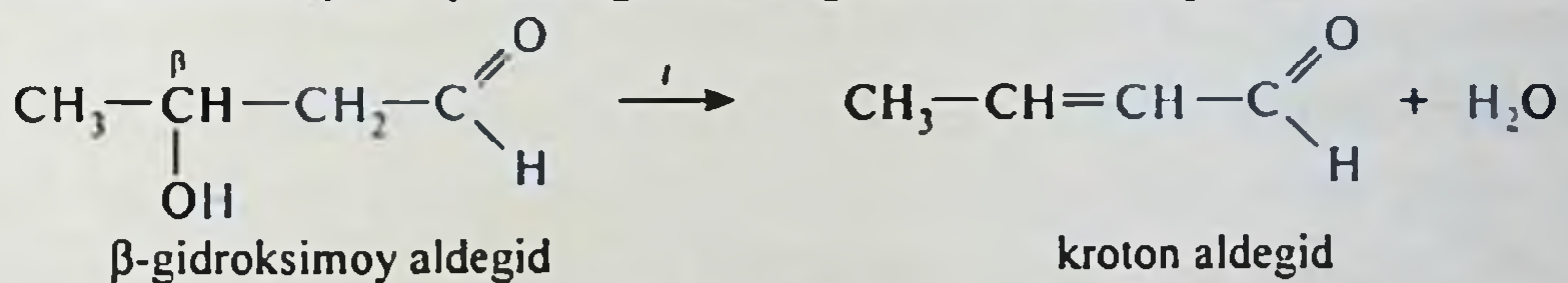


Ikkinchi bosqichda nukleofil birikish sodir bo'ladi.



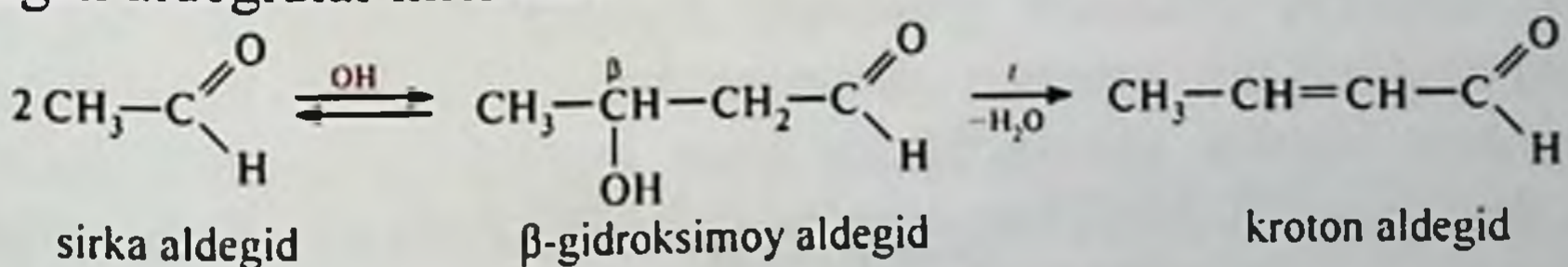
Reaksiyaning ikkinchi bosqichida enolyat anion kuchli nukleofil bo'lgani uchun oksobirikmaning ikkinchi molekulasidagi karbonil guruh uglerodiga hujum qiladi va birikib, alkoksid ionini hosil qiladi. Alkoksid ion suv molekulasidan protonni tortib, aldegidga aylanadi.

Aldol kondensatlanish reaksiyasidan olingan moddalar β -gidroksialdegidlar kizdirilganda suvni yo'kotib (ichki molekulyar degidratlanish), α, β -to'yinmagan aldegidlarni hosil qiladi.

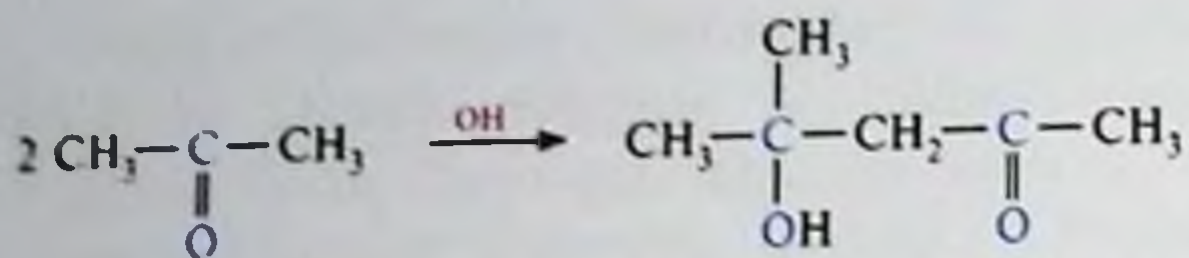


To'yingan aldegidlarning aldol kondensatlanish reaksiyasi orqali to'yinmagan aldegidlar hosil bo'ladigan reaksiyalari *kroton kondensatlanish reaksiyasi* deb ataladi.

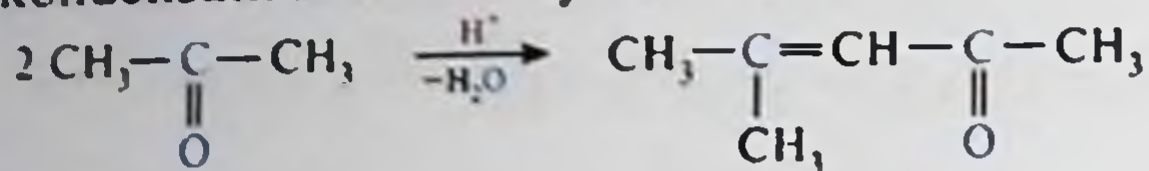
Kroton kondensatlanish reaksiyalariga α -holatida metilen guruh saklagan aldegidlar kirishadi.



Ketonlarning reaksiya qobiliyati aldegidlarnikidan kuchsiz bo'lganligi uchun ular aldol kondensatlanish reaksiyalariga qattiq sharoitda kirishadi.



Kuchli kislotali muhitda ketonlar kroton kondensatlanish reaksiyasini beradi.

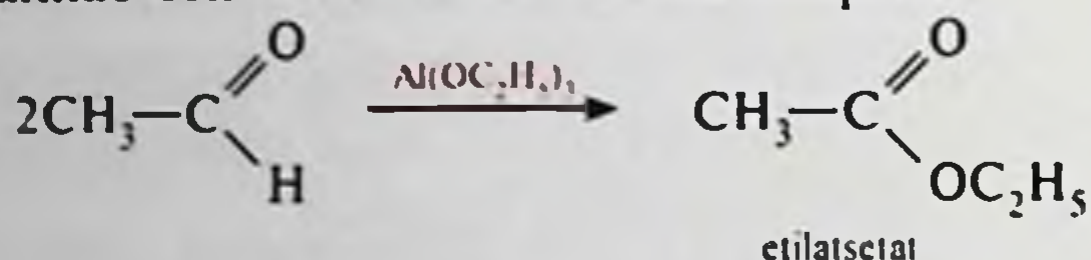


4-metil-3-penten-2-on
metiziloksid

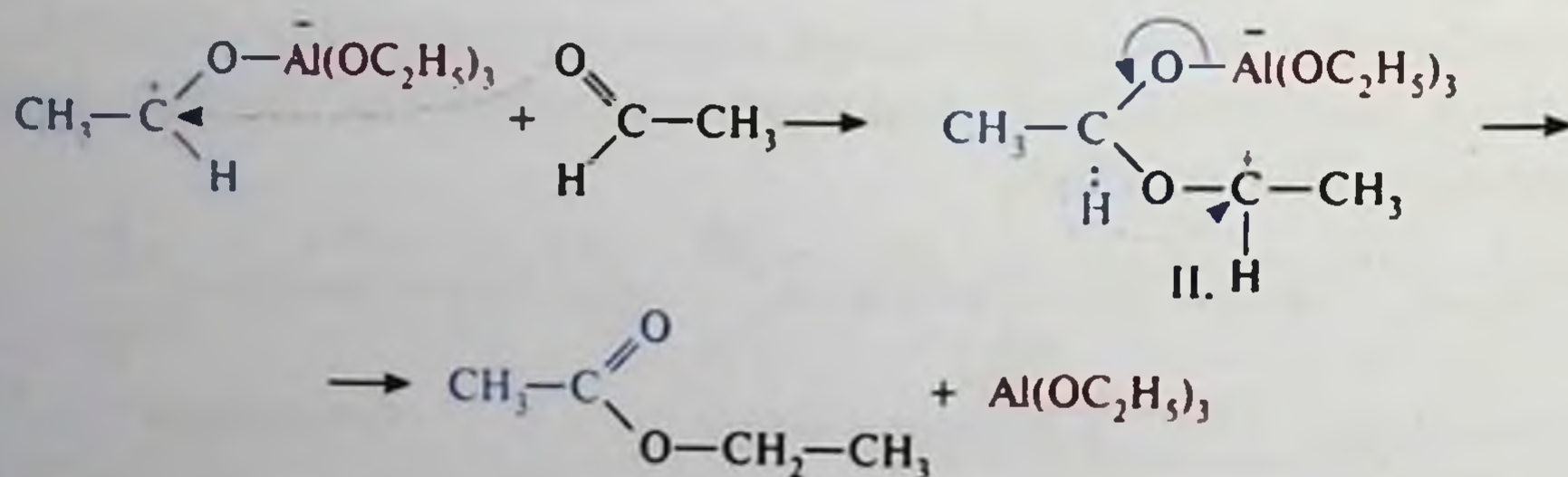
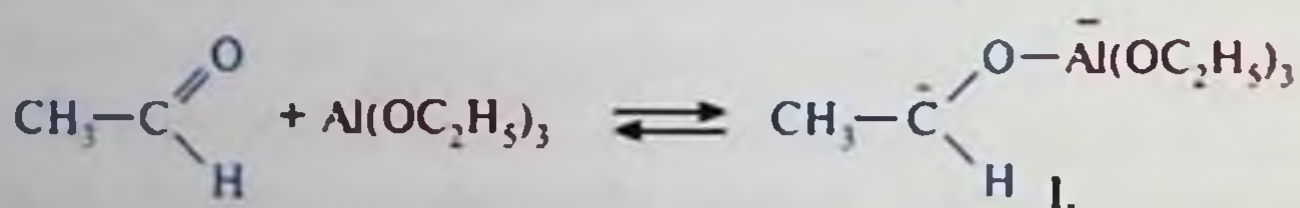


Vyacheslav Evgenyevich
TISHENKO
(1861-1941)

Murakkab efircha kondensatlanish reaksiyasi (Tishenko reaksiyasi). 1906-yilda rus kimyogari V.E.Tishenko aldegidlarni alyuminiy etilat bilan qizdirilsa, karbon kislotalarning murakkab efirlari hosil bo'lishini aniqladi.



Bu reaksiya jarayonida ikki molekula aldegidan biri kislotalagacha oksidlansa, ikkinchisi spirtgacha qaytariladi. Bir vaqtda boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari dismutatsiya yoki *disproporsiyalanish reaksiyalari* deyiladi.



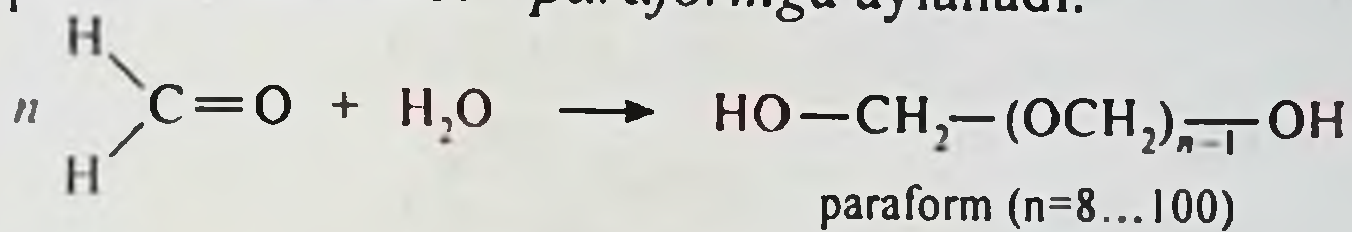
Murakkab efircha kondensatlanish reaksiyasi ham shu tur reaksiyaga kiradi. Murakkab efircha kondensatlanish reaksiyalariga ketonlar kirishmaydi (aldegidan farqli reaksiyasi).

9.4.4.5. Polimerlanish reaksiyalari

Aldegidlar tarkibidagi karbonil guruhdagi π -bog'ning uzilishi hisobiga aldegidlar polimerlanish reaksiyalariga kirishadilar. Ularning polimerlanish reaksiyalari oddiy sharoitda boradi, mineral kislotalar ishtirokida tezlashadi.

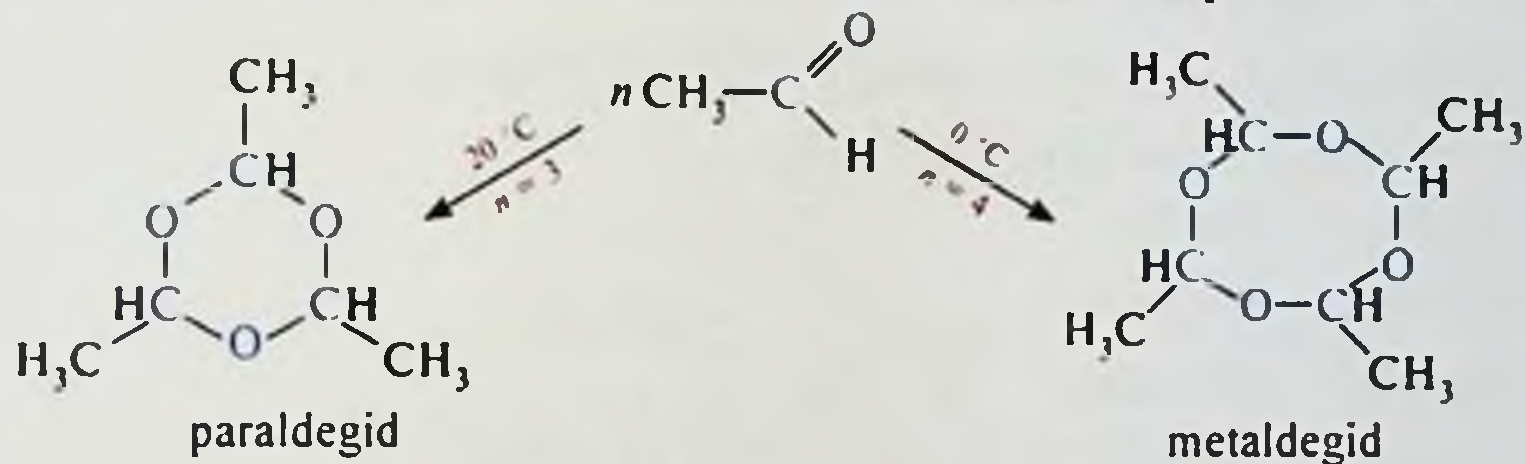
Polimerlanish reaksiyasi ikki xil borishi mumkin: *chiziqli, siklik*.

Formaldegidning 40%-li suvli eritmasi (formalin) 9°C dan past haroratda polimer mahsulot – *paraformga* aylanadi.



Bu chiziqli polimerlanish.

Aldegidlar yana siklik polimerlanish reaksiyasini beradi. Olib borilayotgan reaksiya sharoitiga ko'ra, ikki xil siklik polimer hosil bo'ladi.

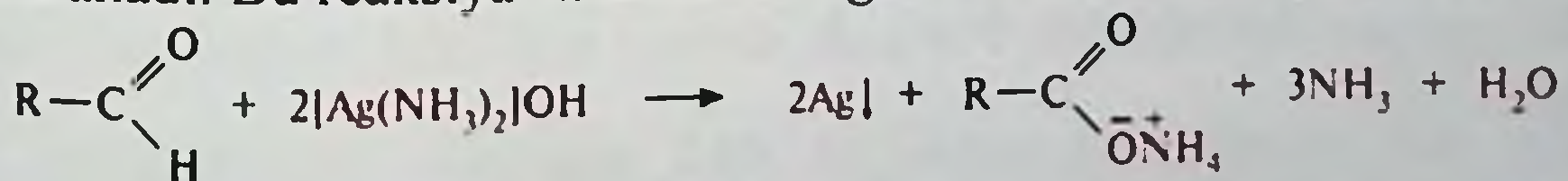


Polimerlanish reaksiyalari qaytar reaksiyalardir, polimer mahsulotlar mineral kislotalar ishtirokida qizdirilsa, depolimerlanish sodir bo'ladi. Ketonlar polimerlanish reaksiyasiga kirishmaydi.

9.4.4.6. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari

Oksidlanish reaksiyalari. Aldegidlar juda oson oksidlanadi, hatto kuchsiz oksidlovchilar ta'sirida oksidlanib, karbon kislotalarni hosil qiladi.

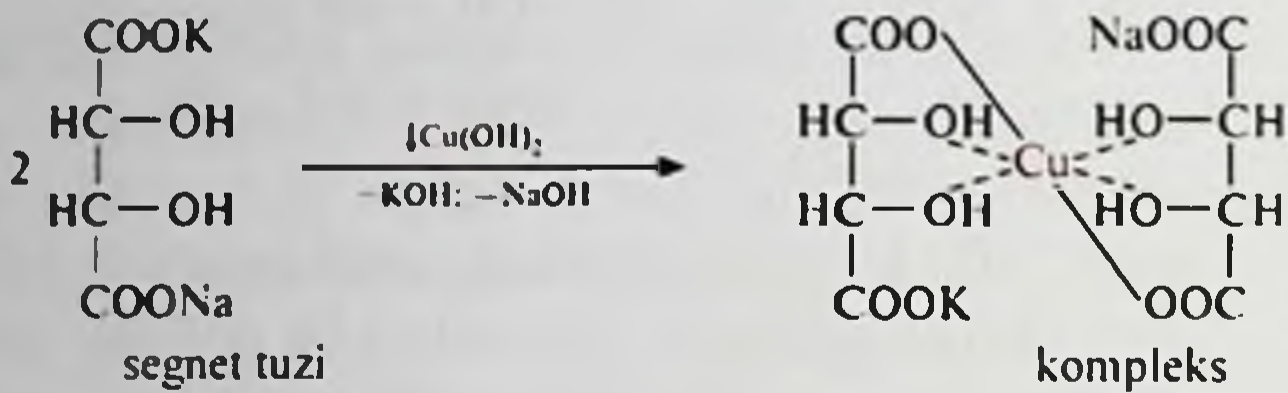
Agar aldegidlarga kumush oksidning ammiakli eritmasi (*Tollens reaktivi*) ta'sir ettirilsa, kumush qaytarilib, reaksiya olib borilgan probirka devoriga o'tiradi va ko'zgu hosil qiladi. Bunda aldegid kislota gacha oksidlanadi. Bu reaksiya «*kumush ko'zgu*» reaksiyasi deb yuritiladi.



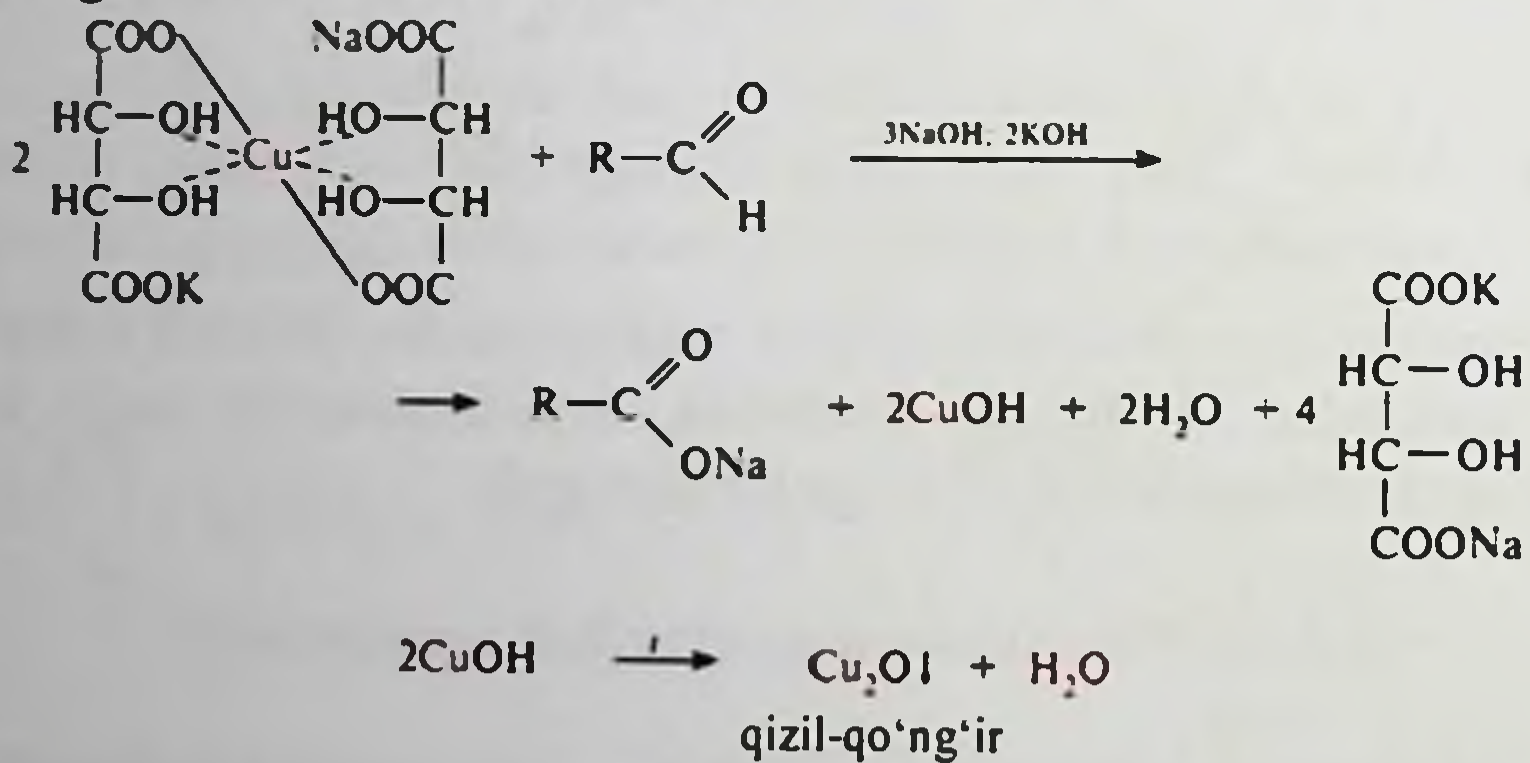
Kumush oksidning ammiakdagi eritmasini tayyorlash uchun kumush nitrat eritmasiga novshadil spirt dan dastlab hosil bo'lgan kumush oksid cho'kmasi erib ketguncha tomchilab qo'shiladi.

Aldegidlar og'ir metall gidroksidlari ta'sirida ham oksidlanadi. Mis (II) gidroksid bilan aldegidlarni oksidlash uchun mis kuporosi eritmasiga o'yuvchi natriy eritmasi qo'shiladi. Bunda mis (II) gidroksidning ko'k rangdagi cho'kmasi hosil bo'ladi. Ushbu cho'kmaga aldegid solib, qizdirilsa, aldegid kislotagacha oksidlanadi, mis (II) gidroksid mis (I) gidroksidga qaytariladi. Bu jarayonni ko'k rangli cho'kmani avval sariq rangga, keyin qizil rangga o'tishidan bilish mumkin.

Alifatik aldegidlar *Feling suyuqligini* qaytaradi, o'zi oksidlanadi. Feling suyuqligi – bu vino kislotaning kaliy-natriyli tuzining mis glikolyati.

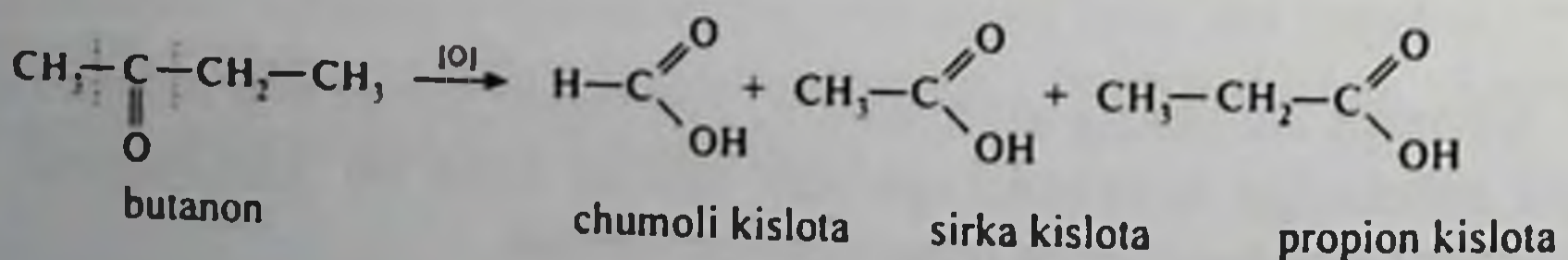


Agar aldegidlar Feling suyuqligi bilan qizdirilsa, miss (I) oksidining qizil-qo'ng'ir cho'kmasi hosil bo'ladi.



Aldegidlarning kumush oksidning ammiakli eritmasi, Feling reaktivlari bilan oksidlash reaksiyalaridan amaliyotda aldegid guruhni aniqlash uchun foydalaniladi.

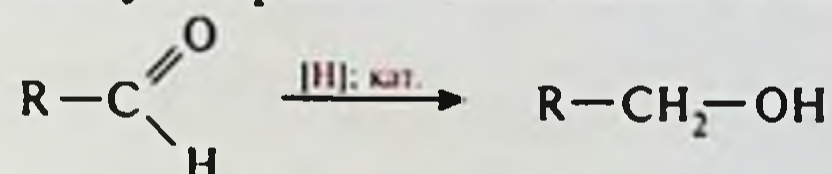
Ketonlar faqat kuchli oksidlovchilar ta'sirida (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) oksidlanadi. Bunda ketonning uglerod zanjiri karbonil guruh bilan bog'langan joyidan uziladi. Natijada karbon kislotalar aralashmasi hosil bo'ladi.



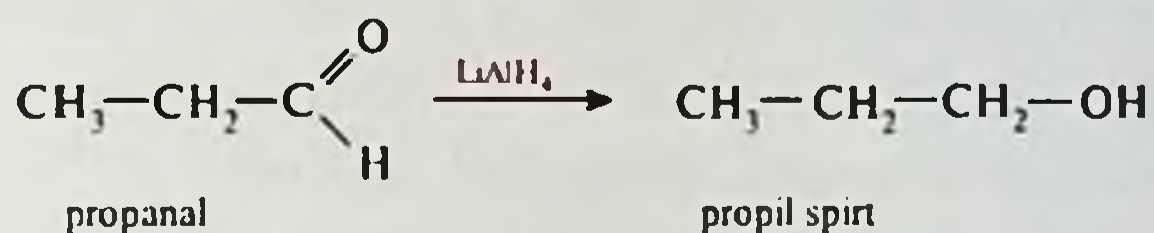
Har xil radikallar saqlagan ketonlar oksidlanganda uglerod zanjiri «Popov qoidasi» bo'yicha uziladi. Popov qoidasiga binoan ketonlar oksidlanganda karbonil guruh asosan uglerod atomlari soni kam bo'lgan radikalda qoladi.

Qaytarilish reaksiyalari. Aldegid va ketonlarning qaytarilishidan amalda keng foydalaniladi. Chunki aldegidlar qaytarilganda birlamchi spirtlar, ketonlarning qaytarilishi reaksiyasidan ikkilamchi spirtlar hosil bo'ladi.

Texnikada spirtlar oksobirikmalarni katalitik gidrogenlab olinadi. Bu reaksiyada kobalt, nikel yoki platina katalizatorlaridan foydalaniladi.

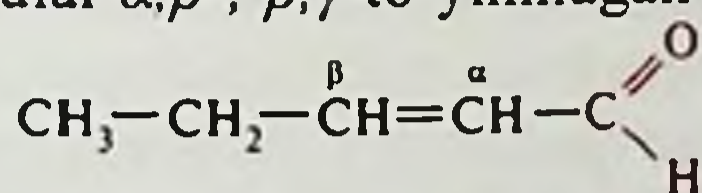


Laboratoriyada esa aldegid, ketonlar lityalyumogidrid LiAlH_4 bilan qaytariladi.

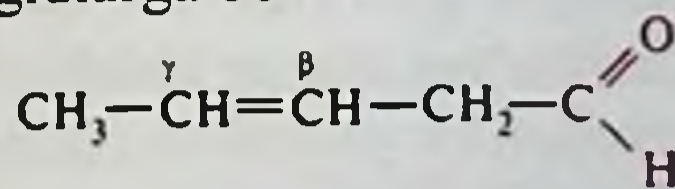


9.4.6. To'yinmagan aldegidlar

To'yinmagan aldegidlar molekulasida aldegid guruh tarkibida qo'shbog' tutgan radikal bilan bog'langan bo'ladi. Qo'sh bog'ning holatiga ko'ra, ular α, β -; β, γ -to'yinmagan aldegidlarga bo'linadi.

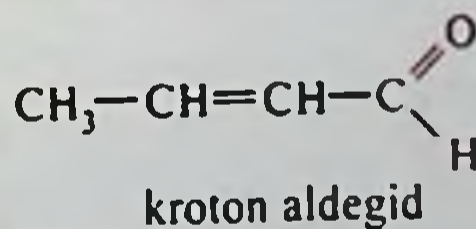
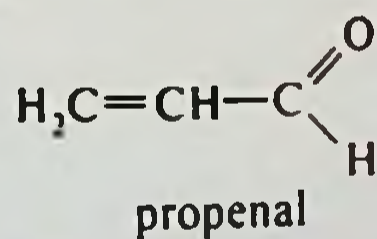


2-pentenal
 α, β -to'yinmagan aldegid



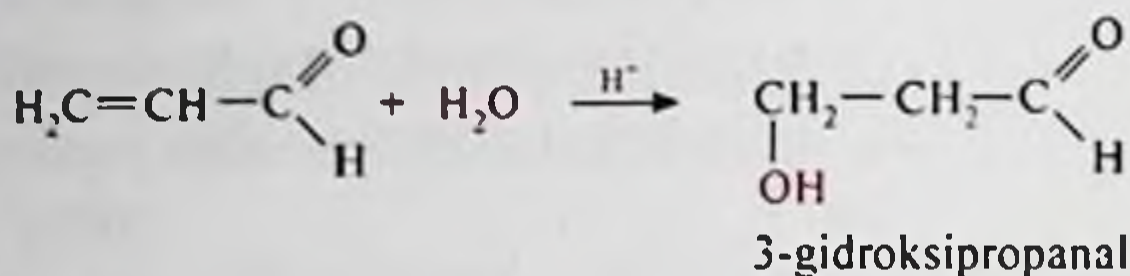
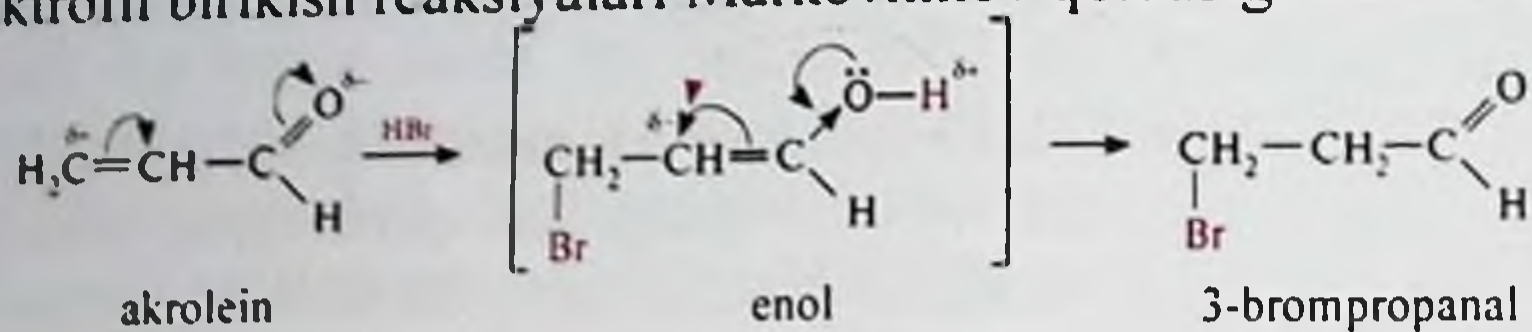
3-pentenal
 β, γ -to'yinmagan aldegid

Vakillari:



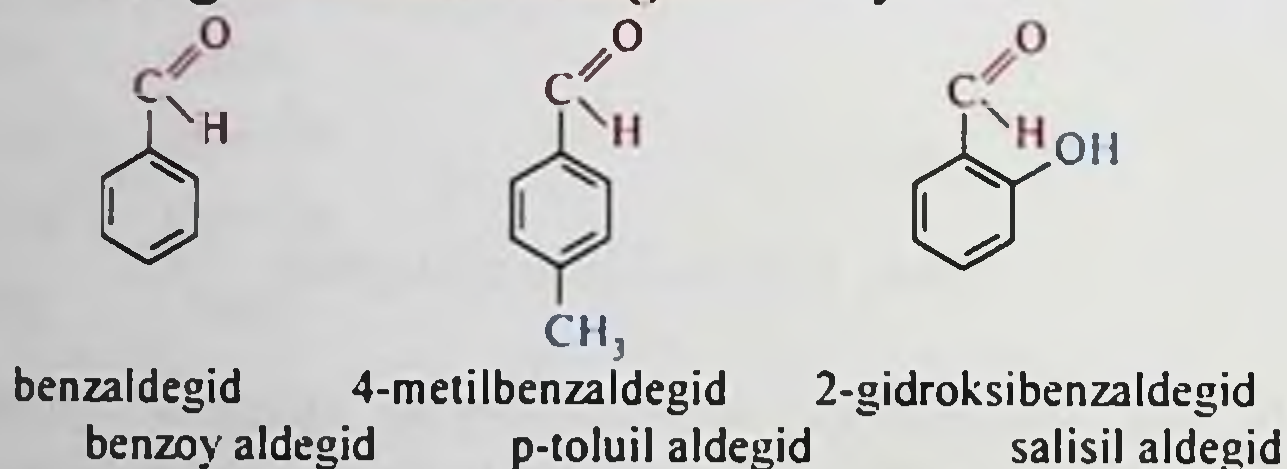
To'yinmagan aldegidlar ham to'yingan aldegidlarga xos bo'lgan kimyoviy xossalarni namoyon etadi. Bundan tashqari, ular alkenlarga xos bo'lgan elektrofil birikish reaksiyalariga kirishadi. To'yinmagan aldegid-

lardan akrolein, kroton aldegidlarda qo'sh bog' karbonil guruh bilan ta'sirlashgan bo'ladi (π,π -ta'sirlashuv). Ta'sirlashuv natijasida bu aldegidlarda elektrofil birikish reaksiyalari Markovnikov qoidasiga teskari boradi.

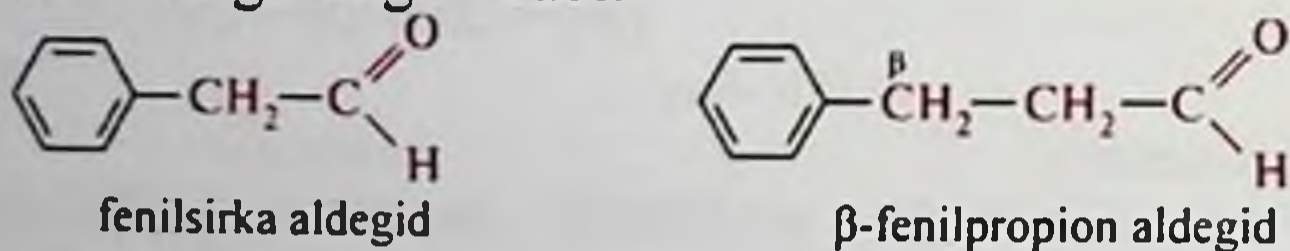


9.4.7. Aromatik aldegid va ketonlar

Aromatik uglevodorodlarning benzol halqasidagi vodorod atomining aldegid guruhiga almashinishidan hosil bo'lgan aromatik uglevodorodlarning hosilalariga *aromatik aldegidlar* deyiladi.



Agar aldegid guruh benzol halqasida emas, yon zanjirida bo'lsa, bu aldegid alifatik aldegidlarga kiradi.

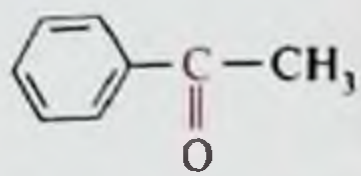


Aromatik ketonlar ikki turga bo'linadi:

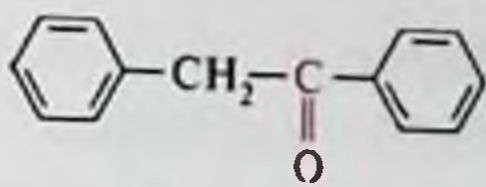
1) sof aromatik



2) yog'-aromatik ketonlar – bu ketondagi radikallardan biri aromatik uglevodorod qoldig'idan iborat bo'ladi.



metilfenilketon,
atsetofenon



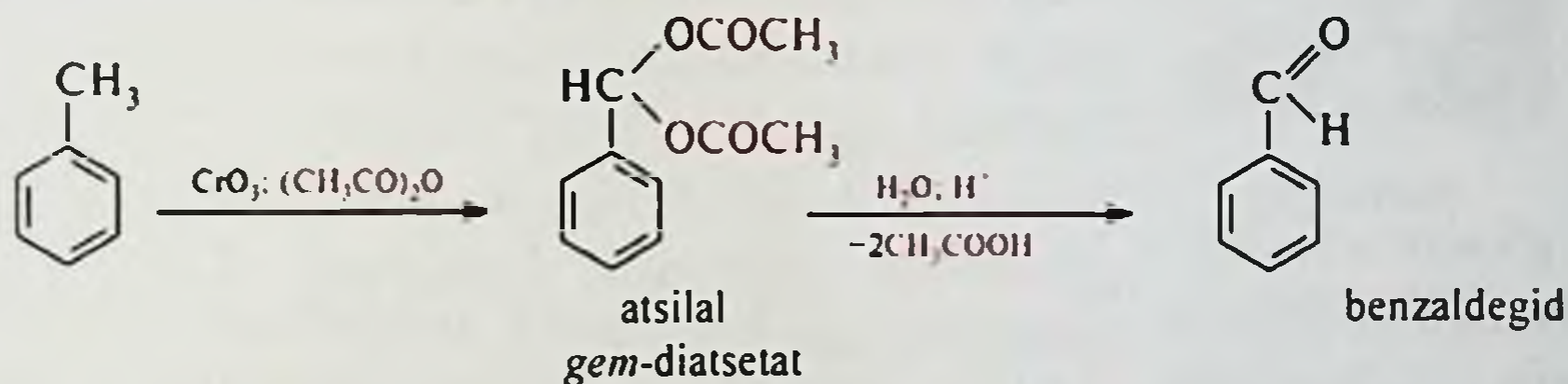
benzilfenilketon.

Olinish usullari

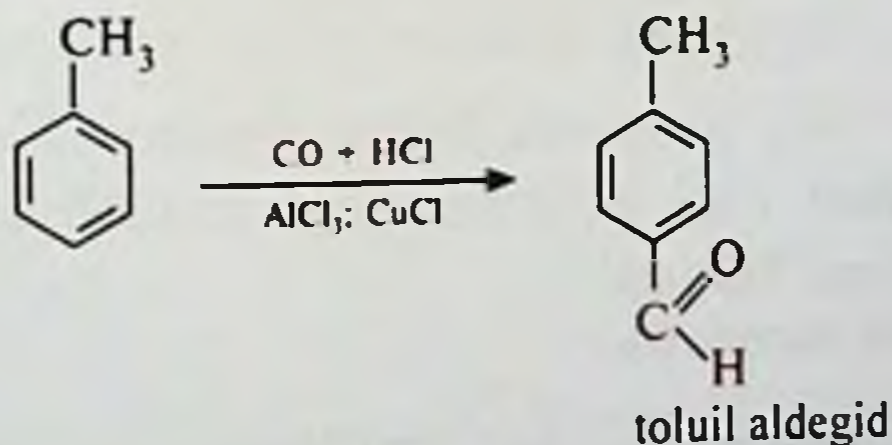
Aromatik aldegid va ketonlarni ham xuddi alifatik aldegid, ketonlarni olinish usullari bilan olish mumkin, ya'ni tegishli aromatik spirtlarni oksidlab, aromatik geminal digalogen hosilalarni gidrolizlab va boshqa usullar.

Bundan tashqari, aromatik oksobirikmalarni olishning maxsus usullari ham bor.

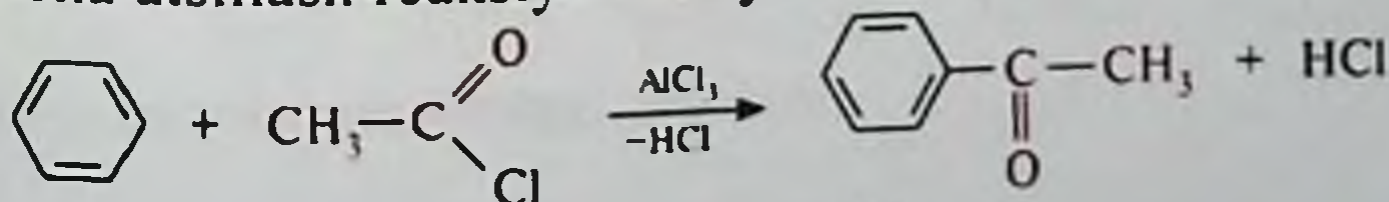
1) **Aromatik uglevodorodlarni oksidlab, olish.** Toluolni yoki boshqa metilguruh saqlagan aromatik uglevodorodlarni xrom (VI) oksid, marganeç (IV) oksid, vanadiy (V) oksidlar bilan oksidlanganda tegishli aromatik aldegidlar hosil bo'ladi.



2) **Gidroformillash reaksiyasi bo'yicha aromatik aldegidlarni olish (Gatterman-Kox reaksiyasi).** Bu usul benzol halqasiga to'g'ridan-to'g'ri aldegid guruh kiritishga asoslangan. Bu reaksiya yana *formillash* reaksiyasi deb ham yuritiladi. Formillash reaksiyasida alyuminiy xlorid, mis (I) xlorid ishtirokida aromatik uglevodorodga uglerod (II) oksid, vodorod xloridlar ta'sir ettiriladi.



Aromatik ketonlar asosan aromatik uglevodorodlarni Fridel-Krafts bo'yicha atsillash reaksiyasi bo'yicha olinadi.



Fizikaviy xossalari

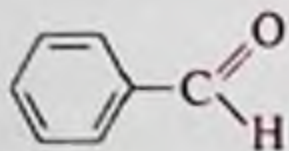
Aromatik aldegid va ketonlar suvda erimaydigan, yuqori temperaturada qaynaydigan suyuq moddalardir.

Kimyoviy xossalari

Aromatik aldegid va ketonlar alifatik aldegid, ketonlarning barcha kimyoviy xossalarini namoyon qiladi. Masalan, ular ham nukleofil birikish, birikish-ajralish reaksiyalariga kirishadi.



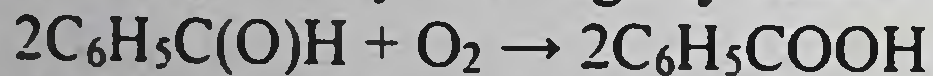
Stanislav
KANNITTSARO
(1826-1910)



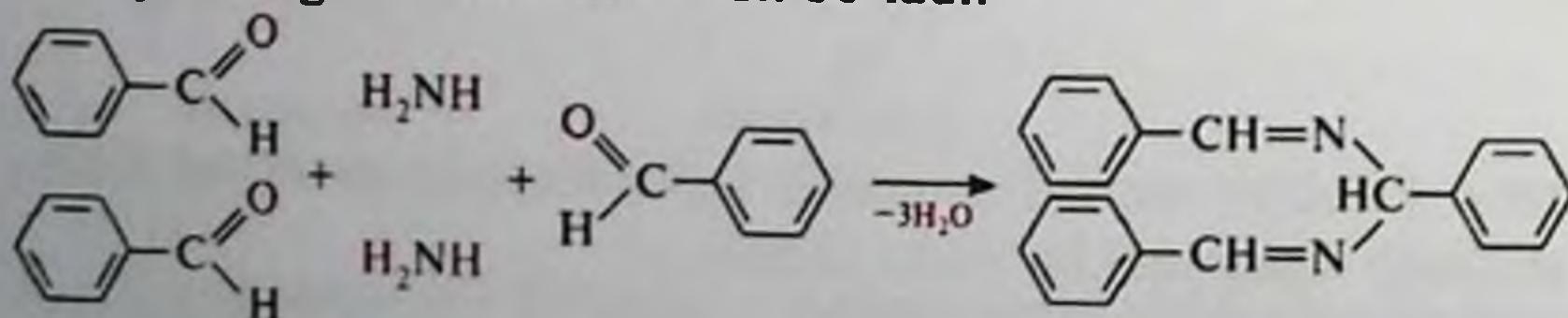
Lekin aromatik oksobirikmalarning reaksiyon qobiliyati alifatik oksobirikmalarnikiga qaraganda pastroq, chunki aromatik oksobirikmalardagi karbonil guruh benzol halqasi bilan π, π -ta'sirlashgan. Bunda karbonil guruh manfiy induktiv ($-I$) va manfiy mezomer ($-M$) namoyon etadi, natijada karbonil guruhning qutblanish kamayadi, demak, reaksiyon qobiliyati past bo'ladi.

Aromatik aldegidlar alifatik aldegidlarning barcha xossalarini qaytaradi. Bundan tashqari, ularning o'ziga xos maxsus xossalari ham mavjud. Ular quyidagilardan iborat:

1) **Aromatik aldegidlarning o'z-o'zidan oksidlanishi.** Aromatik aldegidlar, jumladan, benzaldegid, alifatik aldegidlaridan ham oson oksidlanadi. Benzaldegid idishda saqlanganda havo kislorodi ta'sirida oksidlanadi, benzoy kislotaga aylanadi.

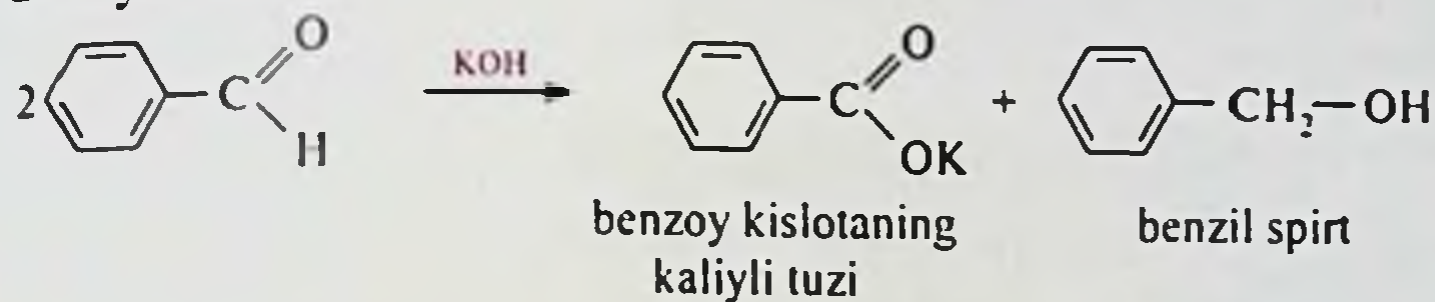


2) **Aromatik aldegidlarning ammiak bilan o'zaro ta'sirlashuvi.** Uch mol aromatik aldegid ikki mol ammiak bilan o'zaro ta'sirlashuv reaksiyasida gidrobenzamid hosil bo'ladi.

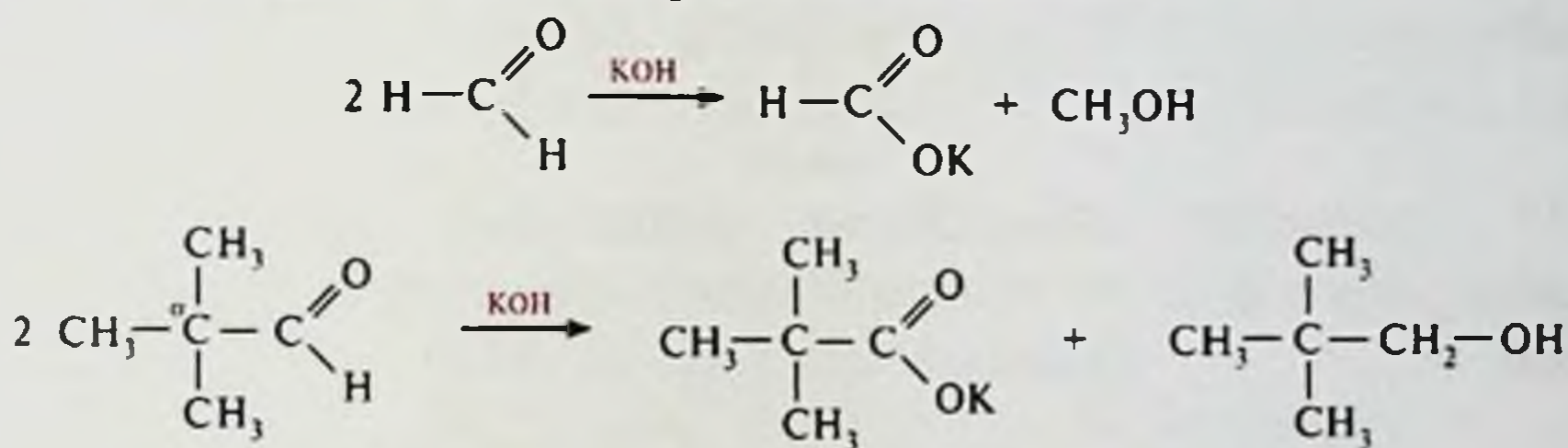


gidrobenzamid

3) **Kannitstsaro reaksiyasi.** Aromatik aldegidlar kuchli asos yoki konsentrlangan ishqor ishtirokida *disproporsillanish (dismutatsiya)* reaksiyasini beradi. Bu reaksiyada ikkita aldegid molekulasidan biri tegishli kislotagacha oksidlanadi, ikkinchi molekula tegishli spirtgacha qaytariladi. Bu reaksiyani 1853-yilda italyan olimi Stanislav Kannitstsaro tomonidan ochilgan. Shuning uchun bu reaksiya *Kannitstsaro reaksiyasi* deb yuritiladi.

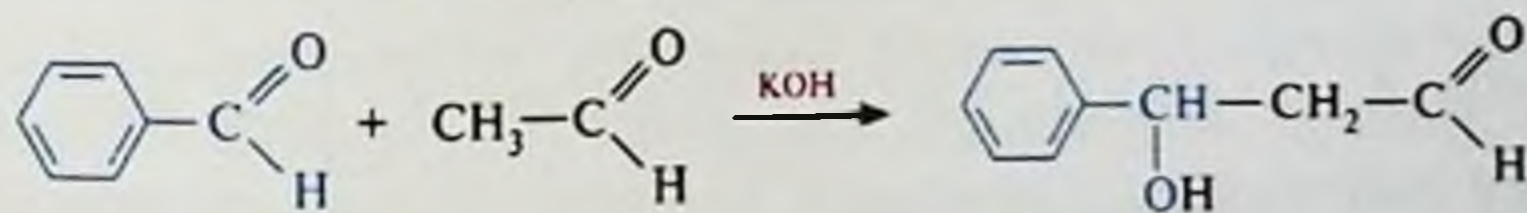


Kannitstsaro reaksiyasiga formaldegid va α -uglerod atomida vodorod atomlari bo'lmagan alifatik aldegidlar ham kirishadi.

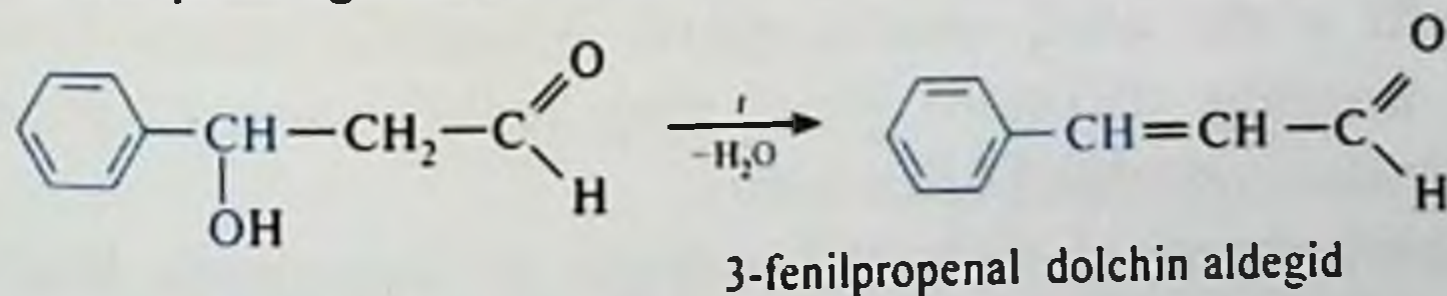


4) **Kondensatlanish reaksiyalari.** Aromatik aldegidlar asoslar ishtirokida aldegidlar, ketonlar, karbon kislota anhidridlari bilan kondensatlanish reaksiyalariga karishadi.

a) *Benzaldegid suyultirilgan ishqor ishtirokida sirka aldegid bilan kondensatlanish reaksiyalariga kirishadi.*



Aldol qizdirilganda bir molekula suv yo'kotib, to'yinmagan aldegidga aylanadi.

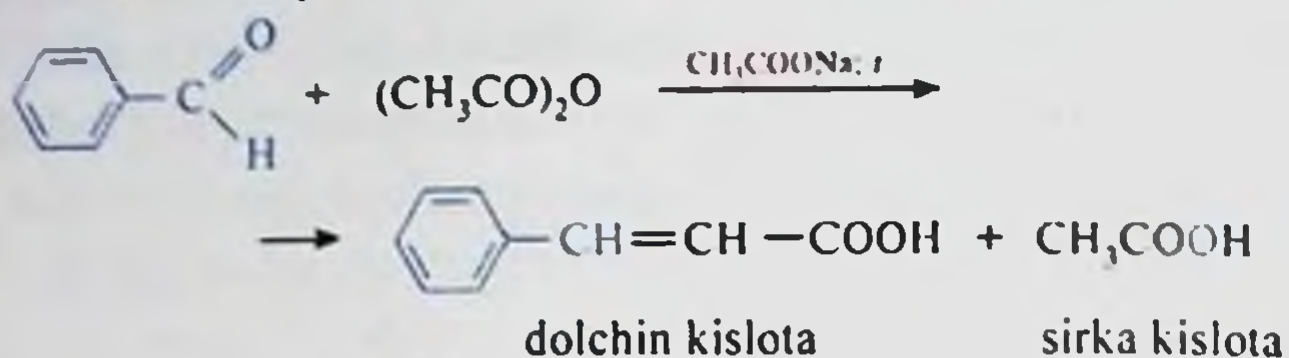


b) *Perkin kondensatlanish reaksiyasi.* Aromatik aldegidlarning karbon kislota anhidridlari bilan o'zaro reaksiyaga kirishib, aromatik to'yinmagan kislotalar hosil qilish reaksiyasi *Perkin reaksiyasi* – *Perkin kondensatlanish reaksiyasi* deyiladi.

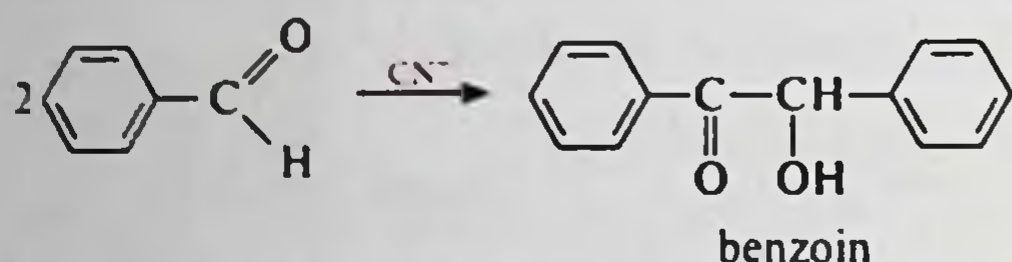


Uilyam Geori PERKIN
(1838-1907)

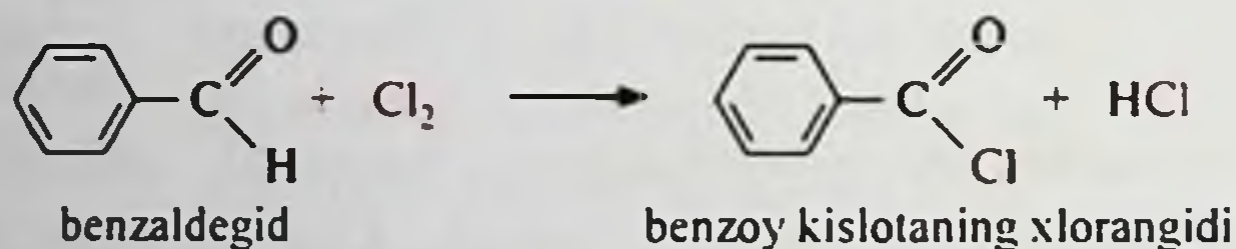
Perkin kondensatlanish reaksiyasi asoslar ishtirokida borib, bunda α,β -to'yinmagan aromatik kislotalar hosil qiladi.



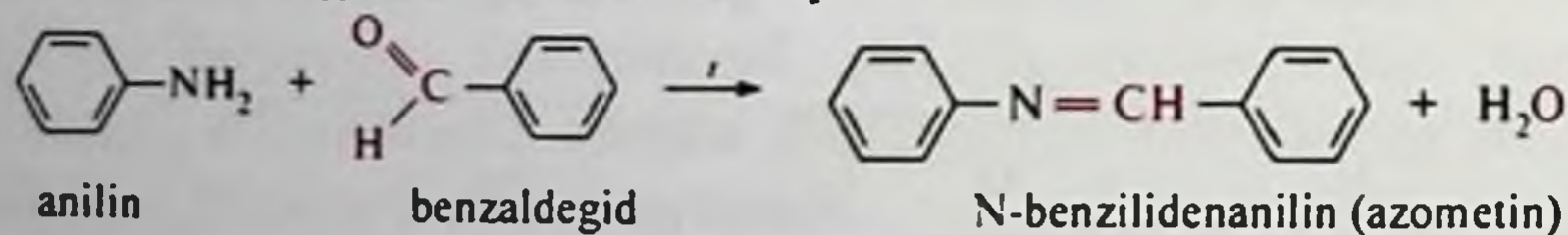
d) *Benzoin kondensatlanish reaksiyasi.* Benzoin kondensatlanish reaksiyasida ikki molekula aromatik aldegidning sianid kislota tuzlari ishtirokida kondensatlanishidan α -gidroksiketonlar hosil bo'ladi.



5) **Aromatik aldeidlarni galogenlash reaksiyasi.** Agar benzaldegidga xlor ta'sir ettirilsa, benzoy kislotaning xlor angidridi hosil bo'ladi.



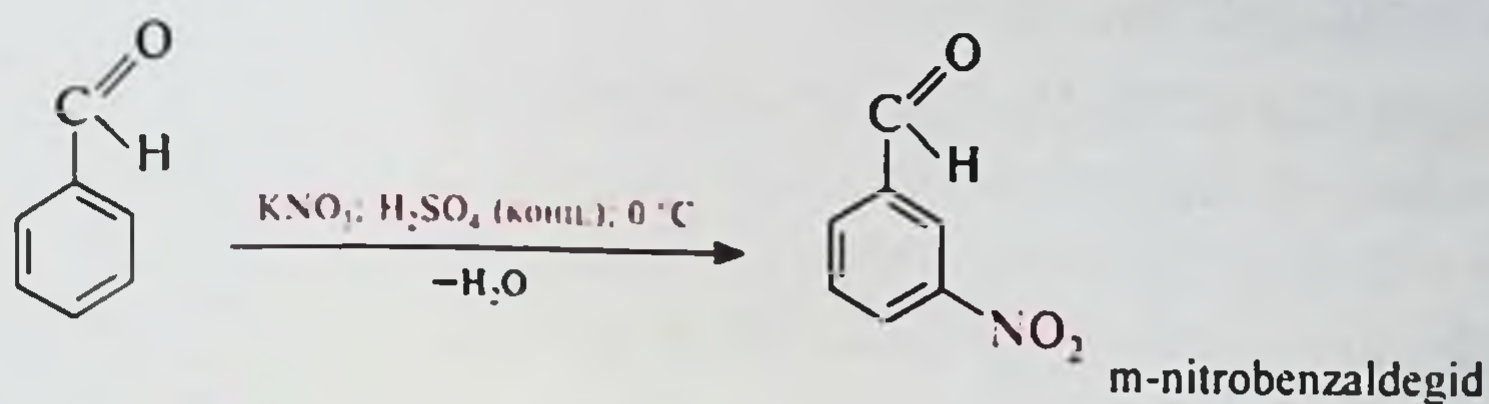
6) **Aromatik aminlarning aromatik aldeidlarga ta'siri.** Aromatik aldegidlar aromatik birlamchi aminlar bilan reaksiyaga kirishib, azometinlar – *SHiff asoslarini* hosil qiladi.



7) **Elektrofil o'rin olish reaksiyalari.** Aromatik oksobirikmalar benzol halqasi hisobiga elektrofil o'rin olish reaksiyalariga kirishadi, ammo bu reaksiyalar qiyinchilik bilan boradi.

Buning sababi shundaki, aromatik aldegid va ketonlarda karbonil guruh benzol halqasi bilan ta'sirlashgan (π,π -ta'sirlashuv), ($-I$) va ($-M$) effektlarni namoyon etadi. Karbonil guruh elektronoakseptor bo'lib, elektron bulutlarni o'ziga tortadi, natijada benzol halqasida elektron bulutning zichligi kamayadi, faqatgina *m*-holatda boshqa holatlarga nisbatan zichlik ko'proq bo'ladi. Shuning uchun elektrofil o'rin olish

reaksiyalarida karbonil guruh kelayotgan elektrofil reagentni *meta*-holatga yoʻnaltiradi.

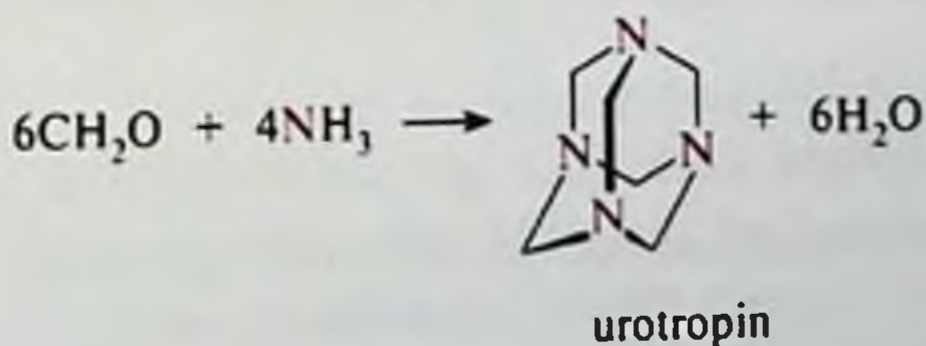


Aromatik aldegidlarning reaksiya qobiliyati aromatik ketonlarnikiga nisbatan kuchliroq, chunki aromatik ketonlarda ikkita radikalidan kelayotgan elektron zichlik hisobiga karbonil guruhning qutblanishi kamayib boradi.

Yogʻ-aromatik ketonlar alifatik ketonlar singari birikish, birikish-ajralish reaksiyalariga kirishadi. Ammo sof aromatik ketonlarning reaksiya qobiliyati past. Masalan, difenilketon $(C_6H_5)_2C=O$ natriy bisulfitni, sianid kislotalarni biriktirmaydi.

9.4.8. Ayrim namoyondalari

Formaldegid (chumoli aldegid) $H_2C=O$. Sanoatda metil spirtni mis katalizatori ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlab olinadi. U oddiy sharoitda gaz boʻlib, suvda yaxshi eriydi. Uning suvdagi 40%-li eritmasi formalin deb nomlanadi. Formalin tibbiyot amaliyotida keng qoʻllaniladi. U oqsilni ivitish xususiyatiga ega. Shuning uchun tibbiyotda, asosan dezinfeksiyalash, yana anatomik preparatlarni buzilishdan saqlash maqsadida qoʻllaniladi. Tibbiyotda formaldegid hosilasi geksametilentetramin (urotropin) ishlatiladi. Urotropin siydik yoʻllari kasalliklarini davolashda qoʻllaniladi.

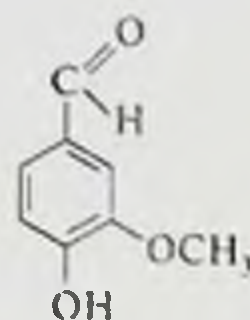


Sirka aldegid $CH_3CH=O$. Rangsiz suyuqlik, $20^\circ C$ da qaynaydi. Suv bilan aralashadi, sirka kislota olishda qoʻllaniladi.

Atseton $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$. Rangsiz suyuqlik, suvda yaxshi eriydi. Organik moddalarni olishda erituvchi, ba'zi bir dori preparatlarning sintezida boshlang'ich modda sifatida ishlatiladi.

Benzaldegid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{O}$. Tabiatda benzaldegid amigdalın glikozidi ko'rinishida uchraydi. Achchiq bodom hidli, rangsiz suyuqlik. Benzaldegid suvda deyarli erimaydi. Havoda turganida benzoy kislotagacha oksidlanib qoladi. Benzaldegid bo'yoqlar olishda xom ashyo sifatida, parfyumeriyada hidli modda sifatida qo'llaniladi.

Vanilin (4-gidroksi-3-metoksibenzaldegid) kristall modda bo'lib, suvda kam eriydi, spirtida yaxshi eriydi. Vanilin sil kasalligiga qarshi ishlab chiqariladigan «Ftivazid» dori preparatini olishda boshlang'ich xom ashyo sifatida ishlatiladi.



9.5. Karbon kislotalar

Uglevodorodlardagi bir yoki bir necha vodorod atomlarining karboksil guruhga ($-\text{COOH}$) almashinishidan hosil bo'lgan organik birikmalar karbon kislotalar deyiladi.

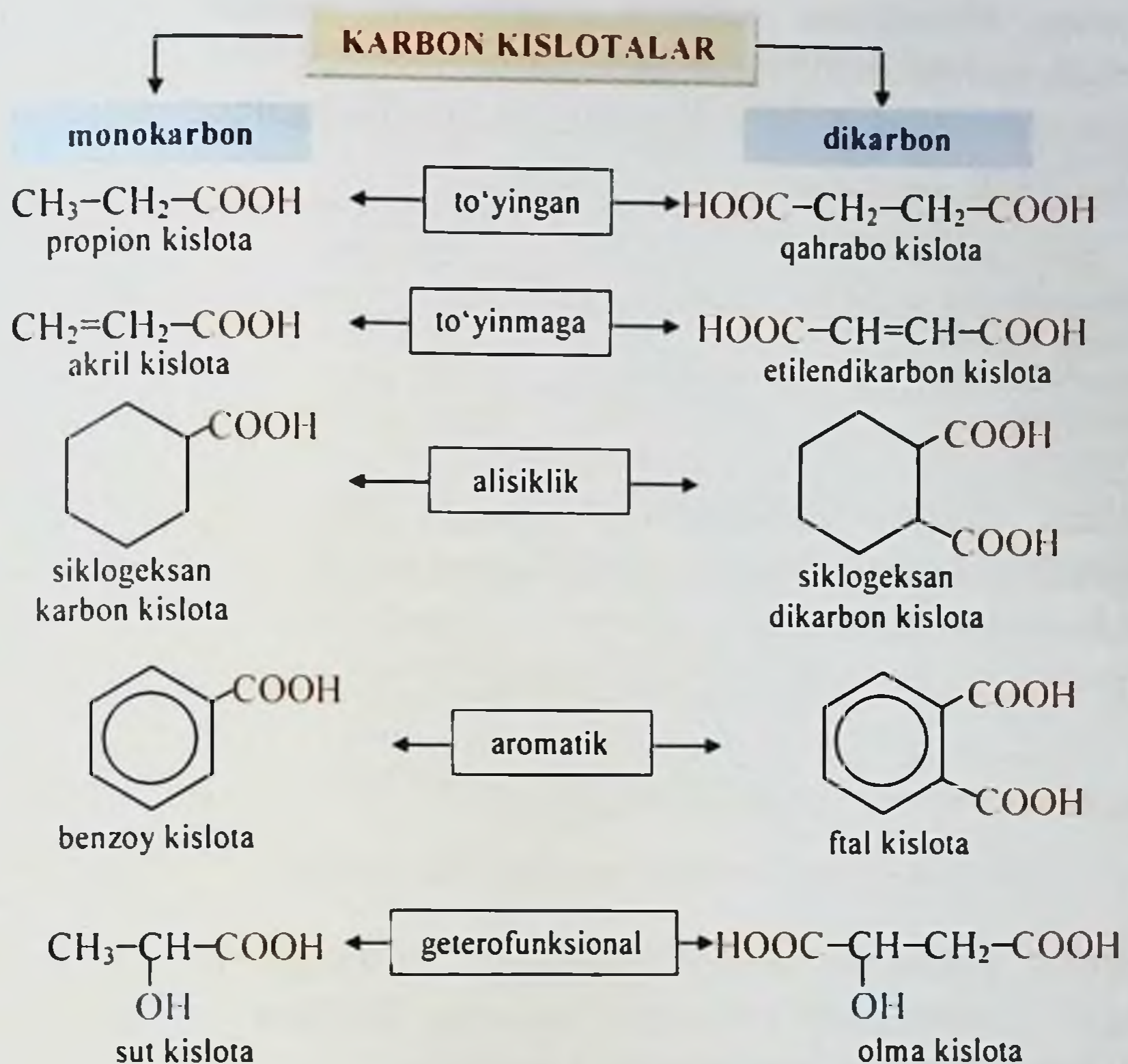
Ularning umumiy formulasi : $\text{R}-(\text{COOH})_n$, $n=1,2,\dots$

Karbon kislotalar tarkibidagi karboksil guruh soniga ko'ra quyidagicha turkumlanadi:

- *monokarbon* (bitta karboksil guruh saqlagan),
- *dikarbon* (ikkita karboksil guruh saqlagan),
- *trikarbon* (uchta karboksil guruh saqlagan)
- *polikarbon kislotalar*.

Karboksil guruh bog'langan uglevodorod radikalining tuzilishiga qarab, karbon kislotalar *alifatik*, *aromatik* va *alisiklik* karbon kislotalarga bo'linadi.

Kislota molekulasida karboksil guruhdan boshqa funksional guruhlar bo'lsa, bu kislota geterofunksional kislota deb qaraladi.



9.5.1. Monokarbon kislotalar

Uglevodorodlardagi bitta vodorod atomining karboksil guruhga (-COOH) almashinishidan hosil bo'lgan organik birikmalar monokarbon yoki bir asosli karbon kislotalar deyiladi.

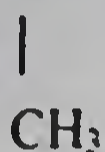
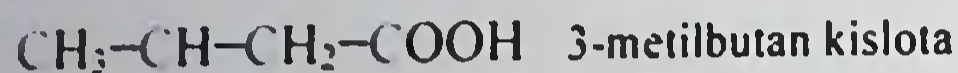
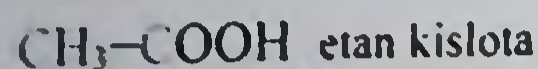
Ularning umumiy formulasi: R-COOH

9.5.1.1. To'yingan monokarbon kislotalar

Nomenklatura, izomeriyasi

Monokarbon kislotalar *systematik, trivial va ratsional* nomenklaturalar bo'yicha nomlanadi.

Karbon kislotalarni *xalqaro o'rinbosarli nomenklatura* bo'yicha nomlashda kislota molekulasidagi uglerod atomlari soniga mos kelgan to'yingan ulevodorod nomiga *kislota* so'zi qo'shib aytiladi.



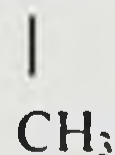
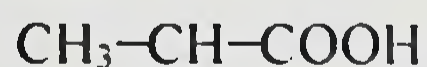
Ba'zan karbon kislotalarning nomlari karboksilguruh saqlagan ulevodorod nomidan olinadi, karboksil guruh o'rinbosar deb olinadi, unga *karbon kislota* so'zi beriladi.



metankarbon kislota



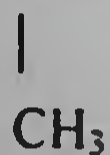
1-propankarbon kislota



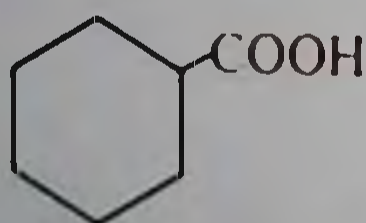
2-propankarbon kislota

Karbon kislotalar qanday moddalar tarkibidan olinganiga qarab ularning *trivial nomlari* shakllangan. Masalan, HCOOH – chumoli kislota, chumolidan olingani uchun shunday nomlangan.

Ratsional nomenklatura bo'yicha nomlashda to'yingan monokarbon kislotalar sirka kislota hosilasi deb qaraladi.



Agar karboksil guruhning uglerod atomi boshlang'ich strukturaga kirmagan holda *karbon kislota* suffiksi ishlatiladi.



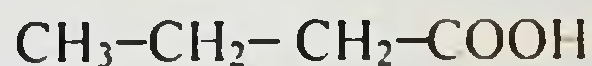
siklogeksan karbon kislota

Quyidagi jadvalda monokarbon kislotalarning barcha nomenklaturalar bo'yicha nomlanishi keltirilgan.

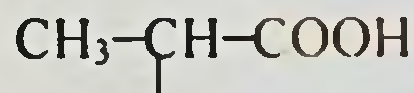
To'yingan monokarbon kislotalarning nomlanishi

Formulasi	Nomenklatura		
	Trivial	Xalqaro o'rinbosarli	Ratsional
HCOOH	chumoli kislota	metan kislota	-
CH ₃ COOH	sirka kislota	etan kislota	sirka kislota
CH ₃ CH ₂ COOH	propion kislota	propan kislota	metilsirka kislota
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	moy kislota	butan kislota	etilsirka kislota
(CH ₃) ₂ CHCOOH	izomoy kislota	2-metilpropan kislota	dimetilsirka kislota
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	valerian kislota	pentan kislota	propilsirka kislota
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH	izovalerian kislota	3-metilbutan kislota	izopropilsirka kislota
CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)SOOH	α-metilmoy kislota	2-metilbutan kislota	metiletilsirka kislota
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	kapron kislota	geksan kislota	butilsirka kislota
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	laurin kislota	dodekan kislota	-
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	miristin kislota	tetradekan kislota	-
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	palmitin kislota	geksadekan kislota	-
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	stearin kislota	oktadekan kislota	-
CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	araxin kislota	eykozan kislota	-

To'yingan monokarbon kislotalarga zanjir izomeriyasi xos.



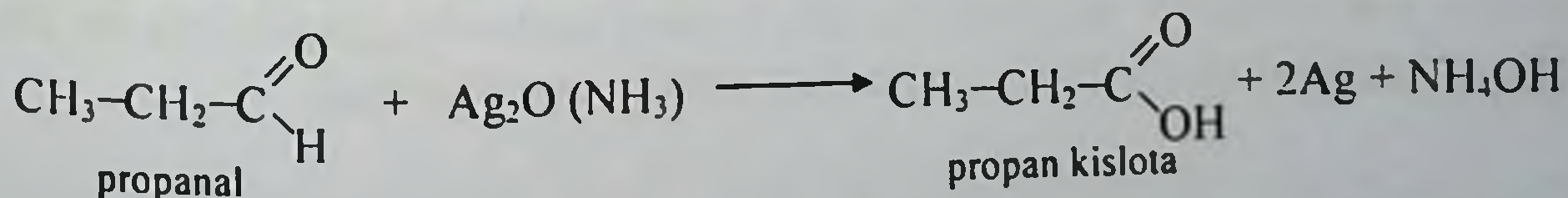
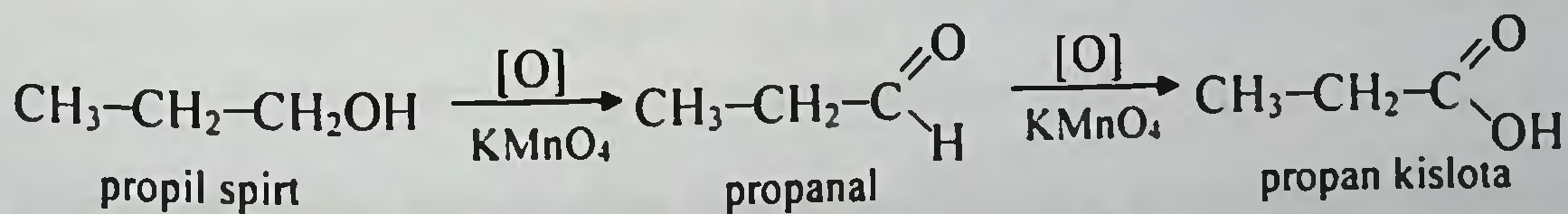
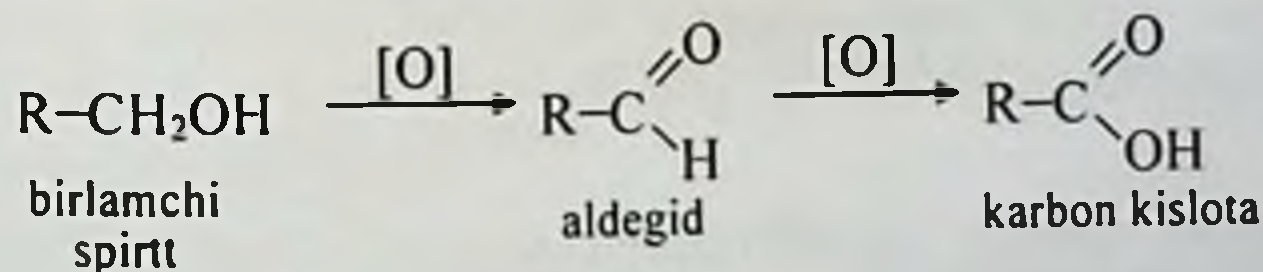
butan kislota



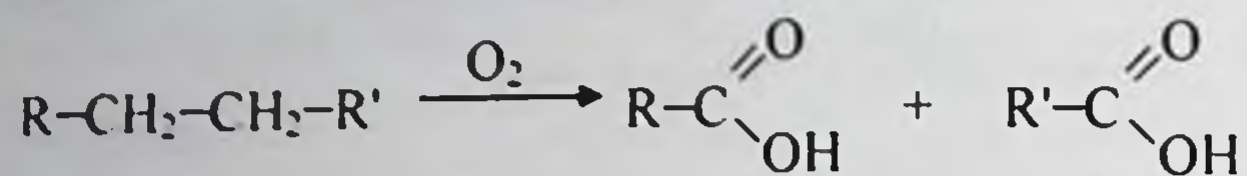
2-metilpropan kislota

Olinish usullari

1) *Birlamchi spirtlarni, aldegidlarni oksidlab olish.* Agar birlamchi spirtlar kaliy permanganat KMnO₄ yoki kaliy dixromat K₂Cr₂O₇lar bilan oksidlansa, avval aldegidlar, keyin aldegidlarning oksidlanishidan karbon kislotalar hosil bo'ladi.



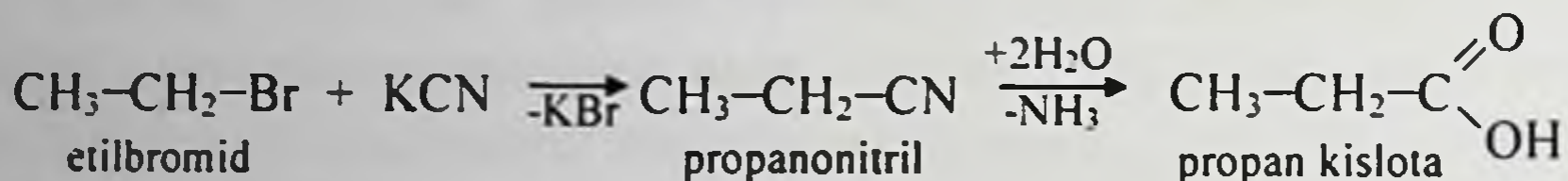
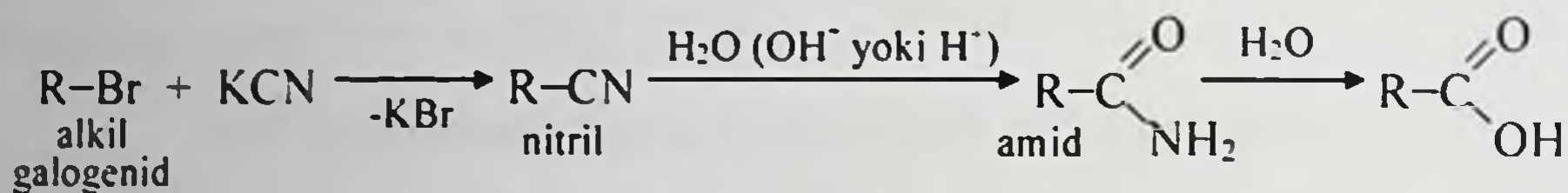
2) *To'yingan uglevodorodlarni oksidlab olish.* To'yingan uglevodorodlarning katalizatorlar ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlanishidan karbon kislotalar aralashmasi hosil bo'ladi.



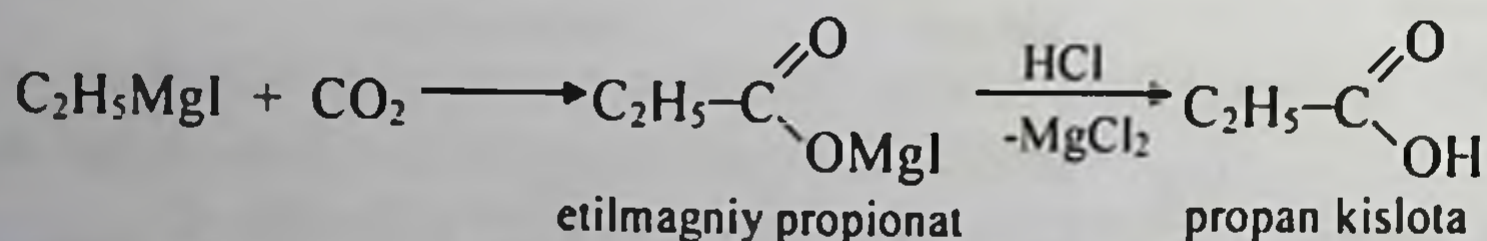
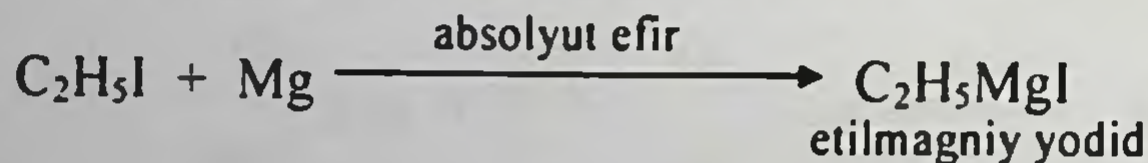
Neft fraksiyalari, kreking gazlarining havo kislorodi ishtirokida oksidlanishidan quyi hamda yuqori molekulyar alifatik karbon kislotalar hosil bo'ladi.

3) *Monogalogen hosilalardan olish.* Monogalogen hosiladan bir asosli karbon kislotalar olishning ikki usuli mavjud:

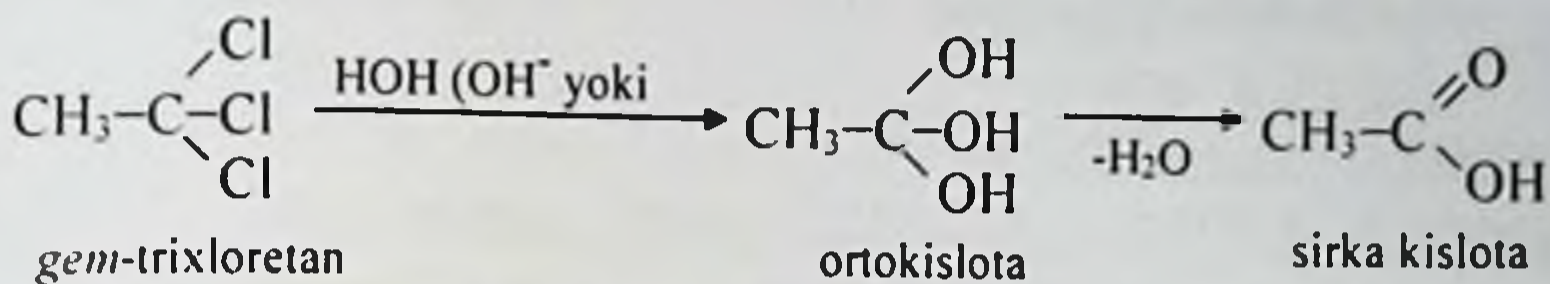
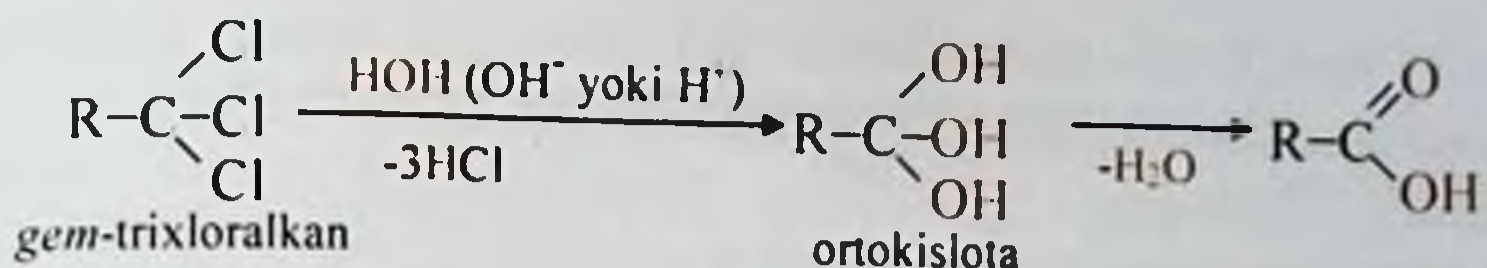
3.1. *Monogalogen hosilalarga sianid kislota tuzlarini ta'sir ettirib, nitrillarni hosil qilish va olingan nitrillar gidrolizlansa monokarbon kislotalar hosil bo'ladi:*



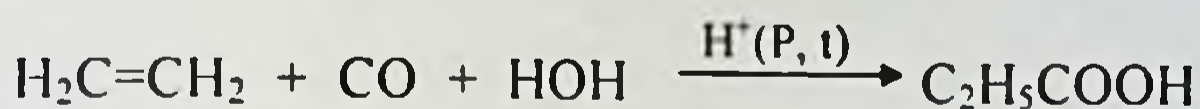
3.2. *Monogalogen hosila va Grinyar reaktivi yordamida karbon kislotalarni olish (magniy organik birikmalarni karboksillash).* Agar magniy organik birikmalarga (Grinyar reaktivi) uglerod (IV) oksidi ta'sir ettirilsa, karbon kislotalarning tuzi hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan tuz kislotali muhitda gidrolizlanishidan karbon kislota hosil bo'ladi.



4) *Geminal trigalogen uglevodorodlarni gidrolizlab olish.* Reaksiya kislotali yoki ishqoriy muhitda ketadi. Oraliq mahsulot ortokislota bo'lib, unda suv molekulasini ajraladi va karbon kislota hosil bo'ladi.



4) *Oksosintez orqali olish.* Alkenlarga suv bug'i va katalizator ishtirokida (nikel tetrakarbonli; H_3PO_4) $300\text{-}400^\circ\text{C}$ va $200\text{-}500$ atm bosimda to'g'ridan-to'g'ri uglerod (II) oksidi ta'sir ettirilsa, karbon kislotalar hosil bo'ladi.

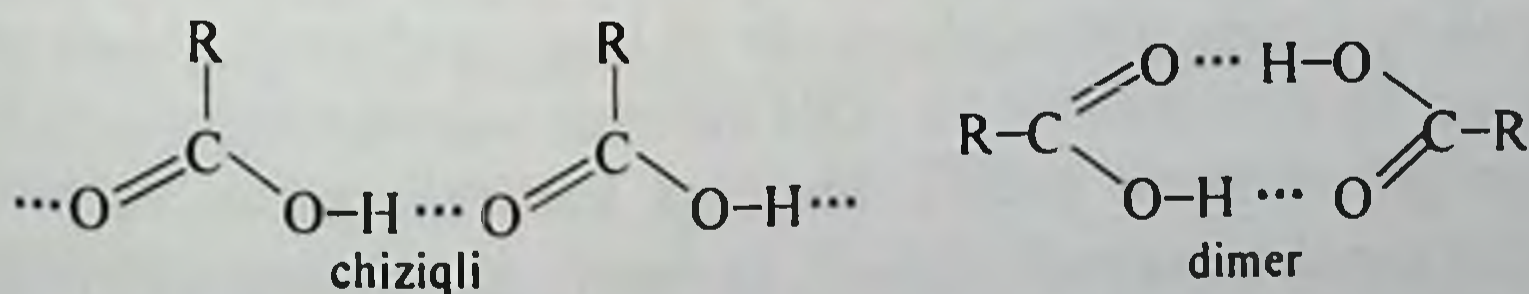


Fizikaviy xossalari

Karbon kislotalar suyuq yoki qattiq moddalardir. Ularning quyi vakillari suvda yaxshi eriydigan, o'ziga xos o'tkir hidli suyuqliklardir.

Uglerod atomi to'rttadan C_4 to'qqizgacha C_9 bo'lgan karbon kislotalar moysimon suyuqliklar bo'lib, yoqimsiz hidga ega. Molekulyar massasi ortgan sari kislotalarning suvdagi eruvchanligi kamayib boradi. Ularning barchasi spirtida, efirda eriydi. Uglerod atomlarining soni o'ntadan C_{10} ortiq kislotalar qattiq moddalardir. Karbon kislotalarning qaynash harorati tegishli, uglerod atomlari soni teng bo'lgan spirtlarnikidan ancha katta. Buning sababi shundaki, karbon kislotalarning molekulari molekulararo vodorod bog'lar orqali bog'langan, ya'ni assotsiyalangan. Ularning assotsiyalanishi spirtlarnikidan mustahkamroq bo'lgani uchun ularning qaynash harorati yuqori. Spirtlardan farqli ravishda kislota molekulari o'zaro vodorod bog'lar hisobiga chiziqli va siklik assotsiatlar (dimerlar) hosil qiladi.

Siklik assotsiatlarda molekularar ikkita vodorod bog'lanishning vujudga kelishi hisobiga juft-juft bo'lib birikib, assotsiyalangan bo'ladi.



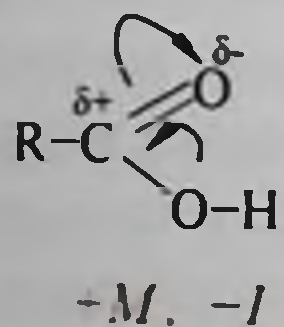
Monokarbon kislotalarning fizikaviy xarakteristikasi

Kislotalarning nomi	Tuzilishi	Fizik xossalari		pK_a
		T suyuqlan., °C	T qaynash., °C	
chumoli kislota	HCOOH	8,4	101	3,75
sirka kislota	CH ₃ COOH	17	118	4,76
propion kislota	CH ₃ CH ₂ COOH	-22,4	141	4,87
moy kislota	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	-7,9	153,5	4,82
valerian kislota	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	-34	186	4,86
izovalerian kislota	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH	-38	177	4,77
kapron kislota	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	-2	205	4,88
palmitin kislota	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	64	271,5	

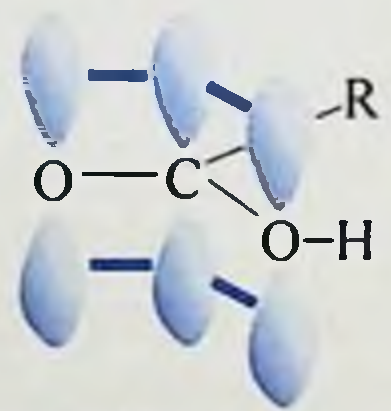
Kimyoviy xossalari

Karbon kislotalarning kimyoviy xossalari ular tarkibidagi karboksil guruhga va dissotsiyalanishi natijasida hosil bo'lgan karboksilat ionning tuzilishiga bog'liq. Karbon kislotalarning reaksiya qobiliyati ular tarkibidagi karboksil guruh bilan belgilanadi.

Karboksil guruhning elektron tuzilishi.



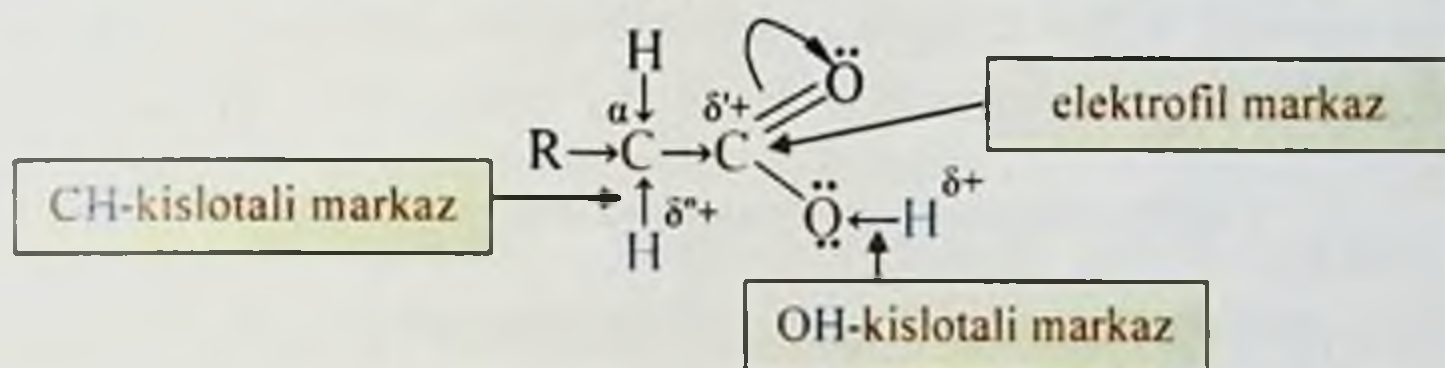
Karboksil guruhning elektron tuzilishi murakkab bo'lib, u ikkita funksional guruhdan tarkib topgan, ya'ni oksobirikmalardagidek karbonil guruh $>C=O$ va spirtlarning funksional guruhi – gidroksildan

 p, π -ta'sirlashuv

(-OH). Bu ikkita funksional guruhlar bir biriga ta'sir etadi. Gidroksil guruhning kislorod atomidagi erkin elektron jufti (p -elektron) karbonil guruhning π -elektronlar bilan ta'sirlashadi (p, π -ta'sirlashuv), ya'ni umumiy elektron bulut vujudga keladi. Lekin bu elektron bulut karbonil guruhning elektromanfiy kislorod atomi tomon siljigan. Bu siljish oqibatida gidroksildagi O-H bog'i qutblanib qoladi va vodorod atomi qo'zg'aluvchan bo'lib -OH kislotali vujudga keladi. -OH guruhdan kelayotgan elektron zichlik hisobiga karbonil guruh uglerod atomidagi musbat zarad kamayadi, demak, karbonil guruhning qutbliligi oksobirikmalarnikidan ancha past bo'ladi.

Karboksil guruh misolida biz atomlarning bir-biriga o'zaro ta'sir etishini va bu ta'sir ostida moddalarning kimyoviy xossalarini o'zgarishini ko'rishimiz mumkin. Karboksil guruhdagi gidroksil guruh ($-OH$) elektronodonor bo'lib, karbonil guruhning qutbliligini kamaytirsak, karbonil guruh esa elektronoakseptor bo'lib OH -guruhning kislotaligini oshiradi. Shuning uchun karboksildagi gidroksil guruhning kislotaligi spirdagi gidroksil guruhnikidan yuqori. Karbonil guruhga kelsak, uning qutbliligi aldegid, ketonlardagi karbonil guruhnikidan kam bo'ladi. Karbonil guruh nukleofil birikish reaksiyalariga qiyin kirishadi.

Kislotalarning kimyoviy xossasi yana karboksil guruh birikkan radikalning tuzilishiga ham bog'liq. Karboksil guruh elektronoakseptor bo'lganligi uchun karbon kislotalarda uglevodorod radikalidan elektron bulut karboksil guruh tomon siljigan va bu α -uglerod atomidan SN -kislotalikni vujudga keltiradi.

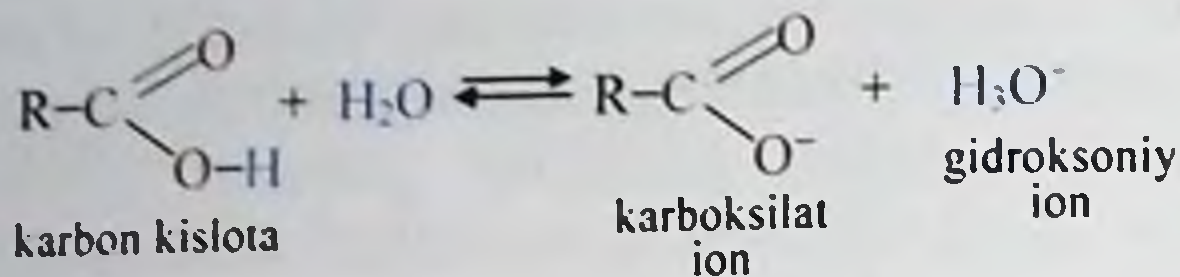


Karbon kislotalarning reaksiyalarini to'rtta turga bo'lish mumkin:

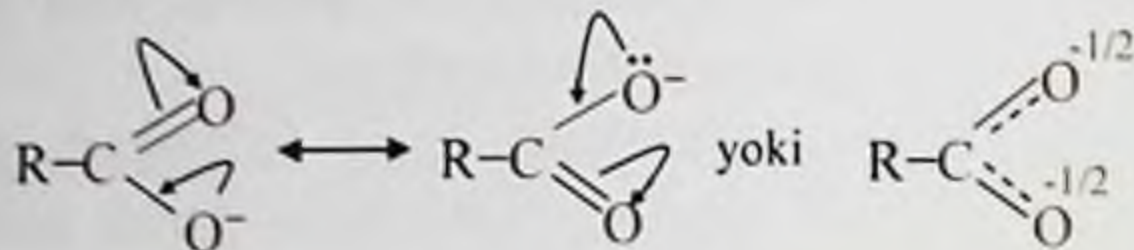
- O-H bog'i hisobiga boradigan reaksiyalar (kislotali xossalari),
- karboksil guruhdagi uglerod atomi hisobiga boradigan nukleofil o'rin olish reaksiyalari,
- α -uglerod atomidagi vodorodlarning almashinish reaksiyalari,
- oksidlanish va qaytarilish reaksiyalari.

O-H bog'i hisobiga boradigan reaksiyalar – karbon kislotalarning kislotali xossasi

Karbon kislotalarning kislotali xossalari karboksil guruhdan protonni ajralish xususiyatiga bog'liq. Karbon kislotalar suvli eritmada dissoziyalanadi. Barcha karbon kislotalar kislotali xossaga ega bo'lib, ko'k lakmus qog'ozni qizartiradi. Bu hodisa kislotalarning dissoziyalanishiga asoslangan.



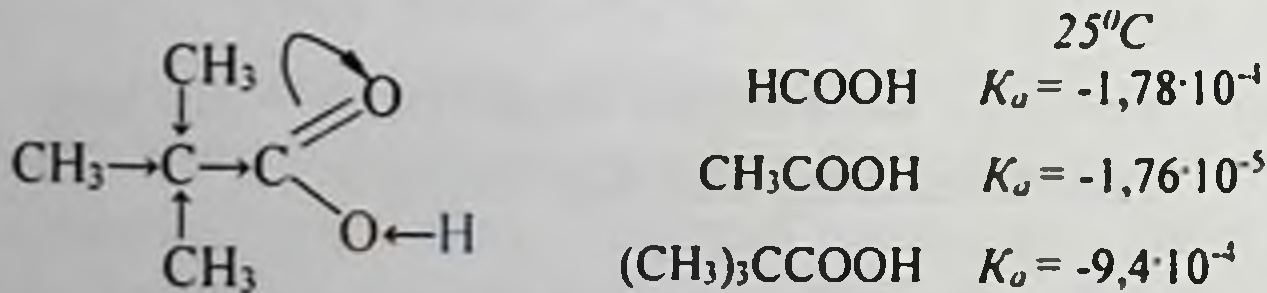
Dissotsiyalanish jarayonida kislorod atomlari teng qiymatli bo'lgan, manfiy zaryad tekis taqsimlangan karboksilat ion hosil bo'ladi. Karboksilat ion tuzilishini shunday ifodalash mumkin:



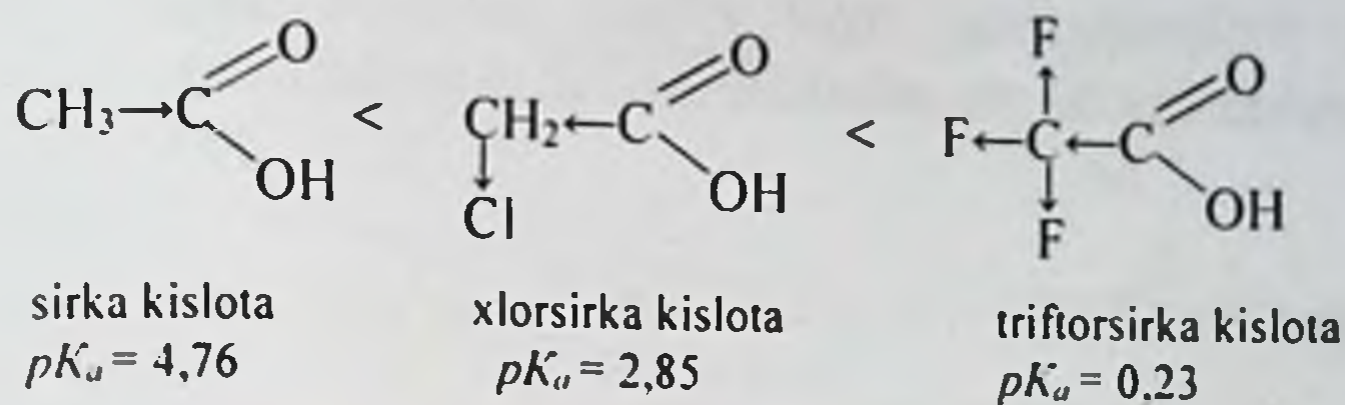
Karboksilat ionda manfiy zaryad delokallanishi natijasida karboksilat ioni yuqori barqarorlikka ega. Kislotalarning kuchi ularning hosil qilgan anionning barqarorligi bilan belgilanganligi uchun karbon kislotalarning kislotaligi anionlarining barqarorligi kam bo'lgan spirt, fenollarnikidan yuqori bo'ladi.

Karbon kislotalarning kislotaligi spirt, fenollar va boshqa OH kislotalarnikidan kuchli bo'ladi. Karbon kislotalarning kislotali xossasini kuchli yoki kuchsiz bo'lishi karboksil guruh bilan birikkan radikalning tuzilishiga va undagi o'rinbosarlarning tabiatiga bog'liq.

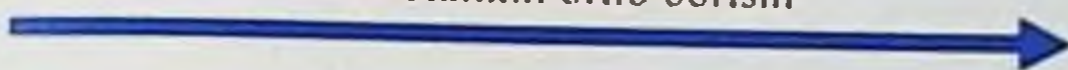
To'yingan bir asosli karbon kislotalar orasida chumoli kislota eng kuchli kislota hisoblanadi. Karboksil guruhga birikkan radikalning kattalashishi kislotalarning kuchini kamaytiradi. Chunki radikalning (+I) induktiv effekti ta'sirida karboksildagi OH guruh qutbliligi pasayadi, vodorod atomining harakatchanligi kam bo'ladi.



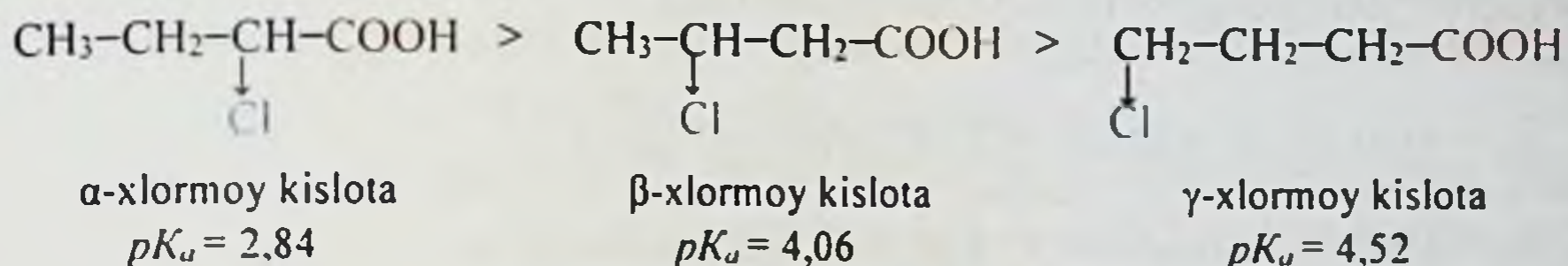
Karboksil guruh bilan birikkan radikal tarkibidagi o'rinbosarlar ham kislotali xossasiga bevosita ta'sir etadi. Kislota radikalida elektronodonor o'rinbosarlar mavjud bo'lsa, ular kislotali markazdagi elektron zichlikni oshirib, karboksilat ionning barqarorligini kamaytiradi va buning oqibatida kislotali kuchi kamayadi. Elektronoakseptorlar, aksincha, kislotali markazdan elektron zichlikni o'z tomon tortib, markazdagi elektron zichlikni kamaytiradi, karboksilat anionning barqarorligini oshiradi, demak, kislotali kuchi ortadi.



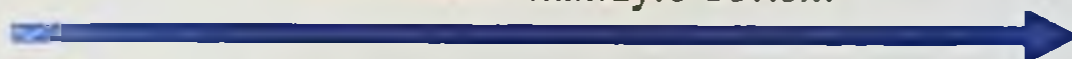
kislotalikni ortib borishi



Bir xil o'rinbosarli karbon kislotalarning kislotaligi o'rinbosar holatiga ham bog'liq bo'lib qoladi. O'rinbosar qanchalik karboksil guruhdan uzoqroq joylashgan bo'lsa, kislotaligi ham kam bo'ladi.

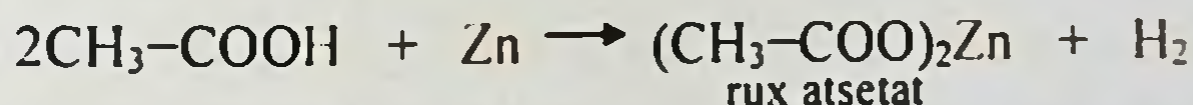


kislotalikni kamayib borishi

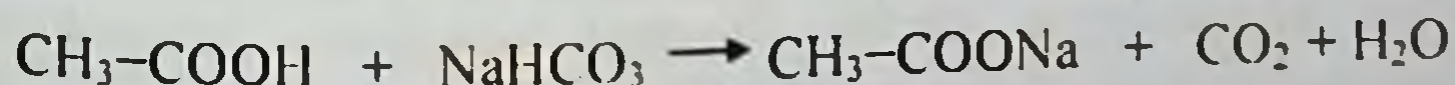
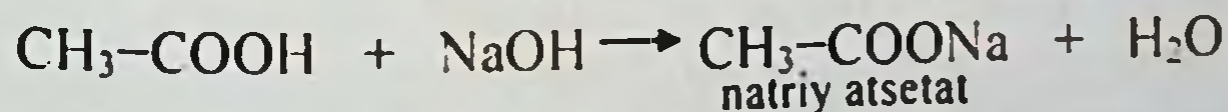
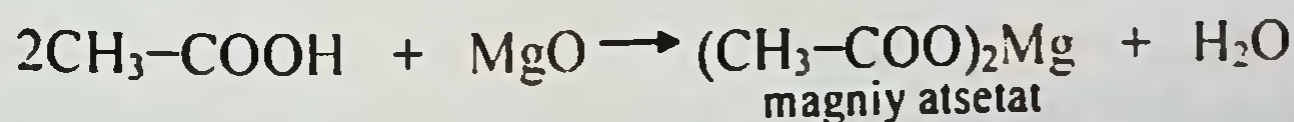


Kislotalarning tuzlarini hosil qilish. Karboksildagi O-H-bog'ining uzilishi hisobiga boradigan reaksiyalar qatoriga kislotalarning metallar, asosli oksidlar, gidroksidlar va ishqoriy metallarning karbonatlari bilan o'zaro ta'sir reaksiyalarini kiritish mumkin. Bu reaksiyalarda kislotalarning tuzlari hosil bo'ladi.

Kislotalarning metallar bilan o'zaro ta'sir reaksiyalari shiddatli boradi.



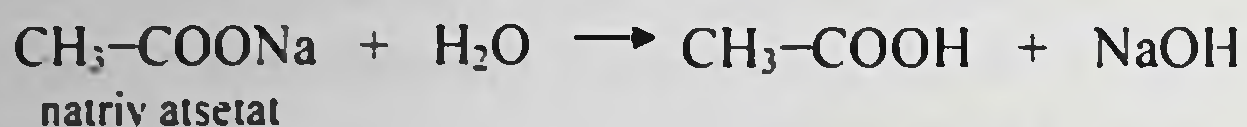
Kislotalarning metall oksidlari, ishqorlar, karbonatlar bilan o'zaro ta'sir reaksiyalari.



Karbon kislotalarning hosil qilgan tuzlarini xalqaro o‘rinbosarli nomenklatura bo‘yicha nomlashda anion nomiga *-oat* suffiks qo‘shib nomlanadi.

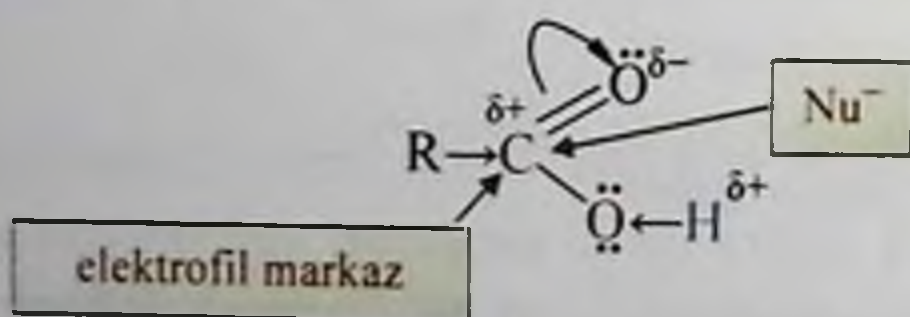


Trivial nomenklatura buyicha kislotalarning lotin tilidagi nomlari qo‘llaniladi. Chumoli kislotalarning tuzlari – *formiatlar*, sirka kislotalarning tuzlari – *atsetatlar*, propion kislotalarning tuzlari – *propionatlar*, moy kislotalarning tuzlari – *butiratlar* kabi nomlanadi. Karbon kislotalar kuchli mineral kislotalarga nibatan ancha kuchsiz kislotalar bo‘lib, ularning tuzlari suvli eritmalarda to‘liq gidrolizlanadi.

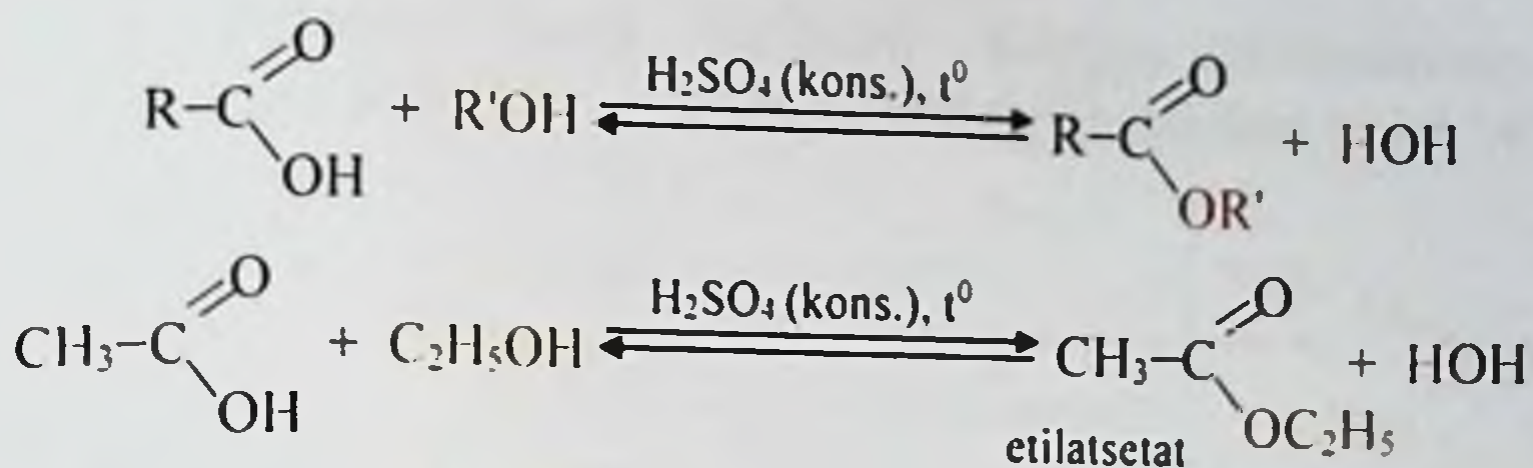


Karboksil guruhdagi uglerod atomi hisobiga boradigan nukleofil o‘rin olish reaksiyalari

Karbon kislotalar karboksil guruhdagi gidroksil guruh hisobiga nukleofil o‘rin olish reaksiyalariga kirishadi. Karboksil guruhning sp^2 -gibridlangan uglerod atomida oksoguruhdagi kislorodning elektroakseptorligi tufayli qisman musbat zaryad (+) vujudga kelgan, yani bu uglerod atomi elektrofil markazga aylangan. Ana shu elektrofil markazga nukleofil reagentlar hujum qilishi natijasida gidroksil guruh boshka nukleofil zarrachalarga almashinadi, yani nukleofil o‘rin olish reaksiyalari amalga oshadi.



Kislotalarning spirtlar bilan o‘zaro tasir reaksiyasi (eterifikatsiya reaksiyasi). Karbon kislotalarga kuchli mineral kislotalar ishtirokida spirtlar tasir ettirilsa, murakkab efirlar hosil bo‘ladi.

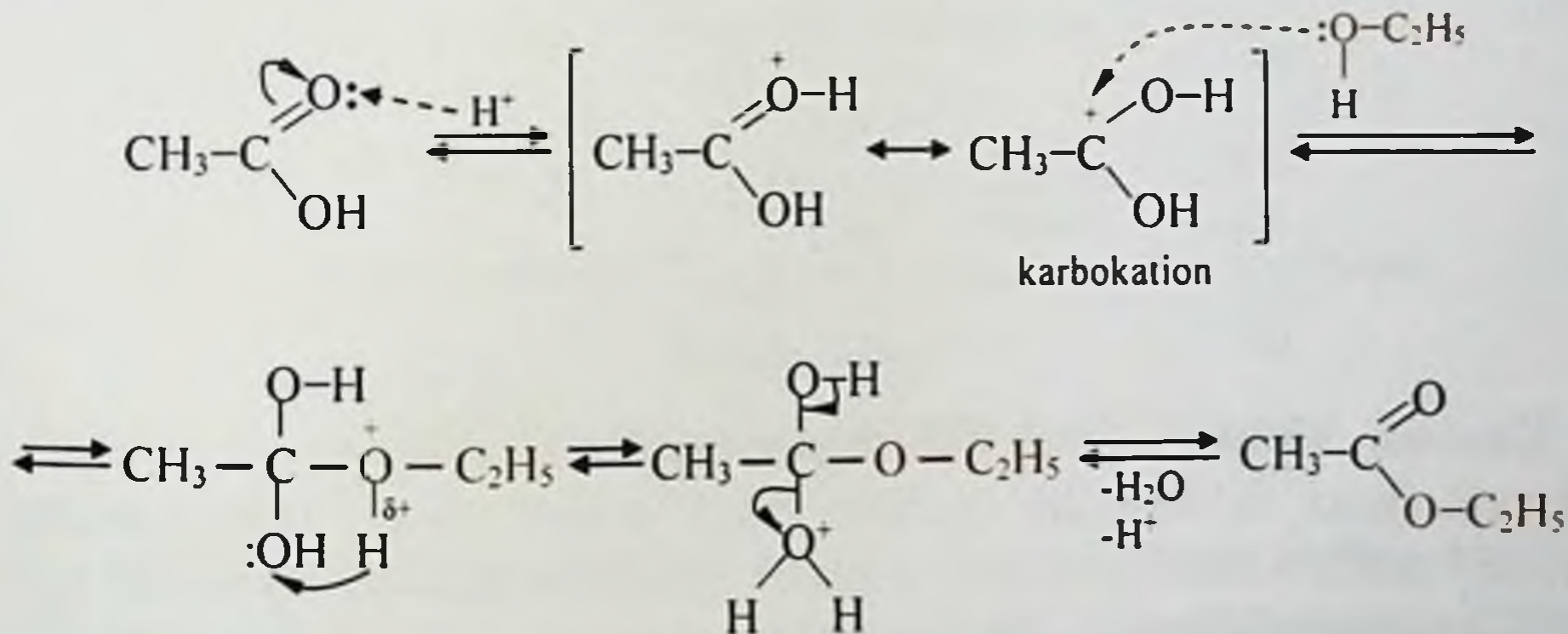


Bu reaksiya *eterifikatsiya reaksiyasi* deb yuritiladi. Eterifikatsiya reaksiyasi mineral kislotalar ishtirokida boradi va qaytar reaksiyadir.

Karboksil guruhdagi gidroksil guruh qiyin ajraladigan guruh bo'lgani uchun, karboksil guruhni aktivligini oshirish maqsadida nukleofil o'rin olish reaksiyalari kislotali katalizatorlar ishtirokida olib boriladi.

Eterifikatsiya reaksiyasi ham konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida olib boriladi. Bu reaksiya mexanizmi quyidagicha:

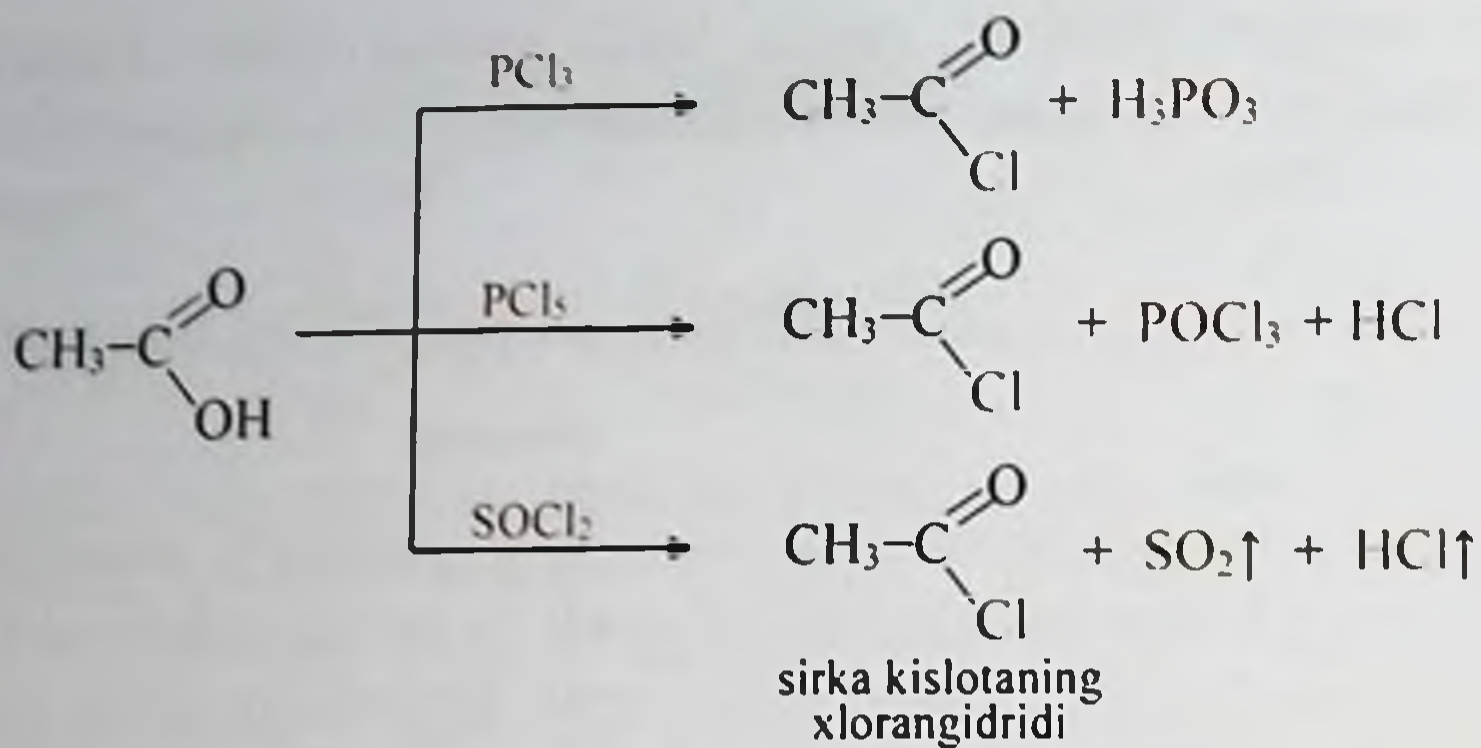
Sulfat kislota protoni karbon kislotadagi oksoguruhning kislorod atomiga birikib (erkin elektron juftiga), protonlashgan kislota hosil qiladi (karbokation hosil bo'ladi). Bu kislotada karboksil guruhdagi uglerod atomi to'liq musbat zaryadga ega bo'ladi. Keyin bu uglerod atomiga spirt birikadi.



Hosil bo'lgan oraliq moddadan suv, proton ajralgandan so'ng, efir hosil bo'ladi.

Eterifikatsiya reaksiyasiga birlamchi spirtlar oson, ikkilamchi spirtlar sekinroq kirishadi. Uchlamchi spirtlar bilan karbon kislotalarning o'zaro tasir reaksiyasi fazoviy to'siqlar tufayli qiyinchilik bilan amalga oshadi.

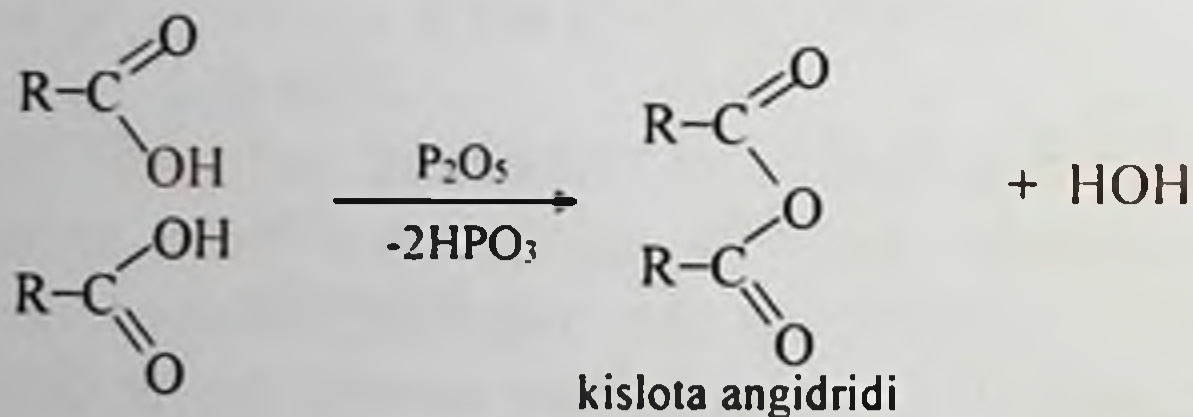
Galogenangidridlarning hosil bo'lishi. Karbon kislotalarga fosfor galogenidlar (PCl_5 , PCl_3) yoki tionilxloridlar SOCl_2 tasir ettirilsa, kislotalarning galogenangidridlari hosil bo'ladi.



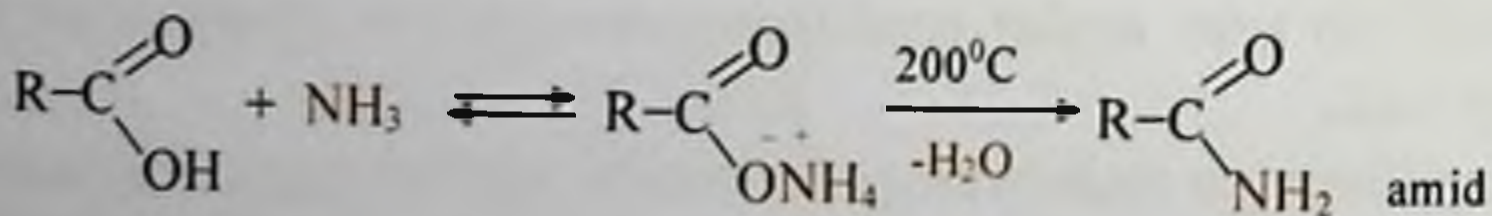
Kislota xlorangidridini olish uchun ko'pincha tionilxloriddan foydalaniladi, chunki bunda SO_2 , HCl lar gaz holida ajralib chiqadi.

Galogenangidridlar juda reaksiya qobiliyati kuchli moddalar bo'lib, organik sintezda atsillovchi reagent sifatida ko'p qo'llaniladi.

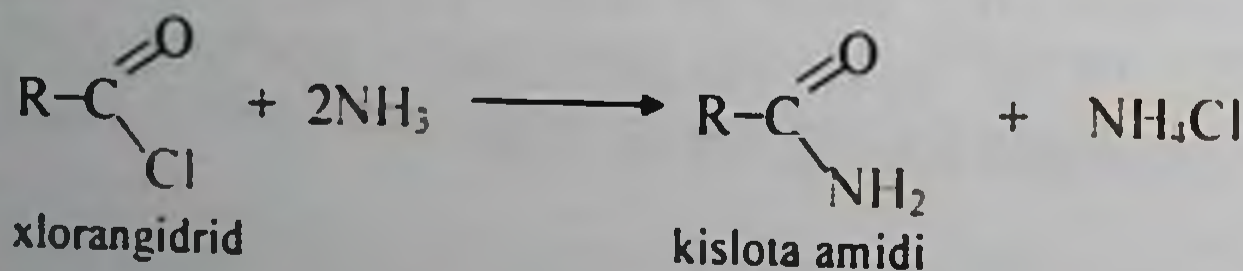
Angidridlarning hosil bo'lishi. Karbon kislotalar suvni tortuvchi moddalar (fosfor (V) oksid yoki triftorsirka angidrid $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$) ishtirokida qizdirilsa, molekulalararo degidratlanish sodir bo'lib, kislota angidridlari hosil bo'ladi.



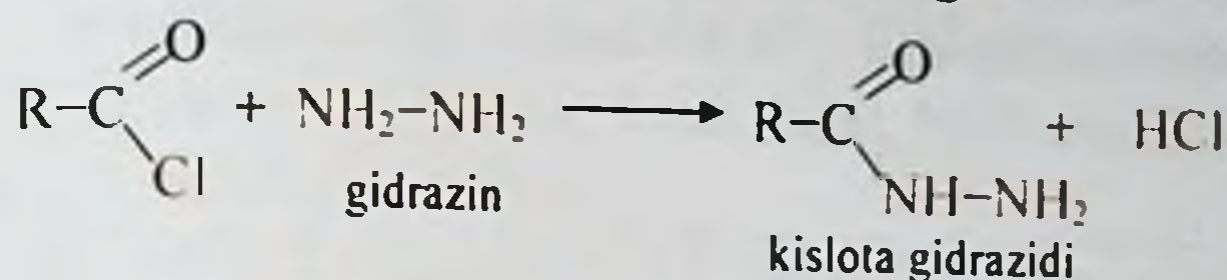
Karbon kislota amidlarini hosil qilish. Kislotalarning ammiak, birlamchi yoki ikkilamchi aminlar bilan o'zaro ta'sir reaksiyasidan ammoniy tuzlari hosil bo'ladi. Bu tuzlar qizdirilganda (quruq holda) suv ajralib, kislota amidlariga aylanadi.



Ko'pincha kislota amidlari kislota galogenangidridlariga ammiak ta'sir ettirib olinadi.

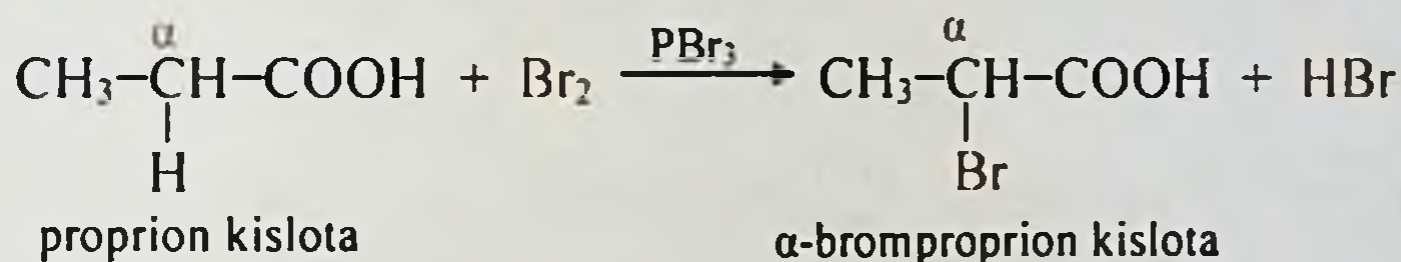
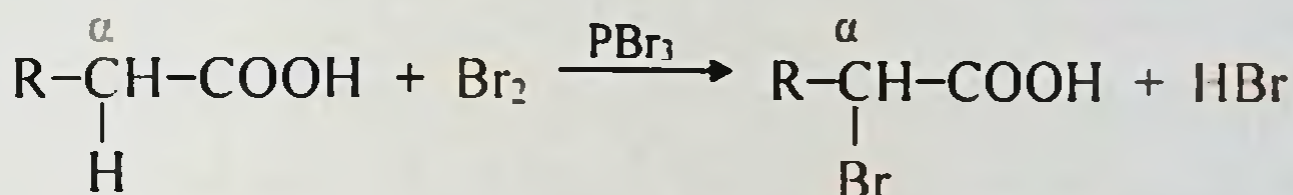


Gidrazidlarning hosil bo'lishi. Karbon kislotaning galogen anhidridlariga gidrazin tasir ettirilsa, kislota gidrazidlari hosil bo'ladi.



α -Uglerod atomidagi vodorodlarning almashinish reaksiyasi

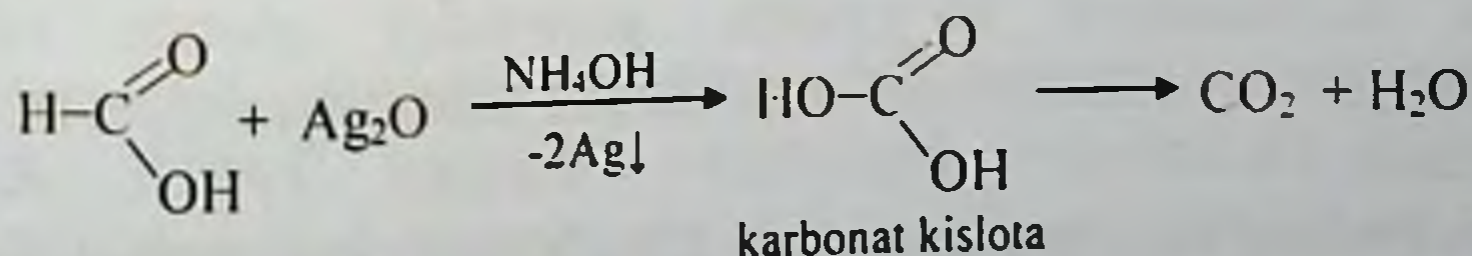
Karbon kislota molekulasidagi karboksil guruh elektronoakseptor bo'lgani tufayli α -uglerod atomining vodorod atomlari qo'zg'aluvchan bo'lib qoladi. Karbon kislotalarga fosforgalogenidlar (RSI_3 yoki RVr_3) katalizatorligida xlor yoki brom tasir ettirilsa, α -uglerod atomidagi vodorodlar galogenga almashinadi (S_N -kislotalik).



Bu reaksiya Gel-Folgard-Zelinskiy reaksiyasi deb yuritiladi.

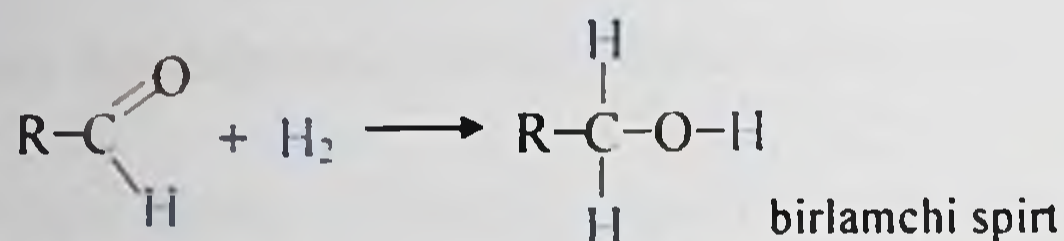
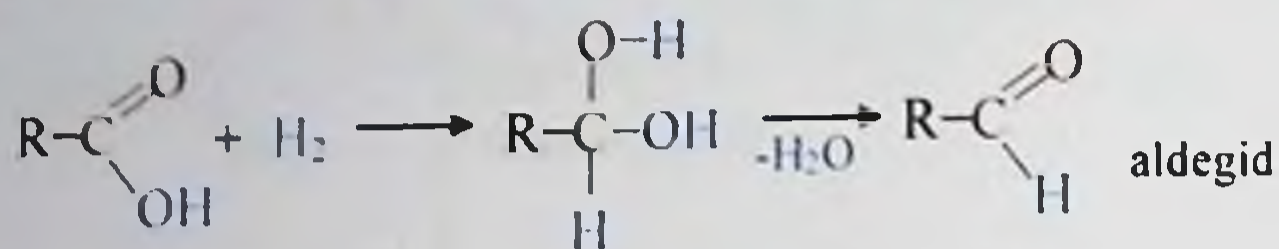
Oksidlanish va qaytarilish reaksiyalari

Oksidlanish reaksiyalari. Monokarbon tuyingan karbon kislotalar, chumoli kislotadan boshqalari, oksidlovchilar ta'siriga barqaror. Chumoli kislotada karboksil guruh vodorod bilan bevosita bog'langanligi uchun uni ham kislota, ham aldegid deb qarash mumkin. Shuning uchun u osonlik bilan oksidlanadi, "kumush ko'zgu" reaksiyasini beradi.



Qaytarilish reaksiyalari. Kislotalar karbonil guruhning reaksiya qobiliyati aldegid va ketonlardagi karbonil guruhining reaksiya

qobiliyatidan past. Nukleofil birikish reaksiyalari oddiy sharoitda sodir bo'lmaydi. Faqat katalizatorlar va harorat ta'sirida vodorod birikishi mumkin. Bunda avval aldegid, keyin birlamchi spirt hosil bo'ladi.



9.5.1.5. Ayrim namoyondalari

Chumoli kislota (*Asidum formicum*) HCOOH. O'tkir hidli, rangsiz suyuqlik. Suvda, etanolda, efirda yaxshi eriydi. U chumolilar organizmida, shuningdek, qichitqi o't, archa o'simliklarida, qon va muskul tarkibida bo'ladi. Sanoatda yuqori haroratda o'yuvchi natriyga uglerod (II) oksid ta'sir ettirib olinadi.



Chumoli kislota – kuchli o'yuvchi modda, uning tomchilari terida po'rsildoqlar paydo qiladi.

Chumoli kislota konsentrlangan sulfat kislota ta'sirida parchalanadi.



Chumoli kislota ning “kumush ko'zgu” reaksiyasini berishi va konsentrlangan sulfat kislota ta'sirida parchalanishi chumoli kislota uchun sifat reaksiyalari hisoblanadi.

Chumoli kislota organik sintezda keng qo'llaniladi. To'qimachilik sanoatida gazlamalarni bo'yashda, pestisidlar olishda ishlatiladi. Tibbiyotda 1%-li spirtli eritmasidan (chumoli spirt) nevralgiya, miozidlarda foydalaniladi.

Sirka kislota (*Acidum aceticum*) CH₃COOH. Juda qadimdan “sirka” nomi bilan ma'lum. O'tkir hidli, rangsiz suyuqlik. Suv bilan har qanday nisbatda aralashadi. Sof sirka kislota 16,6⁰Cda muzga o'xshash kristallga aylanadi, shuning uchun suvsiz sirka kislota “muz sirka kislota” deb

yuritiladi. Sirka kislota farmatsevtikada bazi dori vositalari – qoʻrgʻoshin atsetat, atsetilsalisil kislota, fenatsetin, paratsetamol sintezida qoʻllaniladi.

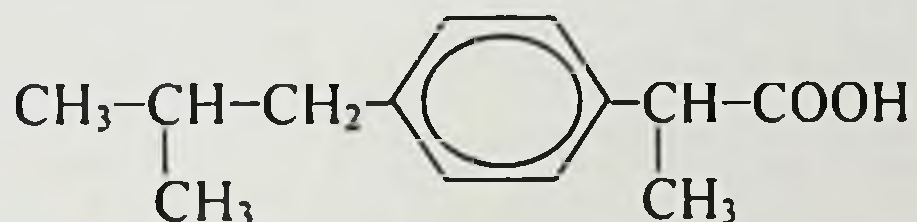
Propion kislota $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$. Suv bilan barcha nisbatlarda aralashadigan, rangsiz suyuqlik. Vitaminlar, hidli moddalarni, gerbisidlarni ishlab chiqarishda foydalaniladi.

Moy kislota $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Rangsiz, qovushqoq, qoʻlansa hidli, $163,5^\circ\text{C}$ qaynaydigan suyuqlik. Moy kislota hidli moddalar, dori vositalarni, emulgatorlarni olishda ishlatiladi.

Valerian kislota $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Qaynash harorati 185°C boʻlgan suyuqlik. Uning izomeri izovalerian kislota katta ahamiyatga ega. Izovalerian kislota sof holda hamda murakkab efirlar holida valerian oʻsimligi ildizida uchraydi. α -aminokislota – Z-valin sintezida boshlangʻich moddadir. Koʻpgina dori preparatlari – bromizoval, validol, karvalol, valokardin va boshqalarni olinishida ishlatiladi.

α -Propilvalerian kislota (2-propilpentan kislota, dipropilsirka kislota, valpro kislota)ning natriyli tuzi – natriy valproat ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$)₂CHCOONa tibbiyotda sudoroga qarshi sifatida ishlatiladi.

Ibuprofen (*Ibuprofenum*) 2-(4-izobutil)fenilpropan kislota.



Tibbiyotda shamollashga qarshi revmatoid artrit, osteoporoz va har xil boʻgʻim kasalliklarni davolashda qoʻllaniladi.

9.5.1.2. Toʻyinmagan monokarbon kislotalar

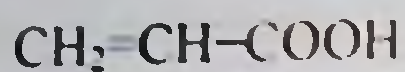
Radikalida karrali (qoʻsh bogʻ yoki uch bogʻ) bogʻ saqlagan monokarbon kislotalar toʻyinmagan monokarbon kislotalar deyiladi.

Nomenklatura, izomeriyasi

Toʻyinmagan monokarbon kislotalar asosan *trivial* nom bilan nomlanadi. IUPAC *xalqaro oʻrinbosarli* nomenklaturasi boʻyicha nomlashda kislotaldagi uglerod soni mos keladigan uglevodorod nomidagi *-an* qoʻshimchasi qoʻsh bogʻ boʻlsa *-enga*, radikalda uch bogʻ boʻlsa *-inga* almashtiriladi. Uglerod zanjiridagi karrali bogʻni holati koʻrsatiladi.

Kislotalar qo'sh bog'ning karboksil guruhga nisbatan joylashgan holatiga ko'ra α, β -; β, γ -; γ, δ -kislotalarga bo'linadi.

α, β -to'yinmagan kislota



akril kislota
propen kislota

β, γ -to'yinmagan kislota



3-buten kislota

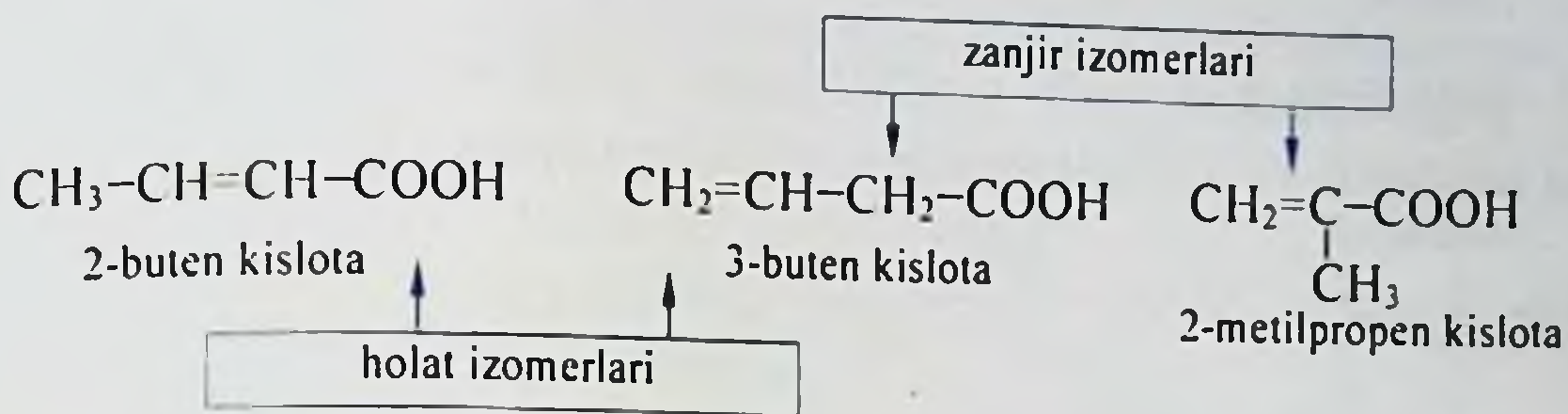
Ba'zi kislotalarning nomlanishi jadvalda keltirilgan.

9.5.4.-jadval

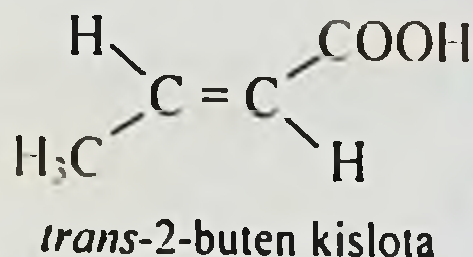
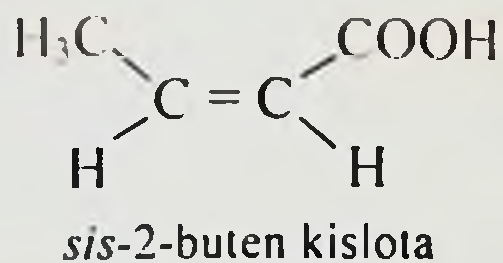
To'yinmagan monokarbon kislotalarning nomlanishi

Formulasi	Nomenklatura	
	Trivial	Xalqaro o'rinbosarli
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	akril kislota	propen kislota
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	metakril kislota	2-metilpropen kislota
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	vinilsirka kislota	3-buten kislota
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{COOH} \end{array}$	kroton kislota	<i>trans</i> -2-buten kislota
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{COOH} \end{array}$	izokroton kislota	<i>sis</i> -2-buten kislota
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	propiol kislota	propin kislota
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	tetrol kislota	2-butin kislota
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad (\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad (\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$	olein kislota	<i>sis</i> -9-oktadeuen kislota
$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad (\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$	linol kislota	<i>sis</i> -9- <i>sis</i> -12-oktadekadien kislota
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad (\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$	linolen kislota	<i>sis</i> -9- <i>sis</i> -12- <i>sis</i> -15-oktadekatrien kislota

To'yinmagan monokarbon kislotalar uchun *tuzilish (holat, zanjir izomeriyasi)* va *geometrik izomeriya* turlari xos.



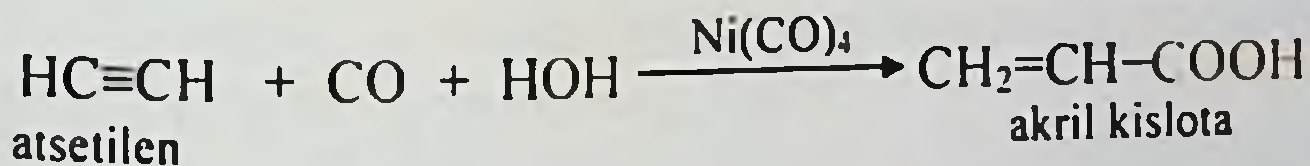
Geometrik izomerlar:



Olinish usullari

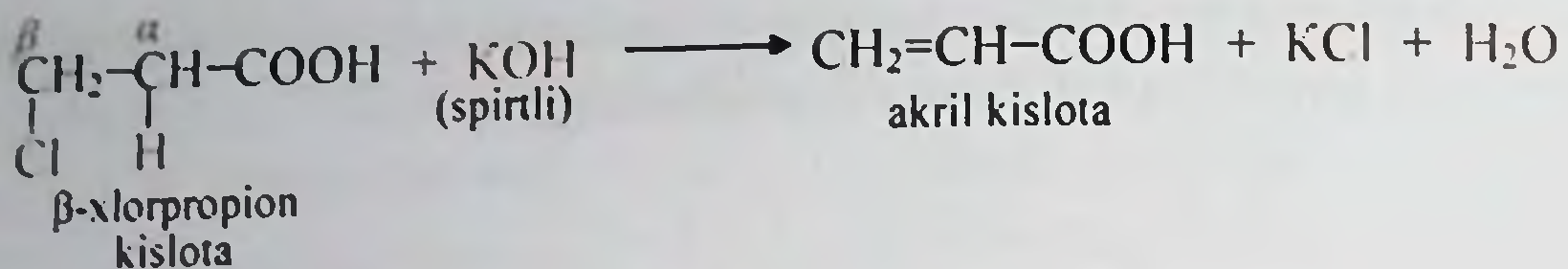
Yuqori molekuli to'yinmagan monokarbon kislotalar asosan, gliserinning murakkab efiri bo'lgan yog'lar va moylar tarkibiga kiradi va ularni gidrolizlanishidan to'yinmagan kislotalar hosil bo'ladi. Kichik molekuli to'yinmagan kislotalar qator sintetik usullar bilan olinadi. Ularni to'yingan monokarbon kislotalarni olinish usullari yordamida to'yinmagan birikmalardan olish mumkin. To'yinmagan kislotalarni olishning yana o'ziga xos (maxsus) usullari ham mavjud.

1) **Alkinlarning gidrokarbonillash (Reppe reaksiyasi).** Alkinlarning uglerod (II) oksidi bilan suvli muhitda o'zaro ta'sir reaksiyasidan α, β -to'yinmagan monokarbon kislotalar olinadi. Bu reaksiya metallkarbonillari katalizatorligida amalga oshadi.

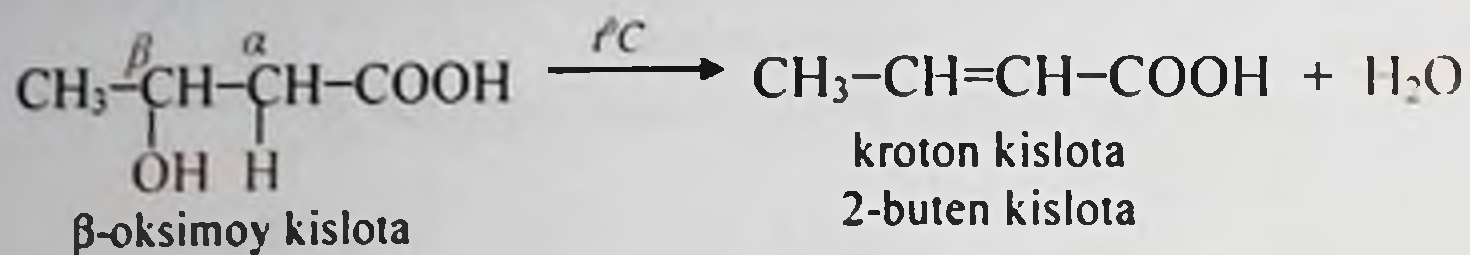


2) **β -galogen va β -gidroksikarbon kislotalardan olish.**

2.1. β -galogen karbon kislotalarga ishqorning spirtidagi eritmasi tasir ettirilsa, gidrogalogenlash (elimirlanish) reaksiyasi sodir bo'lib, to'yinmagan kislota hosil bo'ladi.



2.2. β -gidroksikislotalar qizdirilganda ichki molekulyar degidratlanishga uchraydi va α,β -to'yingan kislotalarga aylanadi.



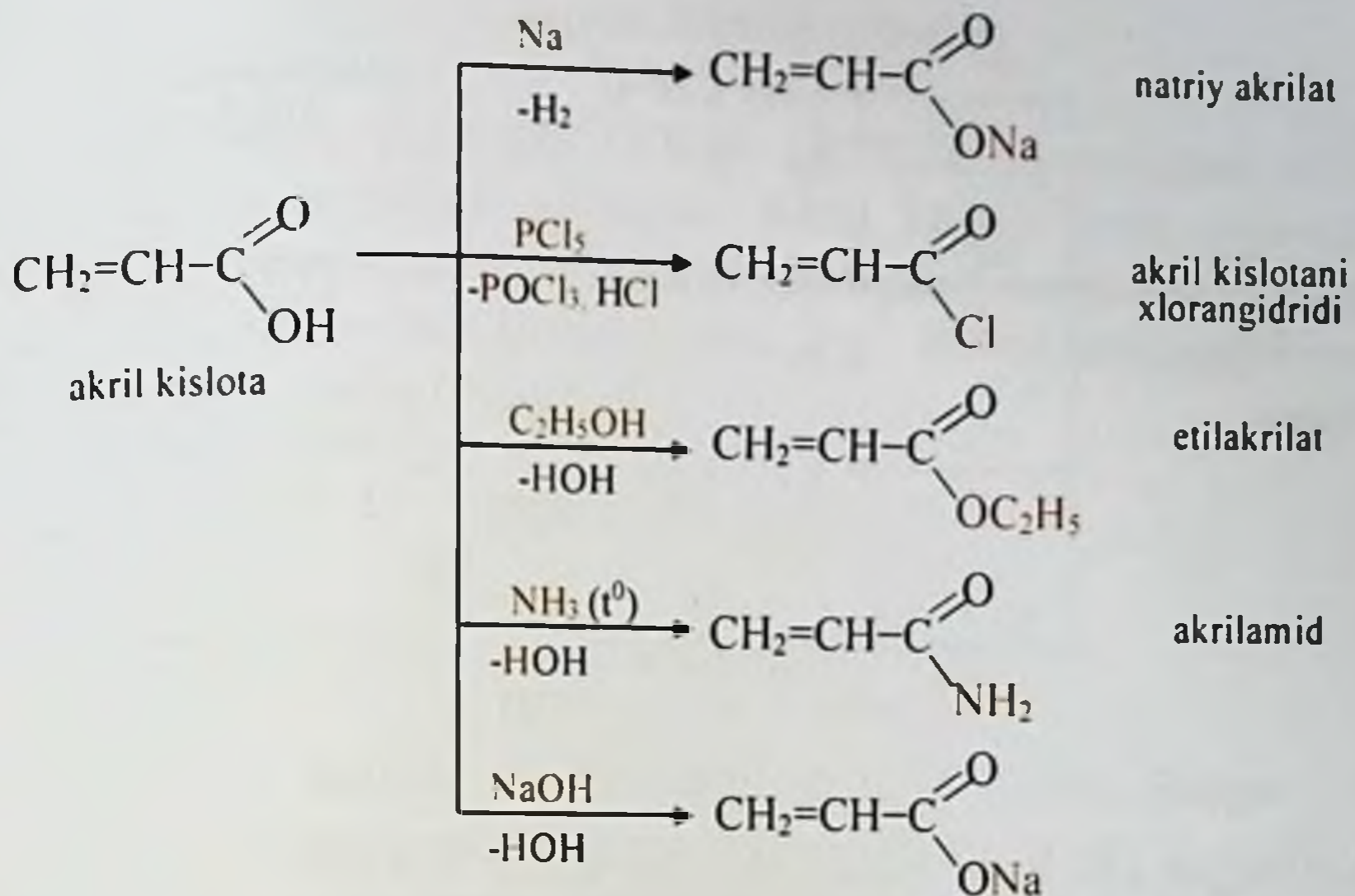
Fizikaviy xossalari

Oddiy sharoitda to'yingan monokarbon kislotalar rangsiz suyuqlik yoki qattiq moddalardir. Quyi molekulyar to'yingan kislotalar suvda yaxshi eriydi va o'tkir hidli suyuqliklar. Molekulyar massasi ortgan sari kislotalarning suvdagi eruvchanligi kamayib boradi. Yuqori vakillari hidsiz qattiq moddalar bo'lib, suvda erimaydi, organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

Kimyoviy xossalari

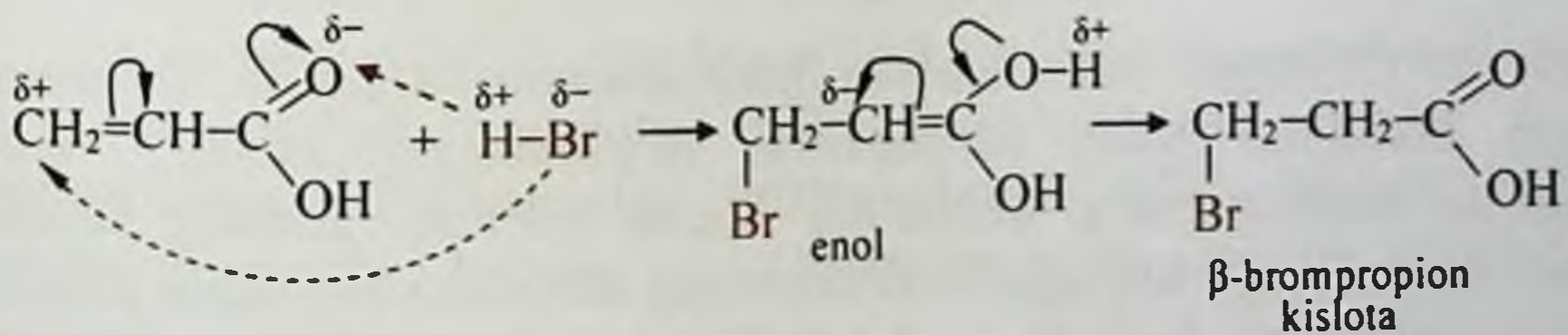
To'yingan monokarbon kislotalarning reaksiya qobiliyati ular tarkibidagi karboksil guruh va karrali bog'ning mavjudligi bilan belgilanadi. Ular karboksil guruh hisobiga to'yingan monokarbon kislotalarning xossalari namoyon etadi – tuzlar, galogenangidrid, murakkab efirlar hosil kiladi.

-COOH guruhi hisobiga boradigan reaksiyalar.

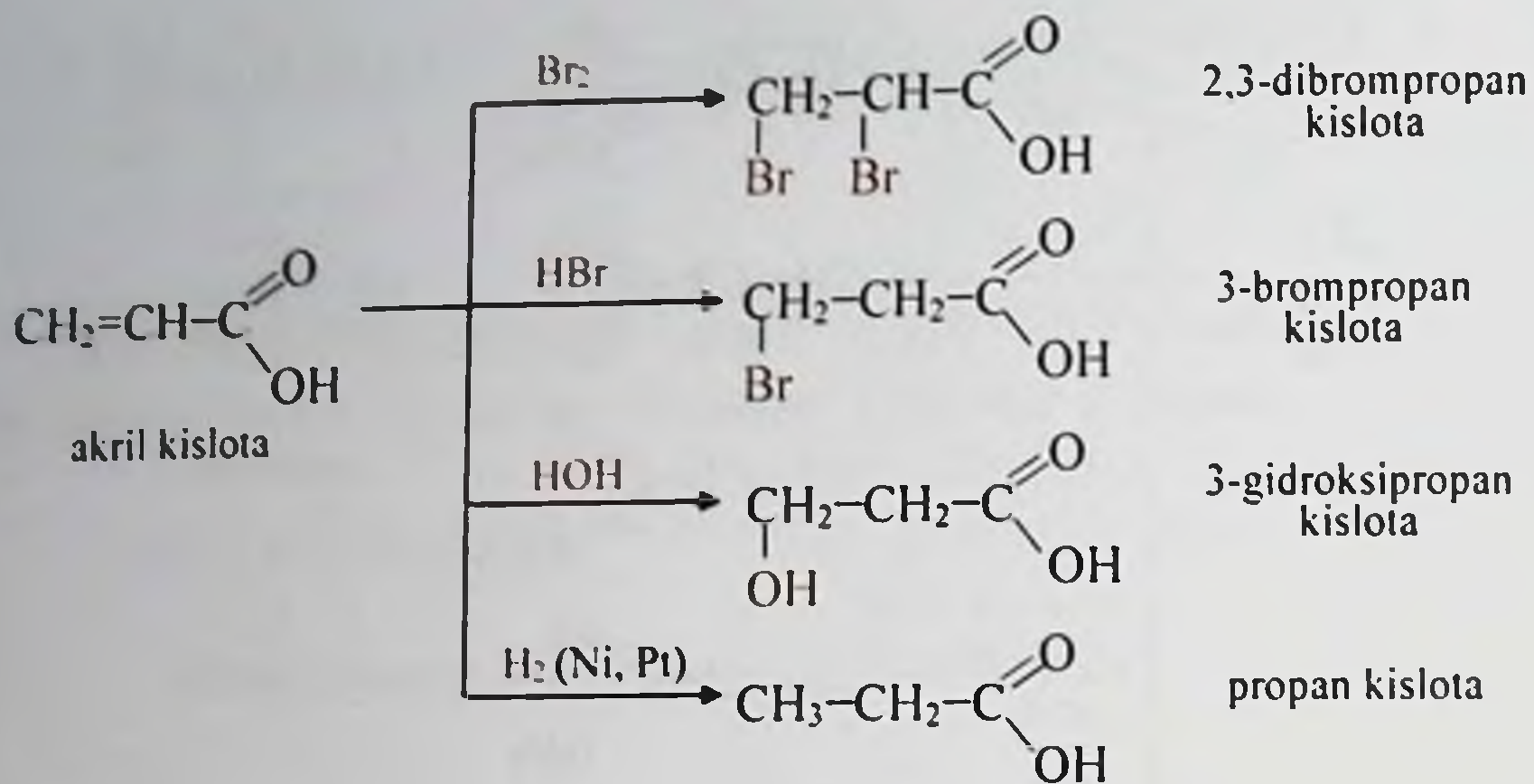


Uglevodorod radikalidagi karrali bog' (qo'shbog' yoki uch bog') hisobiga alken(alkin)larga xos reaksiyalarga – biriktirish, oksidlanish va polimerlanish reaksiyalariga kirishadi.

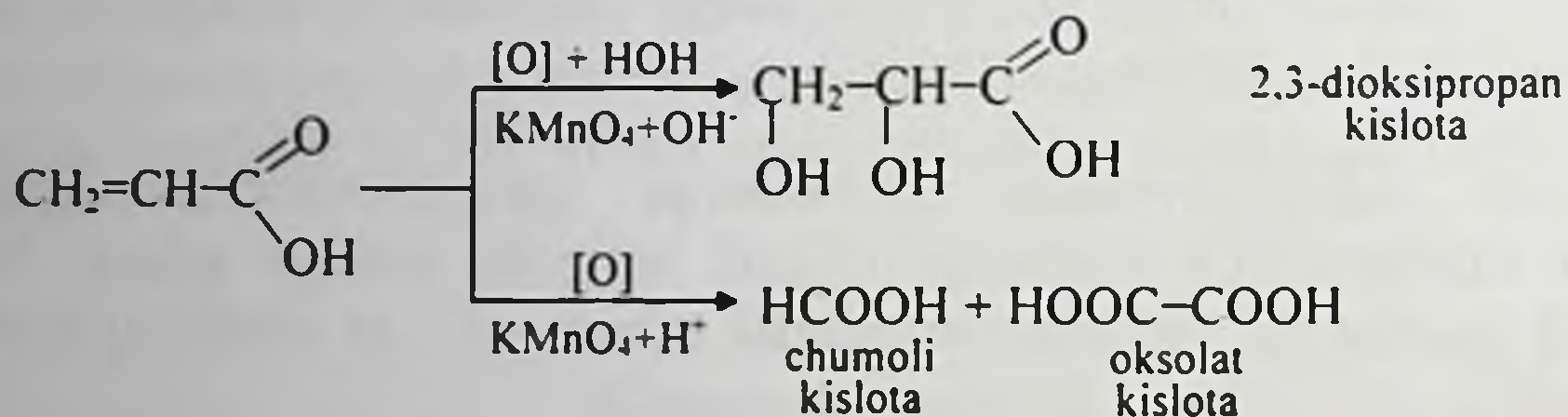
Ammo α, β -to'yinmagan kislotalarga galogenvodorod(suv)ning birikishi Markovnikov qoidasiga teskari bo'yicha amalga oshadi. Bu karboksil guruhning elektronoakseptorlik ta'siri ($-I$, $-M$ effektlar) bilan izohlanadi.



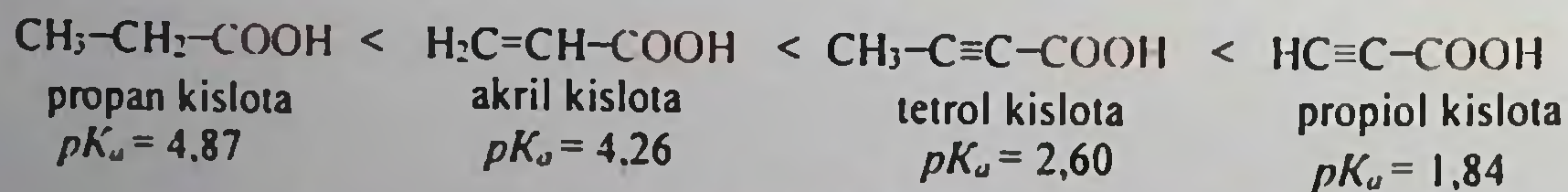
To'yinmagan monokarbon kislotalarning qo'sh bog' bo'yicha reaksiyalari (A_E birikish reaksiyalari).



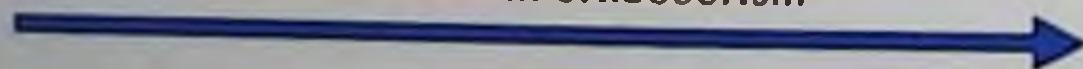
To'yinmagan kislotalar kuchli oksidlovchilar ta'sirida oksidlanganda ular tarkibidagi qo'sh bog' uzilib, molekula ikkiga ajraladi. Natijada bitta monokarbon va dikarbon kislotalar hosil bo'ladi.



Agar to'yinmagan monokarbon kislotalarning kislotali xossasini to'yingan kislotalar bilan solishtirilsa, to'yinmagan, ayniqsa, α, β -to'yinmagan kislotalarning kislotaligi kuchli bo'ladi. Buning sababi shundaki, karrali bog' saqlagan kislotalarning anionlari to'yingan kislota anionidan barqaror bo'ladi. α, β -To'yinmagan kislota ta'sirlashgan sistemalar bo'lib, anionning manfiy zaryadi, ta'sirlashgan sistema buylab taqsimlangan.

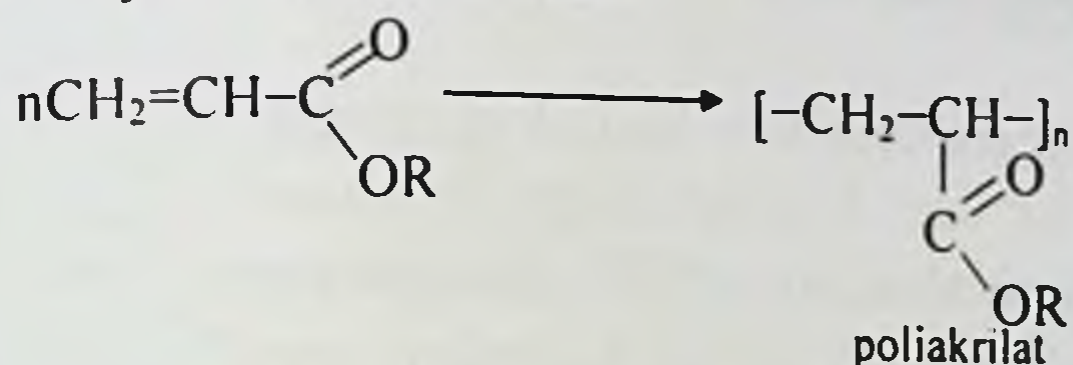


kislotalikni ortiborishi

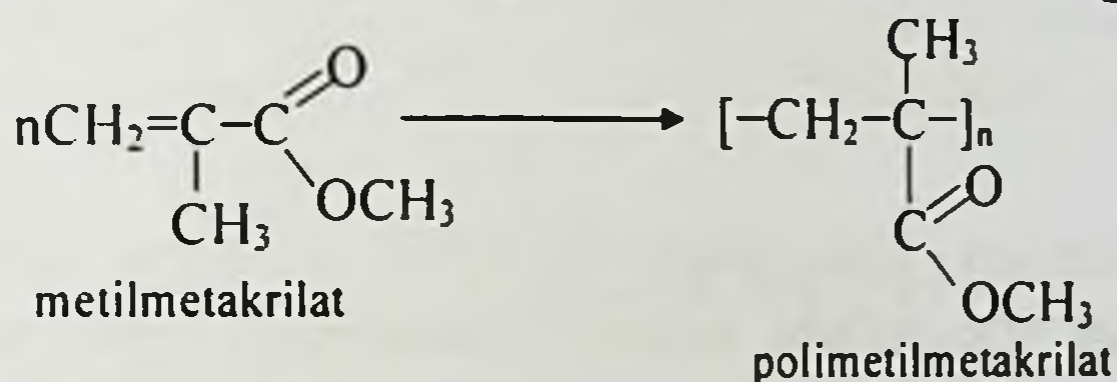


Ayrim namoyondalari

Akril kislota $H_2C=CH-COOH$. $141^{\circ}C$ da qaynaydigan, o'tkir hidli, suvda yaxshi eriydigan suyuqlik. Akril kislota oson polimerlanib, poliakril kislota hosil qiladi. Akril kislota murakkab efirlari asosida olingan polimerlar katta ahamiyatga ega. Poliakrilatlar tibbiyotda tish protezlarini yasashda ishlatiladi.

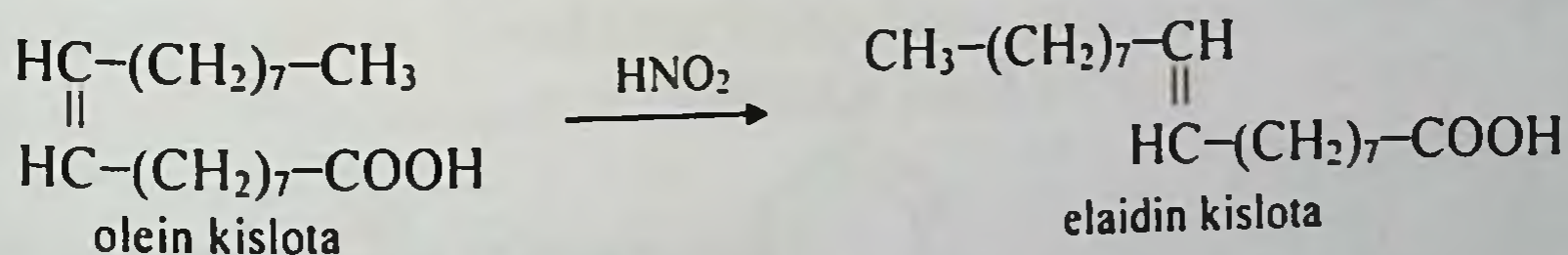


Metakril kislota $H_2C=C(CH_3)COOH$ (2-metilpropen kislota). Rangsiz, $161^{\circ}C$ da qaynaydigan, o'tkir hidli suyuqlik. U $+16^{\circ}C$ dan past haroratda qattiq holatga o'tadi. Sanoatda metakril kislota metil efirining polimerlanishidan polimetilmetakrilat – organik shisha olinadi.



10-Undetsen kislota $H_2C=CH-(CH_2)_8-COOH$. Bu kislota zamburug'ga qarshi vosita bo'lib hisoblanadi. Kislota o'zi va uning ruxli tuzi antimikotik preparatlar tarkibiga kiradi.

Olein kislota (*sis*-9-oktadetsen kislota). Rangsiz, moysimon suyuqlik. O'simlik moylari, ayniqsa, bodom, kungaboqar moylar tarkibida glitserinning murakkab efiri holida uchraydi. Olein kislota *γis* izomer bo'lib, unga nitrit kislota yoki UB-nurlar ta'sir ettirilsa, o'zining *trans* izomeri – elaidin kislota aylanadi.



Olein (~15%), linol (~15%) va linolen (~57%) kislotalarning etil efirlarining aralashmasi "Linetol" dori preparatining tarkibiga kiradi. Bu preparat tibbiyotda gipertoniya, ateroskleroz va kuyganda, "nur" kasalliklarini davolashda qo'llaniladi.

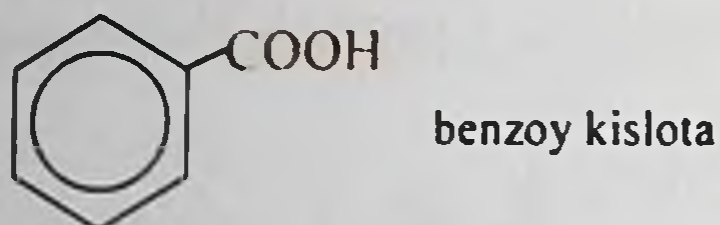
9.5.1.3. Aromatik monokarbon kislotalar

Aromatik uglevodorodlarning benzol halqasidagi bitta vodorod atomining karboksil guruhga ($-COOH$) almashinishidan hosil bo'lgan organik birikmalar aromatik monokarbon kislotalar deyiladi.

Nomenklatura, izomeriyasi

Aromatik kislotalar molekulasida karboksil guruh bevosita benzol halqasi bilan bog'langan bo'ladi. Karboksil guruh benzol halqasida emas, balki yon zanjirda bo'lgan kislotalar alifatik kislotalarning hosilalari deb qaraladi. Aromatik kislotalar halqadagi karboksil guruh soniga ko'ra turkumlanadi.

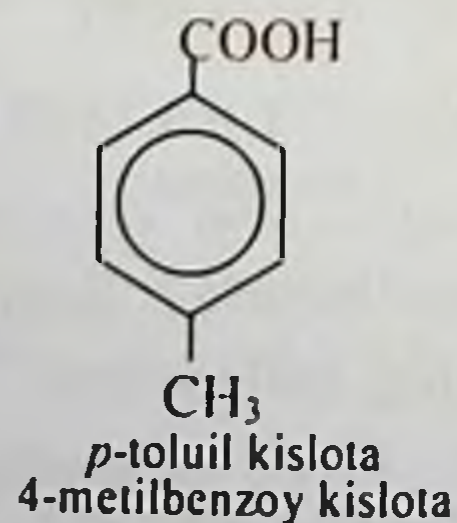
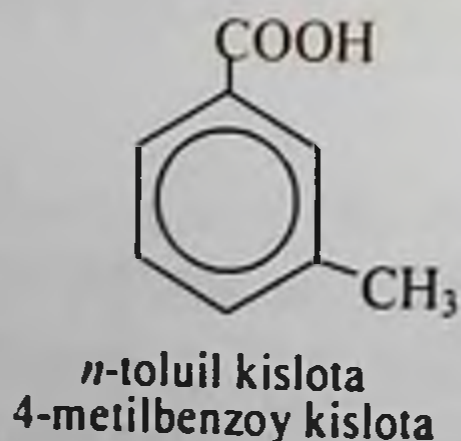
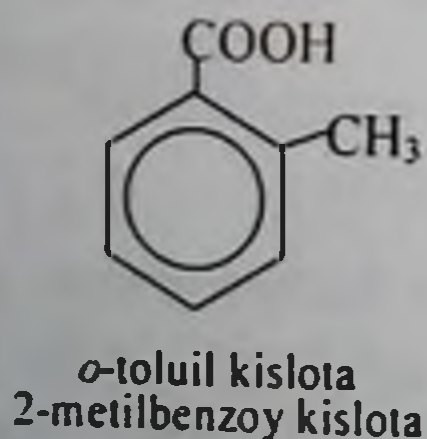
Monokarbon aromatik kislotalarning oddiy vakili – bu benzoy kislota.



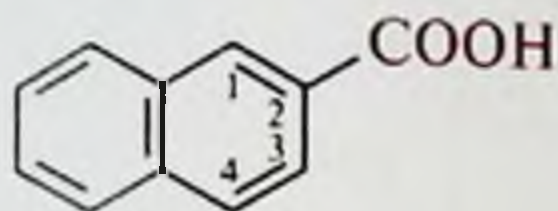
Aromatik monokarbon kislotalarni IUPAC xalqaro o'rinbosarli nomenklatura bo'yicha nomlashda benzoy kislota nomi asos qilib olinadi.



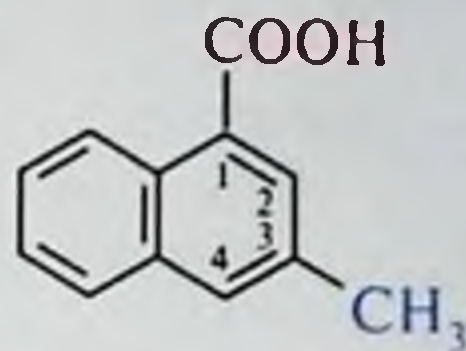
Metilbenzoy kislotalar *trivial nomenklatura* bo'yicha *toluil kislotalar* deb nomlanadi.



Naftalin, antratsen, fenantren kabi aromatik uglevodorodlarning karbon kislotalarining nomi tegishli uglevodorod nomiga *karbon kislota* qo'shimchasi qo'shib aytiladi.

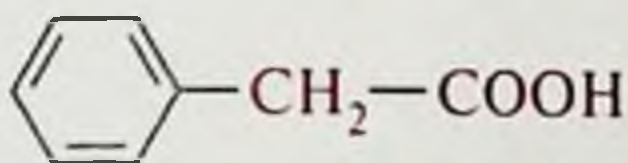


2-naftalin karbon kislota

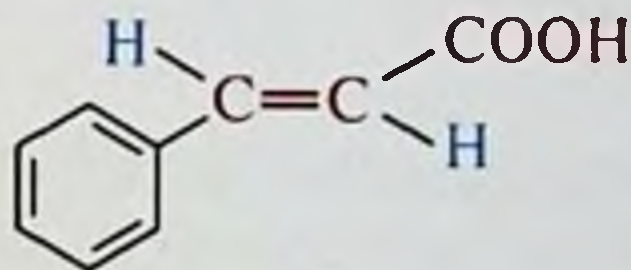


3-metilnaftalin karbon kislota

Karboksil guruh yon zanjirida bo'lgan karbon kislotalar.



fenilsirka kislota
feniletan kislota



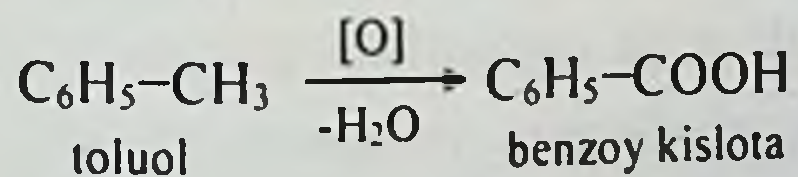
trans-3-fenilpropen kislota
 β -fenilpropion kislota

Olinish usullari

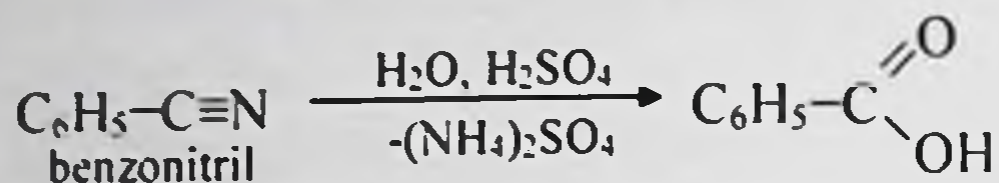
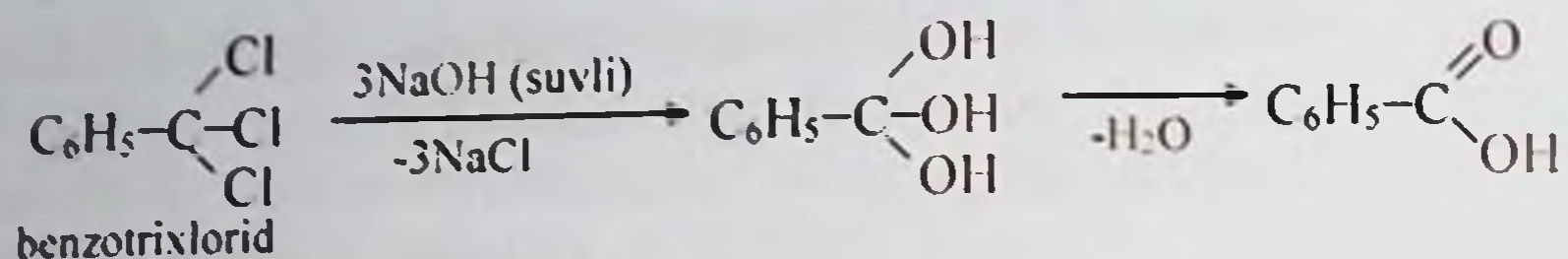
Monokarbon aromatik kislotalar tabiatda o'simlik smolalarida erkin holda yoki murakkab efir holida uchraydi. Shuning uchun benzoy kislota dastlab o'simlik smolalaridan haydash usuli bilan ajratib olingan. Hozirgi vaqtda aromatik kislotalar sintez usuli bilan olinadi.

Aromatik monokarbon kislotalarni ham alifatik monokarbon kislotalarni olishda qo'llanilgan usullar bilan olish mumkin.

1) Monoalkil benzollarni oksidlab olish. Agar metilarenlarga kobalt yoki marganets tuzlari katalizatorligida kaliy permanganat, SrO_3 lar ta'sir ettirilsa, aromatik monokarbon kislotalar hosil bo'ladi.



2) Trigalogen hosilalarni, nitrillarni gidrolizlab olish. Trigalogen hosilalarning ishqoriy muhitda, nitrillarning kislota va ishkorlarning suvli eritmasida gidrolizlanishidan ham aromatik kislotalarni olish mumkin.



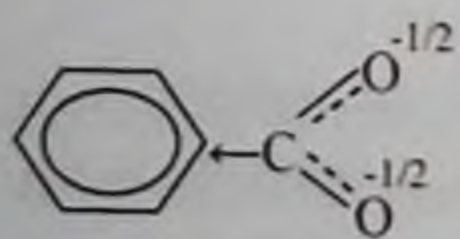
Fizikaviy xossalari

Aromatik monokarbon kislotalar rangsiz, suyuqlanish harorati 100°C dan yuqori bo'lgan kristall moddalardir. Ular sovuq suvda yomon, issiq suvda, spirtida, efirda yaxshi eriydi.

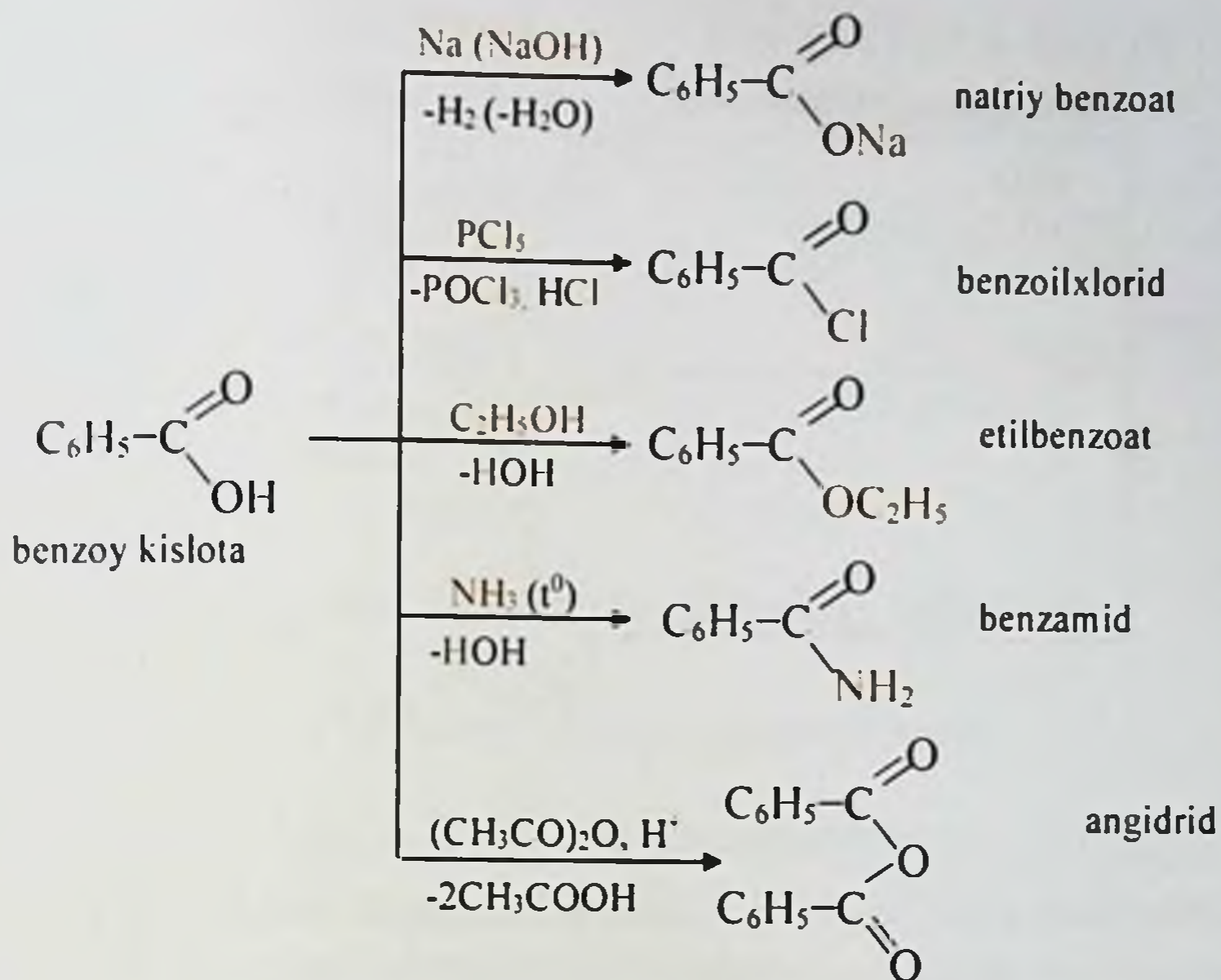
Kimyoviy xossalari

Aromatik monokarbon kislotalar tarkibidagi karboksil guruhga va benzol halqasiga xos reaksiyalarga kirishadi.

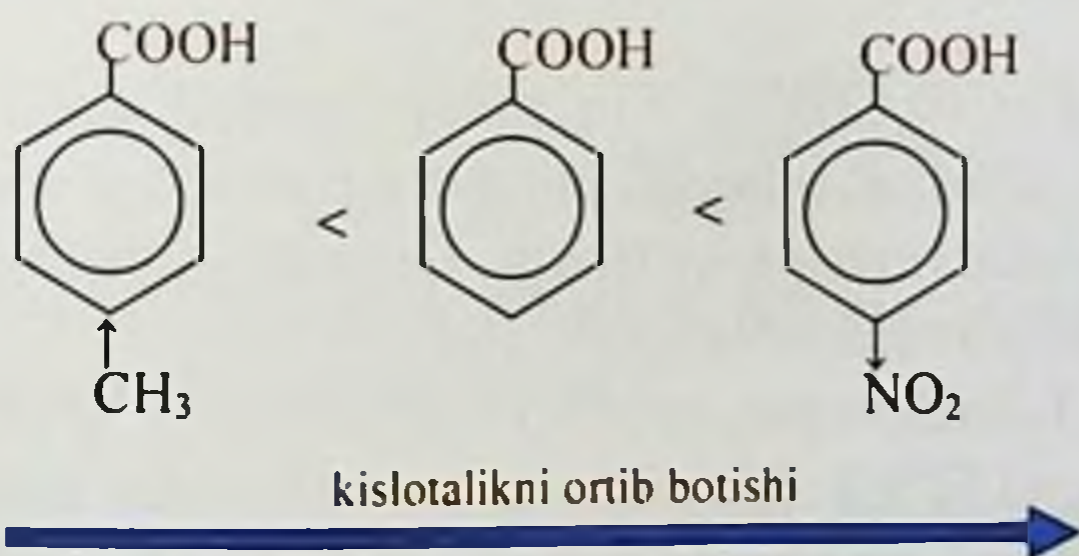
Karboksil guruh hisobiga boradigan reaksiyalar. Aromatik monokarbonkislotalar ham karboksil guruh hisobiga reaksiyalarga kirishib, xuddi alifatik kislotalardek tuzlar, galogenangidridlar, amidlar, murakkab efirlarni hosil kiladi.



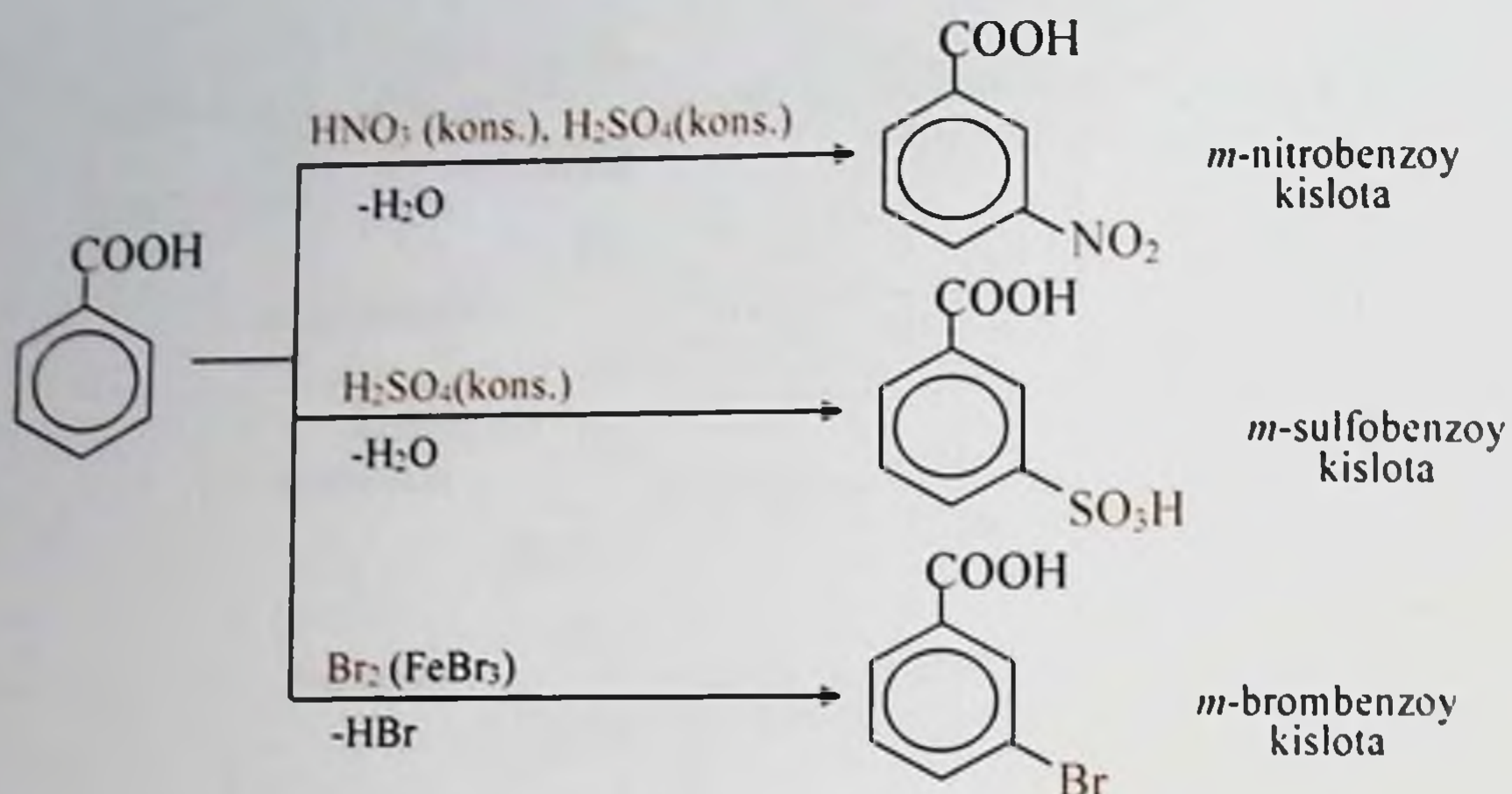
Aromatik kislotalar alifatik kislotalarga nisbatan kuchli kislotalar hisoblanadi. Kislotaning kuchi uning anionining barqarorligiga bog'liq bo'lgani uchun aromatik kislota anioni barqaror bo'ladi. Buning sababi shundaki, anionning manfiy zaryadi elektronoakseptor fenil guruhi buylab delokallashgan bo'ladi.



Aromatik kislotaldagi benzol halqasidagi oʻrinbosarlar ham kislotalning kuchiga taʼsir etadi. Elektronodonor oʻrinbosarlar oʻzining effektlari (+I, +M) bilan kislotali xossasini kamaytiradi, agar benzol halqasida elektronoakseptor oʻrinbosarlar (-I, -M) effektlari tufayli kislotali xossani oshiradi.



Aromatik kislotalar tarkibidagi benzol halqasi hisobiga elektrofil oʻrin olish (S_E) reaksiyalariga kirishadi. Ammo bu reaksiyalar qiyinchilik bilan boradi va oʻrinbosarlar *meta*-holatga yoʻnaladi. Chunki karboksil guruh elektronoakseptor boʻlib, benzol halqasidan elektron bulutni oʻziga tortadi (π, π -taʼsirlashuv) (-I, -M), halqaning faolligini kamaytiradi. Halkadagi elektron zichlikni kamaytirib, (E^+) elektrofil zarrachalarini kirishi qiyinlashadi.



Ayrim namoyondalari

Benzoy kislota $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. $121,5^\circ\text{C}$ da suyuqlanadigan hidsiz kristall modda, oson sublimatlanadi, sovuq suvda yomon, issiq suvda, spirtida, efirda eriydi. Benzoy kislota tabiatda peruan va toluan balzamlari tarkibida uchraydi. Benzoy kislota sanoatda bo'yoqlar sintezida, tibbiyotda antiseptik va zamburug'ga qarshi vosita sifatida qo'llaniladi. Benzoy kislota shillik pardalarga kuchli ta'sir etadi, shuning uchun uning tuzi natriy benzoat $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ (*Natrium benzoicum*) tibbiyotda balg'am ko'chiruvchi, revmatizmni davolovchi, kuchsiz siydik haydovchi vosita sifatida ishlatiladi.

Fenilsirka kislota $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$. Oq rangli kristall modda. U aldegid, ketonlar, kislota angidridlari bilan o'zining α -ugleroddagi vodorod hisobiga kondensatlanish reaksiyalariga kirishadi. Organik sintezda hidli moddalar va dori vositalarini olishda ishlatiladi.

Dolchin kislota (*trans*-3-fenilpropen kislota) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$. Oq rangli kristall modda ($T_{\text{suyuq}}=133^\circ\text{C}$). Moylar, smola, balzamlar tarkibida murakkab efir holida uchraydi. Uning metil, benzil efirlari hidli moddalar sifatida ishlatiladi.

9.5.2. Dikarbon kislotalar

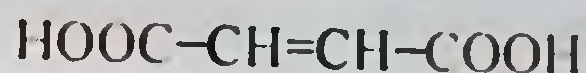
Molekulasida ikkita karboksil guruh tutuvchi uglevodorodlarning xosilalariga dikarbon (ikki asosli karbon) kislotalar deyiladi.

Umumiy formulasi HOOC-R-COOH .

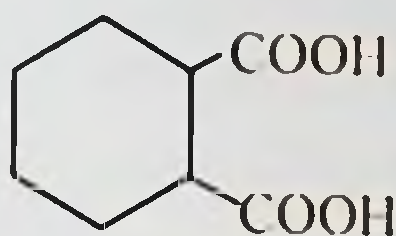
Ular ham xuddi monokarbon kislotalardek, radikal xarakteriga (tuzilishiga) ko'ra: to'yingan, to'yinmagan, aromatik va alitsiklik dikarbon kislotalarga bo'linadi:



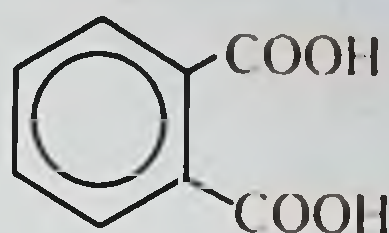
malon kislota



etilendikarbon kislota



siklogeksan dikarbon kislota



ftal kislota

9.5.2.1. To'yingan dikarbon kislotalar

Nomenklatura, izomeriyasi

Dikarbon kislotalar ko'pincha trivial nomenklatura bo'yicha nomlanadi. Masalan, dikarbon kislotalarning birinchi vakili $\text{HOOC}-\text{COOH}$ birinchi marta oksalatda topilgani uchun oksalat kislota deb yuritiladi. IUPACning xalqaro o'rinbosarli nomenklaturasi bo'yicha nomlashda dikarbon kislotalarning nomi tegishli to'yingan uglevodorod nomiga dikislota so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi. To'yingan dikarbon kislotalar ratsional nomenklatura bo'yicha ham nomlanadi. Bunda ikki karboksil guruhni biriktirib turgan ikki valentli radikalga mos keladigan to'yingan uglevodorod nomiga **dikarbon kislota** so'zlari qo'shib aytiladi.



malon kislota
propandi kislota
metandikarbon kislota

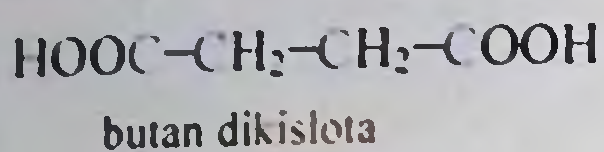
Quyidagi jadvalda dikarbon kislotalarning barcha nomenklaturalar bo'yicha nomlanishi keltirilgan.

9.5.5.-jadval

To'yingan dikarbon kislotalarning nomlanishi

Formulasi	Nomenklatura	
	Trivial	Xalqaro o'rinbosarli
$\text{HOOC}-\text{COOH}$	oksalat kislota	etan dikislota
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	malon kislota	propan dikislota
$\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	metilmalon kislota	metilpropan dikislota
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	qaxrabo kislota	butan dikislota
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	glutar kislota	pentan dikislota
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	adipin kislota	geksan dikislota
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	pimelin kislota	geptan dikislota
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	probka kislota	oktan dikislota

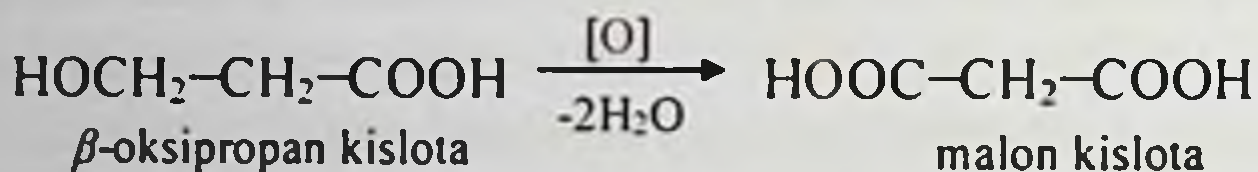
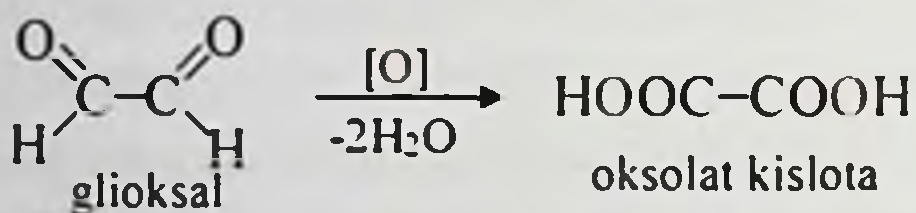
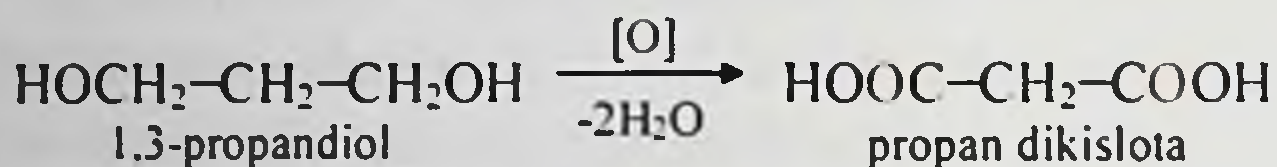
To'yingan dikarbon kislotalar uchun uglerod zanjirining tuzilish izomeriyasi xos.



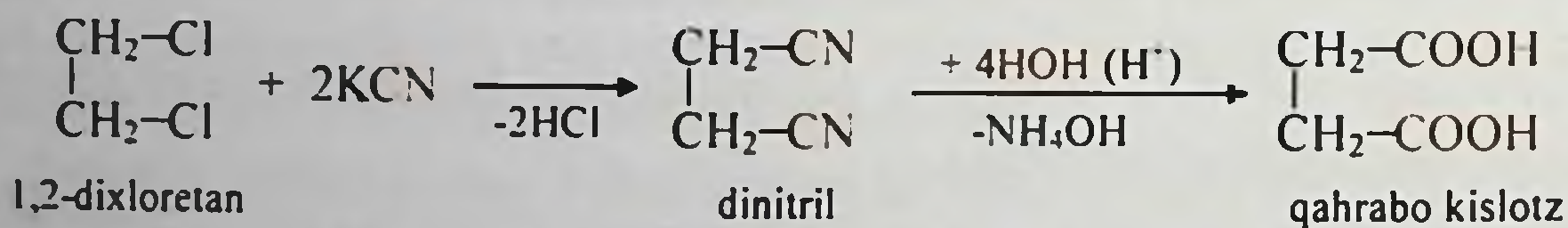
Olinish usullari

Ba'zi bir dikarbon kislotalar jumladan, oksalat, malon, qahrabo tabiatda o'simliklar tarkibida uchraydi. Sanoatda ular sintetik usullar bilan olinadi. Monokarbon kislotalar qanday usulda olingan bo'lsa, dikarbon kislotalarni olishda xam shu usullardan foydalaniladi.

1) *Birlamchi ikki atomli spirtlarni, dialdegid va oksikislotalarning oksidlanishidan* dikarbon kislotalar hosil bo'ladi.



2) *Birlamchi visinal digalogen hosilalardan* avval dinitrillar olinadi, so'ngra dinitrillarning gidrolizlab, dikarbon kislotalar hosil qilinadi.



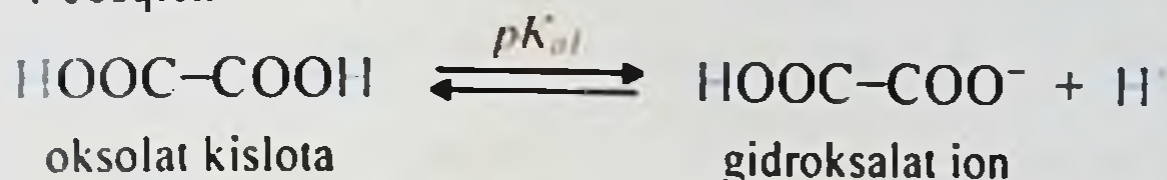
Fizikaviy xossalari

Dikarbon kislotalar rangsiz kristall moddalar. Dastlabki vakillari suvda yaxshi eriydi. Molekulyar og'irligi ortishi bilan suvda eruvchanligi kamayadi. Juft sonli uglerod atomiga ega bo'lgan dikarbon kislotalarning suyuqlanish harorati toq sonli uglerodli qo'shni gomolog kislotalarnikidan ancha yuqori. Ularning molekulari ham monokarbon kislotalarga o'xshab, molekulararo vodorod bog'lar orqali bog'langan.

Kimyoviy xossalari

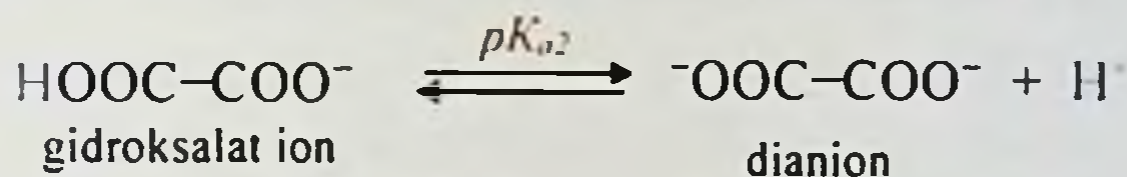
Kislotalik xossasi. Dikarbon kislotalarning kislotali xossasi monokarbon kislotalarnikidan kuchliroq bo'ladi. Buning sababi shundaki, ikkinchi karboksil guruh birinchi karboksilga nisbatan elektronakseptor bo'lib ta'sir etadi (-I). Dikarbon kislotalar ikki bosqichda dissotsiyalanadi:

I bosqich

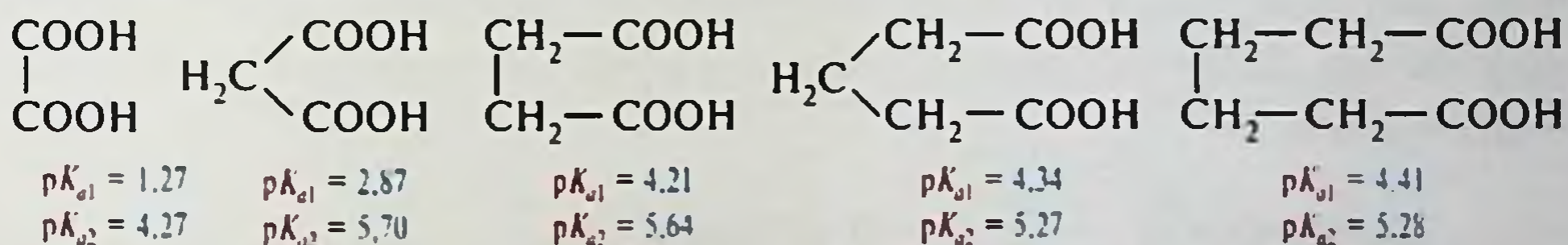


Hosil bo'lgan anion monokarbon kislota anioniga nisbatan ancha barqaror bo'ladi.

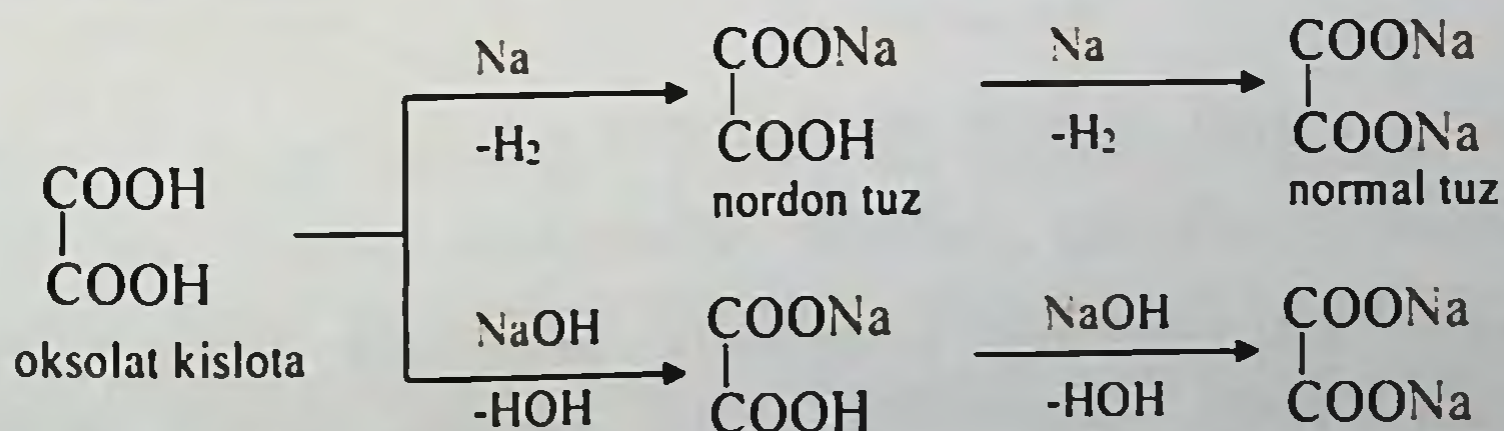
Dissotsiyalanishning ikkinchi bosqichi qiyin amalga oshadi, sababi bunda hosil bo'ladigan dianionning barqarorligi ancha past bo'ladi. Demak, kislotaligi ikkinchi bosqichda kuchsizroq bo'ladi.

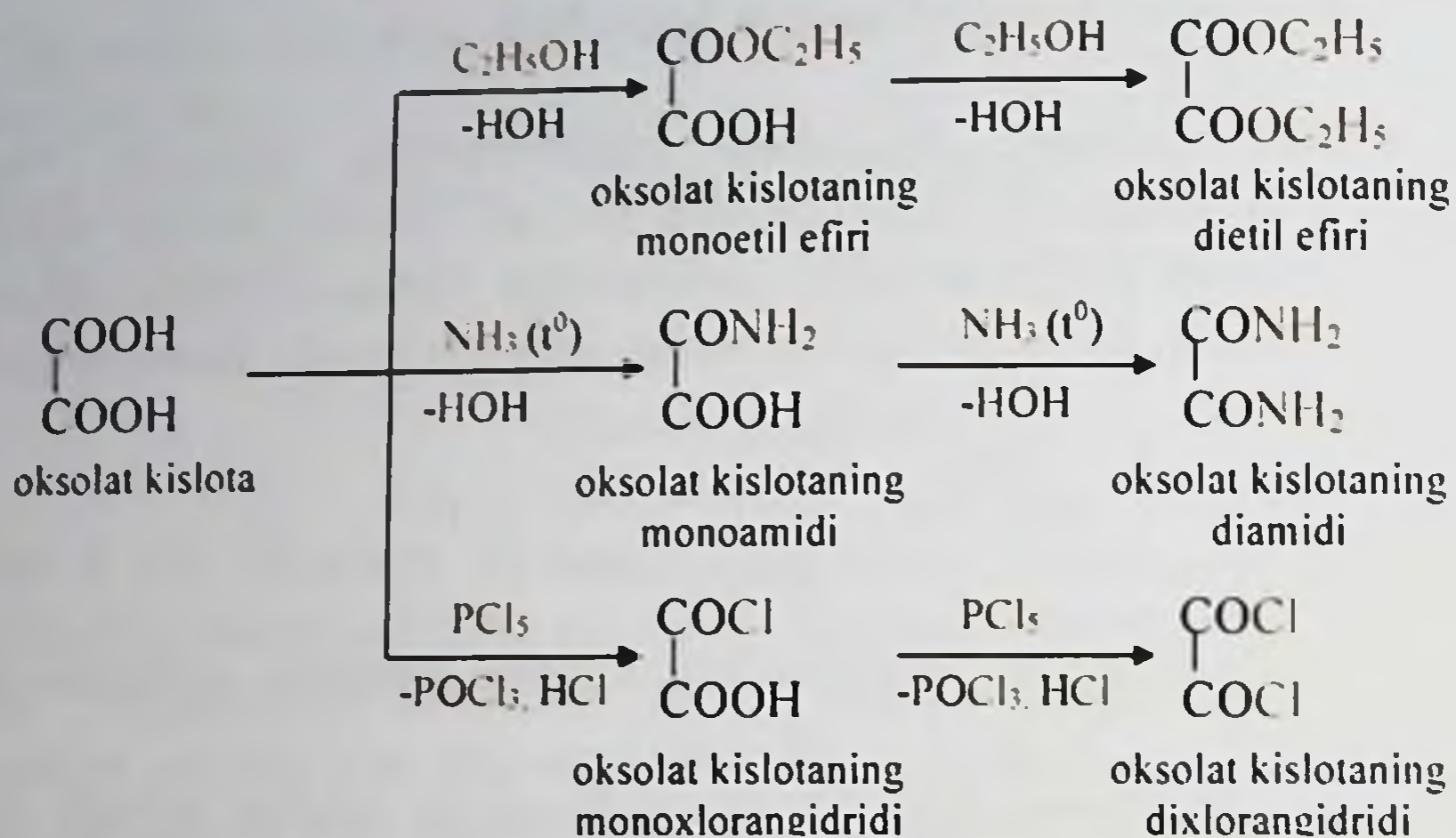


Karbon kislotalardagi karboksil guruhlar bir biridan uzoqlashgan sari ularning o'zaro ta'siri kamayib boradi. Dikarbon kislotalar ichida kislotaligi eng kuchlisi oksalat kislota.



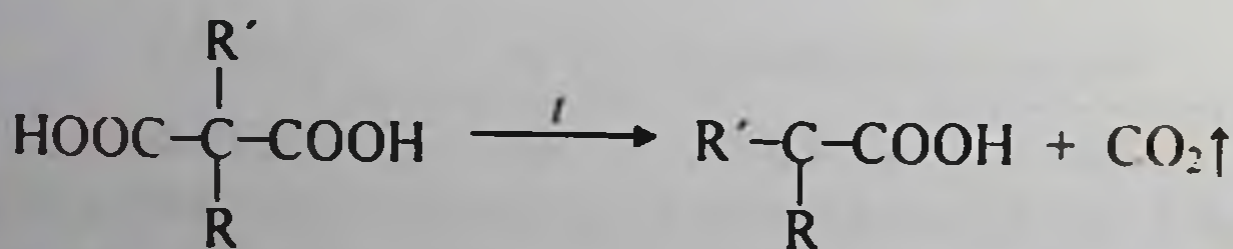
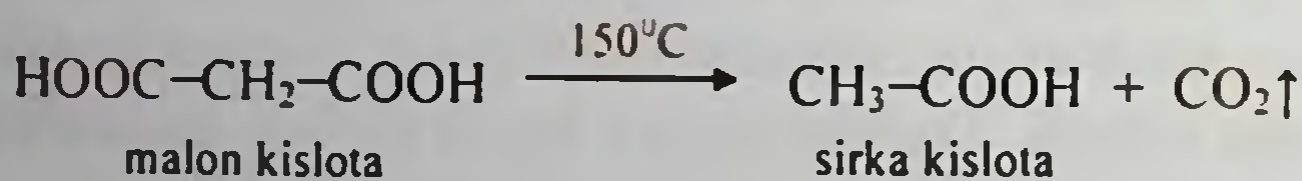
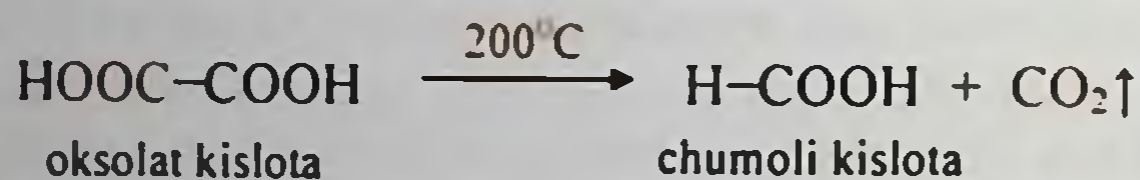
Kimyoviy reaksiyalari. Dikarbon kislotalar monokarbon kislotalarga xos bo'lgan barcha xossalarni namoyon qiladi. Dissotsiyalanadi, tuzlar, galogenangidrid, murakkab efirlar, amidlar hosil qiladi. Ammo reaksiyalar ikki bosqichda amalga oshadi. Dastlab mono, keyin karbon kislotalarning dihosilalari olinadi.



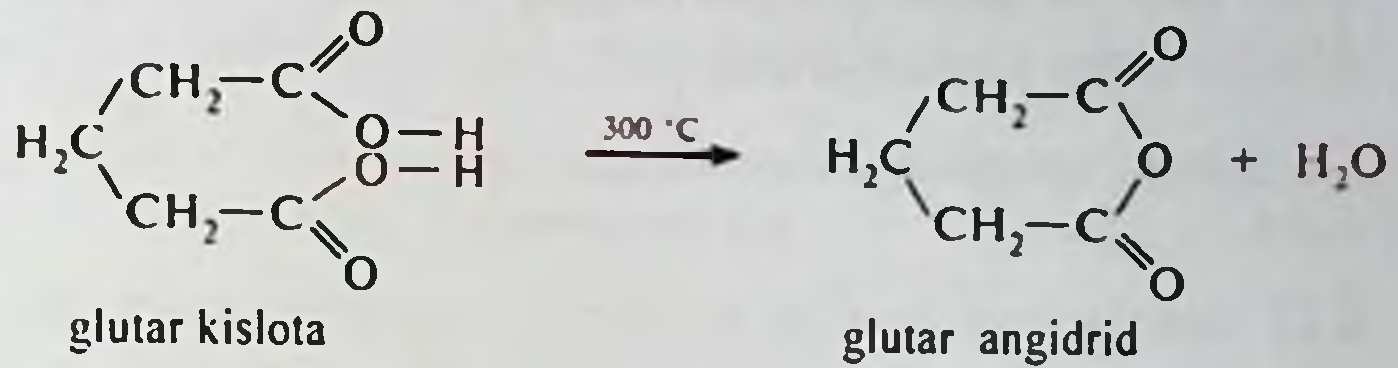
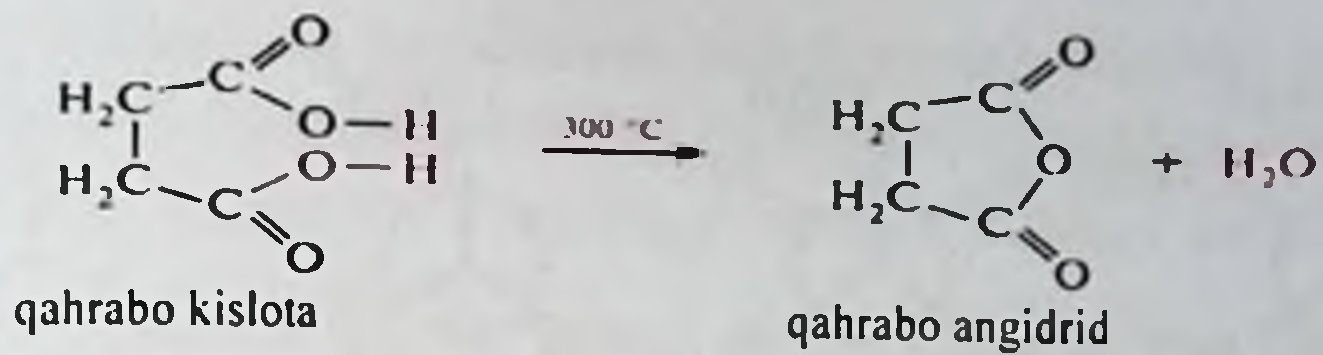


Dikarbon to'yingan kislotalarning bundan tashqari o'ziga xos reaksiyalari ham mavjud. Bu dekarboksillanish, degidratlanish va ba'zi bir dikarbon kislotalarning siklik amidlar hosil qilish reaksiyalaridir.

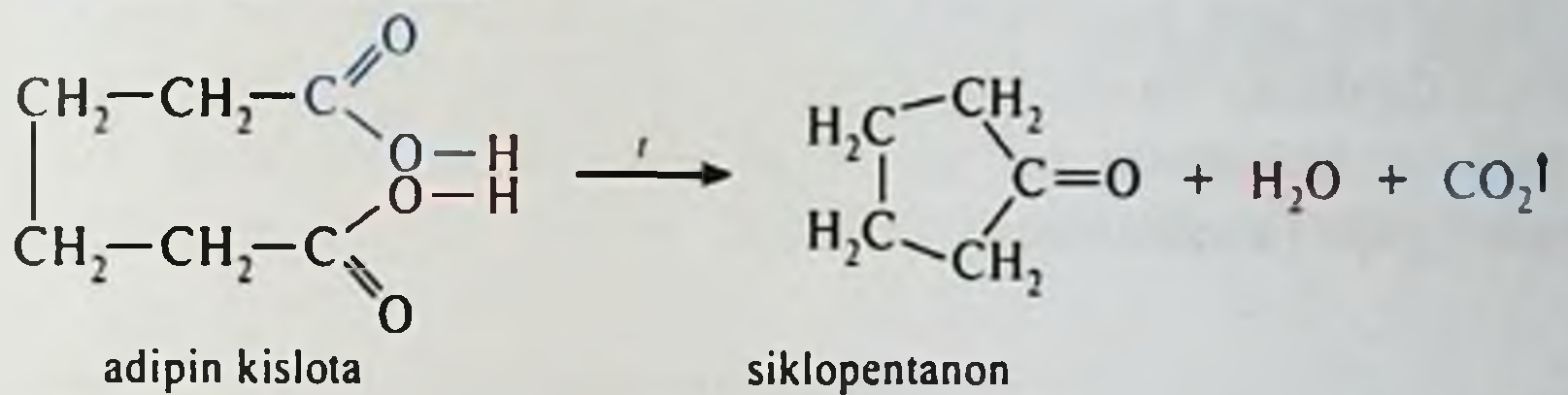
Dikarbon kislotalar tarkibidagi ikkita karboksil guruhlarning bir-biriga nisbatan joylashishi ularning kimyoviy xossalariga ta'sir etadi. To'yingan dikarbon kislotalar gomologik qatorining birinchi, ikkinchi vakillari – oksalat, malon kislotalar qizdirilganda karbonat angidrid ajralib chiqadi va bitta karboksil guruh yo'qoladi. Bu reaksiya *dekarboksillanish* reaksiyasi deb ataladi. Dekarboksillanish reaksiyasi natijasida monokarbon kislotalar hosil bo'ladi.



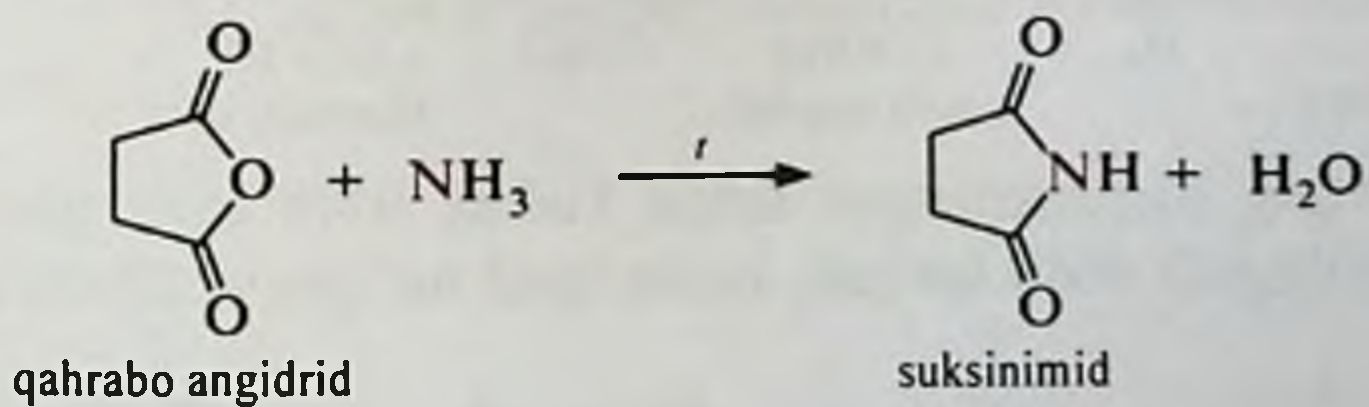
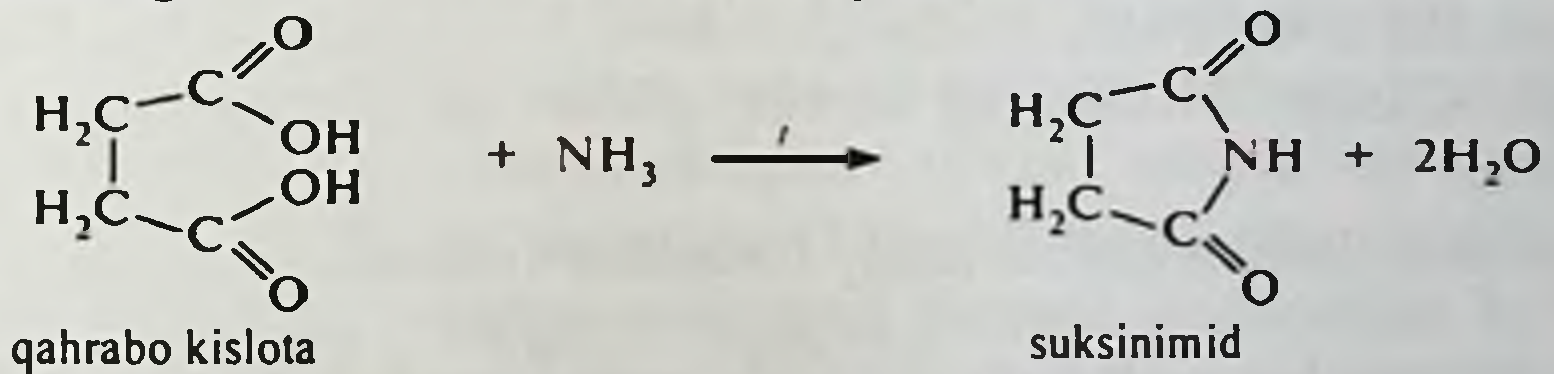
Dikarbon kislotalarning gomologik qatorining keyingi vakillari qizdirilganda, siklik angidridlar hosil bo'ladi (*ichki molekulyar degidratlanish*).



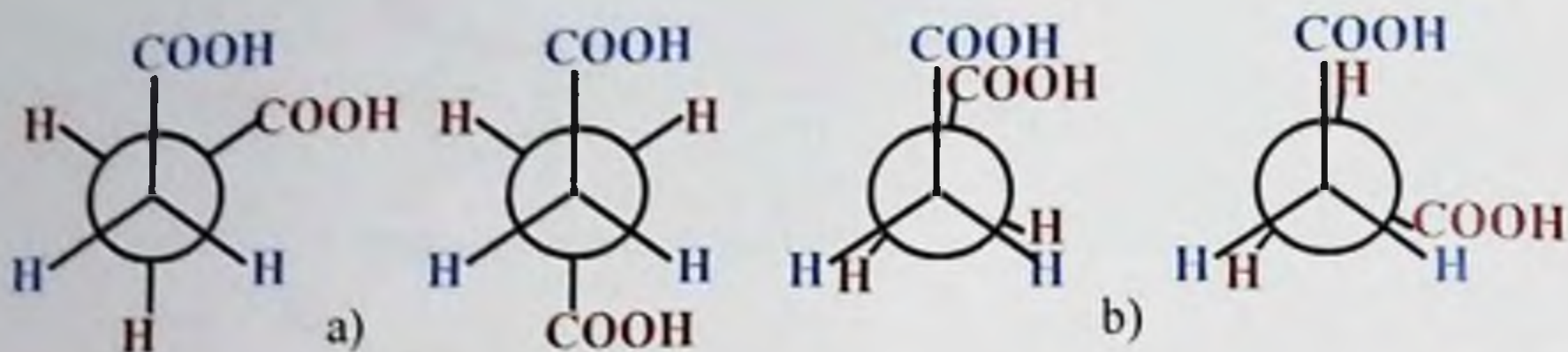
Adipin kislota 300°C haroratgacha qizdirilsa, siklopentanon hosil bo'ladi. Bu reaksiyada ham dekarboksillanish, ham ichki molekulyar degidratlanish sodir bo'ladi.



Ba'zi bir dikarbon karbon kislotalar yoki ularning anhidridlari ammiak bilan qizdirilganda siklik amidlar hosil qiladi.



Siklik anhidridlarning hosil bo'lishining sababi, dikarbon kislotalarning fazoviy tuzilishidir. Masalan, qahrabo kislota siklik anhidridini hosil bo'lishini shunday tushuntirish mumkin: qahrabo kislota asosan ikkita fazoviy konformatsiyasini ko'rib chiqamiz.



9.5.1.-rasm. Qahrabo kislotaning a) tormozlangan (*anti*- va *gosh*-) va b) to'silgan konformatsiyalari

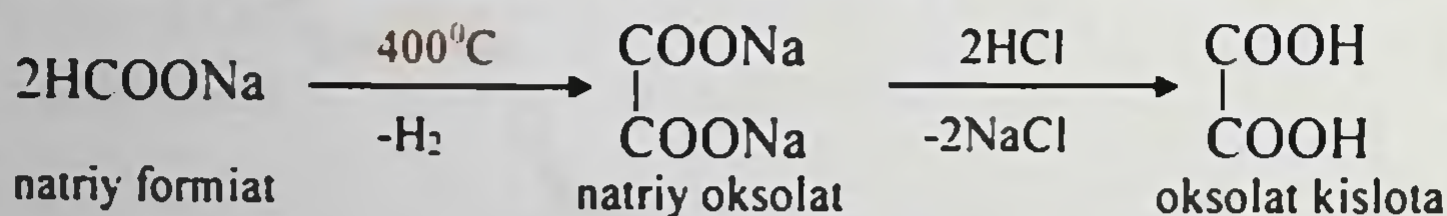
Bu ikki konformatsiyadan to'silgan konformatsiya halqa shaklida bo'lib, karboksil guruhlar o'zaro ta'sirlashuvidan kislotaning ichki energiyasining kamayishiga olib keladigan bog' hosil bo'ladi. Moddaning ichki energiyasi qanchalik kichik bo'lsa, shunchalik barqaror bo'ladi.

Hosil bo'lgan besh va olti a'zoli halqalar barqaror bo'ladi, chunki besh a'zoli halqalarda valent burchaklar normal $109^{\circ}28'$ li burchaklarga yaqin bo'ladi va halqalarni tashkil etgan uglerod atomlarining bir tekislikda yotmasligidir (konformatsiya).

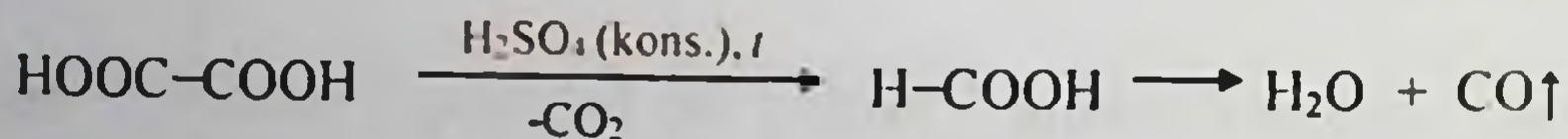
Ayrim namoyondalari

Oksalat kislota $\text{HOOC}-\text{COOH}$. O'simliklar dunyosida keng tarqalgan. Ba'zi bir o'simliklarning (shovul, reven) bargida tuz, efir holida uchraydi. Oksalat kislotaning tuzlari, efirlari *oksalat* trivial nom bilan ataladi.

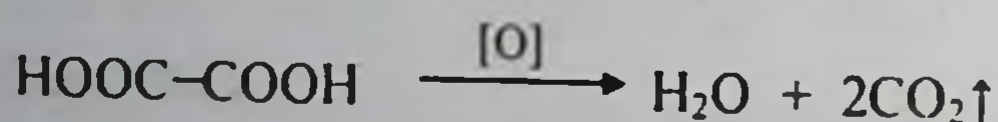
Sanoatda oksalat kislota natriy formiatdan olinadi.



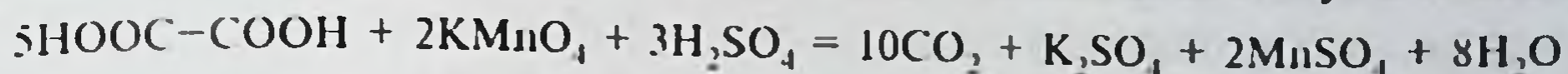
Oksalat kislota konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida qizdirilsa, avval dekarboksillanish sodir bo'ladi, keyin hosil bo'lgan chumoli kislota parchalanadi.



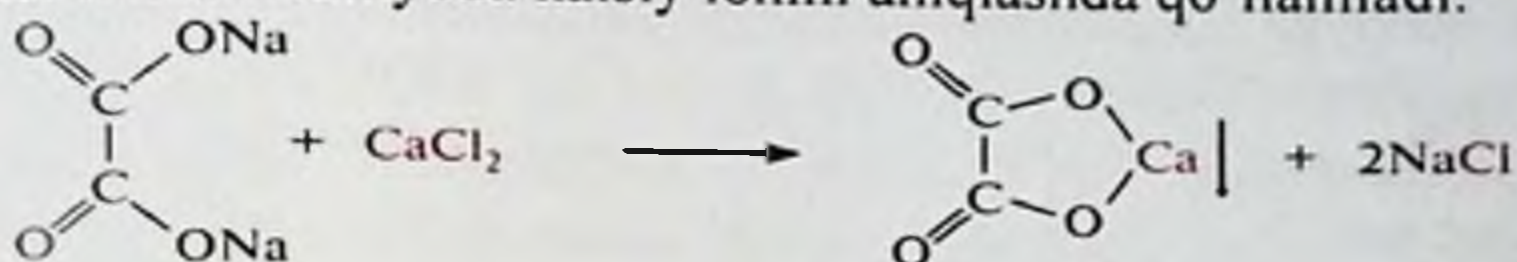
Oksalat kislota oson oksidlanadi, shu sababli u ko'pincha qaytaruvchi sifatida ishlatiladi.



Oksalat kislotaning oksidlanish reaksiyasidan analitik amaliyotda – miqdoriy analizda kaliy permanganat titrini aniqlash uchun foydalaniladi.

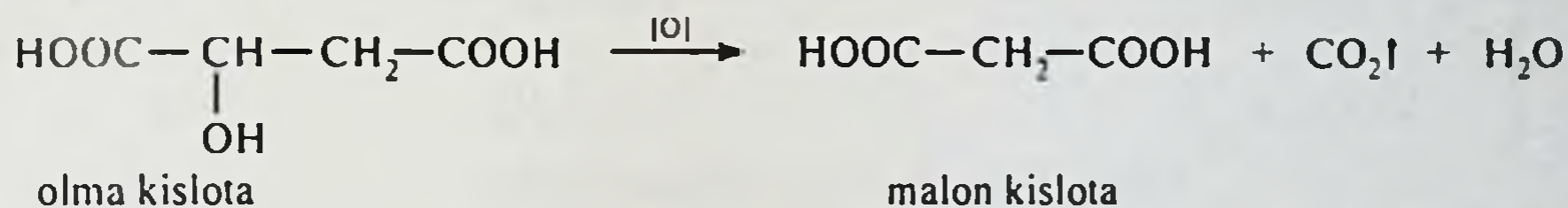


Oksalat kislotani suvda erimaydigan kalsiyli tuzi hosil bo'lish reaksiyasi analitik kimyoda kalsiy ionini aniqlashda qo'llaniladi.

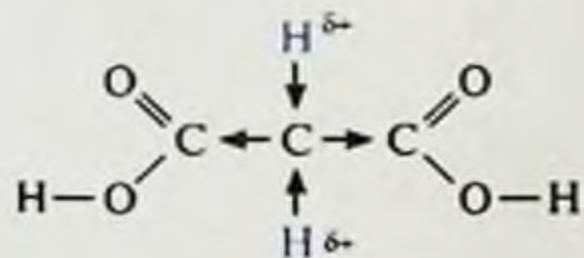


Oksalat kislota metallarni zangdan tozalashda, to'qimachilik va charm sanoatida keng ko'lamda ishlatiladi.

Malon kislota $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$. Rangsiz, kristall modda. Suvda, etanolda, efirda eriydi. $T_{\text{suyuq}}=130^\circ\text{C}$. Qand lavlagining sharbatida uchraydi. Birinchi marta olma kislotadan olingan.

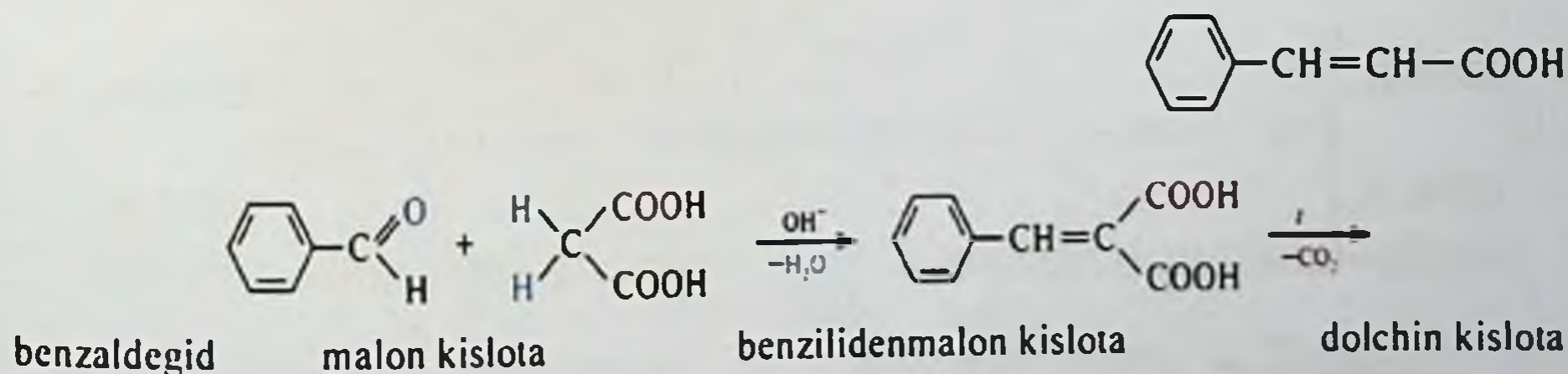


Malon kislotaning tuzlari, efirlari *malonatlar* deb ataladi.

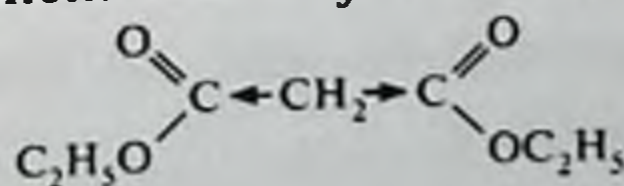


Malon kislota molekulasidagi metilen guruhdagi vodorod atomlari karboksil guruhlarining elektronakseptor ta'siri tufayli qo'zg'aluvchan bo'lib qolgan (CH-kislotalik). Shu hisobiga malon kislota α -uglerod atomida vodorodlari bo'lmagan

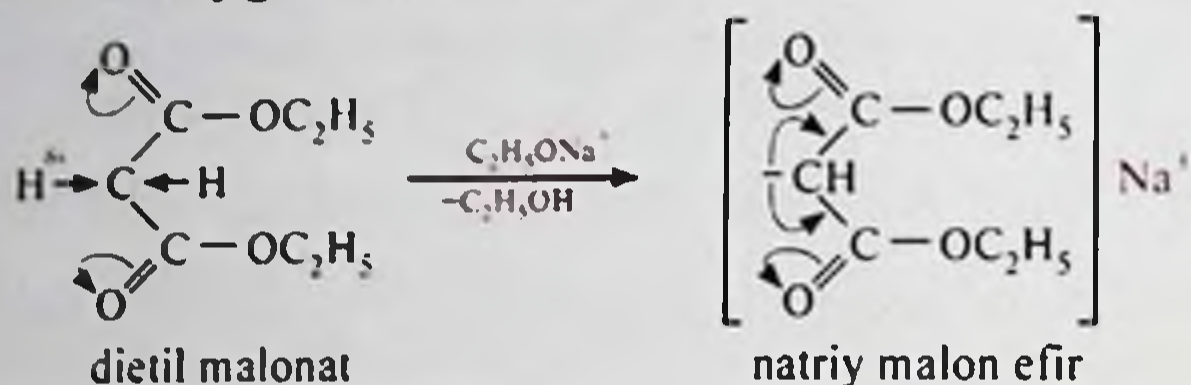
aldegid va ketonlar bilan asoslar ishtirokida kondensatlanish reaksiyasiga kirishadi.



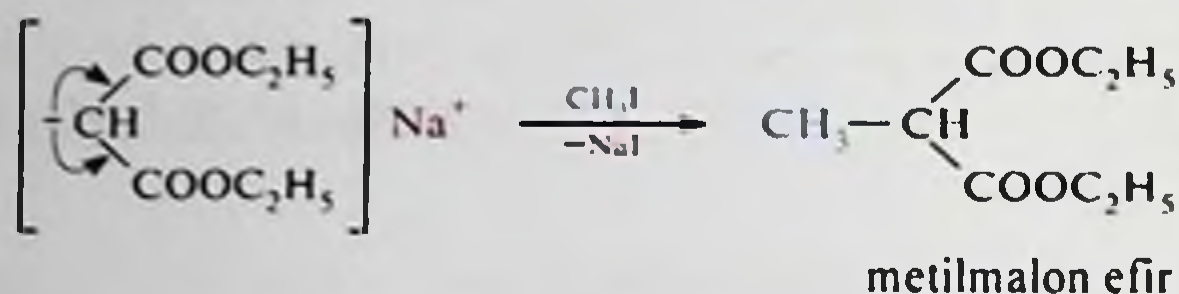
Malon kislotaning eng muhim hosilalaridan biri bu malon kislotaning dietil murakkab efiri, ko'pincha *malon efiri* deb ataladi.



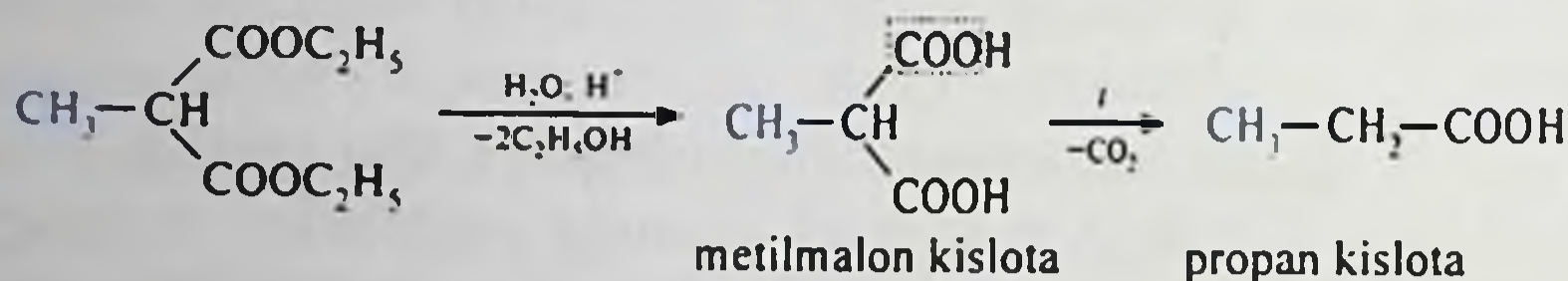
Malon efir molekulasida ham xuddi malon kislota dagidek aktiv metilen guruhi bo'lib, shu guruhdagi harakatchan vodorod atomlari hisobiga u o'rin olish reaksiyalariga kirishadi. Malon efir asosida organik sintezda mono- va dikarbon kislotalar olinadi. Malon efirga natriy alkogolyat ta'sir ettirilsa, metilen guruhning bitta yoki ikkita vodorod atomlari natriyga almashinadi va natriy malon efir hosil bo'ladi.



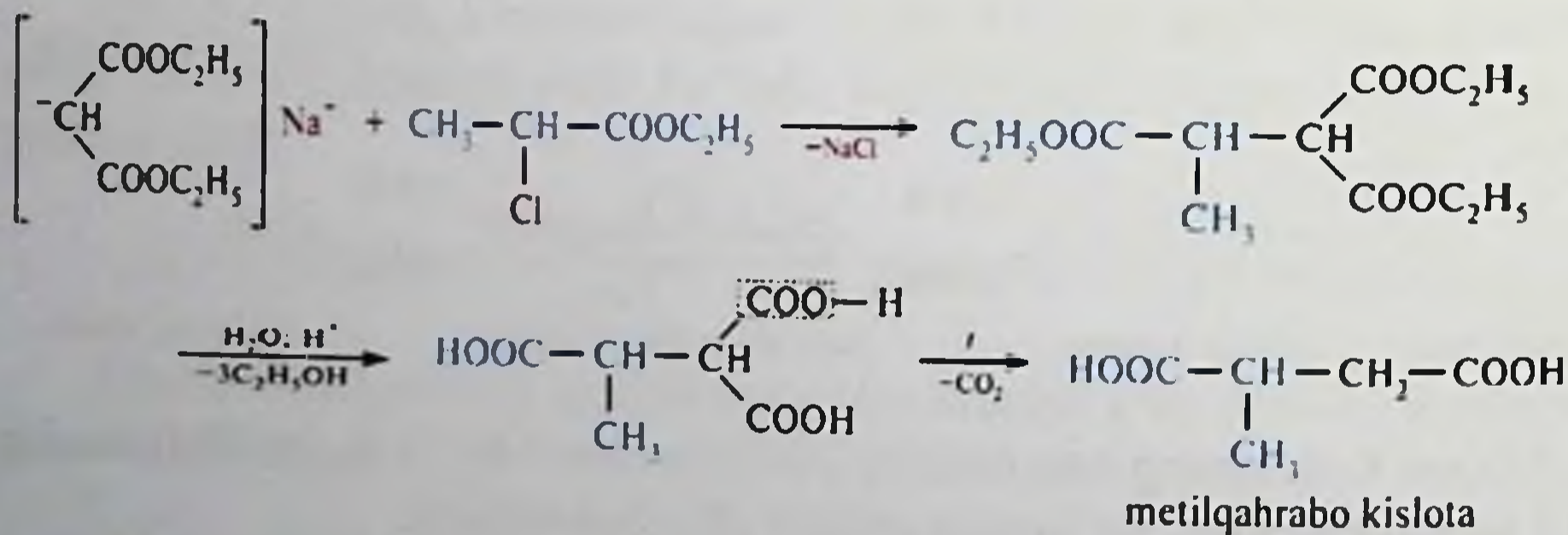
Natriy malon efirga galoid alkillar ta'sir ettirilib, mono- yoki dialkil malon efir olish mumkin.



Olingan alkilmalon efir gidrolizlansa, alkilmalon kislota kislota hosil bo'ladi. Alkilmalon kislota qizdirilganda malon kislota xossasini qaytarib, dekarboksillanadi. Natijada monokarbon kislota hosil bo'ladi.



Dikarbon kislota olish uchun natriy malon efirga galogenkarbon kislotalar ta'sir ettiriladi.



Malon efir farmatsevtikada turli xil dori vositalarini, jumladan, barbitallarni olishda ishlatiladi.

Qaxrabo kislota $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Tabiatda keng tarqalgan, qahraboda, qo'ng'ir ko'mirda, ko'pgina o'simliklarning mevalarida uchraydi. Birinchi marta qahrabo kislotani qahraboni quruq haydash natijasida olingan. Rangsiz, kristall modda, suvda, etanolda yaxshi eriydi. Qahrabo kislotaning tuzlari, efirlari *suksinatlar* deb nomlanadi. Uning efirlari organik sintezda keng qo'llaniladi.

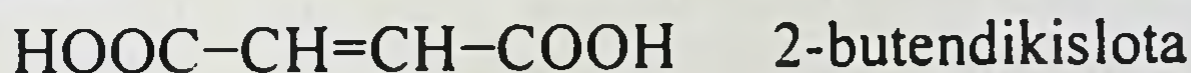
Adipin kislota $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$. Oq kristall modda, suvda kam eriydi. Tuzlari va efirlari *adipinatlar* deb yuritiladi. Adipin kislota asosan sintetik tola-neylon ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Ba'zi bir dorilarning tarkibiga kiradi. Oziq-ovqat sanoatida, organik sintezda ishlatiladi.

9.5.2.2. To'yinmagan dikarbon kislotalar

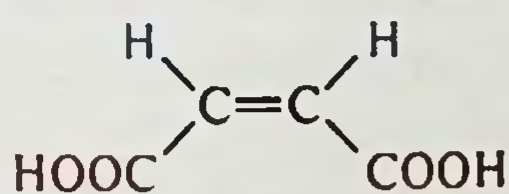
Tarkibida ikkita karboksil guruh va uglerod-uglerod atomlari orasida qo'shbog' saqlagan organik birikmalarga to'yinmagan dikarbon kislotalar deyiladi.

Nomenklatura, izomeriyasi

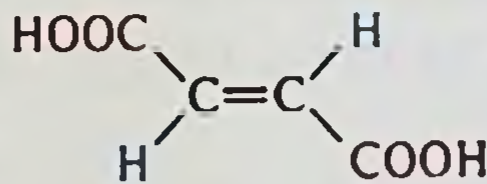
To'yinmagan dikarbon kislotalarning eng oddiy vakili etilen dikarbon kislota dir.



Bu kislota ikkita geometrik izomerlar ko'rinishida bo'ladi.



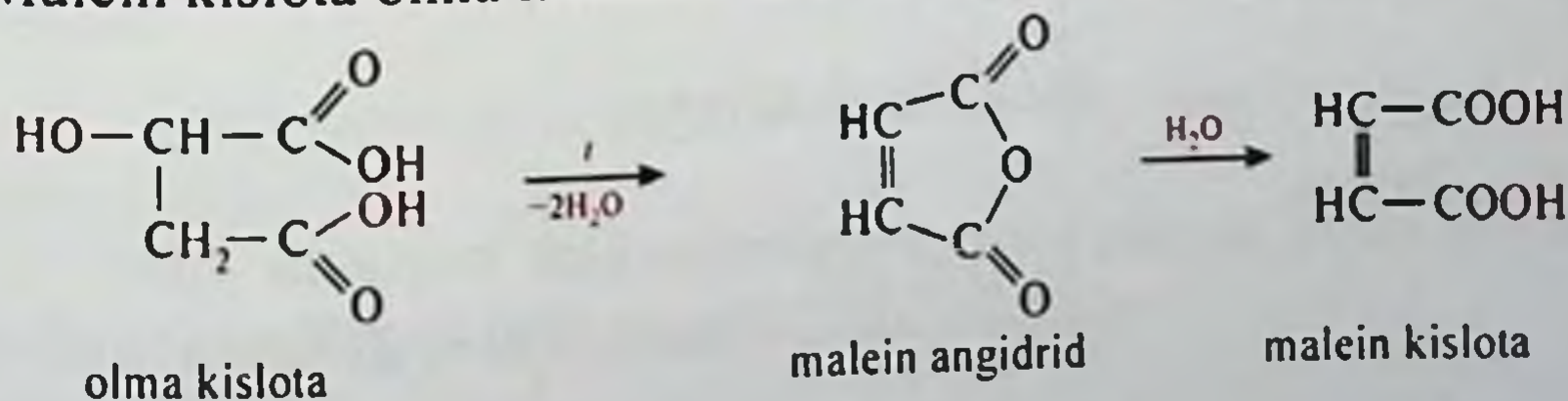
malein kislota
sis-butendikislota



fumar kislota
trans-butendikislota

Olinish usullari

Malein kislota olma kislotani 250°C haroratda degidratlab olinadi.

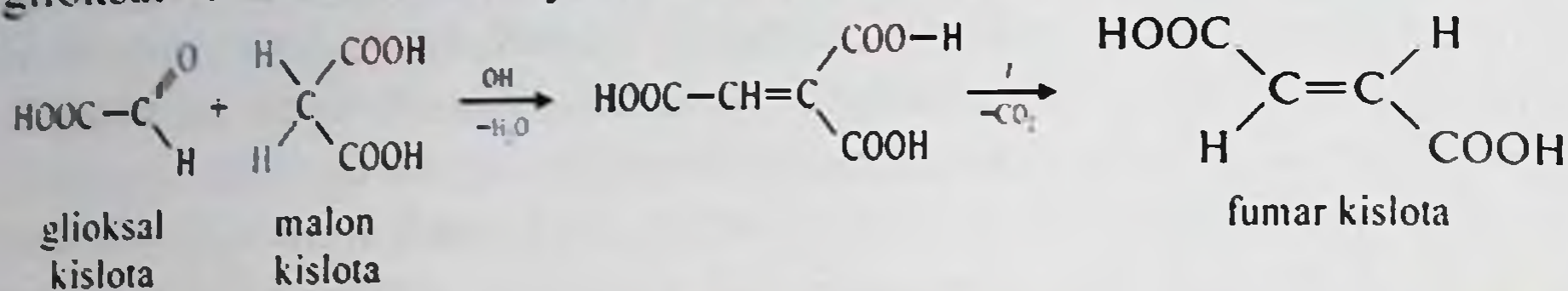


olma kislota

malein anhidrid

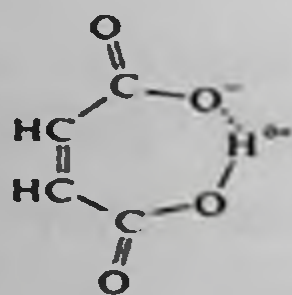
malein kislota

Fumar kislota ko'pgina o'simliklar tarkibida, ayniqsa, qo'zqorinda ko'p uchraydi. Malein kislota esa tabiatda uchramaydi. Fumar kislotani glioksal va malon kislota yordamida olish mumkin.



Kimyoviy xossalari

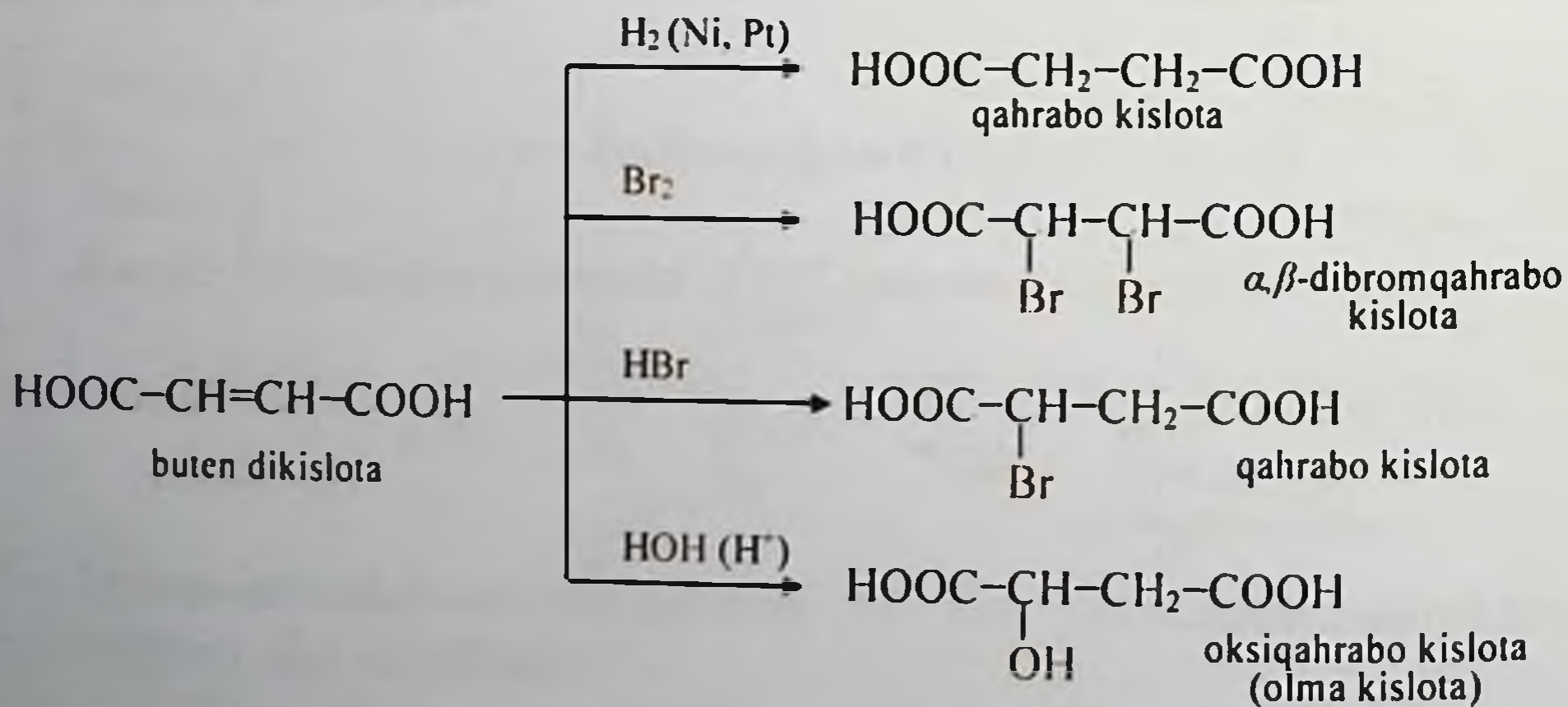
To'yinmagan dikarbon kislotalarning kislotali xossasi to'yingan dikarbon kislotalarnikiga nisbatan kuchli. Buni sababi shundaki, to'yinmagan dikarbon kislotada ikkita karboksil guruhlarining o'zaro ta'siri ta'sirlashgan π -bog'lar orqali uzatiladi (π, π -ta'sirlashuv). Malein kislotaning kislotali xossasi fumar kislotanikidan anchagina kuchli ifodalangan. Malein kislotaning suvdagi $pK_{a1}=1,92$, $pK_{a2}=6,23$; fumar kislotaning $pK_{a1}=3,02$, $pK_{a2}=4,32$.

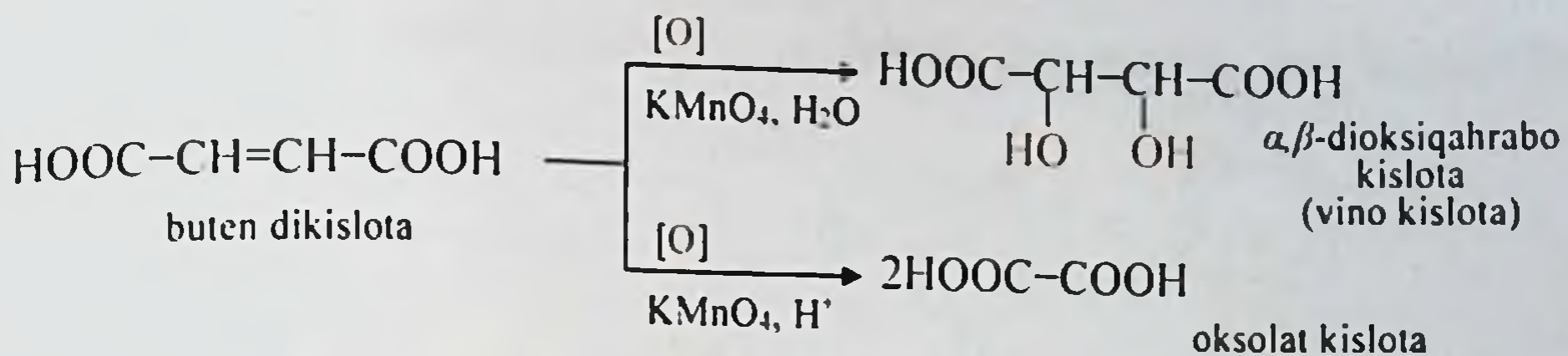


Malein kislotaning dissotsiyalanishning birinchi bosqichida kislotaligining yuqori bo'lishining sababi, uning molekulasida ion va ionlashmagan karboksil guruhlarining o'zaro ta'siridan ichki vodorod bog' vujudga keladi.

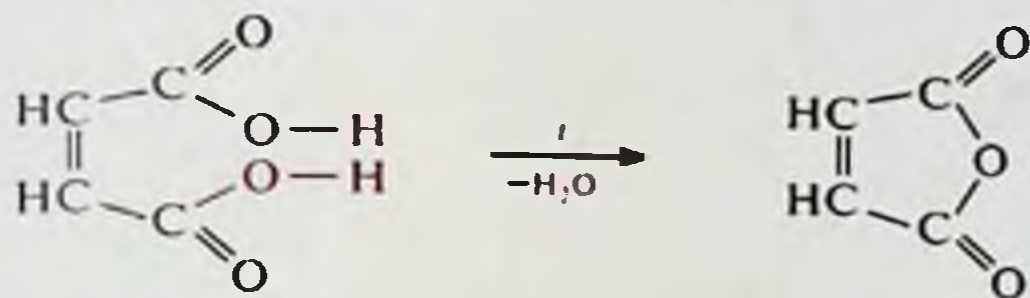
To'yinmagan dikarbon kislotalar kislotalarga xos bo'lgan barcha reaksiyalarga kirishadi. Bu reaksiyalarda nordon va o'rta tuzlar, to'liq bo'lmagan va to'liq bo'lgan amidlar, murakkab efirlar hosil bo'ladi.

Tarkibidagi qo'sh bog' hisobiga elektrofil birikish va oksidlanish reaksiyalariga kirishadi.





Malein kislota qizdirilganda ichki molekulyar degidratlanadi va malein anhidridga aylanadi.

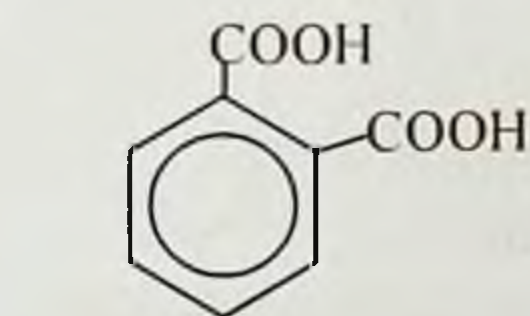


Fumar kislota anhidrid hosil qilmaydi. Malein kislota brom, yod, nitrit kislotalar ta'sirida izomerlanib, fumar kislotaga aylanadi.

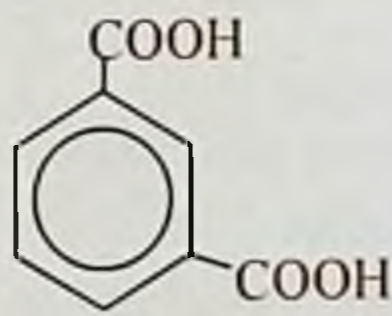
9.5.2.3. Aromatik dikarbon kislotalar

Aromatik halqadagi ikkita vodorod atomlari ikkita karboksil guruhga almashingan aromatik uglevodorodlarning hosilalariga aromatik dikarbon kislotalar deyiladi.

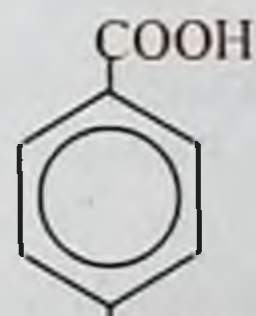
Aromatik dikarbon kislotalar tarkibidagi karboksil guruhlar bevosita benzol halqasi bilan bog'langan bo'ladi. Karboksil guruhlarning o'zaro joylashishiga ko'ra *o*-, *m*-, *p*-izomerlar holida bo'ladi.



ftal kislota
1,2-benzoldikarbon
kislota
o-izomer



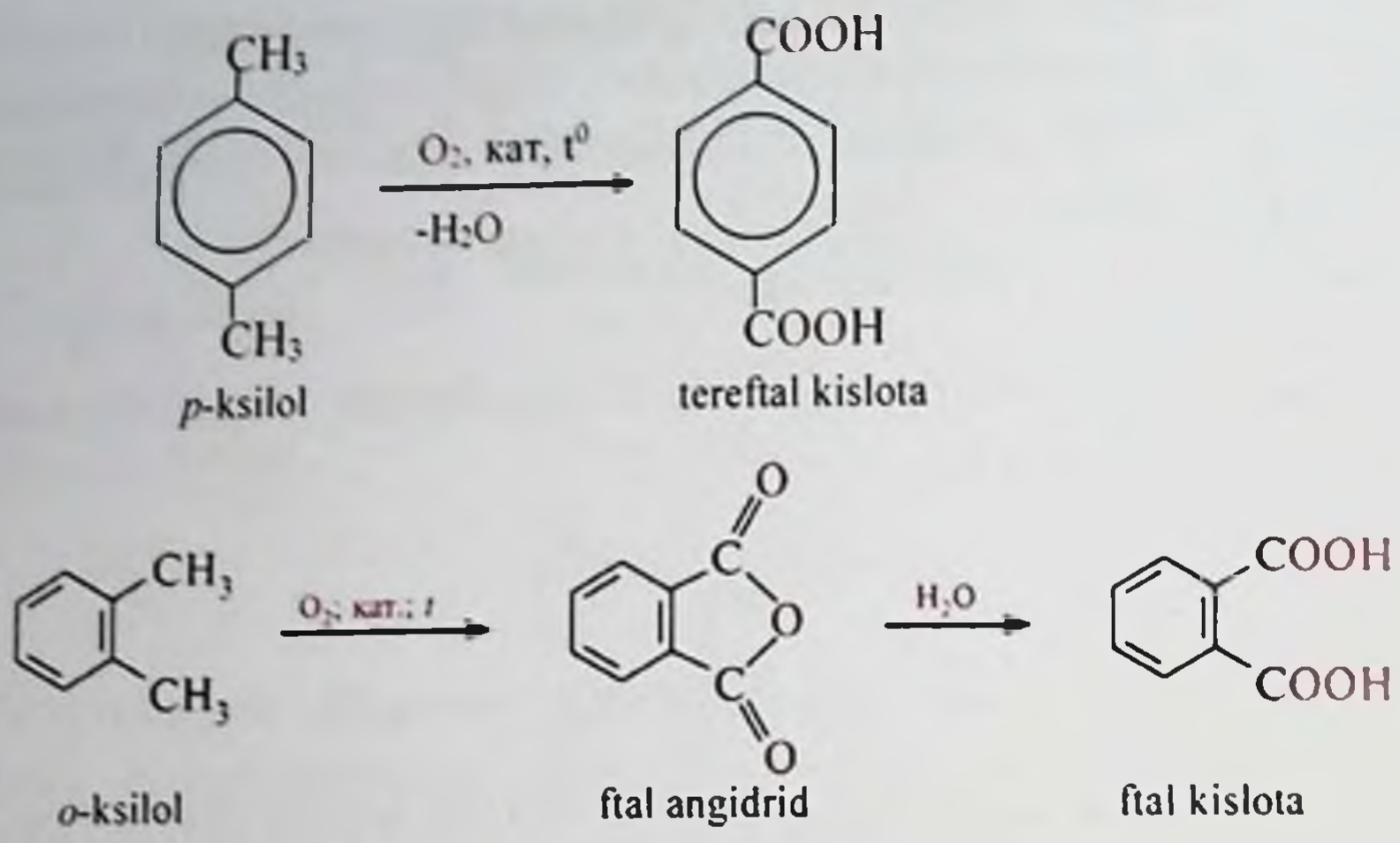
izoftal kislota
1,3-benzoldikarbon
kislota
m-izomer



tereftal kislota
1,4-benzoldikarbon
kislota
p-izomer

Olinish usullari

Aromatik dikarbon kislotalarning asosiy olinish usuli – bu dialkil benzollarni katalitik oksidlash yo'li bilan olishdir.

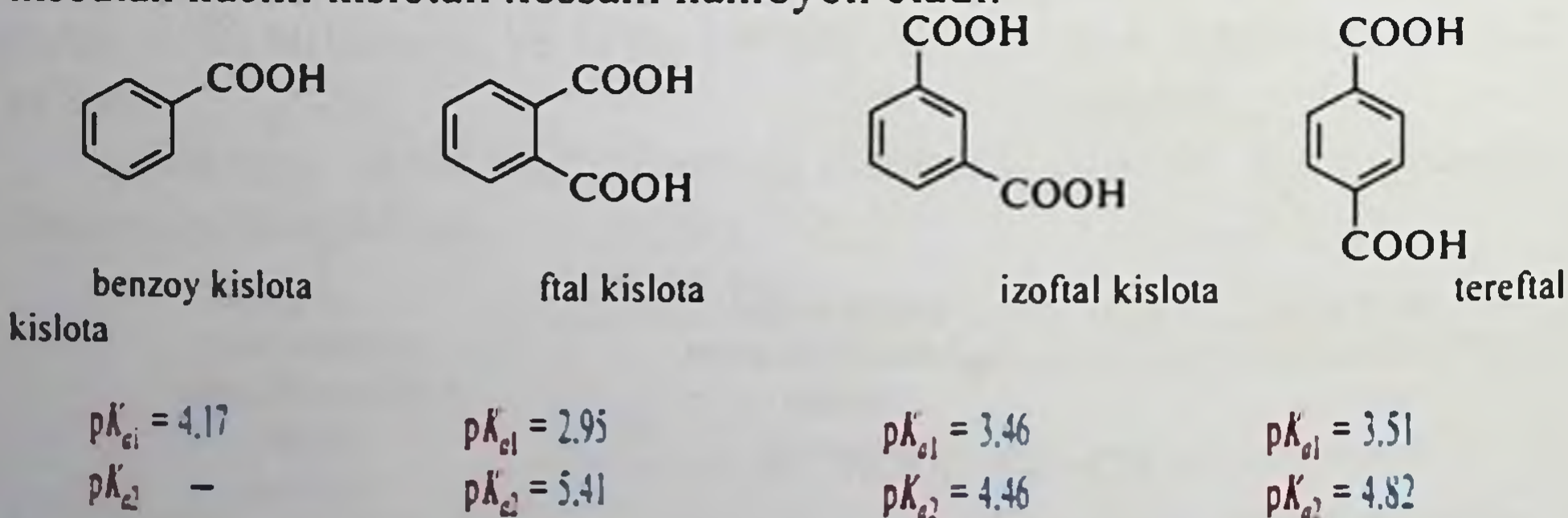


Fizikaviy xossalari

Ftal kislotalar suyuqlanish harorati yuqori bo'lgan, oq kristall moddalardir. Ftal va tereftal kislotalar suvda kam eriydi, izoftal kislota suvda yaxshi eriydi.

Kimyoviy xossalari

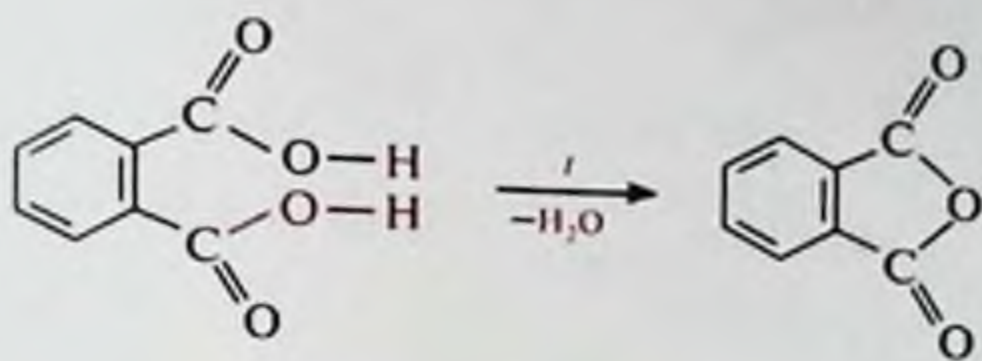
Dikarbon aromatik kislotalar monokarbon aromatik kislotalarga nisbatan kuchli kislotali xossani namoyon etadi.



Dikarbon aromatik kislotalar ikkita karboksil guruh hisobiga tuzlar, murakkab efirlar va amidlar hosil qiladi. Galogenangidridlar ikkita karboksil guruh bo'yicha hosil bo'ladi. Ular benzol halqasi hisobiga elektrofil o'rin olish reaksiyalariga ham kirishadi.

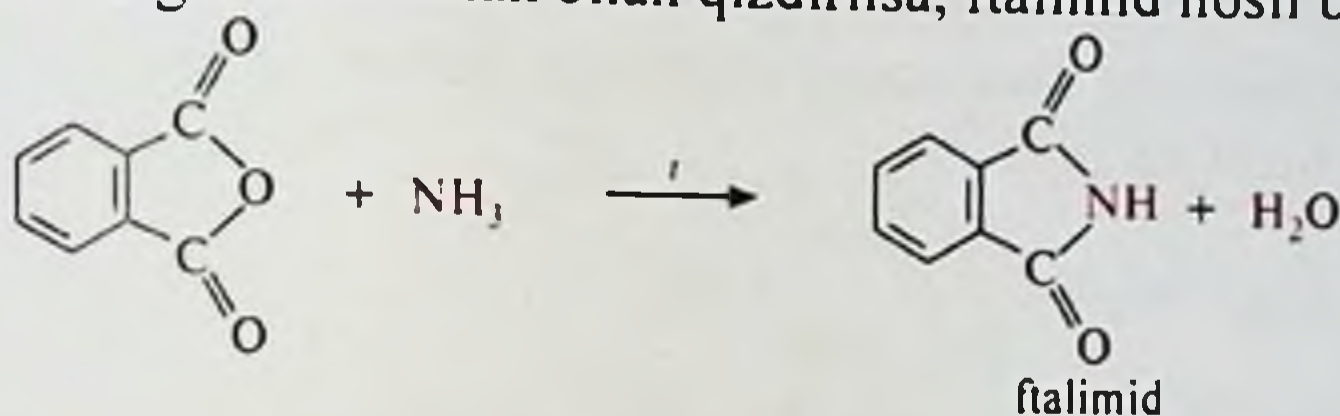
Elektrofil o'rin olish reaksiyalariga izoftal kislota boshqa ftal kislotalarga nisbatan osonroq boradi (kelishilgan orientatsiya).

Ftal kislota qizdirilganda bir molekula suv ajratib, ftal angidridga aylanadi.



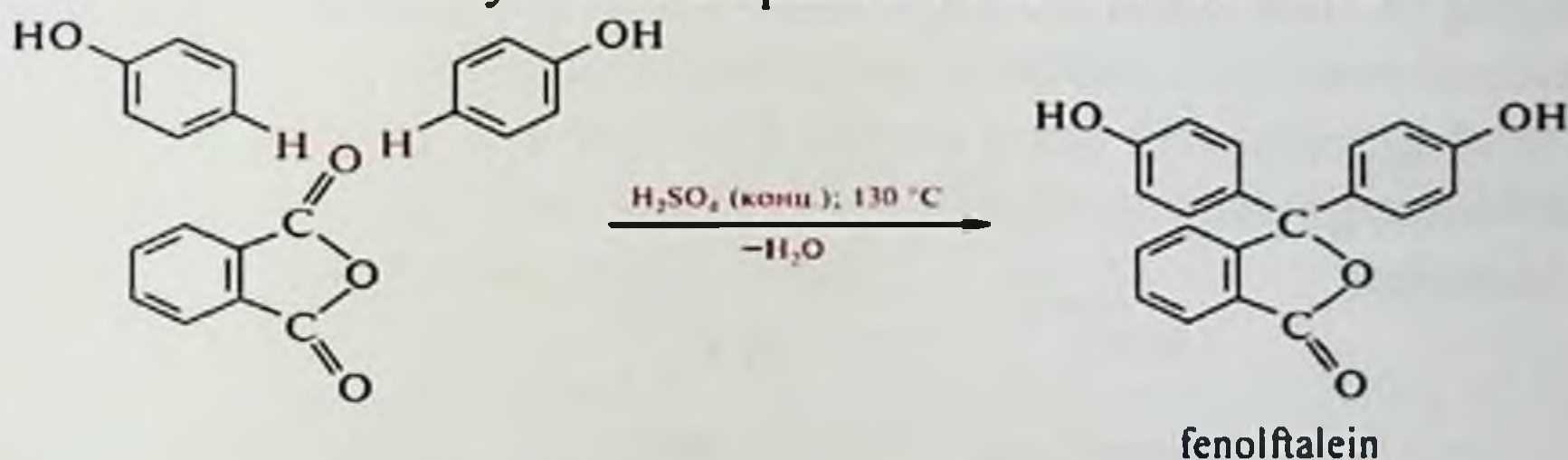
ftal angidrid

Ftal angidrid ammiak bilan qizdirilsa, ftalimid hosil bo'ladi.



ftalimid

Ftal angidridning fenol bilan kondensatlanishidan analitik amaliyotda keng qo'llaniladigan indikator fenolftalein hosil bo'ladi. Reaksiya suvni tortib oluvchi vositalar yordamida qizdirish bilan olib boriladi.



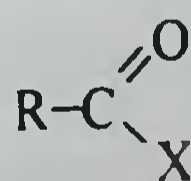
fenolftalein

9.5.3. Karbon kislotalarning funksional hosilalari¹

Karbon kislota tarkibidagi karboksil guruhning nukleofil o'rin olish reaksiyalari natijasida karbon kislotalarning funksional hosilalari olinadi.

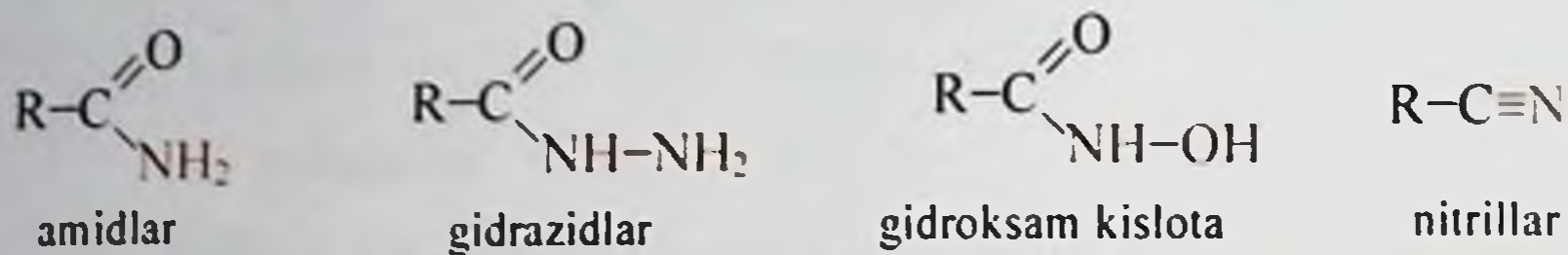
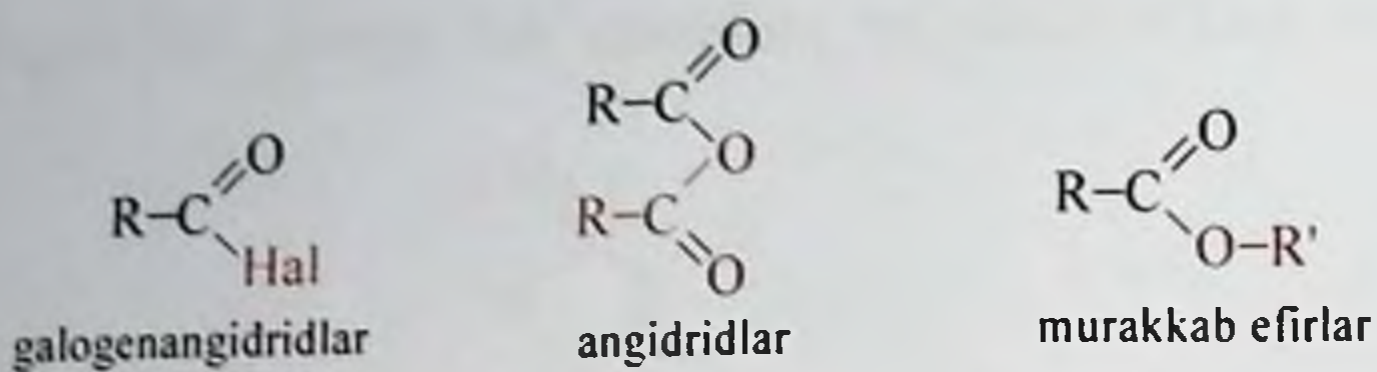
Karbon kislotalarning funksional hosilalariga galogenangidridlar, anhidridlar, murakkab efirlar, amidlar, gidrazidlar, gidroksiamin kislotalar, nitrillar va boshqalar kiradi.

Funksional hosilalarning umumiy



formulasi

¹ Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С. Органическая химия. – Харьков. 2007. – 776 с.



Barcha kislotalarning funksional hosilalari gidrolizlanadi va bunda karbon kislotalar hosil bo'ladi.

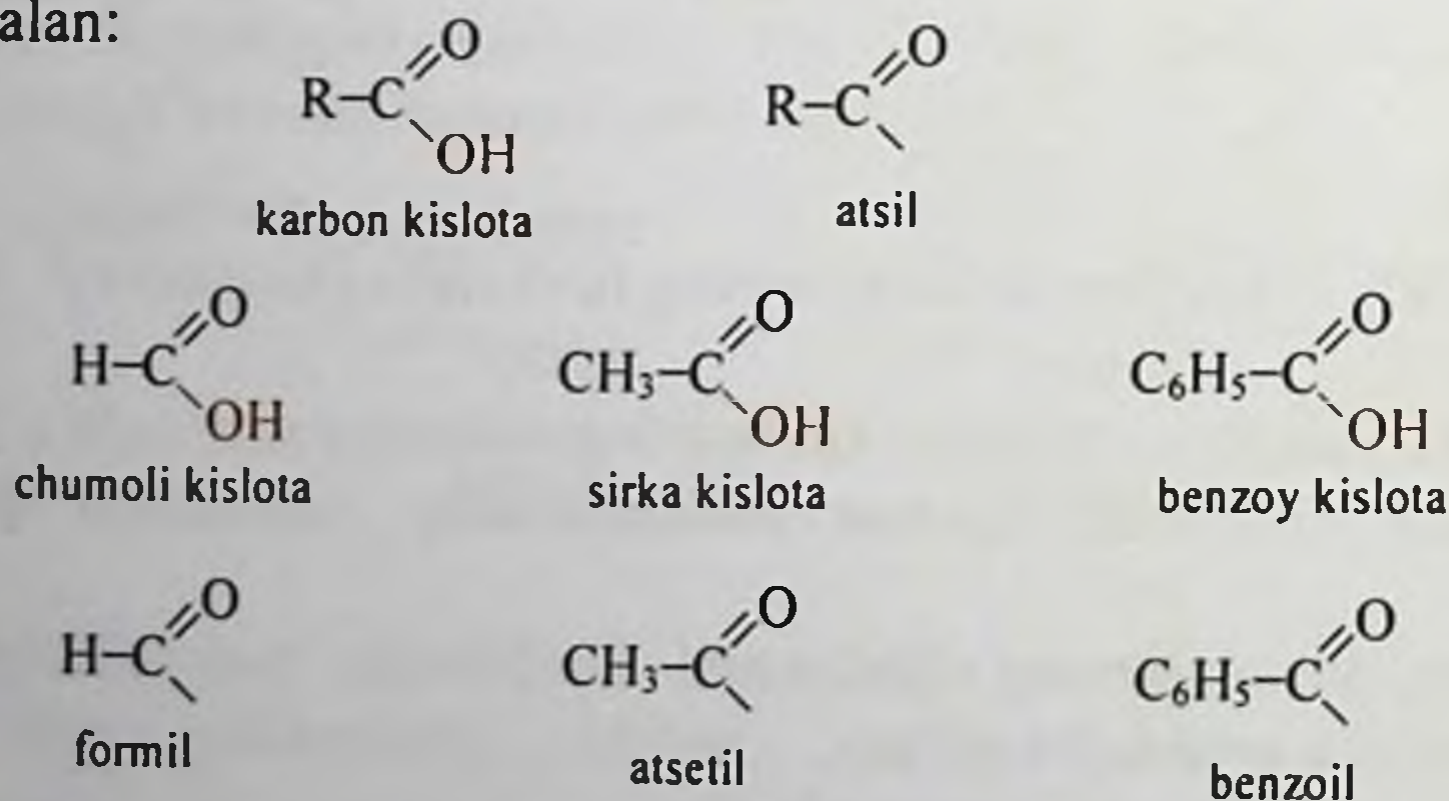


Karbon kislotalarning gidroksil guruhga ega bo'lmagan qismiga *atsil* deyiladi.

Organik modda tarkibiga atsillovchi reagentlar orqali atsil guruh kiritiladigan reaksiyalar *atsillash* reaksiyalari deb ataladi. Kislotalarning funksional hosilalari atsillovchi reagentlar hisoblanadi.

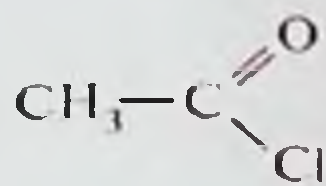
Atsil guruhlarning nomi tegishli kislotalarning lotincha nomidagi *-il* qo'shimchasiga almashtiriladi.

Masalan:

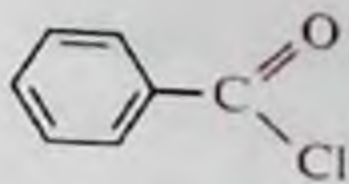


9.5.3.1. Karbon kislotalarning galogen angidridlari

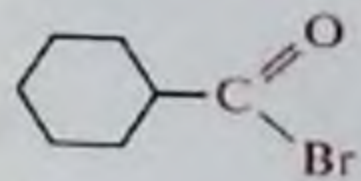
Karboksil guruh tarkibidagi gidroksil guruhning galogen atomiga (xlor, brom, kamroq ftor va yod) almashinishidan hosil bo'lgan kislota hosilalariga galogenangidridlar deyiladi.



atsetilxlorid
sirka kislota
xlorangidridi

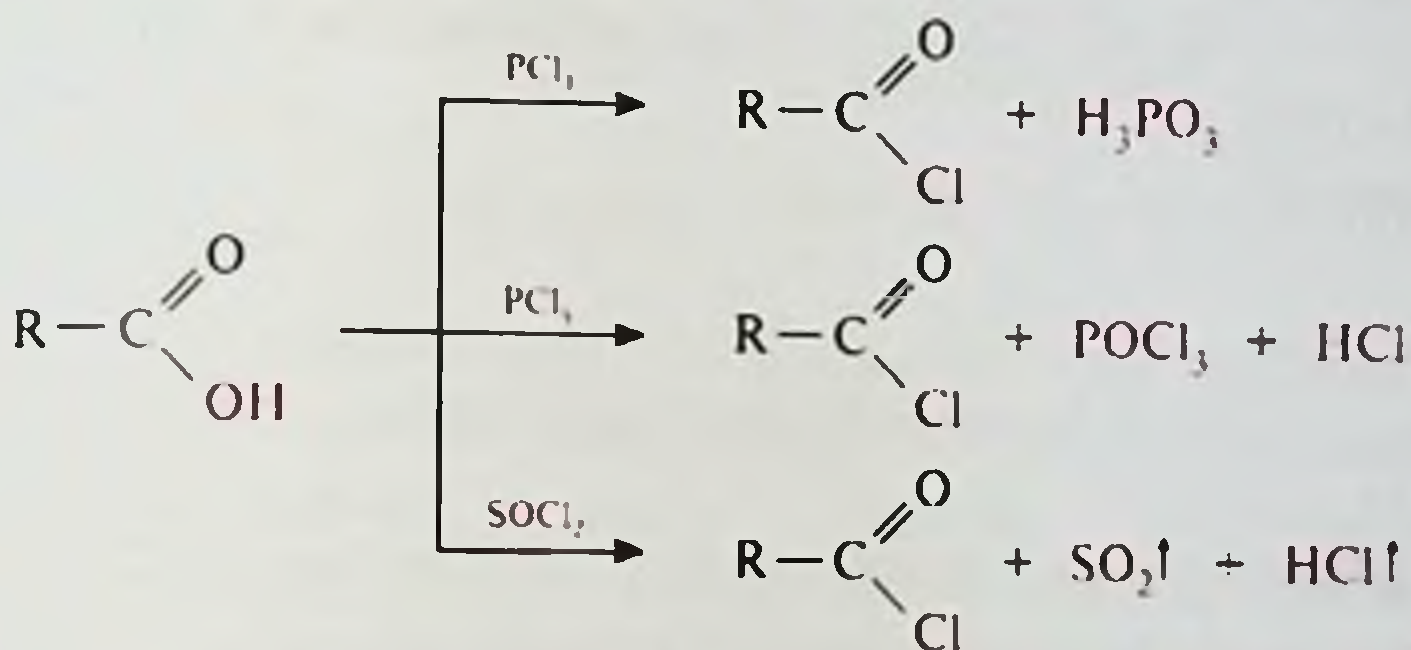


benzoilxlorid
benzoy kislota
xlorangidridi



siklogeksankarbonbromid
siklogeksankarbon kislota
bromangidridi

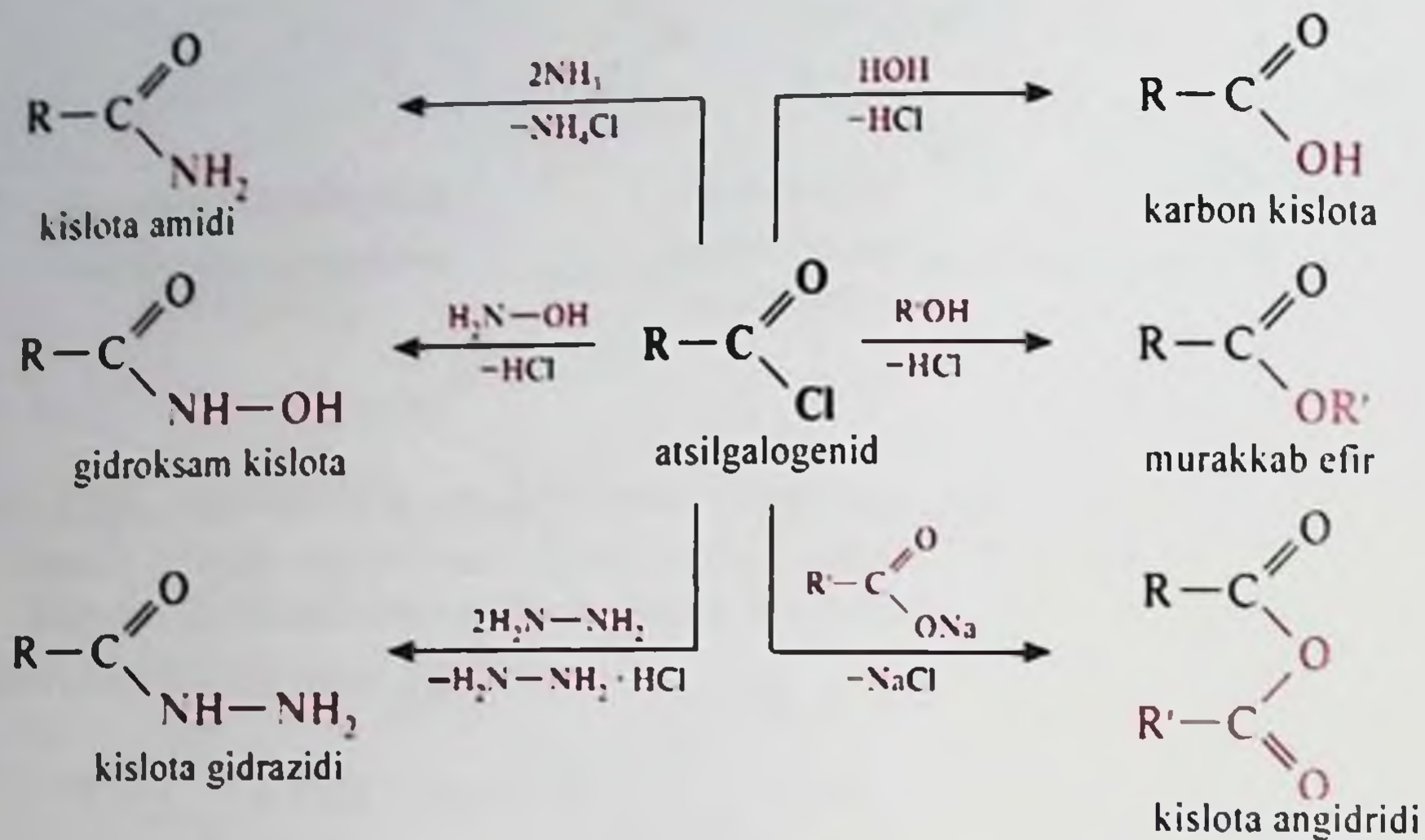
Karbon kislotalarning galogen angidridlari kislotalarga fosforganogenidlar (PCl_3 ; PCl_5 ; PCl_3 PBr_5) yoki tionilxlorid ta'sir ettirib olinadi.



Galogen angidridlar kuchli elektrofil reagentlar bo'lib, ko'pgina nukleofillar bilan reaksiyaga kirishadi.



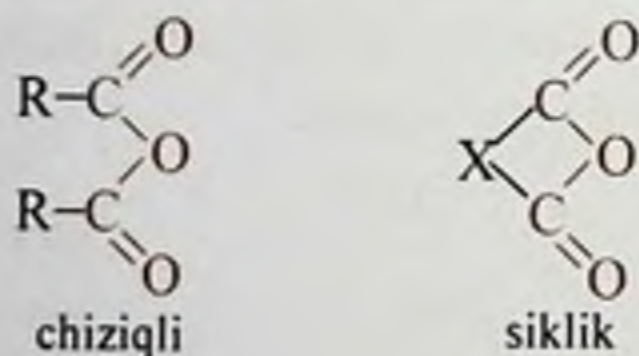
Galogenangidrid molekulasidagi galogen elektronoakseptor bo'lib, karbonil guruh uglerod atomidan elektron zichlikni o'ziga tortadi, natijada bu uglerod atomida elektron zichlik kamayadi, musbat zaryad paydo bo'ladi. Demak, nukleofil o'rin olish reaksiyalari karbon kislotalarnikidan galogenangidridlarda oson amalga oshadi. Galogen angidridlar suv ta'sirida gidrolizlanib kislotalarni, alkogolyat, fenolyatlar bilan ta'sirlashib murakkab efirlarni, ammiak, aminlar bilan amidlar va boshqa organik birikmalarni hosil qiladi.



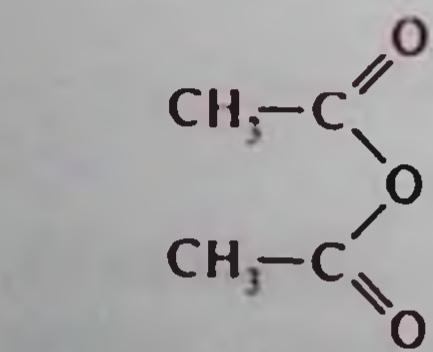
9.5.3.2. Karbon kislota angidridlari

Karbon kislotalarning degidratlanishi natijasida hosil bo'lgan moddalar karbon kislota angidridlari deb ataladi.

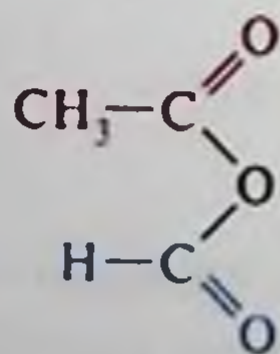
Karbon kislota angidridlari ikki xil bo'ladi: *chiziqli* va *siklik*.



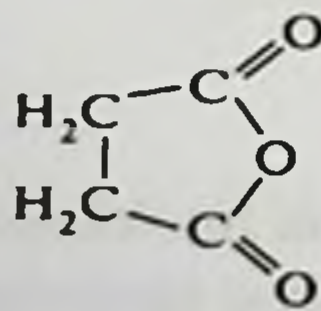
Angidridlar kislotalarning trivial nomiga qarab nomlanadi.



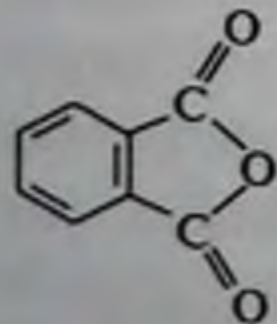
sirka angidrid,
sirka kislota
angidridi



chumolisirka angidrid
(aralash angidrid)



qahrabo angidrid,
qahrabo kislota
angidridi

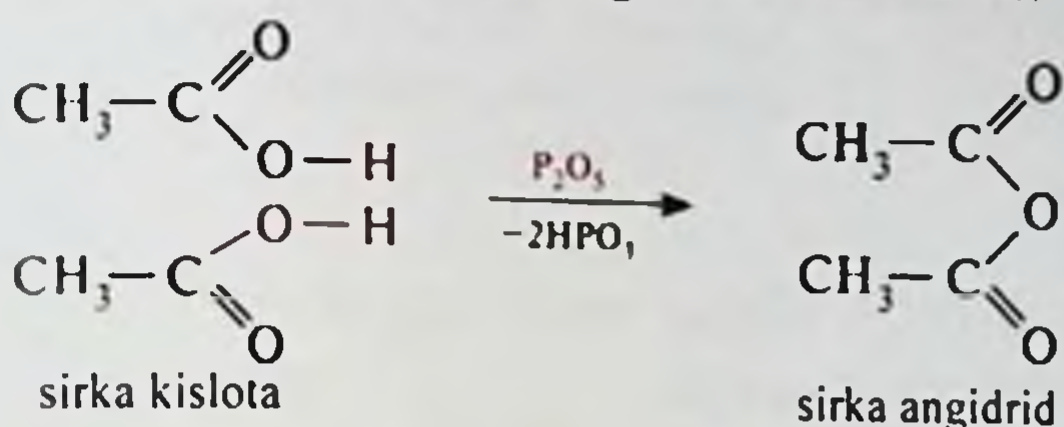


ftal angidrid,
ftal kislota
angidridi

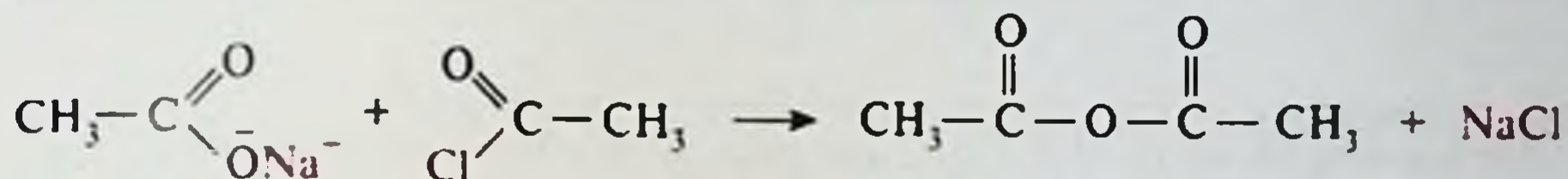
Olinish usullari

Kislota anhidridlari quyidagi usullar bilan olinadi:

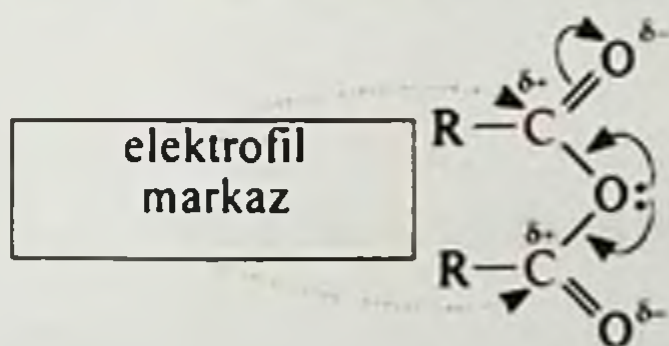
a) karbon kislotalarning dehidratlanishidan:



b) galogenanhidridlarning karbon kislotalarni suvsiz tuzlari bilan o'zaro ta'sirlashuvi reaksiyasi orqali:

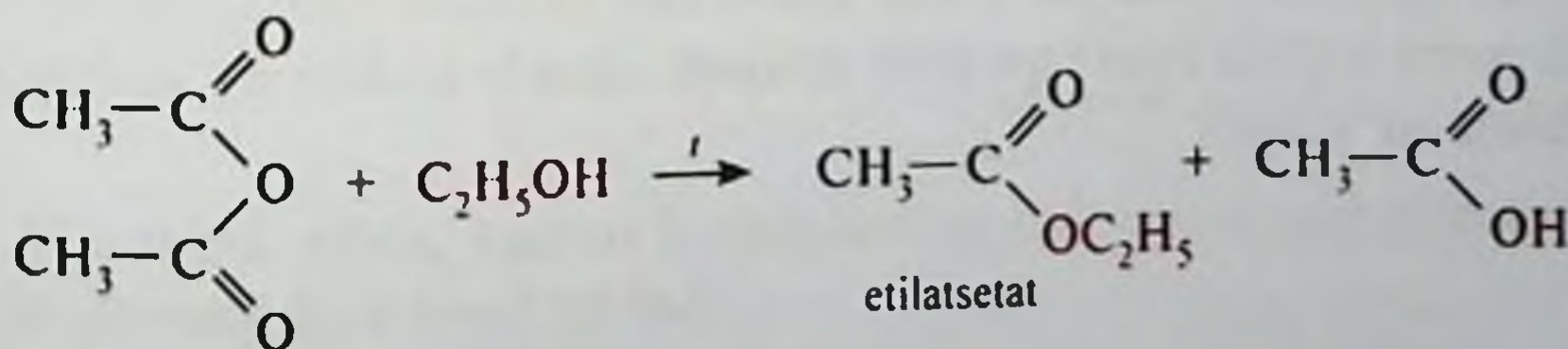
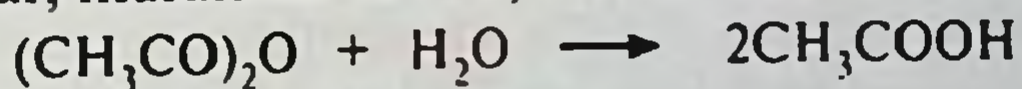


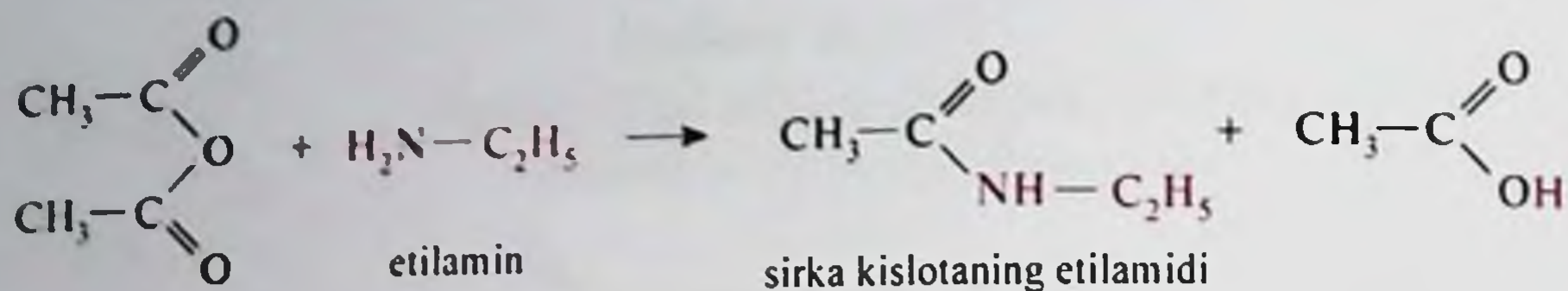
Kislota anhidridlari rangsiz suyuq yoki kristall moddalar bo'lib, o'ziga xos hidga ega. Ular ham galogen anhidridlarga o'xshab, kuchli atsillovchi reagent hisoblanadi, ammo ularning elektrofilligi galogen anhidridlarnikidan kamroq, chunki kislota anhidriddagi ikkita karbonil guruhlarini bog'lovchi kislorod atomi (+M) effekt namoyon qiladi. Shu tufayli kislorodning *r*-elektronlari ikkita atsil guruh tomon siljigan, natijada karbonil guruh uglerod atomlarida musbat zaryadi kamaygan.



Kimyoviy xossalari

Kislota anhidridlari har xil nukleofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirishib, kislotalar, murakkab efilrlar, kislota amidlarini hosil qiladi.

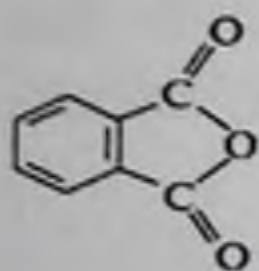




Karbon kislota angidridlari ichida sirka angidrid, ftal angidridlar organik sintezda muhim ahamiyatga ega.

Ayrim namoyondalari

Sirka angidrid $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ rangsiz, o'tkir hidli suyuqlik. U ko'zni, nafas yo'llarini yallig'lantiradi, terini kuydiradi. Suv bilan sekin reaksiyaga kirishib, sirka kislota hosil qiladi. Etanolda, efirda, benzolda eriydi. Atsetilsalitsil kislota, atsetilsellyuloza, vinilatsetat, dimetilatsetamidlarni ishlab chiqarishda atsetillovchi reagent sifatida ishlatiladi.

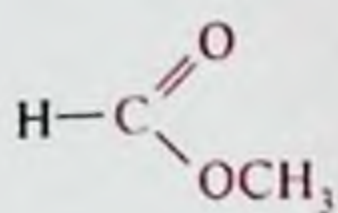


Ftal angidrid oq kristall modda, suyuqlanish harorati 130°C , oson sublimatlanadi. Plastifikatorlar, bo'yoqlar ishlab chiqarishda, ftalazol, ftazin kabi dori vositalar sintezida ftal angidrididan foydalaniladi.

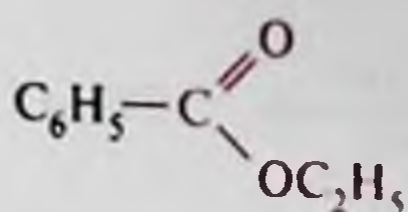
9.5.3.3. Karbon kislotalarning murakkab efirlari

Kislotalardagi karboksil guruh tarkibiga kirgan gidroksil guruhning spirt yoki fenol (-OR) qoldigiga almashinishidan hosil bo'lgan karbon kislota hosilalariga murakkab efirlar deyiladi.

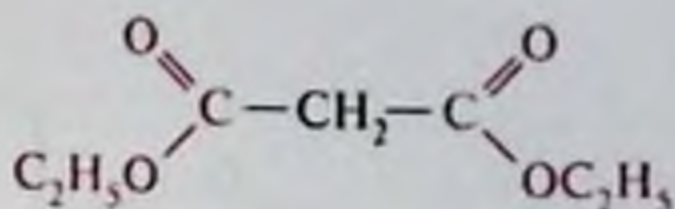
Murakkab efirlar tegishli kislota va spirtlarning nomi bilan ataladi. Sistematik nomenklatura bo'yicha murakkab efirlarni nomi uglevodorod radikali nomi kislota nomi qo'shib aytiladi. Bunda kislota so'zi o'rniga *-oat* suffiksi qo'shiladi



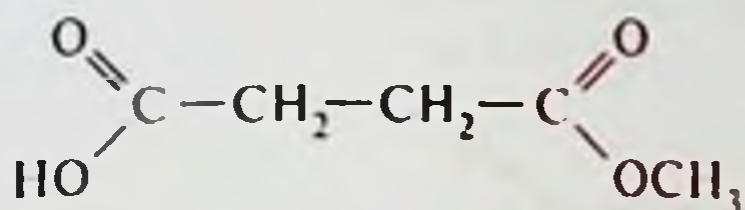
chumoli kislotalning
metil efiri
metilformiat



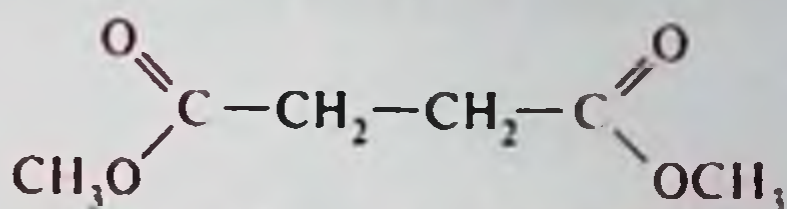
benzoy kislotalning
etil efiri
etilbenzoat



malon kislotalning
dietil efiri
metilmalonat

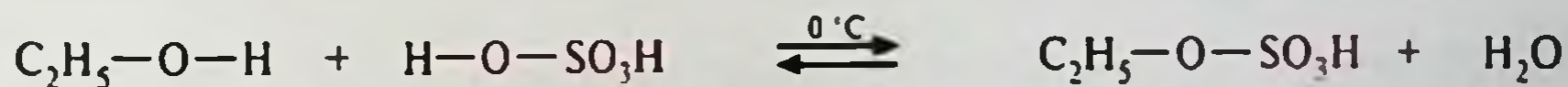
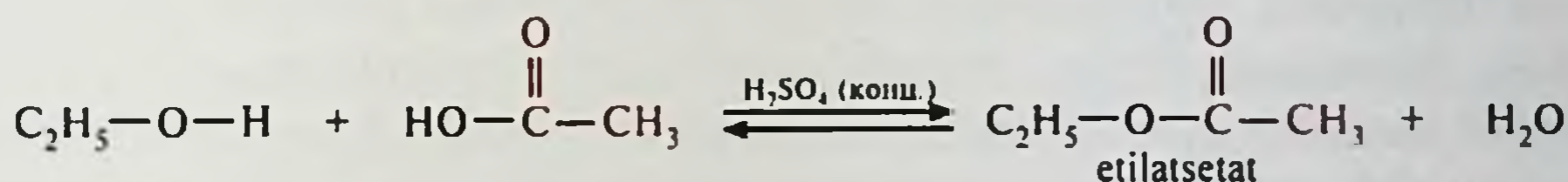
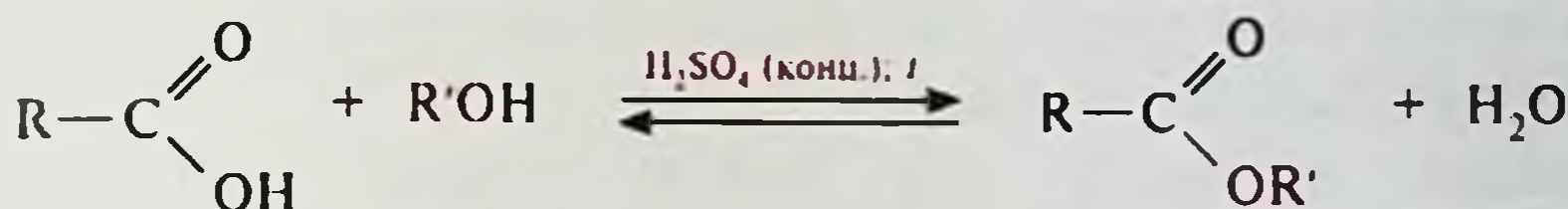


qahrabo kislotalning monometil efiri
monometilsuksinat

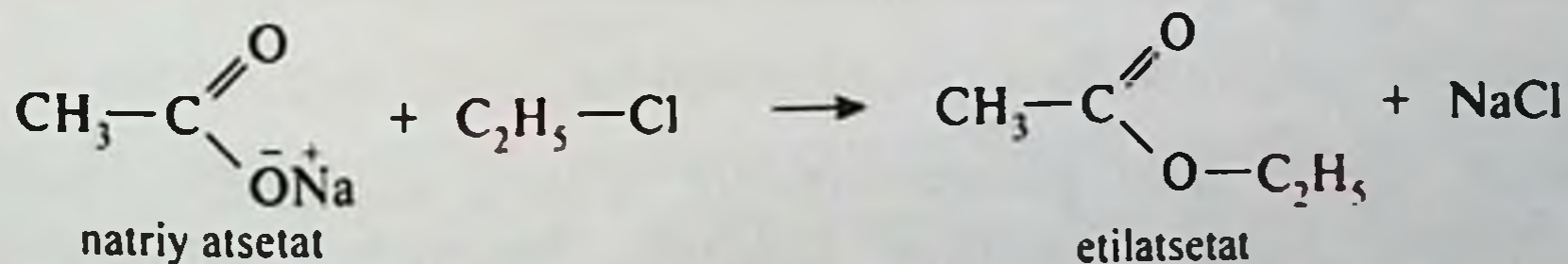


qahrabo kislotalning dimetil efiri
dimetilsuksinat

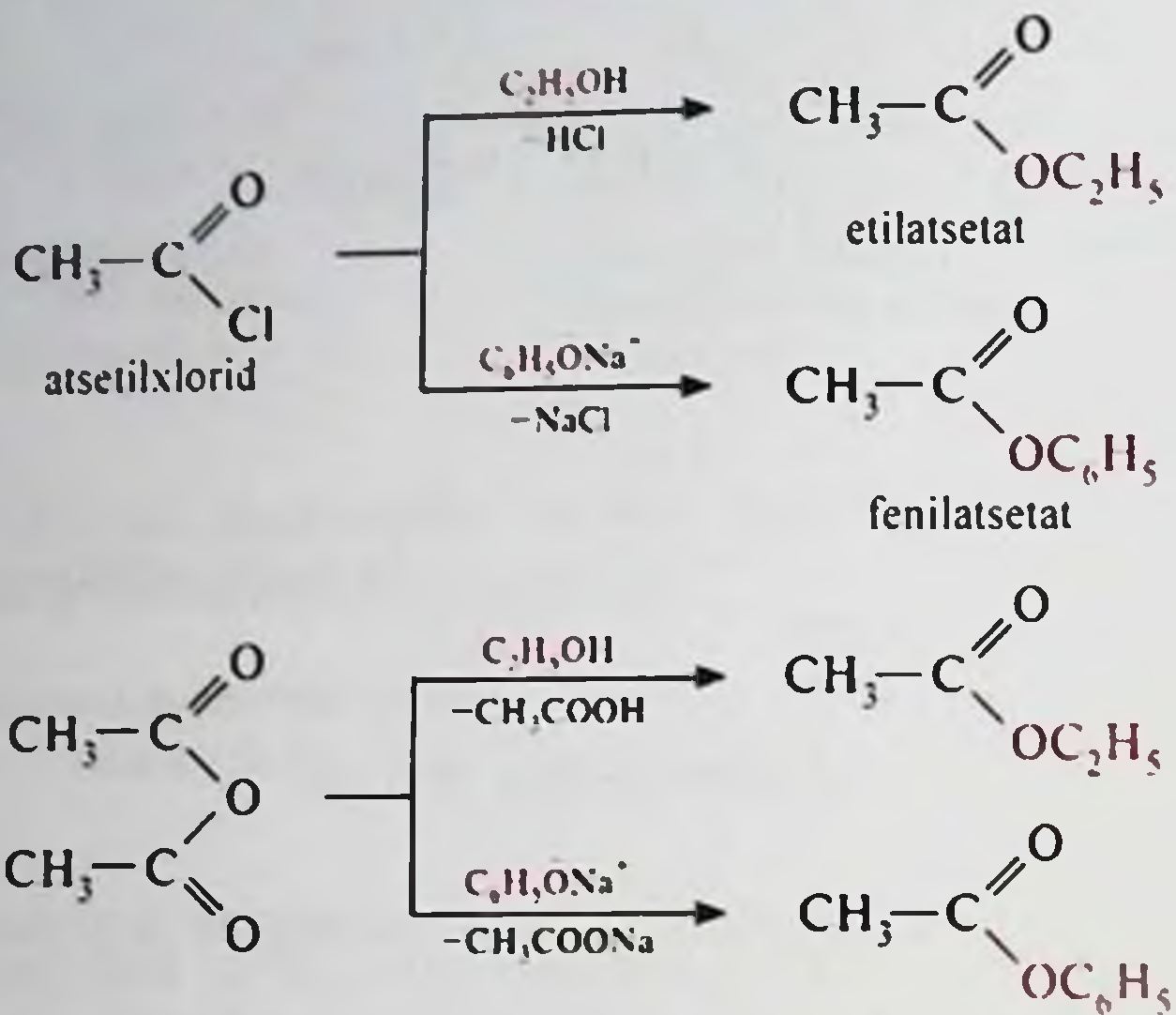
Murakkab efirlar ham organik, ham anorganik kislotalardan hosil bo'lishi mumkin.



Alkilgalogenidlarni karbon kislotalarning tuzlariga ta'sir ettirilganda ham murakkab efirlar hosil bo'ladi.

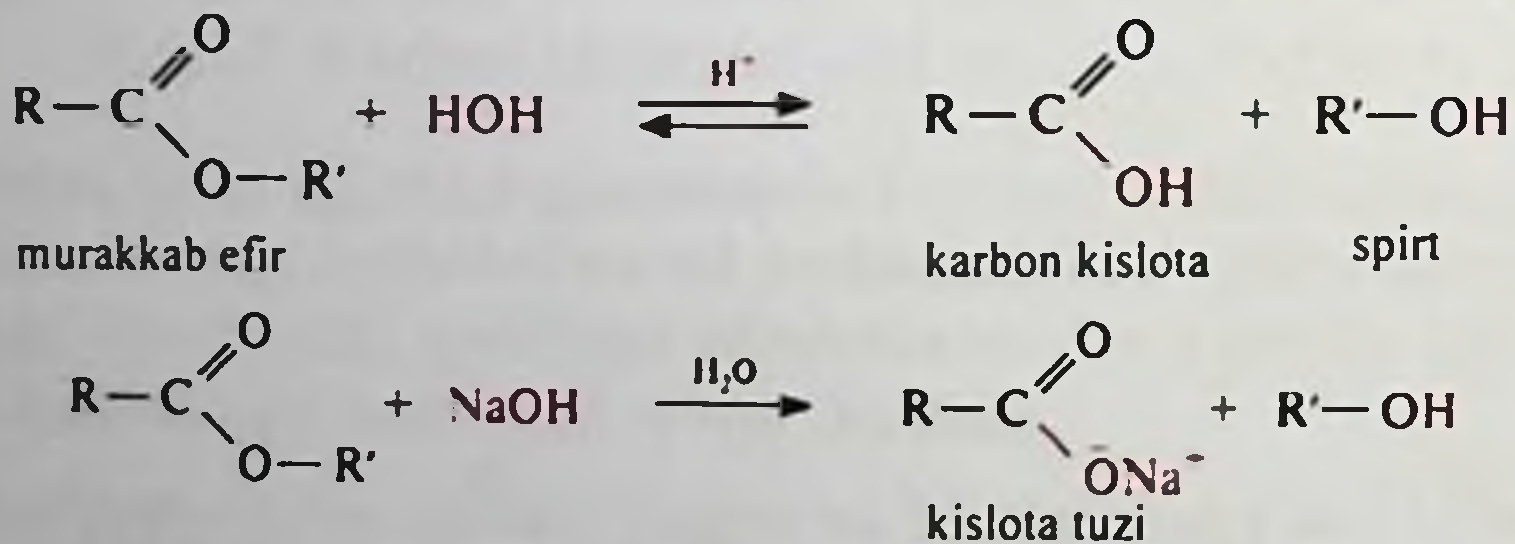


Murakkab efirlar karbon kislotalarning galogen anhidrididan, kislota anhidridlardan ham hosil bo'ladi.

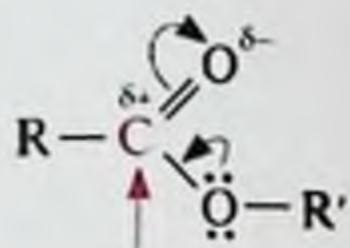


Murakkab efirlar tabiatda keng tarqalgan bo'lib, o'simlik va hayvonlar hayotida muhim rol o'ynaydi. Ular gul va mevalar tarkibida uchraydi va gul, mevalarga yoqimli hid beradi.

Murakkab efirlarning eng muhim xossasi ularning oson gidrolizlanishidir. Gidrolizlanish natijasida dastlabki kislota va spirt hosil bo'ladi. Murakkab efirlar kislotali va ishqoriy sharoitda gidrolizlanadi. Kislotali sharoitda gidroliz reaksiyasi qaytar reaksiyadir. Ishqoriy sharoitda gidrolizlanish reaksiyasi qaytmas reaksiya bo'lib, kislota tuzi hosil bo'ladi:

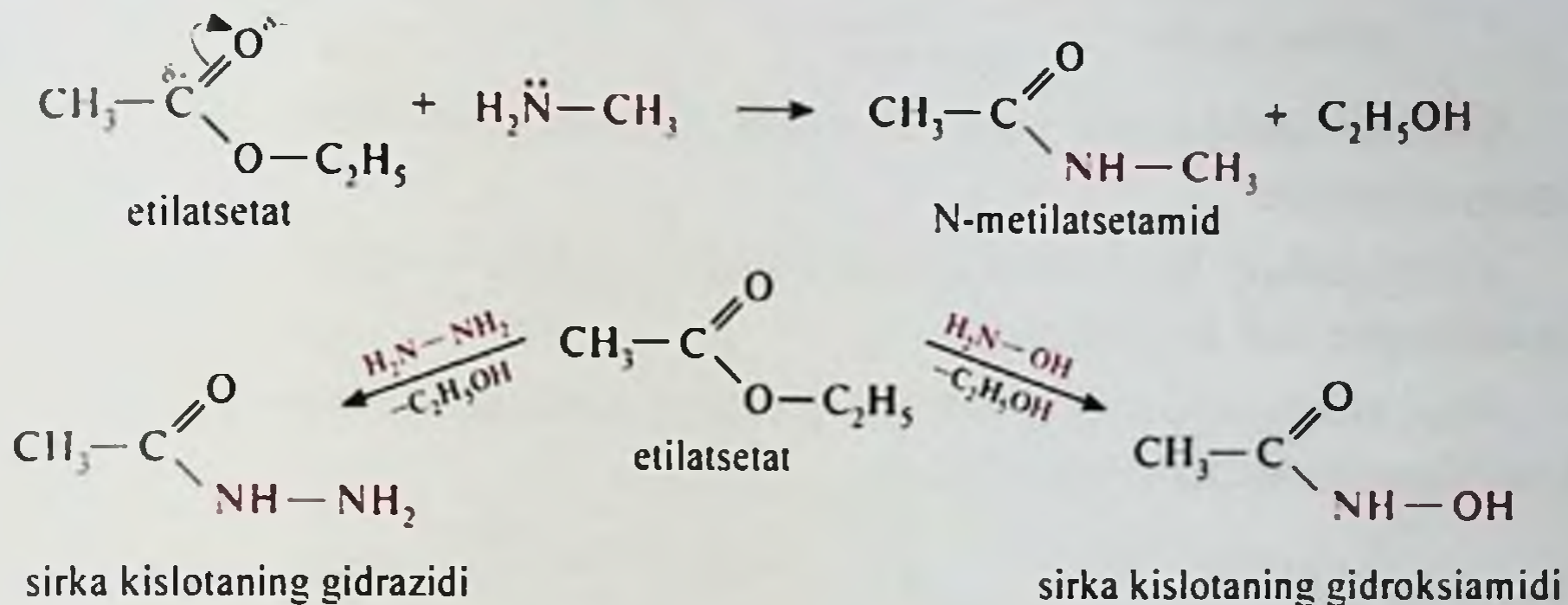


Murakkab efirlar ham galogenangidrid, kislota anhidridlari kabi nukleofil reagent bilan reaksiyaga kirishadi. Murakkab efirlarning elektrofilligi yuqoridagi karbon kislota hosilalaridan pastroq, chunki uglevodorod bilan bog'langan kislorod atomi (+M) effekt namoyon qilib, karbonil guruh uglerod atomidagi zichlikni oshiradi. Nukleofil reagentlar hujumi kamayadi.

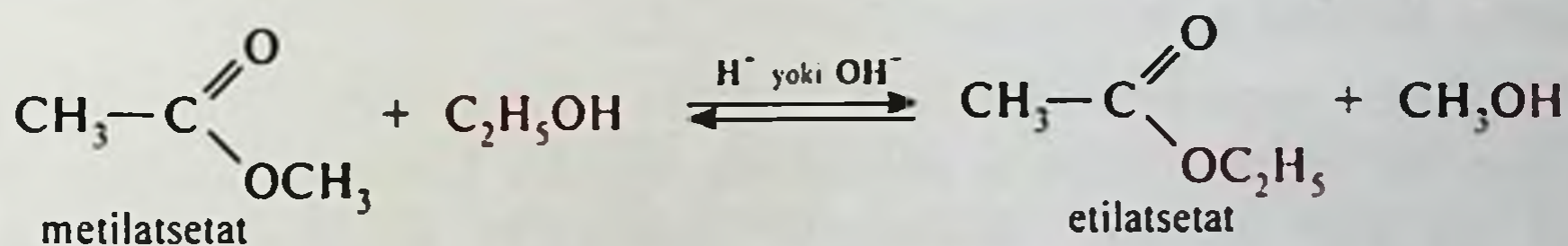


elektrofil markaz

Murakkab efirlar ammiak, birlamchi, ikkilamchi aminlar, gidrazin, gidroksilaminlar bilan reaksiyaga kirishib, tegishli reaksiya mahsulotlarini hosil qiladi.



Murakkab efirlar pereetirifikatsiya reaksiyasiga uchraydi, bunda qaynash harorati yuqori bo'lgan spirt efirdan qaynash harorati past bo'lgan spirtni siqib chiqaradi.



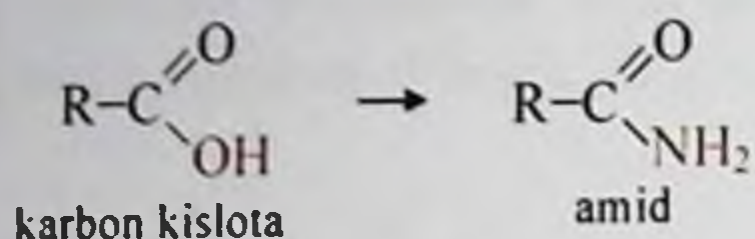
Etilformiat HCOOC_2H_5 rangsiz suyuqlik, suvda kam eriydi, etanol, efirda eriydi. Farmatsevtikada vitamin B₁ ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Etilatsetat $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ xushbo'y hidli suyuqlik, 78°Cda qaynaydi, suvda yomon eriydi, organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Sellyuloza efirlarini, xlorkauchuk, vinilpolimerlar, yog'larni eritishda erituvchi sifatida ishlatiladi, atsetosirka efir olishda foydalaniladi.

Benzilbenzoat $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ sariq rangli suyuqlik, suvda erimaydi, etanolda yaxshi eriydi. Ko'pgina efir moylari, balzamlar tarkibida uchraydi. Qo'tir kasalligini davolashda qo'llaniladi.

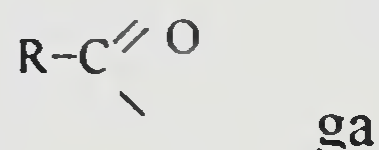
9.5.3.4. Karbon kislota amidlari

Karbon kislota karboksilidagi gidroksil guruhning aminoguruhga almashinishi natijasida hosil bo'lgan kislota hosilalariga kislota amidlari deyiladi.



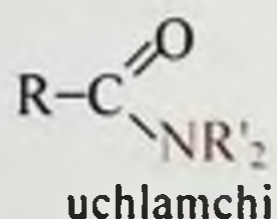
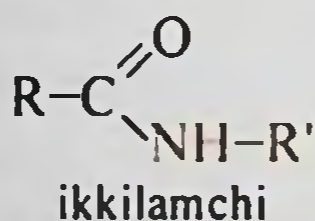
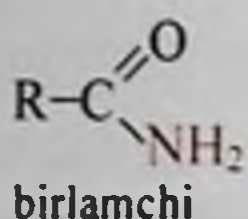
Kislota amidlarini yana ammiak hosilasi deb ham qarash mumkin.

Ammiakdagi bir vodorod atomi kislota qoldig'i – atsil



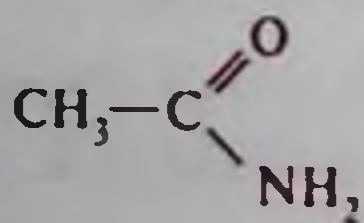
almashingan deb hisoblanadi.

Azot atomidagi radikallar soniga ko'ra, amidlar *birlamchi*, *ikkilamchi* va *uchlamchi* bo'lishi mumkin.

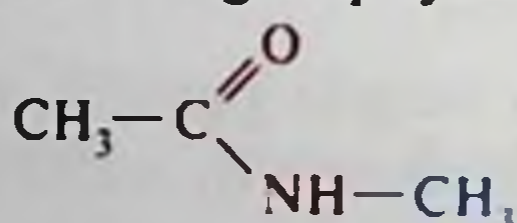


Kislota amidlari ular olinadigan kislotalar nomi bilan ataladi. Masalan, CH_3CONH_2 sirka kislotalarning amidi yoki atsetamid (sirka kislotalarning lotincha *Acidum acetieum* nomidan olingan).

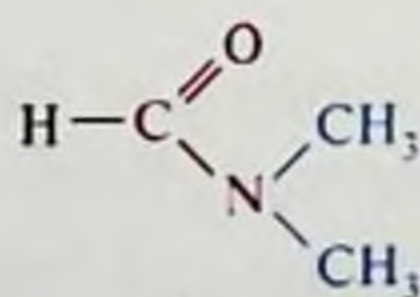
IUPAC nomenklaturasining xalqaro o'rinbosarli nomenklaturasi varianti bo'yicha amidlarni nomlashda tegishli kislotalar nomiga *amid* so'zi qo'shib aytiladi. Ikkilamchi, uchlamchi amidlarni nomlashda o'rinbosarlar nomidan oldin N-belgisi qo'yiladi.



sirka kislotalarning amidi
atsetamid
etanamid

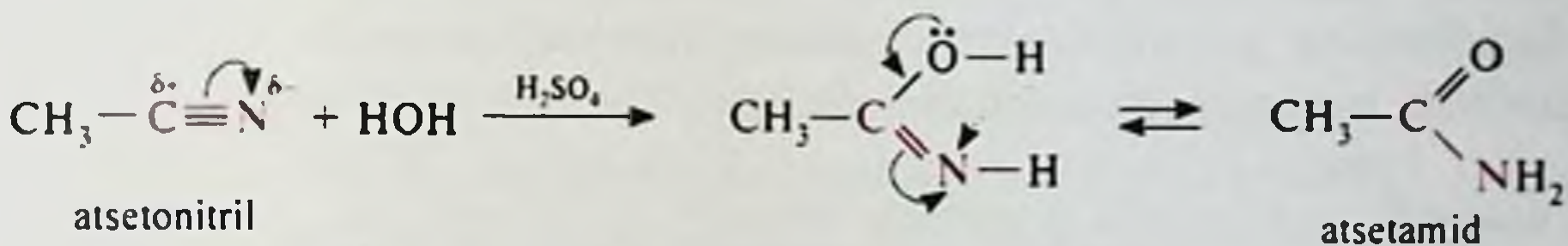
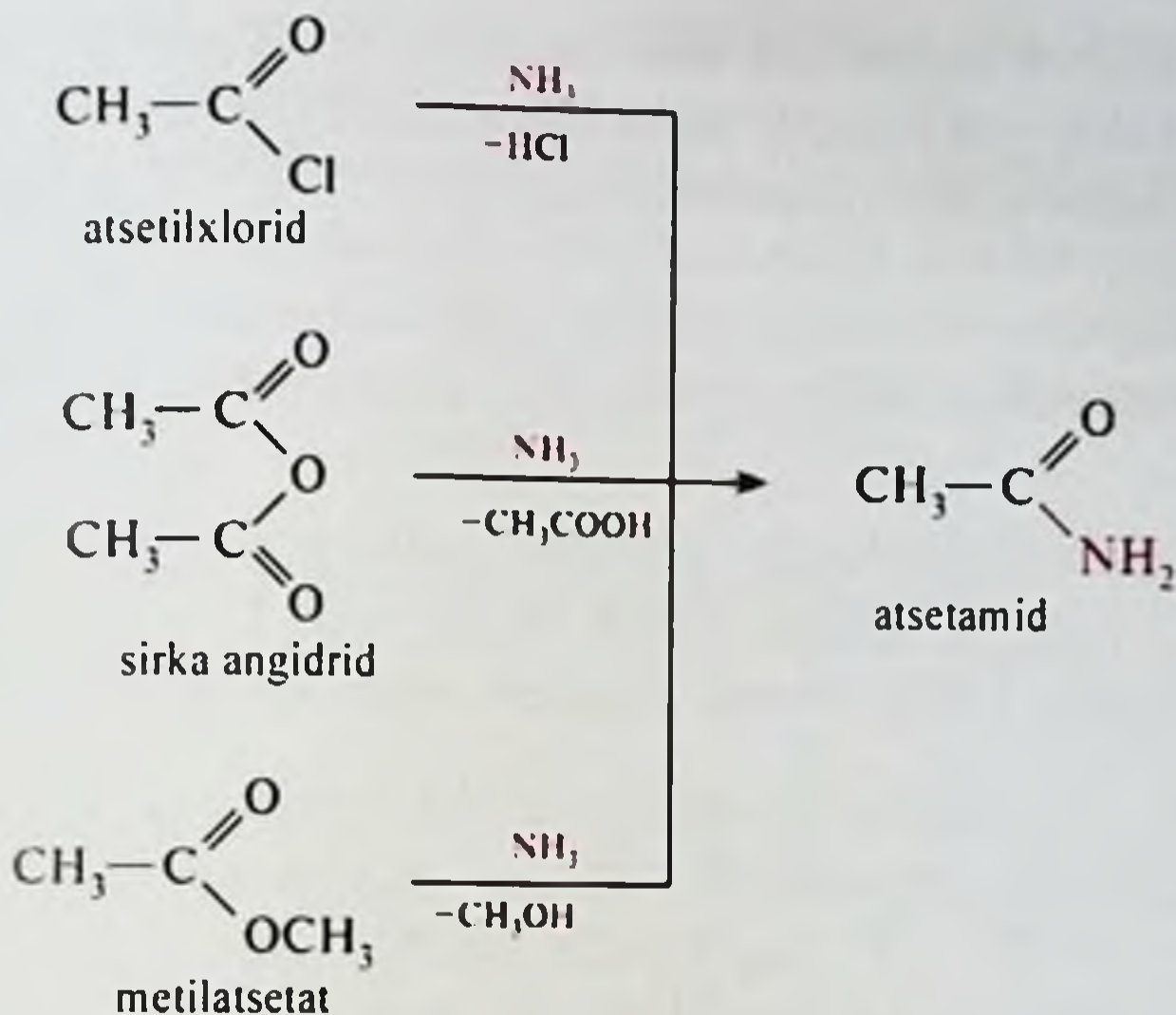


sirka kislotalarning metilamidi
N-metilatsetamid
N-metiletanamid



chumoli kislotalarning
N,N-dimetilamidi
N,N-dimetilformamid

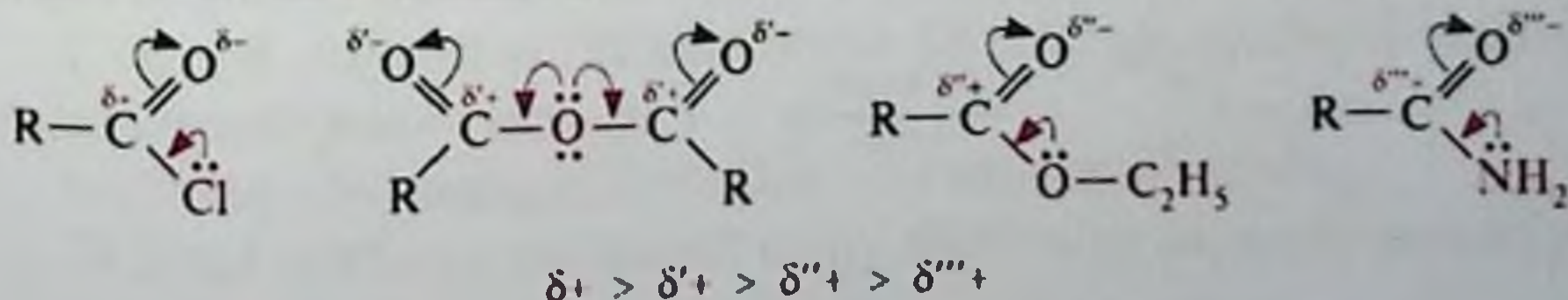
Amidlar karbon kislotalarning angidridlari, galogenangidridlari, murakkab efirlari va nitrillaridan olinadi.



Chumoli kislota amidi suyuqlik, qolgan kislota amidlari suyuqlanish harorati yuqori bo'lgan qattiq moddalardir. Quyi vakillari suvda yaxshi eriydi.

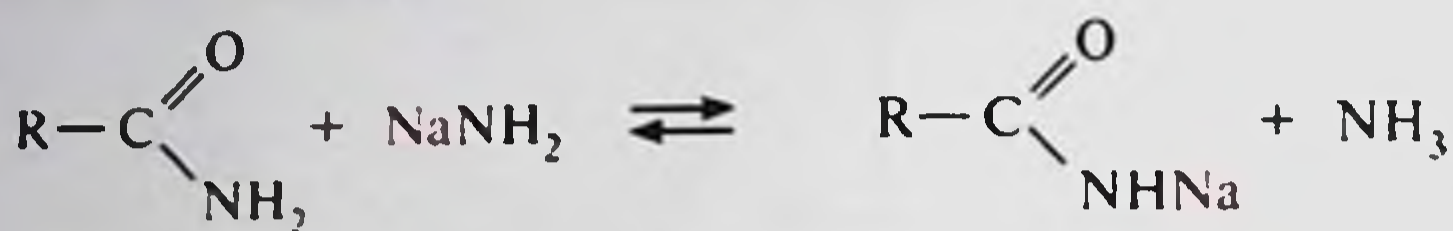
Amid molekulari molekulararo vodorod bog'lari orqali bog'langan. Shu sababli, ular yuqori haroratda qaynaydi.

Amidlarning kimyoviy xossalari tarkibidagi amid guruhi bilan belgilanadi. Amid guruh ta'sirlashgan sistema bo'lib, azot atomining umumlashmagan elektron jufti karbonil guruhning $>\text{C}=\text{O}$ π -elektronlari bilan ta'sirlashgan (p, π -ta'sirlashuv). Bu ta'sirlashuv natijasida NH_2 -guruhdagi vodorod atomlari qo'zg'aluvchan bo'lib qolgan va NH -kislotalik vujudga kelgan. Azot atomidan siljigan elektron bulut hisobiga (+M) karbonil guruh uglerod atomida boshqa kislota funksional hosilalarga nisbatan musbat (+) zaryad kam. Shuning oqibatida amid guruhning atsillovchi xossasi juda past. Amidlar alkillash, atsillash reaksiyalariga kirishmaydi. Gidrolizlanish ham boshqa funksional hosilalarga nisbatan qiyin kichadi.

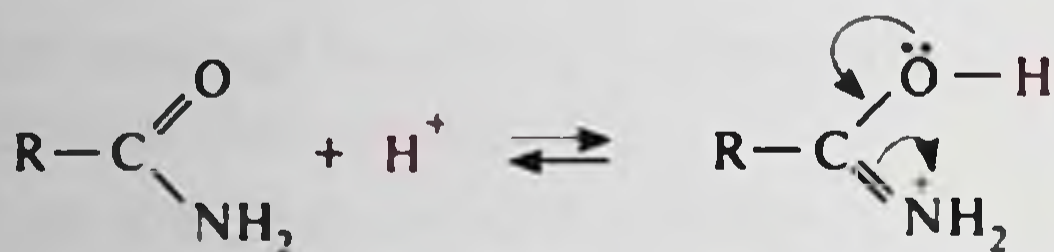


Amidlar kuchsiz kislota va kuchsiz asos xossasini namoyon qiladi.

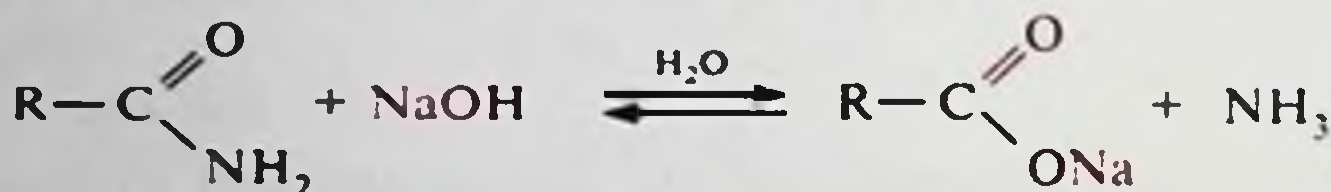
Kislota amidlari natriy yoki natriy amid bilan dietil efirda reaksiyaga kirishib, tegishli tuzni hosil qiladi (*kislotali xossa*).



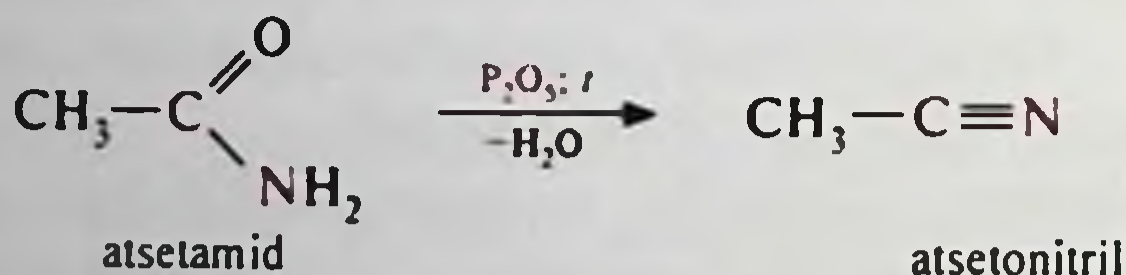
Azot atomining umumlashmagan elektron jufti p, π -ta'sirlashuvda bo'lsa ham amidlar kuchli kislotalar bilan reaksiyaga kirishib, *asosli xossasini* namoyon qiladi. Lekin asosli xossasi aminlarnikiga nisbatan kuchsiz.



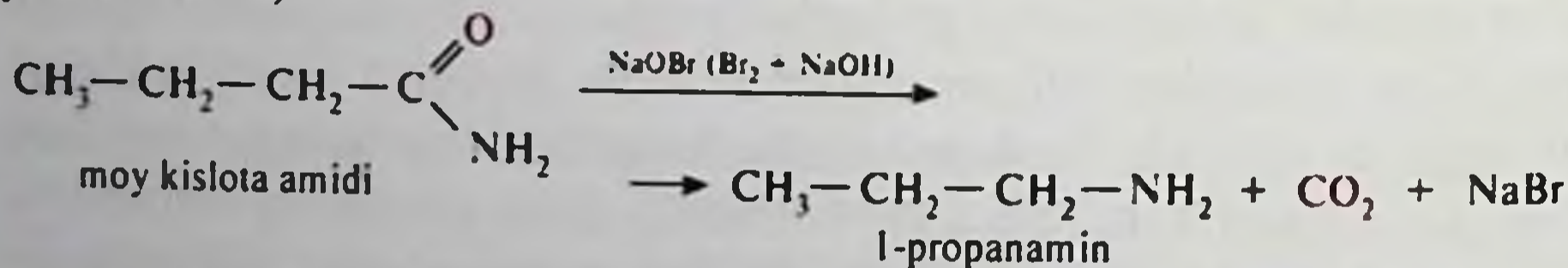
Amidlarning gidroliz reaksiyasi kislotalar yoki ishqorlar ishtirokida olib boriladi, boshqa karbon kislotalarning hosilalariga qaraganda qiyinroq.



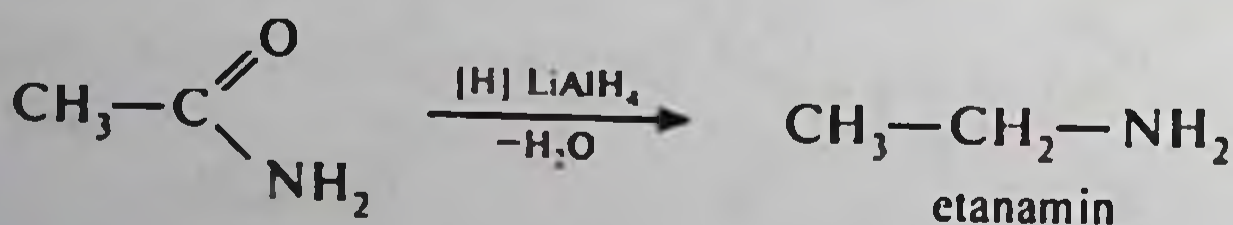
Kislota amidlari fosfor oksidi (V) ishtiroqida qizdirilganda nitrillar hosil bo'ladi.



Kislota amidlari natriy gipoxlorit yoki natriy gipobromitlarning ishqoriy eritmasida birlamchi aminlarga aylanadi (*Gofmancha parchalanish*).



Amidlar litiy alyumogidrid ta'sirida aminlarga qaytariladi



N-almashgan amidlar qaytarilishidan ikkilamchi yoki uchlamchi aminlar hosil bo'ladi.

N,N-dimetilformamid (DMFA) $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ rangsiz suyuqlik. Suv va etanol bilan aralashadi. Sintetik tolalar, lak-bo'yoq materiallari, sun'iy teri ishlab chiqarishlarida aproton erituvchi sifatida keng qo'llaniladi. Farmatsevtik sanoatda dori preparatlarini tozalash uchun ishlatiladi.



IX bob bo'yicha savollar va vazifalar

1. Spirtlar nima? Ularning turkumlanishi.
2. Nimaga asosan spirtlarni birlamchi-, ikkilamchi- va uchlamchi spirtlarga bo'linadi? Misollar keltiring.
3. Spirtlarning fizik xossalariga vodorod bog'ining ta'siri qanday?
4. Spirtlarning kislotali xossasi nimaga bog'liq?
5. Spirtlarning nukleofillik xossalarini tushuntiring.
6. Eterifikatsiya reaksiyasi deb qanday reaksiyaga aytiladi?
7. Spirtlar qanday nukleofil o'rin olish reaksiyalarni beradi?
8. Nukleofil o'rin olish reaksiya mexanizmlari – monomolekulyar va bimolekulyar deganda nimalarni tushunasiz? Reaksiyaning qaysi mexanizm bo'yicha borishiga ta'sir etuvchi faktorlarni ayting.
9. Spirtlarning degidratlanish reaksiyalarni: a) molekulalararo, b) ichki molekulyar (ajralish mexanizmi E1 va E2) yozing.
10. Qaysi reaksiyalar yordamida birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi spirtlarni bir-biridan farqlash mumkin?
11. Ko'p atomli spirtlar nima?
12. Oddiy efirlar nima?
13. Ko'p atomli spirtlarning qanday olinish usullarini bilasiz?
14. Ko'p atomli spirtlarning kislotali xossalarini bir atomli spirtlar bilan taqqoslang.
15. Ko'p atomli spirtlarning nukleofillik xossalarini bir atomli spirtlar bilan taqqoslang.
16. Etilenglikol va gliserinlarning ichki molekulyar degidratlanish natijasida qanday moddalar hosil bo'ladi?
17. Qaysi reaksiya yordamida bir va ko'p atomli spirtlarni bir-biridan farqlash mumkin?
18. Oddiy efirlarning kislota-asos xossalarni tushuntiring.
19. Nega spirtlarga qaraganda oddiy efirlarning qaynash harorati past?

20. Quyidagi moddalarni ta'sirida qanday moddalar hosil bo'ladi: a) propen bilan H_2O , b) izopropilmagniyiodid bilan metanal, so'ngra gidroliz, d) 2-xlorbutan bilan NaOH (suv.), e) benzilxlorid bilan NaOH (suv.). Olingan moddalarni nomlang.

21. a) chumol aldegid, b) sirka aldegid, d) dimetilketonlarga etilmagniy bromid, so'ngra suv ta'sir qilinsa, qanday spirtlar hosil buladi? Ularning kislotali xossasini taqqoslang. Javobingizni izohlang.

22. Fenollar nima? Ularning turkumlanishi.

23. Fenollar qanday turkumlanadi?

24. Fenollarning olinish usullarini ayting va reaksiya tenglamalarini yozing.

25. Qaysi reaksiya yordamida fenolni aniqlasa bo'ladi?

26. Fenollar nima uchun kislotalik xossalarga ega? Spirtlar bilan solishtiring.

27. Fenollarda kislotalik xossalarga o'rinbosarlarni ta'sirini tushuntiring.

28. Ko'p atomli fenollarning qanday olinish usullarini bilasiz?

29. Ko'p atomli fenollar oksidlansa qanday moddalar hosil bo'ladi?

30. Fenollarning ishlatilish sohalarini ayting.

31. Etanol, etilenglikol, fenollarning kislotali xossalarini solishtiring. Javobingizni tegishli reaksiya tenglamalari bilan izohlang. Moddalarni qaysi reaksiya yordamida bir-biridan farq qilish mumkin?

32. Qaysi reaksiya ketma-ketligi yordamida benzoldan p-nitrofenol olish mumkin?

33. Fenollarda elektrofil o'rin olish reaksiyalari mexanizmi. Hidroksil gruppaning aromatik xalqaning reaksiyon qobiliyatiga va yo'naltirishiga ta'siri.

34. Fenolni kumol usuli bilan olinishi.

35. Oksobirikmalar deb qanday birikmalarga aytiladi?

36. Tuzilishi jihatidan aldegid va ketonlar nimasi bilan farqlanadi?

37. Oksosintez deb qanday reaksiyalarga aytiladi?

38. Formalin qanday modda va u nimalar uchun ishlatiladi?

39. Aldegid va ketonlarda biriktirish reaksiyalari qaysi qoida asosida sodir bo'ladi?

40. Aldegid va ketonlarni qaysi reaksiyalar yordamida farq qilish mumkin?

41. Aldol va krotan kondensatlanish reaksiyalariga misollar keltiring. Ular qaysi holatlarda sodir bo'ladi?

42. Aldegidlarni aralashmalardan ajratib olishda qaysi reaksiyadan foydalanish mumkin?

43. Aldegid guruhga sifat reaksiyalarni keltiring.

44. Ketonlarning oksidlanish reaksiyani tushuntiring. Popov qoidasini ayting.

45. Kannitstsaro reaksiyasining mohiyati nimadan iborat?

46. To'yinmagan aldegid va ketonlarga misollar keltiring.

47. Aromatik aldegid va ketonlarning nomlanishini tushuntiring.

48. Aromatik aldegidlarga xos reaksiyalarni yozing.

49. Qanday birikmalar karbon kislotalar deyiladi?

50. Karbon kislotalar qanday turkumlanadi? Misollarni keltiring.

51. Monokarbon kislotalarning olinish usullarini yozing.

52. Monokarbon kislotalarda kislotali xossalarni namoyon qiladigan reaksiyalarni keltiring.

53. Bir atomli spirtlar, fenollarda -ON guruhning vodorod, karbon kislotalarda karboksil guruhdagi vodorod atomlarning xossalari qanday o'zgaradi?

54. Karbon kislota anhidridi, amidi va murakkab efirlarni olinish usullarini yozing.

55. Mono- va dikarbon kislotalarni kislotali xossalarini taqqoslang.

56. Karbon kislotalar molekulasidagi karbonil va gidroksil guruhlar bir-biriga ta'sir etishini elektron nazariyasi asosida qanday tushuntiriladi?

57. Chumoli kislota boshqa kislotalardan nima bilan farqlanadi?

58. To'yinmagan kislotalar to'yingan kislotalardan nimasi bilan farq qiladi?

59. Qanday to'yinmagan monokarbon kislotalarda geometrik (*sis-*, *trans-*) izomerlari uchraydi? Misollarni keltiring.

60. To'yinmagan kislotalar hosilalaridan olinadigan qaysi polimer mahsulotlarni bilasiz?

61. Akril kislota va uning qo'llanilishi haqida nimalarni bilasiz?

62. Benzoy kislotani birikmalardan olish usullarini keltiring.

63. To'yingan, to'yinmagan va aromatik monokarbon kislotalarning kislotali xossani solishtiring.

64. Dikarbon kislotalar deb qanday birikmalarga aytiladi?

65. Dikarbon kislotalar qanday turkumlanadi? Misollarni keltiring.

66. Dikarbon kislotalarning olinish usullarini yozing.

67. Dikarbon kislotalar monokarbon kislotalaridan qaysi xossalari bilan farqlanadi?

68. Dikarbon kislotalarda kislotali xossalarni namoyon qiladigan reaksiyalarni keltiring.

69. Dikarbon kislota angidridi, amidi va murakkab efirlarni olinish usullarini yozing.

70. Fumar va malein kislotalardan qaysi biri va nima uchun tabiatda uchramaydi?

71. Malon efirining CH-kislotaligini tushuntiring.

72. Malon kislota efirlari asosida qanday moddalar sintez qilinishi mumkin?

73. Ftal angidridi sanoatda qaysi maqsadda ishlatiladi?

74. Malein angidridi asosidagi Dils-Alder reaksiyasi mohiyati nimada?

75. Oksalat, malon, qahrabo va glutar kislotalarning o'ziga xos reaksiya tenglamalarini yozing.

76. Dikarbon kislotalarning ishlatish sohalarni ayting.

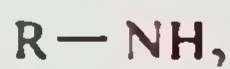
X bob

UGLEVODORODLARNING AZOT SAQLAGAN HOSILALARI

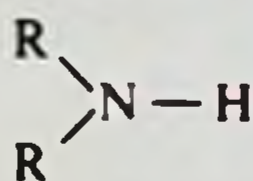
10.1. Aminlar

Ammiak molekulasidagi bir yoki bir necha vodorod atomlarining uglevodorod radikallariga almashinishidan hosil bo'lgan ammiakning organik hosilalariga aminlar deyiladi.

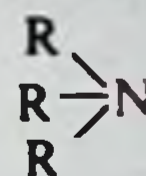
Aminlar ammiak tarkibidagi vodorod atomlarining almashinish darajasiga ko'ra *birlamchi*, *ikkilamchi* va *uchlamchi* aminlarga bo'linadi.



birlamchi

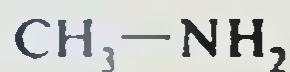


ikkilamchi

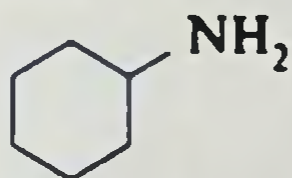


uchlamchi

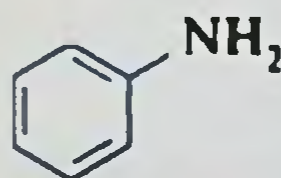
Tarkibidagi uglevodorod radikalining tabiatiga ko'ra *alifatik*, *aromatik*, *alisiklik* aminlarga turkumlanadi. Aromatik aminlar o'z navbatida sof aromatik va aralash – arilalkilaminlarga bo'linadi.



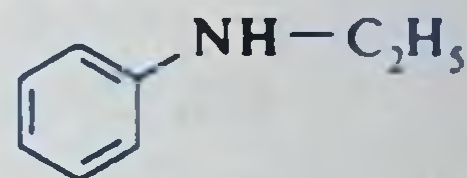
alofatik amin



alisiklik amin



aromatik amin



aralash amin

Aminlar yana molekulasidagi aminoguruh soniga ko'ra *mono-* va *diaminlar* bo'ladi.

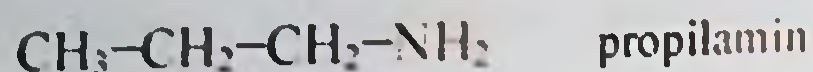
10.1.1. Alifatik aminlar

Ammiakdagi bir yoki ikkita, uchta vodorod atomlarining alifatik uglevodorod qoldig'iga almashingan ammiak hosilalariga alifatik aminlar deyiladi.

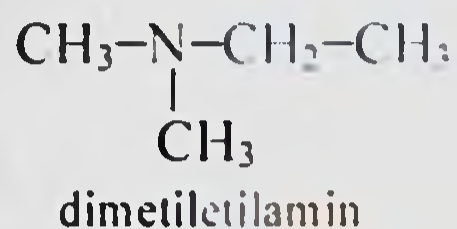
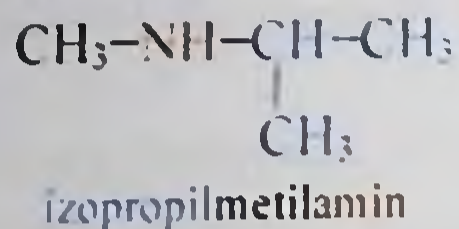
10.1.1.1. Nomenklaturasi

Aminlar *radikal-funksional* va *xalqaro o'rinbosarli* nomenklaturalar bo'yicha nomlanadi.

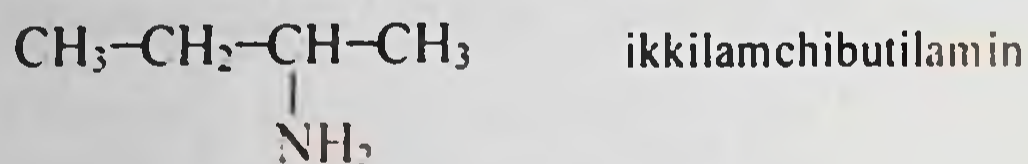
Radikal-funksional nomenklatura bo'yicha aminlarni nomlashda azot atomi bilan bevosita bog'langan radikallar nomi alfavit tartibida olinib, oxirida sinf nomi – *amin* aytiladi.



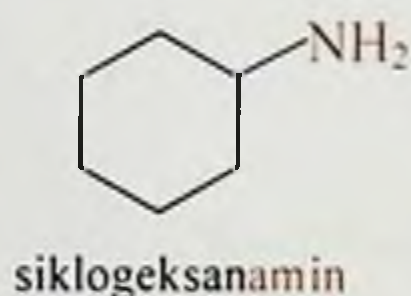
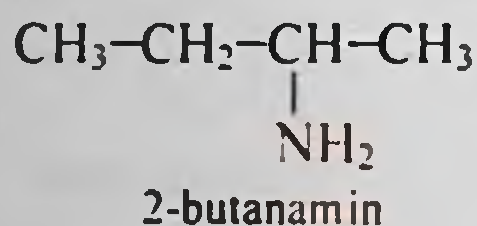
Ikkilamchi, uchlamchi aminlar asosan radikal-funksional nomenklatura bo'yicha nomlanadi.



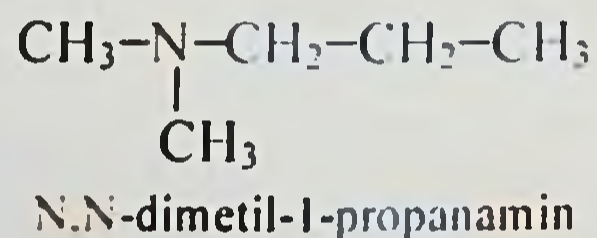
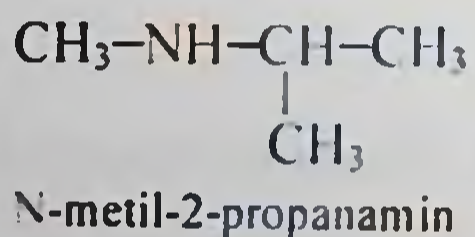
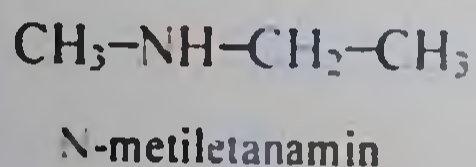
Radikal-funksional nomenklatura bo'yicha nomlashda amin o'zi birlamchi radikal ikkilamchi yoki uchlamchi bo'lishi mumkin.



IUPACning xalqaro o'rinbosarli nomenklaturasi bo'yicha birlamchi alifatik va alisiklik aminlarni nomi boshlang'ich uglevodorod nomiga *amin* suffiksi qo'shib hosil qilinadi. Bunda, albatta zanjirdagi aminoguruh holati ko'rsatiladi.

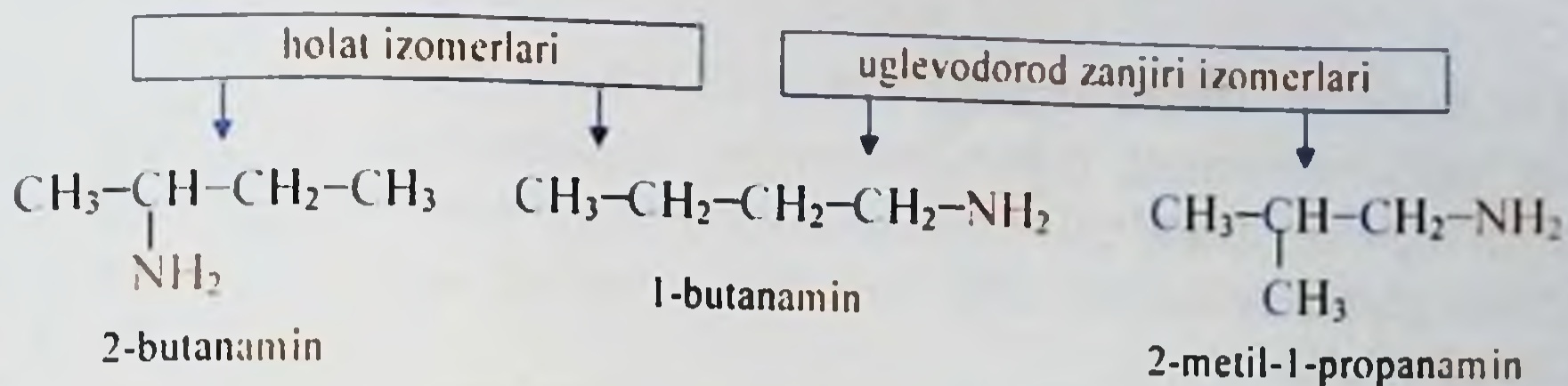


Ikkilamchi va uchlamchi aminlarni xalqaro o'rinbosarli nomenklatura bo'yicha atashda ular birlamchi aminning hosilasi deb qaraladi. Birlamchi amin sifatida murakkab tuzilishga ega bo'lgan radikal olinadi. Aminning nomi *N*-. (*N*-belgisi o'rinbosar azot atomida ekanligini ifodalaydi), o'rinbosarning alvafit bo'yicha nomi, aminoguruh holati va nihoyat birlamchi aminning nomidan hosil qilinadi.



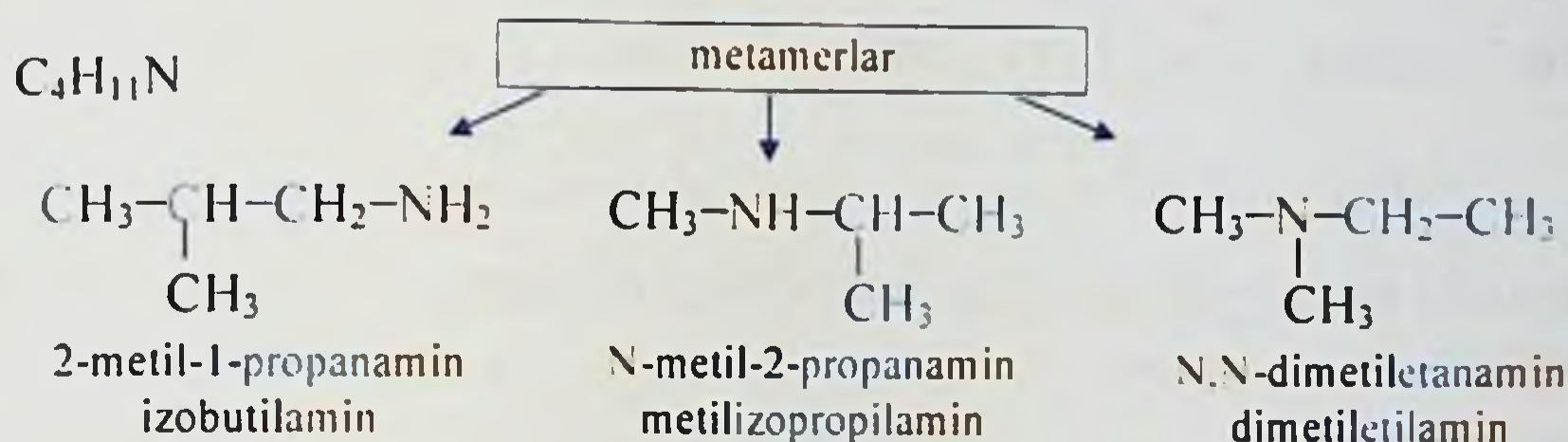
10.1.1.2. Izomeriyasi

Aminlarning izomeriyasi uglevodorod radikalining tuzilishiga, aminoguruhning holatiga, metameriyaga asoslangan.



Aminlar uchun *metameriya* xos bo'lib, metameriya bu tarkibi bitta empirik formula bilan ifodalangan, ammo uglevodorod radikallari (kombinatsiyasi) bilan farq qiladigan izomeriyadir.

Tarkibi bir xil bo'lgan birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlar bitta empirik formula bilan ifodalanishi mumkin.



10.1.1.3. Olinish usullari

Tabiiy sharoitda aminlar azotli moddalarning parchalanishi natijasida hosil bo'ladi. Masalan, oqsillarning tarkibidagi aminokislotalarning fermentativ parchalanishidan aminlar ajralib chiqadi.

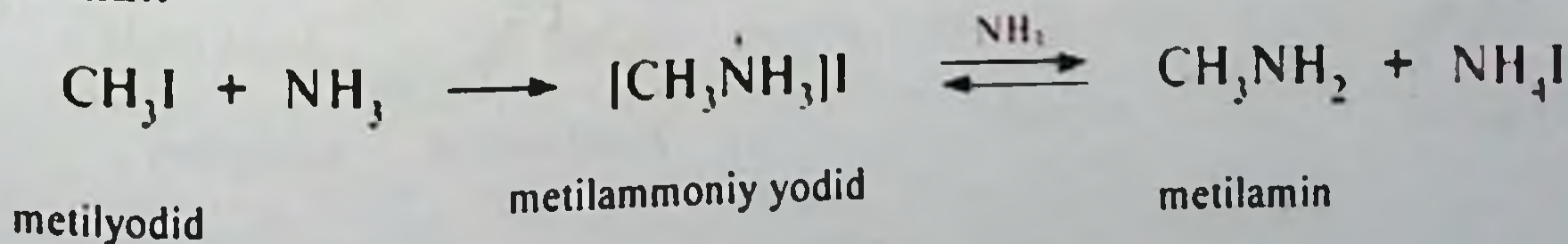
Aminlarning *sintetik olinish usullari* ko'p bo'lib, ulardan eng muhimlari quyidagilardir:

1) *Ammiakni alkilab, birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlarni olish (Gofman reaksiyasi)*. Ammiakning spirtli eritmasi galogenalkanlar bilan kizdirilsa, birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi ammoniy tuzining aralashmasi hosil bo'ladi.

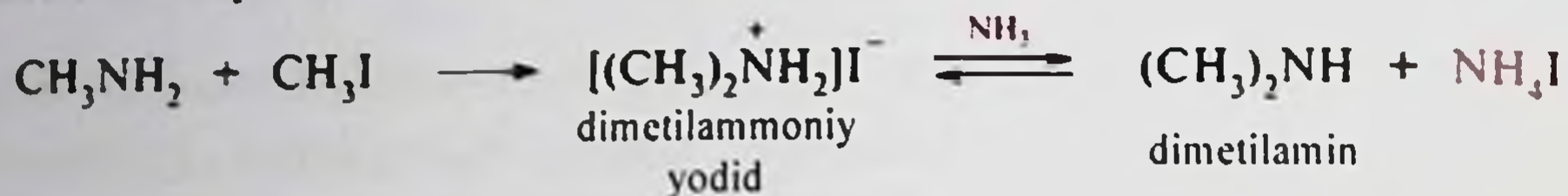
Bu reaksiya nemis kimyogari Avgust Gofman tomonidan ochilgani uchun uning nomi bilan *Gofman reaksiyasi* deb yuritiladi. Bunda dastlab ammiak galogen alkan bilan ta'sirlashib, alkilammoniy tuzini hosil qiladi, bu tuz ortiqcha ammiak bilan reaksiyaga kirishib birlamchi aminga ayatlanadi.



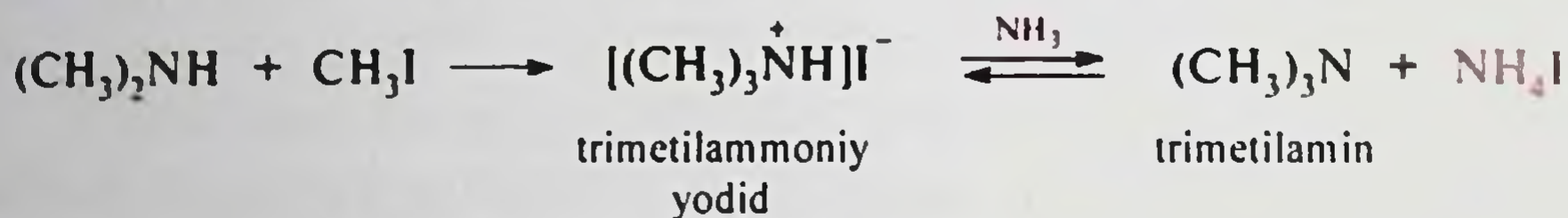
Avgust Vilgelm
ГОФМАН
(1818-1892)



Tuz hosil bo'lishida ammiak nukleofil reagent sifatida ishtirok etadi. Undagi azot atomining umumlashmagan elektron jufti metilyodiddagi elektrofil uglerod atomi bilan donor-akseptor bog' hosil qiladi. Birlamchi amin yana galogenalkan bilan ta'sirlashib, avval tuz, keyin esa ikkilamchi amin hosil qiladi.



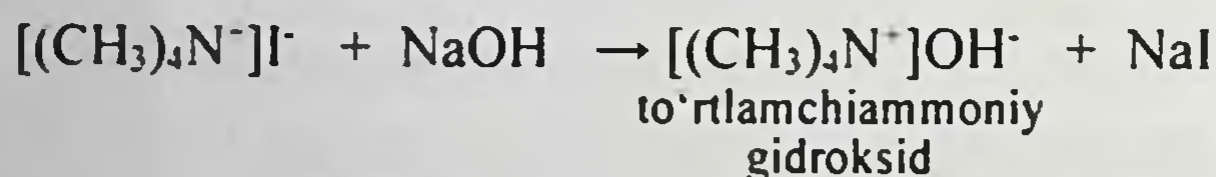
Hosil bo'lgan ikkilamchi amin azot atomining erkin elektron jufti hisobiga keyingi molekula galogenalkan bilan ta'sirlashadi.



Uchlamchi amin galogenalkan molekulasini bilan to'rtlamchi ammoniy tuz hosil qiladi.



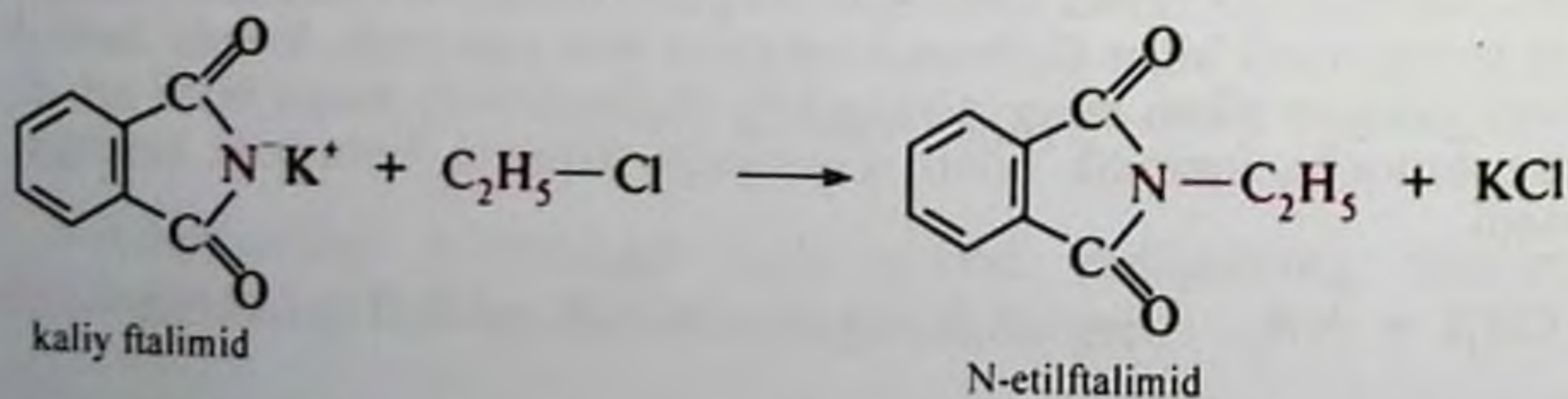
To'rtlamchi ammoniy tuziga ishqor ta'sir ettirilib, to'rtlamchi ammoniy gidroksidni olish mumkin.

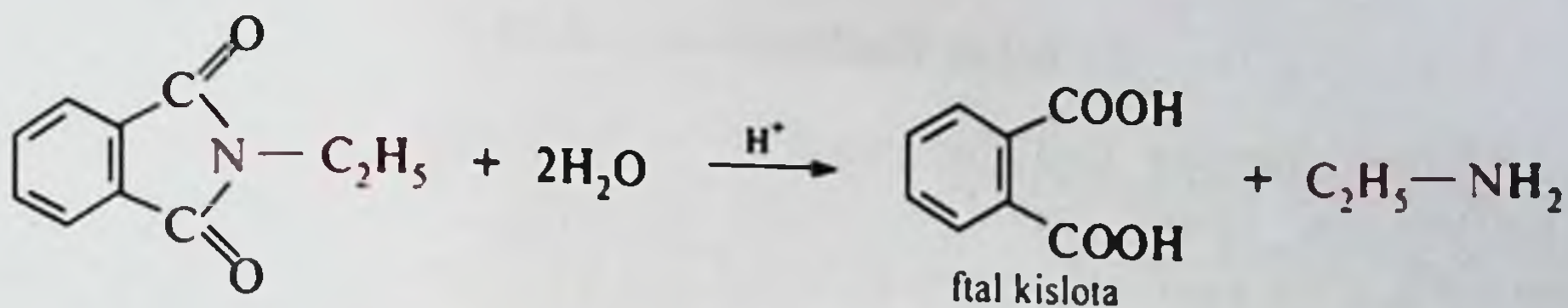


Aminlar bunda nukleofilik xossani namoyon qiladi.

Hosil bo'lgan aminlar aralashmasidan birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi aminlar o'zining qaynash haroratiga ko'ra, fraksiyalab haydash usuli bilan ajratib olinadi.

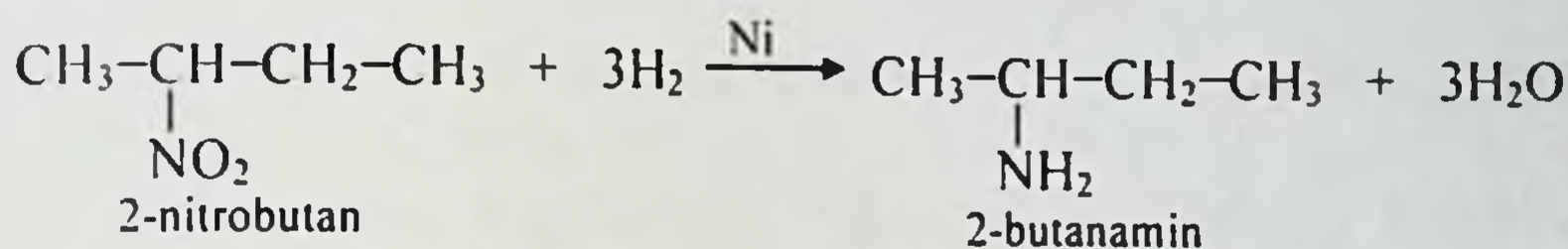
2) *Birlamchi aminlarni Gabriel sintezi bo'yicha olish.* Bu usulda kaliy ftalimidga galogenalkan ta'sir ettiriladi. Olingan mahsulotning (N-alkilftalimid) gidrolizlanishidan faqat birlamchi aminlar hosil bo'ladi.



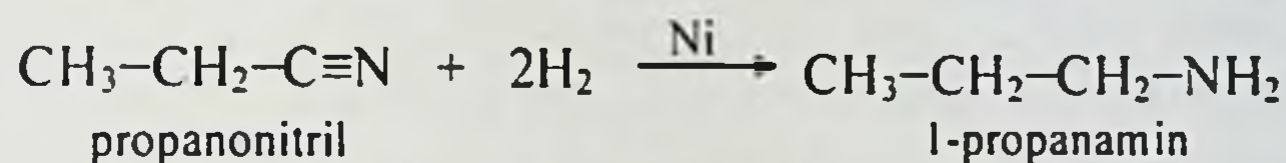


3) *Azot atomi saqlagan organik birikmalarni qaytarish.* Azot atomi saqlagan organik birikmalar: nitrobirikmalarni, nitrillarni, izonitrillarni, g) gidroksam kislotalarni qaytarib aminlarni olish mumkin.

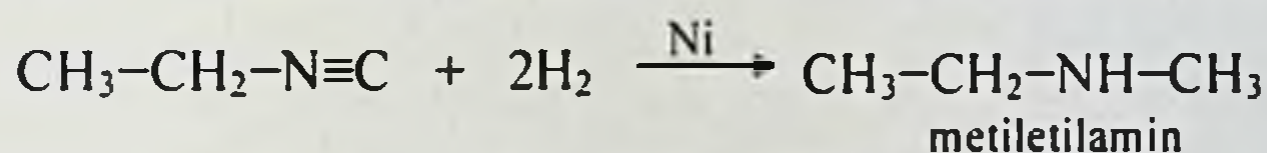
Nitrobirikmalarni qaytarib birlamchi aminlar olinadi.



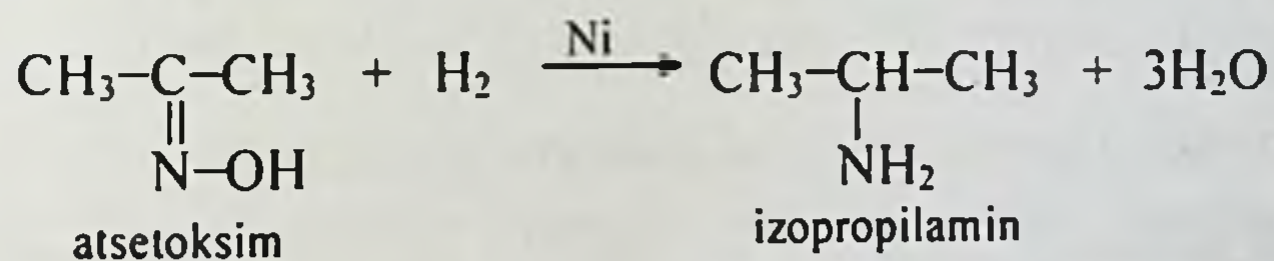
Nitrillar qaytarilganda birlamchi aminlar hosil bo'ladi.



Izonitrillar qaytarilganda ikkilamchi aminlar hosil bo'ladi.



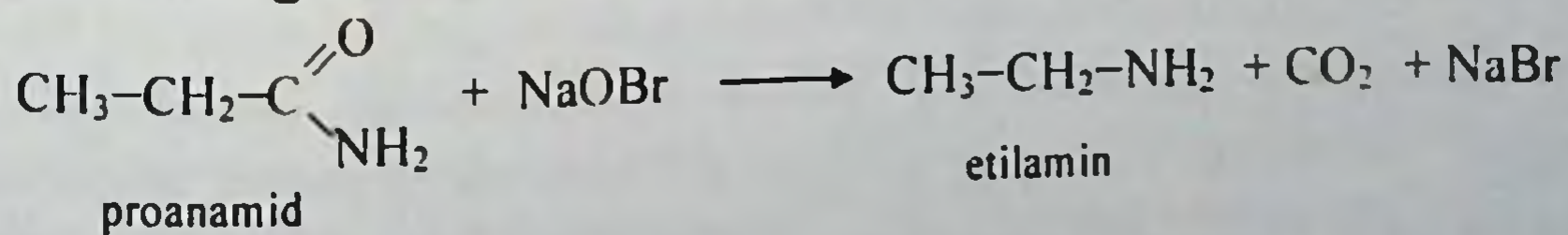
Oksimlarni qaytarib ham aminlarni olish mumkin.



4) *Gofmancha parchalanish.* Karbon kislota amidlarining natriy gipoxlorit yoki gipobromit ta'sirida parchalanishidan birlamchi aminlar hosil bo'ladi.



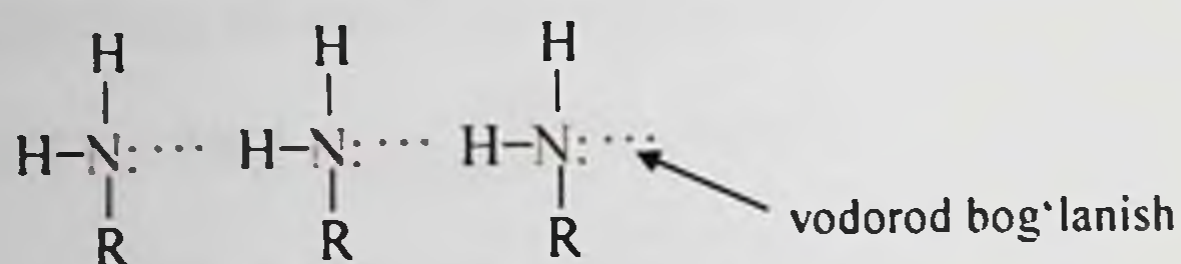
Bu reaksiya natijasida dastlabki kislota amididagi uglerod atomlari sonidan bitta uglerod atomi kam bo'lgan birlamchi amin hosil bo'ladi.



10.1.1.4. Fizikaviy xossalari

Alkilaminlarning dastlabki vakillari – metilamin, dimetilamin va trimetilaminlar suvda yaxshi eriydigan gazlardir. Aminlar gomologik qatorining oʻrta vakillari yoqimsiz hidga ega boʻlgansuyuqliklar, yuqori vakillari esa qattiq moddalardir. Ularning molekulyar ogʻirligi ortib borgan sari suvda eruvchanligi kamayib boradi.

Birlamchi, ikkilamchi alkilaminlar uchun spirtlar kabi amin molekulalarining assotsiatsiyalanishi xarakterlidir. Amin molekulalarining assotsiatsiyalanishi *molekulalararo vodorod bogʻlanish* tufayli vujudga keladi.



Azot atomining elektromanfiyligi kislorod atomining elektromanfiyligidan kichikligi tufayli aminlar spirtlarga nisbatan uncha mustahkam boʻlmagan assotsiatlar hosil qiladi. Shuning uchun aminlarning qaynash harorati tegishli spirtlarning qaynash haroratidan past. Masalan, etil spirt $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ning qaynash harorati 78°C boʻlgan holda etilaminning $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ning qaynash harorati 17°C ga teng. Tarkibidagi azot atomida vodorod atomi mavjud emasligi tufayli uchlamchi aminlar assotsiatlar hosil kilmaydi. Shuning uchun ularning qaynash harorati uglerod soni bir xil boʻlgan ikkilamchi, birlamchi aminlarnikiga nisbatan past.

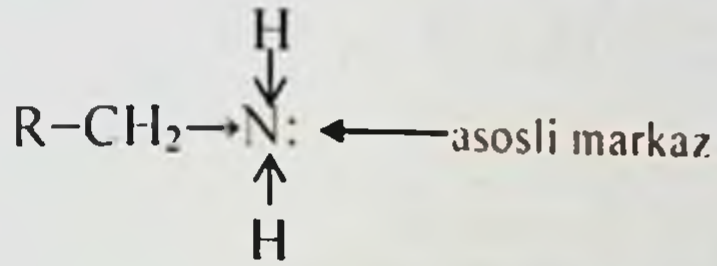
10.1-jadval

Baʼzi alifatik aminlarning fizikaviy xarakteristikasi

Tuzilish formulasi	Nomi	Harorat, $^\circ\text{C}$	
		suyuqlanish	qaynash
CH_3-NH_2	metilamin	-93	-6
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	etilamin	-81.2	17
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	propilamin	-83	48
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{NH}_2$	izopropilamin	-95	32
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$	butilamin	-50	78
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NH}_2$	uchlamchi-butilamin	-95	32
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$	pentilamin	-55	104
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$	geksilamin	-19	130
$\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_3$	dimetilamin	-92	7
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CC}_3$	dietilamin	-48	56
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	trimetilamin	-117	3
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	trietilamin	-115	89

10.1.1.5. Kimyoviy xossalari

Aminlarning kimyoviy xossalari ular tarkibidagi azot atomining erkin elektron jufti bilan belgilanadi. Aminlar ana shu azot atomining elektron jufti proton biriktirib, asos xossasini va yana shu elektron juft hisobiga elektrofīl markazlarga hujum qilib nukleofillik xossalarini namoyon etadi.



Aminlardagi azot atomining elektromanfiyligi uglerod va vodorod atomlariga nisbatan katta bo'lganligi tufayli C-H va N-H bog'lari qutblangan, lekin bu bog'larning qutbliligi spirtlardagi C-O va O-H bog'larning qutbliligidan kamroq. Shuning uchun C-H va N-H bog'larning geterolitik uzilishga moyilligi kam. Shu sababdan aminlar nukleofil o'rin olish reaksiyalariga kirishmaydi.

Aminlarning asosli xossalari

Aminlar ammiakning hosilalari bo'lib, ammiakka o'xshab, asos xossasini namoyon qiladi. Brensted nazariyasiga ko'ra, tarkibidagi element atomining erkin elektron jufti hisobiga proton biriktirib oladigan birikmalar asoslar deb yuritiladi. Shunga ko'ra, aminlar molekulasidagi azotning umumlashmagan elektron jufti hisobiga proton biriktirib, asos xossasini namoyon qiladi, ular *organik asoslar* ham deb ataladi. Aminlarning asosli xossasining kuchli yoki kuchsiz bo'lishi bir necha faktorlarga: 1) aminoguruh bilan birikkan radikalning tuzilishiga; 2) erituvchining tabiatiga; 3) aminga proton birikishidan hosil bo'lgan kationning barqarorligiga bog'liq.

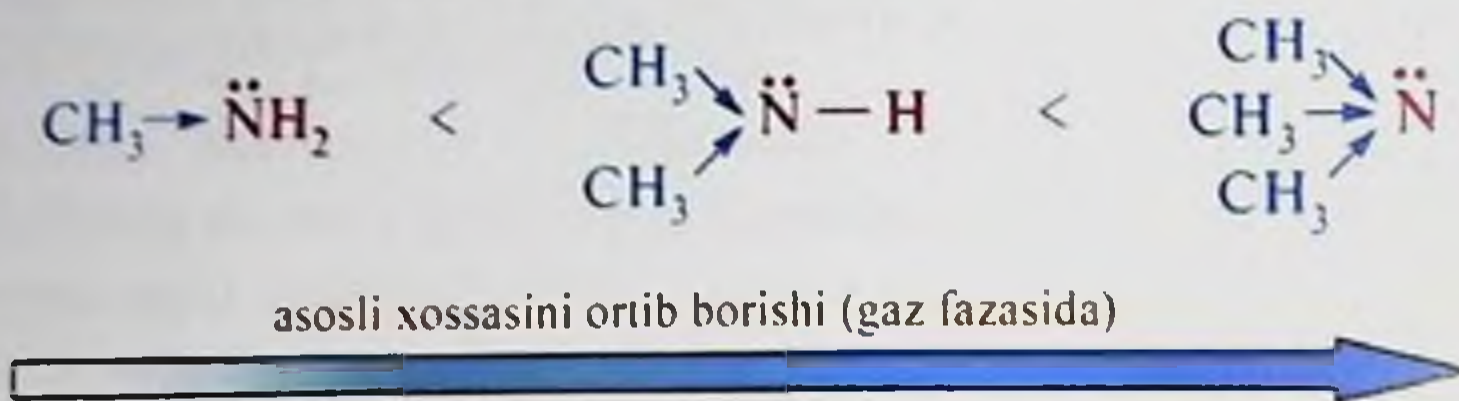
Alkilaminlar ammiakka nisbatan kuchli asos xossasiga ega, chunki aminlardagi alkil guruhlar o'zining (+I) induktiv effekti tufayli azot atomidagi elektron zichlikni oshiradi va natijada azotning erkin elektron juftiga ko'proq proton birikishi mumkin.

Azot atomiga proton birikishidan kation hosil bo'ladi. Ana shu kation qancha barqaror bo'lsa, asosli xossasi shuncha kuchli bo'ladi.

Kationning barkarorligiga kation markazidagi o'rinbosar tabiati, erituvchilar ta'sir etadi. Alifatik aminlarning alkil guruhleri kationdagi musbat zaryadni delokallanishiga olib keladi, natijada kationning

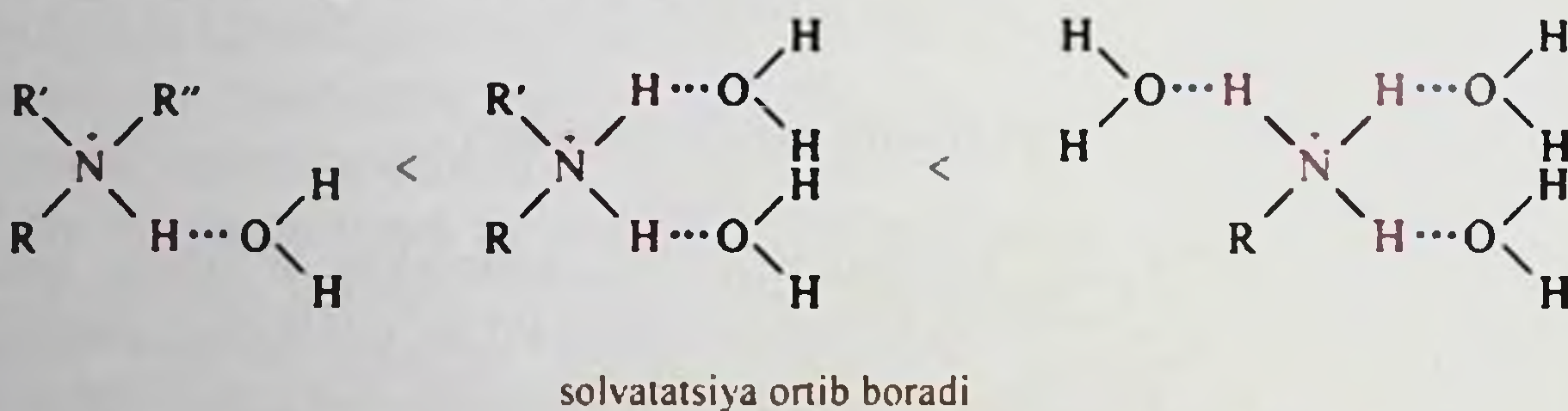
barqarorligi oshadi, demak, asosli xossasi ortadi. Shunga ko'ra, aminlarning asosligi birlamchi amindan ikkilamchi aminga, so'ngra uchlamchi aminga tomon kuchayib borishi kerak. Ammo aminlarning asosli xossasiga erituvchi ham katta ta'sir etadi.

Gaz fazasida aminlarning asosligi quyidagicha bo'ladi:

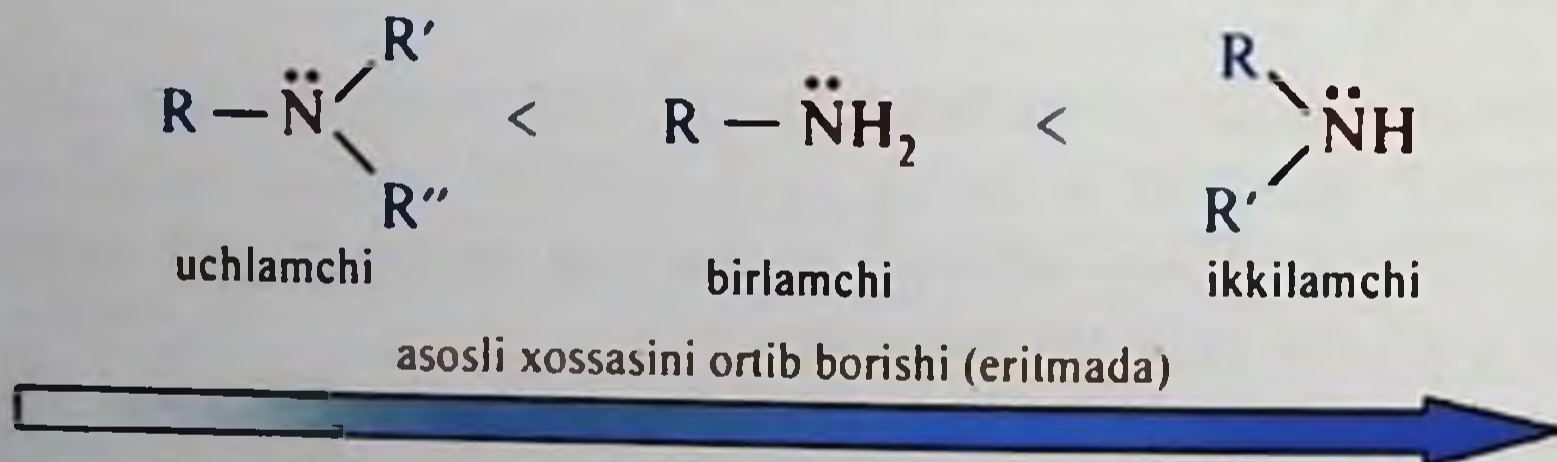


Aminlarni suvdagi eritmalarining asosligini taqqoslaydigan bo'lsak, asoslikka erituvchining solvatatsion effekti bilan ta'sir etishini ko'rish mumkin.

Solvatatsiya – erigan modda molekulari bilan erituvchi molekularining o'zaro ta'siri.



Agar uchlamchi aminlar molekulasida hajmi katta radikallar bo'lsa, ular azot atomiga proton kirishini qiyinlashtiradi, ya'ni o'zining katta hajmi bilan fazoda azot atomini to'sib qo'yib, asosligini kamaytiradi (*fazoviy faktor*). Shuning uchun hozirgi vaqtda uchlamchi aminlarning asosli xossasi birlamchi aminlarning asosligidan kuchsiz deb qaraladi.

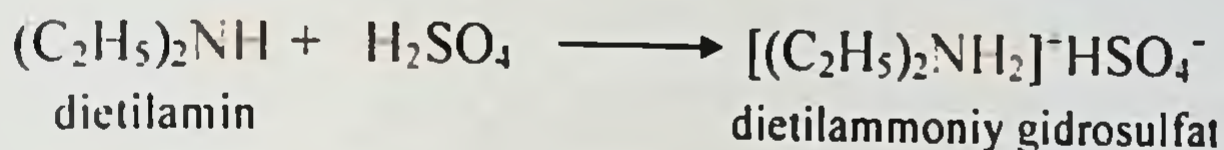
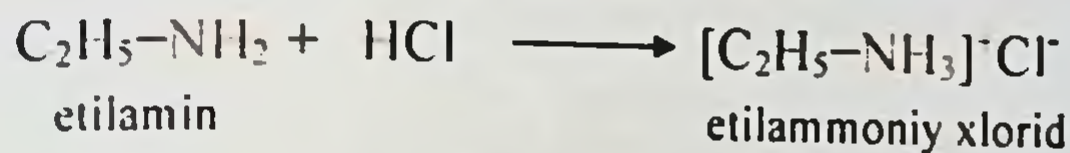


Alkilaminlarning suv bilan o'zaro ta'sirlashuvidan alkilammoniy gidroksidlar hosil bo'ladi.



Alkilaminlarning suvli eritmaları ishqoriy muhit hosil qiladi. Aminlarning suv bilan reaksiyasi qaytar reaksiyadir. Hosil bo'lgan asoslar oddiy sharoitda qizdirilsa, tez parchalanib, amin hamda suvga ajraladi.

Aminlar kislotalar bilan reaksiyaga kirishib, tuz hosil qiladi.



Tuz hosil bo'lishida aminoguruhdagi azot atomi elektron juftiga kislota protoni birikadi. Almashingan ammoniy kationiga ($\text{R-N}^+\text{H}_3$) aylanadi. Bu kation xlor anioni bilan elektrovalent bog' orqali bog'langan.

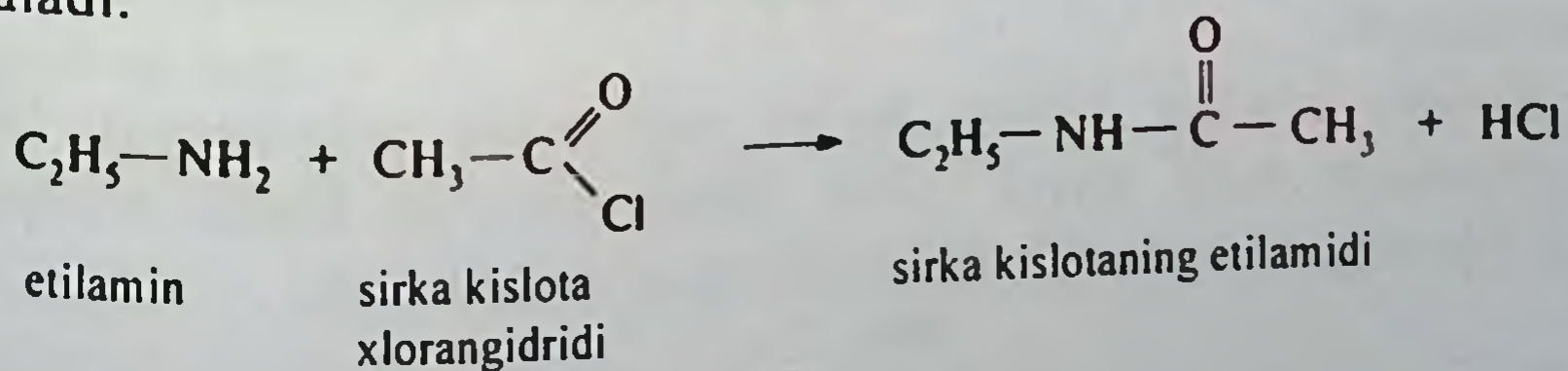
Hosil bo'lgan ammoniy tuzga kuchli asos ta'sir ettirilsa, toza amin ajralib chiqadi.

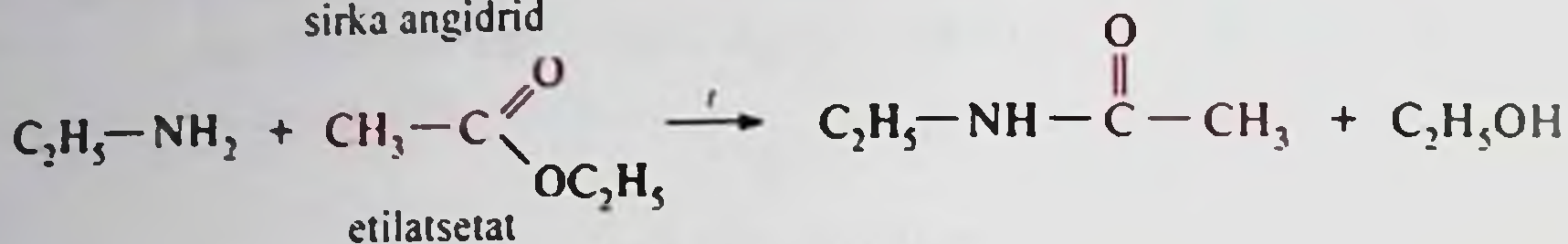
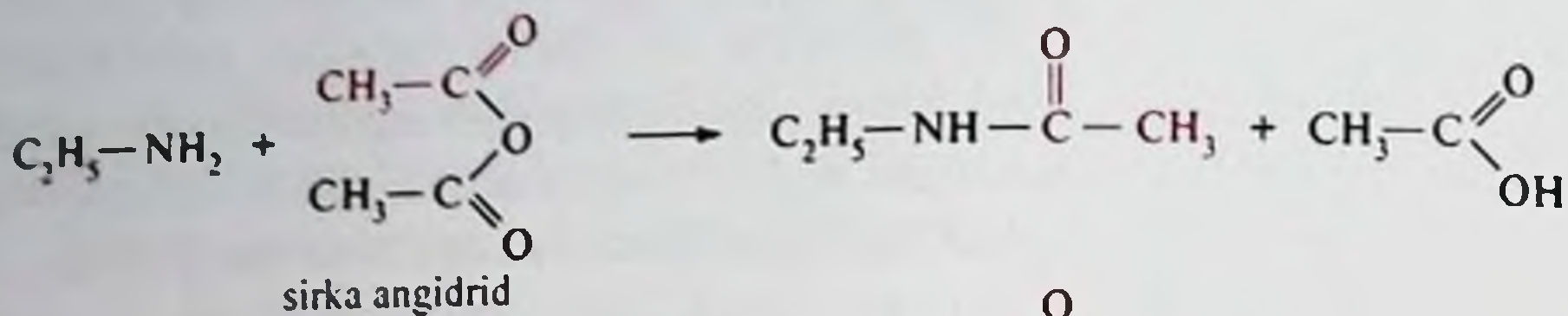


Aminlarning nukleofilligi, elektrofil reagentlar bilan o'zaro ta'sir reaksiyalari

Aminlarning galogenalkanlar bilan o'zaro ta'sir reaksiyalari (alkillash reaksiyalari). Aminlarning galogenalkanlar bilan o'zaro ta'sir reaksiyasi natijasida amin molekulasiga alkil (radikal) kiritiladi. Shuning uchun bu reaksiya *alkillash reaksiyasi* deb yuritiladi. Alkillash reaksiyasi orqali birlamchi aminlarni, birlamchilardan ikkilamchi aminlarni, ikkilamchilardan esa uchlamchi aminlarni olish mumkin (*Gofman reaksiyasi*).

Aminlarning atsillash reaksiyalari. Birlamchi va ikkilamchi aminlar karbon kislotalarning funksional hosilalari – angidridlari, galogen angidridlari yoki murakkab efirlari bilan reaksiyaga kirishib, tegishli kislota amidlarini hosil qiladi. Bu reaksiyada amin molekulasiga kislota koldigi – atsil (R-C=O) kirgani uchun reaksiya *atsillash reaksiyasi* deb ataladi.

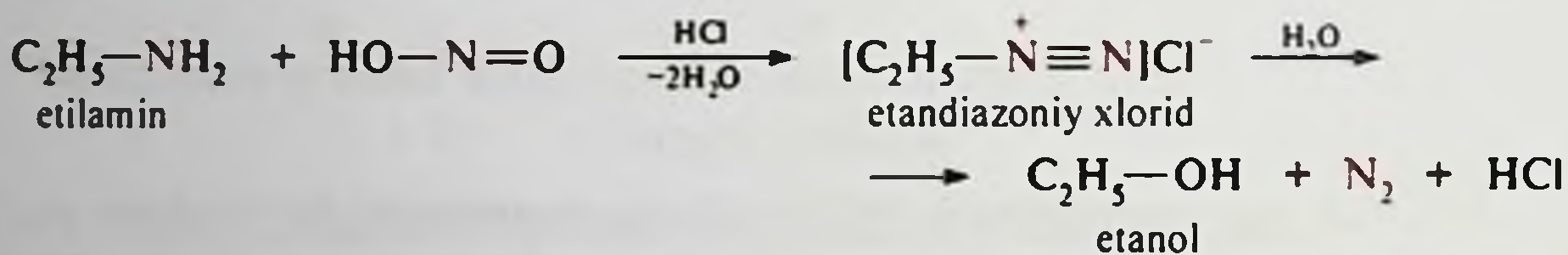




Uchlamchi aminlarda aminoguruh vodorod atomiga ega emas, shuning uchun uchlamchi aminlar atsillash reaksiyasiga kirishmaydi.

Aminlarning nitrit kislota bilan o'zaro ta'siri. Aminlar uchun eng xarakterli reaksiyalardan biri ularning nitrit kislota bilan o'zaro ta'sirlashuvidir. Bu reaksiya yordamida birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlarni bir-biridan farqlash mumkin.

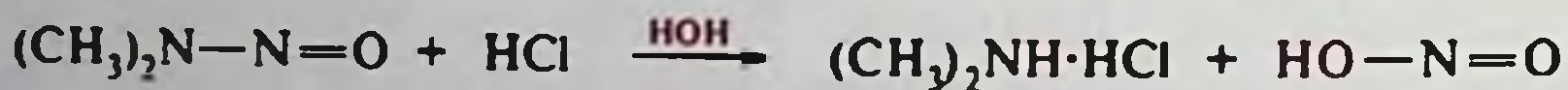
Birlamchi aminlarga nitrit kislota ta'sir ettirilganda gaz holdagi azot ajralib chiqadi, spirt hosil bo'ladi. Reaksiya oraliq mahsulot – alkildiazoniy tuzini hosil bo'lishi bilan boradi. Bu tuz beqaror bo'lib, suvli sharoitda azotga va spirtga parchalanadi.



Ikkilamchi aminlarga nitrit kislota ta'sir ettirilganda nitrozamin hosil bo'ladi.



Nitrozaminlar sariq tusli moysimon suyuqliklar bo'lib, konsentrlangan mineral kislotalar ta'sirida boshlang'ich amin va nitrit kislotaga parchalanadi.

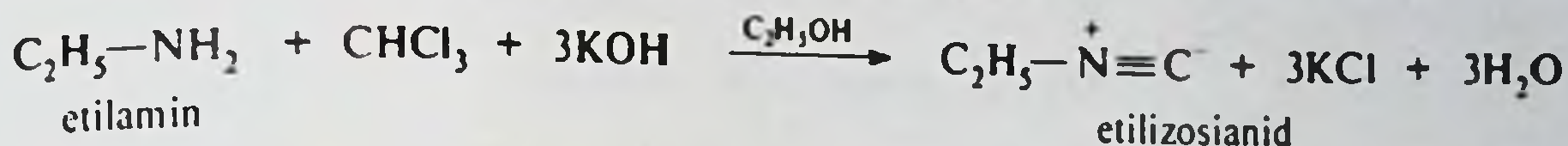


Uchlamchi alkilaminlarga nitrit kislota ta'sir ettirilganda ular deyarli o'zgarmaydi, chunki bu reaksiyada dastlab uchlamchi aminlarning beqaror nitrit tuzlari hosil bo'ladi va ular tezda gidrolizlanib, qaytadan uchlamchi aminlarga aylanadi.

Nitrit kislota beqaror kislota bo'lib, sof holda uchramaydi. Uni reaksiya jarayonida hosil qilish uchun uning tuzlariga kuchli mineral kislotalar, ko'pincha xlorid yoki sulfat kislota ta'sir ettiriladi.

Aminlarning nitrit kislota bilan o'zaro ta'sir reaksiyasi yordamida birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi aminlarni farqlab olish mumkin.

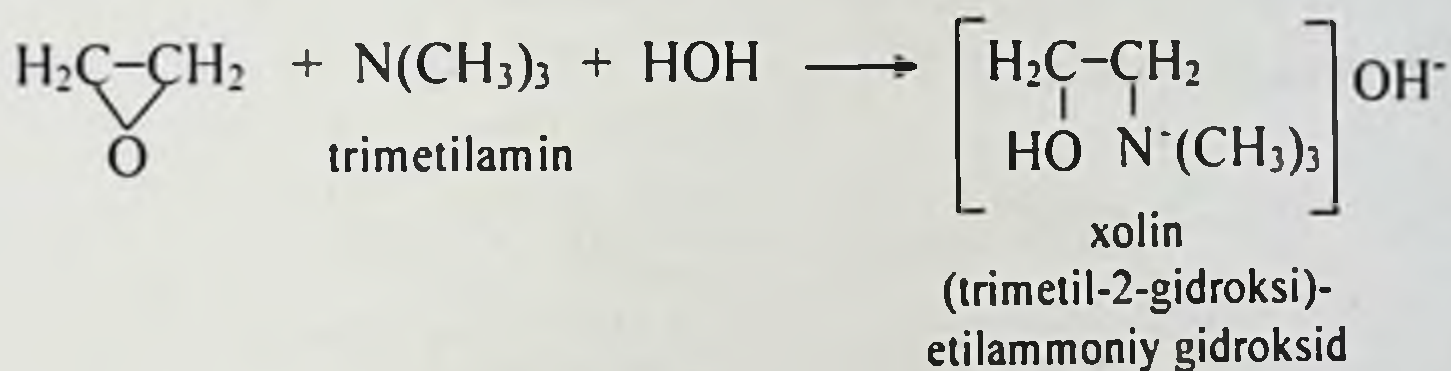
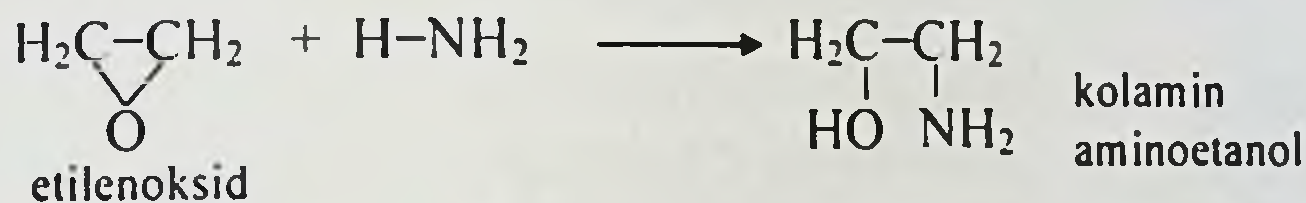
Izonitril (karbilamin) hosil bo'lishi. Agar aminlar xloroform bilan ishqorning spirtidagi eritmasida qizdirilsa, kuchli ko'ngil aynatuvchi, yoqimsiz hidli suyuqlik – izonitril hosil bo'ladi.



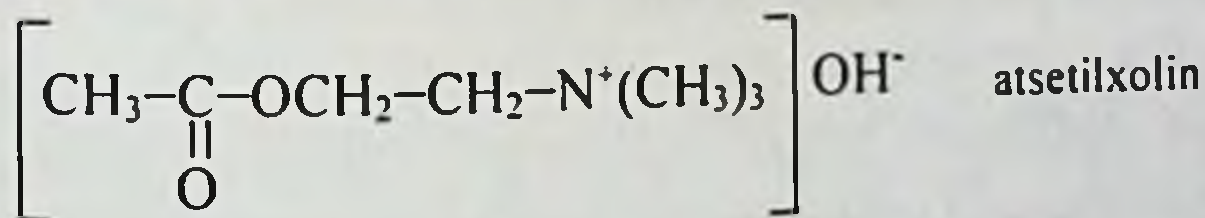
Izonitril reaksiyasi faqat birlamchi aminlarga xos bo'lgan reaksiyadir.

Ushbu reaksiyadan farmatsevtika amaliyotida dorivor moddalar tarkibidagi birlamchi aminoguruhni sifat jihatidan aniqlashda keng foydalaniladi.

Alifatik aminlarga α -oksid halqalarning ta'siri. Ammiak yoki aminlarning α -oksid halqalar bilan o'zaro ta'sirlashuvidan alkanolaminlar (aminospirtlar) hosil bo'ladi.

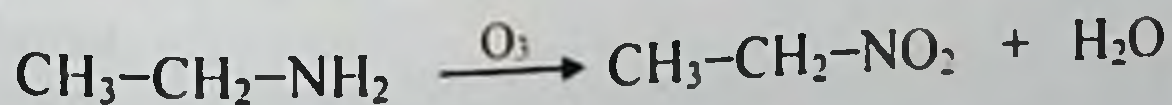


Xolin murakkab lipidlar tarkibiga kiradi va u organizmda yog' almashinuvini boshqaradi. Xolinning sirka kislota bilan o'zaro ta'siridan hosilqilgan efiri – atsetilxolin hosilalari tibbiyotda tomirlarni kengaytiruvchi vosita sifatida ishlatiladi, nerv to'qimalarida nerv impulslarini o'tkazuvchi vositadir.

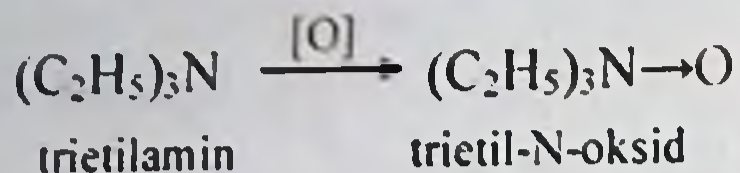


Alkilaminlarning oksidlanish reaksiyalari

Birlamchi alkilaminlarning ozon bilan oksidlanishidan nitroalkanlar hosil bo'ladi.



Uchlamchi aminlarni vodorod peroksid yoki perkislotalar (RCOOON) bilan oksidlab, aminlarning N-oksidlarini olish mumkin.



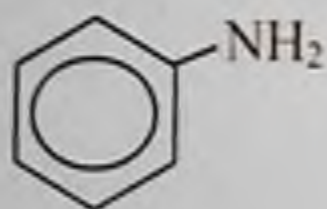
10.1.2. Aromatik aminlar

Ammiakdagi bir yoki ikkita, uchta vodorod atomlarining aromatik uglevodorod qoldig'iga almashingan ammiak hosilalariga aromatik aminlar deyiladi.

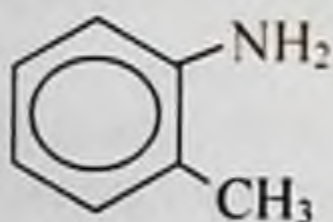
Aromatik aminlar aminoguruhdagi radikal tabiatiga ko'ra, sof aromatik va aralash (alkilaril) aminlarga bo'linadi. Ular azot atomining almashinish darajasiga ko'ra birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlarga turkumlanadi.

10.1.2.1. Nomenklaturasi

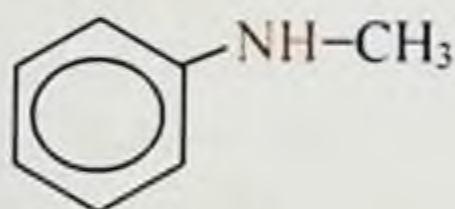
Aromatik aminlarning nomi ularning birinchi namoyondasi – anilin nomidan hosilqilinadi. Anilin so'zi indigo bo'yog'i nomidan olingan bo'lib, anilin birinchi marta indigoni quruq haydash yo'li bilan olingan (*indigo* ispan tilida *anil* deyiladi).



anilin



o-toluidin
o-metilanilin
2-metilanilin

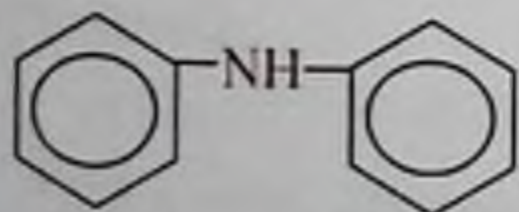


N-metilanilin
metilfenilamin

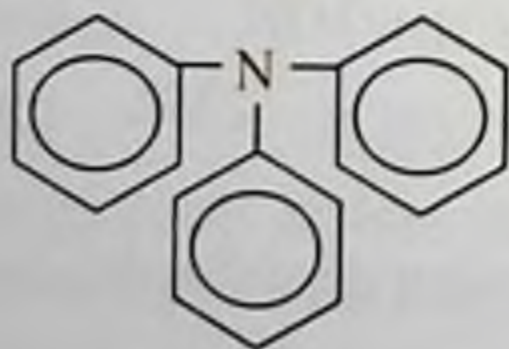
birlamchi aminlar

ikkilamchi aralash amin

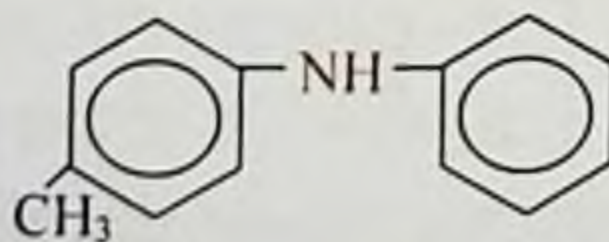
Ikkilamchi va uchlamchi sof aromatik aminlar asosan radikal-funksional nomenklatura bo'yicha nomlanadi.



difenilamin



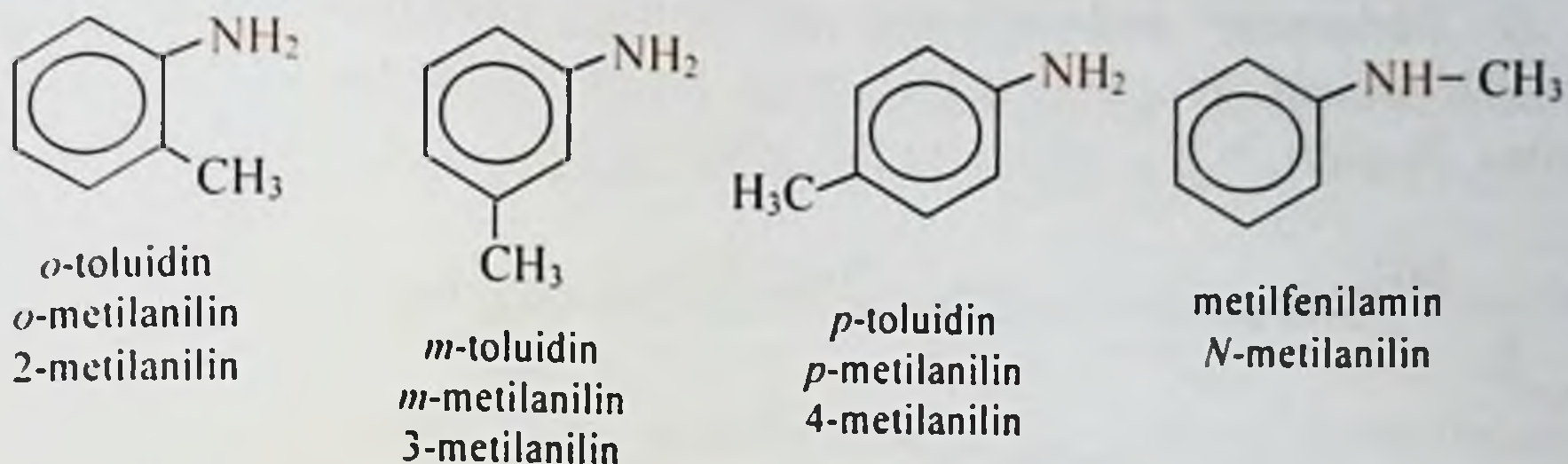
triphenilamin



fenil-*p*-tolilamin

10.1.2.2. Izomeriyasi

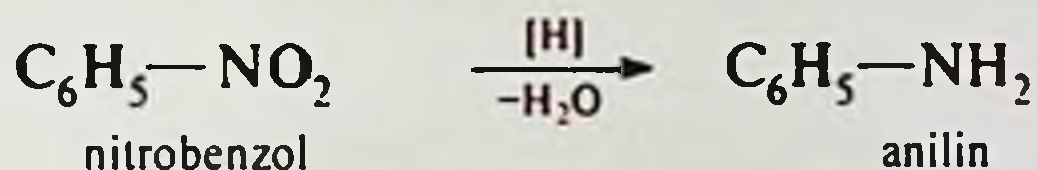
Aromatik aminlarning izomeriyasini tarkibi C_7H_9N formulaga mos keluvchi izomer aminlar misolida ko'rib chiqamiz.



10.1.2.3. Olinish usullari

Aromatik aminlar alifatik aminlarning olinish usullari bo'yicha olinadi.

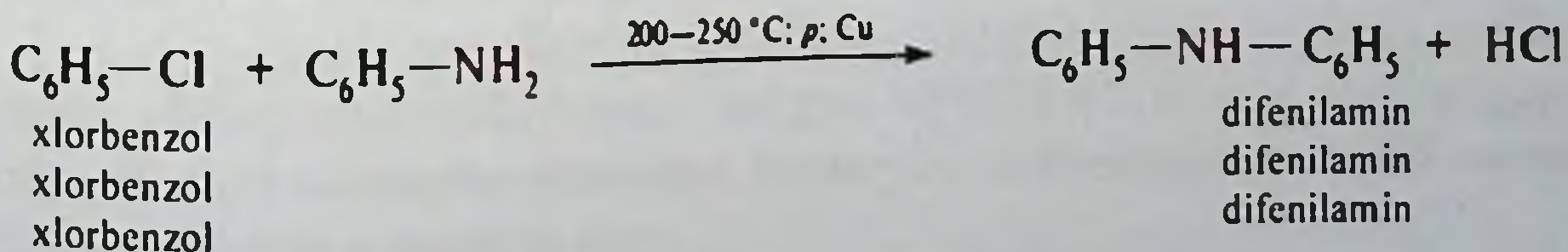
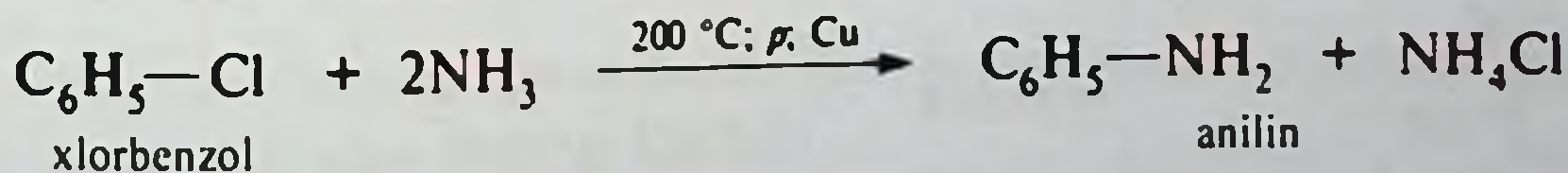
1) **Nitrobirikmalarni qaytarib olish.** Tarkibida nitroguruh ($-NO_2$) saqlagan aromatik birikmalarni qaytarilishidan birlamchi aromatik aminlar hosil bo'ladi. Qaytaruvchilar sifatida kislotali sharoitda (xlorid kislota muhitida) metallar (Fe, Sn, Zn) yoki vodorod (Ni, Pd katalizatorlari ishtirokida gaz fazada) ishlatiladi.

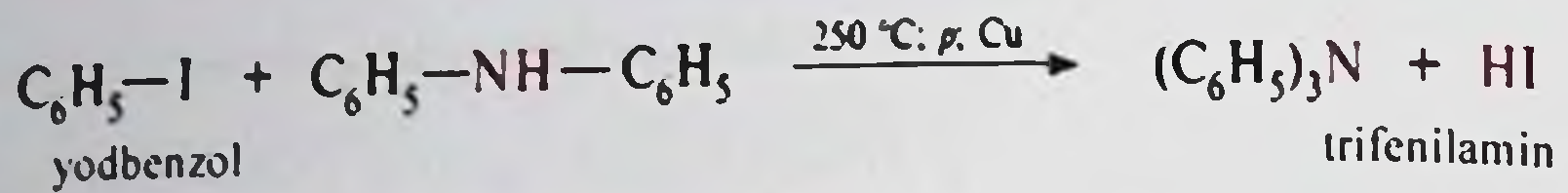


Anilinni dastlab rus olimi Zinin nitrobenzolni ammoniy sulfid $(NH_4)_2S$ yordamida qaytarib olgan.

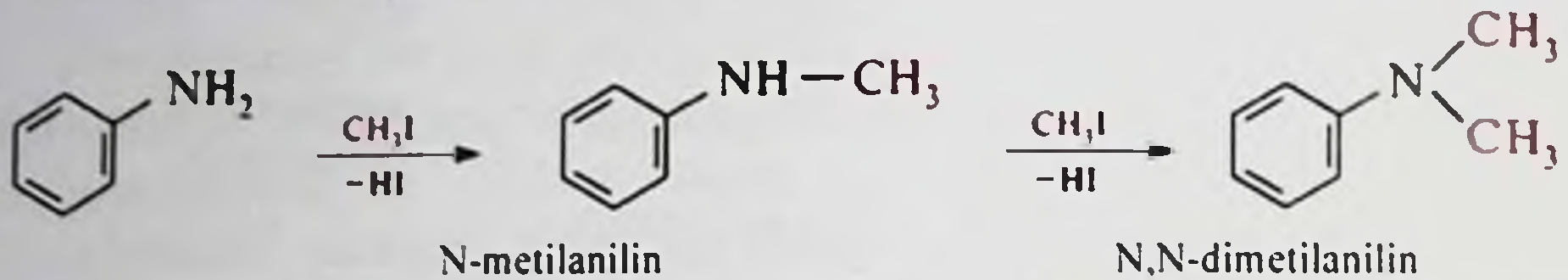


2) **Aromatik galogen hosilalardan olish.** Aromatik galogen hosilalarning ammiak, aminlar bilan o'zaro ta'sirlashuvi natijasida ham birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlarni hosil qilish mumkin. Ammo bu reaksiyalar qattiq sharoitda – yuqori haroratda, bosimda va mis yoki mis tuzlari katalizatorligida amalga oshadi.

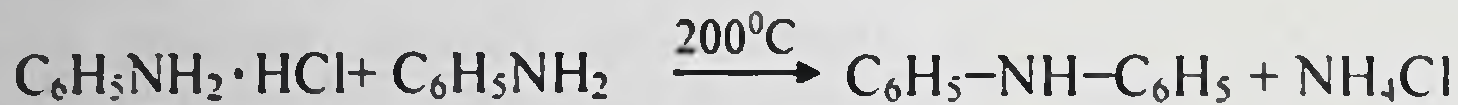




3) *Birlamchi arilaminlarni alkilani sh reaksiyalari.* Birlamchi aromatik aminlarga galogenalkan yoki kislotali sharoitda spirtlar ta'sir ettirilsa, N-alkil, N,N-dialkil aminlar hosil bo'ladi.



Sof aromatik aminlarni olish uchun amin o'zining tuzi bilan qo'shib qizdiriladi.



10.1.2.4. Fizikaviy xossalari

Aromatik aminlar odatda yoqimsiz hidli, yuqori haroratda qaynaydigan, moysimon suyuqlik yoki qattiq moddalardir. Ular suvda kam eriydi, zaharli. Havodagi kislorod ta'sirida oson oksidlanib, ko'ng'ir tusga kiradi.

10.2-jadval

Ba'zi aromatik aminlarning fizikaviy xarakteristikasi

Tuzilish formulasi	Nomi	Harorat, °S	
		suyuqlanish	qaynash
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	anilin	-6	184
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$	metilfenilamin	-57	196
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	dimetilfenilamin	2,5	194
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	dietilfenilamin	-21,3	217
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$	difenilamin	54	302
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$	trifenilamin	127	365
	<i>o</i> -toluidin	-24	200
	<i>m</i> -toluidin	-32	203
	<i>p</i> -toluidin	45	200

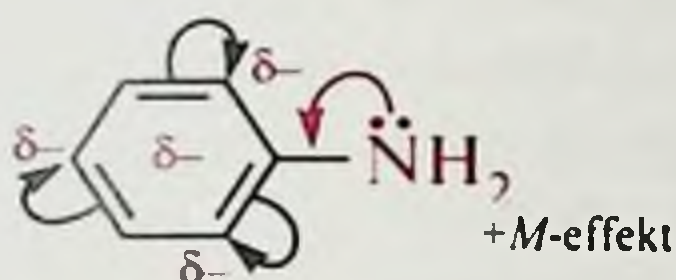
10.1.2.5. Kimyoviy xossalari

Aromatik aminlarning kimyoviy xossalari ular tarkibidagi aminoguruh va benzol halqasi bilan belgilanadi. Shuning uchun aromatik aminlarning barcha reaksiyalarini ikki turga bo'lish mumkin:

- aminoguruh ishtirokida boradigan reaksiyalar,
- aromatik halqa ishtirokida boradigan reaksiyalar.

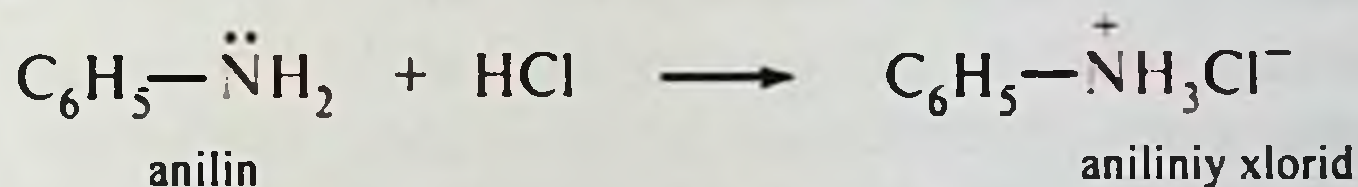
Aminoguruh ishtirokida boradigan reaksiyalar

Aromatik aminlar ham alifatik aminlarning aminoguruh hisobiga boradigan barcha reaksiyalarga kirishadi.

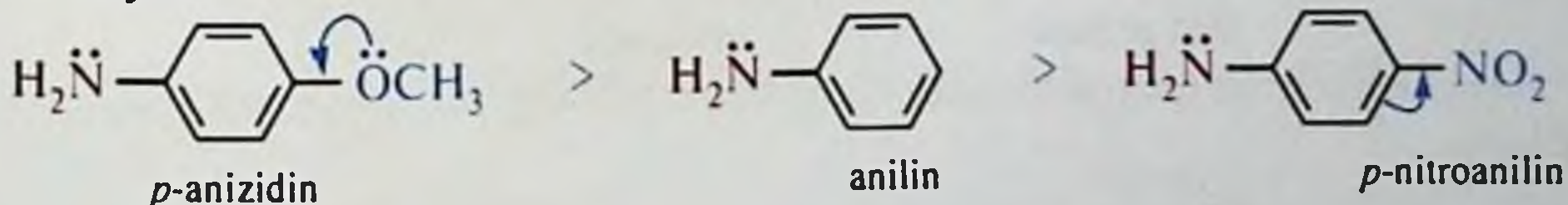


Aminlarning asosli xossasi. Aromatik aminlarning asosli xossasi alifatik aminlarning asosligiga nisbatan kuchsiz. Buning sababi shundaki, aromatik amindagi azot atomining bo'linmagan elektron jufti

(proton akseptori) aromatik halqa elektronlari bilan ta'sirlashuvi (+M) tufayli azot atomida elektron zichlik kamayadi. Shunga ko'ra proton biriktirib olish qobiliyati susayadi. Natijada aminning asosligi kamayadi. Shunday bo'lsa ham aromatik aminlar kislotalar bilan ta'sirlashib, tuzlar hosil qiladi.

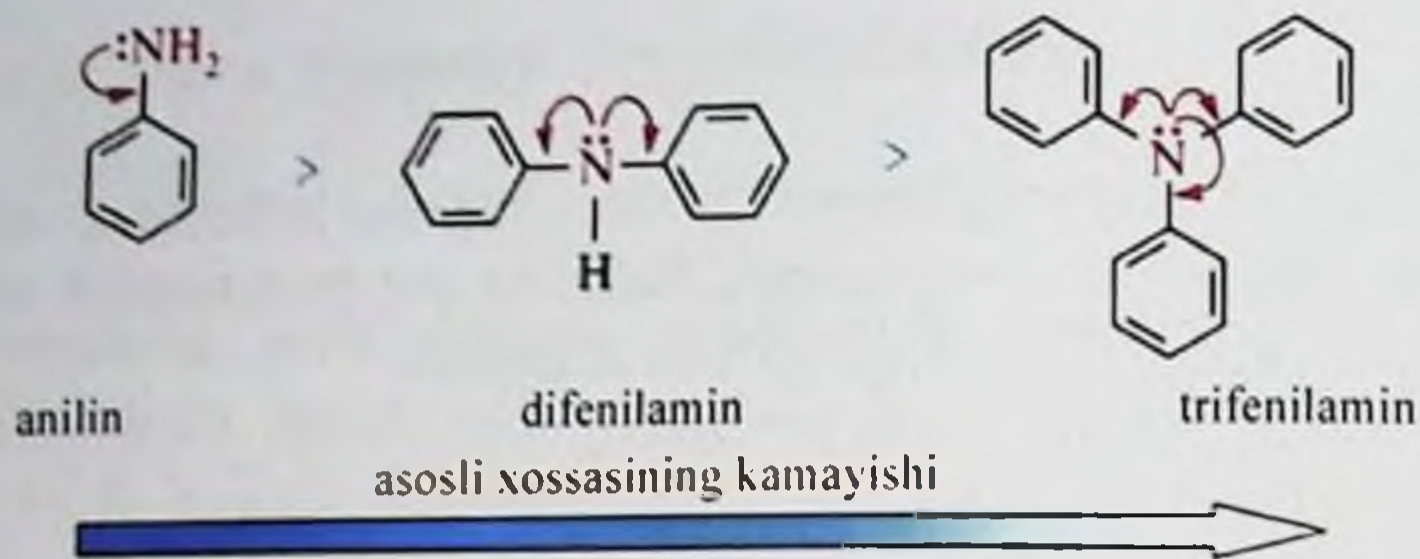


Arilaminlarning asosli xossasiga benzol halqasidagi o'rinbosarlar ham ta'sir ko'rsatadi. Benzol halqasidagi elektronodonor o'rinbosarlar aminlarning asosligini oshiradi, elektronoakseptorlar esa asosli xossani kamaytiradi.



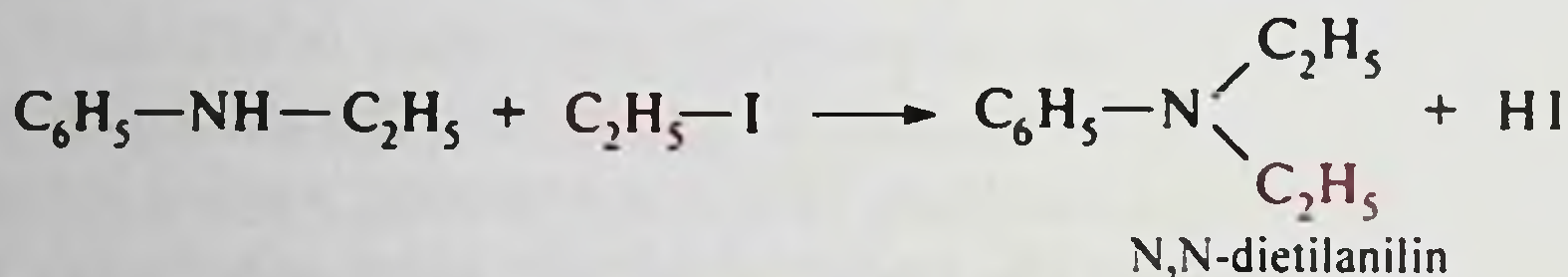
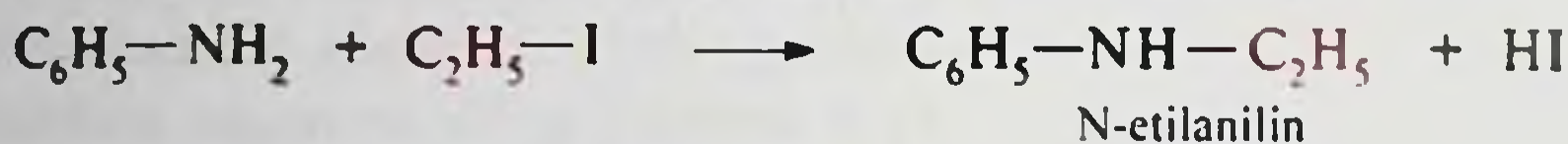
Anilin *p*-nitroanilinga nisbatan kuchli asos, ammo *p*-metoksianilinga (*p*-anizidin) nisbatan asosligi kuchsiz.

Sof aromatik aminlarning asosligini solishtiradigan bo'lsak, tarkibida uchta elektronoakseptor benzol halqasi bo'lgan uchlamchi aromatik amin deyarli asos xossasini namoyon kilmaydi. Ikkilamchi aromatik aminlar kuchsiz kislota xossasiga ega.

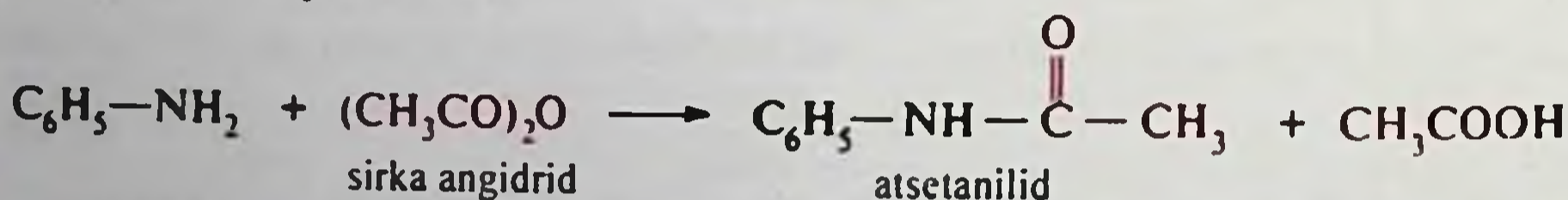


Sof aromatik va aralash (alkilaril) aminlarning asosligini taqqoslasak, alkilarilaminlardagi alkil guruhning (+I) effekti tufayli ularning asosligi arilaminlardan yuqori bo'ladi.

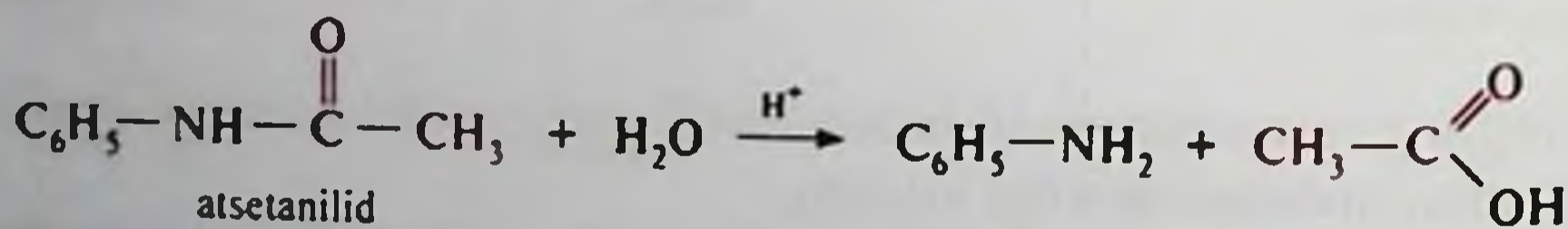
Aminlarning alkilash reaksiyalari. Aromatik aminlar ham alifatik aminlar kabi alkil galogenidlar bilan reaksiyaga kirishib, N-alkil (ikkilamchi amin), N,N-dialkil (uchlamchi amin) larni hosil qiladi. Ammo bu alkilash reaksiyasi alifatik aminlarga qaraganda qiyinroq boradi.



Aminlarning atsillash reaksiyalari. Aromatik aminlarga karbon kislota hosilalari – kislota galogen anhidridlari, kislota anhidridlari ta'sir ettirilsa, azot atomidagi vodorod atomi kislota qoldig'iga almashadi. Natijada kislotalarning almashingan amidlari hosil bo'ladi. Anilin va uning gomologlarining atsil hosilalari *anilidlar* deb ataladi, reaksiya esa *atsillash reaksiyasi* deb yuritiladi.



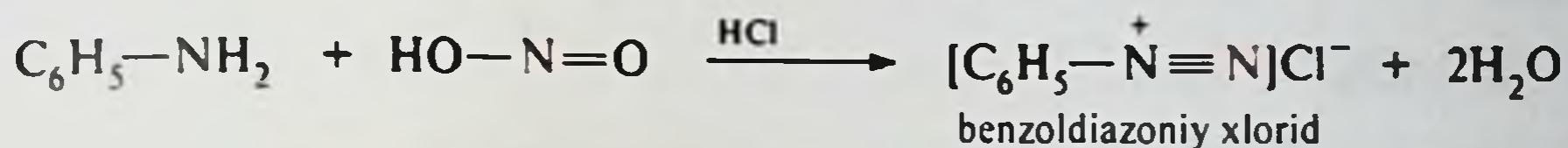
Anilidlar oson gidrolizlanadi va bunda boshlang'ich amin, kislota hosil bo'ladi.



Aminlarning atsillash reaksiyasidan ba'zi reaksiyalarda aminoguruhni himoya qilish uchun foydalaniladi.

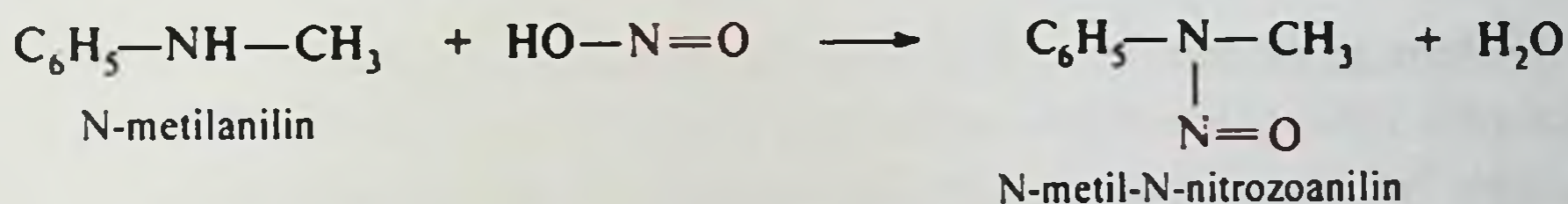
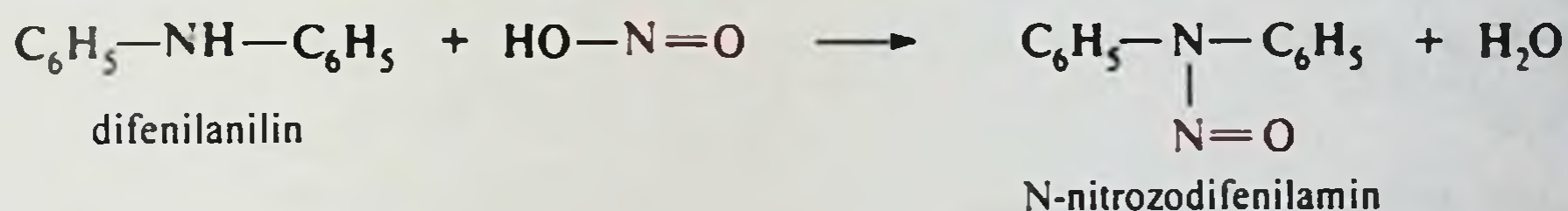
Atsetanilid isitmani tushiradigan dastlabki dorilardan bo'lib, «antifebrin» (*anti* – qarshi va *febris* – isitma) nomi bilan ishlatilar edi. Keyinchalik antifebrin qizil qon tanachalarini eritib yuborish xossasiga ekanligi aniqlandi, hozirda asosan vetenariyada ishlatiladi.

Aromatik aminlarning nitrit kislota bilan o'zaro ta'sirlashuvi. Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aromatik aminlar alifatik aminlar kabi nitrit kislota bilan o'zaro ta'sirlashadi. Birlamchi aromatik aminlarga nitrit kislota kislotali muhitda sovuqda ta'sir ettirilsa, birlamchi alifatik aminlardan farqli ravishda diazoniyl tuzlari hosil bo'ladi.

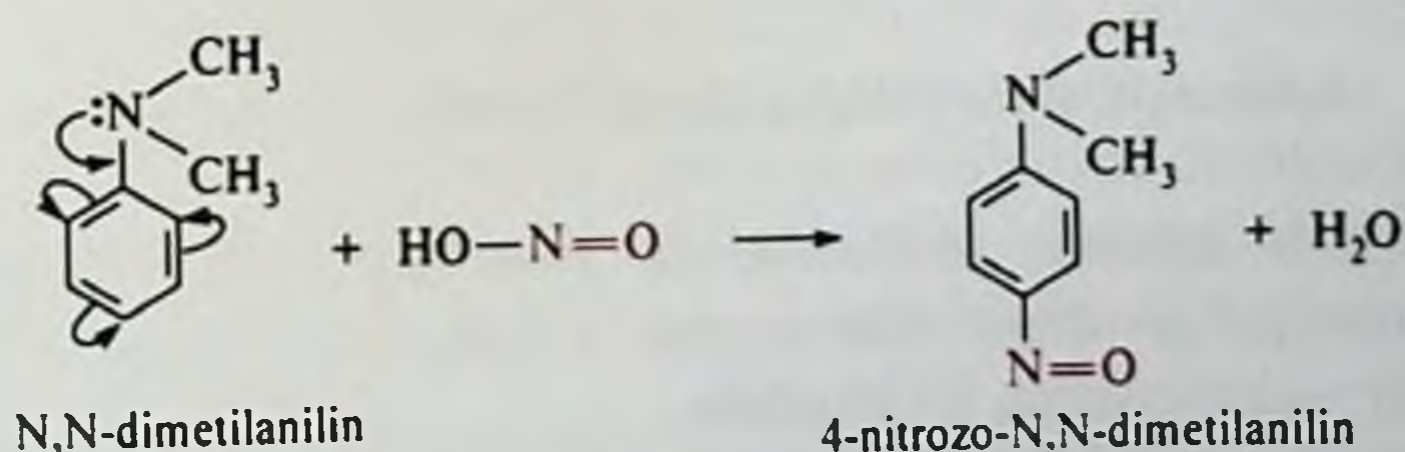


Bu reaksiya faqat birlamchi aromatik aminlarga xos reaksiya bo'lib, u *diazotirlash reaksiyasi* deb ataladi.

Ikkilamchi aromatik (aril va alkilaril) aminlarning nitrit kislota bilan o'zaro ta'sirlashuvidan N-nitrozaminlar deb ataladigan organik birikmalarni olish mumkin.

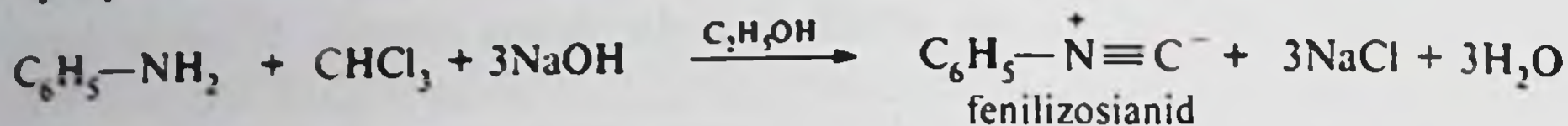


Uchlamchi aromatik aminlar uchlamchi alkilaminlardan farq qilib, nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishadi va bunda C-nitrozaminlar hosil bo'ladi.

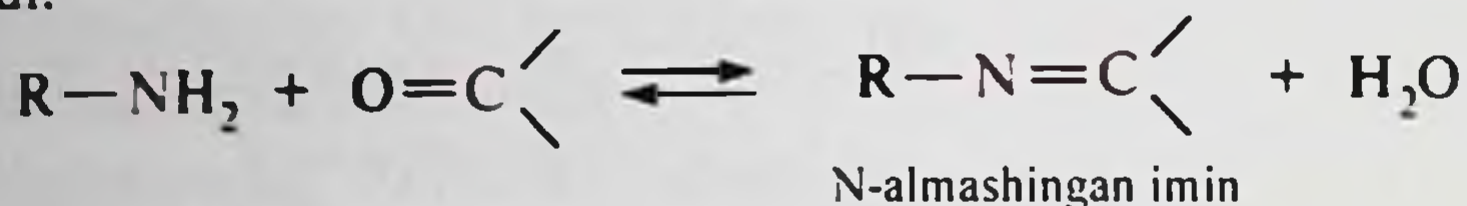


Bu reaksiya benzol halqasidagi *p*-holatdagi vodorod atomining almashinish hisobiga boradigan elektrofil o'rin olish reaksiyasidir. Agar halqadagi *p*-holat band bo'lsa, u vaqtda nitrozirlash reaksiyasi *o*-holatda boradi.

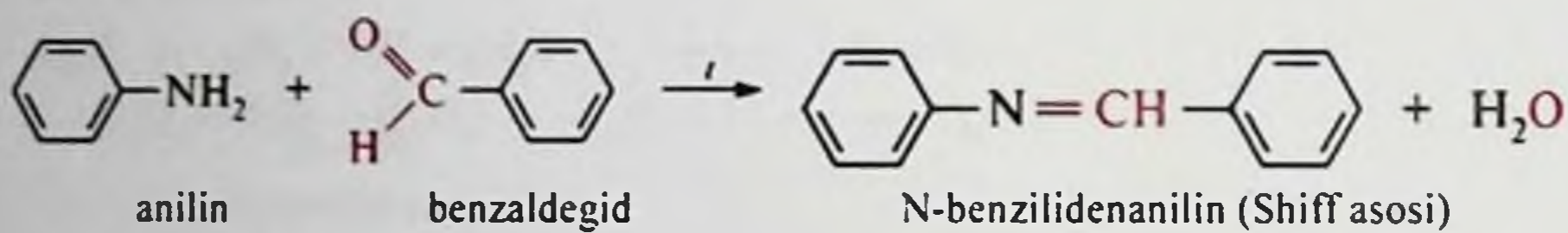
Izonitril reaksiyasi. Birlamchi aromatik aminlar birlamchi alifatik aminlar kabi izonitrillar hosil qiladi. Aromatik birlamchi amin xloroform bilan ishqorning spirtidagi eritmasida qizdirilsa, o'tkir, yoqimsiz hidli suyuqlik – izonitril hosil bo'ladi.



Azometinlarning hosil bo'lishi. Birlamchi aminlarning aldegidlar bilan o'zaro ta'sir reaksiyasidan N-almashingan iminlar (azometinlar) hosil bo'ladi.



Alifatik karbonil birikmalar va alifatik aminlarning o'zaro ta'siridan hosil bo'lgan azometinlar beqaror bo'lib, tezda polimerlanib ketadi. Aromatik aminlar va aromatik aldegidlar asosida olingan iminlar esa ancha barqaror bo'ladi.



Birlamchi aromatik aminlarning aromatik aldegidlar bilan o'zaro ta'sir reaksiyasi 1864-yilda italyan kimyogar olimi Xuto Yozef Shiff tomonidan ochilgan bo'lib, olimning sharafiga reaksiyada olingan azometin – *Shiff asoslari* deb yuritiladi. Shiff asoslaridan ikkilamchi aminlarni, geterohalqali birikmalarni sintezlashda, aldegid guruhni himoyalashda, birlamchi aminlarni va aldegidlarni identifikatsiya qilishda foydalaniladi.

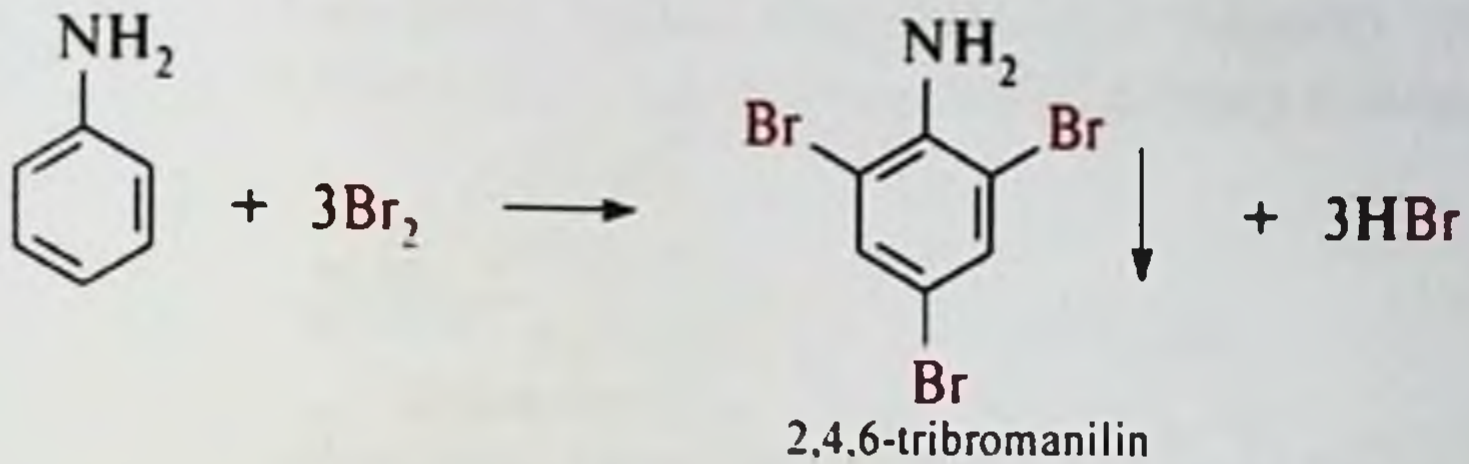
Aromatik halqa ishtirokida boradigan reaksiyalar

Aromatik aminlar molekulasida aminoguruhdan tashqari, benzol halqasi mavjudligi tufayli ular aromatik ulevodorodlarga xos elektrofil o'rin olish reaksiyalariga kirishadilar.

Aromatik aminlarda elektrofil o'rin olish reaksiyalari benzolga nisbatan ancha oson boradi. Buning sababi shundaki, aminoguruhdagi azot atomining umumlashmagan erkin elektron jufti benzol halqasining elektronlari bilan ta'sirlashgan (p, π -ta'sirlashuv, $+M$). Aminoguruh ($+M$) effekti tufayli kuchli elektronodonor bo'lib, benzol halqasining aktivligini

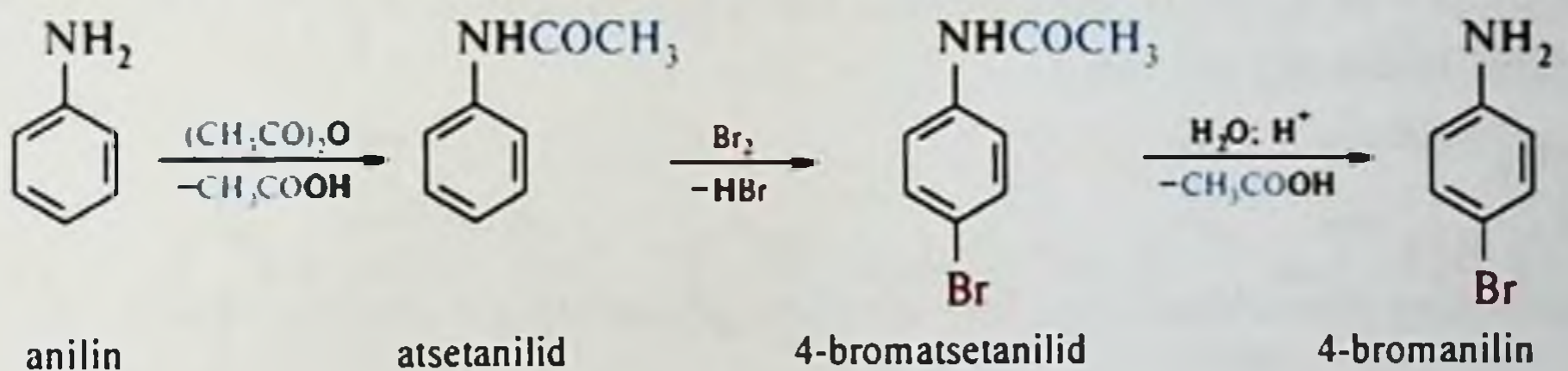
oshiradi, ayniqsa, *para*- va *orto*-holatlarda zichlik yuqori bo'lganligi uchun aminoguruh kirayotgan reagentni *orto*- va *para*-holatlarga yunaltiradi.

Galogenlash reaksiyasi. Agar anilinga uy haroratida bromli suv ta'sir ettirilsa, tezda 2,4,6-tribromanilinning oq cho'kmasi hosil bo'ladi.

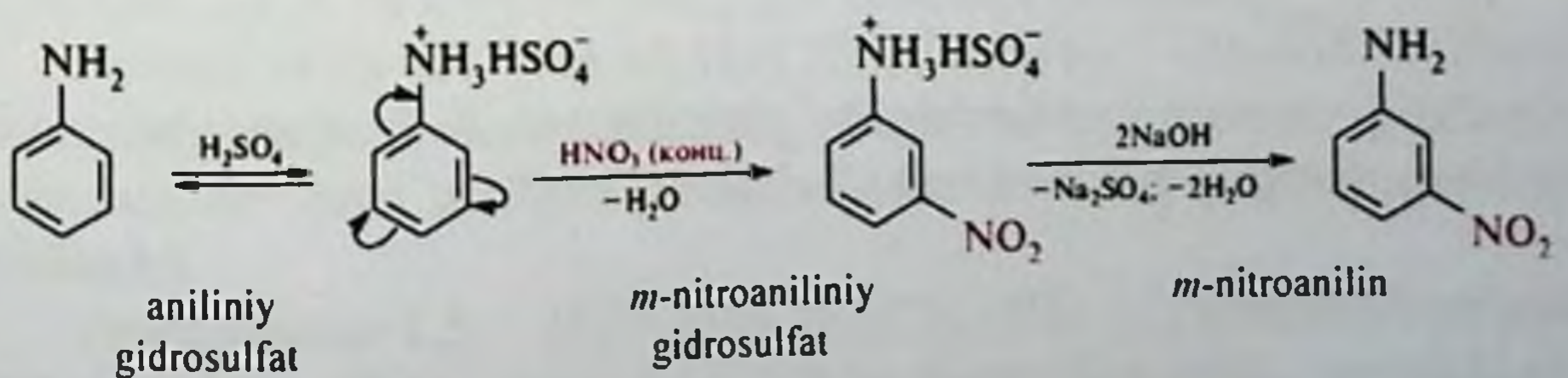


Anilinga xlorning suvli eritmasi ta'sir ettirilsa, oksidlanish reaksiyasi sodir bo'ladi. Shu sababdan anilinni xlorlash suvsiz sharoitda olib borilsa, 2,4,6-trixloranilinni hosil qilish mumkin.

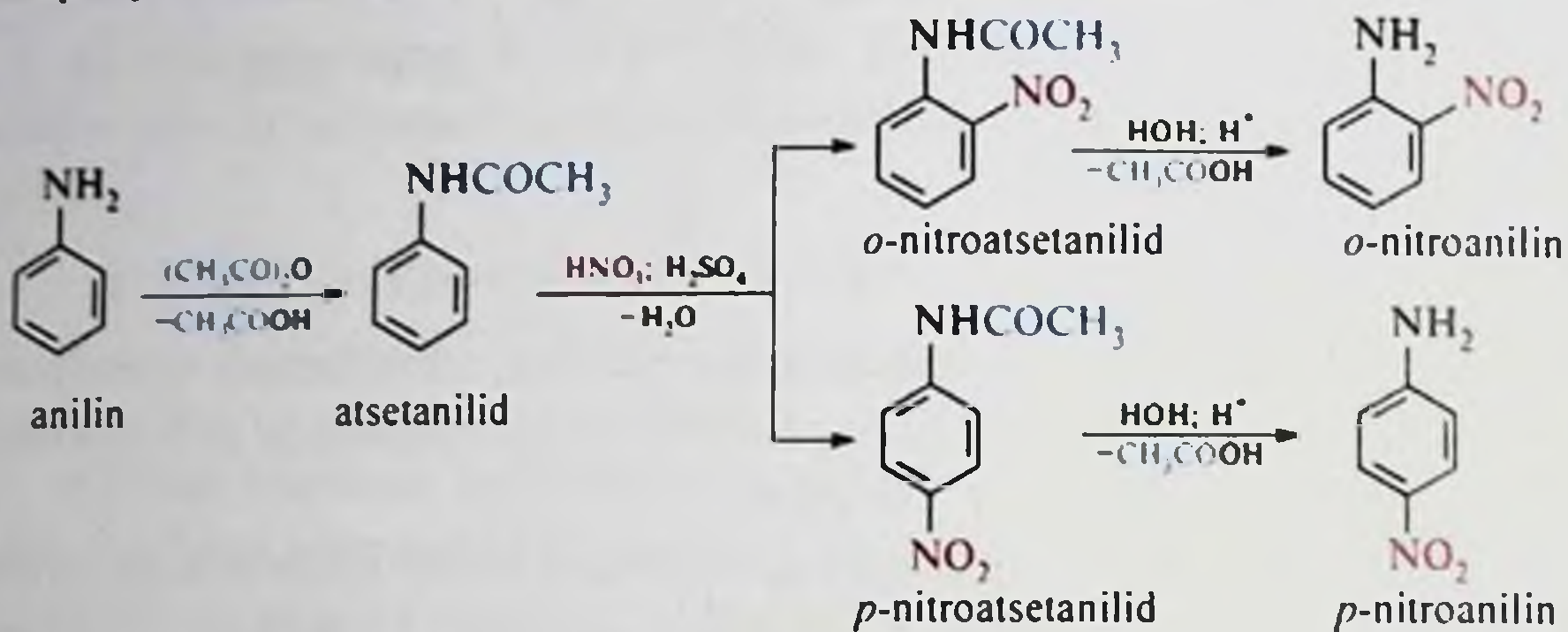
Aromatik aminlarning monogalogenli hosilalarini olish uchun avval aminoguruhhimoya qilinadi. Buning uchun aminga kislota galogenangidridi yoki kislota angidridi ta'sir ettiriladi. Hosil bo'lgan N-atsil hosilaga galogen ta'sir ettiriladi, so'ngra olingan galogen-N-atsilaminlar gidrolizlanadi.



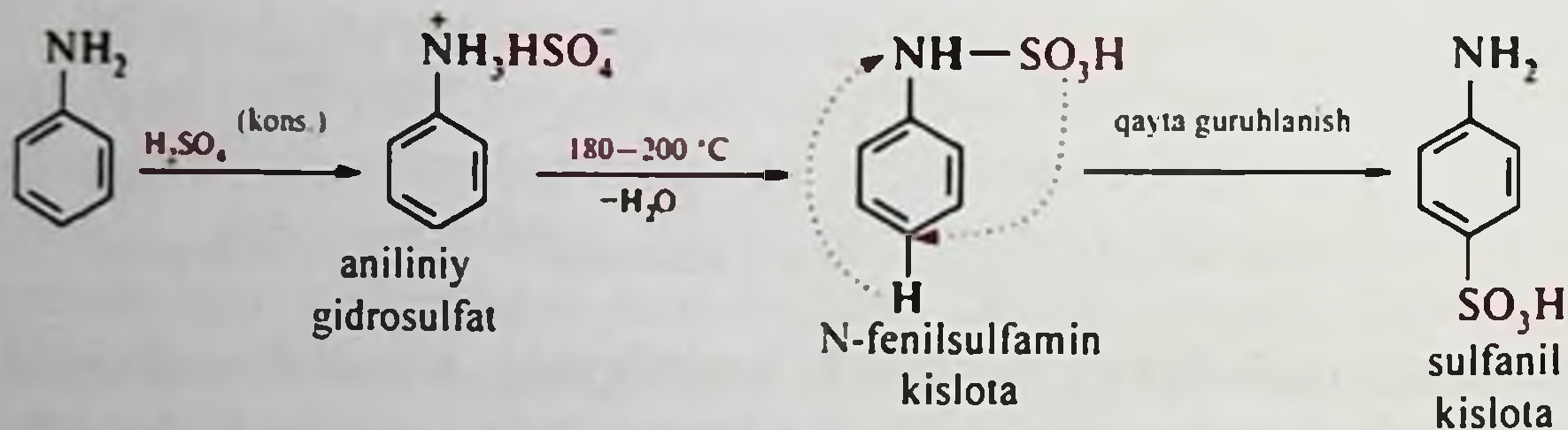
Nitrolash reaksiyasi. Aromatik aminlarning nitrolash reaksiyasi arenlarni nitrolash reaksiyasidan farqli o'laroq o'ziga xos xususiyatga ega. Birinchidan, aminlarni konsentrlangan nitrat kislota bilan nitrolab bo'lmaydi. Sababi ular konsentrlangan kislota ta'sirida oksidlanib ketadi. Aminlarga nitrolash uchun nitrolovchi aralashma ta'sir ettirilsa, aminning tuzi hosil bo'ladi va bu tuz elektronoakseptor bo'lgani uchun nitroguruhni *meta*-holatga yo'naltiradi.



Nitrolash reaksiyasini noxush reaksiyalardan himoya qilish maqsadida arilaminni avval atsillash reaksiyasi o'tkaziladi. Bunda N-atsilamin hosil bo'ladi, keyin unga nitrat kislota ta'sir ettiriladi. N-atsilaminoguruh I tur orientant bo'lgani uchun nitroguruhni *orto*- va *para*-holatlarga yo'naltiradi. Olingan *orto*- va *para*-nitro-N-atsilaminlar kislotali yoki ishqoriy muhitda gidrolizlansa, *orto*- va *para*-nitroanilinlar hosil bo'ladi.



Sulfolash reaksiyasi. Anilinga konsentrlangan sulfat kislota ta'sir ettirilsa, avval aniliniy gidrosulfat tuzi hosil bo'ladi. Tuz qizdirilsa *para*-aminobenzolsulfokislota (sulfanil kislota) hosil bo'ladi. Dastlab oraliq mahsulot – N-fenilsulfamin kislota hosil bo'lib, keyin u qayta guruhlanib, sulfanil kislotaga aylanadi.

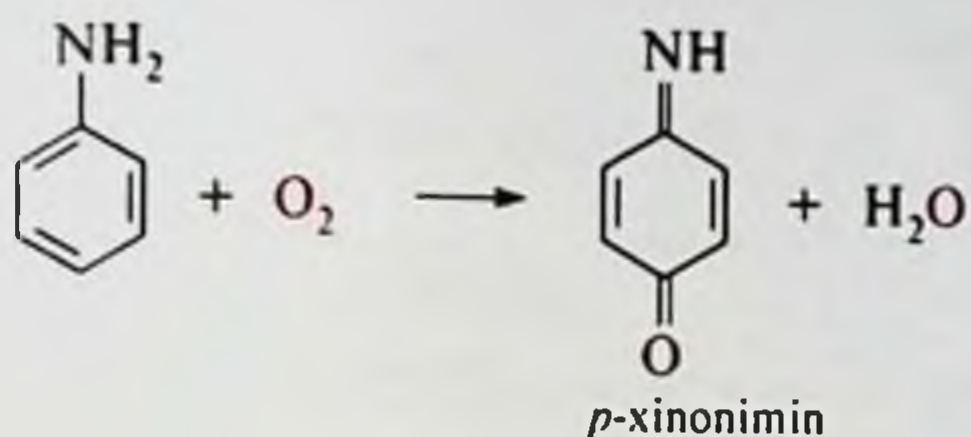


Sulfanil kislota tarkibidagi asos xossaga ega bo'lgan aminoguruh va kislota xossali sulfoguruh bo'lganligi tufayli u ichki tuz holida bo'ladi. Aminoguruhdagi azot atomining erkin elektron jufti sulfoguruhdagi vodorod atomini biriktirishi natijasida ichki tuz hosil bo'ladi.

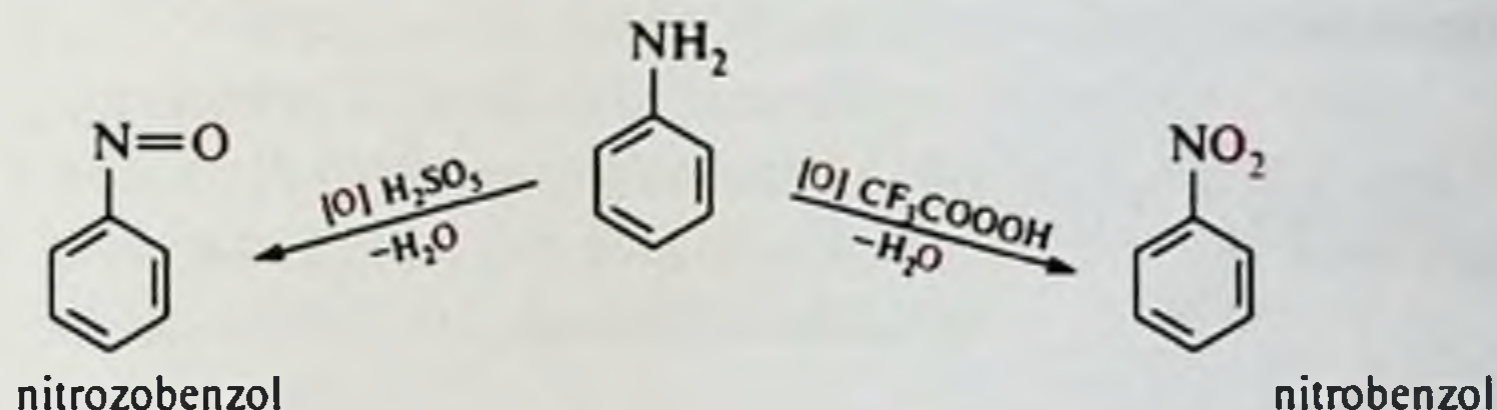


Sulfanil kislota sulfanilamid preparatlari deb ataluvchi dori vositalarining asosiy tarkibini tashkil etadi.

Oksidlanish reaksiyasi. Aromatik aminlar oson oksidlanadi. Masalan, anilin hatto havoda oksidlanib, avval sarg'ish, so'ngra qo'ng'ir tusga kiradi.



Anilinga oksidlovchilar, masalan, xlorli ohaq ta'sir ettirilsa, anilin oksidlanib, dastlab binafsha rang hosil bo'ladi, so'ngra xira binafsha rangga o'tadi. Bu reaksiyadan anilinni aniqlashda foydalaniladi. Aromatik aminlarga kuchli oksidlovchilar monoperoxisulfat yoki vodorod peroksid sirka kislota ishtirokida ta'sir ettirilsa, nitrozobirikmalar, aminlar triftoirsirka bilan oksidlansa nitrobirikmalar hosil bo'ladi.



10.1.3. Alifatik va aromatik aminlarning ayrim namoyondalari

Metilamin CH_3NH_2 – ammiak hidini eslatuvchi gaz, suvda yaxshi eriydi. Metilamin dori vositalarini, bo'yoqlar, insektisidlar, fungisidlar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

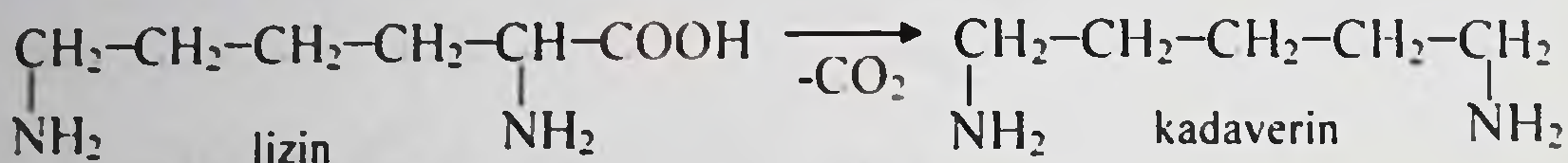
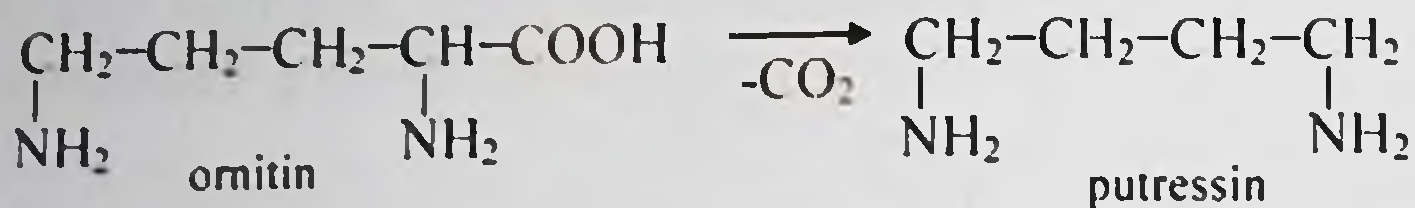
Dimetilamin $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ – oqsil moddalar chiriganda ajralib chiqadigan gaz.

Trimetilamin $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ – gaz, konsentrlangan holda ammiak hidini eslatadi, suyultirilgan eritmasidan sasigan baliq hidi keladi. Tabiatda keng tarqalgan. Ba'zi bir do'lanalarning gul tarkibida uchraydi.

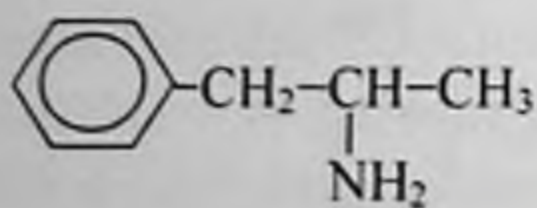
Butandiamin-1,4 $\text{H}_2\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (tetrametilendiamin, putressin) – kristall modda, dastlab yiringli ajratmalardan olingani uchun *putressin* deb nom berilgan (lotincha *putrescere* – yiringlash ma'nosini bildiradi).

Pentadiamin-1,5 $\text{H}_2\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ (pentametilendiamin, kadaverin) – 178°C haroratda qaynaydigan suyuqlik, murdalarning

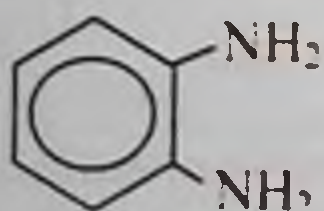
chirishidan topilgani uchun *kadaverin* deb nom berilgan (lotincha *cadaver* – murda ma'nosini anglatadi). Kadaverin va putressinlar oqsillarning gidrolizi jarayonida ajralgan aminokislotalarning fermentativ dekarboksilanishidan hosil bo'ladi.



Anilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ – 182°C haroratda qaynaydigan, suvda yomon eriydigan, suvdan og'ir suyuqlik. Havoda turib qolsa, tezda oksidlanib, qora-qo'ng'ir tusga kirib qoladi. Nafas yo'llari orqali organizmga kirib qolsa kishini zaharlaydi – bosh aylanish va ko'ngil aynash alomatlari paydo bo'ladi. Anilin kimyo sanoatining asosiy xom ashyosi bo'lib, u bo'yoq, plastmassalar va dorivor moddalar ishlab chikarishda keng qo'llaniladi.



Fenamin (1-fenil-2-propanamin) oq rangli, suvda kam eriydigan kristall modda. Uning sulfat tuzi tibbiyotda asab sistemasining stimulyatori sifatida ishlatiladi.



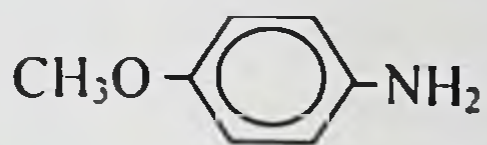
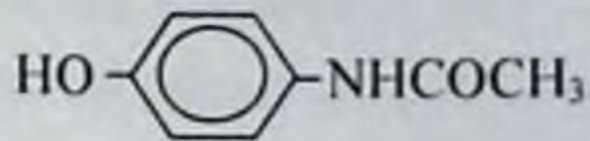
o-Fenilendiamin suvda yaxshi eriydigan rangsiz kristall modda. Dori preparatlari (dibazol va boshqalar), bo'yoqlar, pestisidlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Aminofenollar. Anilinning benzol halqasidagi vodorod atomlarining gidroksil guruhga almashinishidan turli aminofenollar hosil bo'ladi. Ularning ichida eng ahamiyatlisi bu *p*-aminofenoldir, chunki u asosida ko'pgina dori vositalari olingan.

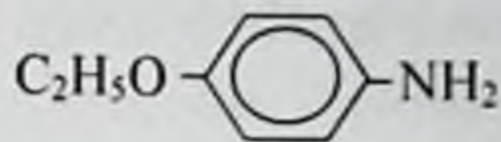


p-Aminofenol havoda tezda qorayib qoladigan kristall modda. U amfoter xossaga ega bo'lib, kislotalar bilan ham, ishqorlar bilan ham tuzlar hosil qiladi. *p*-Aminofenol juda oson oksidlangani uchun fotografiyada ochiltirgich sifatida ishlatiladi. Uning atsil hosillari *p*-atsetamidfenol (paratsetamol, kolpol, panadol, taylenol, efferalgan) tibbiyotda isitma tushiradigan va og'riqni qoldiradigan vosita sifatida ishlatiladi.

p-Aminofenolning efirlari ham tibbiyotda dori vositalarini sintezida katta ahamiyatga ega.

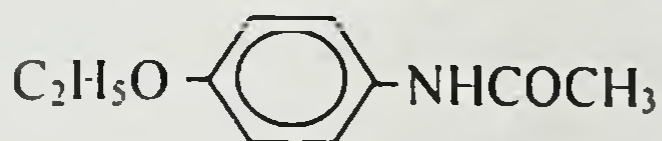


p-anizidin
p-aminofenolning
metil efiri

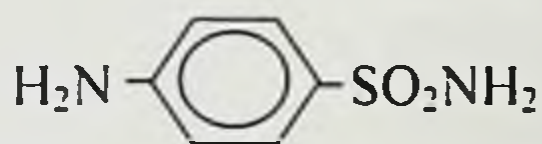


p-fenetidini
p-aminofenolning
etil efiri

p-Fenetidinining atsetil hosilasi – fenatsetin isitma tushiradigan, antinevralgetik vosita sifatida qo'llaniladi.



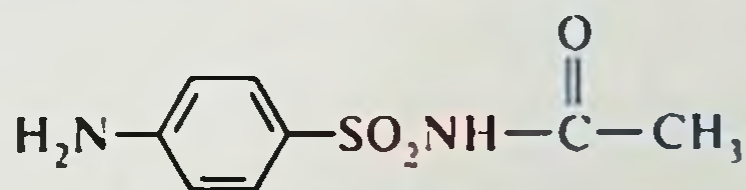
fenatsetin



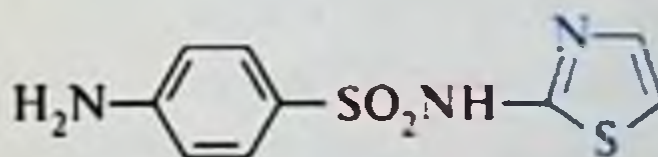
sulfanilamid

Sulfanil kislota amidi (oq streptotsid) antibakterial aktivlikka ega bo'lgan tibbiyotda keng qo'llaniladigan sulfanilamidlar deb ataladigan preparatlarning eng oddiy namoyondasidir. Sulfanil kislota amidi turli

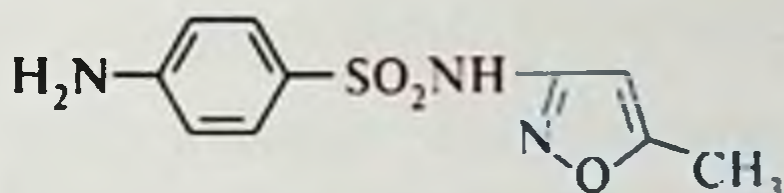
streptokok va pnevmokok mikroblarni yo'qotishda, uning hosilalari esa yuqumli kasalliklarni davolashda ishlatiladi.



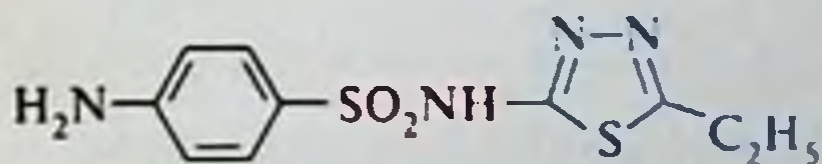
sulfatsil,
albutsid



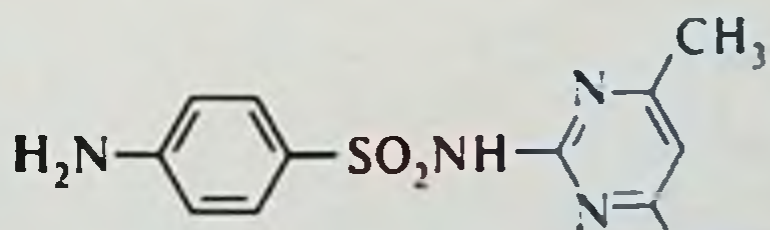
norsulfazol,
sulfatiazol



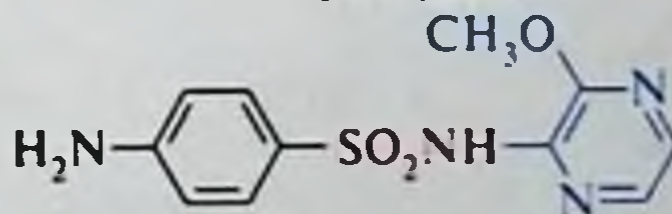
sulfametoksazol



etazol,
sulfaetidol



sulfadimezin,
sulfadimidin

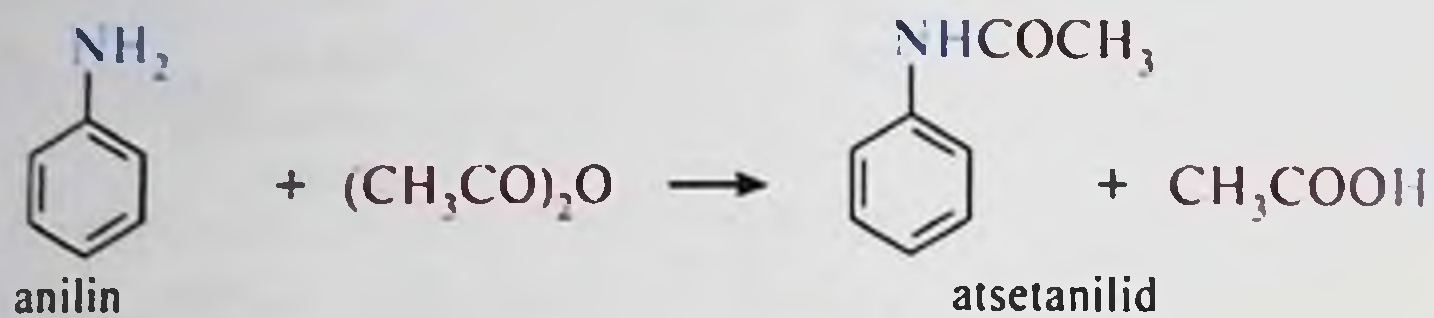


sulfalen

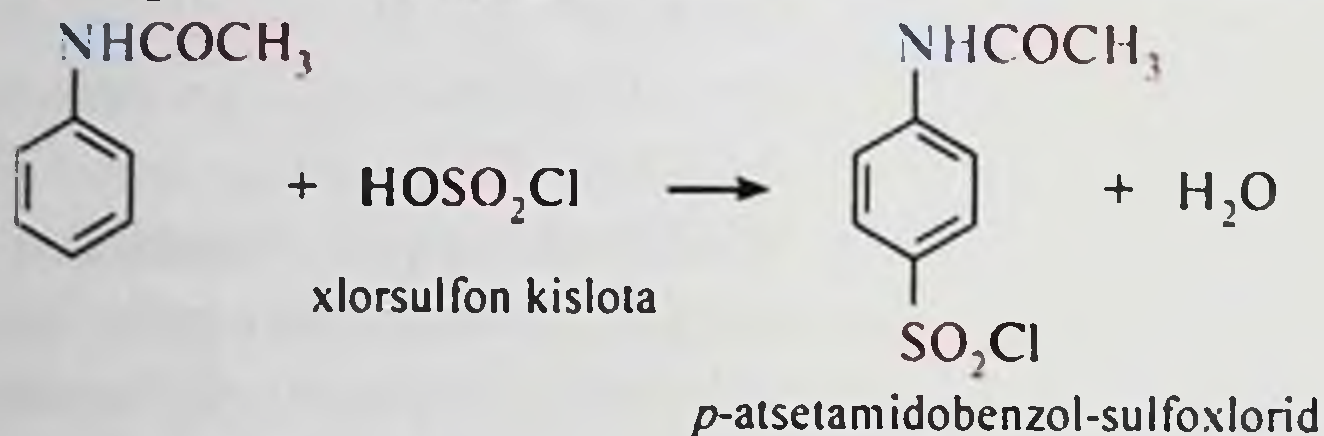
Norsulfazol, etazol, sulfazin, sulfazol, sulfodimezin – sulfanilamid hosilalari bo'lib, ular molekulasi uchun $-SO_2NH_2$ sulfamid guruh xarakterlidir.

Oq streptotsid farmatsevtika sanoatida ko'p miqdorda sintez qilinadi. Bu sintez bir necha bosqichda amalga oshiriladi:

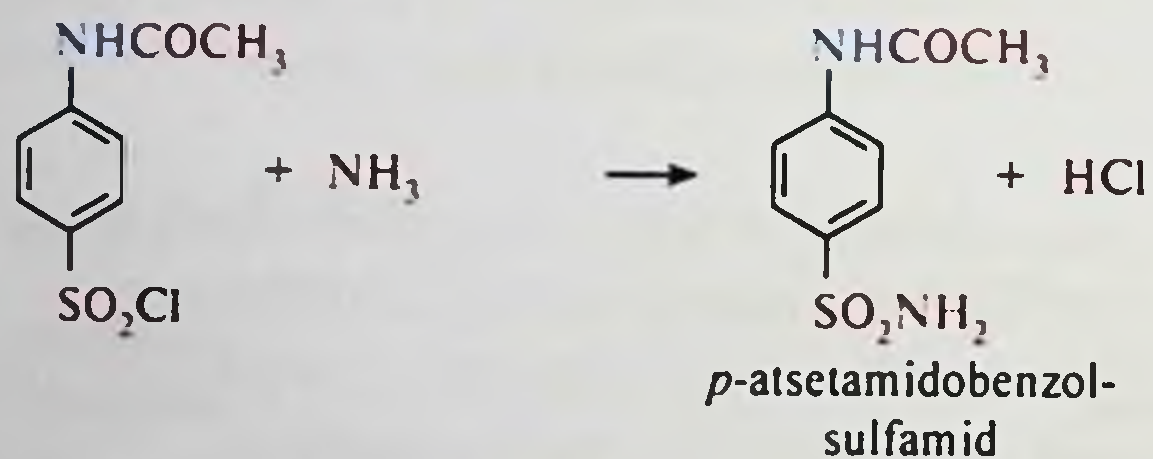
1) Boshlang'ich modda sifatida anilin olinadi. Undagi aminoguruhni himoya qilish anilin atsetillanadi.



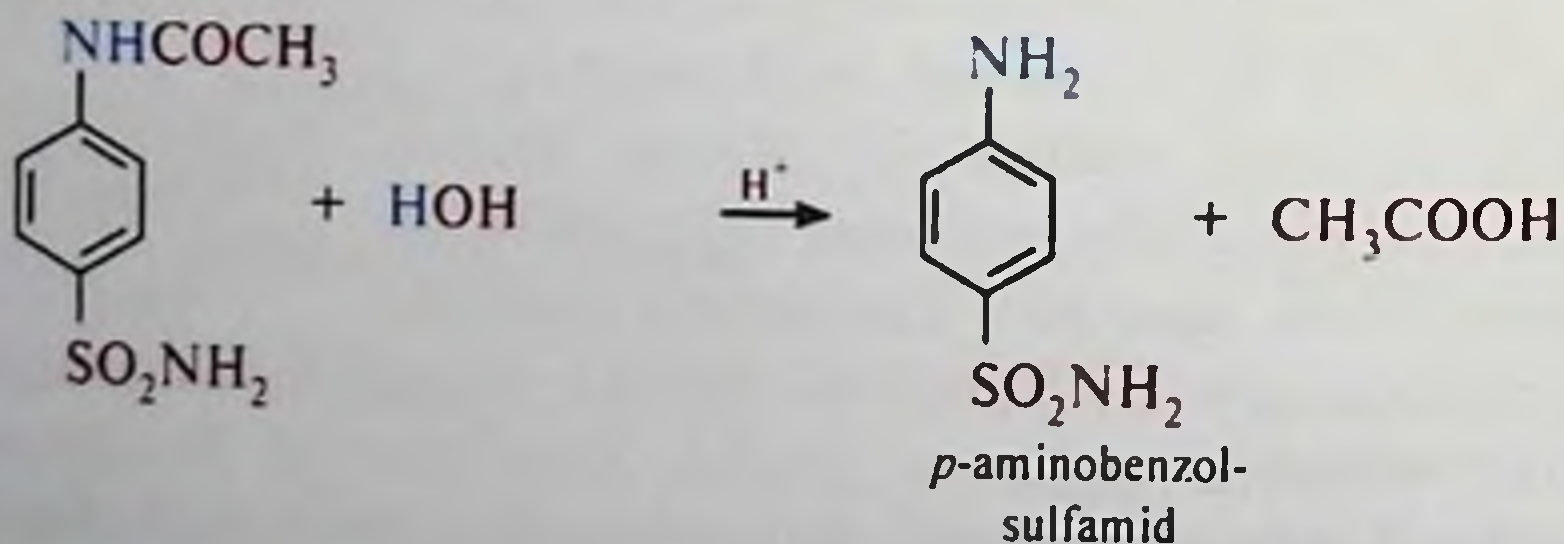
2) Hosil bo'lgan atsetanilidga xlorsulfon kislota ta'sir ettiriladi.



3) Olingan sulfoxlorid ammiak bilan ishlansa, sulfamid guruh hosil bo'ladi.



4) Kislotalar ishtirokida hosil bo'lgan amidning gidrolizlanishidan oq streptotsid va sirka kislota olinadi.



10.2. Diazobirikmalar

Tarkibida bir–biri bilan bog‘langan ikkita azot atomlari tutgan va bu azotdan biri uglevodorod radikali, ikkinchisi mineral kislota qoldig‘i bilan birikkan organik birikmalar diazobirikmalar deyiladi.

Ular RN_2X umumiy formula bilan ifodalanadi. Bu erda R – uglevodorod radikali; X – kislota qoldig‘i (Cl^- ; Br^- ; NO_3^- ; HSO_3^- ; OH^- ; CN^- ; SO_3H^- ; SH^- va boshqalar).

Diazobirikmalar radikal tabiatiga ko‘ra *alifatik* va *aromatik diazobirikmalarga* bo‘linadi.

Alifatik diazobirikmalar beqaror bo‘lib, tezda parchalanib ketadi.

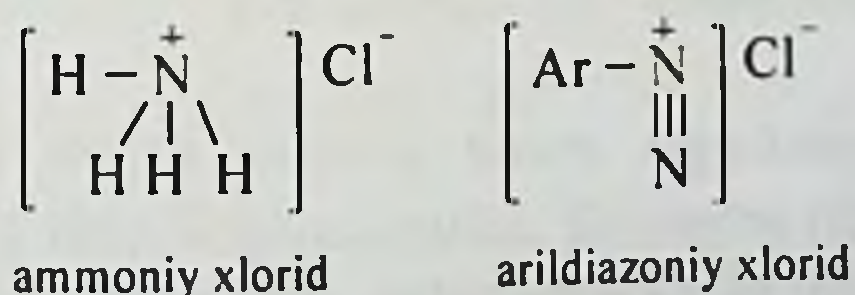
Aromatik diazobirikmalar ancha barqaror, reaksiya qobiliyati kuchli bo‘lgan moddalar bo‘lib, ular asosida bo‘yoqlar, dori preparatlari olinadi va farmatsevtik analizda keng ishlatiladi (katta ahamiyatga ega).

Aromatik diazobirikmalar ArN_2X umumiy formulaga ega va tarkibidagi kislota anionining tabiatiga ko‘ra ikki xil bo‘ladi:

- diazoniyl tuzlari,
- haqiqiy diazobirikmalar.

Agar diazobirikmadagi X – kuchli kislota qoldig‘i (Cl^- ; Br^- ; NO_3^- ; HSO_4^-), ArN_2 va X orasidagi bog‘ ion bog‘ va diazobirikma ion tuzilishga ega bo‘ladi. Bunday diazobirikmalar *diazoniyl tuzlari* deb ataladi.

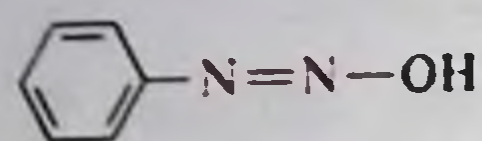
Diazoniyl tuzlari $ArN^+ \equiv NX$ formula bilan ifodalanadi. Ularning ammoniy tuzlari singari tuzilgan, ya‘ni diazoniyl tuzini ammoniy tuzidagi bitta vodorod atomi aromatik uglevodorod radikali bilan, qolgan uchta vodorod atomi esa uch valentli bitta azot atomga almashinishidan hosil bo‘lgan modda deb qarash mumkin.



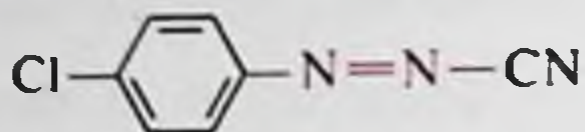
Haqiqiy diazobirikmalarda X – kuchsiz mineral kislota qoldig‘i (CN^- ; HSO_3^- ; OH^- ; SH^-) bo‘lib, har ikkala azot atomi uch valentli va diazobirikma kovalent tuzilishga ega. Ular $Ar-N=N-X$ umumiy formula bilan ifodalanadi.

10.2.1. Nomenklatura, izomeriyassi

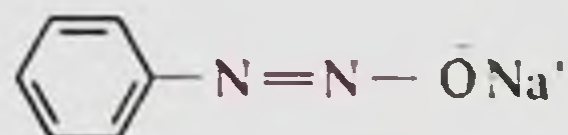
Haqiqiy diazobirikmalarni IUPAC nomenklaturasining qoidalari bo'yicha nomlashda aromatik uglevodorod nomiga *diazo*-suffiksi qo'shiladi.



benzoldiazogidroksid

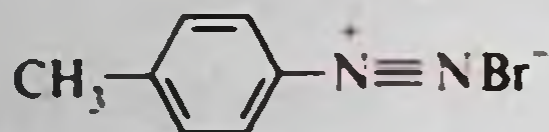
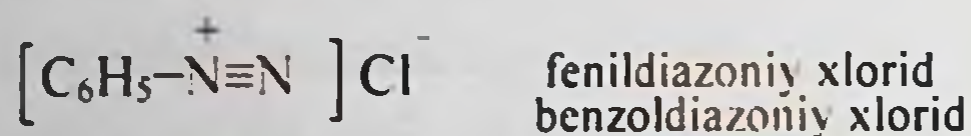


4-xlorbenzoldiazosianid



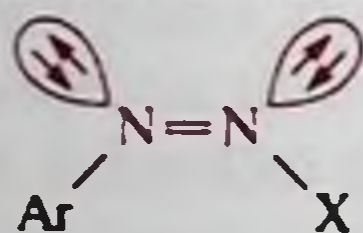
benzoldiazotat

Diazoniy tuzlarini halqaro o'rinbosarli nomenklatura bo'yicha nomlaganda boshlang'ich uglevodorod nomiga *diazoniy* so'zi, so'ngra anion nomi qo'shib ataladi.

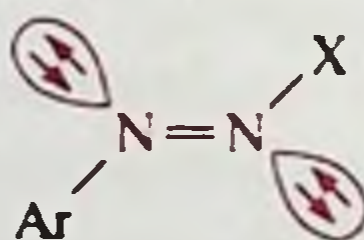


p-tolildiazoniy bromid
4-toluoldiazoniy bromid

Kovalent tuzilishga ega bo'lgan haqiqiy diazobirikmalar ikkita geometrik izomer ko'rinishida *sin*-(*sis*-) va *anti*-(*trans*-) mavjud bo'ladi. Bu izomerlardan *anti*-izomer barqaror bo'ladi.



sin-diazobirikma



anti-diazobirikma

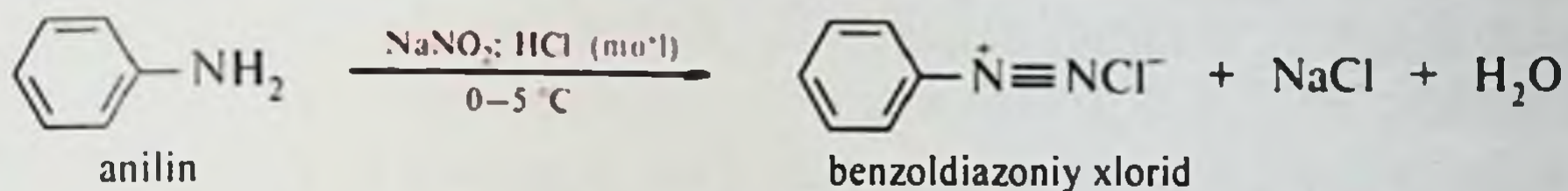
10.2.2. Olinish usullari

Diazoniy tuzlari birlamchi aromatik aminlarga nitrit kislota yoki alkilnitritlar ta'sir ettirib olinadi.

1) *Birlamchi aromatik aminlarga nitrit kislota ta'sir ettirish (diazotirlash reaksiyasi)*. Birlamchi aromatik aminlarning kuchli kislotali muhitda nitrit kislota bilan o'zaro ta'sirlashuvidan diazoniy tuzi hosil bo'ladigan reaksiyaga *diazotirlash reaksiyasi* deyiladi. Diazoniy tuzlari asosan birlamchi aromatik aminlardan diazotirlash reaksiyasi orqali olinadi. Diazotirlash reaksiyasini 1858-yilda nemis kimyogari Iogann Griss ochgan.

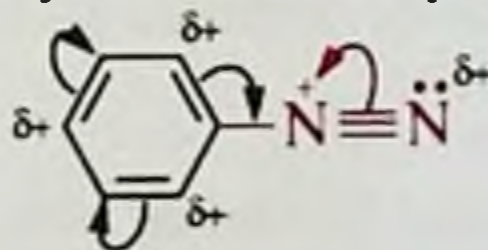
Diazotirlash reaksiyasida sarflangan nitrit kislota hosil qilish uchun uning tuzlariga (NaNO_2 , KNO_2) mineral kislotalar – ko'pincha xlorid, sulfat kislotalar ta'sir ettiriladi. ($\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$) – diazotlovchi aralashma deb yuritiladi.

Diazotirlash reaksiyasida mineral kislotadan 1 mol olingan aromatik aminga nisbatan 2,5-3 mol ko'p olinadi, chunki kislotaning bir mol nitrit kislota olishga, ikkinchi moli – diazoniyl tuzi hosil bo'lishiga, qolgani muhitning kislotaliligiga sarflanadi. Diazotirlash reaksiyasi ekzotermik reaksiya bo'lib, hosil bo'layotgan tuz issiqda parchalanib ketadi. Shuning uchun ushbu reaksiya sovuqda ($0^\circ - -5^\circ\text{C}$ haroratda) olib boriladi.

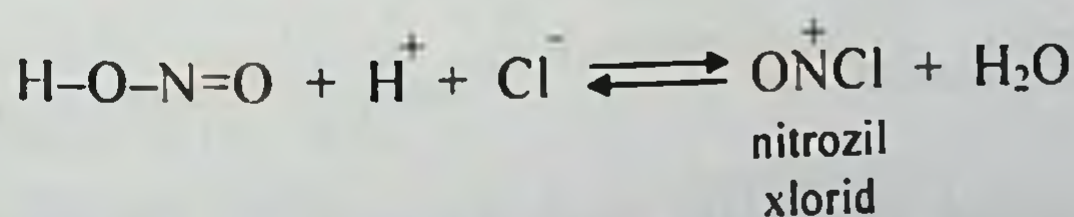
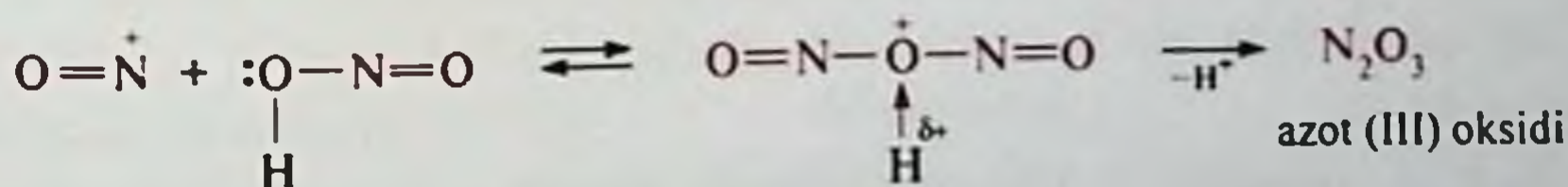
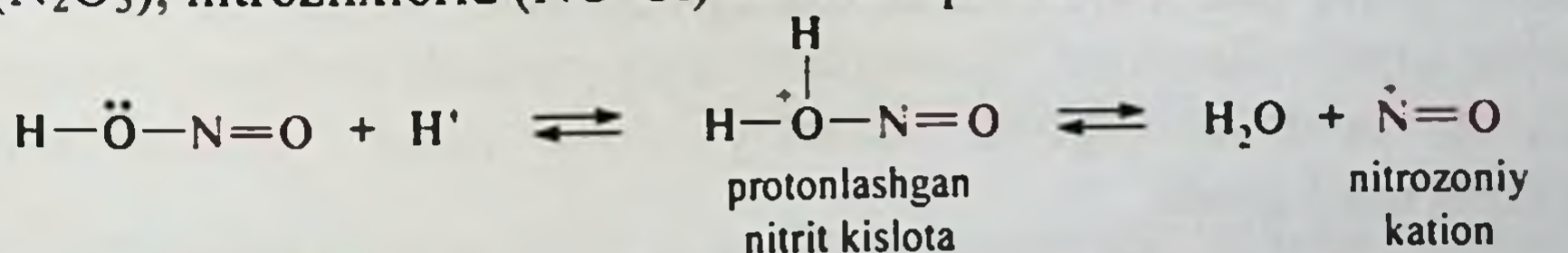


Diazotirlash reaksiyasiga faqat birlamchi aromatik aminlar kirishadi, boshqa aminlar uchun bu reaksiya xos emas. Alifatik birlamchi aminlarga ham nitrit kislota ta'sir ettirilsa, oraliq mahsulot sifatida diazoniyl tuzlari hosil bo'ladi, lekin ular beqaror bo'lib tezda parchalanib ketadi.

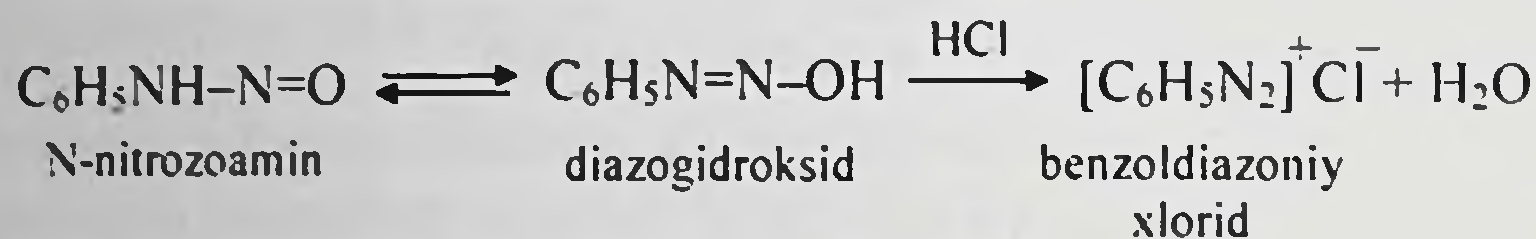
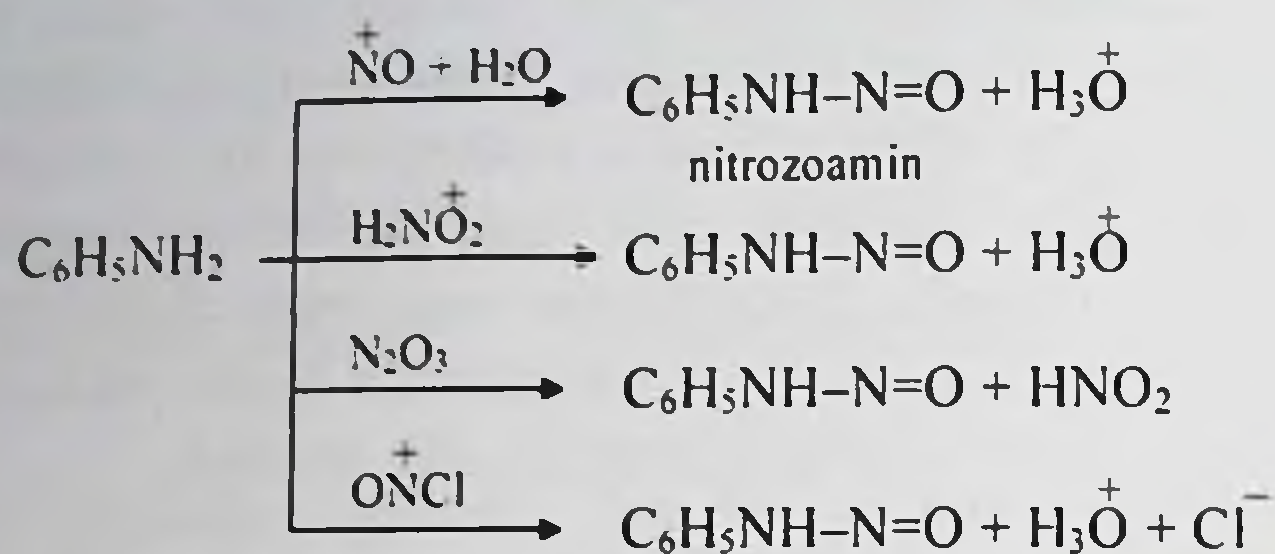
Aromatik diazoniyl tuzining barqarorligining sababi shundaki, diazoniyl kationidagi (+) zaryad benzol halqasi bo'yicha tarqalgan bo'ladi.



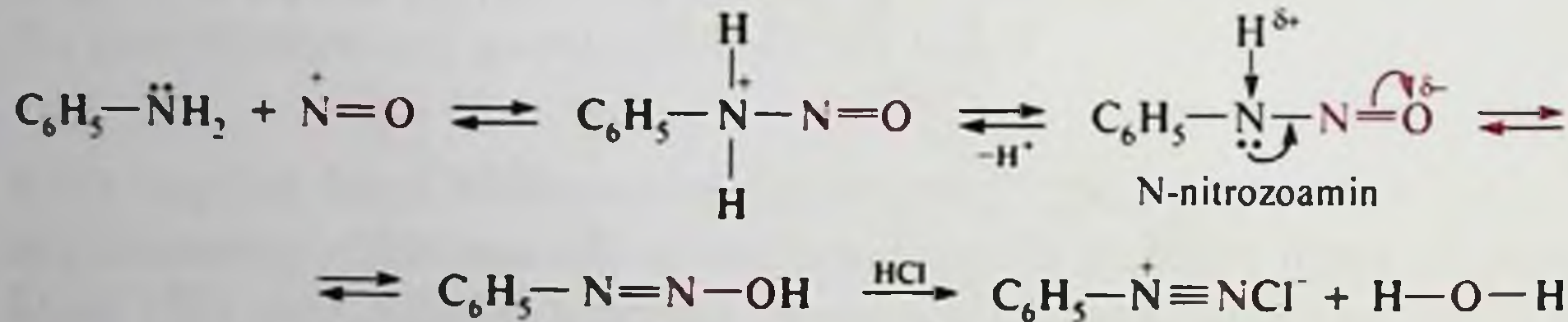
Reaksiya mexanizmi. Diazotirlash reaksiyasida hosil bo'lgan nitrit kislota kislotali muhitda bir nechta diazotlovchi agentlar – protonlashgan nitrit kislota ($\text{N}_2\text{O}^+-\text{N}=\text{O}$); nitrozoniyl kation ($-\text{N}^+=\text{O}$); azot (III) oksid (N_2O_3); nitrozilxlorid (NO^+Cl) lar hosil qilishi mumkin.



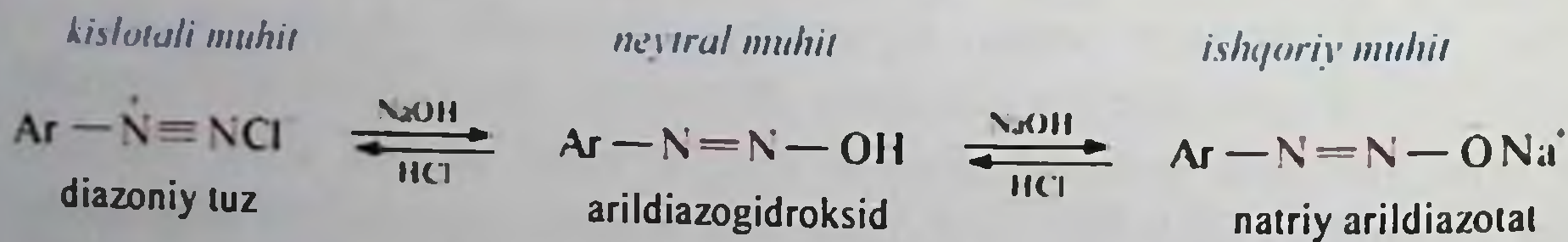
Ushbu diazotlovchi agentlar ma'lum sharoitda aromatik aminlar bilan ta'sirlashib, dastlab nitrozoaminlarni hosil qiladi. Nitrozoaminlar kislotali muhitda oson diazoniyl tuzlariga aylanadi.



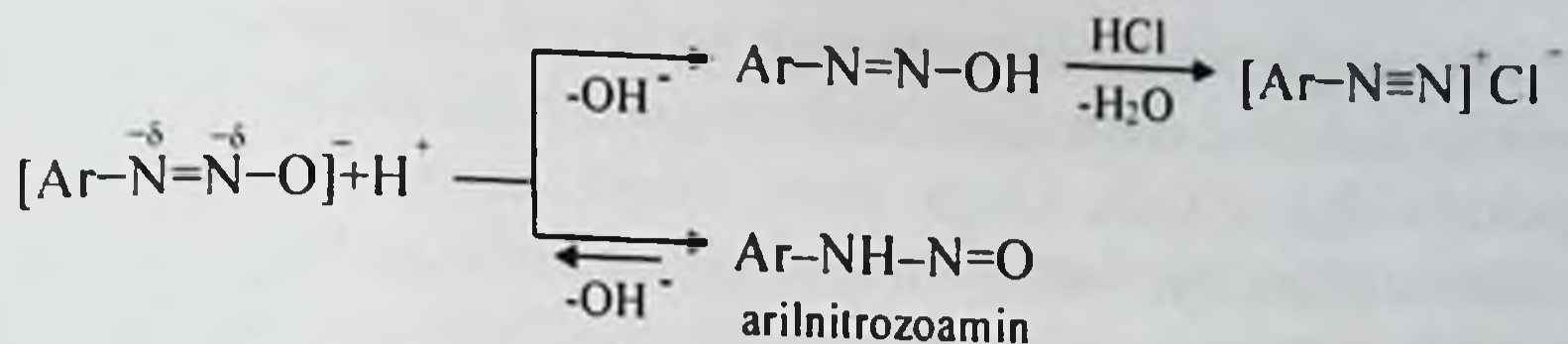
Bu diazotlovchi agentlar ichida eng faoli – nitrozoniyl kationi bo'lib, u aromatik aminga hujum qiladi va bunda N-nitrozoamin hosil bo'ladi. N-nitrozoamin kislotali muhitda o'zining tautomer shakli – diazogidroksidga o'tadi. Diazogidrat kuchli kislotali muhitda diazoniyl tuziga aylanadi.



Bunda oraliq mahsulot sifatida diazogidrat hosil bo'lsa-da, lekin u erkin holda ajratib olinmagan. Diazogidrat suvli eritmada amfoter xossaga ega. Kislota ta'sir ettirilganda diazoniyl tuzini, ishqor ta'sirida esa diazotatlarni hosil qiladi.



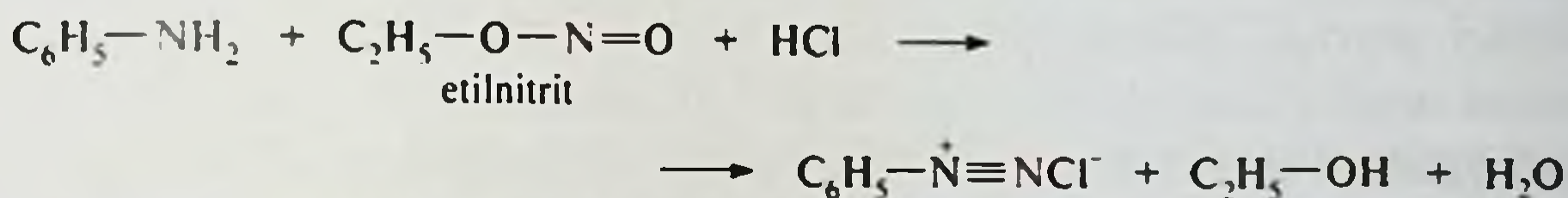
Diazotat kislota ta'sirida, ikkita shakldagi birikma – diazogidrat va nitrozamin hosil qiladi.



Arilnitrozamin suvda yomon eriganligi uchun cho'kmaga tushadi. Diazogidrat esa kislotali muhitda diazoniyl tuziga aylanadi.

Diazobirlikmalar eritmasida diazokation $(\text{ArN}_2)^{\oplus}$ va diazoanion $(\text{ArN}_2\text{O})^{\ominus}$ mavjud bo'ladi.

2) *Birlamchi aromatik aminlarga alkilnitritlarni ta'sir ettirish.* Birlamchi aromatik aminlarga nitrit kislota efirlarini ta'sir ettirib diazoniyl tuzlarini olish mumkin. Buning uchun aromatik birlamchi aminga nitrit kislotaning efirlari mineral kislotalar ishtirokida ta'sir ettiriladi va bunda kristall holdagi (quruq) diazoniyl tuzlari ajralib chiqadi.



Quruq holdagi diazoniyl tuzlari tezda tashqi ta'sirlar ostida portlovchi moddalardir. Shuning uchun diazoniyl tuzlarining suvli eritmalaridan foydalaniladi.

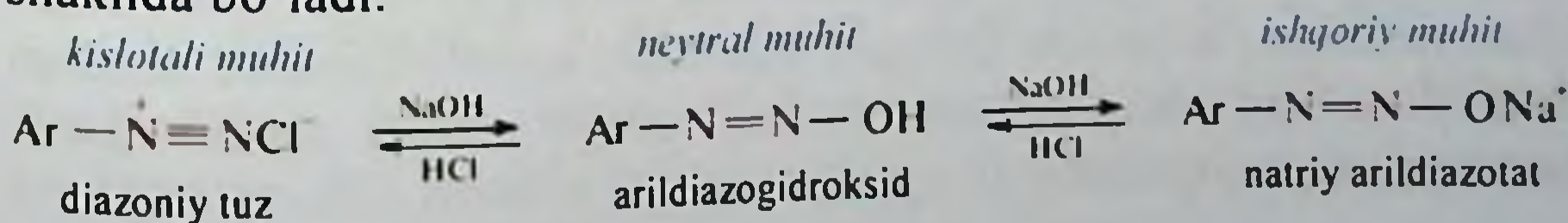
10.2.3. Fizikaviy xossalari

Diazoniyl tuzlari – rangsiz, kristall moddalar, suvda yaxshi eriydi. Ular uncha barqaror bo'lmagan birikmalar bo'lib, qizdirilganda mexanik ta'sir natijasida portlash bilan parchalanadi.

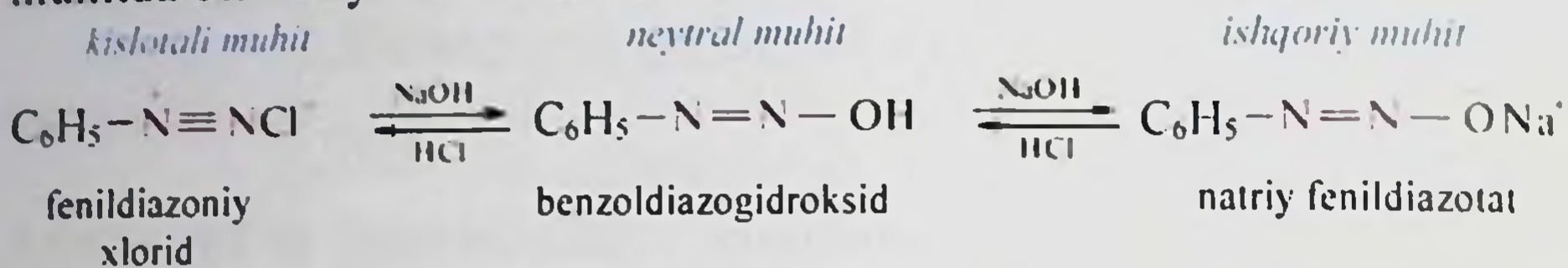
10.2.4. Kimyoviy xossalari

Diazobirlikmalar suvli eritmalarda muhitning ishqoriy, kislotali yoki neytral bo'lishiga (pHga qarab) bir-biriga o'tib turadigan bir necha tautomer shakllarda bo'ladi.

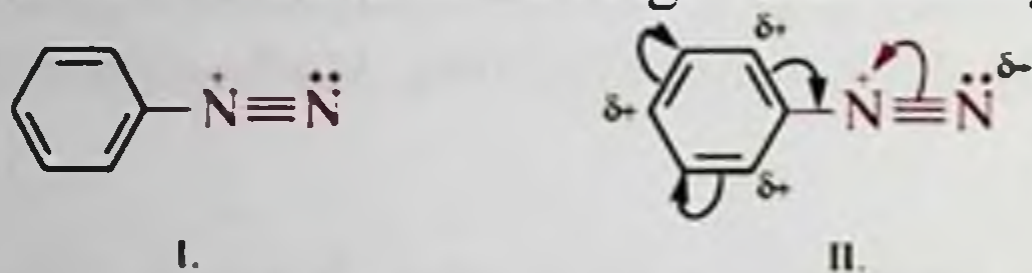
Kuchli kislotali muhitda diazobirlikmalar – diazoniyl tuzlari holida, neytral muhitda arildiazogidroksid, ishqoriy muhitda esa diazotatlar shaklida bo'ladi.



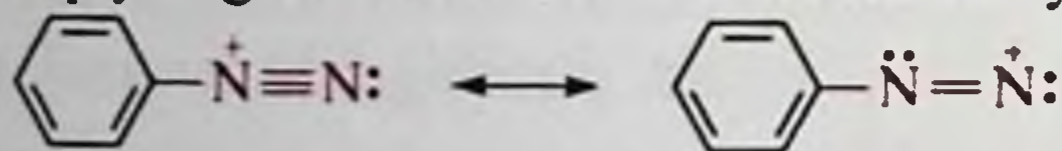
Diazoniy tuziga o'yuvchi natriyning suvli eritmasi qo'shilsa, neytral muhit hosil bo'ladi va bunda diazobirikma kovalent tuzilishga ega bo'lgan – diazogidroksidga o'tadi. Unga yana ishqor ta'sir ettirilsa, ishqoriy muhitda diazotat hosil bo'ladi. Ayniqsa, agar diazotatga kislota qo'shilsa, neytral muhitda diazogidroksid, yana kislota ta'sir ettirilsa, kuchli kislotali muhitda diazoniyl tuzlari hosil bo'ladi.



Diazoniyl tuzlari juda faol moddalar bo'lib, ular yordamida turli xil aromatik moddalarni olish mumkin. Ularning faolligi tarkibidagi diazokation $(ArN_2)^+$ borligi bilan izohlanadi. Diazokation tarkibidagi azot atomlari *sp*-gibridlanish holatida, ular orasidagi bog' uch bog' bo'lib, azot atomlari chiziqli tuzilishga ega. Diazokation molekulasidagi bitta azot atomida musbat zaryad, ikkinchisida bo'linmagan elektron juft mavjud (I). Musbat zaryad asosan azot atomlari o'rtasida va qisman benzol halqasining π -elektronlari sistemasi hisobiga delokallashgan (II).



Delokallashish natijasida har bir azot atomi qisman zaryadga ega va ularni quyidagi rezonans struktur formulalar yordamida ifodalash mumkin.



Diazoniyl tuzlari juda ko'p reaksiyalarga kirishadi. Ushbu reaksiyalarni bayon qilish uchun diazoniyl tuzlari ishtirokida boradigan reaksiyalarni shartli ravishda ikki turga ajratish mumkin:

- azot ajralishi bilan boradigan reaksiyalar,
- azot ajralmasdan boradigan reaksiyalar.

Azot ajralishi bilan boradigan reaksiyalar

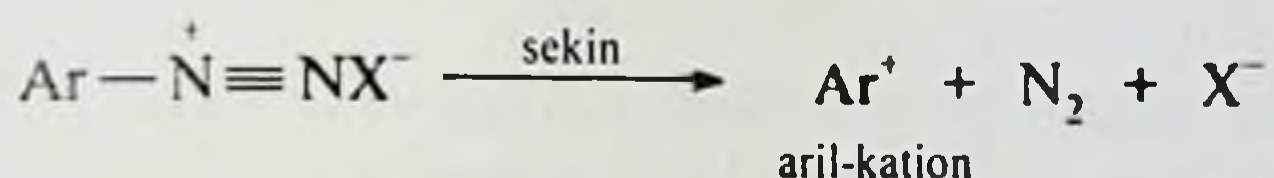
Diazoniyl tuzlarining azot ajralishi bilan boradigan reaksiyalari orqali fenollar, naftollar, aromatik galogen hosilalar, nitrobirikmalar, nitrillar, sulfoxloridlar, aromatik uglevodorodlar, oddiy efirlar, metallorganik birikmalarni olish mumkin.

Diazoniy tuzlarining azot ajralishi bilan boradigan reaksiyalarida C-N bog'i uziladi va diazoguruh boshqa atom yoki atomlar guruhiga almashinadi.

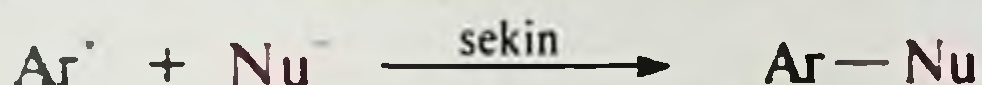
Diazoguruhning boshqa funksional guruhlarga (-ON; -OR; -H; -CN; galogen; -NO₂; -SOCl₂) almashinishidan boshqa sinf aromatik birikmalari hosil bo'ladi. Diazokationdagi C-N bog'ining uzilishi xarakteriga ko'ra, almashinish reaksiyalari ikki xil S_N1 va S_R mexanizmlar bo'yicha amalga oshadi.

Monomolekulyar nukleofil o'rin olish reaksiyalari (S_N1). Diazoniy tuzlari ishtirokida boradigan monomolekulyar nukleofil o'rin olish reaksiyalari ikki bosqichda amalga oshadi.

Reaksiyaning birinchi bosqichida diazokationdagi C-N bog'i geterolitik uziladi, beqaror aril kation hosil bo'ladi, azot molekulasini ajralib chiqadi.

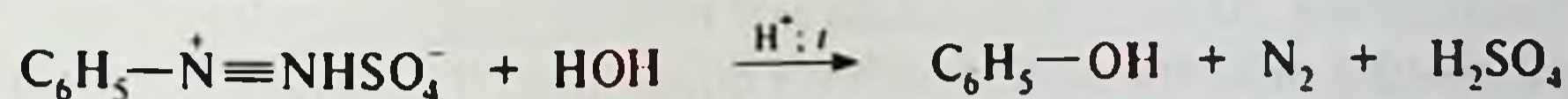


Ikkinchi bosqichda aril kation nukleofil bilan ta'sirlashib, almashinish reaksiyasi mahsulotini hosil qiladi.



S_N1 mexanizmi bo'yicha boradigan reaksiyalar erituvchilar ishtirokida, qizdirish bilan olib boriladi.

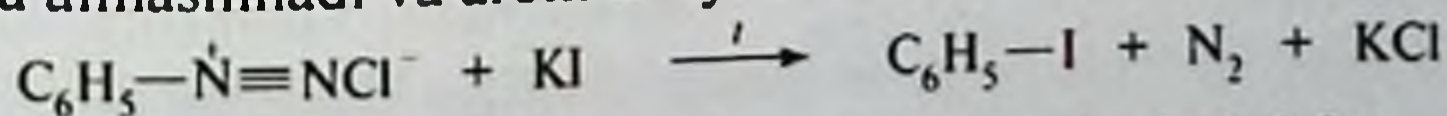
Diazoguruhni gidroksiguruhga almashtirish. Diazoniy tuzlari suvli eritmasi kislotali muhitda qizdirilsa, azot molekulasini ajralib chiqib fenollar hosil bo'ladi.



Diazoniy tuzlaridan fenol olishda, ko'pincha gidrosulfat tuzlaridan foydalaniladi.

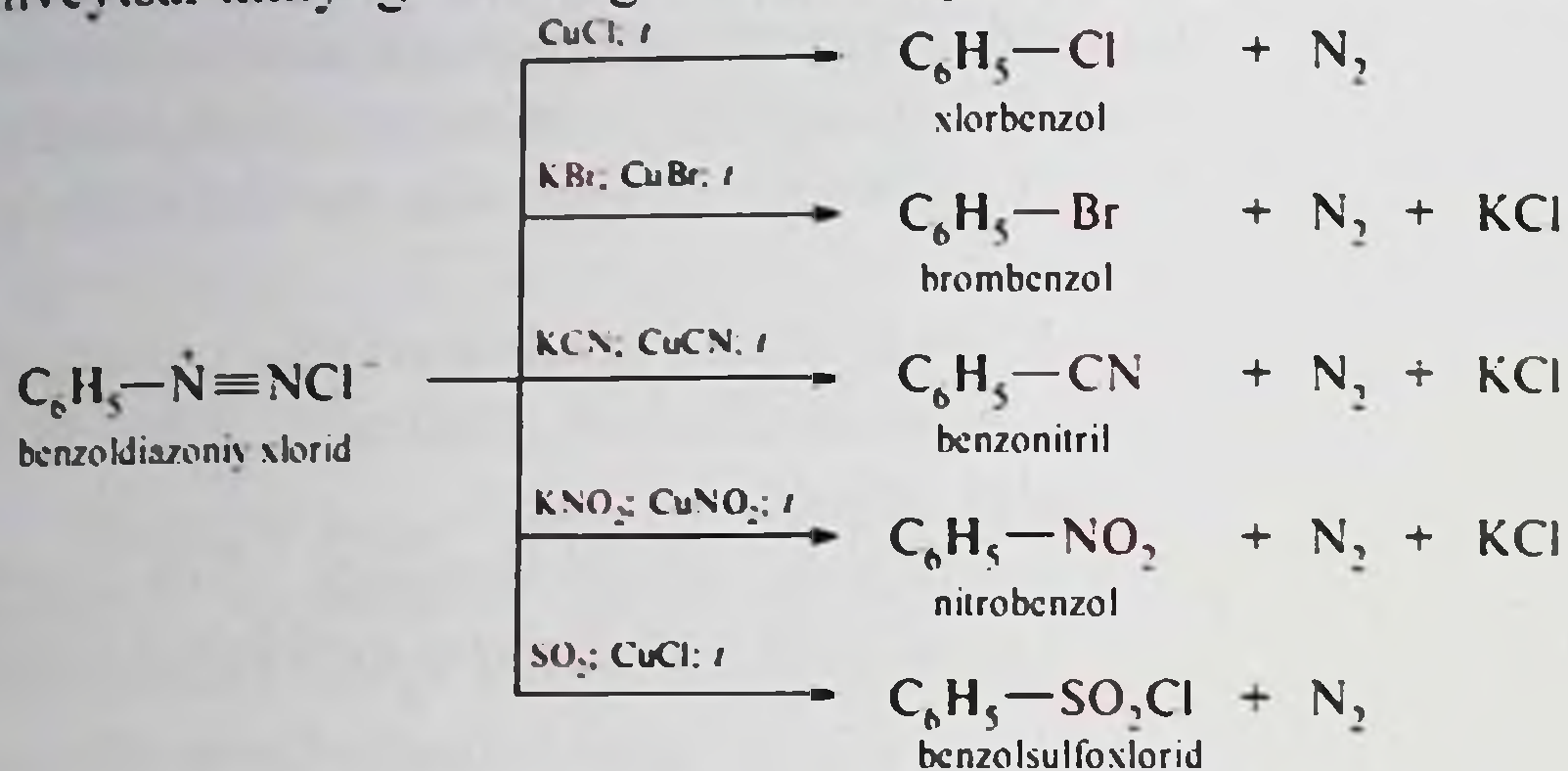
Reaksiya uchun olingan diazoni tuzi va hosil bo'lgan fenol o'rtasida azobirikish reaksiyasi amalga oshmasligi uchun reaksiya aralashmaga doimiy ravishda sulfat kislotasi quyib turiladi.

Diazoguruhni yod atomiga almashtirish. Diazoniy tuzi eritmasi kaliy yodid yoki natriy yodid eritmalarini bilan qizdirilganda diazoguruh yod atomiga almashinadi va aromatik yod hosilalar olinadi.



Radikal o'rin olish (S_R) mexanizmi bo'yicha boradigan reaksiyalar. Bir valentli mis tuzlarining katalitik ta'sirida diazoguruhni

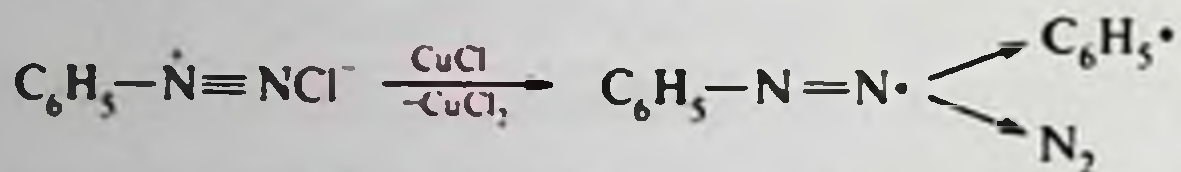
xlor, brom, nitroguruh, sianoguruh, xlorosulfon $-\text{SO}_2\text{Cl}$ va boshqa guruhlariga almashtirish mumkin. Bu reaksiyalar 1884-yilda diazoniyl tuzlaridan bir valentli mis tuzlari ishtirokida xlor va brom arenlar olgan shveytsar kimyogari Traugota Zandmeyer reaksiyalari deb yuritiladi.



Ushbu keltirilgan reaksiyalar bir valentli mis tuzlari va kukun holdagi misning katalitik ta'sirida radikal o'rin olish mexanizmi (S_R) bo'yicha boradi. Bunda bir valentli mis elektronodonor sifatida ishtirok etadi.

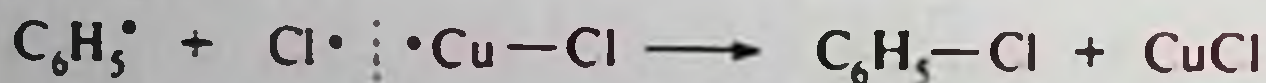
Reaksiya ikki bosqichda borib, birinchi bosqichda bir valentli mis ioni diazokationga bitta elektron berib, mis (II) ioniga aylanadi. Diazokationdagi C-N bog'i gomolitik uziladi. Natijada aril radikali va azot molekulasini hosil bo'ladi.

I bosqich

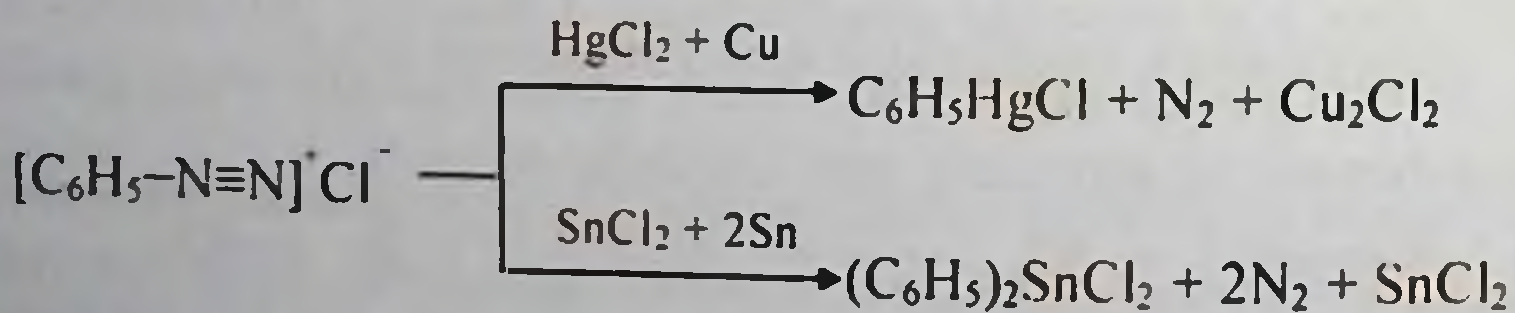


Reaksiyaning ikkinchi bosqichida aril radikali mis (II) galogeniddan galogen atomini olib, aril galogenid hosil qiladi, mis (II) galogenid mis (I) galogenidga o'tadi.

II bosqich



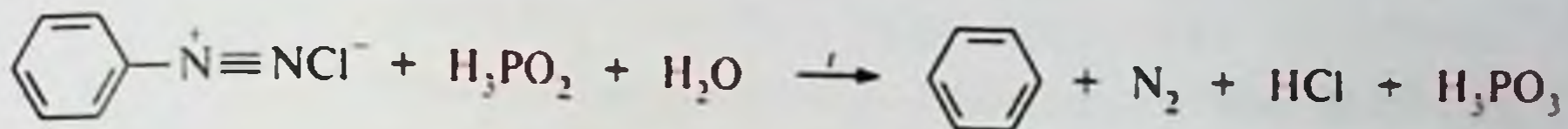
Diazoniyl tuzlari simob, qalay xloridlar bilan reaksiyaga kirishib, metallorganik birikmalarni hosil qiladi.



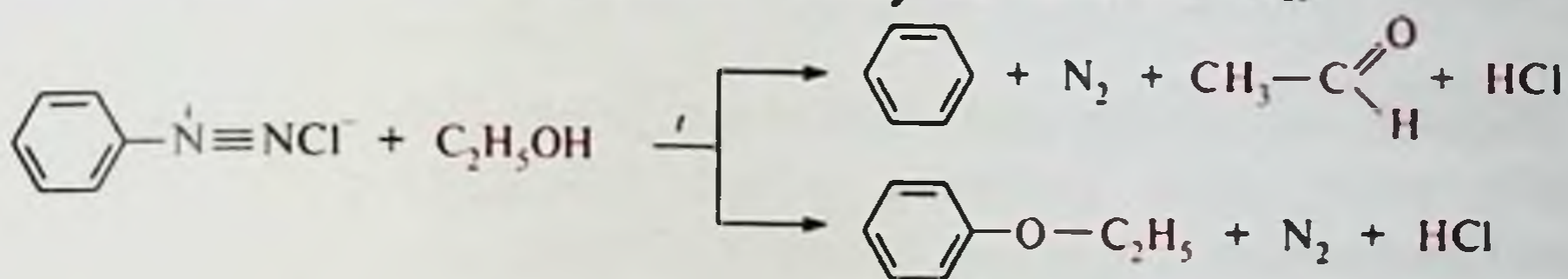
Diazoniyl tuzlari orqali bir va ikki asosli aromatik kislotalarni bilvosita olish mumkin. Buning uchun diazoniyl tuzlaridan avval nitrillar olinadi,

olingan nitrillarning kislotali gidrolizlanishidan aromatik kislotalar hosil bo'ladi.

Diazoniy tuzlaridan aromatik uglevodorodlarni ham olish mumkin. Diazoniy tuzlarini qaytaruvchi agentlar (H_3PO_2 , formaldegid, spirt va boshqalar) bilan qizdirilganda diazoguruh vodorod atomiga almashadi va aromatik uglevodorodlar hosil bo'ladi.



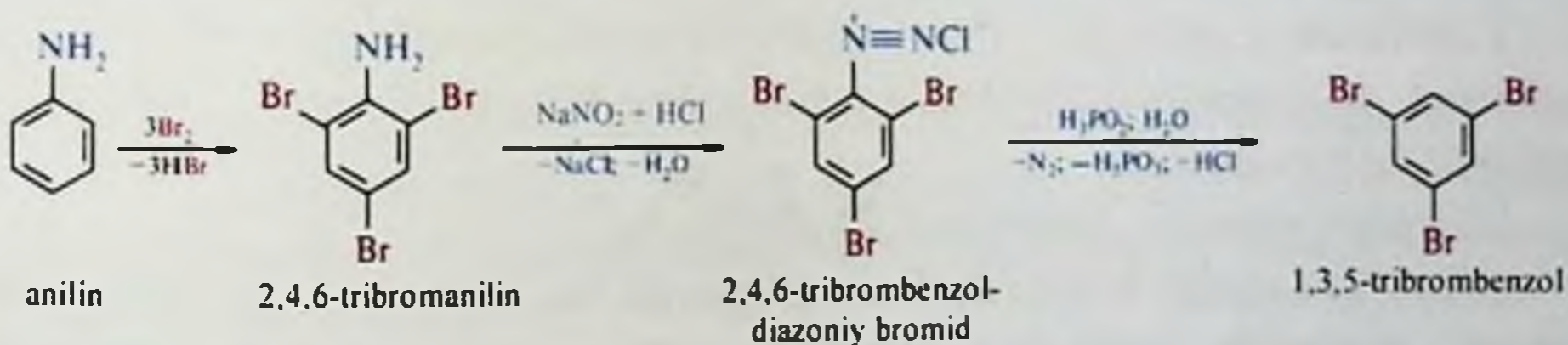
Agar qaytaruvchi sifatida spirt olinsa, bunda aromatik uglevodorodlar bilan birga qo'shimcha mahsulot – oddiy efir hosil bo'ladi.



feniletil efiri

Diazoniy tuzlarining qaytarilish reaksiyasidan aromatik yadrodag aminoguruhni yo'qotish va qiyin bo'lgan ayrim organik birikmalarni sintezlash uchun foydalaniladi.

Masalan, 1,3,5-tribrombenzolni anilindan diazoniy tuzlari orqali quyidagicha olinadi:

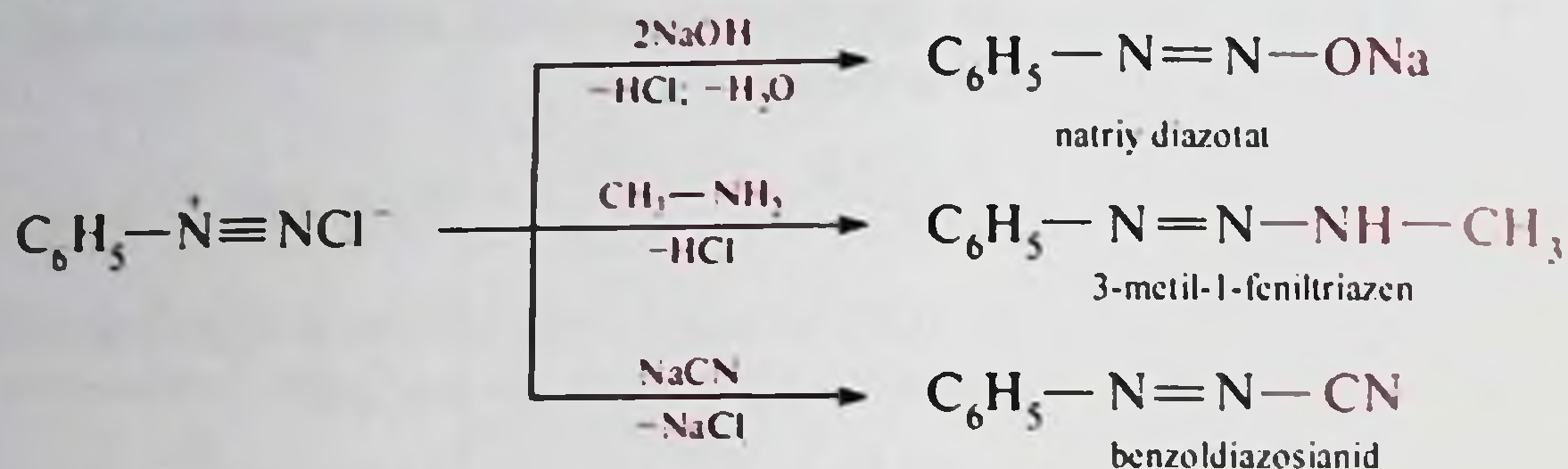


Diazoniy tuzlarining azot ajralmasdan boradigan reaksiyalari

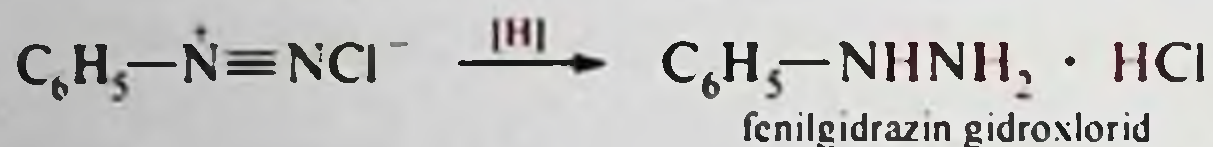
Diazoniy tuzlarining ba'zi reagentlar bilan o'zaro ta'sirlashuv reaksiyalari azot ajralmasdan boradi. Bunday reaksiyalarga: a) diazohosilalarning hosil bo'lishi, b) diazoniy tuzlarining qaytarilishi, d) azobirikish reaksiyalari kiradi.

Diazohosilalarni olish. Diazoniy tuzlari elektrofil reagent bo'lib, ular ko'pincha nukleofil reagentlar (fenollar, aminlar, ishqorlar, ishqoriy metallarning sianidlari) bilan reaksiyaga kirishadi.

Diazoniy tuzlari ishqorlar bilan diazotatlar, birlamchi, ikkilamchi alifatik aminlar bilan ishqoriy muhitda – triazinlar, ishqoriy metallarning sianidlari bilan diazosianidlar hosil qiladi. Bu birikmalar *diazohosilalar* deb yuritiladi.



Diazoniy tuzlarining qaytarilish reaksiyalari. Diazoniy tuzlari asta-sekinlik bilan qalay xloridning xlorid kislotadagi eritmasi bilan qaytarilganda arilgidrazinlarning tuzlari hosil bo'ladi.



Aril gidrazinlar bo'yoqlar hamda dori-darmonlar olishda ishlatiladi.

Azobirikish reaksiyalari. Diazoniy tuzlari fenollar, naftollar va uchlamchi aromatik aminlar bilan o'zaro reaksiyaga kirishib *azobirikmalar* deb ataladigan organik birikmalarni hosil qiladi.

Tarkibida azoguruh –N=N– saqlagan va bu guruhdagi azot atomlari aromatik uglevodorod radikallari bilan bog'langan organik birikmalar azobirikmalar deyiladi.

Ularning umumiy formulasi $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}'$.

Diazobirikmalar tarkibida ham azoguruh bo'lib, ushbu guruhning bir tomoni aromatik radikalga ikkinchi tomoni esa biror-bir guruhga bog'lanadi.

$\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{X}$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$ fenildiazogidroksid (diazobirikma)

Azobirikmalarda azoguruhning har ikki tomonida aromatik radikal bo'ladi.

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ azobenzol (azobirikma)

Azobirikmalar asosan *azobirikish reaksiyasi* orqali olinadi.

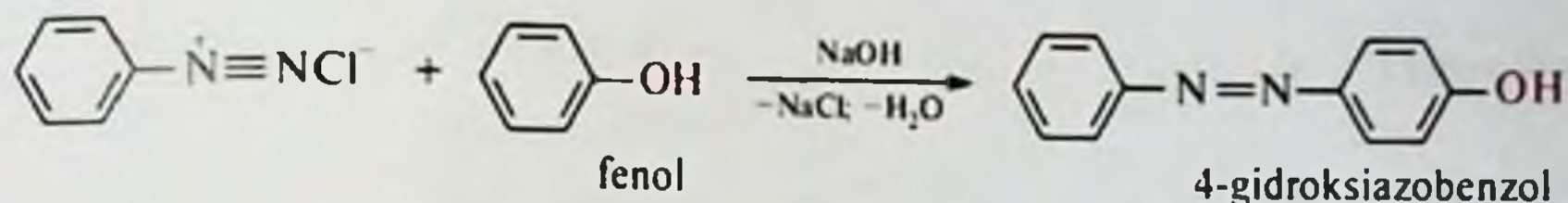
Diazoniy tuzlarinig elektronodonor guruh tutgan benzol hosilulari bilan o'zaro ta'sirlashuvidan azobirikmalar hosil bo'ladigan reaksiya azobirikish reaksiyasi deb ataladi.

Azobirikish reaksiyasini olib borish uchun avval reaksiya uchun birlamchi aromatik amin olinadi. Olingan amin bilan diazotirlash reaksiyasi o'tkazilib, diazoni tuzi hosil qilinadi. Bunda reaksiya uchun

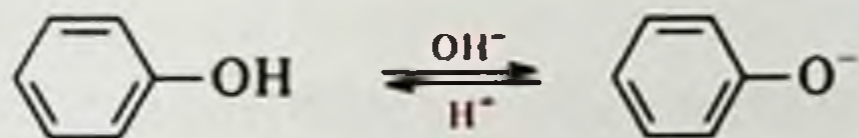
olingan birlamchi aromatik amin – *diazokomponent* deyiladi. Diazoniy tuziga fenol yoki aromatik amin ta'sir ettirilsa, azobirikma hosil bo'ladi. Fenol yoki amin – *azokomponent* deb yuritiladi.

Azobirikish reaksiyasi uchun olingan birlamchi aromatik amin – diazotuzuvchi (*diazokomponent*), fenol yoki aromatik amin azobirikish reaksiyasining azotuzuvchisi (*azokomponent*) deyiladi.

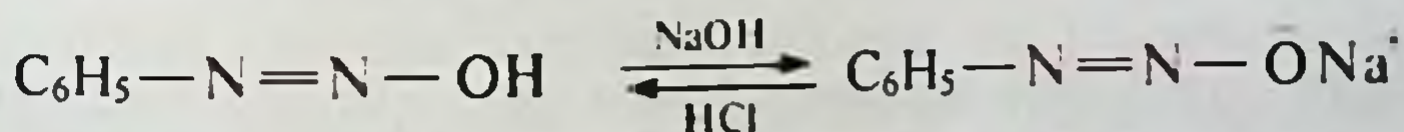
Diazoniy tuzlarining fenollar bilan azobirikish reaksiyasi. Agar diazoniy tuzlariga kuchsiz ishqoriy muhitda fenol ta'sir ettirilsa, azobirikma hosil bo'ladi.



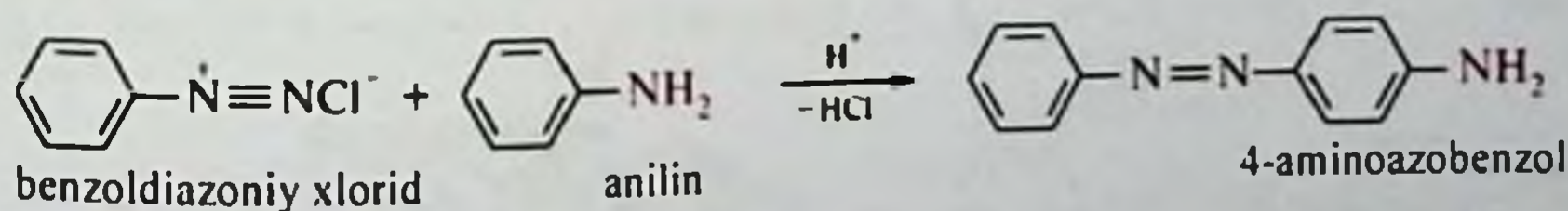
Azobirikish reaksiyasi elektrofil o'rin olish reaksiyasi bo'lib, bunda diazoniy kationi elektrofil reagent rolini o'ynaydi. Diazokation – kuchsiz elektrofil reagent, reaksiya qobiliyati kuchli aromatik birikmalar bilan reaksiyaga kirishadi. Fenollar bilan azobirikish reaksiyasi kuchsiz ishqoriy muhitda olib boriladi, chunki fenol bunda fenolyat ion holida bo'ladi. Fenolyat ion fenolga nisbatan kuchli elektrodonorli xossasini namoyon qiladi.



Diazoniy tuzlarining fenollar bilan azobirikish reaksiyalarini kuchli ishqoriy muhitda amalga oshirib bo'lmaydi, chunki kuchli ishqoriy muhitda diazoniy tuzi diazobirikmalarga aylanib qoladi va ular azobirikish reaksiyasiga kirishmaydi.

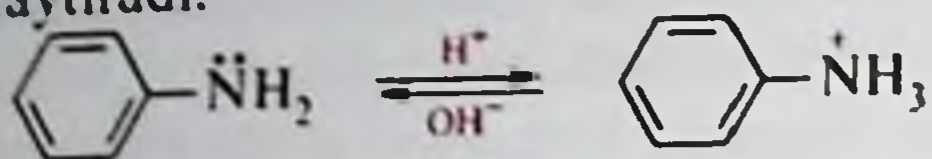


Diazoniy tuzlarining aromatik aminlar bilan azobirikish reaksiyalari. Diazoniy tuzlariga uchlamchi aromatik aminlar ta'sir ettirilsa, azobirikma hosil bo'ladi.

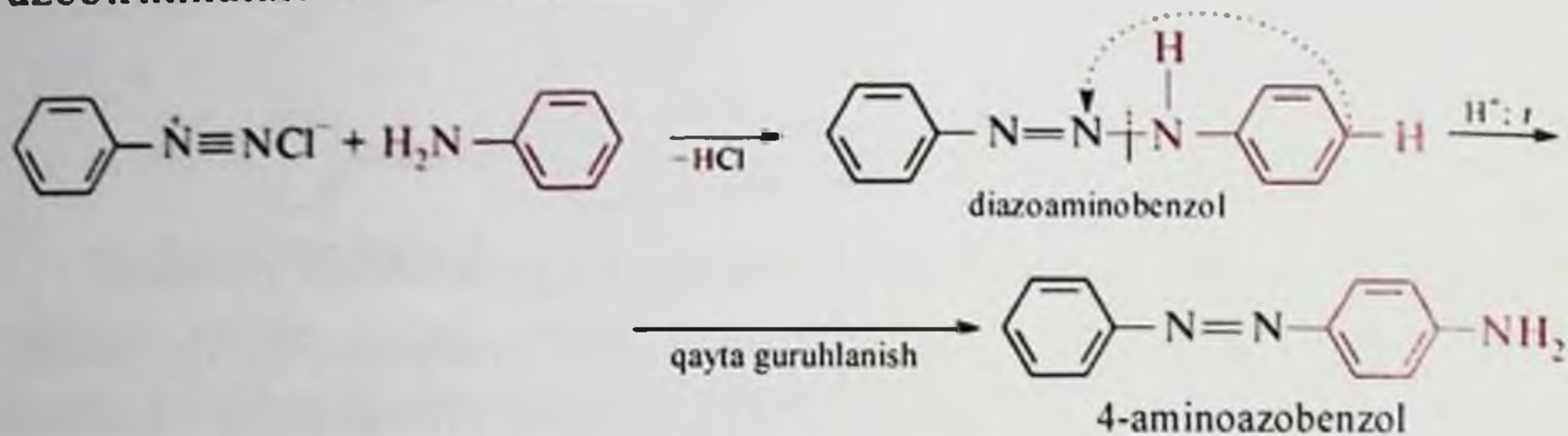


Aromatik aminlar bilan olib boriladigan azobirikish reaksiyalari kuchsiz kislotali muhitda olib boriladi, chunki kislotali muhitda olingan amin kislota bilan ta'sirlashib, ammoniyli tuz hozil qiladi va tuz benzol

halqasining elektrofil o'rin olish (S_E) reaksiyalaridagi faolligini kamaytiradi.



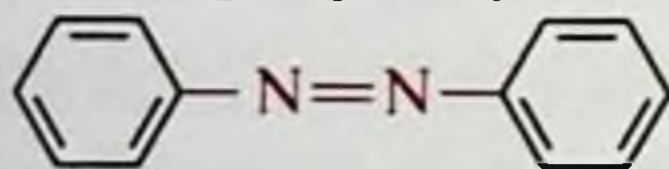
Agar azobirikish reaksiyasi uchun birlamchi yoki ikkilamchi aromatik aminlar olingan bo'lsa, bunda avval diazoaminobirikmalar (triazenlar) hosil bo'ladi. Diazoaminobirikmalar kislotali muhitda qizdirilsa, azobirikmalarni olish mumkin.



10.3. Azobirikmalar

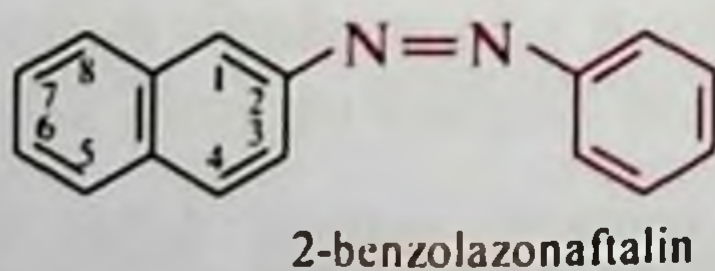
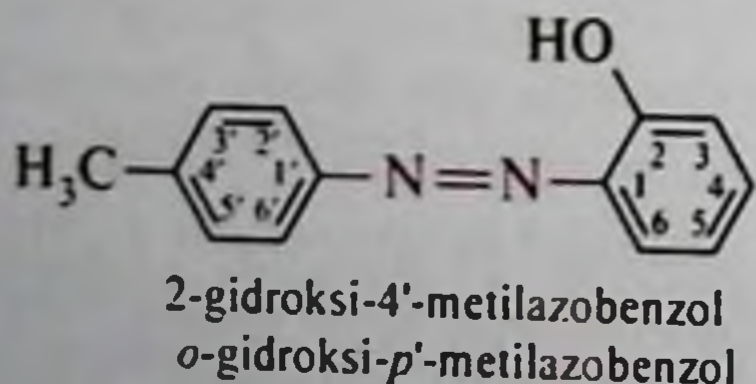
Azobirikmalar tarkibidagi uglevodorod radikalining tabiatiga ko'ra *alifatik* va *aromatik azobirikmalarga* bo'linadi. Ulardan aromatik azobirikmalar katta ahamiyatga ega.

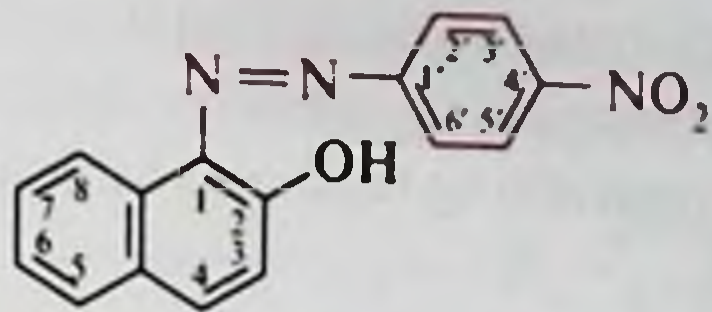
Aromatik azobirikmalarning eng oddiy vakili bu azobenzol.



10.3.1. Nomenklatura, izomeriyasi

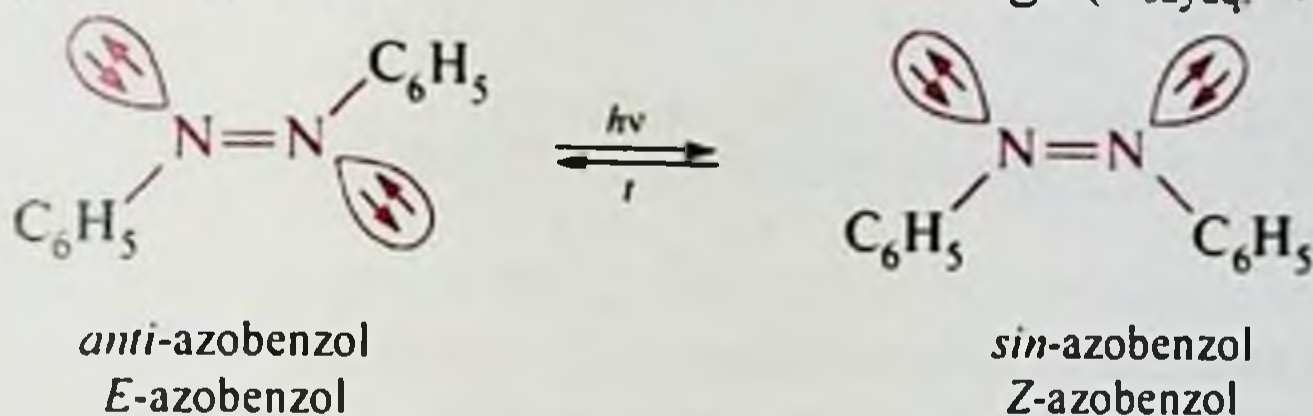
Azobirikmalarni nomlashda azobenzol asos qilib olinadi. Simmetrik tuzilishga ega bo'lgan azobirikmalar azobenzol hosilalari deb qaraladi. Nosimmetrik tuzilishga ega bo'lgan azobirikmalar boshlang'ich uglevodorod nomini oldiga *arilazo-* ($R-\text{N}=\text{N}-$) qo'shimchasi qo'shib nomlanadi.





1-(4'-nitrobenzylazo)-2-naftol

Azobirikmalar kovalent tuzilishga ega bo'lib, ikkita geometrik izomer ko'rinishida *sin-* (*sis-*) va *anti-* (*trans-*) bo'ladi. Azobenzol – *anti-* izomer ($T_{\text{suyuq.}}=68^{\circ}\text{C}$), UB-nur ta'sirida u *sin-* izomerga ($T_{\text{suyuq.}}=71^{\circ}\text{C}$) o'tadi.



anti-azobenzol
E-azobenzol

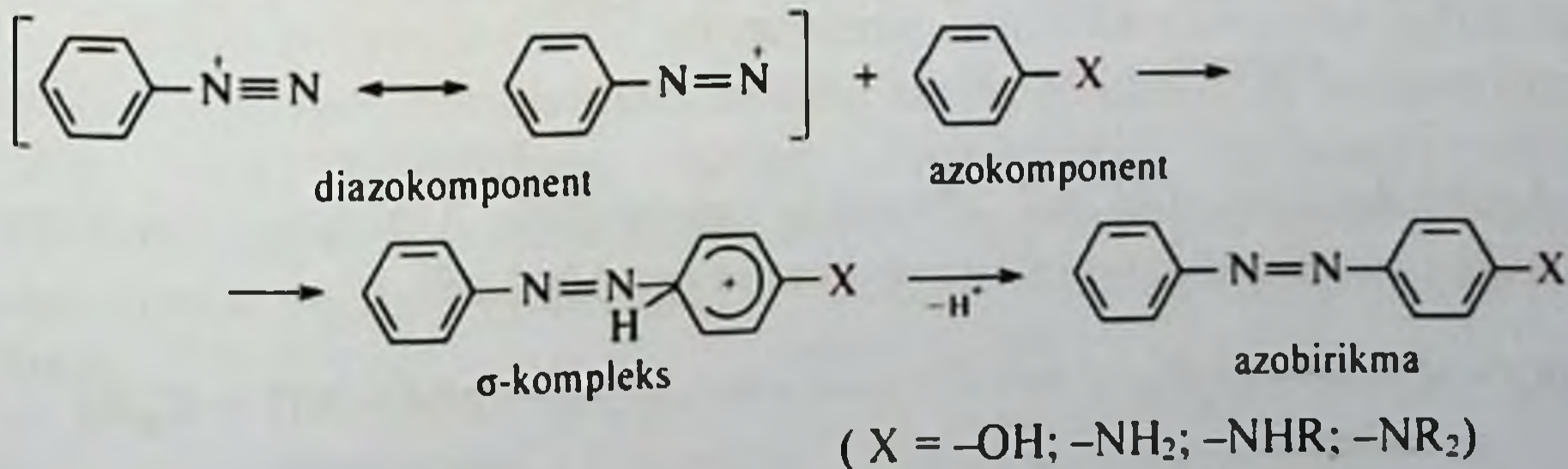
sin-azobenzol
Z-azobenzol

10.3.2. Olinish usullari

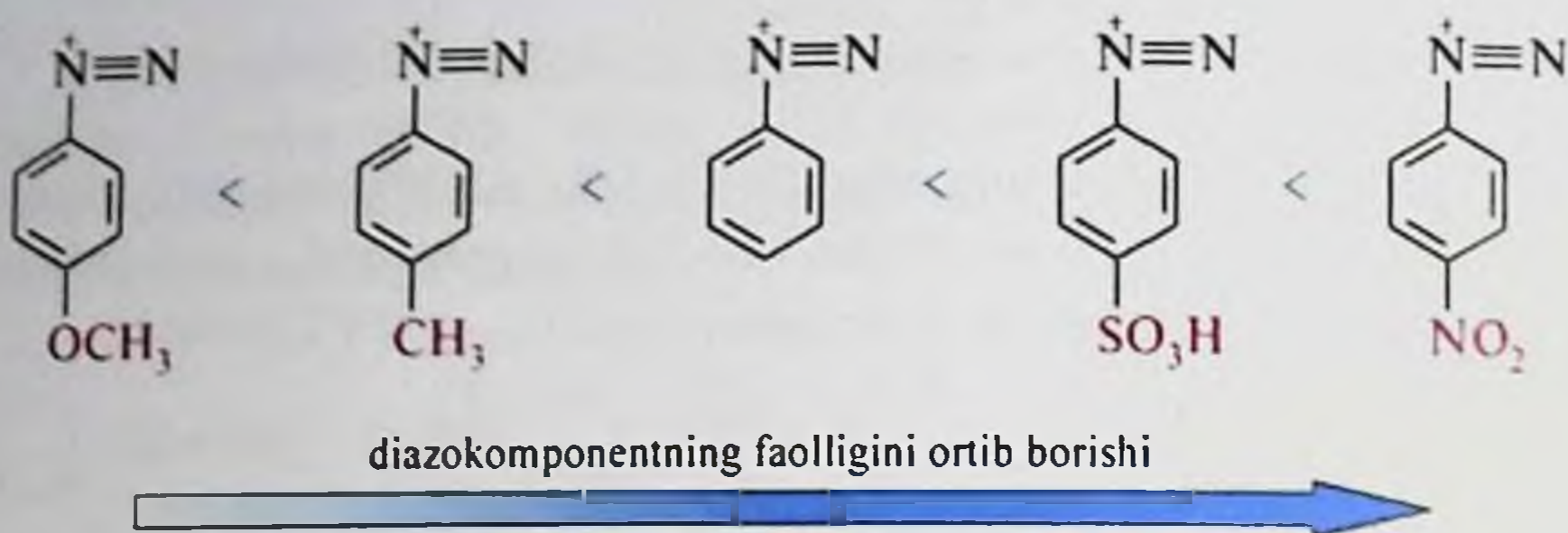
Azobirikmalar asosan yuqorida keltirilgan azobirikish reaksiyasi orqali olinadi (diazoniy tuzlarini fenollar, aminlar bilan o'zaro ta'sirlashuvidan azobirikmalar hosil bo'ladi).

Azobirikish reaksiyasi mexanizmi. Azobirikish reaksiyasi elektrofil o'rin olish reaksiyasi bo'lib, bunda diazokation elektrofil reagent vazifasini bajaradi. Lekin diazokation kuchsiz elektrofil bo'lgani uchun u tarkibida kuchli elektronodonor guruhlar ($-\text{ON}$; $-\text{NH}_2$; $-\text{NHR}$; $-\text{NR}_3$) tutgan benzol hosilalari bilan reaksiyaga kirishadi.

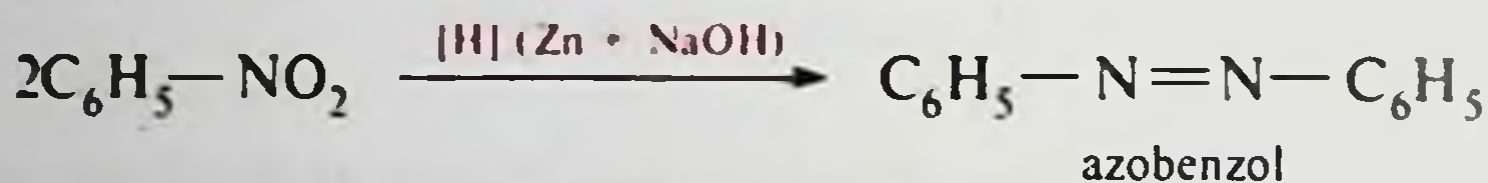
Elektronodonor guruhlar o'zining ($+M$) effekti bilan benzol halqasidagi elektron zichlikni oshiradi va halqaning S_E reaksiyalardagi faolligini kuchaytiradi. Azobirikish reaksiyasi azokomponentning (uchlamchi aromatik amin, fenol) *para*-holatida sodir bo'ladi. Agar *para*-holat band bo'lsa, *orto*-holatda amalga oshadi.



Elektrofil o'rin olish reaksiyalarida (S_E) diazokomponentning faolligi benzol halqasidagi o'rinbosarning tabiatiga bog'liq. Elektronoakseptor o'rinbosarlar diazokomponentning faolligini oshiradi.



Ishqoriy sharoitda nitroarenlarning qaytarish reaksiyasi. Nitroarenlar ishqoriy sharoitda qaytarilganda oraliq mahsulot azobirikmadir.

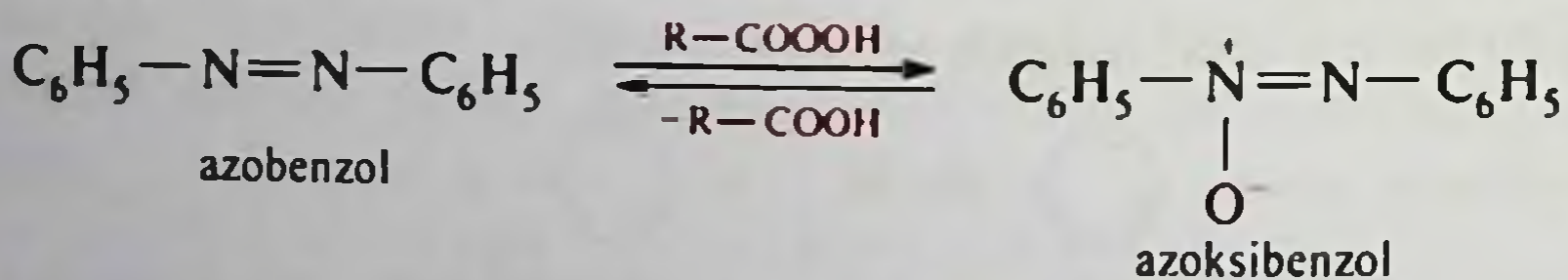


10.3.3. Kimyoviy xossalari

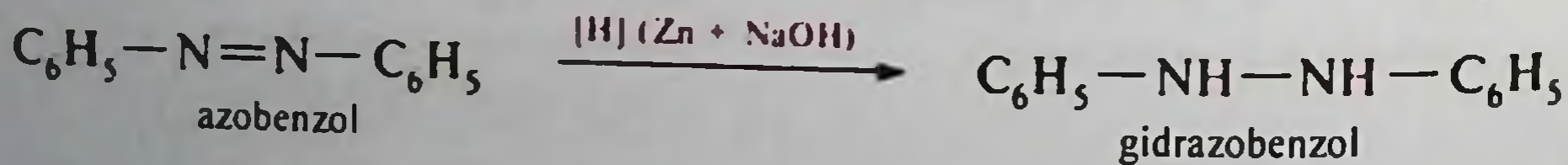
Azobirikmalarning reaksiya qobiliyati tarkibidagi azoguruh ($-\text{N}=\text{N}-$) borligi bilan belgilanadi. Azobirikmalar azoguruhning azot atomlaridagi erkin elektron juftlari hisobiga kuchsiz asos xossasini namoyon qiladi.



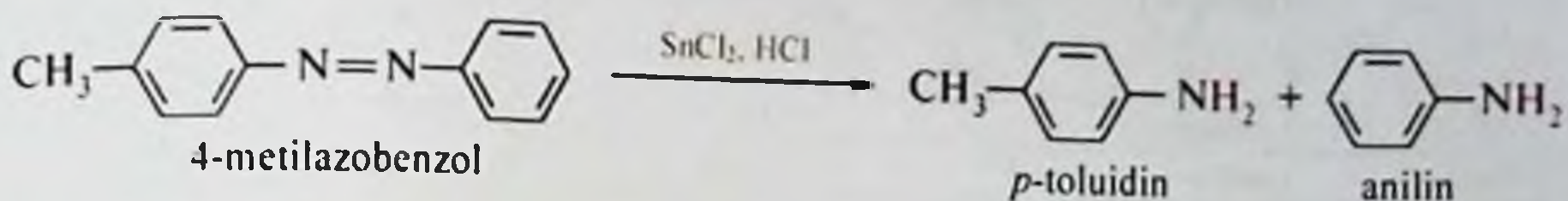
Azobirikmalar peroksikislotalar ta'sirida oksidlanib, azoksibirikmalarni hosil qiladi.



Azobirikmalar ikki xil sharoitda qaytariladi. Ularning yumshoq sharoitda qaytarilishidan gidrazobirikmalar hosil bo'ladi.



Azobirikmalar xlorid kislota muhitida qalay (II) xlorid bilan qaytarilishidan aril aminlarni olish mumkin (qattiq sharoit).



Azobirikmalar rangli moddalar bo'lib, ular tabiiy va sun'iy tolalarni bo'yash xususiyatiga ega. Shuning uchun ularni azobo'yoqlar ham deb yuritiladi. Ko'pchilik azobo'yoqlar molekulasining asosida azobenzol halqasi yotadi.

Azobenzol molekulasidagi o'rinbosarlarga ko'ra azobirikmalarning rangi ham turlicha bo'ladi. Hozirgi vaqtda turli xil rangli yuzlab azobo'yoqlar mavjud. Ular orasida eng ko'p tarqalgani sariq, zarg'aldoq va qizil rangli bo'yoqlardir. Bo'yoqlarning rangli bo'lishiga sabab, ular tarkibida – *xromofor* (rang beruvchi) va *auksoxrom* (rangni kuchaytiruvchi) guruhlar mavjudligidadir.


Ranglar nazariyasiga ko'ra, organik moddaning rangi uning molekulasining tuzilishi bilan bog'liq.

Organik modda elektromagnit nurlanishining ko'z bilan ko'rish mumkin bo'lgan spektrining (400-760 nm) sohasidagi nurni yutsagina, u rangli bo'ladi.

Moddaning rangli bo'lishiga sabab, u elektromagnit nurlar spektrining ma'lum to'lqin uzunligi sohasidagi nurni yutishidir. Agar modda tor diapazondagi to'lqin uzunlikdagi nurni yutsa yorqin (qizil, ko'k, yashil) ranglar paydo bo'ladi, agar modda nurni yutmasa u rangsiz bo'ladi.

Nemis kimyogari *Otto Vitta nazariyasiga* ko'ra, rangli moddalarning tarkibida nurni yutadigan xromofor guruhlar mavjud bo'ladi. Moddaga rang beruvchi guruhlariga *xromofor* (grekcha *chroma* – rang, *phoros* – tashuvchi) guruhlar deyiladi.

Modda bo'yoq bo'lishi uchun uning tarkibida xromofor guruh bilan birga *auksoxrom* guruhlar ham bo'lishi kerak. Moddalarga xromoforlarsiz rang bera olmaydigan, ammo xromoforlar bo'lganda rangni kuchaytiradigan va moddalarning tusini o'zgartiradigan atomlar guruhini *auksoxrom* deyiladi (grekchadan – *aukseo* – kuchaytiruvchi, *xromos* – rang).

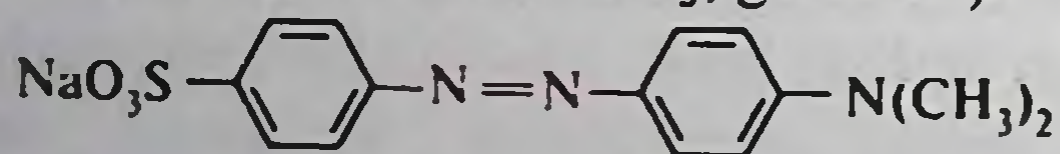
Xromofor guruhlar		Auksoxrom guruhlar	
-N=N-	azo-	-NH ₂	amino-
	xinoid-	-N(CH ₃) ₂	dimetilamino-
-N=O	nitrozo-	-OH	gidroksil-
-NO ₂	nitro-	-SO ₃ H	sulfo-
>C=O	karbonil	-COOH	karboksil-
>C=C<	etenil	-SH	tionil-

Xromofor guruhlar ichida azo-, xinoid-, nitrozo-guruhlar eng kuchli hisoblanadi. Modda tarkibida shu guruhlardan bittasi bo'lsa ham modda rangli bo'ladi. Qolgan guruhlar – karbonil, etenil guruhlar ancha kuchsiz xromoforlardir. Modda tarkibida kuchsiz xromoforlardan bir nechtasi bo'lgandagina modda rangdor bo'ladi.

Azobo'yoqlar molekulasidagi o'rinbosarlarning tabiatiga ko'ra *asosli* va *kislotali* azobo'yoqlarga bo'linadi. Azobo'yoq tarkibida asos xossasini namoyon qiladigan auksoxrom (amino-, uchlamchi amino-) guruhlar bo'lsa, azobo'yoq *asosli azobo'yoq* deyiladi. Molekulasida kislota xossasini namoyon qiladigan auksoxrom guruhlar (-SO₃H, -COOH, -OH) bo'lgan bo'yoq *kislotali azobo'yoq* deb ataladi.

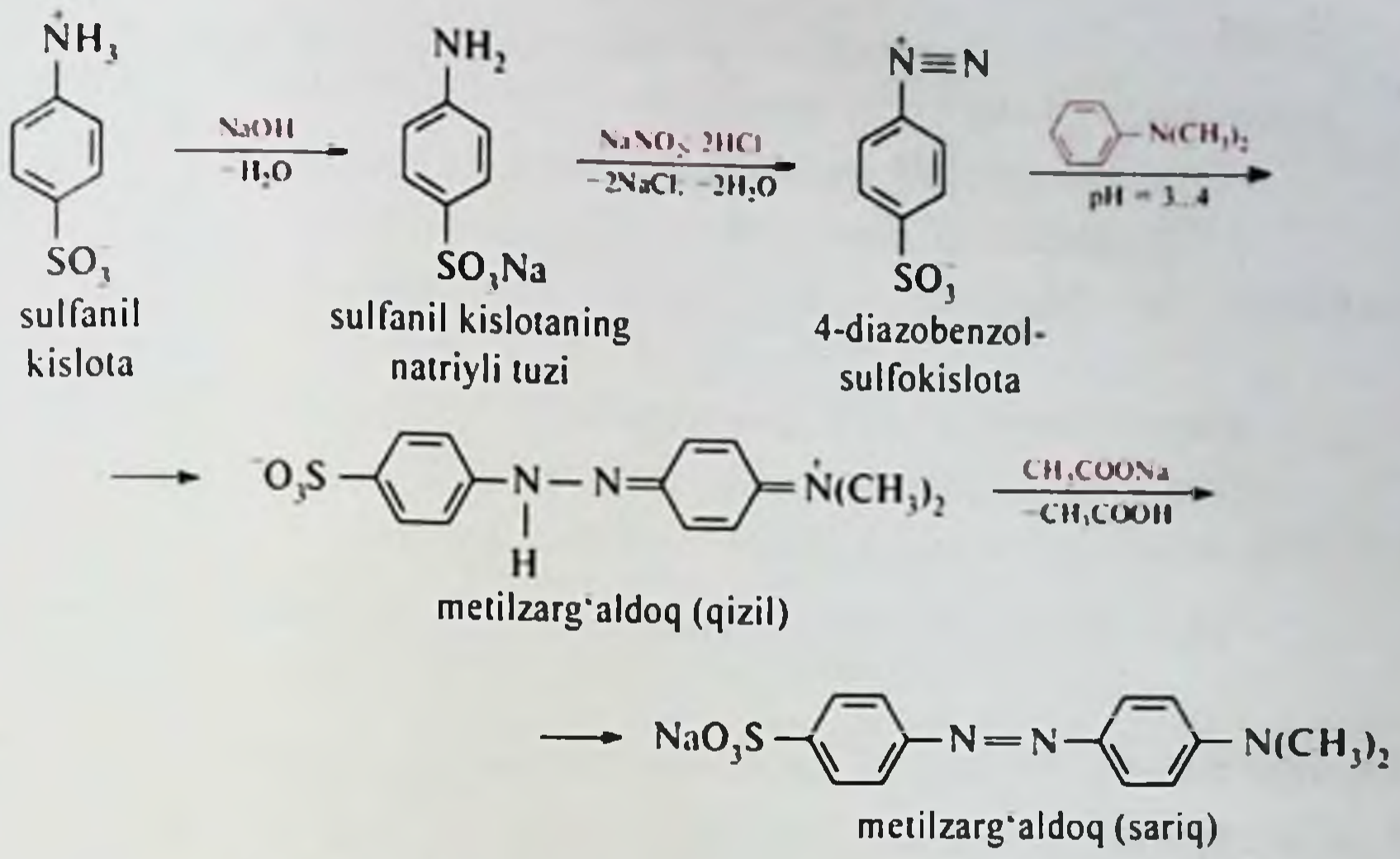
Auksoxrom guruhlar bo'yoq va bo'yaladigan moddalarning tuzsimon birikmalar hosil qilishiga sabab bo'ladi hamda bo'yoq moddalarning to'qimalarga birikib, bo'yalish xususiyatini oshiradi. Rangli moddalar o'z tarkibida xromofor, auksoxrom guruhlarga ega bo'lgandagina bo'yoq bo'ladi. Kimyoviy tuzilishiga ko'ra bo'yoqlar: *nitro-*, *nitrozo-*, *azo-*, *trifenilmetan*, *antraxinon*, *indigo* bo'yoqlariga bo'linadi. Bulardan eng ko'p tarqalgani azobo'yoqlardir. Azobo'yoqlar jun va sun'iy matolarni, qog'ozlarni, terilarni bo'yashda ishlatiladi. Ko'pgina azobo'yoqlar muhitning pH qiymatiga ko'ra o'z rangini o'zgartiradi. Ularning ana shu xossasidan muhitning pHni aniqlashda indikator sifatida keng foydalaniladi.

Shunday indikator sifatida ishlatiladigan azobo'yoq – bu metilzarg'aldoq'idir (metiloranj, geliantin).



metilzarg'aldoq,
geliantin

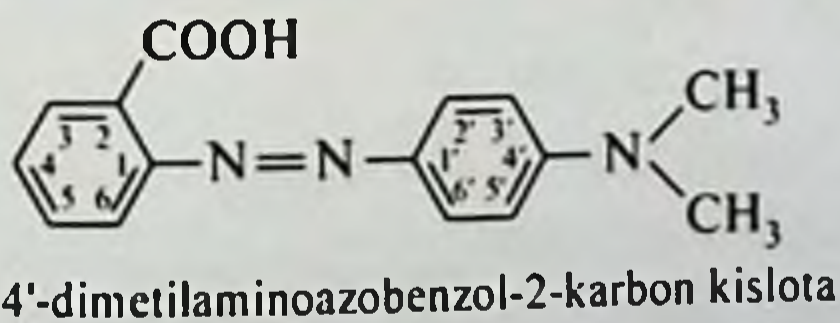
Metilzarg'aldoq sulfanil kislotani diazotirlab, olingan diazoniyl tuziga N,N-dimetilanilin ta'sir ettirib (azobirikish reaksiyasi) olinadi.



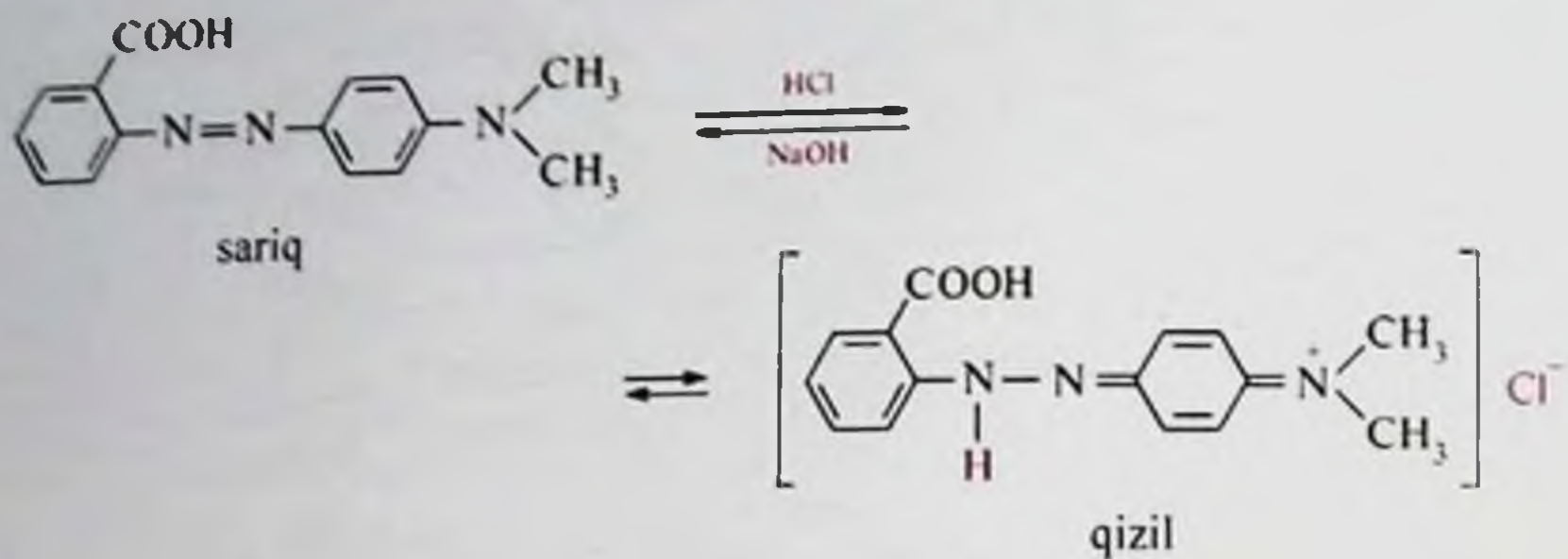
Metilzarg'aldoq ishqoriy va neytral muhitda sariq rangda, kislotali muhitda esa pushti qizil rangga kiradi. Uning kislotali muhitda rangi o'zgarishiga sabab shu-ki, kislotali muhitda kislota protoni azot atomlaridan biriga birikadi, azoguruh yo'qolib, yangi kuchli xromofor guruh – xinoid guruh paydo bo'ladi. Bu qaytar reaksiya bo'lib, qizil metilzarg'aldoqqa, ishqor qo'shilsa yana sariq metilzarg'aldoq hosil bo'ladi.



Yana indikator sifatida metil qizil ishlatiladi.



Ishqoriy muhitda sariq rangda, kislotali muhitda (pH=4.2–6.2) qizil rangda bo'ladi.

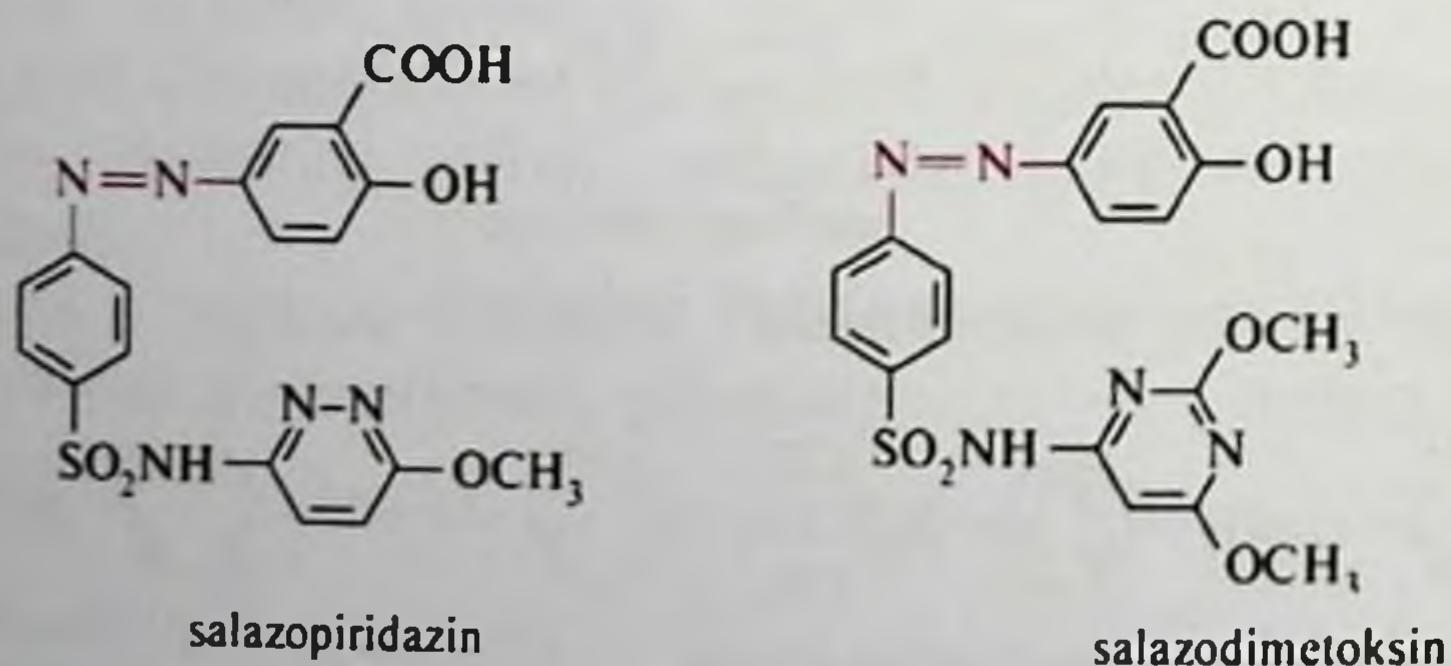


10.3. Diazo- va azobirikmalarning ishlatilishi

Diazobirikmalar birlamchi aromatik aminlarning nitrit kislota bilan o'zaro ta'sir mahsuloti bo'lib, ular sintetik dori vositalarini olishda yarim mahsulot hisoblanadi. Diazobirikmalar farmatsevtik analizda fenol, aromatik aminlarni identifikatsiyalashda keng ishlatiladi.

Azobirikish reaksiyasidan esa farmatsevtik analizda sulfanilamid preparatlarini *p*-aminobenzoy kislota (anestezin, novokain), nitrobenzol (xloramfenikol, levomisetin), tetratsiklin hosilalarining chinligini asoslash uchun keng foydalaniladi.

Salisil kislota va diazotirlangan sulfanilamid preparatlari asosida olingan azobirikmalar kimyoviy terapevtik vosita sifatida tibbiyot amaliyotida qo'llaniladi. Masalan, salazopiridazin, salazodimetoksin yo'g'on ichak kasalliklarini davolashda ishlatiladi.





1. Qaysi organik birikmalarga aminlar aytiladi?
2. Aminlarning turkumkanishini tushuntiring.
3. Alifatik va aromatik aminlarning tuzilishi va nomlanishini tushuntiring.
4. Alifatik va aromatik aminlarning olinish usullarni ayting.
5. Aminlarning ammiakka o'hashligi va farqini ko'rsating.
6. Aminlarning suvdagi eritmasi qanday xossa namoyon qiladi? Buni yana nimalarda ko'rish mumkin?
7. Aminlarning asosli xossalarni tushuntiring.
8. Birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi alifatik va aromatik aminlarning asos xossalarni taqqoslang.
9. Qaysi reaksiya yordamida birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi alifatik va aromatik aminlarni bir-biridan farq qilish mumkin? Javobingizni reaksiya tenglamalari bilan izohlang.
10. Alkil va arilaminlarga nitrit kislotasi qanday farq bilan ta'sir qiladi?
11. Diaminlarning ahamiyati nimada? Poliamidlar nima?
12. Qaysi reaksiyalar yordamida anilindan *p*-bromanilinni olish mumkin? Reaksiya tenglamalarini keltiring.
13. Diazobirikmalar nima?
14. Azobirikmalar nima?
15. Azo- va diazobirikmalarnin farqi nimada?
16. Diazobirikmalarning olinish usullarini keltiring.
17. Azobirikmalarning olinish usullarini keltiring.
18. Azot ajraluvchi reaksiyalari qaysi mexanizmi bo'yicha ketadi?
19. Azot ajraluvchi reaksiyalar yordamida qanday sinf birikmalarini olish mumkin?
20. Azot ajralmas reaksiyalar yordamida qanday sinf birikmalarini olish mumkin?
21. Diazobirikmalarning kislotali, ishqoriy, neytral muhitlarida tuzilish formulalarini yozing.
22. Anilinni diazotirlash reaksiyasi tenglamasini yozing. Diazotirlash reaksiyasini olib borish shart-sharoitlari va reaksiya mexanizmi.
23. Azobo'yog'i nima? Ular tarkibidaga xromofor, auksoxrom guruhlarning xizmati nimada?
24. Azobirikmalarning kimyoviy xossalarni tushuntiring.
25. Anilindan 1,3,5-tribrombenzol oling.
26. Azo- va diazobirikmalarning ishlatilish sohalari qanday?

GETEROFUNKSIONAL KISLOTALAR

Kislota radikalidagi bir yoki bir necha vodorod atomlarining boshqa atom yoki atomlar guruhiga – galogen, gidroksil, aminoguruh, karbonil guruhlarga almashinishidan hosil bo'lgan karbon kislota hosilalariga geterofunksional kislotalar deyiladi.

Geterofunksional kislotalar ichida eng muhim ahamiyatga ega bo'lganlari bu – gidroksikarbon (*oksikislotalar*); oksokarbon (*aldegid va ketokislotalar*) va aminokarbon (*aminokislotalar*) kislotalardir.

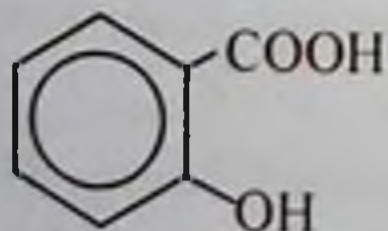
11.1. Gidroksikislotalar

Kislota radikalidagi bir yoki bir necha vodorod atomlarining gidroksil guruhiga (-OH) almashinishidan hosil bo'lgan karbon kislota hosilalariga gidroksikislotalar deyiladi.

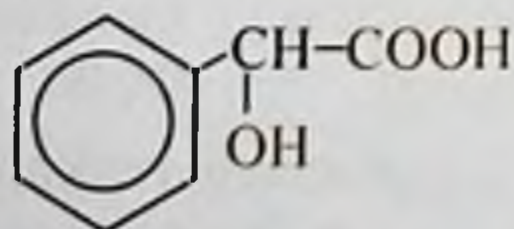
Ular quyidagi umumiy formula bilan ifodalaniladi:
 $n(\text{HO})-\text{R}-(\text{COOH})_n$

Gidroksikislotalar radikal tabiatiga ko'ra, tarkibidagi karboksil ($-\text{COOH}$) va gidroksil ($-\text{OH}$) guruhlarning soniga hamda karboksil va gidroksil guruhlarning o'zaro joylashishiga ko'ra turkumlanadi.

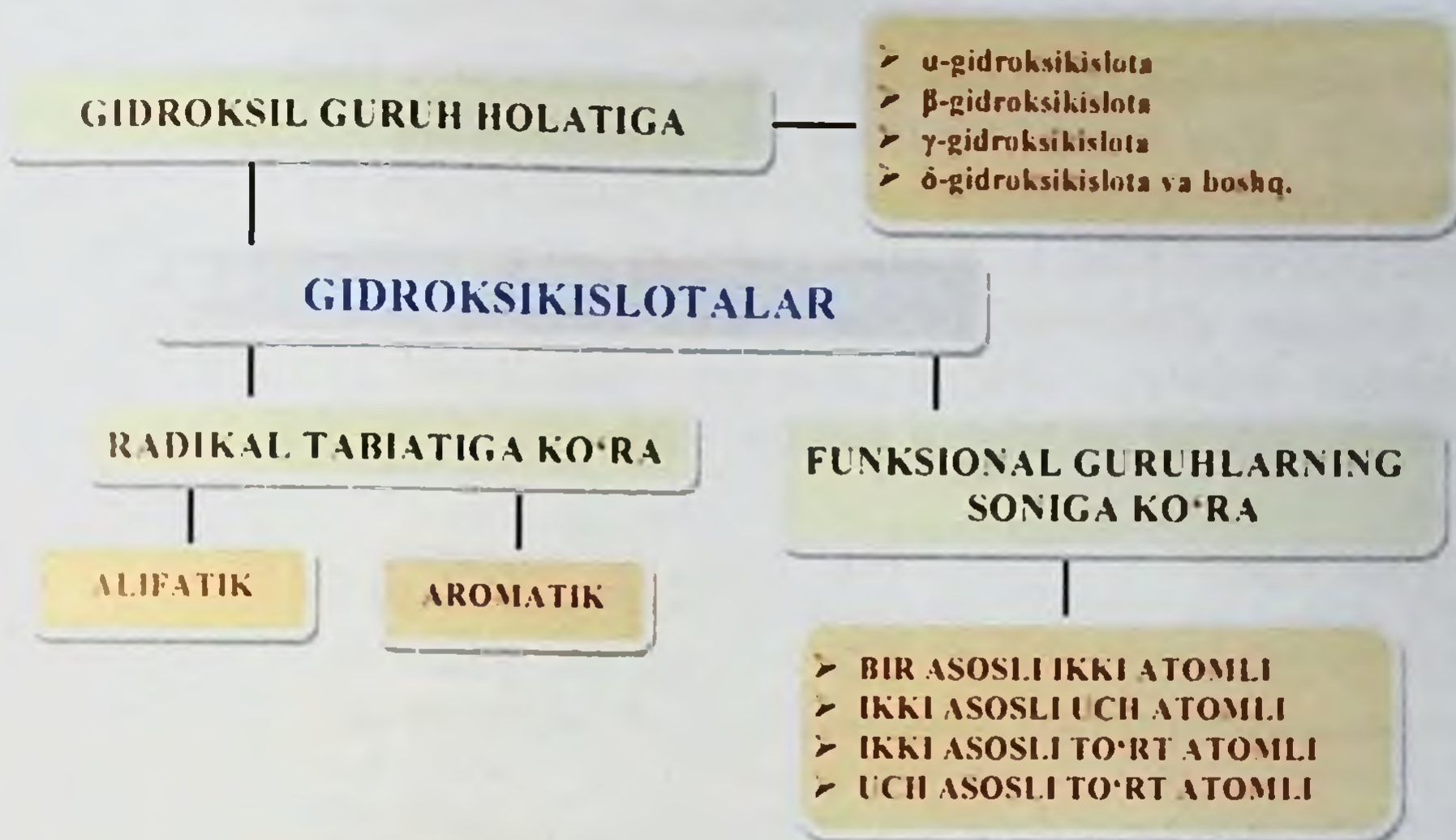
Gidroksikislotalar radikal tabiatiga ko'ra, *alifatik* (spirtokislotalar) va *aromatik* oksikislotalarga bo'linadi. Aromatik oksikislotalarda agar gidroksil guruh yon zanjirda joylashgan bo'lsa, u *oksikislota* deyiladi. Gidroksil guruh aromatik halqada joylashgan bo'lsa, u *fenolokislotalar* deb ataladi.



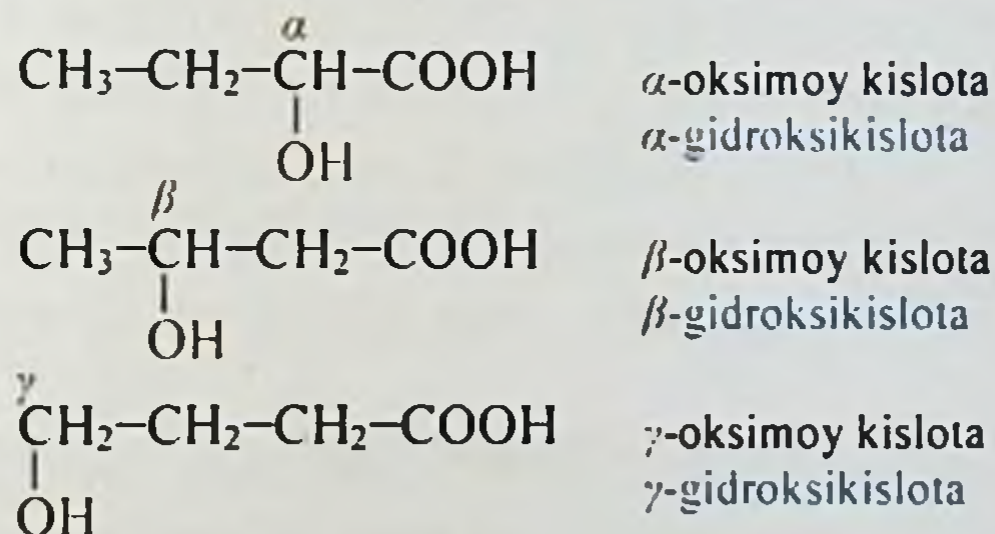
fenolokislota
salisil kislota



aromatik oksikislota
bodom kislota

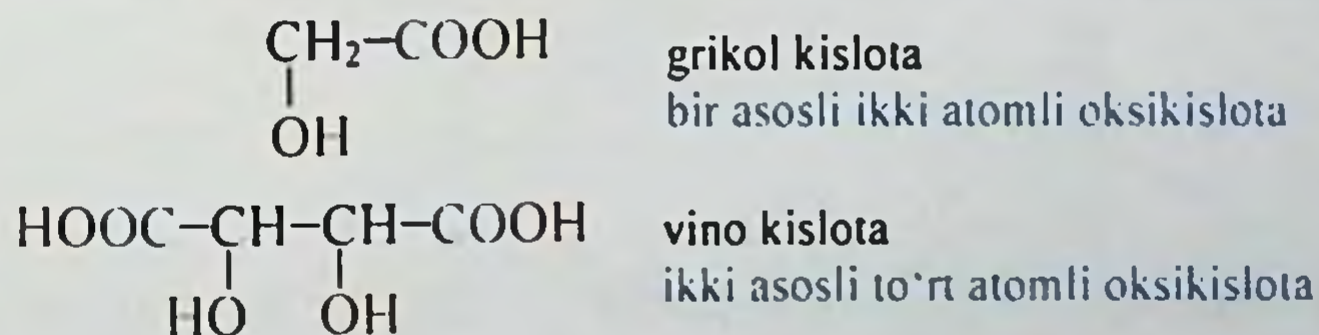


Alifatik gidroksikislotalar karboksil va gidroksil guruhlarining o'zaro holatiga arab, α-, β-, γ- va boshqa gidroksikislotalarga bo'linadi.



Tarkibidagi karboksil guruhning soni oksikislotaning asosligini, gidroksil guruhlarining soni (karboksildagi gidroksil ham hisobga olinadi) uning atomligini belgilaydi.

Masalan, gidroksikislotalarning birinchi vakili glikol kislota:

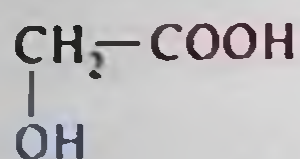


11.1.1. Nomenklaturasi

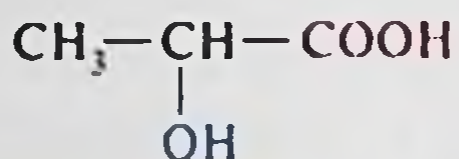
Gidroksikislotalar *trivial*, *xalqaro o'rinbosarli* nomenklaturalar bo'yicha hamda *empirik nomlar* bilan nomlanadi.

Hozirgacha ko'pgina gidroksikislotalar o'zining empirik nomi bilan atalib kelinmoqda. Masalan, sut, olma, vino, limon, saliqil kislotalar va boshqalar. Gidroksikislotalarning trivial nomenklatura bo'yicha atashda tegishli karbon kislota nomiga gidroksil guruh tutgan uglerod atomining holati grek harfi bilan ko'rsatilib, *gidroksi-* old qo'shimchasi qo'shiladi.

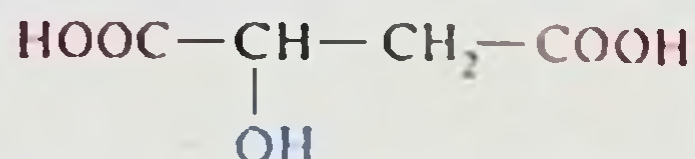
Xalqaro o'rinbosarli nomenklatura bo'yicha nomlashda karboksil guruhdan boshlab, uglerod atomlari raqamlanadi, so'ngra gidroksil saqlagan uglerod atomining raqami, *gidroksi-* va tegishli kislota nomi olinadi.



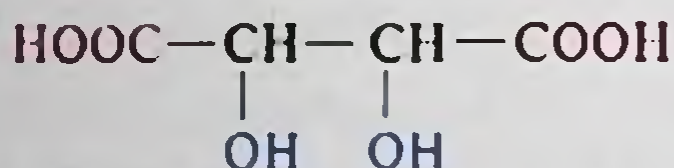
glikol kislota
gidpoksisipka kislota
gidroksietan kislota



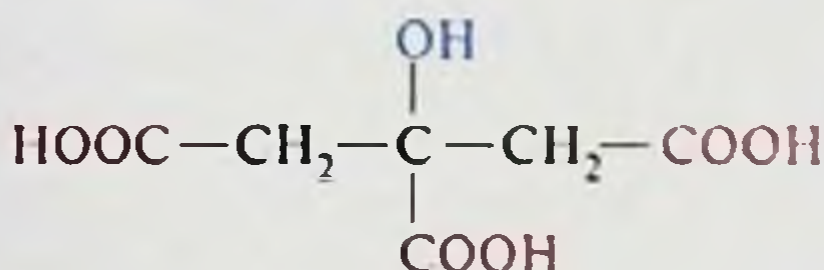
sut kislota
gidroksipropion kislota
gidroksipropan kislota



olma kislota
 α -gidroksiqahrabo kislota
2-gidroksibutan dikislota



vino kislota
 α,α' -digidroksiqahrabo kislota
2,3-digidroksibutan dikislota

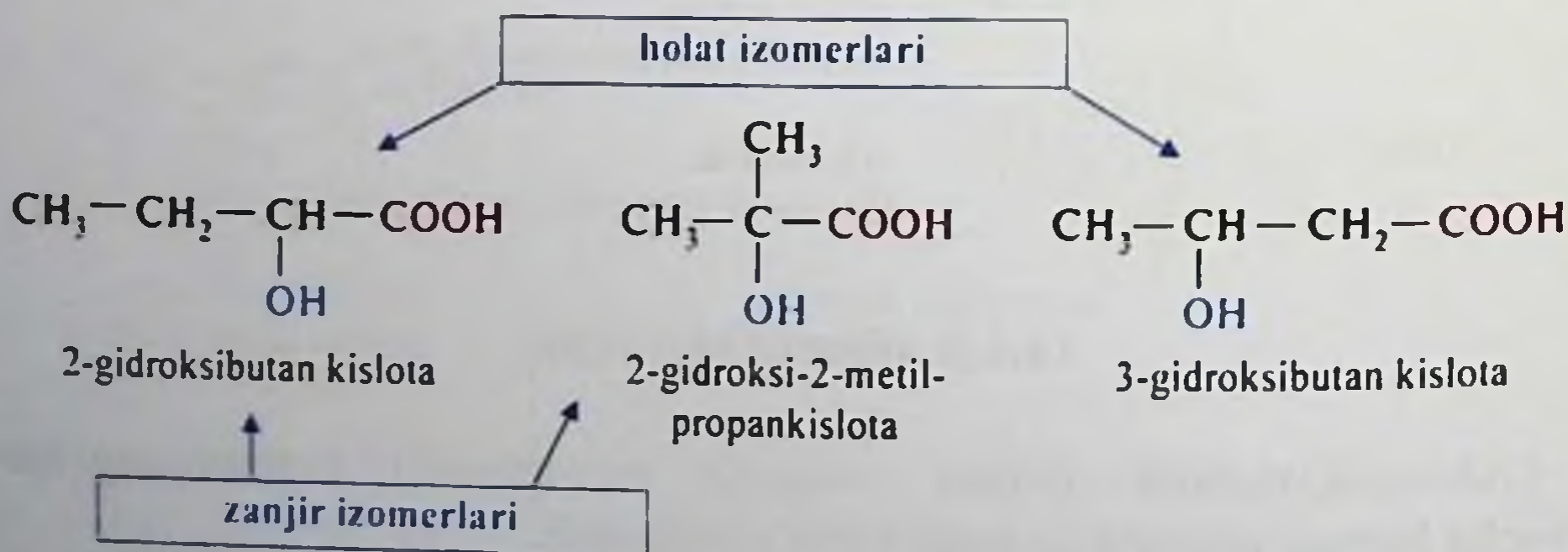


limon kislota
2-gidroksi-1,2,3-propan trikarbon kislota

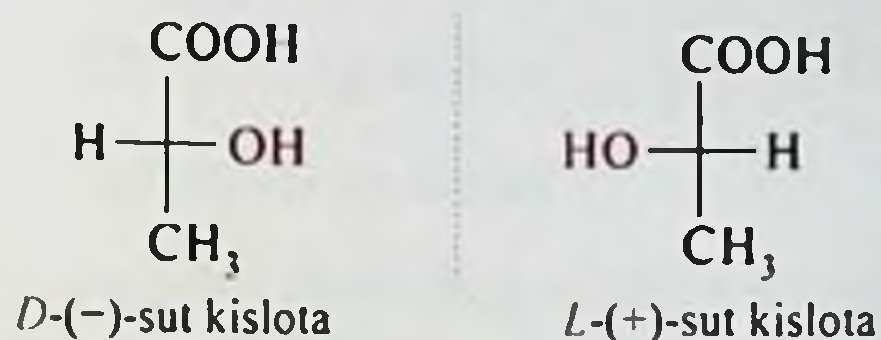
11.1.2. Izomeriyasi

Gidroksikislotalarga *tuzilish (holat, zanjir)* va *fazoviy* izomeriya turlari xos.

Ularning tuzilish izomeriyasi uglerod skeletining izomeriyasi hamda gidroksil guruhning karboksil guruhga nisbatan qanday joylashganligi – holat izomeriyasi bilan izohlanadi.



Ko'pgina oksikislotalarning molekulasida asimmetrik uglerod atomi mavjudligi tufayli ular optik faollikka ega. Demak, ular uchun optik izomeriya ham xosdir. Masalan, sut kislota tarkibida bitta asimmetrik uglerod atomi bo'lgani uchun u ikkita optik izomer ko'rinishida bo'ladi.



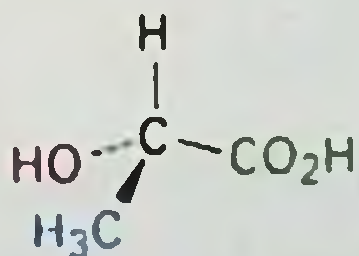
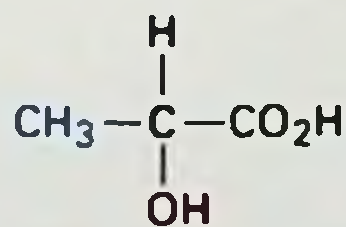
Sut kislotasining bu izomerlari *ko'zgu izomerlari* deb yuritiladi, chunki ular biri ikkinchisining ko'zgudagi aksi bo'lib, bir-birining ustiga tushmaydi. *D,L*-sut kislotalar bu sut kislota ning nisbiy konfiguratsiyasini ifodalaydi.

Optik faol birikmalarning absolyut konfiguratsiyasini ifodalashni (*R,S*) fanga Kan-Ingol'd va Preloglar kiritganlar. Bu ifodalar soat strelkasi bo'yicha *R*- yoki soat strelkasiga teskari *S*- ma'nolarni anglatadi.

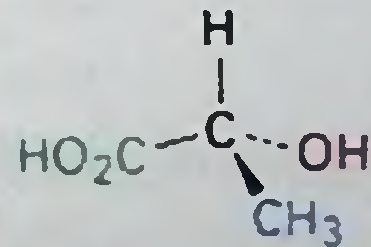
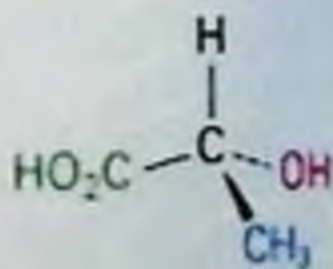
Optik faol moddaning absolyut konfiguratsiyasini aniqlash uchun asimmetrik uglerod atomiga birikkan atomlar yoki atomlar guruhi ularning atom massalari kamayib borish tartibida joylashtiriladi. Tetraedrga eng kichik atom massaga ega bo'lgan guruhga teskari tomondan qarab, atom massasi katta guruhdan kichik atom massaga ega bo'lgan guruhga tomon yuriladi.

Bunda *L*(+)-sut kislota absolyut konfiguratsiyasining ifodasi *S*-, *D*(-)-sut kislota absolyut konfiguratsiyasining ifodasi *R*-bo'ladi.

Sut kislota tarkibidagi asimmetrik uglerod atomi bilan birikkan guruhlar atom massalarining kamayib borishi bo'yicha quyidagi qatorga joylashadi: $-\text{OH} > -\text{COOH} > -\text{CH}_3 > -\text{H}$



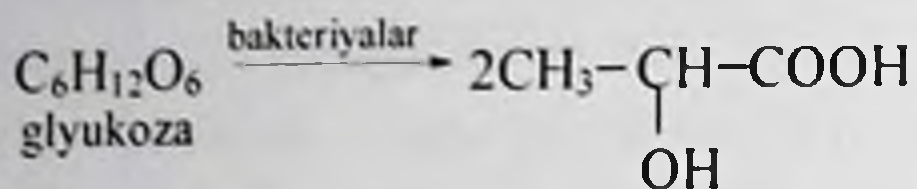
L(+)-sut kislota
S(+)-sut kislota



D(-)-sut kislota
R(-)-sut kislota

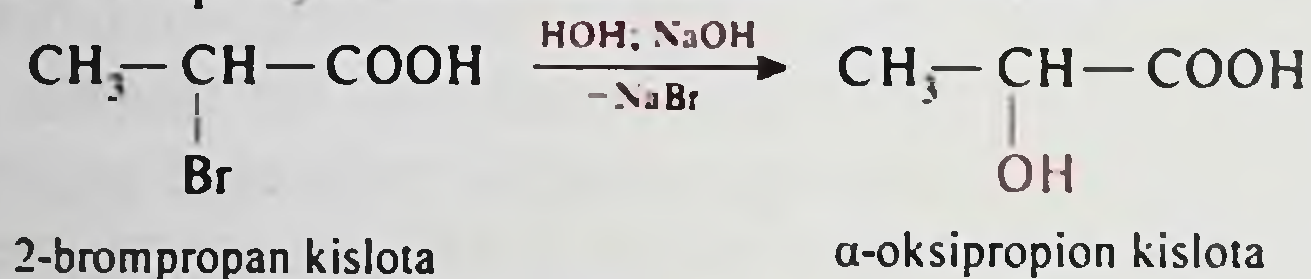
11.1.3. Alifatik gidroksikislotalarning olinish usullari

Ba'zi gidroksikislotalar sanoatda biosintez orqali bilan olinadi. Masalan, sut kislota monosaxaridlarning maxsus mikroorganizmlar ishtirokida bijritish usuli bilan olinadi.

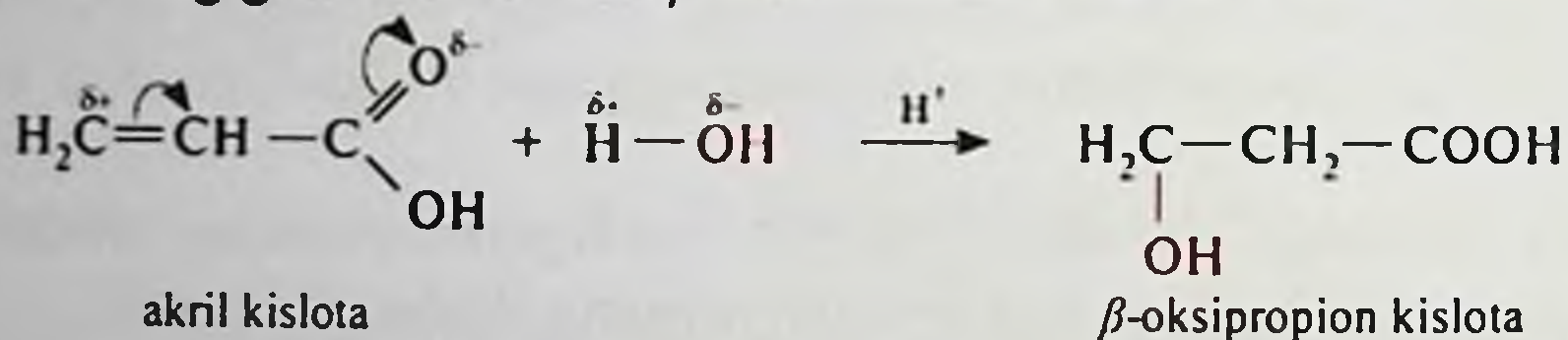


Gidroksikislotalarni olishning sintetik usullari ham mavjud. Ularni karbon kislotalardan yoki spirtlardan olish mumkin. Buning uchun karbon kislota molekulasiga gidroksil guruh (1, 2 usul) yoki spirt molekulasiga karboksil guruh (3, 4 usul) kiritiladi.

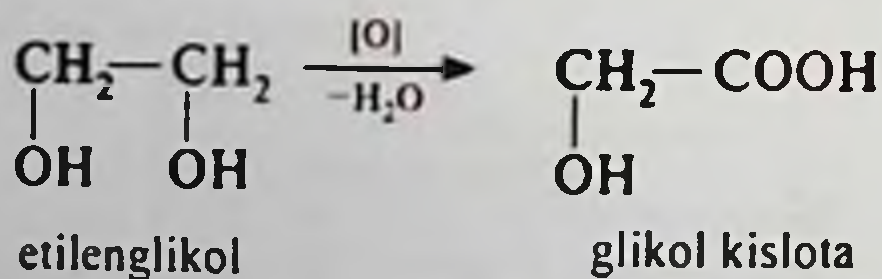
1) **Galogenkarbon kislotalarning gidrolizi.** α -Galogenkarbon kislotalarni gidroliz qilib, α -oksikislotalarni olish mumkin.



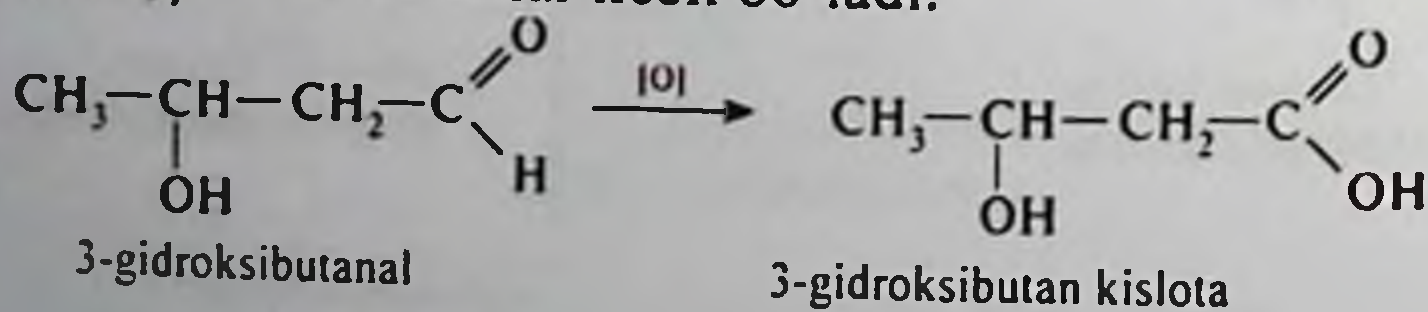
2) **To'yinmagan karbon kislotalardan olish.** α, β -To'yinmagan karbon kislotalarning gidratlanishidan β -oksikislotalar hosil bo'ladi.



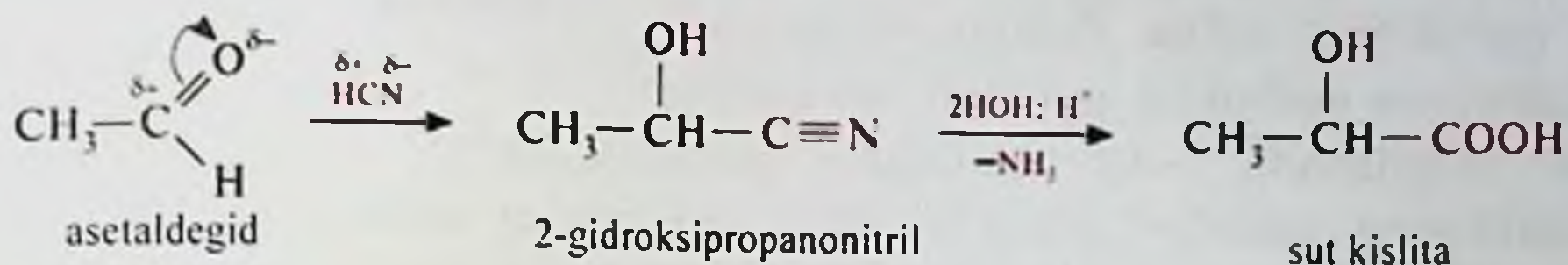
3) **Glikollarning oksidlanishi.** Molekulasida kamida bitta birlamchi spirt guruhi (-CH₂OH) saqlagan glikollarni oksidlab xam gidroksikislotalar olinadi.



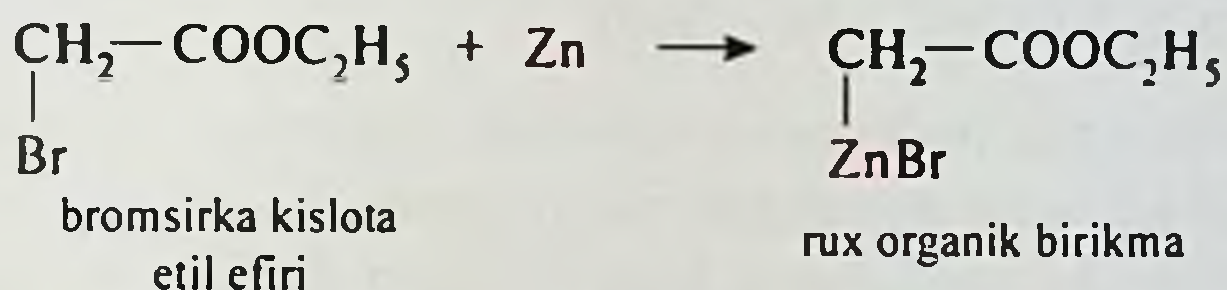
4) **Aldollarni oksidlab olish.** Sirka aldegidan hosil bo'lgan aldollarni oksidlasa, β -oksikislotalar hosil bo'ladi.



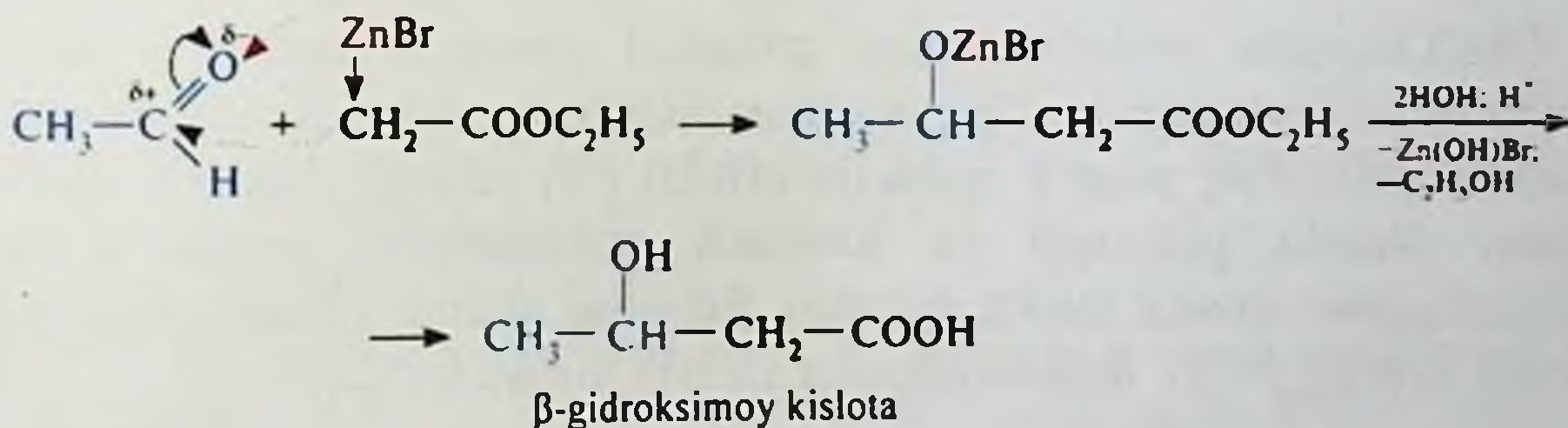
5) *Aldegid va ketonlar orqali oksikislotalarni hosil qilish.* Aldegid va ketonlardan hosil bo'lgan oksinitrillarni gidrolizlab, α -oksikislotalar hosil bo'ladi.



6) *α -Galogenkarbon kislotalarning murakkab efirlari bilan karbonil birikmalarning o'zaro ta'sirlashuvi (Reformatskiy reaksiyasi).* α -Galogenkarbon kislotalarning murakkab efirlari bilan karbonil birikmalarning o'zaro tasirlashuvidan β -oksikislotalar hosil qilinadi. Avval α -galogenkarbon kislota efiriga rux ta'sir ettiriladi.



Hosil bo'lgan rux organik birikmaga aldegid yoki keton ta'sir ettiriladi, bunda efirning rux alkogolyati hosil bo'ladi va uning gidrolizlanishidan β -oksikislotalarni olish mumkin.



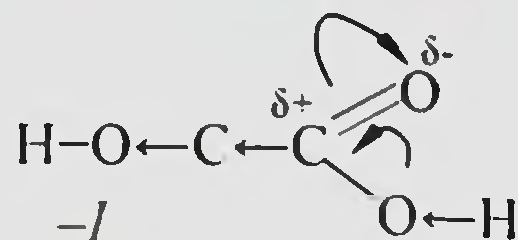
11.1.4. Fizikaviy xossalari

Bir asosli oksikislotalarning dastlabki namoyondalari quyuv suyuqlik yoki qattiq moddalardir. Masalan, sut kislota kuchli gigroskopik modda bo'lib, tarkibida doimo suv bo'ladi. Uning tarkibidan suv chiqarib yuborilsa, kristall moddaga aylanadi.

Barcha ikki asosli oksikislotalar (olma, vino, limon) suvda yaxshi eriygan qattiq kristall moddalardir.

11.1.5. Kimyoviy xossalari

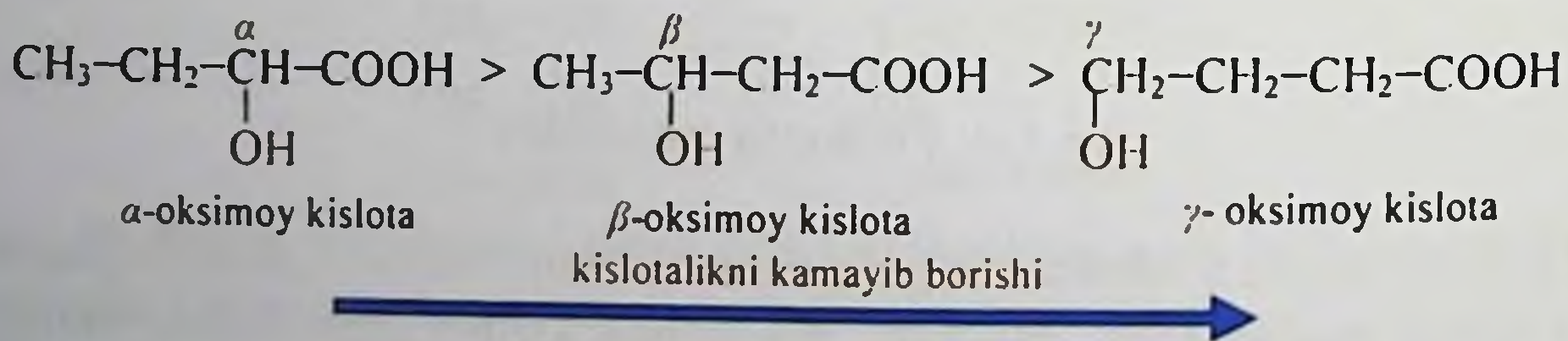
Oksikislotalarning reaksiya qobiliyati ular tarkibidagi ikkita funksional guruh – karboksil va gidroksil guruhlari mavjudligi bilan belgilanadi. Ular karboksil guruhga ko'ra, barcha karbon kislotalarning, gidroksil guruh hisobiga spirtlarning xossalari namoyon qiladi. Undan tashqari, ular faqat oksikislotalarga xos bo'lgan xususiy reaksiyalarga ham kirishadi. Oksikislotalar ishtirokida boradigan reaksiyalarni to'rtta turga bo'lish mumkin:



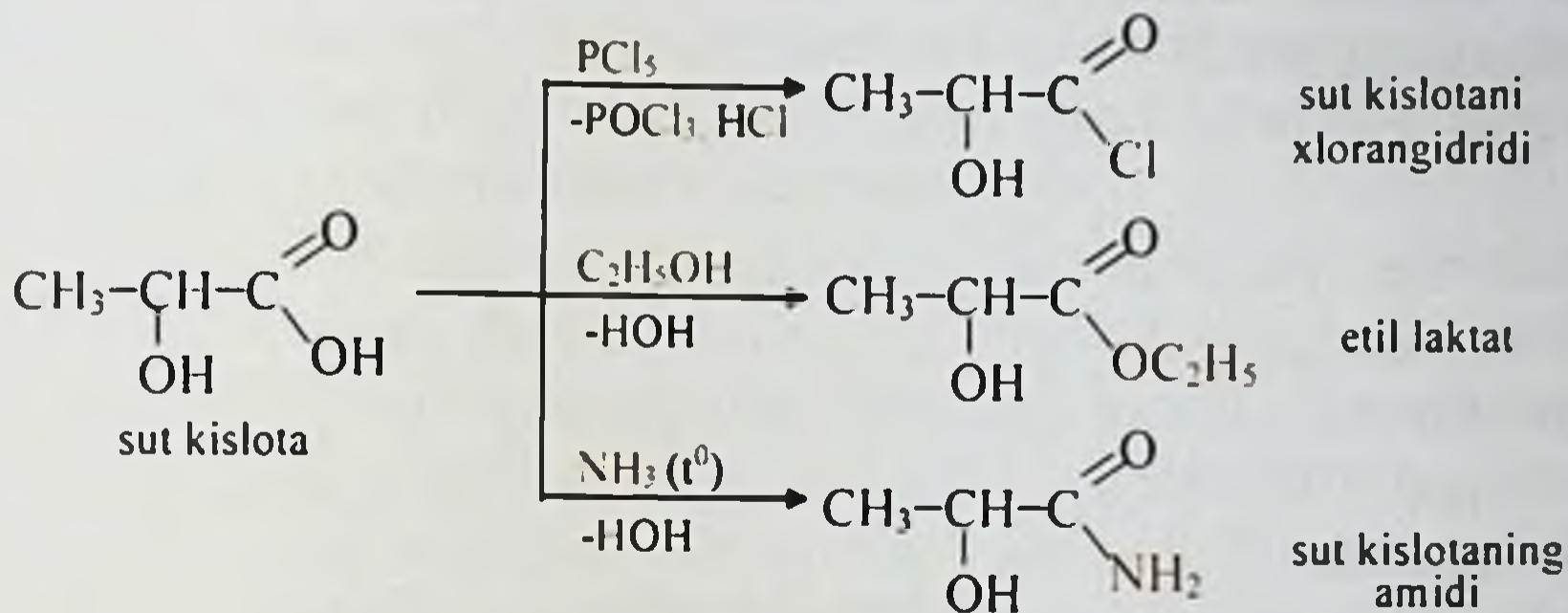
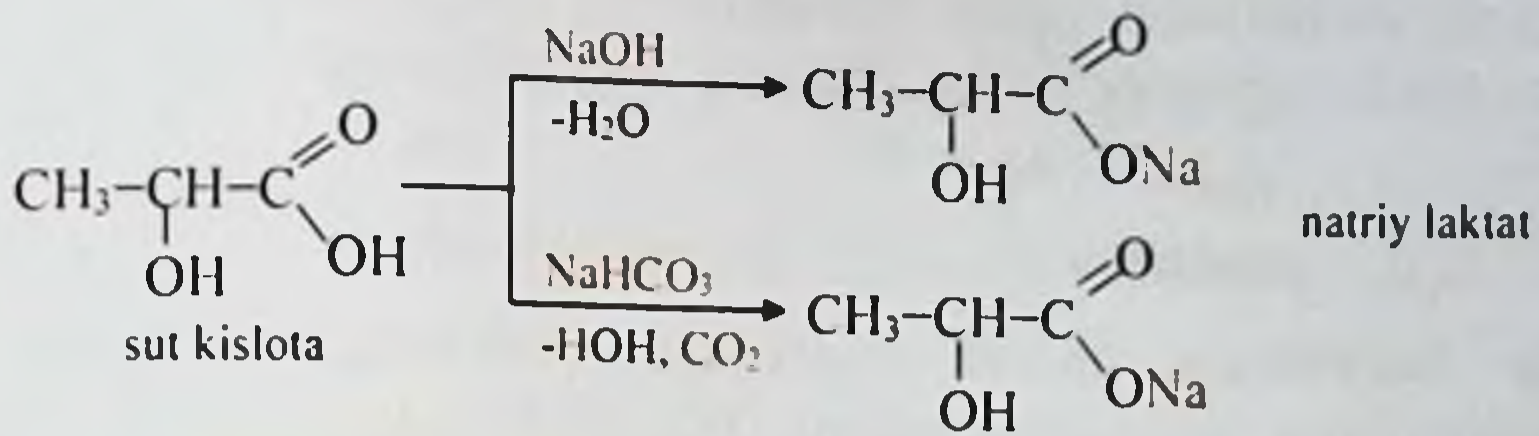
- karboksil guruhga xos bo'lgan reaksiyalar;
- spirt gidroksili ishtirokida boradigan reaksiyalar;
- ikkala funksional guruh ishtirokida boradigan reaksiyalar;
- oksikislotalarning xususiy reaksiyalari.

Karboksil guruhga xos bo'lgan reaksiyalar. Gidroksikislotalar ham karbon kislotalar kabi kislotali xossani namoyon etadi. Ularning kislotalik xossasi tegishli karbon kislotalarning kislotaligidan kuchliroq. Buning sababi shundaki, oksikislota molekulasidagi gidroksil guruh ($-OH$) elektronoakseptor bo'lib, ($-I$) effekt elektronlarni o'zi tomon tortadi va ionlanish jarayonida xos bo'lgan karboksilat ionni barqarorlashtiradi.

Oksikislotalar molekulasidagi gidroksil guruh karboksil guruhga qancha yaqin joylashgan bo'lsa, mazkur oksikislota kislotalik xossasi gidroksil guruhning manfiy induktiv effekti ($-I$) tufayli, shuncha kuchli bo'ladi, chunki gidroksil va karbonil guruxlarning o'zaro ta'siri yaqinlashganda ancha kuchli bo'ladi. Shuning uchun α -oksikislota kislotali xossasi β -, γ -, δ -oksikislotalarnikidan kuchli bo'ladi.

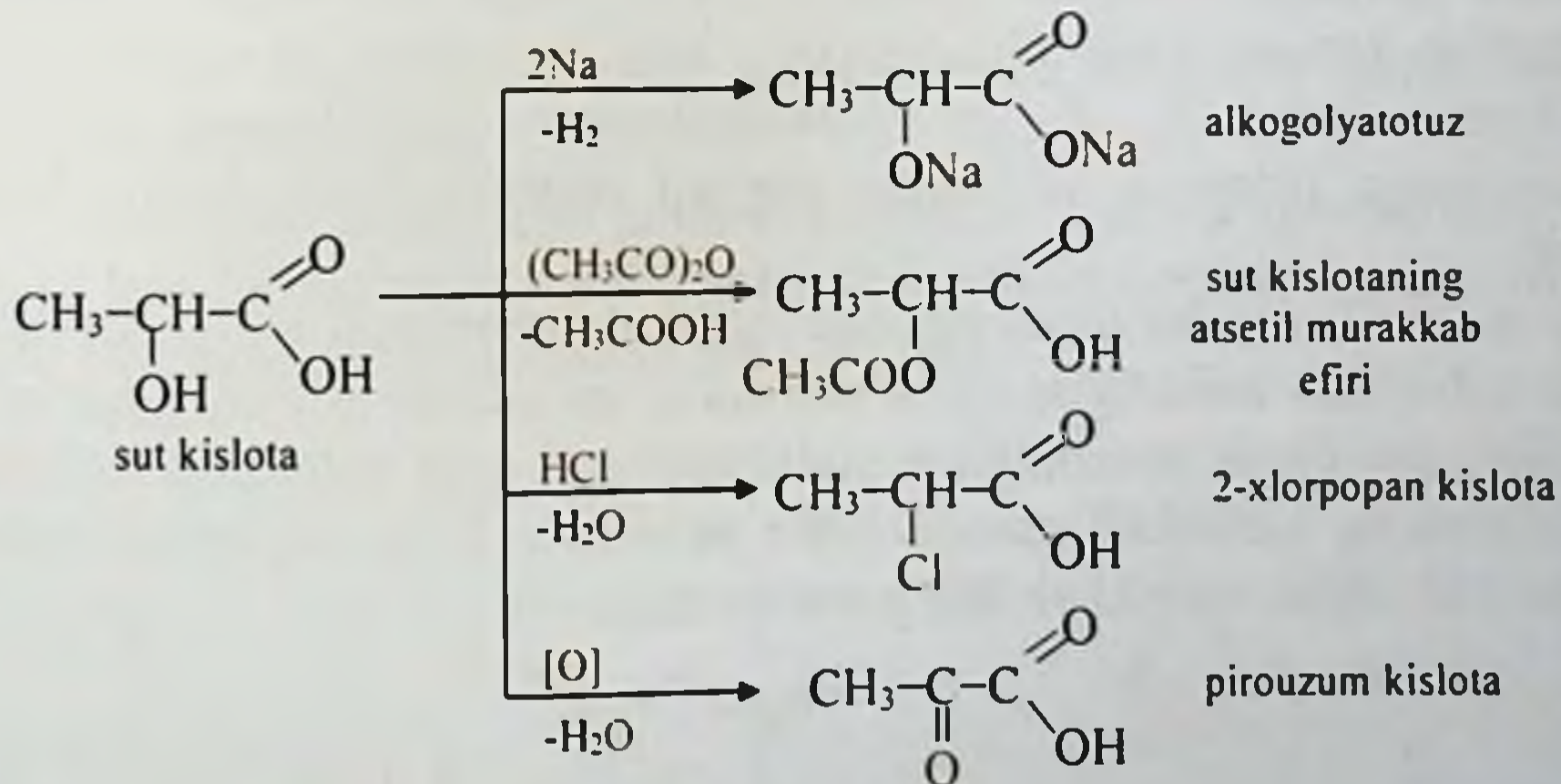


Gidroksikislotalar karboksil guruh hisobiga karbon kislotalarga xos bo'lgan barcha reaksiyalarga kirishadi. Ular tuzlar, murakkab efir, galogenangidrid va amidlar hosil qiladi.

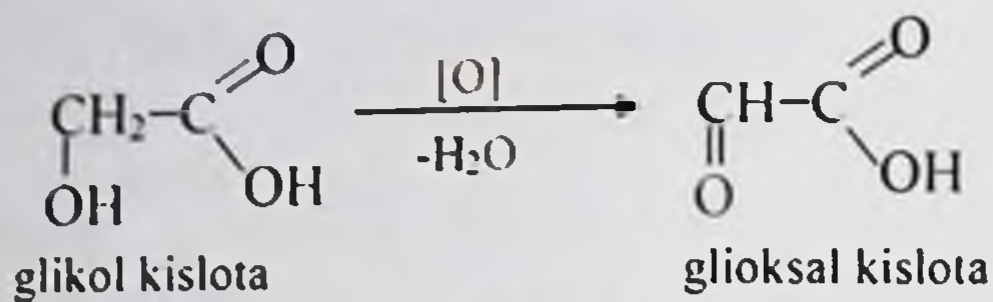


Sut kislotasining tuzlari, hosilalari *laktatlar* deb yuritiladi.

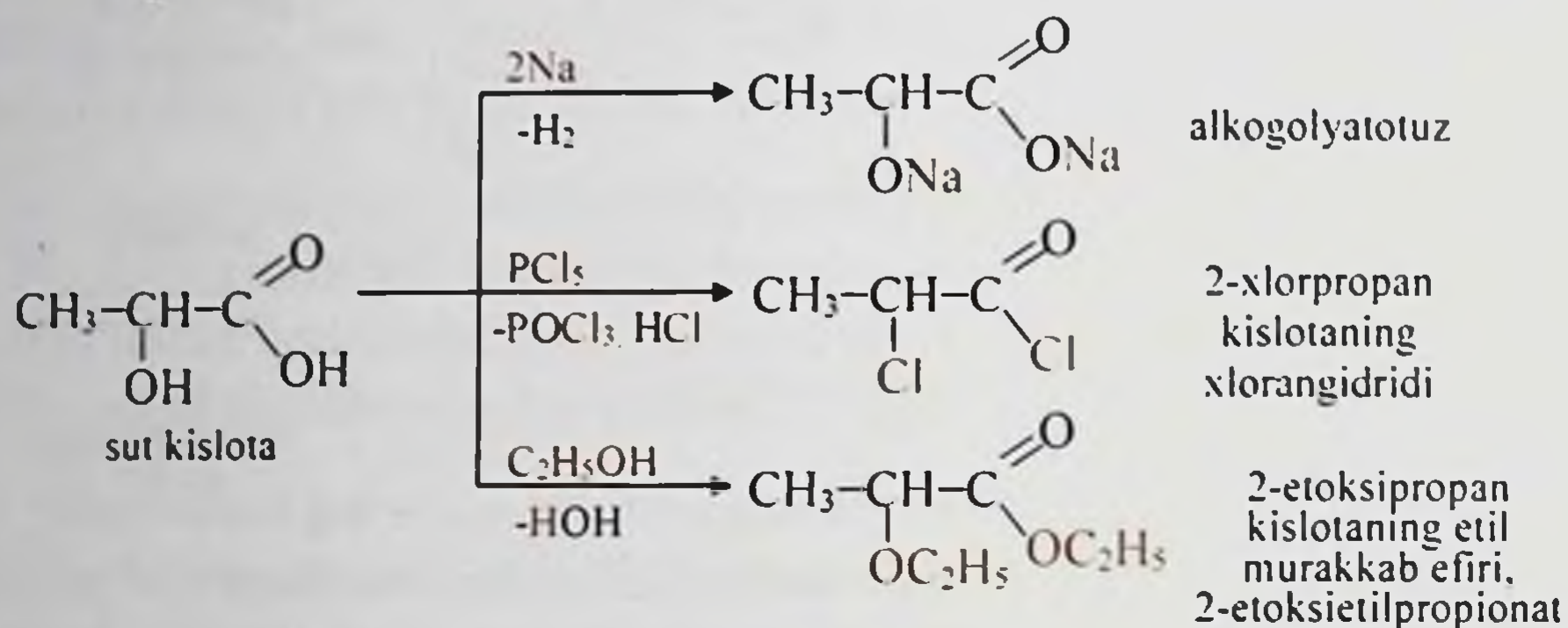
Spirit gidroksilining reaksiyalari. Gidroksikislotalar tarkibidagi gidroksil guruh hisobiga spirtlarning barcha kimyoviy xossalarini namoyon qiladi. Ular spirtlar kabi oksidlanadi, murakkab va oddiy efirlar, alkogolyatlar, galogenkislotalar hosil qiladi.



Birlamchi spirit gidroksili tutgan oksikislotalarning oksidlanishidan aldegidokislotalar hosil bo'ladi.



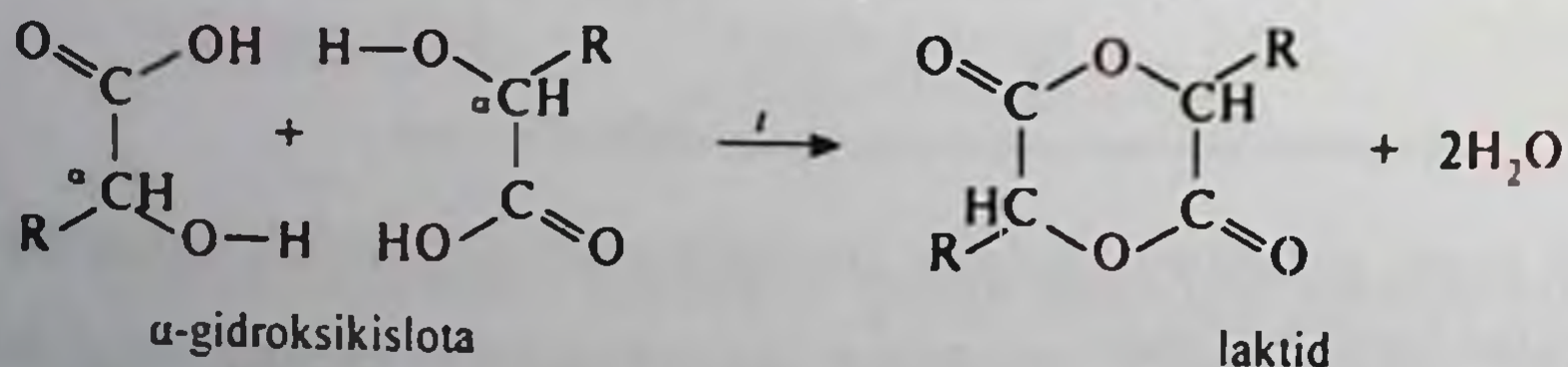
Ikkala funksional guruh ishtirokida boradigan reaksiyalar. Hidroksikislotalarga baʼzi reagentlarni (Na; fosforgalogenidlar, spirtlar) taʼsir ettirilsa, ikkala guruh – karboksil hamda gidroksil guruhlar reaksiyaga kirishadi.



Alifatik oksikislotalar molekulasidagi ikki xil funksional guruhlarning mavjudligi va bu guruhlarning oʻzaro taʼsirlashuvidan oʻziga xos xossalarni namoyon qiladi. Oksikislotalar tarkibidagi gidroksil guruhlarni karboksil guruhga nisbatan qanday joylashganligi, karboksil guruhdan uzoqlashish darajasi – ularning kimyoviy holatiga katta taʼsir etadi.

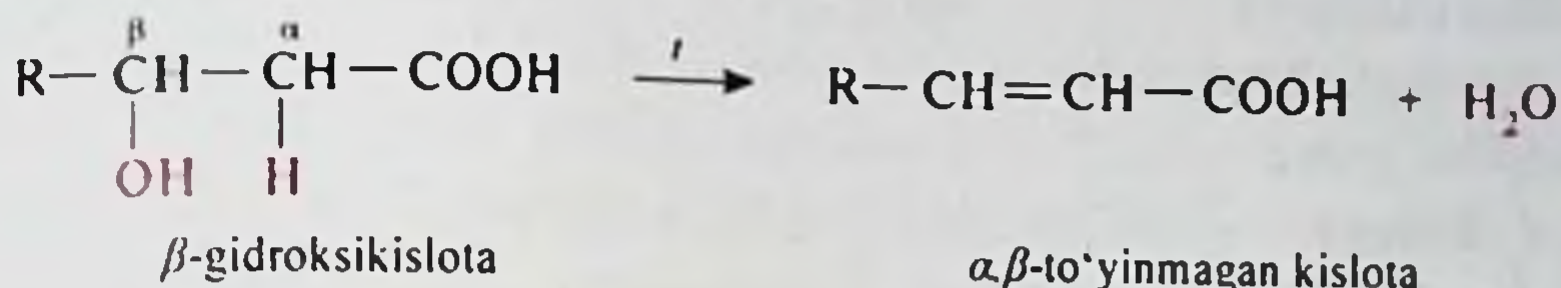
Shunga koʻra α -, β -, γ -, δ -oksikislotalar qizdirilganda har xil oʻzgarishlarga uchraydi va bunda har xil reaksiya maxsulotlari hosil boʻladi.

a) α -Oksikislotalar qizdirilganda molekulalararo degidratlanish sodir boʻlib, *laktid* deb ataladigan olti aʼzoli siklik murakkab efir hosil boʻladi. Bu reaksiyada oksikislotaning bir molekulasidagi spirt gidroksili ikkinchi oksikislotaning karboksil guruhi bilan taʼsirlashadi va aqsincha. Hosil boʻlgan sikl ikkita murakkab efir guruhini saqlaydi.



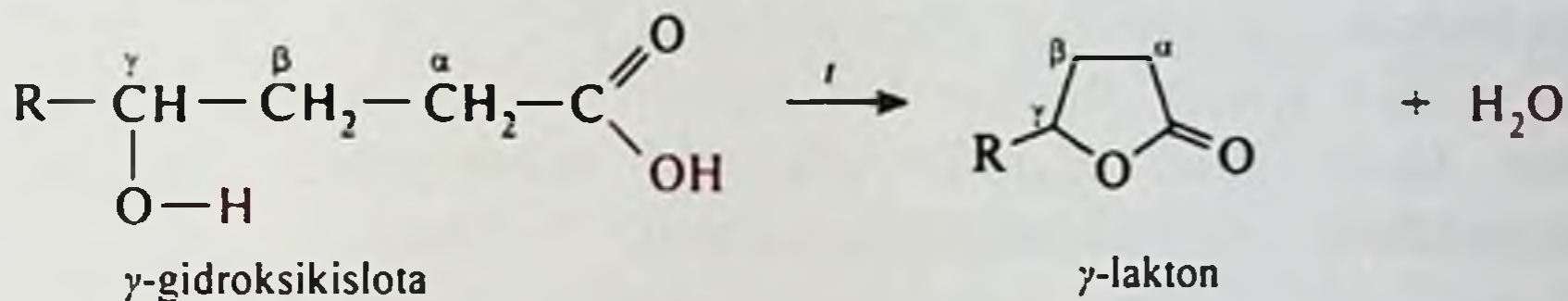
Laktidlar oson gidrolizlanadi va bunga dastlabki α -oksikislotalar hosil boʻladi.

b) β -Oksikislotalar qizdirilganda ichki molekulyar degidratlanish reaksiyasi amalga oshadi va natijada α,β -to'yinmagan karbon kislotalar hosil bo'ladi.



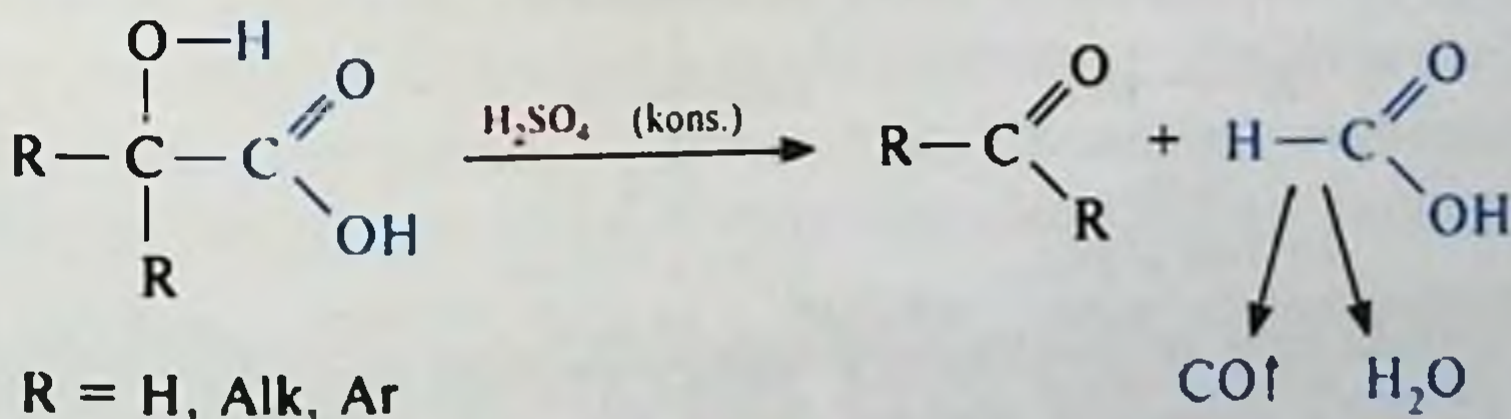
β -oksikislotalarning ichki degidratlanish reaksiyasida ajralayotgan suv gidroksil guruh bilan ikkita elektronoakseptor guruh bilan bog'langan α -uglerod atomidagi vodoroddan hosil bo'ladi.

v) γ - va δ -oksikislotalar hatto uy haroratidayoq etirifikatsiya reaksiyasiga kirishadi. Bunda oksikislota molekulasidagi gidroksil va karboksil guruhlarning o'zaro ta'sirlashuvida besh va olti a'zoli ichki siklik murakkab efir hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan ichki murakkab efir laktidlardan farqli o'laroq, bitta murakkab efir guruhini saqlaydi. Bunday moddalar *laktonlar* deb ataladi. Laktonlar kislotali sharoitda barqaror, ishqoriy sharoitda esa beqaror bo'ladi.



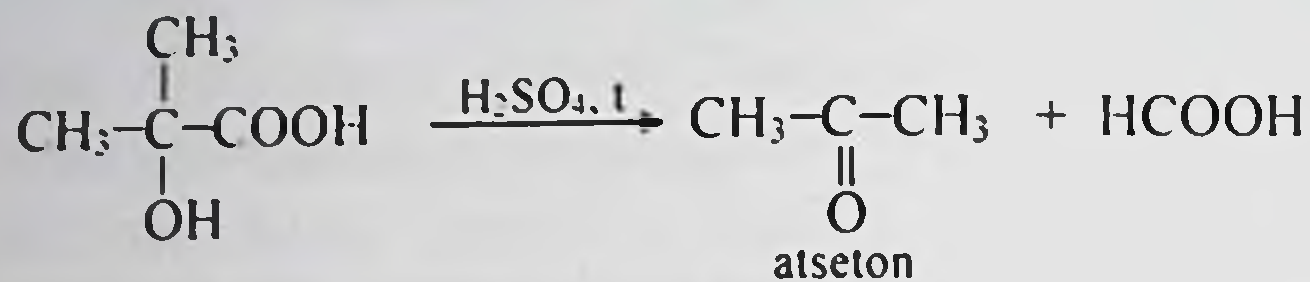
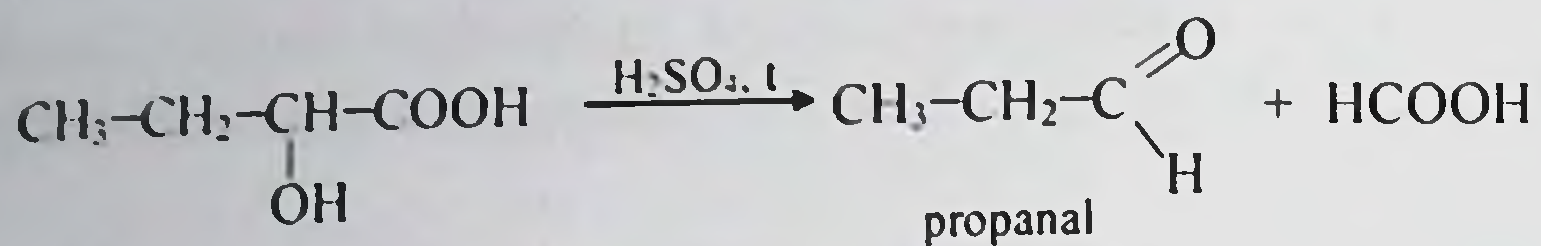
Lakton ishqorlar ta'sirida gidrolizlanib, dastlabki oksikislotalarning tuzlariga aylanadi.

α -oksikislotalar kuchli mineral kislotalar ta'sirida uglerod skeletining $\text{C}_1\text{-C}_2$ bog'lari bo'yicha parchalanadi va bunda karbonil birikmalar (aldegid yoki keton) va chumoli kislota hosil bo'ladi.

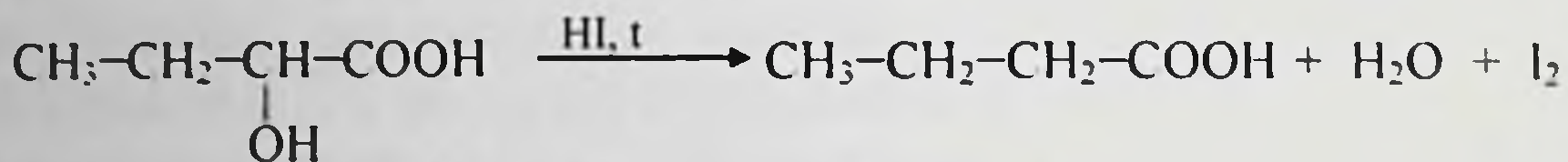


Hosil bo'lgan chumoli kislota mineral kislota ishtirokida qizdirilsa, uglerod oksid va suvga parchalanadi.

Ushbu reaksiyadan α -gidroksikislotalarni identifikatsiyalashda foydalanilamildi.



α -Gidroksikislotalar molekulasidagi gidroksil guruh yodid kislota bilan qaytarilishi mumkin. Qaytarilish qizdirish bilan olib boriladi va bunda karbon kislotalar hosil bo'ladi.

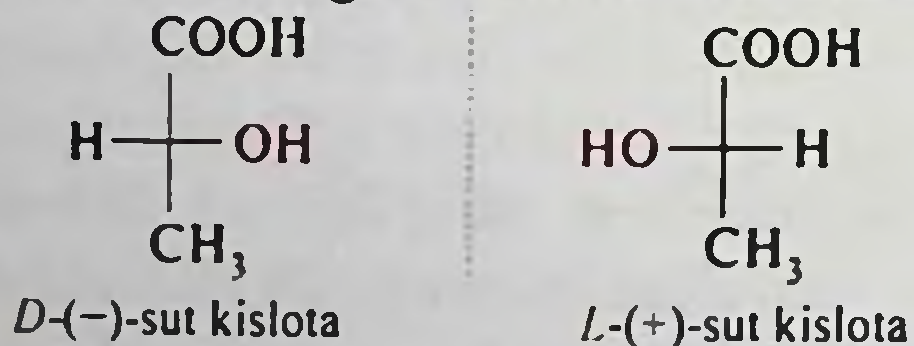


11.1.6. Ayrim namoyondalari

Sut kislota (α -gidroksipropion kislota) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$. Dastlab achigan sutdan ajratib olingan. Sut kislota maxsus mikroorganizmlar (*Basillus lactic acidi* *Basillus delbrukil* bakteriyalari) ishtirokida monosaxaridlarni bijg'itish usuli bilan olinadi.



Achigan sut, kefir, olmalar, karamlar tarkibida uchraydi. Sut kislota bitta assimetrik uglerod atomiga ega bo'lganligi uchun ikki optik faol enantiomer va optik faol bo'lmagan ratsemat shakllarda mavjud.

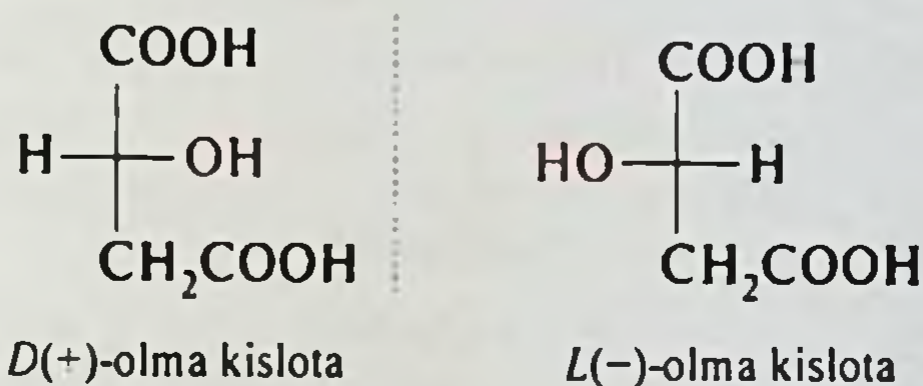


L-(+)-sut kislota tirik organizmlarda uglevodlarning parchalanishidan hosil bo'ladi. U ko'p jismoniy mehnat bilan shug'ullanadigan insonlar mushaklarida to'planib, og'riq chaqiradi. Sut kislota kalsiyli, temir (II) tuzlari tibbiyotda dori vositasi sifatida qo'llaniladi. Kalsiy laktat $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}]_2\text{Ca} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ organizmda kalsiy etishmasligi bilan

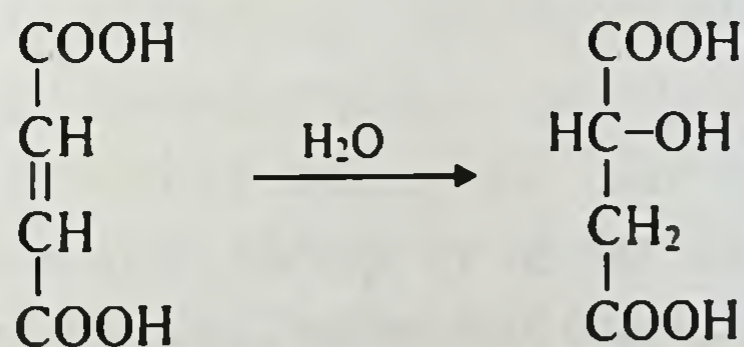
bog'liq bo'lgan kasalliklarni, temir (II) laktat $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}]_2\text{Fe}$ esa surunkali anemiyani davolashda ishlatiladi.

γ -Gidroksimoy kislota (4-gidroksibutankislota)
 $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Ushbu kislota erkin holda beqaror bo'lib, tezda lakton hosil qiladi. γ -Gidroksimoy kislota ning natriyli tuzi (oksibutirat natriy) tibbiyotda narkoz uchun dori vositalarida ishlatiladi.

Olma kislota (gidroksikahrabo kislota, oksibutandi kislota)
 $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$. Suvda yaxshi eriydigan, rangsiz kristall modda bo'lib, tarkibida bitta asimmetrik uglerod atomi mavjud. U ikkita optik faol enantiomer, faol bo'lmagan ratsemat ko'rinishida mavjud bo'ladi. Uning optik antipodlari quyidagi proeksion formulalar bilan ifodalanadi.

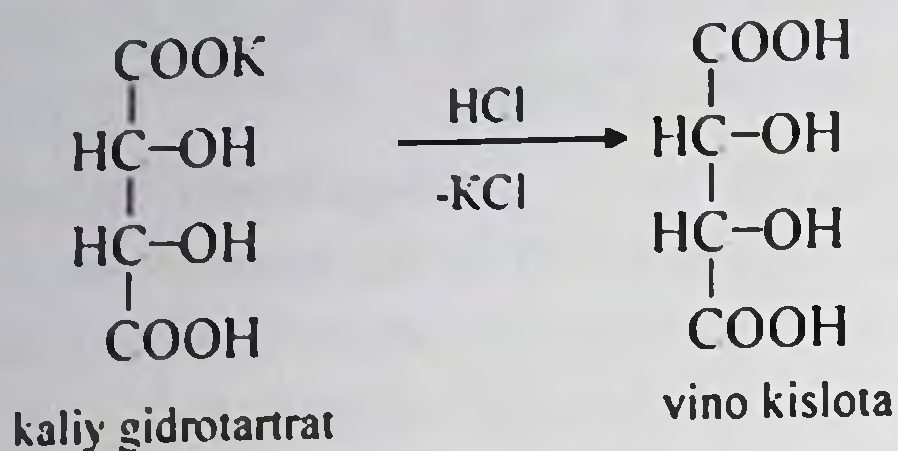


Etilendikarbon kislotaga suv ta'sir ettirilib, sintetik olma kislotani olish mumkin.

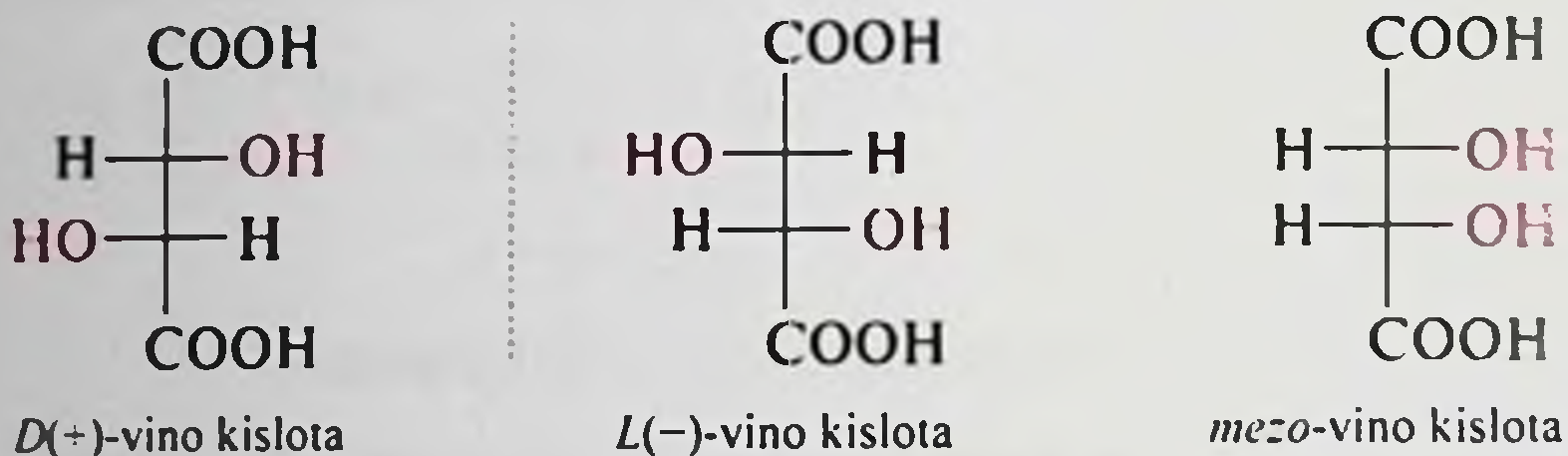


Tabiatda chapga buruvchi L(-)-olma kislota uchraydi. U pishmagan olmalarda, ryabina mevasida, malina, barbaris, g'o'za bargida sof xolda yoki tuz holida bo'ladi. O'zbek olimi O.S.Sodiqov va uning shogirdlari g'o'za bargidan ko'p miqdorda olma kislota ajratib olish usullini topganlar. Sanoatda L(-)-olma kislota vino, konditer mahsulotlarini ishlab chiqarishda va dori vositalarining sintezida keng qo'llaniladi.

Vino yoki tartrat kislota (α, α' -dioksiqahrabo kislota)
 $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$. Tartrat kislota yana vino toshi kislotasi deb ham yuritiladi, chunki uning izomerlaridan birini Sheele uzum vinosini tayyorlash vaqtida bochkalarga cho'kib qoladigan cho'kma – "vino toshi" dan mineral kislotalar ta'sir ettirib ajratib olgan. Vino toshi asosan tartrat kislota ning nordon kaliyli tuzidan iborat.



Vino kislota molekulasida ikkita asimmetrik uglerod bo'lishiga qaramay, u ikkita optik faol $D(+)$ va $L(-)$ vino va optik faol bo'lmagan (mezovino) izomerlar holida bo'ladi.



Teng miqdordagi $D-$ va $L-$ vino kislotalarining aralashmasi – ratsemat – uzum kislota deb yuritiladi va u optik faol bo'lmaydi.

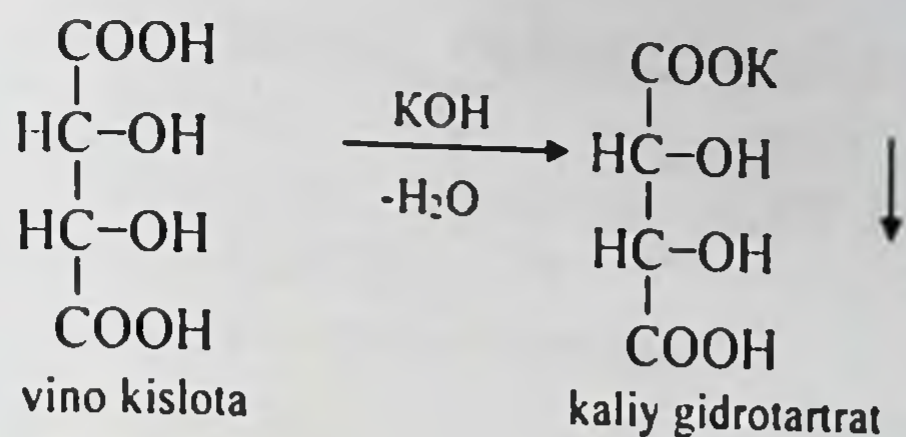
Tabiatda asosan faqat $D(+)$ -vino kislota uchraydi. Ayniqsa, u uzum tarkibida ko'p miqdorda bo'ladi. $D(+)$ -vino kislota 170°C haroratda suyuqlanadigan kristall modda, suvda va spirtida yaxshi eriydi $L(-)$ -vino kislota xossalari jihatidan $D(+)$ -vino kislotadan farq qilmaydi.

Uzum kislota suv bilan 204°C da suyuqlanadigan kristallogidrat ($2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) hosil qiladi.

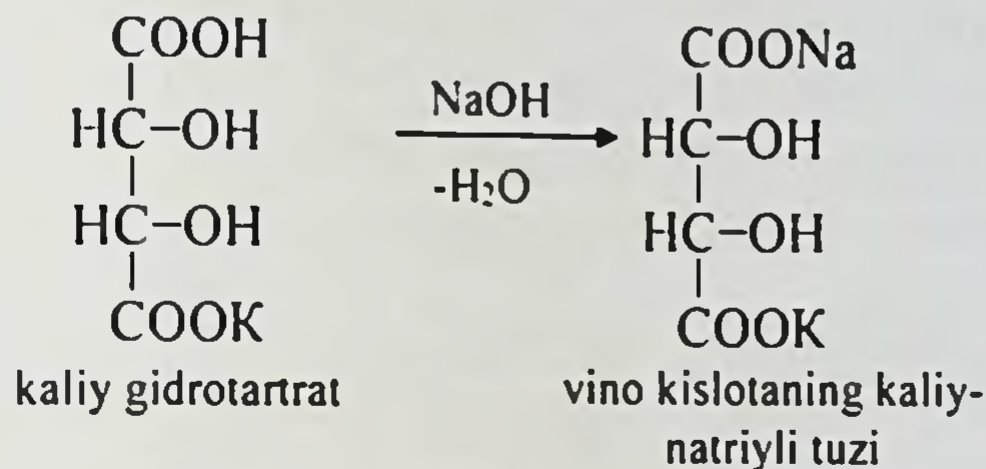
Mezovino kislota 140° da suyuqlanadigan kristall modda bo'lib, suv bilan kristallogidrat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) hosil qiladi.

Vino kislota ikki asosli kislotalarning, ko'p atomli spirtlarning xossalari qaytaradi, oksikislotalarga xos bo'lgan reaksiyalarga kirishadi. Vino kislota ikki asosli kislota bo'lgani ushuni u ikki xil hosilalar: tuzlar – nordon va o'rta tuzlar hosil qiladi. Uning nordon tuzlari – *gidrotartratlari*, o'rta tuzlari *tartratlari* deb yuritiladi.

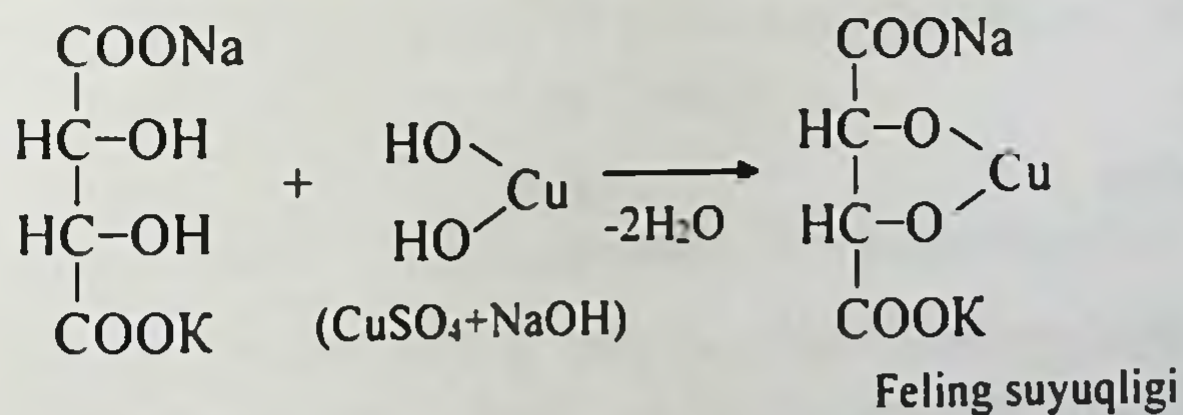
Agar vino kislota eritmasiga oz-ozdan o'yuvchi kaliy eritmasidan qo'shilsa, suvda yomon eriydigan vino kislotalarning nordon tuzi kaliygidrotartrat hosil bo'ladi.



Hosil bo'lgan cho'kmagan natriy ishqori eritmasidan quyilsa, cho'kma erib ketib, o'rta tuz – vino kislotaning kaliy-natriyli tuzi hosil bo'ladi.

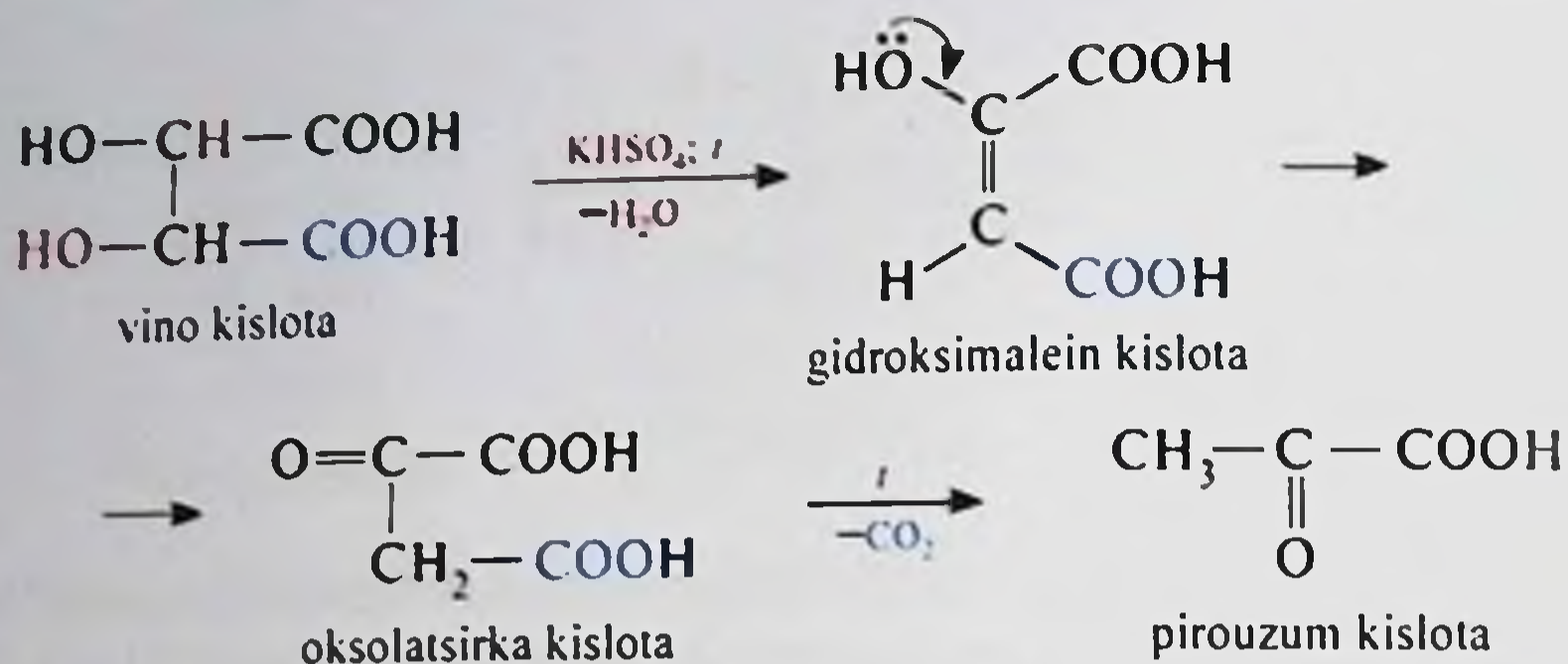


Bu tuz *segnet tuzi* deb yuritiladi. U kristallogidrat $\text{KOOCCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COONa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ holida bo'ladi. Segnet tuzi eritmasiga mis (II) gidroksidning ishqoriy eritmasi ta'sir ettirilsa, mis (II) gidroksidning cho'kmasi erib ketib, to'q ko'k rangdagi kompleks – Feling suyuqligi (reaktivi) hosil bo'ladi.



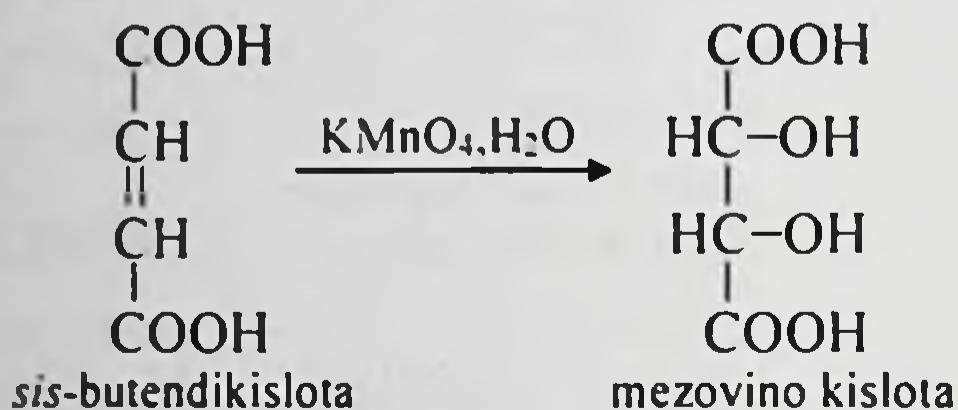
Feling suyuqligidan aldegidlarni, qandlarni aniqlash ushun foydalaniladi.

Vino kislota kaliy gidrosul'fat ishtirokida qizdirilsa, undan uglerod (IV) oksid ajralib shiqib, pirouzum kislota hosil bo'ladi.

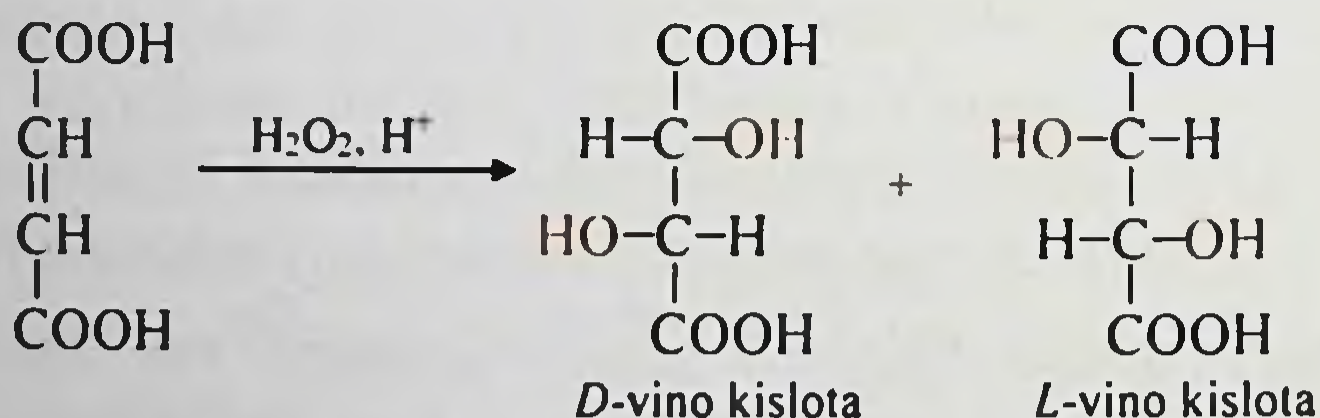


Vino kislota, uning izomerlarini to'yinmagan ikki asosli karbon kislotalarning gidroksillanish usuli bilan hosil qilish mumkin.

sis-Gidroksillash. *sis*-Butendikislota yumshoq sharoitda oksidlaganda mezovino kislota hosil bo'ladi.

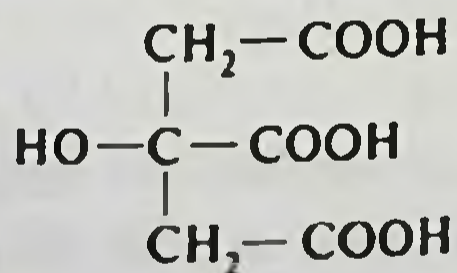


trans-Gidroksillash. *sis*-Butendikislota kislotali sharoitda peroksid bilan oksidlaganda *D*- va *L*-vino kislota aralashmasi (ratsemat) hosil bo'ladi.



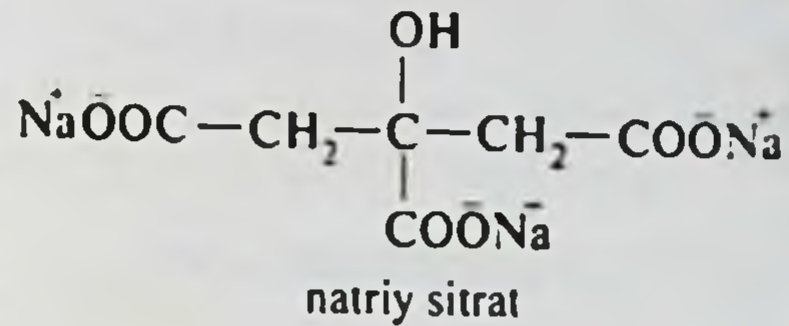
Vino kislota tibbiyotda vishillaydigan poroshok (vinokislotasining soda bilan aralashmasi) holida, kushsiz dori sifatida, ishqorlar bilan zaharlanganda esa zaharni kesuvchi modda, oziq-ovqat sanoatida limonadlarga tam beruvchi modda sifatida ishlatiladi.

Limon kislota (2-gidroksi-1,2,3-propantrikarbon kislota). Ush asosli oksikislota. U suvda va spirta yaxshi eriydigan, rangsiz kristall modda. Limon kislota suv bilan kristallanib, monogidrat hosil qiladi. U ko'p miqdorda uitrus mevalarida (limon, apel'sin), smorodina, malina, uzum, olsha kabi mevalarda, tamaki xamda g'o'za barglarida ushraydi. Limon kislota, olma kislota kabi trikarbon

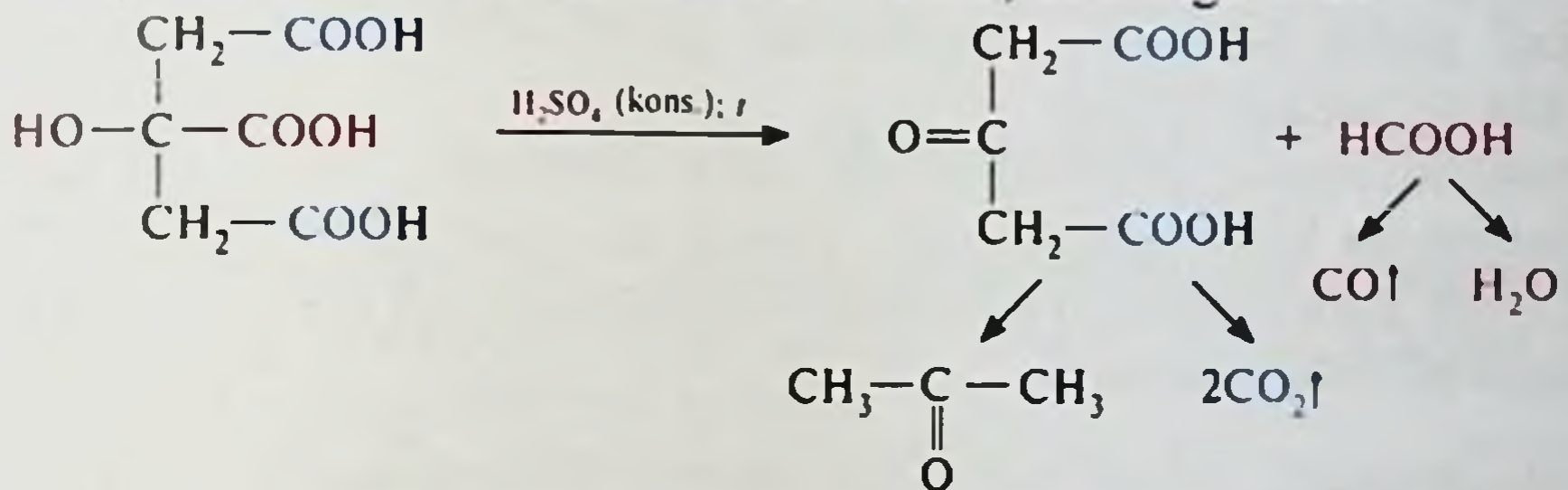


kislotalar siklida ishtirok etadigan modda almashinuvining muhim mahsulotlaridan biridir.

Limon kislota tuzlar, murakkab efirlar hosil qiladi. Uning tuzlari, efirlari *sitratlar* deb yuritiladi.



Limon kislota sulfat kislota ishtirokida qizdirilsa, α -oksikislota kabi parshalanadi, bunda shumoli kislota va atsetondikarbon kislotalar hosil bo'ladi. Keyingi bosqishda shumoli kislota parshalanib, suv va uglerod (II) oksid, dikarbon kislota esa dekarboksillanib, atsetonga o'tadi.



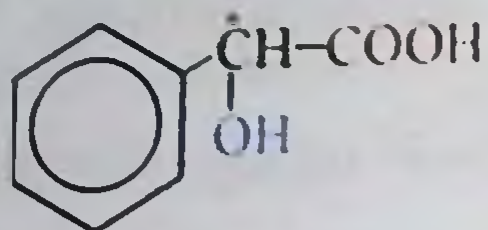
Limon kislota qandolatshilikda, to'qimashilikda sanoatida gazlamalarni bo'yashda, tibbiyotda qonni uzoq vaqt saqlashda hamda ishqorlar bilan zaharlanganda zaharni kesuvchi modda sifatida ishlatiladi.

11.2. Aromatik oksikislotalar

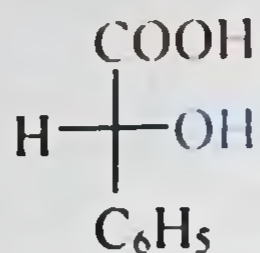
Aromatik oksikislotalar geterofunksional birikmalar bo'lib, ular molekulasida karboksil, gidroksil guruhlar hamda aromatik halqa mavjud bo'ladi. Ular ikki turga bo'linadi: 1) *aromatik oksikislotalar*, 2) *fenolokislotalar*.

Aromatik oksikislotalar molekulasida ham karboksil, gidroksil guruhlar mavjud bo'lib, ular alifatik oksikislotalarning xossalarini qaytaradi. Ular tarkibidagi gidroksil guruh aromatik halqada emas, balki yon zanjirda joylashgan. Aromatik oksikislotalarning birinshi vakili bodom kislotaadir.

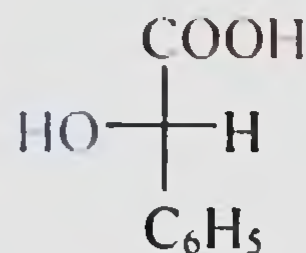
Bodom kislota tarkibida bitta asimmetrik uglerod atomi bo'lganligi tufayli u ikkita optik faol izomerlar ko'rinishida mavjud bo'ladi



bodom kislota
feniloksisirka kislota
oksifeniletan kislota



D-bodom kislota



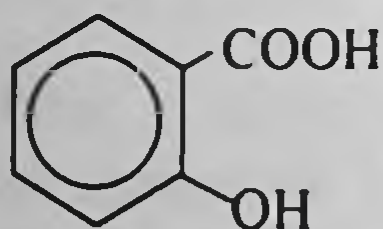
L-bodom kislota

11.2.1. Fenolokislotalar

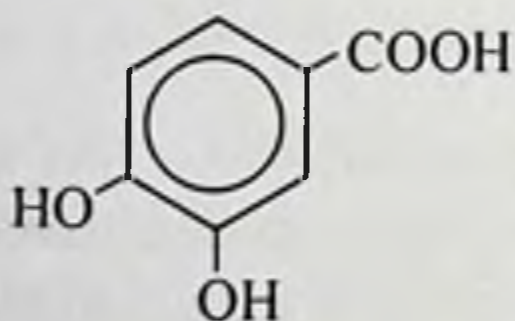
Aromatik halqadagi bir yoki bir nesha vodorod atomlarining gidroksil guruhga almashgan aromatik kislota hosilalariga fenolokislotalar deyiladi.

Fenolokislotalar aromatik oksikislotalarning izomerlari bo'lib, bularda karboksil guruh (-COOH) va gidroksil guruh (-OH) bevosita benzol halqasida joylashgan bo'ladi.

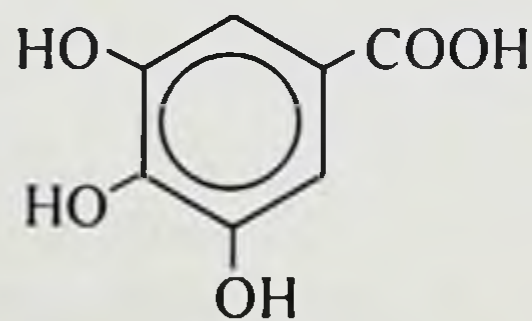
Fenolokislotalar molekulasidagi ham karboksil, ham gidroksil guruhlar soniga ko'ra turkumlanadi. Ular a) bir asosli (-COOH bitta) bir atomli (-OH guruh bitta), b) ikki atomli bir asosli, c) ush atomli bir asosli va hokazo bo'lishi mumkin.



salitsil kislota
bir asosli bir atomli
fenolokislota



pirokatexin
bir asosli ikki atomli
fenolokislota



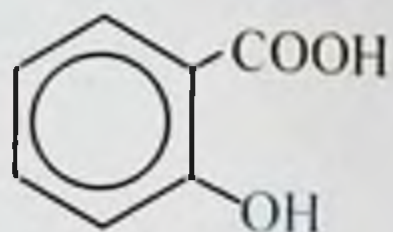
gall kislota
bir asosli uch atomli
fenolokislota

11.2.1.1. Nomenklaturasi

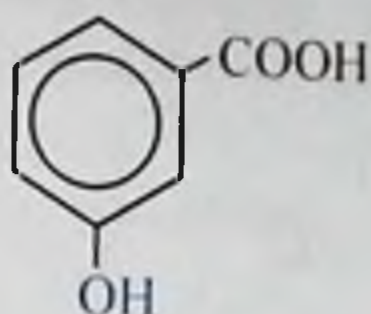
Fenolokislotalar *trivial*, *xalqaro o'rinbosarli* va *ratsional* nomenklaturalar bo'yicha nomlanadi.

Xalqaro o'rinbosarli nomenklatura bo'yicha nomlashda fenolokislotalar aromatik kislotalarning hosilasi deb qaraladi. Aromatik kislota nomini oldiga gidroksil guruhning holati, uning nomi prefiks shaklida qo'yiladi.

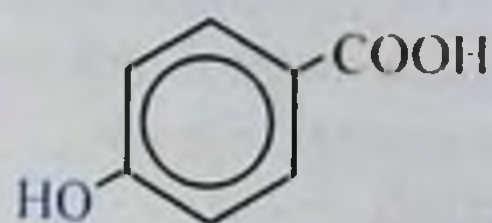
Fenolokislotalarning eng muhim vakillari:



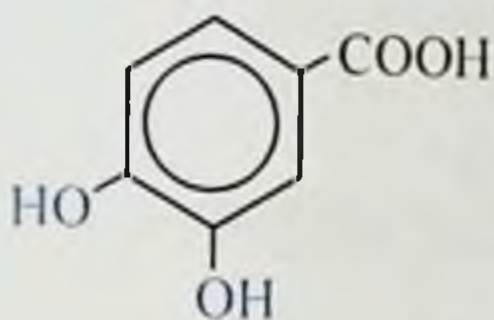
salitsil kislota
2-gidroksibenzoy kislota
o-gidroksibenzoy kislota



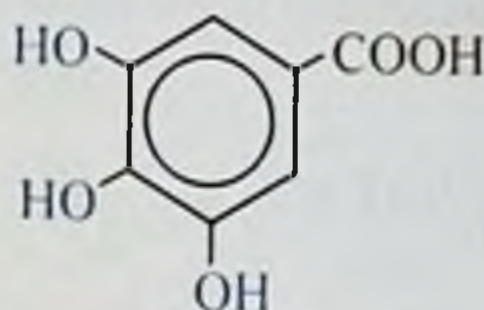
3-gidroksibenzoy kislota
m-gidroksibenzoy kislota



4-gidroksibenzoy kislota
p-gidroksibenzoy kislota



3,4-digidroksibenzoy kislota
pirokatexin kislota



3,4,5-trigidroksibenzoy kislota
gall kislota

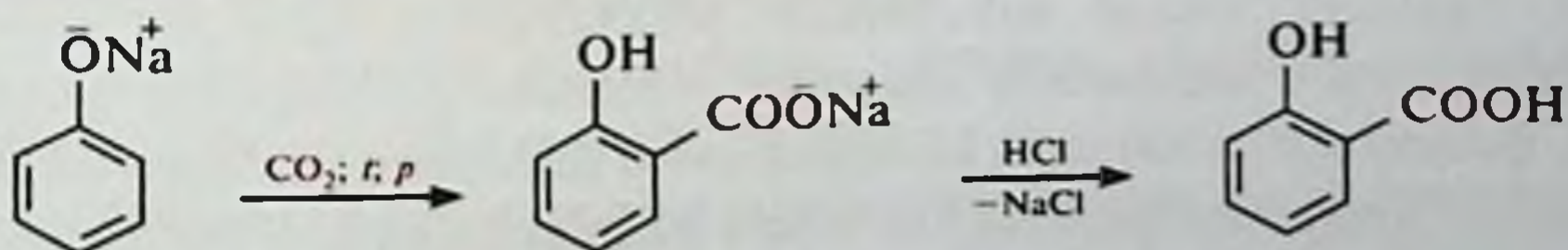
11.2.1.2. Olinish usullari

Tabiiy usullari. Ko'pgina fenolokislotalar o'simliklar tarkibida erkin holda yoki murakkab efirlar holida bo'ladi. O'simliklardan ularni individual holda ajratib olish mumkin.

Fenolokislotalarni olishning tabiiy usullaridan tashqari, **sintetik olinish usullari** ham mavjud.

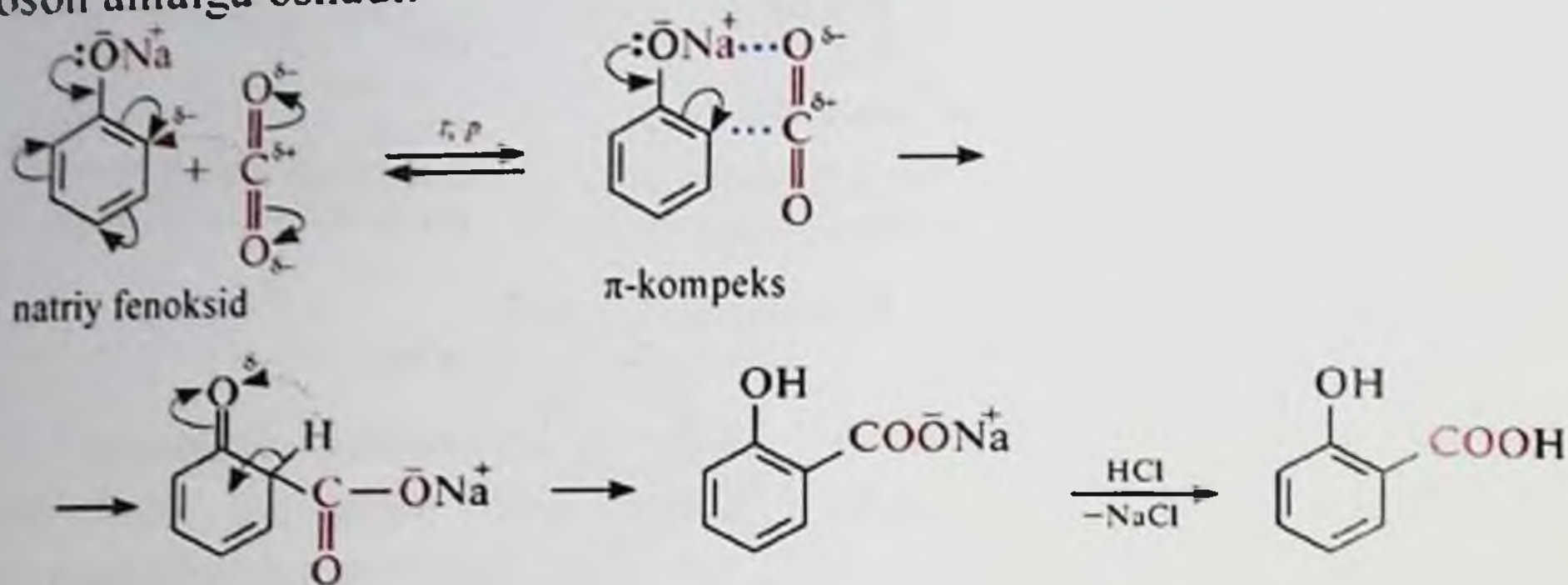
Sintetik olishining usullari – bu arenkarbon kislotalar molekulasiga gidroksil guruh kiritish (1 usul) yoki fenollar tarkibiga karboksil guruh kiritish (2 usul) ga asoslangan.

1) **Fenolyat tarkibiga karboksil guruh kiritish (fenollarni karboksillash) (Kolbe-Shmitt reaksiyasi).** Uglerod (IV) oksidi 120-140°C haroratda 5 atm bosim ostida natriy fenolyatga ta'sir ettirilganda avval natriy salitsilat hosil bo'ladi. Natriy salitsilat xlorid yoki sulfat kislota bilan parshalanganda salitsil kislota ajralib shiqadi.

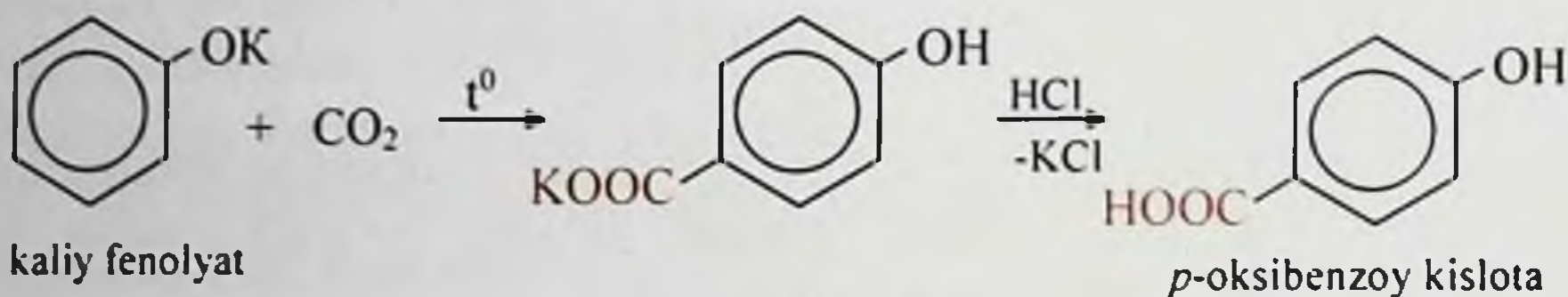


Reaksiya elektrofil o'rin olish (S_E) reaksiya mexanizmi bo'yicha boradi. Uglerod (IV) oksid kushsiz elektrofil bo'lgani ushun reaksiya ushun fenol emas, elektrodonorlik xossasi fenolnikidan yuqori bo'lgan natriy fenolyat olinadi. Fenoksid ion (+M) effekti tufayli benzol halqasidagi

elektron zishlikni, fenoldagi gidroksil guruhga nisbatan ko'proq oshiradi. Natijada benzol halqasining S_E reaksiyalardagi faolligi ortadi, reaksiya oson amalga oshadi.

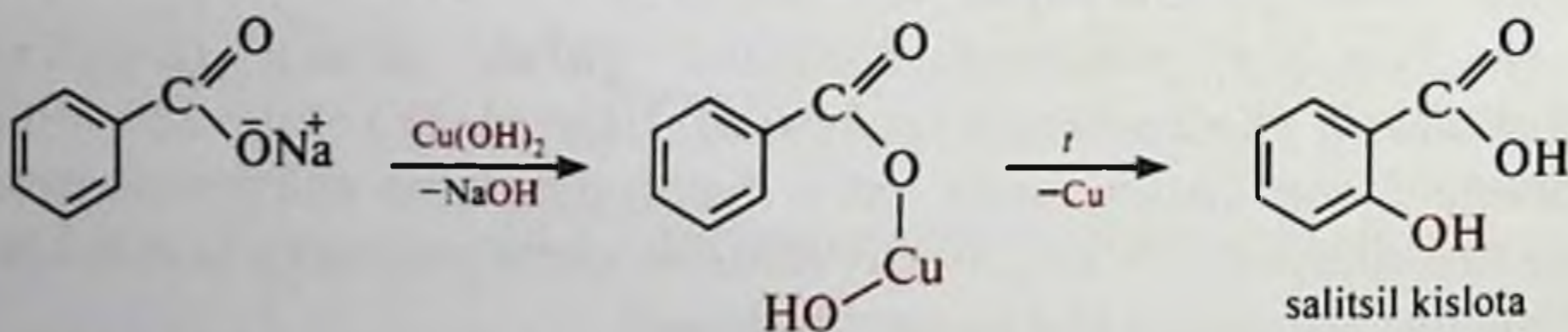


Agar natriy fenolyat o'rniga kaliy fenolyat olinsa va bu reaksiya yuqori haroratda olib borilsa, *p*-gidroksibenzoy kislota hosil bo'ladi.

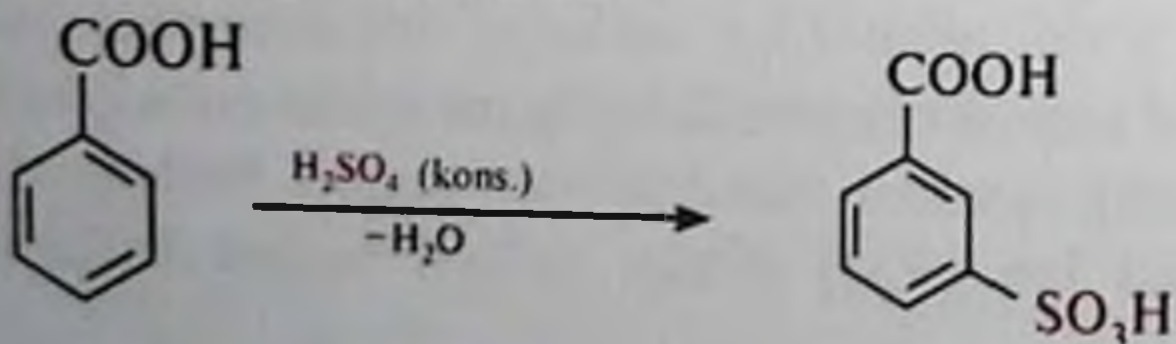


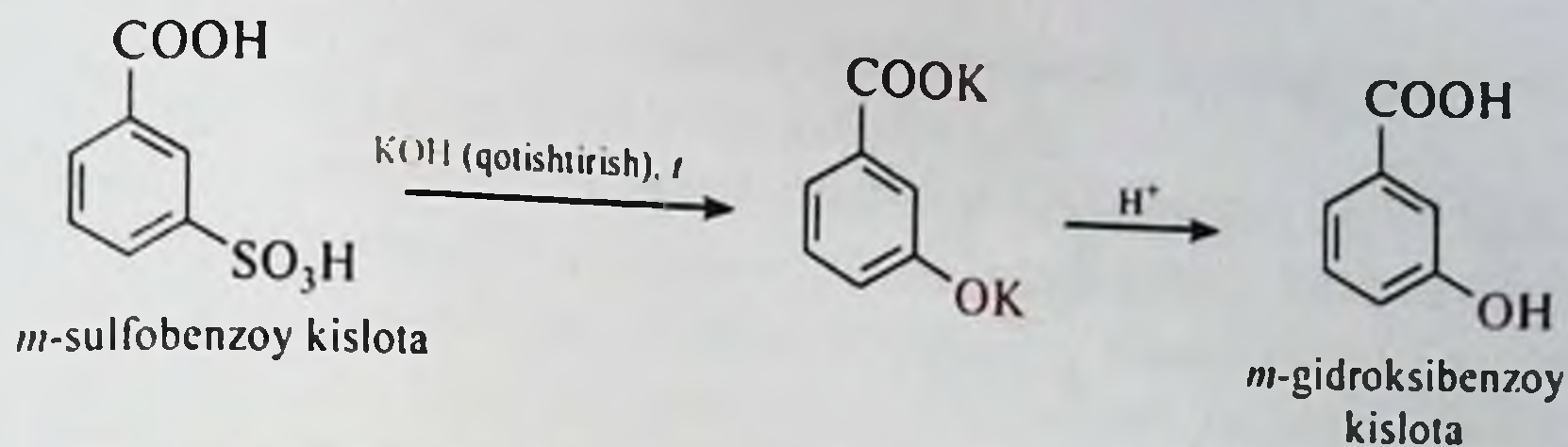
2) Arenkarbon kislota molekulasiga gidroksil guruh kiritish (aromatik kislotalarni gidroksillash). Aromatik karbon kislotalardagi benzol halqasiga gidroksil guruh ikkita usul bilan kiritiladi.

2.1. Birinshi usulda arenkarbon kislotalarning asosli mis (II) tuzlarini qizdirganda aromatik yadroning *o*-holatiga gidroksil guruh kiradi.

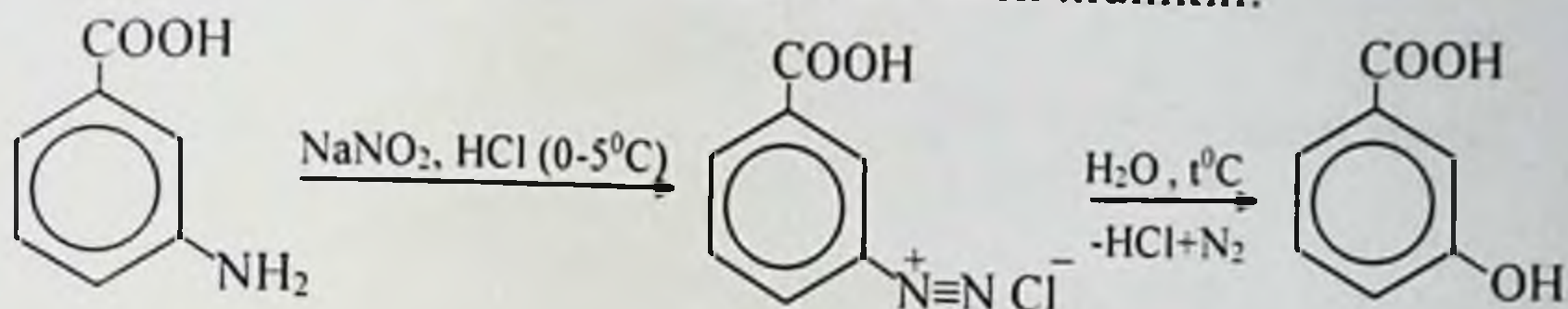


2.2. Ikkinchi usulda sulfobenzoy kislotalarning ishqorlar bilan qotishtirish orqali arenkarbon kislotalar molekulasiga gidroksil guruh kiritish. Buning uchun aromatik kislotalar avval sulfolanadi, so'ngra undan tuz olinadi. Olingan sulfokislota tuzi ishqor bilan qotishtiriladi, sulfoguruh gidroksil guruhga almashinadi.





2.3. *Aromatik aminobenzoy kislotalardan olish.* Fenolokislotalarni aromatik aminobenzoy kislotalardan ham olish mumkin:



11.2.1.3. Fizikaviy xossalari

Fenolokislotalar rangsiz, qattiq kristall moddalar. Bitta fenol gidroksili saqlagan fenolokislotalar suvda yomon eriydi. Fenol gidroksillari sonining ortishi bilan ularning eruvshanligi ham ortadi. Masalan, salitsil kislota suvda yomon eriydi, gall kislota (3,4,5-trioksibenzoy kislota) suvda, spirtida, efirda yaxshi eriydi.

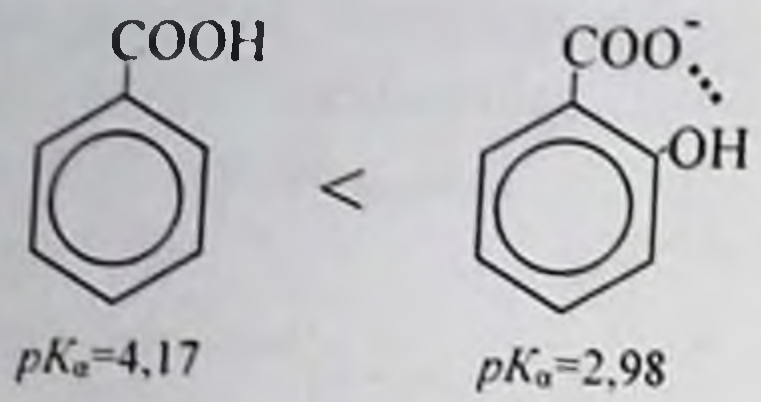
11.2.1.4. Kimyoviy xossalari

Fenolokislotalar karboksil, fenol gidroksili guruhlari ishtirokida va aromatik halqa hisobiga boradigan reaksiyalarga kirishadi.

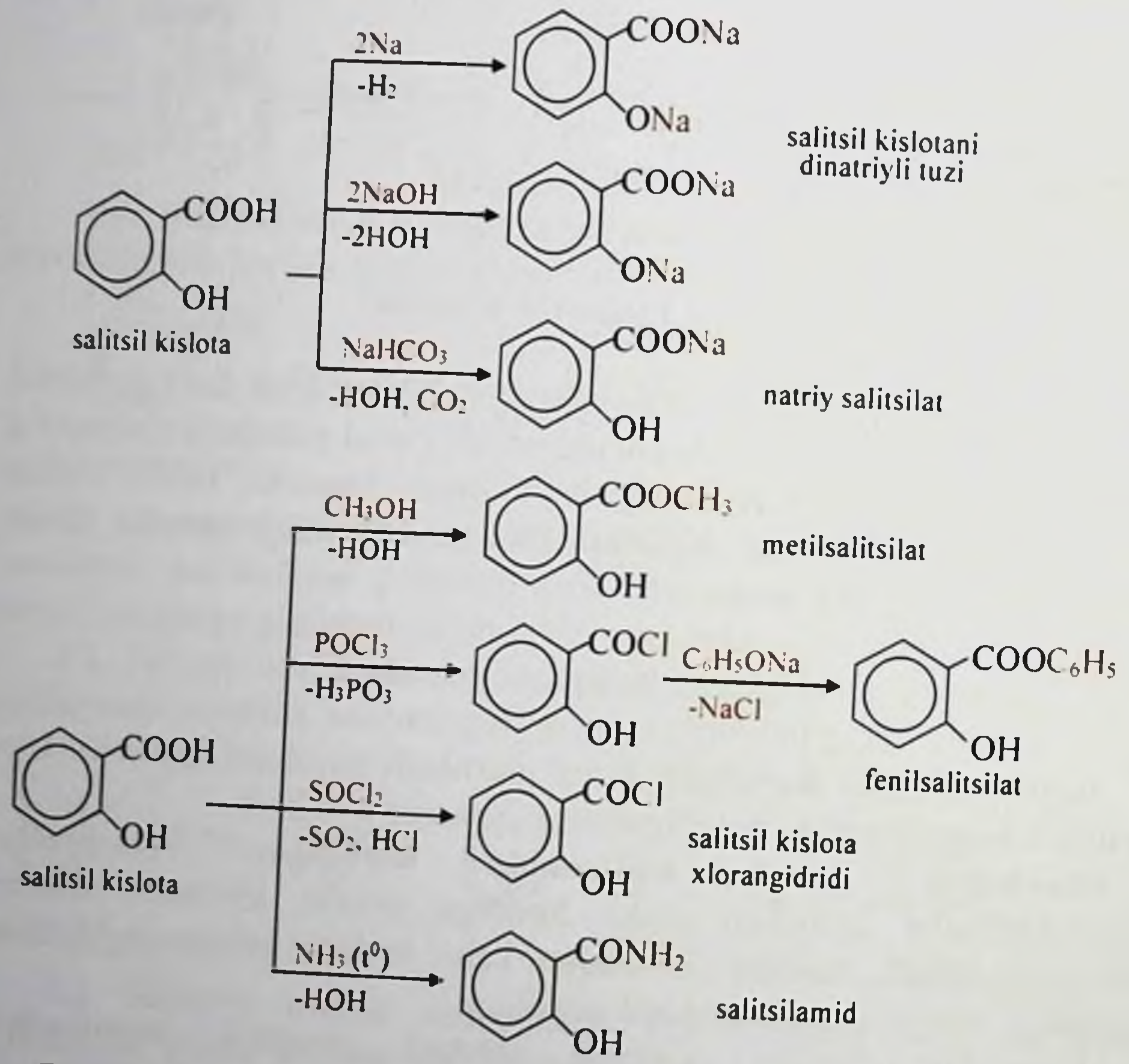
Karboksil guruh ishtirokida boradigan reaksiyalar. Fenolokislotalar karboksil guruh hisobiga avvalo, kislotalik xossani namoyon qiladi, karbon kislotalar kabi tuzlar, galogenangidridlar, murakkab efirlar va amidlar hosil qiladi.

Fenolokislotalarning kislotali xossasi aromatik monokarbon kislotalarnikiga nisbatan kushli bo'ladi.

Oksibenzoy kislotalarning ishida *o*-oksibenzoy kislotalik xossasi uning *m*- va *p*-izomerlarnikiga nisbatan kushlidir. Buning sababi shundaki, *o*-oksibenzoy kislotalik karboksil guruh kislorodi bilan fenol gidroksili vodorod atomi orasida ishki vodorod bog'lanish vujudga kelgan. Bu vodorod bog'lanish tufayli dissosiyatsiyalanganda hosil bo'ladigan karboksilat ion stabillashadi, kislota anioni qancha turg'un bo'lsa, kislotalik xossasi shunsha yuqori bo'ladi.



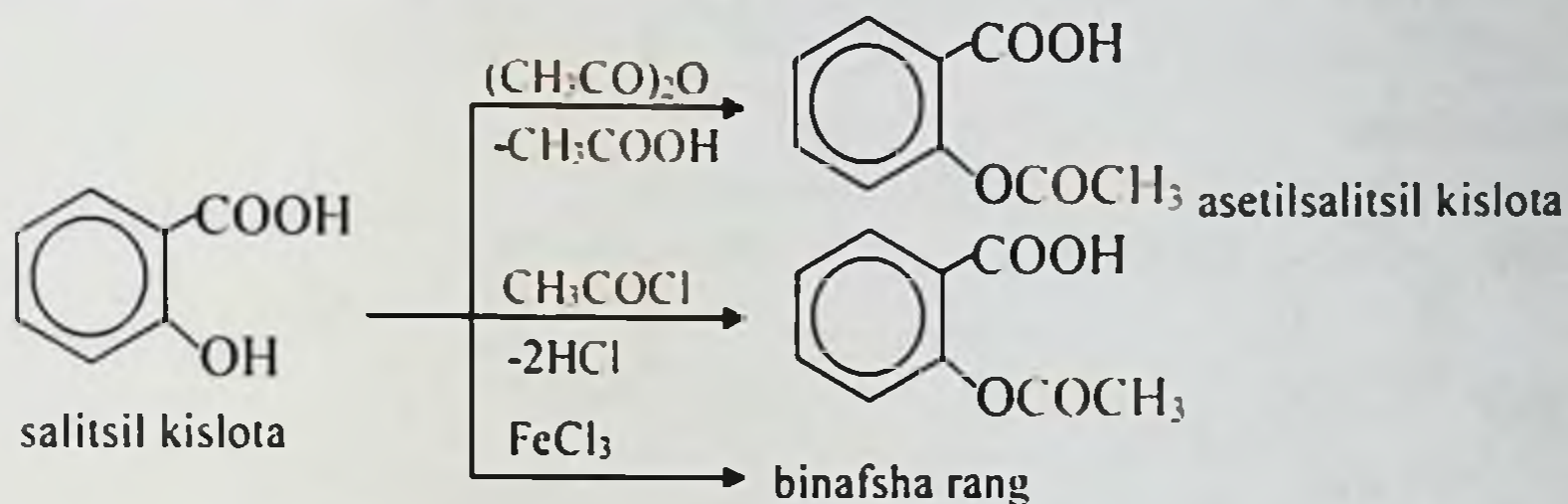
Fenolokislotalarning kimyoviy xossalarini ularning vakili salitsil kislota misolida ko'rib shiqamiz.



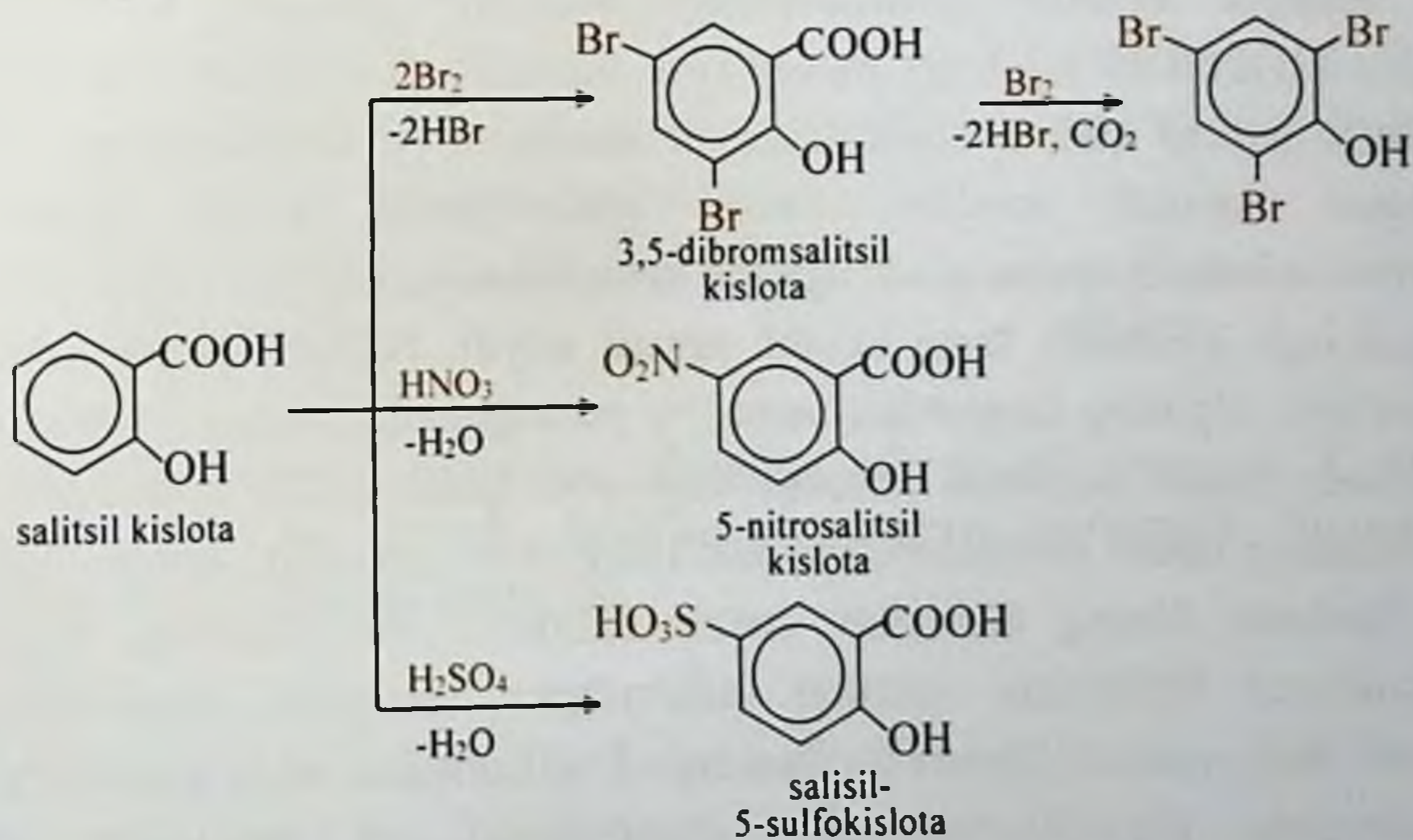
Fenolokislotalar tarkibidagi karboksil guruh va fenol gidroksili hisobiga kislotali xossani namoyon qiladi. Shuning uchun ular metallar, ishqoriy metallarning gidroksidlari bilan ta'sirlashganda fenolyatotuzlarni (ikkala guruh reaksiyaga kirishadi) hosil qiladi. Ularga ishqoriy guruh metall karbonatlari ta'sir ettirilsa, faqat karboksil guruh reaksiyaga kirishadi. Karboksil guruh karbonat kislotani uni tuzidan siqib shiqaradi. Lekin fenol gidroksilining kislotali xossasi karbonat kislotaga nisbatan

kushsiz bo'lgani uchun u ishqoriy karbonatlarni tuzidan siqib shiqara olmaydi, shuning uchun reaksiyaga kirishmaydi.

Fenol gidroksili ishtirokida boradigan reaksiyalar. Fenol gidroksili hisobiga fenolokislotalar murakkab efirlar hosil qiladi. Salitsil kislota sirka anhidrid ta'sir ettirilsa, salitsil kislota ning atsetil (sirka) murakkab efiri hosil bo'ladi. Fenolokislotalar fenol gidroksili hisobiga temir (III) xlorid bilan binafsha rang beradi.

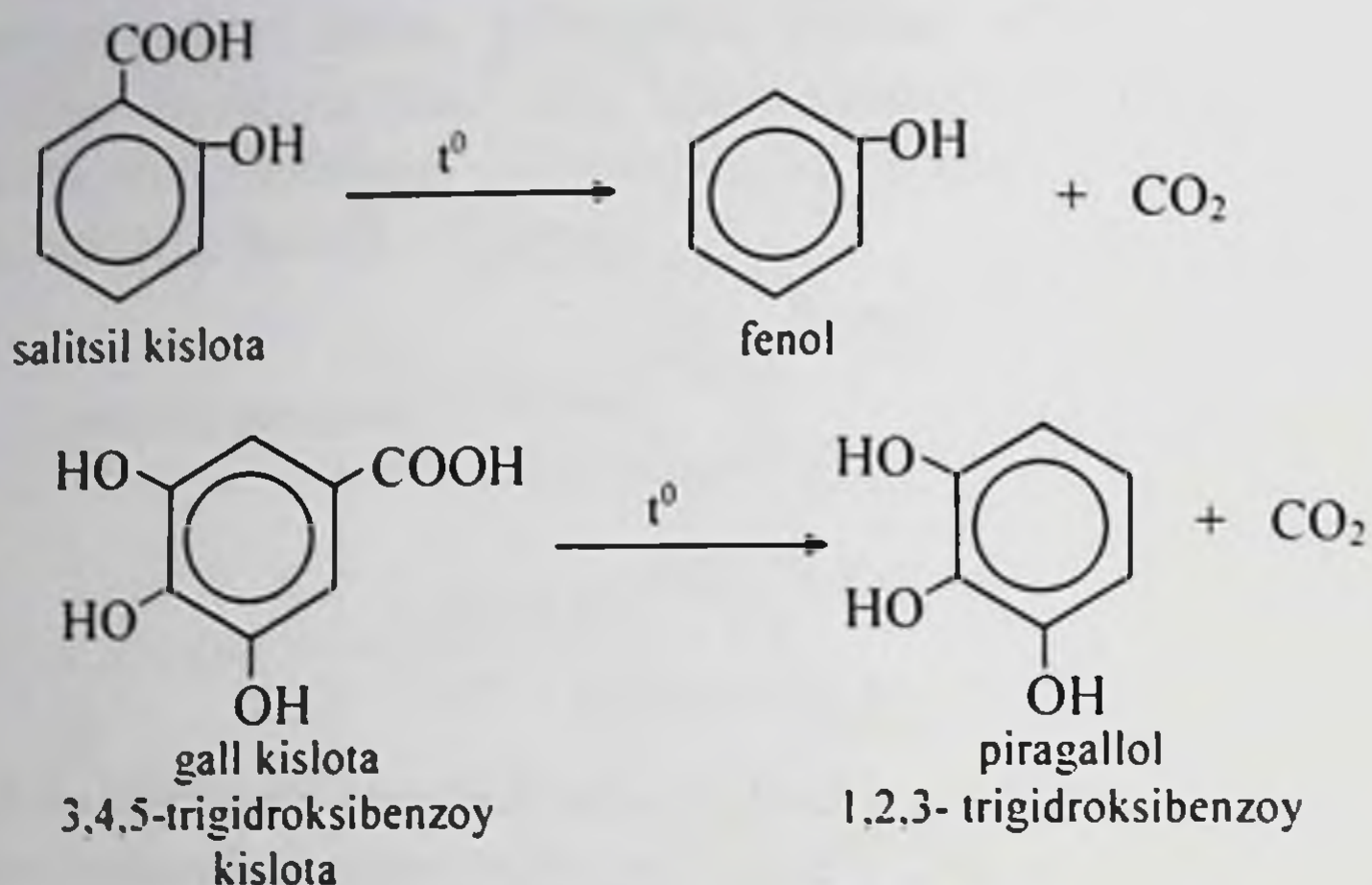


Fenolokislotalar molekulasidagi benzol halqasi hisobiga elektrofil o'rin olish (S_E) reaksiyalari. Fenolokislotalar molekulasidagi benzol halqasi hisobiga elektrofil o'rin olish (S_E) reaksiyalariga kirishadi. Elektrofil o'rin olish reaksiyalari yumshoq sharoitda oson amalga oshadi. Salitsil kislota bromli suv ta'sir ettirilsa, tezda 3,5-dibrom salitsil kislota cho'kmaga tushadi.



Salitsil kislota o'zining *m*- va *p*-izomerlariga qaraganda S_E reaksiyalariga oson kirishadi, shunki unda muvofiqlashgan orientatsiya kuzatiladi.

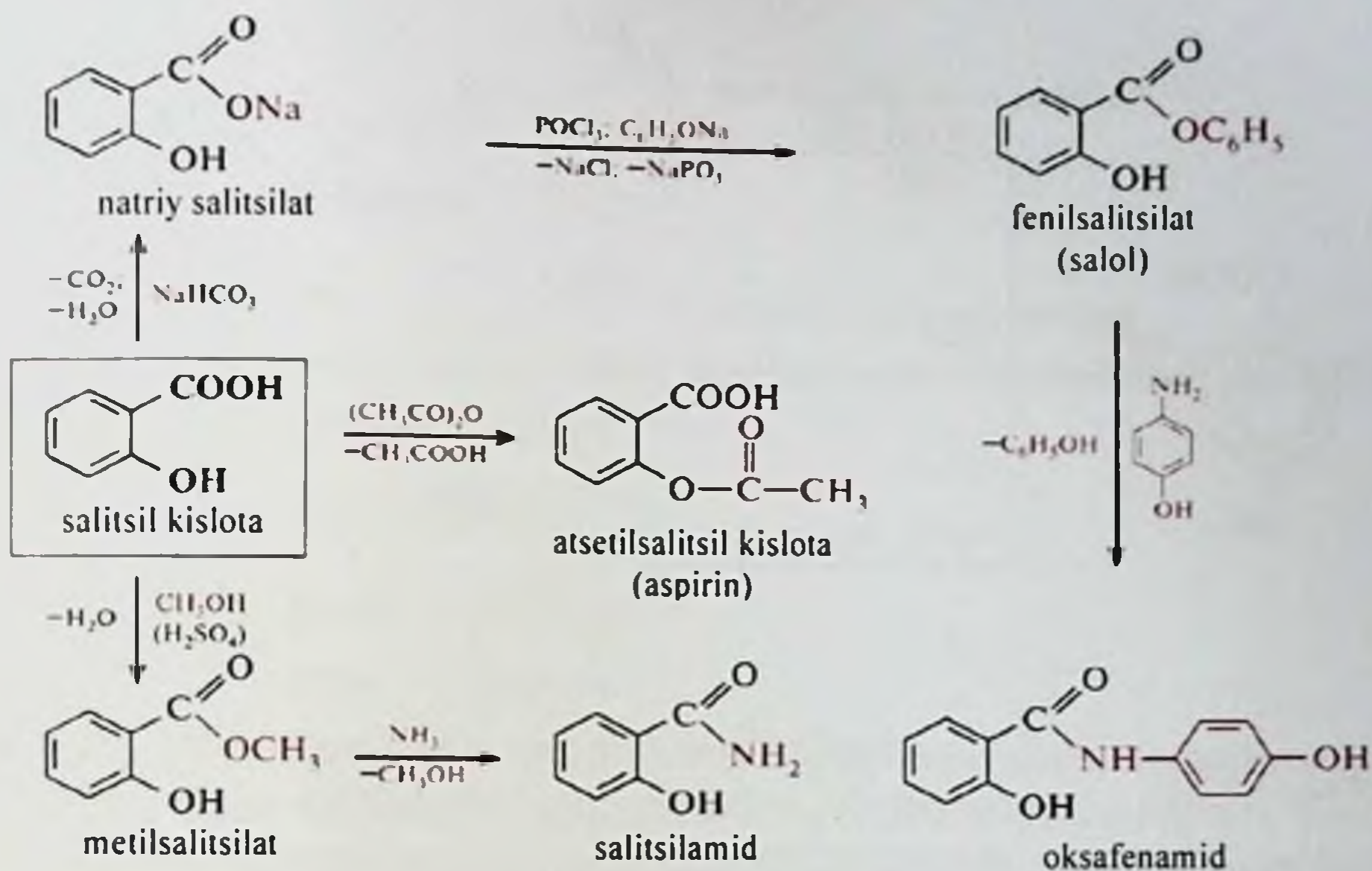
Dekarboksillanish reaksiyasi. Fenolokislotalar juda oson dekarboksillanadi. Salitsil kislota ehtiyotkorlik bilan qizdirilsa, karbonat angidrid ajralib shiqib, fenol hosil bo'ladi.



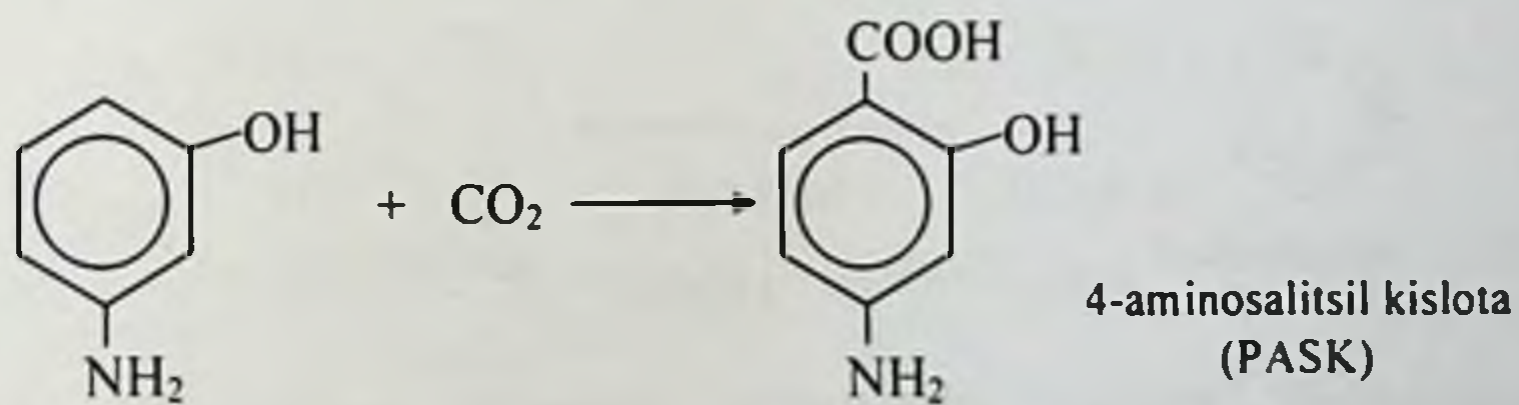
11.2.1.5. Ayrim namoyondalari

Salitsil kislota (*o*-oksibenzoy kislota) (*Asidum salicylicum*)
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ tol bargi va ildizida uchraydi. Tol lotinsha *salix* deb ataladi. Salitsil kislota 159°C da suyuqlanadigan, suvda yomon eriydigan rangsiz kristall modda. Sekin qizdirilganda avval haydaladi (sublimatlanadi), qattiq qizdirilganda dekarboksillanadi (fenol va karbonat angidridga ajraladi). Issiq suvda yaxshi eriydi. Salitsil kislota benzoy kislotaga, o'zining izomerlari *meta*- va *para*-gidroksibenzoy kislotalarga nisbatan kushli kislotali xossani namoyon qiladi ($pK_{\alpha}=2,98$). Salitsil kislota ning spirtli eritmaları, mazlari tibbiyotda antiseptik vosita sifatida qo'llaniladi. Uning hosilalari: natriy salitsilat, metilsalitsilat, aspirin, salitsilamid tibbiyotda isitmani tushiradigan, analgetik, shamollashga qarshi dori vositasi sifatida qo'llaniladi. Fenilsalitsilat ishak kasalliklarini davolashda dezinfeksiyalovchi, oksafenamid o't haydovchi dori preparatlari bo'lib xizmat qiladi.

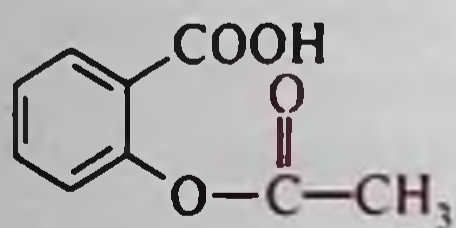
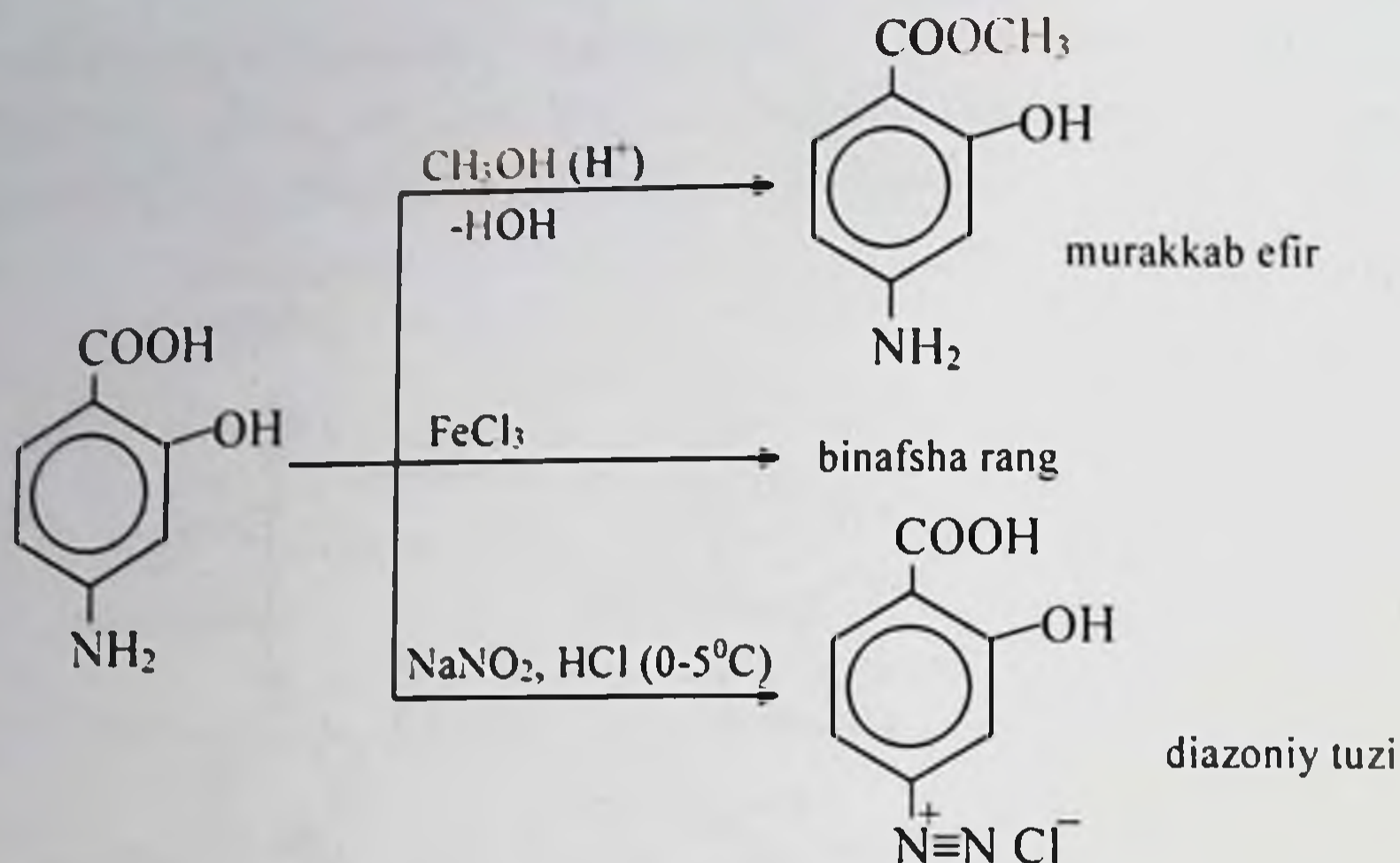
Salitsil kislota asosida olinadigan dori vositalari.



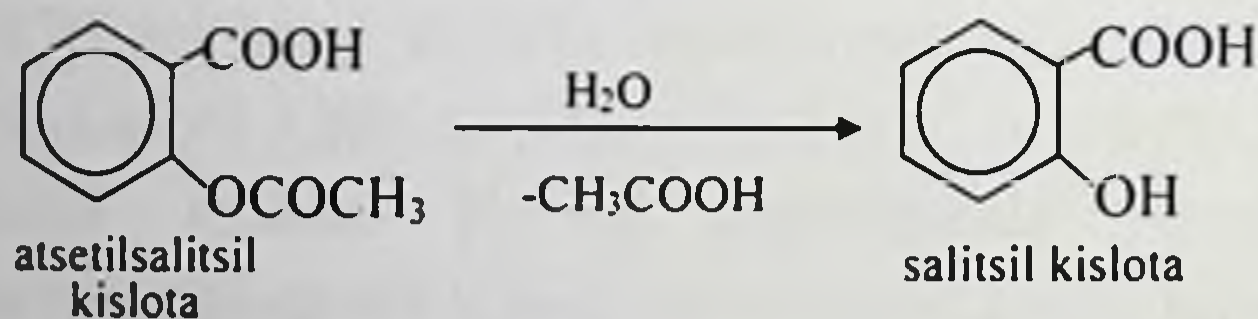
***p*-Aminosalitsil kislota (PASK)** tibbiyotda sil kasalligini davolashda ishlatiladi. U *m*-aminofenolga uglerod (IV) oksid ta'sir ettirib olinadi.



PASK kimyoviy xossalari jihatidan bir asosli aromatik karbon kislotalarning, bir atomli fenollarning hamda birlamshi aromatik aminlarning xossalarini qaytaradi.

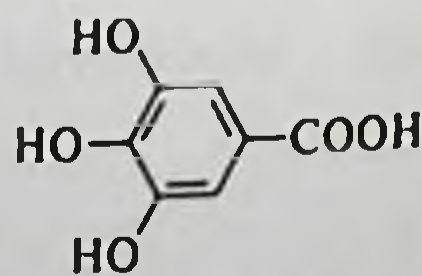


Atsetilsalitsil kislota (aspirin) suvda yomon eriydigan kristall modda. U murakkab efir bo'lganligi uchun ozgina nam ta'sirida ham oson gidrolizlanadi. Atsetilsalitsil kislota ni gidrolizlangan yoki gidrolizlanmaganini tekshirish uchun unga temir (III) xlorid ta'sir ettiriladi. Sof atsetilsalitsil kislota tarkibida fenol gidroksili yo'qligi uchun temir (III) xlorid bilan binafsha rang bermaydi. Gidrolizlangan bo'lsa, gidroliz mahsuloti salitsil kislota $FeCl_3$ bilan binafsha rang beradi.

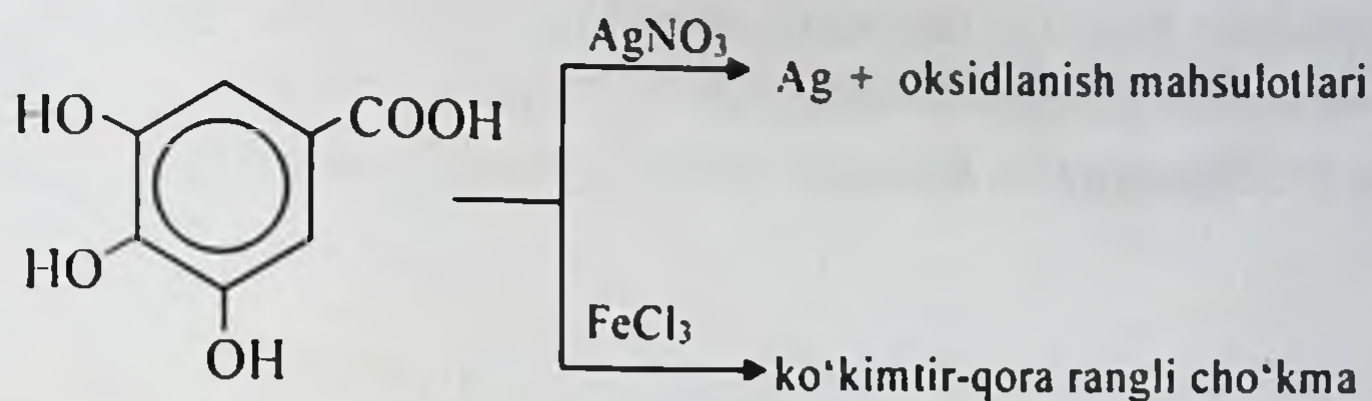


Atsetilsalitsil kislota tibbiyotda isitmani tushiruvchi, og'riqni qoldiruvchi va qonni suyultiruvchi dori vositasi sifatida keng qo'llanilmoqda.

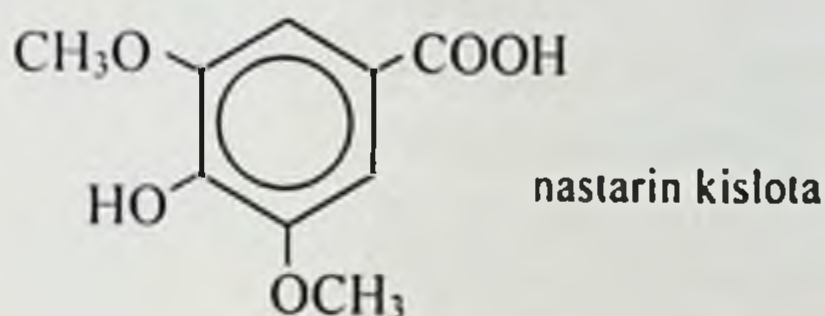
Gall kislota (3,4,5-trigidroksi benzoy kislota). $220^{\circ}C$ da suyuqlanadigan, qaynoq suvda, spirta va efirda yaxshi eriydigan kristall modda. Qizdirilganda dekarboksillanib, pirogallol va karbonat angidrid hosil qiladi. Birinshi marta fransuz vinosidan ajratib olingan. Fransiya qadimda Galli deb atalgan. *Gall kislota* nomi shundan kelib shiqqan. Gall kislota oshlovchi moddalar, shoy, taninlar tarkibida, dub po'stlog'ida bo'ladi.



U pirogallolga o'xshab kushli qaytaruvchi.



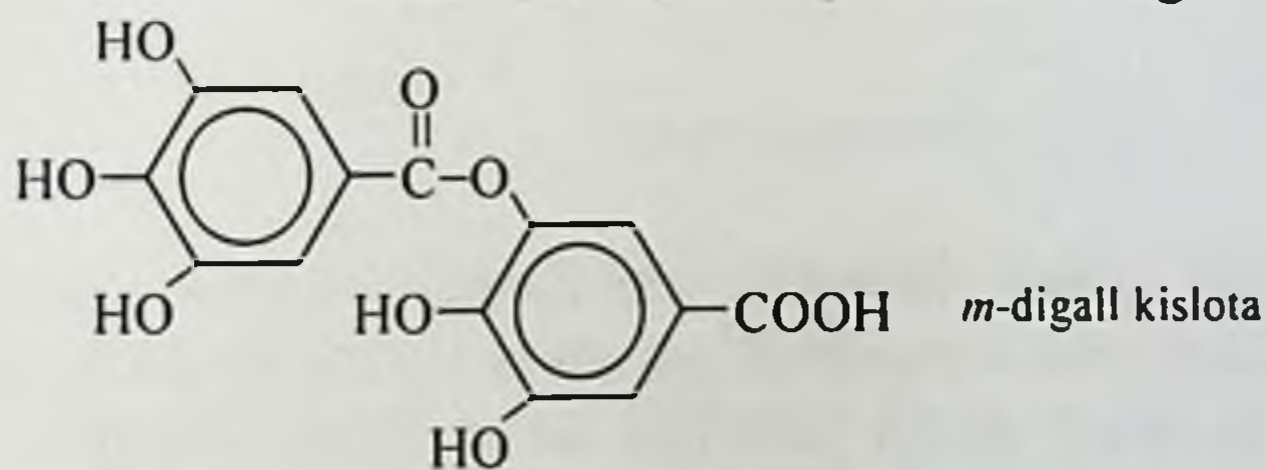
Gall kislotaning dimetil efiri bo'lgan nastarin kislotasi o'simlik dunyosida keng tarqalgan.



Gall kislota bo'yoqlar sintezida, pirogallolni olishda, farmatsevtika sanoatida fenol miqdorini aniqlovchi standart sifatida ishlatiladi. Gall kislotaning asosli vismut tuzi $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COOBi}(\text{OH})_2$ dermatol antiseptik dori sifatida ishlatiladi.

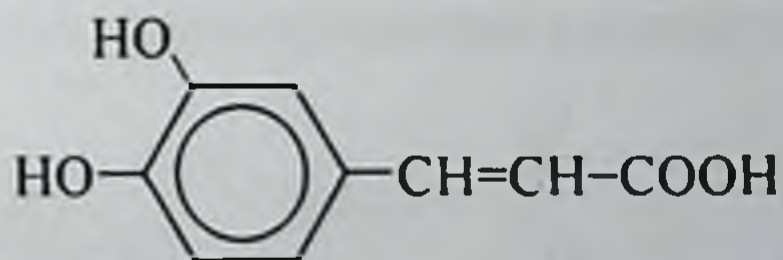
Oshlovchi moddalarning asosiy tarkibiy qismi bo'lgan tanin gall kislotaning glikozididir. Taninning suvli eritmaları oqsilni sho'ktirish xususiyatiga ega.

Gall kislota tanin molekulasida, asosan *m*-digall kislota holida bo'ladi.



Oshlovchi moddalar suvda yaxshi eriydi va burishtiruvchi ta'mi bilan xarakterlanadi. Ular kishik dozada burishtiruvchi ta'sirga ega bo'lgani uchun tabbiyotda burishtiruvchi modda sifatida ishlatiladi.

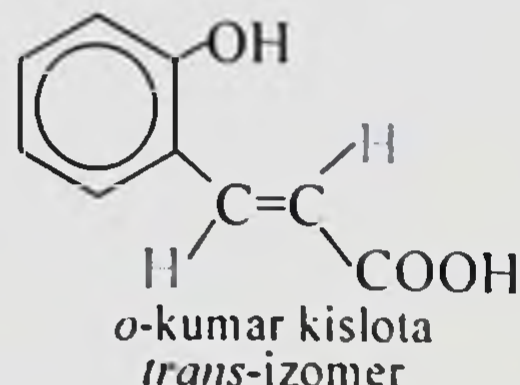
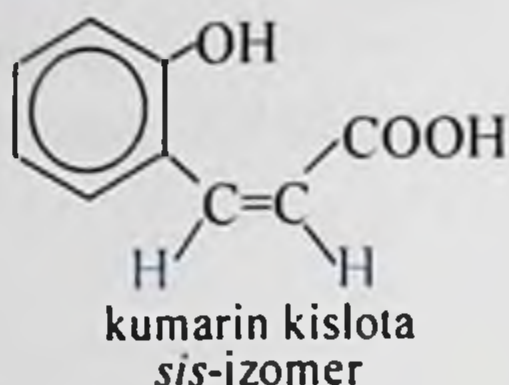
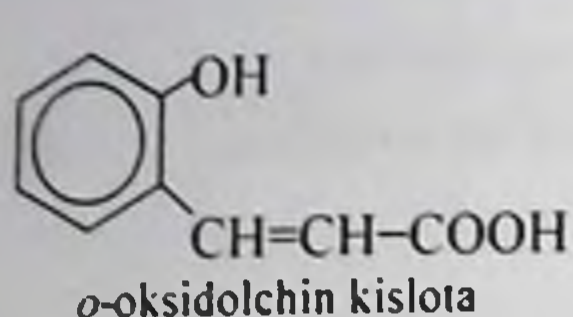
To'yinmagan fenolokislotalar ham mavjud bo'lib, ularga qahva, kumar, kumarin kislotalar misol bo'ladi.



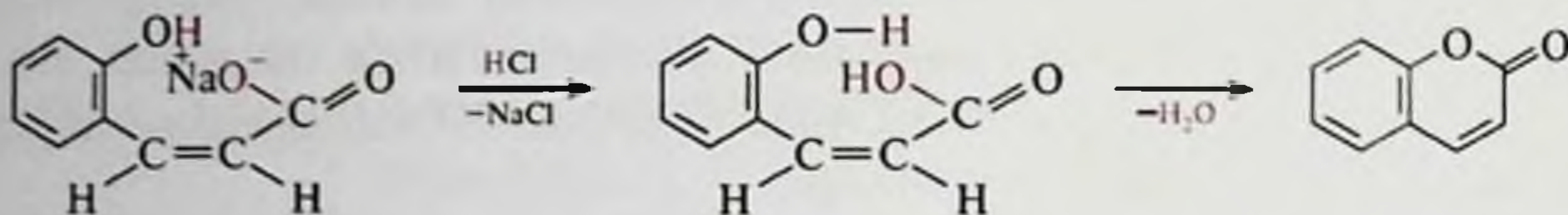
Qahva kislota [3-(3,4-digidroksifenil)-propen kislota]. Qahva kislota barcha o'simliklar tarkibida uchraydi va shamollashga qarshi ta'sirga ega.

o-Oksidolshin kislota to'yinmagan kislotalar kabi ikkita geometrik shaklda *sis*- va *trans*-izomerlar shaklida bo'ladi.

sis-izomer – kumarin kislota, *trans*-izomer – *o*-kumar kislota deb ataladi.



Kumarin kislota erkin holda uchramaydi, u ko'pinsha tuz holdida bo'ladi. Uning tuzidan sof holda kumarin kislota ajratib olmoqshi bo'linsa, u bir molekula suv ajratib, osonlik bilan lakton-kumaringa aylanadi.



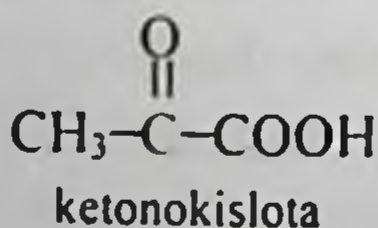
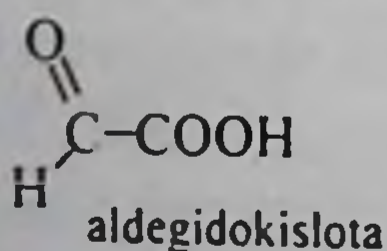
Kumarin yoqimli hidga ega bo'lgan qattiq moddadir. Uning hosilalari o'simlik olamida ko'p tarqalgan. Ulardan ba'zilari tibbiyotda (neodikumarin, febromaron va boshqalar) tromboflebitlarni davolashda ishlatiladi.

11.3. Oksokislotalar

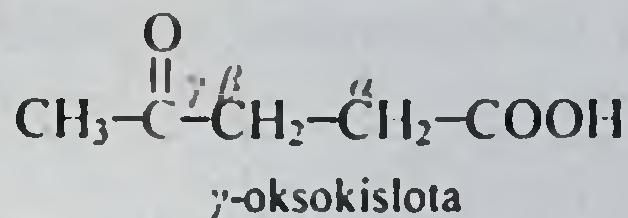
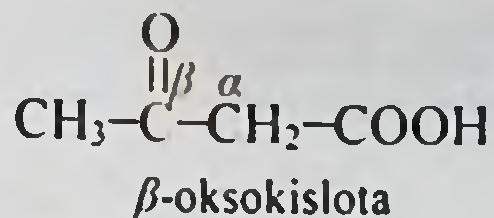
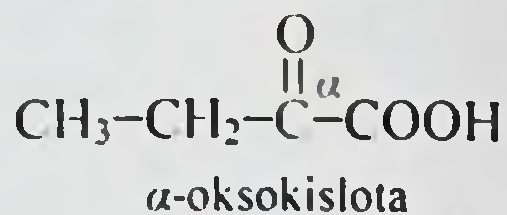
Tarkibida karbonil guruh (aldegid yoki keton) saqlagan karbon kislota hosilalariga oksokislotalar yoki oksokarbon kislotalar deyiladi.

Ular tarkibidagi karbonil guruh tabiatiga ko'ra, aldegidokislota va ketonokislotalarga bo'linadi.

Molekulasida aldegid hamda karboksil guruhlari bo'lgan organik birikmalar aldegidokislotalar, keton va karboksil guruxlar saqlagan birikmalar ketonokislotalar deb ataladi.



Oksokislotalar karboksil soniga ko'ra bir va ikki asosli, karbonil guruhning karboksil guruhga nisbatan joylashishiga qarab, α -, β -, γ -va hokazo oksokislotalarga turkumlanadi.

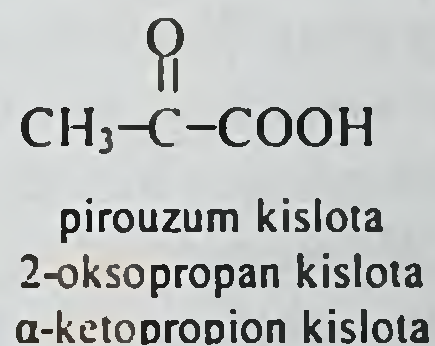
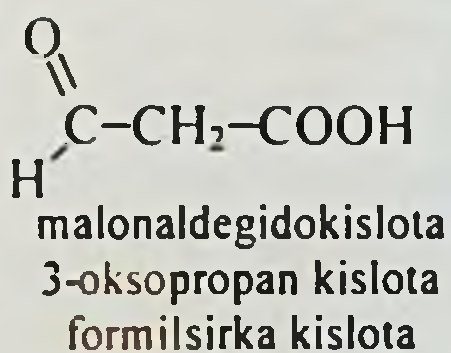
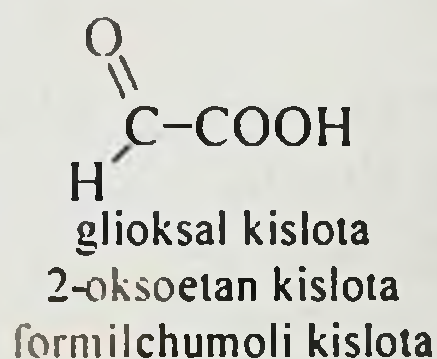


11.3.1. Nomenklaturasi

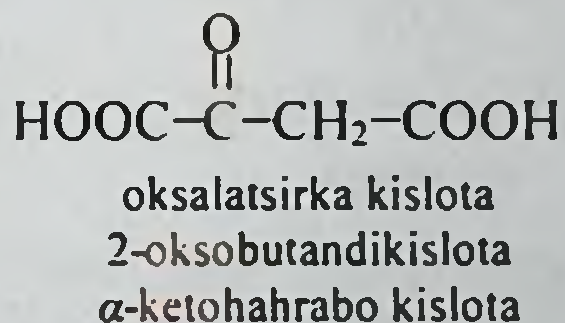
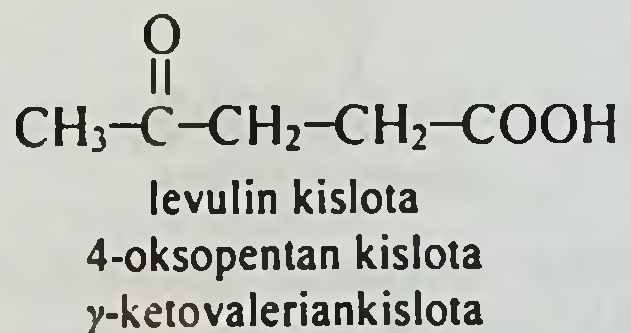
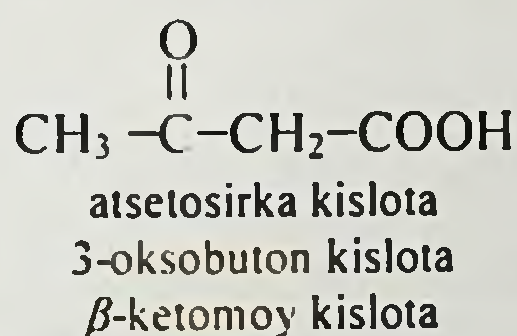
Oksokarbon kislotalar asosan empirik nom bo'yicha yuritiladi – glioksal, pirouzum, oksolatsirka, levulin va hokazo). Ularni nomlashda trivial va xalqaro o'rinbosarli nomenklaturalar ham ishlatiladi.

Xalqaro o'rinbosarli nomenklatura bo'yicha nomlashda karbonil guruhning holati raqamlar bilan ifodalanib, tegishli kislota ning sistematik nomining oldiga *okso-* old qo'shimshasi qo'shib aytiladi.

Aldegidokislotalar:



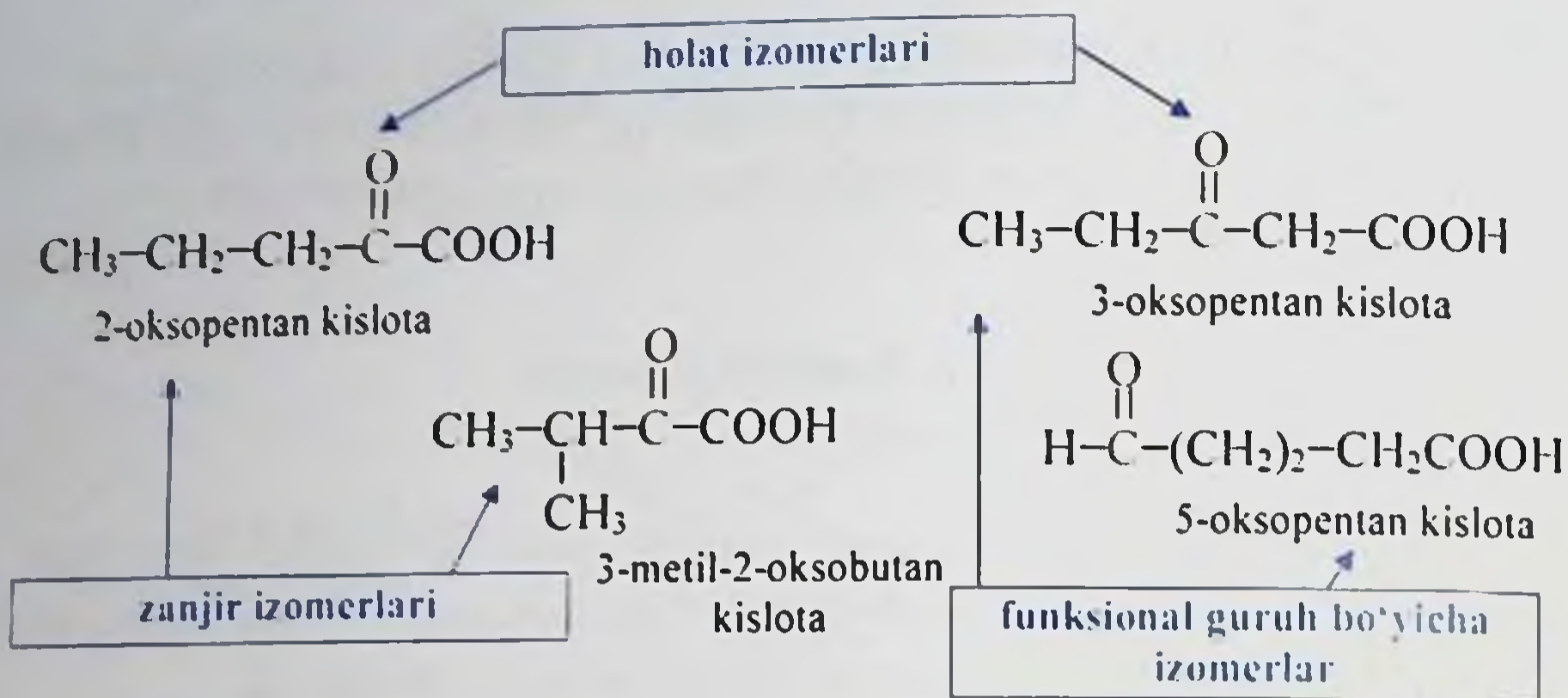
Ketonokislotalar:



Trivial nomenklatura bo'yicha aldegidokislotalarni nomlashda kislota ning nomi oldiga *formil-*, ketonokislotalarni atashda esa *keto-* oldi qo'shimshasi qo'shib nomlanadi.

11.3.2. Izomeriyasi

Oksokarbon kislotalarda tuzilish (holat, zanjir, funksional guruh bo'yicha) izomeriyasi kuzatiladi.

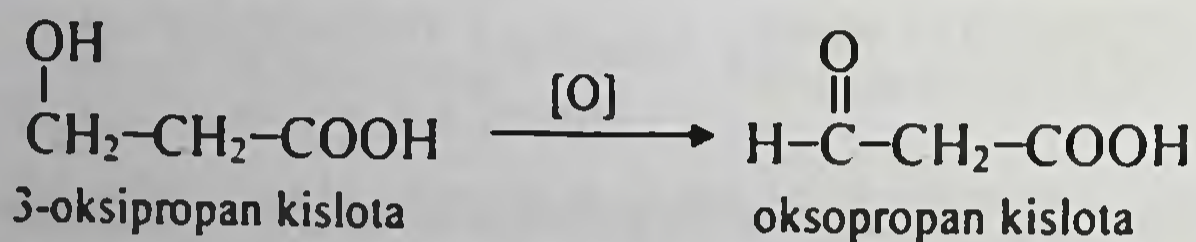
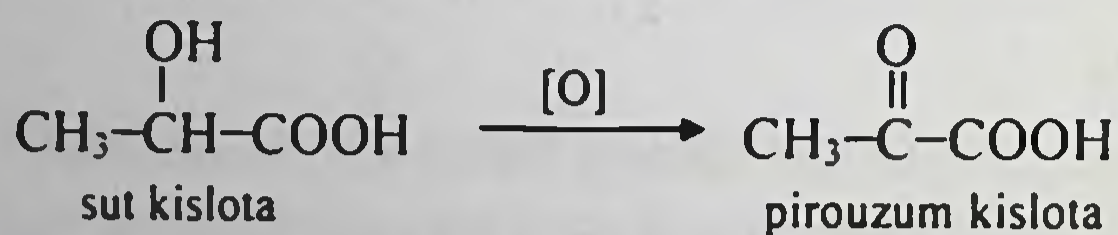


11.3.3. Olinish usullari

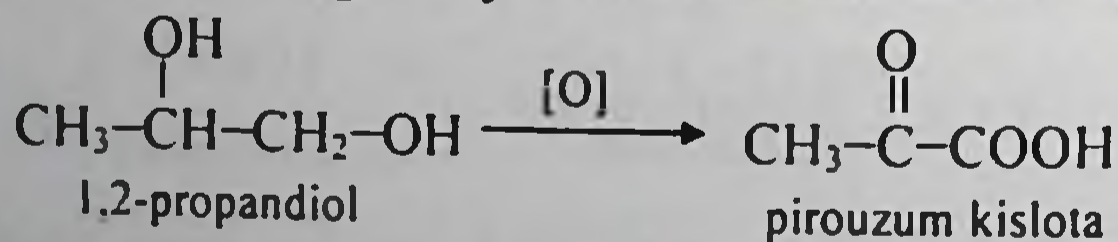
Ba'zi oksokislotalar tabiatda keng tarqalgan. Masalan, glioksal kislota pishib etilmagan mevalar tarkibida uchraydi. Ammo oksokislotalarning olishning sintetik usullari ham mavjud.

Oksokislotalar oksikislotalar, glikollarni oksidlab (1,2-reaksiyalar), geminaldigalogen kislotalarni, oksinitrillarni gidrolizlab olinali.

1) **Oksikislotalarni oksidlab olish.** Birlamshi spirt gidroksil guruh saqlagan oksikislotalarning yumshoq sharoitda oksidlanishidan aldegidokislotalar, ikkilamchi spirt gidroksili bo'lgan oksikislotalardan ketonokislotalar hosil bo'ladi.

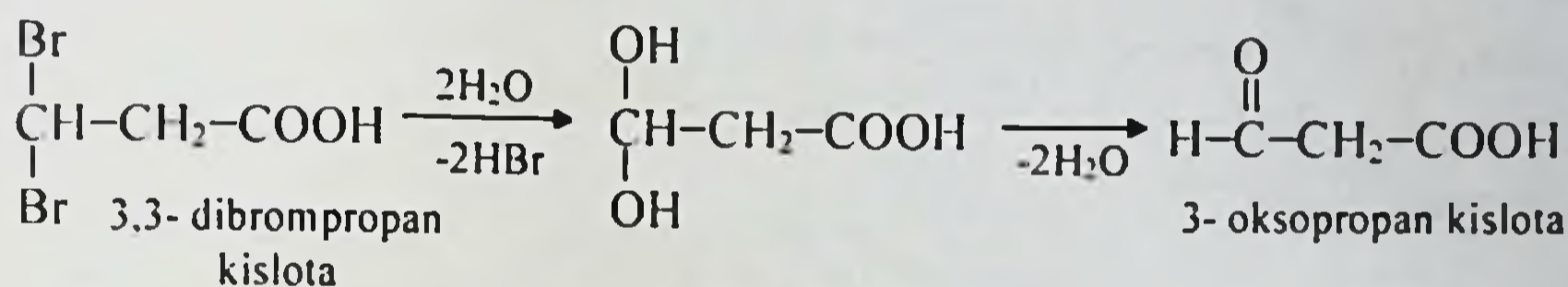
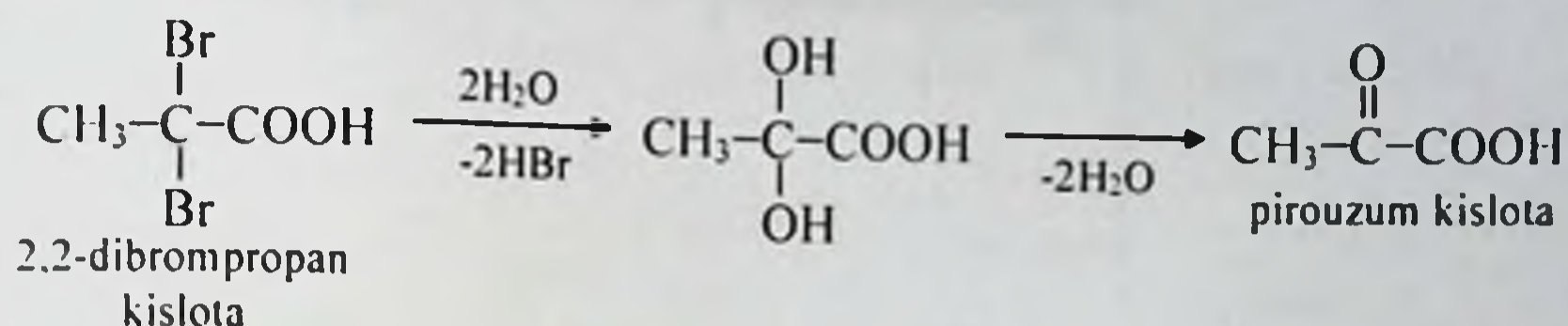


2) **Glikollarni oksidlab olish.** Glikollarni ham yumshoq sharoitda oksidlanishidan aldegidokislotalar yoki ketonokislotalar hosil bo'ladi.

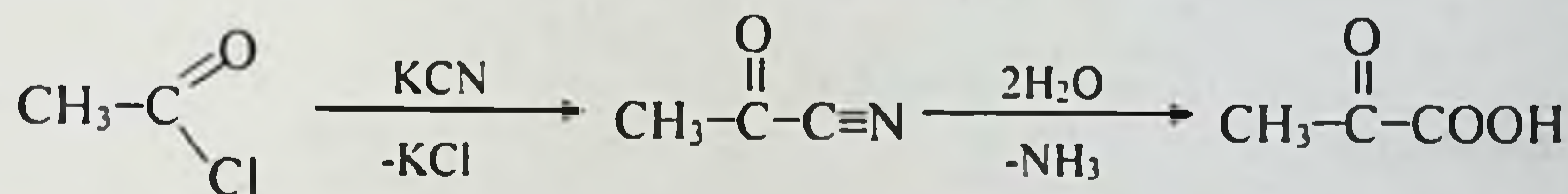


3) **Geminal digalogenkislotalarni gidrolizlab olish.** Ikkita galogen birlamchi uglerod atomida bo'lgan geminal digalogenkislotalarning gidrolizidan aldegidokislota, galogenlar ikkilamchi uglerod atomida

bo'lgan geminal digalogenkislolaning gidrolizidan ketonokislota hosil bo'ladi.



4) **Oksonitrillarning gidrolizlab olish.** Karbon kislota galogenangidridlardan kaliy sianid ta'sir ettirib olingan oksonitrillarni gidroliz qilinsa, oksokislotalar hosil bo'ladi.



11.3.4. Fizikaviy xossalari

Oksokarbon kislotalarning dastlabki vakillari (glioksal, pirouzum, atsetosirka kislotalar) suv bilan istalgan nisbatda aralashadigan suyuqliklar.

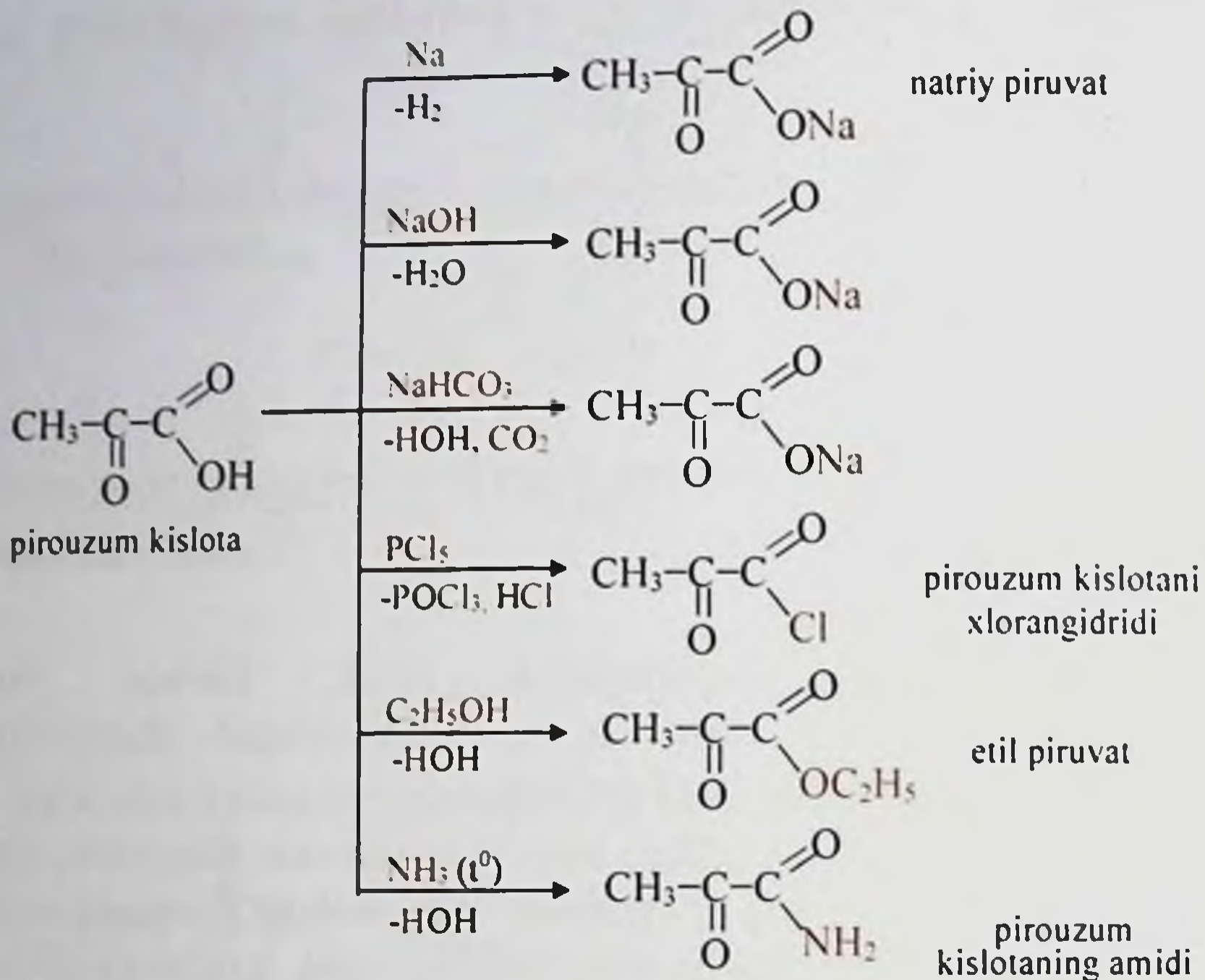
11.3.5. Kimyoviy xossalari

Oksokarbon kislotalarning reaksiyon qobiliyati ular molekulasidagi karboksil, karbonil guruhlarning mavjudligi va ularning bir-biriga o'zaro ta'siri bilan belgilanadi.

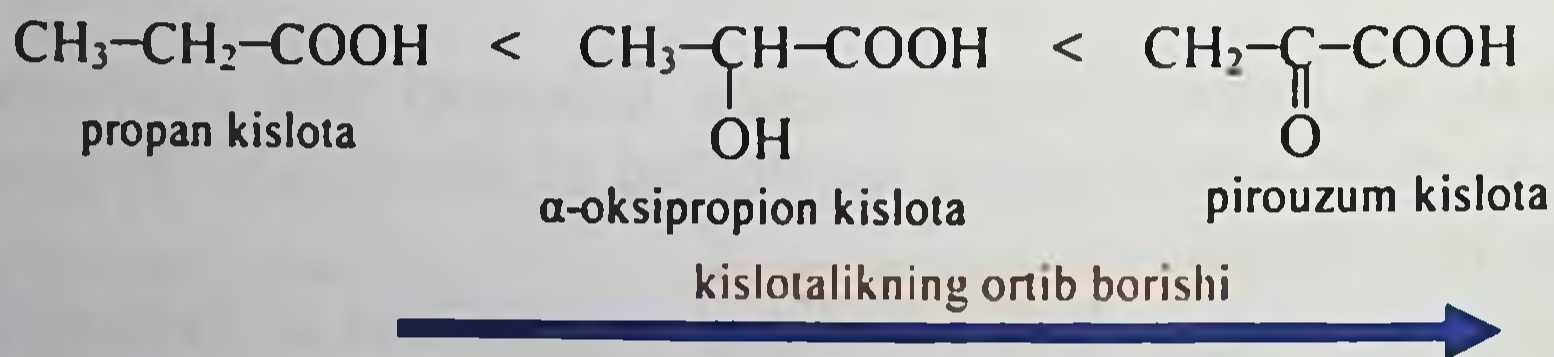
Oksokislotalar ishtirokida boradigan reaksiyalarni uchta turga bo'lish mumkin:

- karboksil guruhga xos bo'lgan reaksiyalar;
- karbonil guruh ishtirokida boradigan reaksiyalar;
- oksokislotalarning xususiy reaksiyalari.

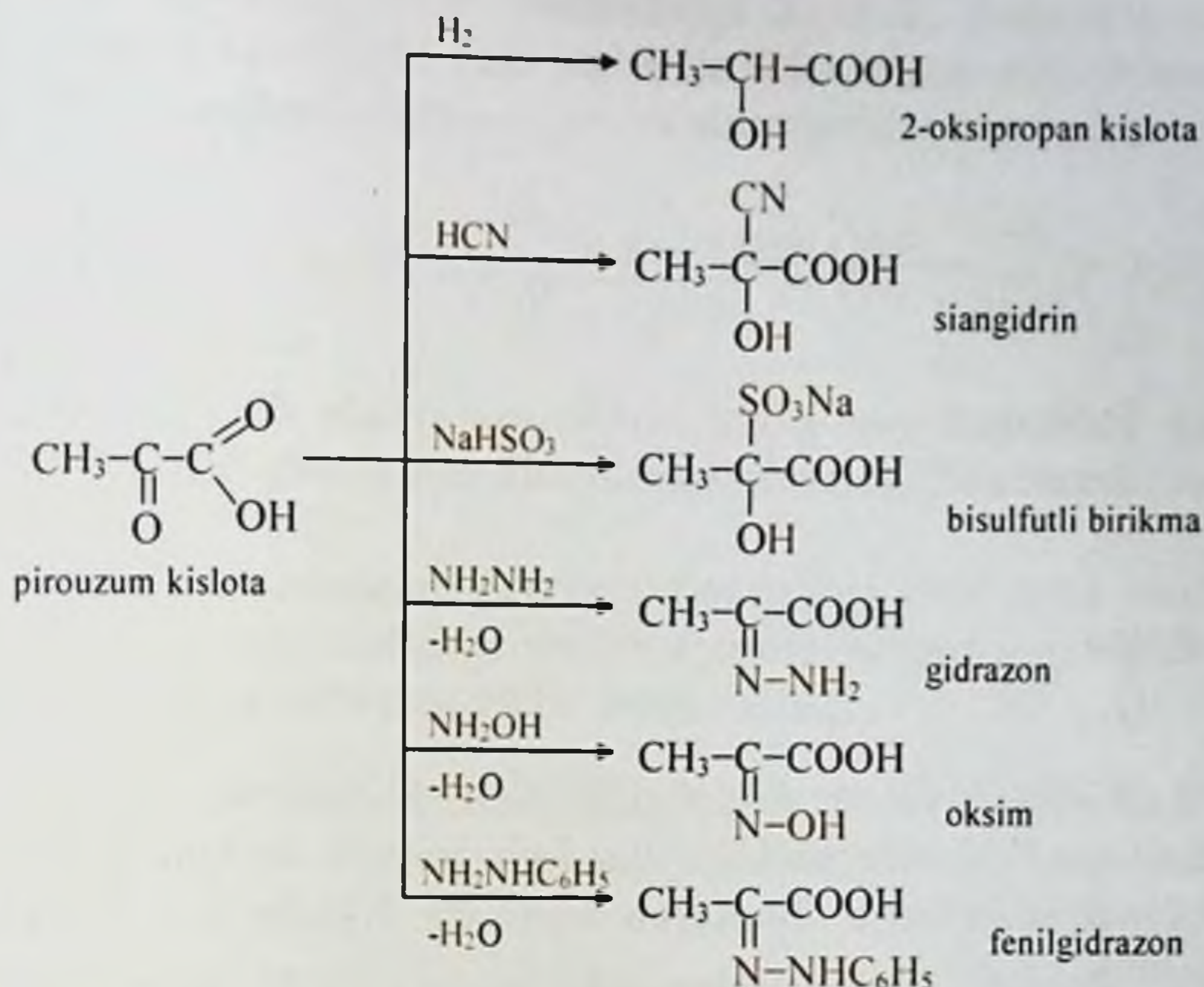
Karboksil guruh ishtirokida boradigan reaksiyalar. Oksokislotalar karbon kislotalardek kislotali xossani namoyon qiladi. Ular karboksil guruh hisobiga reaksiyalarga kirishib, tuzlar, murakkab efir, galogen angidridlar, amidlar hosil qiladi.



Oksokislotalar tarkibidagi karbonil guruh – elektronoakseptor, ularning kislotali xossasini yanada kuchaytiradi. Shuning uchun aldegid va ketonokislotalar tegishli karbon kislotalarga nisbatan kushli kislotali xossasini namoyon etadi. Bunga sabab, karbonil guruh elektron bulutni o‘z tomonga tortadi, (-I) effekt va karboksil guruh vodorodini qo‘zg‘aluvchan qilib qo‘yadi, karboksilat anionining barqarorligini oshiradi.

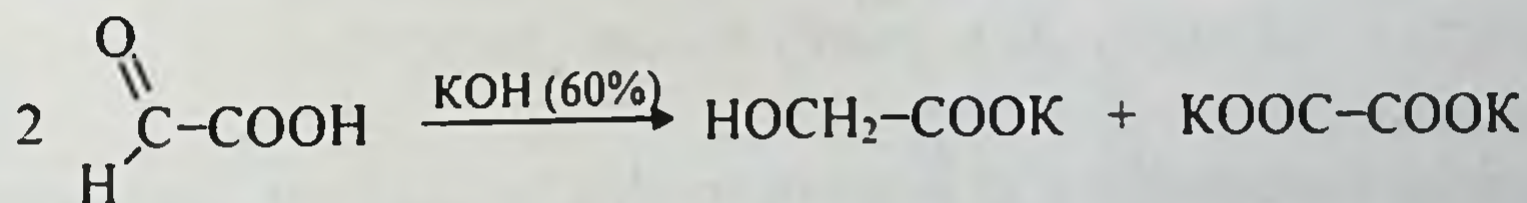


Karbonil guruh hisobiga reaksiyalar. Oksokislotalardagi karboksil va karbonil guruhlarning bir-biriga bo‘lgan o‘zaro ta‘siri hisobiga ularning elektrofillik xossasi kuchayadi. Oksokarbon kislotalar karbonil guruh hisobiga nukleofil birikish, birikish-ajralish, oksidlanish reaksiyalariga kirishadi.

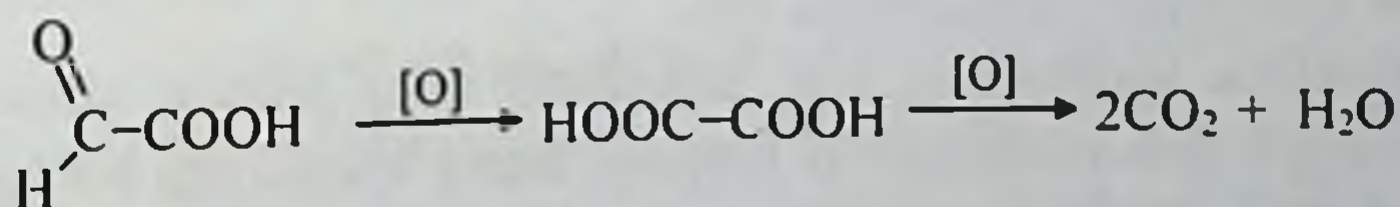


Oksokislotalarning xususiy reaksiyalar. Oksokislota molekulasidagi funksional guruhlarning o'zaro joylashishi ularning kimyoviy xossalariga kuchli ta'sir etadi. Shuning uchun ular o'ziga xos reaksiyalarga kirishadi.

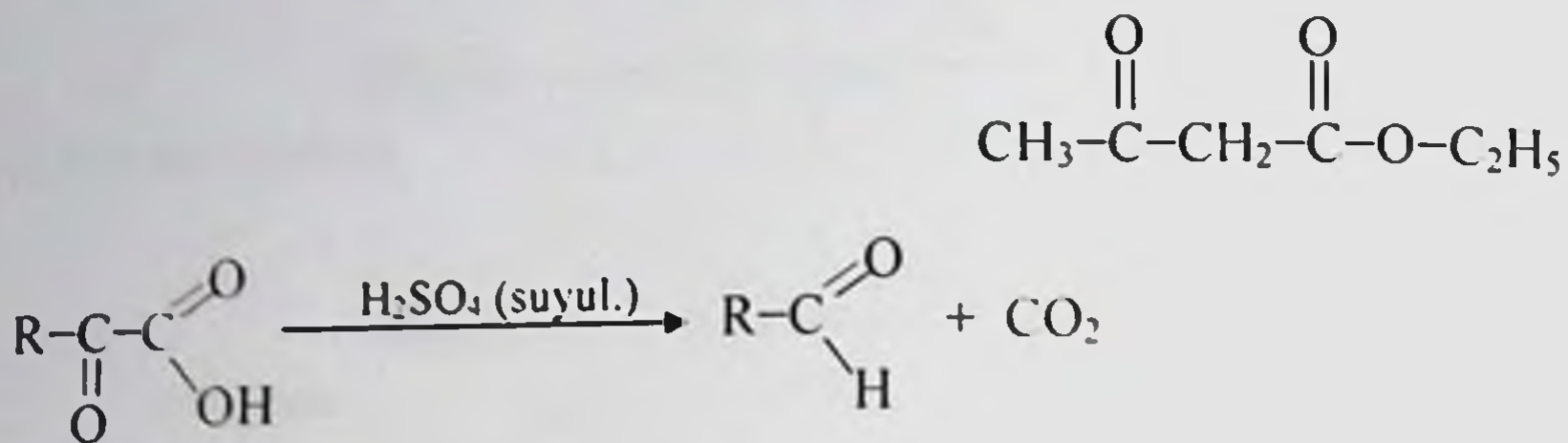
Glioksal kislotalarning o'ziga xos reaksiyalari. Glioksal kislota aldegid guruh karboksil guruh bilan bevosita bog'langan. Shuning uchun glioksal kislota kristallogidrat yoki *gem*-diol holida mavjud. U ishqorlar, hamda yuqori haroratda suv ta'sirida oksidlanish-qaytarilish reaksiyasiga kirishadi (Kannitstsaro reaksiyasi).



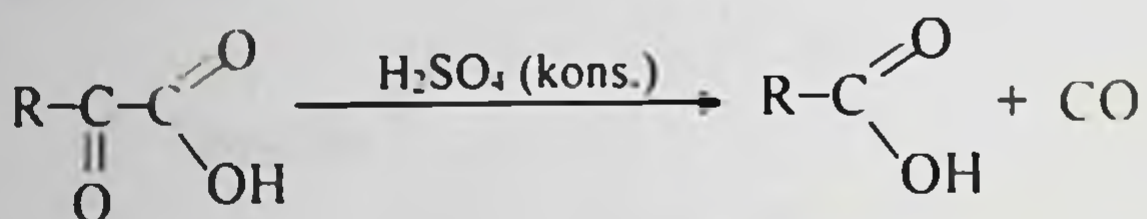
Glioksal kislota oson oksidlanadi.



α-Oksokislotalarga xos reaksiyalar. α-Oksokislotalarni suyultirilgan sulfat kislota ishtirokida qizdirilsa, dekarboksillanish sodir bo'lib, tegishli aldegidlar hosil bo'ladi.

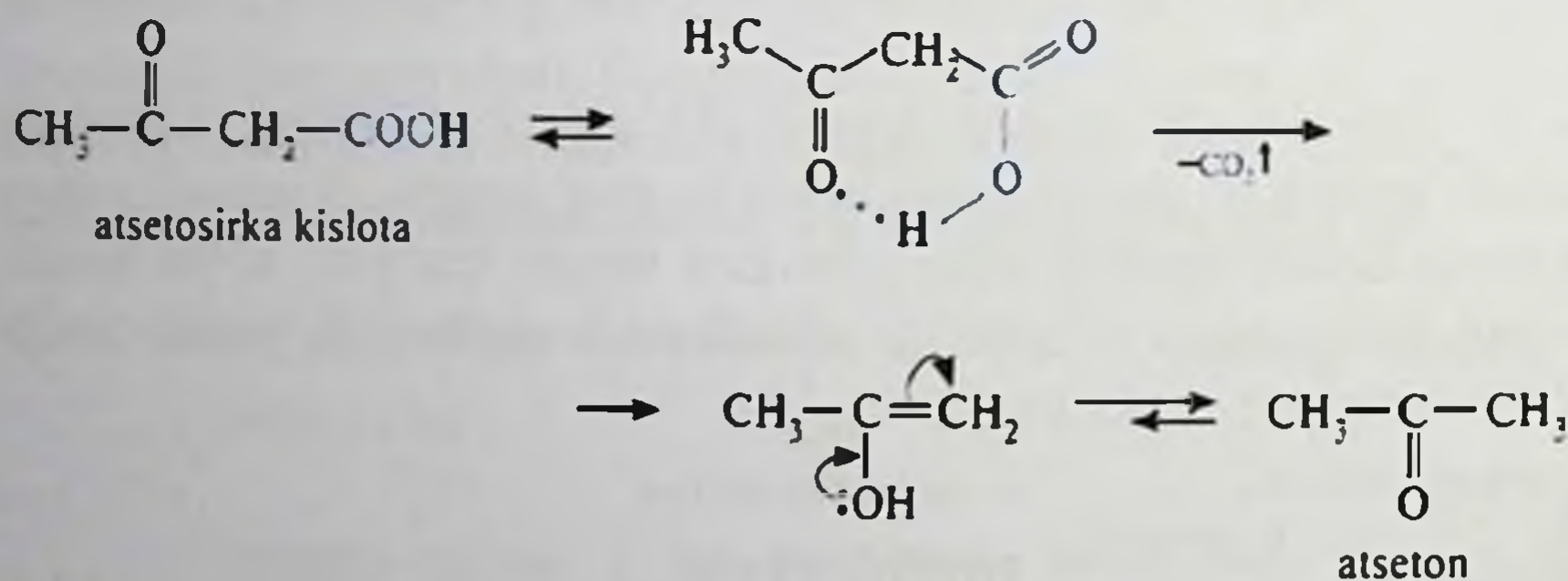


Agar konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida 60-80°C haroratda qizdirilsa, dekarbonillash reaksiyasi ketadi va uglerod (II) oksid ajralib shiqadi.



β-Oksokislotalarga xos reaksiyalar. β-Oksokislotalar juda ham oson dekarboksillanadi. β-aldegidokislotalar juda beqaror birikmalar bo'lgani uchun sof individual holda olinmagan. Ular oson dekarboksillanib, tegishli aldegidlarni hosil qiladi.

β-Oksokislotalarga mansub bo'lgan atsetosirka kislota 3-oksokislotalar kabi beqaror modda bo'lib, xona haroratidayoq sekinlik bilan uglerod (IV) oksidni ajratib, dekarboksillanadi – atseton hosil bo'ladi.

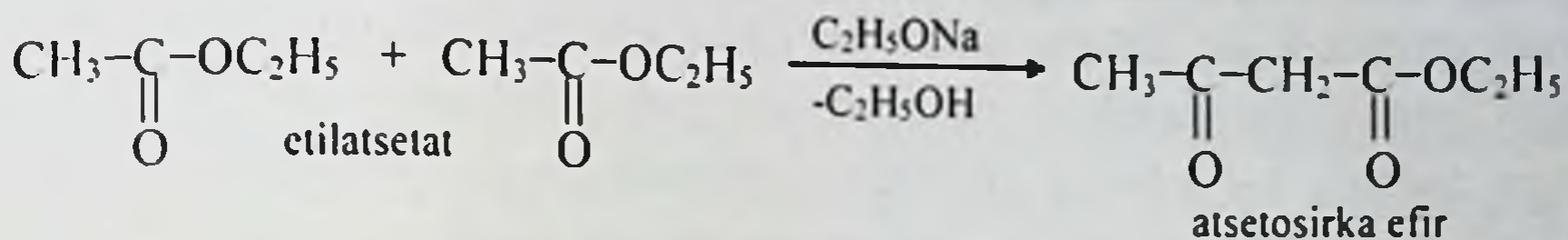


Atsetosirka kislotaning o'zi beqaror modda bo'lsa ham, ammo uning hosilalari ancha barqaror birikmalar hisoblanadi. Ayniqsa, uning etil murakkab efiri katta ahamiyatga ega.

Atsetosirka kislotaning etil murakkab efiri odatda qisqagina qilib, *atsetosirka efir* deb yuritiladi. U yoqimli meva hidiga ega bo'lgan, rangsiz suyuqlik bo'lib, 181°C haroratda qaynaydi.

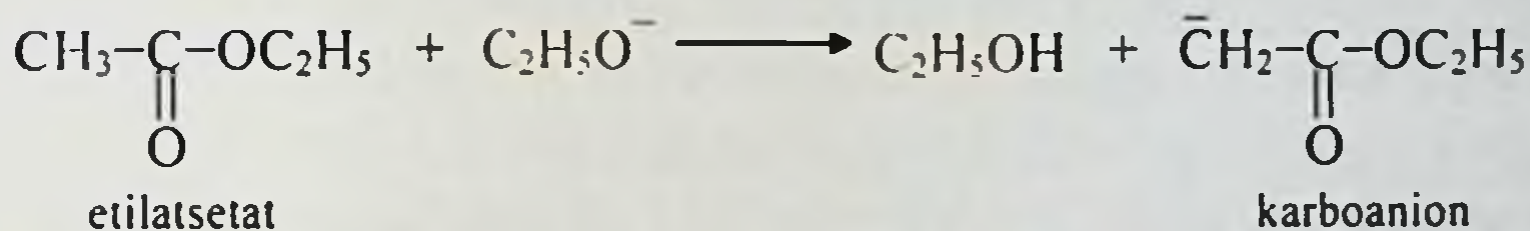
Atsetosirka efir sanoatda Geyter-Klyayzen kondensatsiya reaksiyasi yordamida olinadi. Bu kondensatsiya reaksiyasi α-holatda vodorod atomlari saqlagan urbon kislotalarning murakkab efirlari kuchli asoslar

ishtirokida kondensatlanish reaksiyasiga kirishib, β -oksokislotalarning hosil qilishiga asoslangan. Ikki molekula sirka kislota etil efirining natriy alkogolyati katalizatorligida o'zaro ta'sirlashuvidan atsetosirka efir hosil bo'ladi.

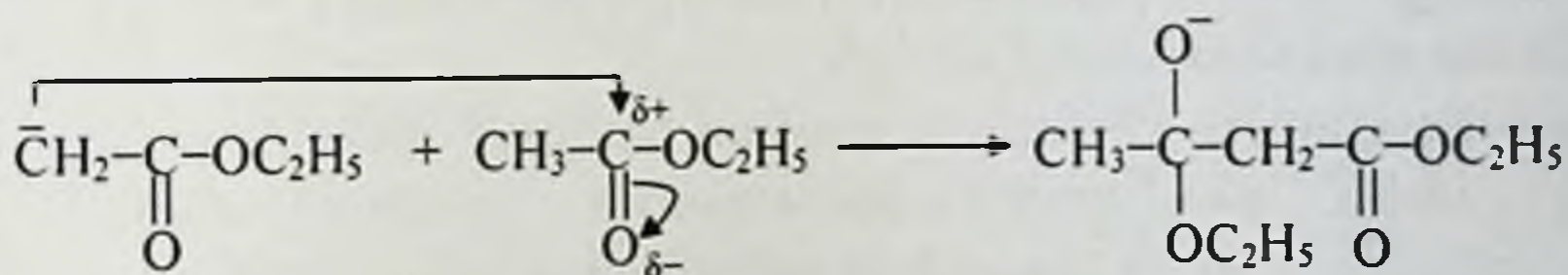


Atsetosirka efir olish reaksiyasi uch bosqichda boradi (reaksiya mexanizmi).

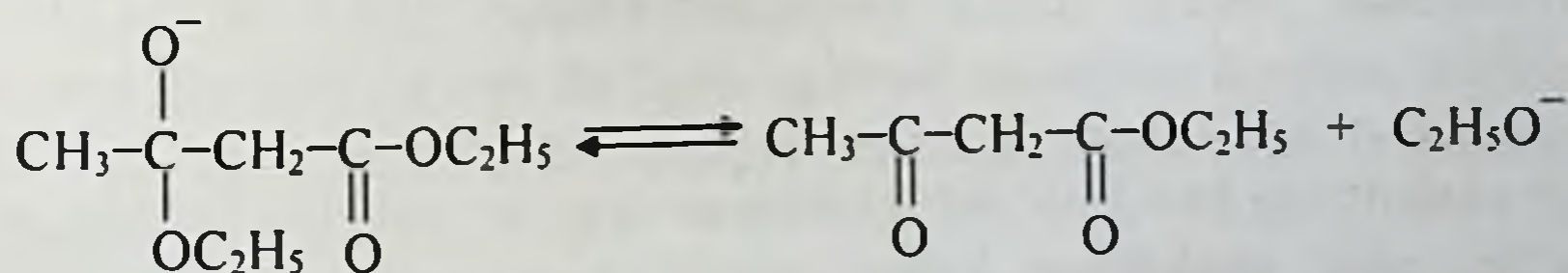
I bosqich. Reaksiyaning birinshi bosqichida katalizator alkoksid ion murakkab efir molekulasidagi α -uglerod atomidagi protonni biriktirib, spirt holida ajraladi va etilatsetat anioni hosil bo'ladi.



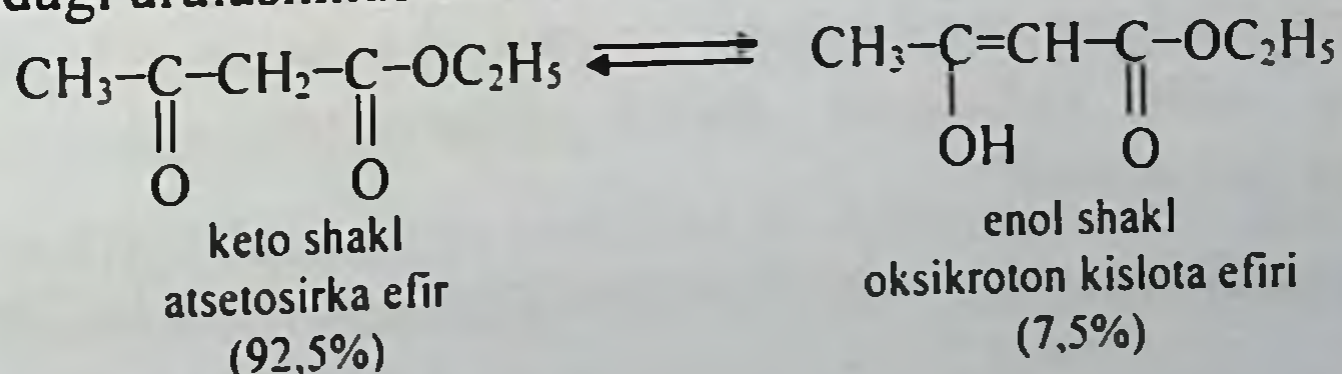
II bosqich. Hosil bo'lgan karboanion kuchli nukleofil, u ikkinshi etilatsetatning karbonilidagi uglerod atomiga hujum qiladi.



III bosqich. Hosil bo'lgan birikish mahsuloti – anion alkoksid ion ajratib, atsetosirka efirga aylanadi.

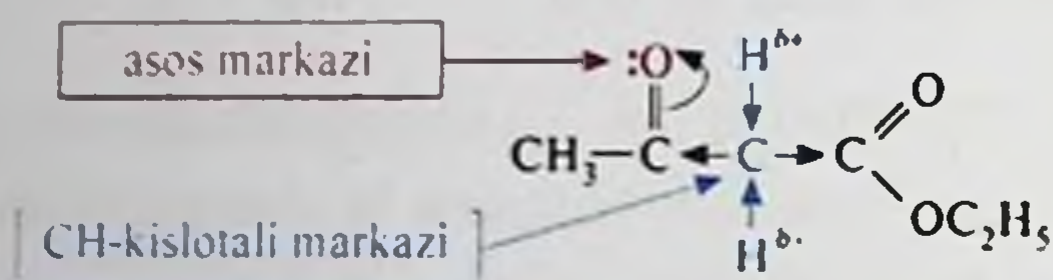


Atsetosirka efir ikkita tautomer shakllar – keto- va enol shakllarning muvozanatdagi aralashmasidan iborat.

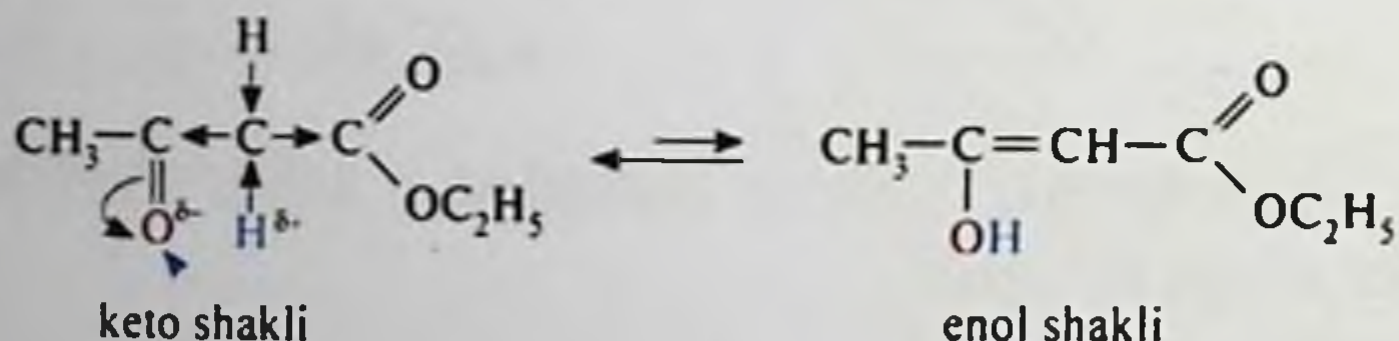


Molekuladagi keton yoki enol guruhning mavjudligiga qarab, atsetosirka efirming ikki shakli keton va enol shakllari deb yuritiladi.

Atsetosirka efirming enol shaklini hosil bo'lishining sababi shundaki, uning ikkita elektronoakseptor guruhlari orasidagi metilen guruhning vodorod atomlari qo'zg'aluvshan bo'lib qolgan (CH-kislotalik). Ikkita karbonil guruh metilendagi uglerod atomidagi elektron zishlikni o'zi tomonga tortadi (*-I effekt*), metilen guruhning uglerod atomi vodorod atomlaridan elektron zichlikni o'ziga tortadi, natijada metilen guruhdagi vodorod atomlari qo'zg'aluvshan bo'lib qoladi – CH-kislotali markaz paydo bo'ladi. Keton guruhdagi kislorod atomining erkin elektron jufti – asos markazini hosil qiladi va u CH-kislota markazidagi protonni biriktirib oladi.



Metilen guruhidagi protonni (H^+) karbonil guruhdagi kislorod atomiga ko'shishidan enol shakli hosil bo'ladi.



Enol shaklining hosil bo'lish reaksiyasi qaytar reaksiya bo'lib, ya'ni o'z-o'zidan enol shaklidan keton shakli hosil bo'ladi. Bu hodisa *tautomeriya* hodisasi deb yuritiladi.

Organik birikmaning karbonil va enol shakllarini o'zaro bir-biriga aylanishiga olib keladigan qaytar izomerizatsiyasi – keto-enol tautomeriya deb ataladi.

Keto-enol tautomeriya – bu tautomeriyaning xususiy ko'rinishidir.

Tautomeriya (dinamik izomeriya) – bu ixtiyoriy ravishda oʻzaro bir-biriga oʻtib turadigan struktur izomerlarning muvozanatidir.

Tautomerlar – bitta moddaning doimo biri ixtiyoriy ravishda ikkinshisiga oʻzaro oʻtib turadigan, birgalikda mavjud boʻladigan shakllaridir.

Tautomeriya hillari koʻp boʻlib, eng koʻp uchraydigan tautomeriya – bu prototrop tautomeriya. Prototrop tautomeriyada moddaning bitta shaklidagi proton koʻshishi hisobiga yangi tautomer shakl hosil boʻladi, yaʼni protonni koʻshishi bilan bir-biriga oʻtib turadigan izomerlar vujudga keladi.

Atsetosirka efirning ikkala izomeri olim Knorr tomonidan toza holda ajratib olingan. U yoki bu tautomer shaklning tautomerlar aralashmasidagi miqdori ularning kimyoviy tabiatiga, haroratga hamda erituvchining qutblanganligiga bogʻliq. Atsetosirka efir spirtli eritmada 92,5% keton va 7,5% enol shakllarda mavjud boʻladi. Eltekov qoidasiga koʻra, karbonil birikmalarning enol shakllari beqaror boʻladi. Masalan, vinil spirt beqaror, u tezda sirka aldegidga aylanadi.

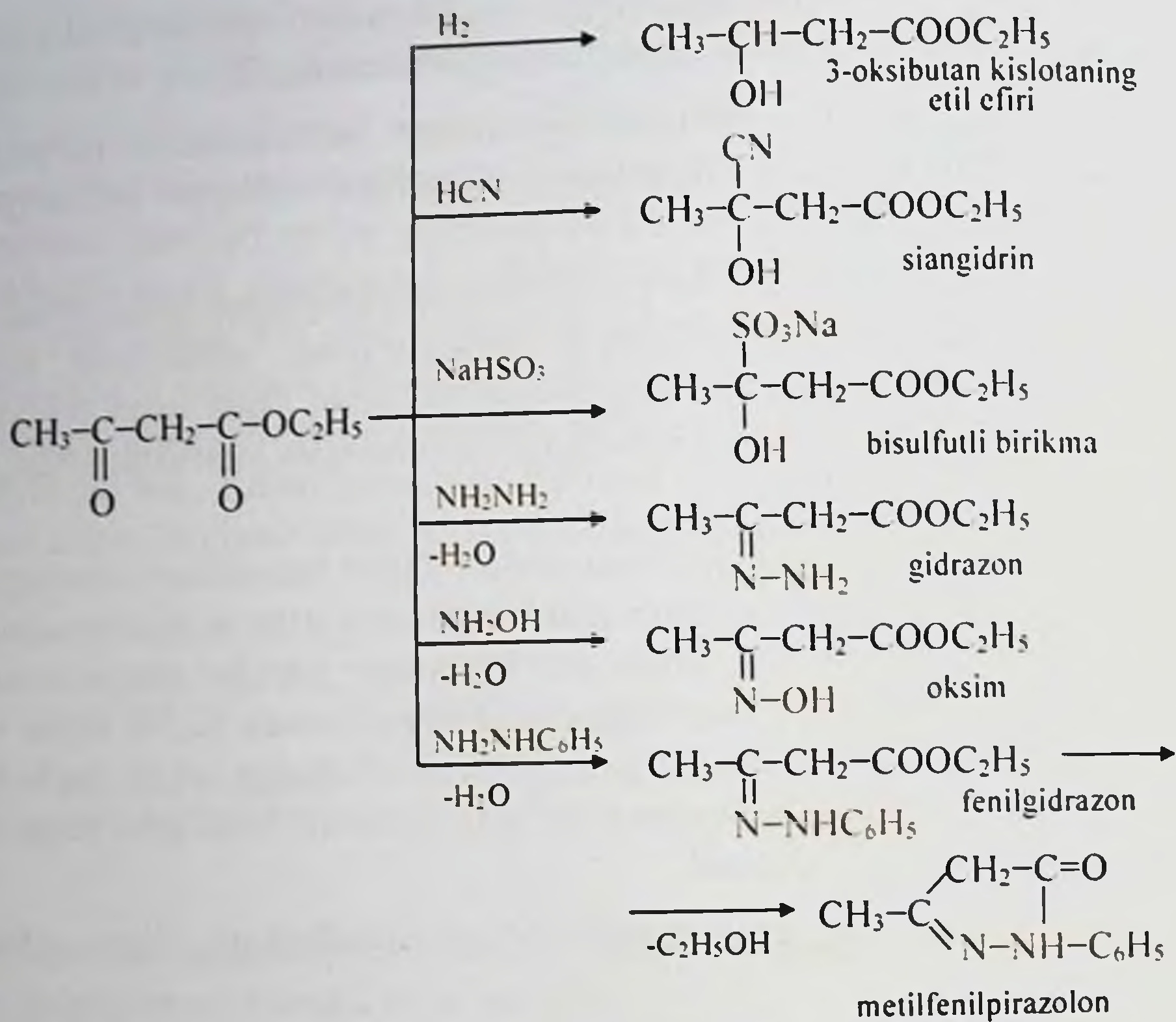
Atsetosirka efirning enol shakli 7,5%ni tashkil etadi. Nima uchun ancha barqaror?

Enol shaklining barqaror boʻlishi atsetosirka efirning enol shaklida taʼsirlashgan sistema (p,π -taʼsirlashuv)ning va ishki vodorod bogʻlanishning vujudga kelishi bilan izohlanadi.

Barcha organik birikmalarga ham keto-enol tautomeriya xosmi? – degan savolga shunday javob berish mumkin. Organik modda molekulasida ikkita elektronoakseptor guruh orasida ikkita yoki bitta vodorod atomlariga ega boʻlgan uglerod atomi boʻlsagina, uchbu modda keto- va enol shakllarda mavjud boʻladi (keto-enol tautomeriya xos boʻladi).

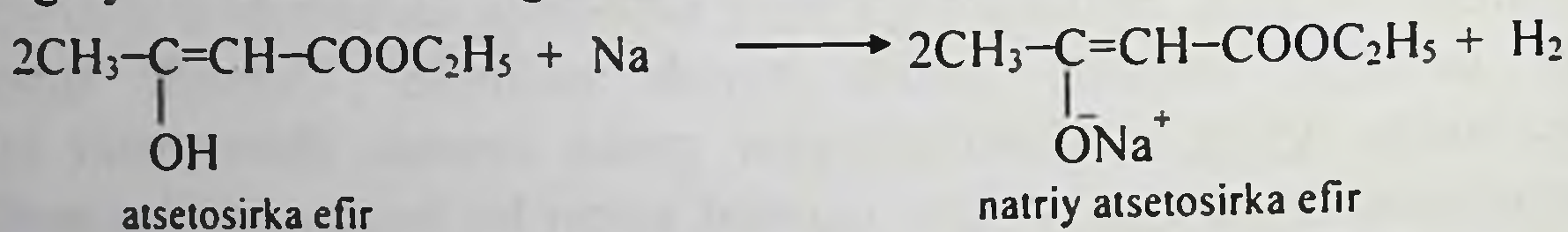
Atsetosirka efirning kimyoviy xossalari. Atsetosirka efir ikki tautomer shaklda boʻlgani uchun keton hamda enollarga xos boʻlgan kimyoviy reaksiyalarga kirishadi. Bundan tashqari, u oʻziga xos boʻlgan – parshalanish reaksiyalarini beradi.

Keto shakliga boradigan reaksiyalar. Atsetosirka efir tarkibida keton guruhi boʻlgani uchun ketonlarga xos boʻlgan – nukleofil birikish, birikish-ajralish reaksiyalariga kirishadi.

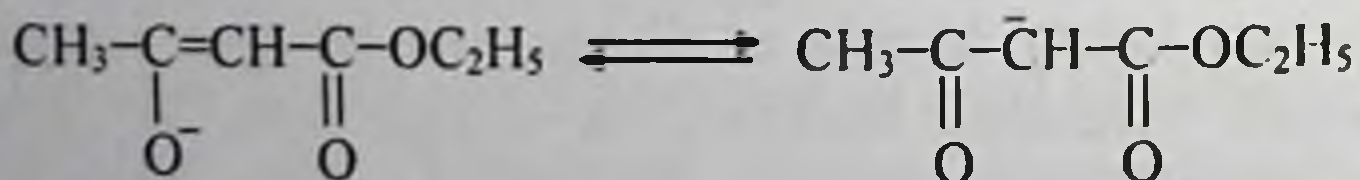


Enol shakli hisobiga boradigan reaksiyalar.

A) Atsetosirka efirga aktiv metallar (Na yoki K) yoki metall alkogolyatlari ta'sir ettirilganda enolyatlar hosil bo'ladi.



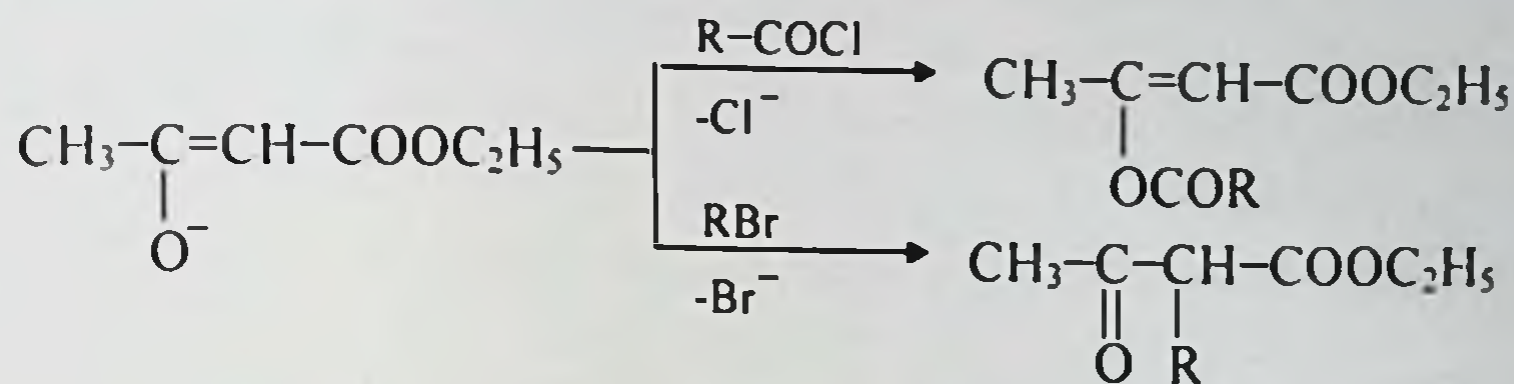
Natriy atsetosirka efir (natriy enolyat) tarkibida ikki yoqlama reaksiyon qobiliyatga ega bo'lgan ambident anion mavjud. Ushbu anionni shunday rezonans struktur bilan ifodalash mumkin.



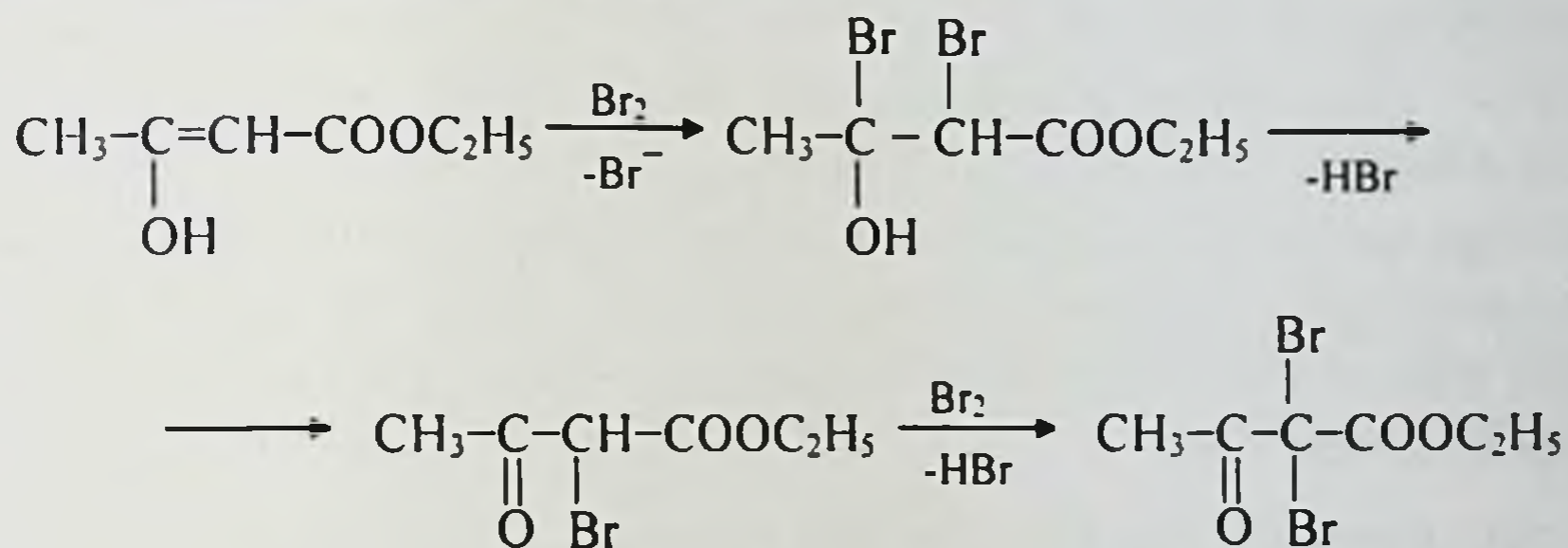
Shuning uchun reaksiyalar atsetosirka efirga ta'sir ettirilayotgan reagentning tabiatiga, reaksiya sharoitiga ko'ra, uglerod yoki kislorod atomlari bo'yicha borishi mumkin.

Ikki yoklama reaksiyon qobiliyatga ega bo'lgan atsetosirka efiri anionida kislorod atomi "qattiq", uglerod atomi "yumshoq" markaz

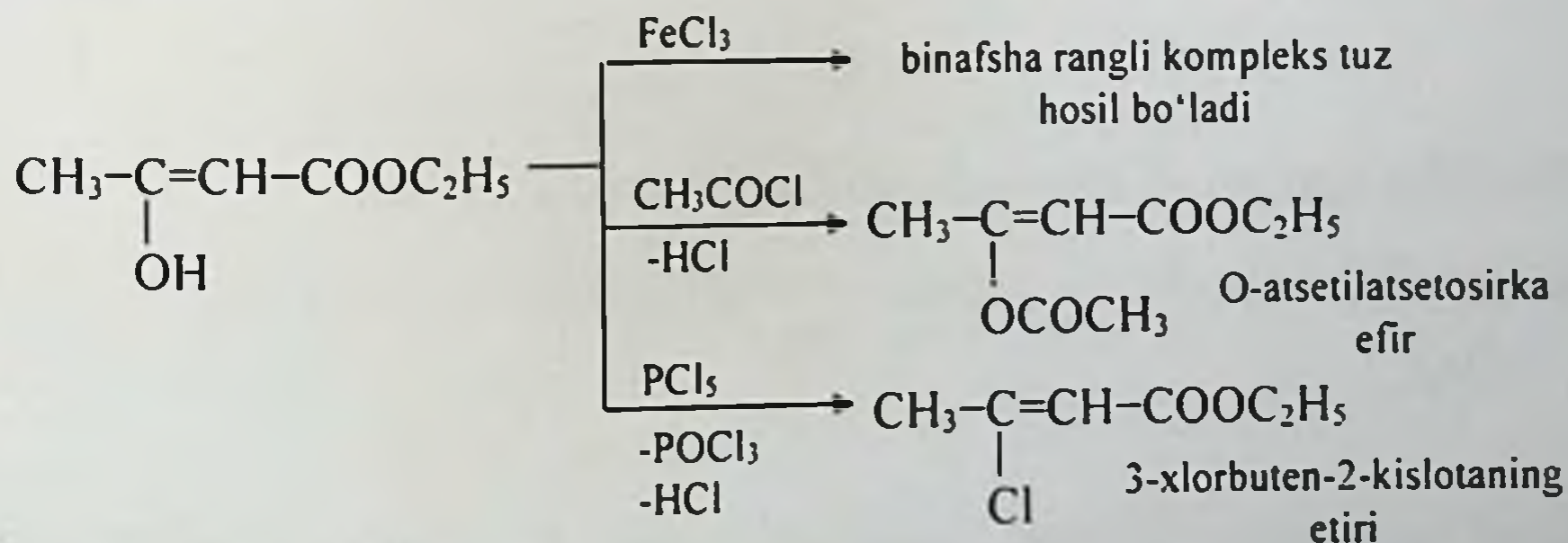
hisoblanadi. Shuning uchun "qattiq" kislotalar, masalan, atsil guruh ($R-C^+=O$) kislorod atomiga, "yumshoq" kislotalar, masalan, $R-CH_2^+$ uglerod atomiga boradi.



C) Atsetosirka efirga bromli suv ta'sir ettirilganda sariq rangli bromli suv tezda rangsizlanadi. Bu reaksiya atsetosirka efir molekulasida qo'sh bog' bor ekanligini tasdiqlaydi.

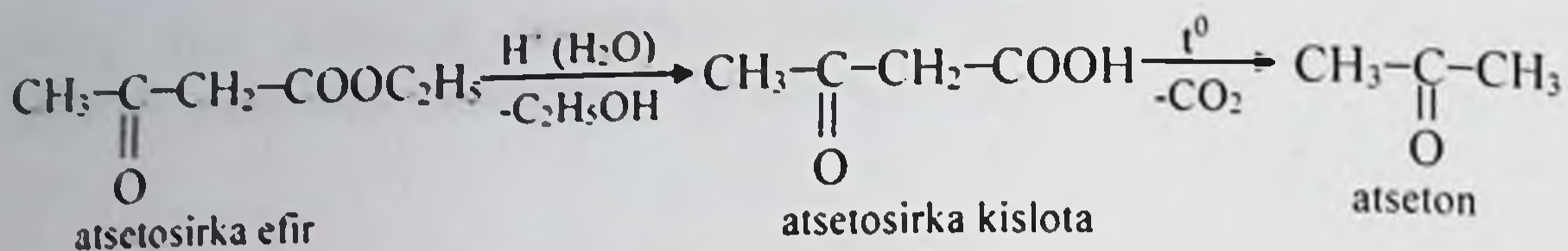


D) Atsetosirka efir enol shaklida *spirt gidroksili bo'yicha* kimyoviy xossalarni beradi.

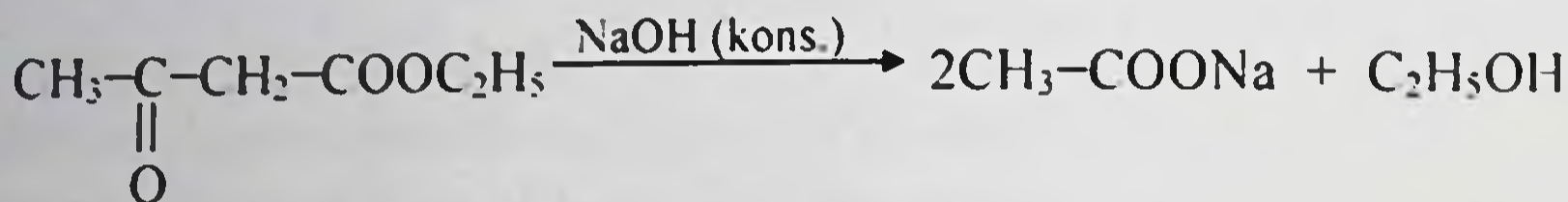


Atsetosirka efirning o'ziga xos xossalari. Atsetosirka efirga xos bo'lgan reaksiyalardan biri uning parchalanish reaksiyalaridir.

Atsetosirka efir va uning mono- yoki dialkil hosilalari suyultirilgan kislota yoki ishqorlar ishtirokida qizdirilsa, etil spirt va ketonga parchalanadi va bu reaksiya **ketonli parchalanish** deb yuritiladi.

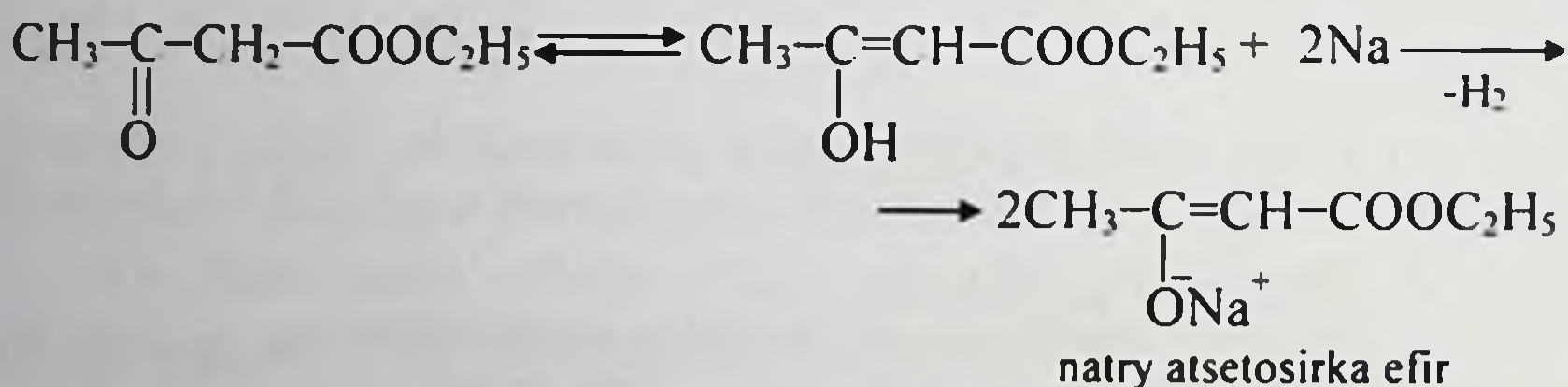


Konsentrlangan ishqor eritmasi ta'sirida atsetosirka efir tarkibidagi murakkab efir parchalanib, C₂ va C₃ uglerod-uglerod bog'lari uzilib, kislota tuzlari hosil bo'ladi. Bu reaksiya **kislotali parchalanish** deb ataladi.

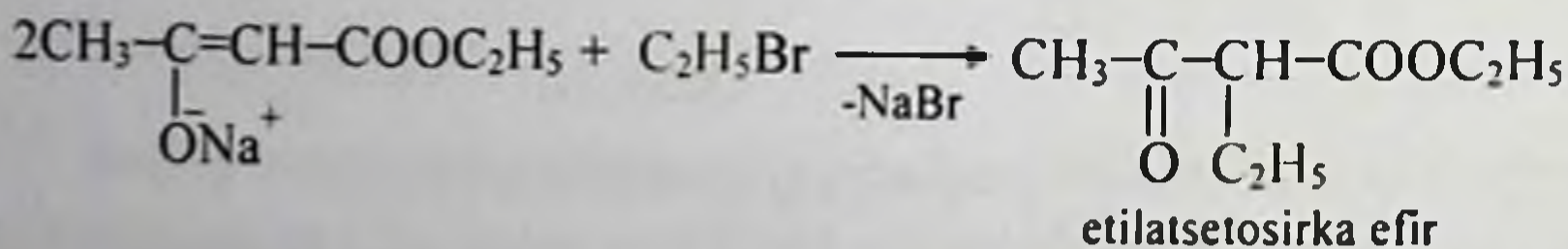


Atsetosirka efir organik sintezda keng qo'llaniladi. Uning yordamida har xil metilketonlar, bir va ikki asosli kislotalar, diketonlar, geterohalqali birikmalarni olish mumkin. Atsetosirka efir asosidagi sintezlar asosan uning CH-kislotali xossasiga va kislotali, yoki ketoncha parchalanish reaksiyalariga asoslangan. Quyida shu sintezlarga misol keltiramiz.

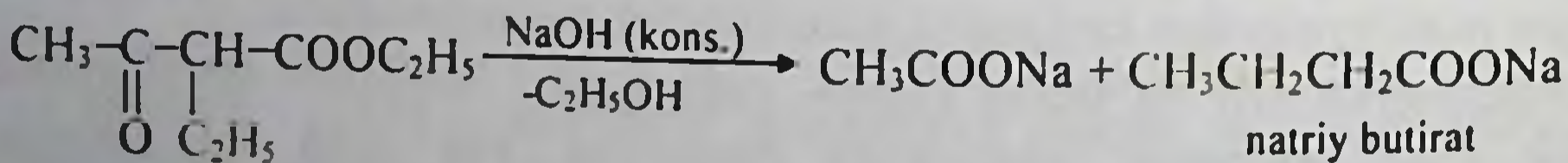
Atsetosirka efir yordamida kislotalarni olish. Kislota yoki ketonlarni atsetosirka efir asosida olish uchun atsetosirka efirga natriy yoki natriy alkogolyat ta'sir ettiriladi.



Hosil bo'lgan enolyatga galogen hosila ta'sir ettiriladi.



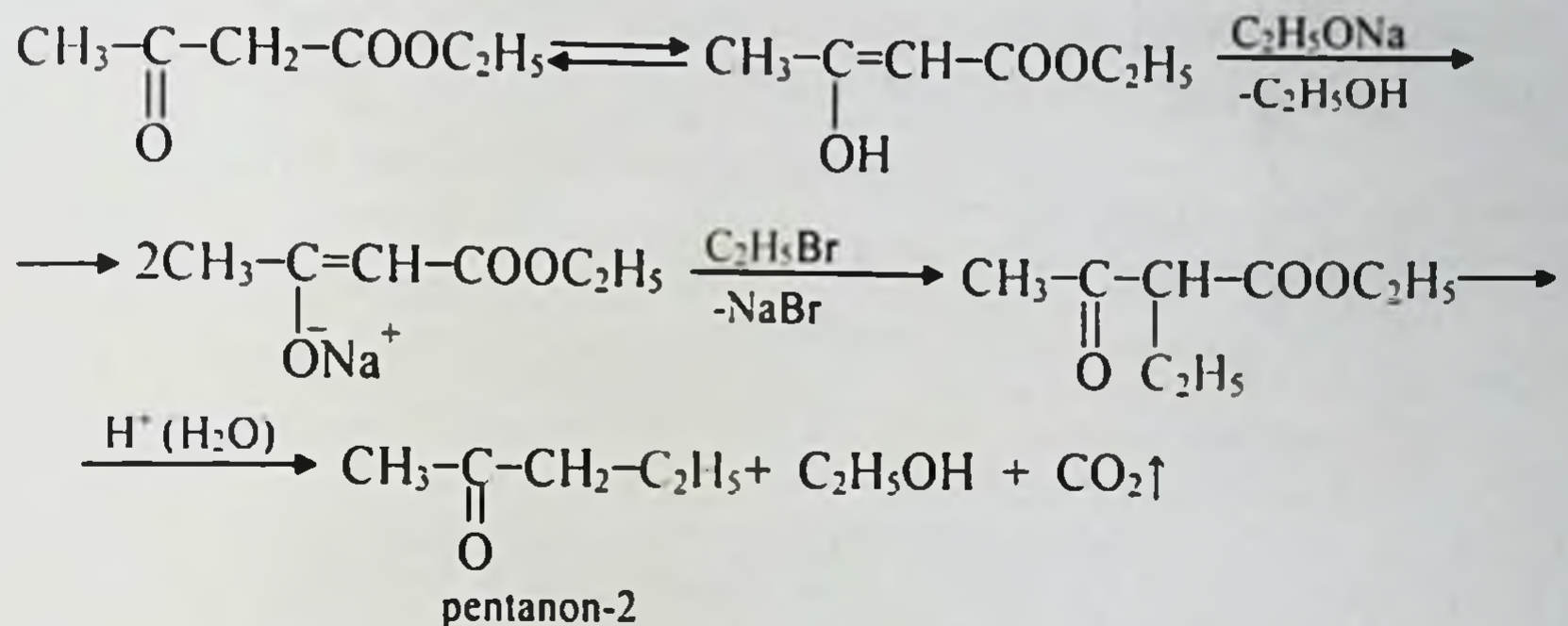
Konsentrlangan ishqor eritmasi ta'sirida etilatsetosirka efir parchalanib, natriy butirat hosil bo'ladi.



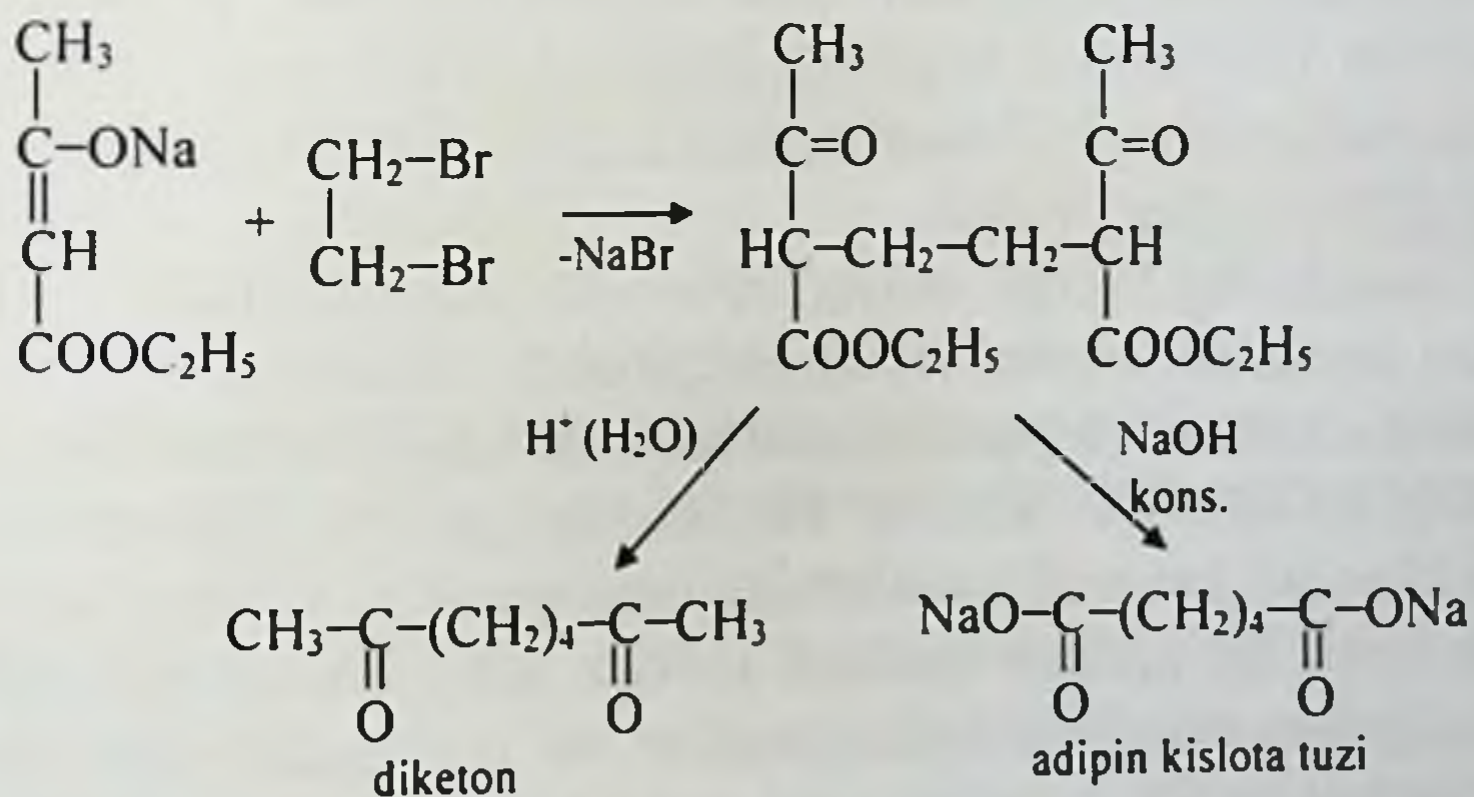
Natriy butiratga mineral kislotalar ta'sir ettirilganda moy kislota ajralib shiqadi.



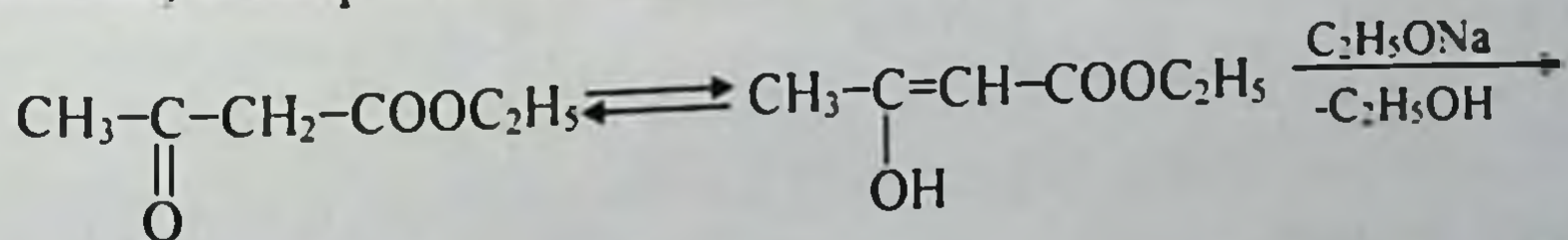
Atsetosirka efir asosida keton olish uchun unga xuddi yuqoridagidek natriy yoki natriy alkogolyat ta'sir ettiriladi, so'ngra alkilani va suyultirilgan kislota (yoki ishqorlar) ishtirokida qizdiriladi, keton hosil bo'ladi.

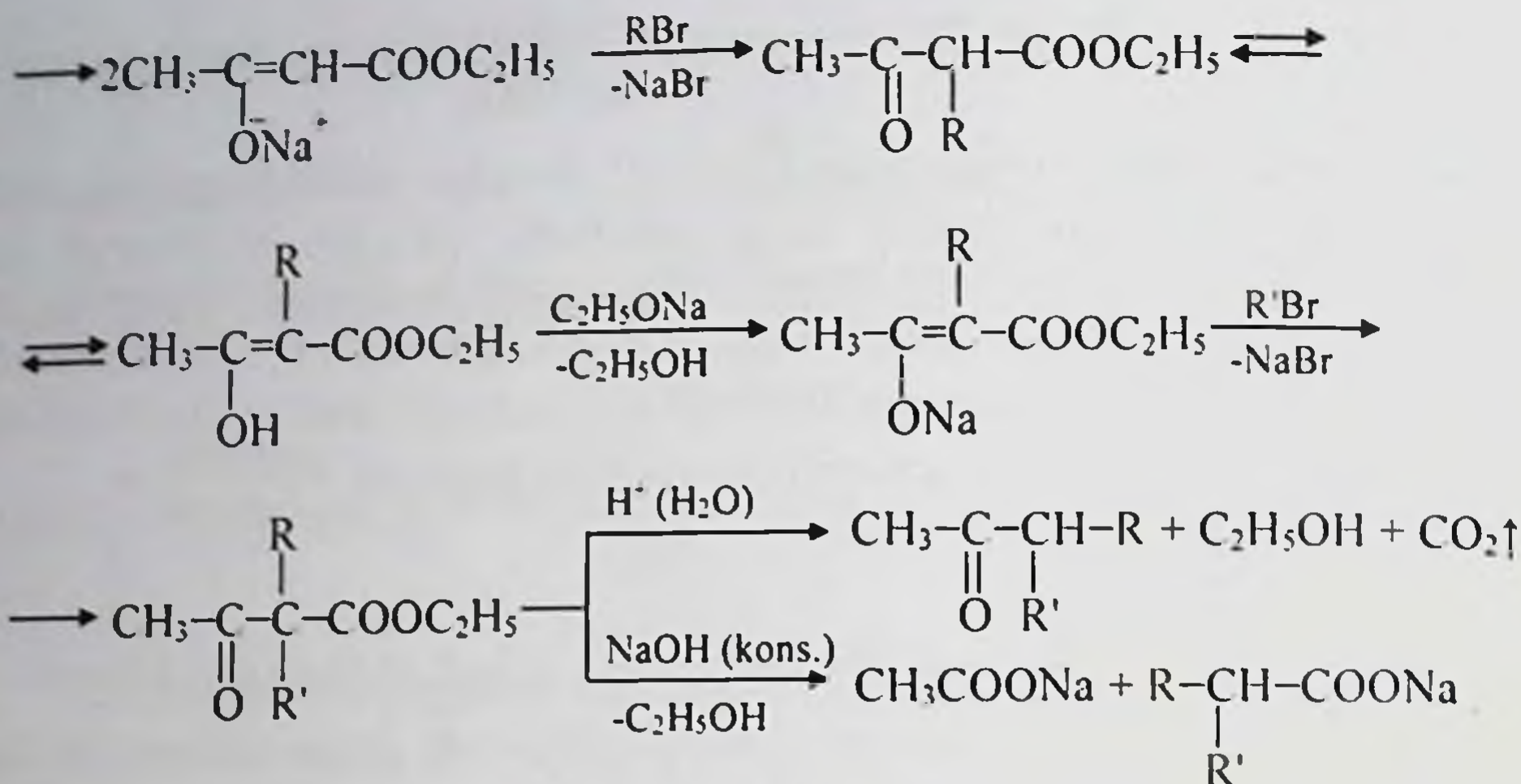


Agar alkilovchi reagent sifatida digalogen hosilalar olinsa, diketon yoki ikki asosli kislotalarni olish mumkin.



Atsetosirka efirdan dialkilatsetosirka efimi sintez qilib, uni ketoncha parchalab, tarmoqlangan, metilketonlarni, dialkilatsetosirka efimi kislotali parchalab, chiziqli va tarmoqlangan kislotalarni olish mumkin.





11.1.6. Ayrim namoyondalari

Pirouzum kislota (2-oksopropan kislota, ketopropion kislota) $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{COOH}$. 165°C haroratda qaynaydigan, rangsiz suyuqlik, suvda, spirtida, efirda yaxshi eriydi. Birinchi marta uzum kislotani piroliz qilib olingan. Pirouzum kislota tirik organizmlardagi uglevod va oqsillarning almashinuvida oraliq mahsulot hisoblanadi. U uglevodlarning kislotali va spirtli bijg'ishida ham hosil bo'ladi.

Pirouzum kislota tuzlari, efirlari *piruvatlar* deb yuritiladi. U ba'zi dori vositalarini (masalan, atofan) ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Oksalat sirka kislota (2-oksobutandikislota, ketoqahrabo kislota) $\text{HOOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOH}$. Bu kislota bir vaqtda α - va β -ketokislota hisoblanadi, ikki asosli ketonokislotalarning namoyondasi. U olma kislota oksidlanganda hosil bo'ladigan normal modda almashinuvi mahsuloti bo'lib, uglevodlarning parchalanishida muhim rol o'ynaydi. Unga keto-enol tautomeriya hos bo'lib, u asosan enol shaklida bo'ladi.



α -Ketoglutar kislota (2-oksopentandikislota) $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{COOH}$. Suvda, etanolda eriydigan oq rangli kristall modda. U uglevodlarning organizmda parchalanishida oraliq mahsulot sifatida hosil bo'ladi.

11.4. Aminokislotalar

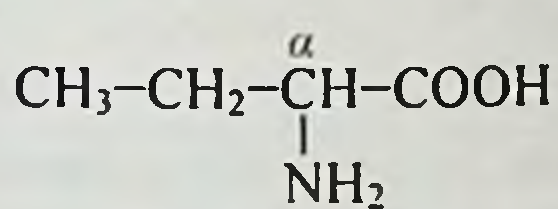
Karbon kislota radikalidagi bir va bir necha vodorod atomlarining aminoguruhga ($-NH_2$) almashinishidan hosil bo'lgan kislota hosilalariga aminokislotalar deyiladi.

Ularning umumiy formulasi $n(H_2N)-R-(COOH)_n$

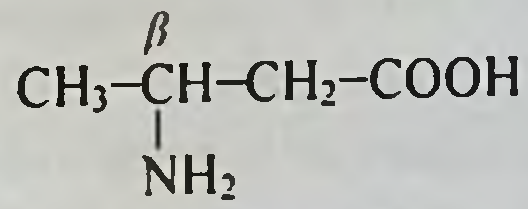
Aminokislotalar radikal tabiatiga ko'ra, tarkibidagi karboksil ($-COOH$) va amino ($-NH_2$) guruhlarning soniga hamda karboksil va amino guruhlarning o'zaro joylashish holatiga, tarkibidagi boshqa funksional guruhlarga saqlashiga ko'ra turkumlanadi.



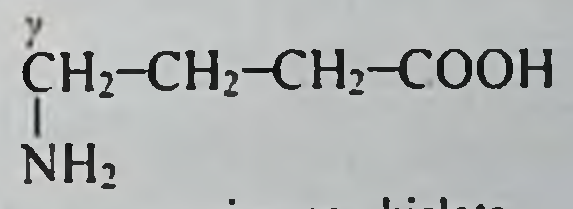
Aminokislotalar karboksil va amino guruhlarning o'zaro joylashish holatiga qarab, α -, β -, γ - va boshqa aminokislotalarga bo'linadi.



α -aminomoy kislota



β -aminomoy kislota



γ -aminomoy kislota

Aminokislotalar yana *almashinadigan* va *almashinmaydigan* aminokislotalarga bo'linadi. Tirik organizmda sintezlanishi mumkin bo'lgan aminokislotalar almashinadigan aminokislotalar deyiladi, organizmlarda sintez qilinmaydigan, shu sababli oziq bilan organizmga kiradigan aminokislotalar – almashinmaydigan (almashtirib bo'lmaydigan) aminokislotalar deb ataladi.

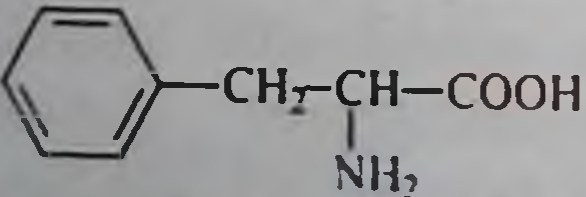
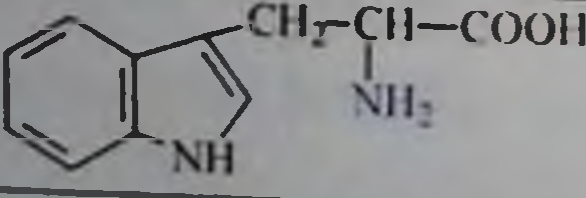
11.4.1. Nomenklaturasi

Aminokislotalar *trivial*, *xalqaro o'rinbosarli* nomenklaturalar bo'yicha hamda *empirik nomlar* bilan nomlanadi.

Oqsillar tarkibiga kiruvchi α -aminokislotalar asosan empirik nom bilan nomlanadi. Masalan, glitsin, valin, leytsin va boshqalar.

11.4.1-jadval

Eng muhim aminokislotalar

Formulasi	Nomenklatura		
	empirik	trivial	xalqaro o'rinbosarli
Monoaminomonokarbon kislotalar			
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	glitsin, glikokol	aminosirka kislota	aminoetan kislota
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	α -alanin	α -aminopropion kislota	2-aminopropan kislota
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH-COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	valin	α -aminoizovalerian kislota	2-amino-3-metil-butan kislota
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	leytsin	α -aminoizokapron kislota	2-amino-4-metil- pentan kislota
Monoaminodikarbon kislotalar			
$\begin{array}{c} \text{HOOC-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	asparagin kislota	aminoqahrabo kislota	2-aminobutan dikislota
$\begin{array}{c} \text{HOOC-(CH}_2)_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	glutamin kislota	α -aminoglutar kislota	2-aminopentan dikislota
Diaminomonokarbon kislotalar			
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N(CH}_2)_3\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	omitin	α,γ -diaminovalerian kislota	2,5-diaminopentan kislota
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N(CH}_2)_4\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	lizin	α,ϵ -diaminokapron kislota	2,6-diaminogeksan kislota
Aromatik aminokislotalar			
	fenilalanin	α -amino- β -fenil- propion kislota	2-amino-3-fenil- propan kislota
Geterohalqali aminokislotalar			
	triptofan	α -amino- β -indolil- propion kislota	2-amino-3-indolil- propan kislota

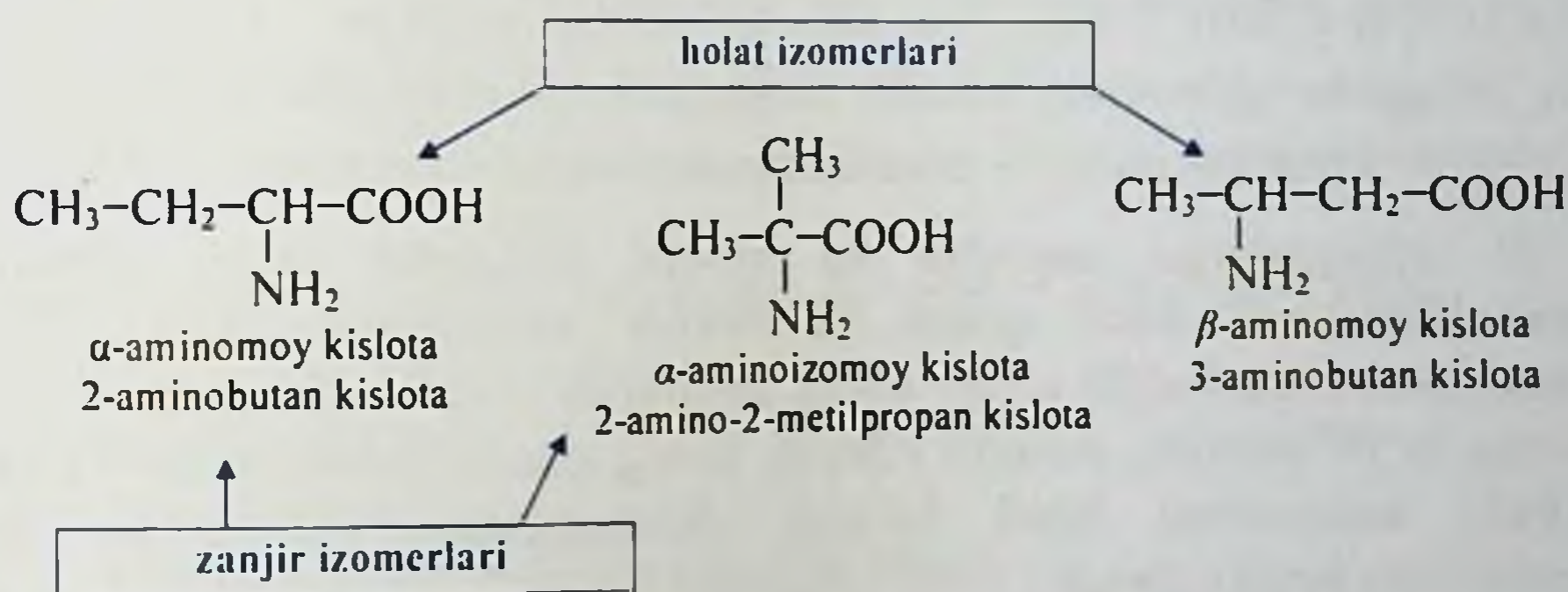
Aminokislotalarning trivial nomenklatura bo'yicha atashda tegishli karbon kislota nomiga amino guruh tutgan uglerod atomining holati grek harfi bilan ko'rsatilib *amino-* old qo'shimchasi qo'shiladi.

Xalqaro o'rinbosarli nomenklatura bo'yicha aminokislotalarni atashda, karboksil guruhdan boshlab, uglerod atomlari raqamlanadi. So'ngra aminoguruh holati raqami bilan ko'rsatilib, amin va tegishli kislotalarning sistematik nomi olinadi.

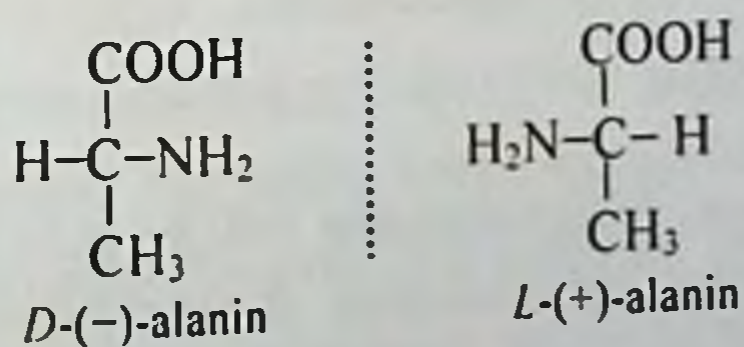
11.4.2. Izomeriyasi

Aminokislotalarga *tuzilish (holat, zanjir)* va *fazoviy* izomeriya turlari xos.

Ularning tuzilish izomeriyasi uglerod skeletining izomeriyasi hamda amino guruhning karboksil guruhga nisbatan qanday joylashganligi holat izomeriyasi bilan izohlanadi.



Ko'pgina aminokislotalarning molekulasida asimmetrik uglerod atomi mavjud bo'lib, ular oksikislotalarga o'xshab optik faollikka ega, ya'ni ular uchun optik izomeriya ham xosdir. Masalan, α -alanin tarkibida bitta asimmetrik uglerod atomi bo'lgani uchun u ikkita optik izomer ko'rinishida mavjud.



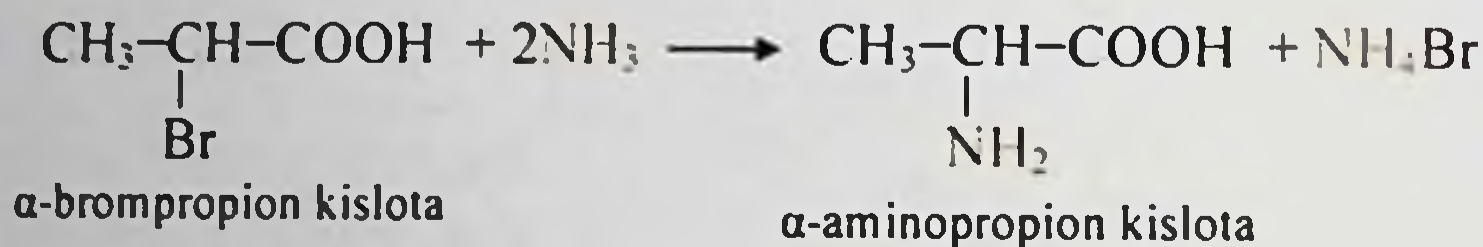
Alaninning bu izomerlari *ko'zgu izomerlari* deb yuritiladi, chunki ular biri ikkinchisining ko'zgodagi aksi bo'lib, bir-birining ustiga tushmaydi.

11.4.3. Olinish usullari

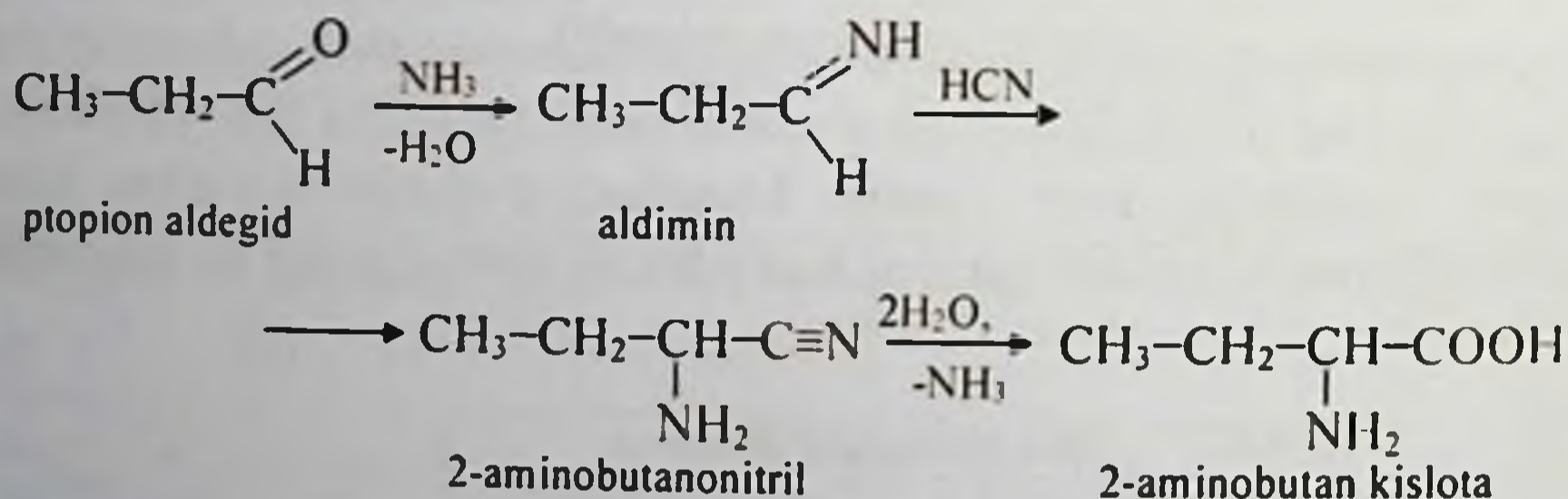
1) *Oqsillarni gidrolizlab, aminokislotalarni olish.* Hayot uchun zarur bo'lgan oqsillarning birlamchi strukturasi α -aminokislotalar tashkil etadi. Shuning uchun oqsillar gidrolizlanganda α -aminokislotalar hosil bo'ladi. Gidroliz natijasida 20tacha har xil aminokislotalar hosil bo'ladi. Hozirgi vaqtda zamonaviy usullar yordamida aminokislotalar aralashmasidan alohida aminokislotalarni ajratib olish mumkin.

Aminokislotalarni olishning *sintetik usullari* ham mavjud. Aminokislotalarning olinish usullari oksikislotalarning olinish usullari kabidir.

2) *Galogenkarbon kislotalardan olish.* Oksikislotalarni galogenalmashingan kislotadan olinganidek, aminokislotalarni ham galogenalmashingan kislotadan olish mumkin. Galogenkarbon kislotalarga ammiak ta'sir ettirib, aminokislota olish mumkin.



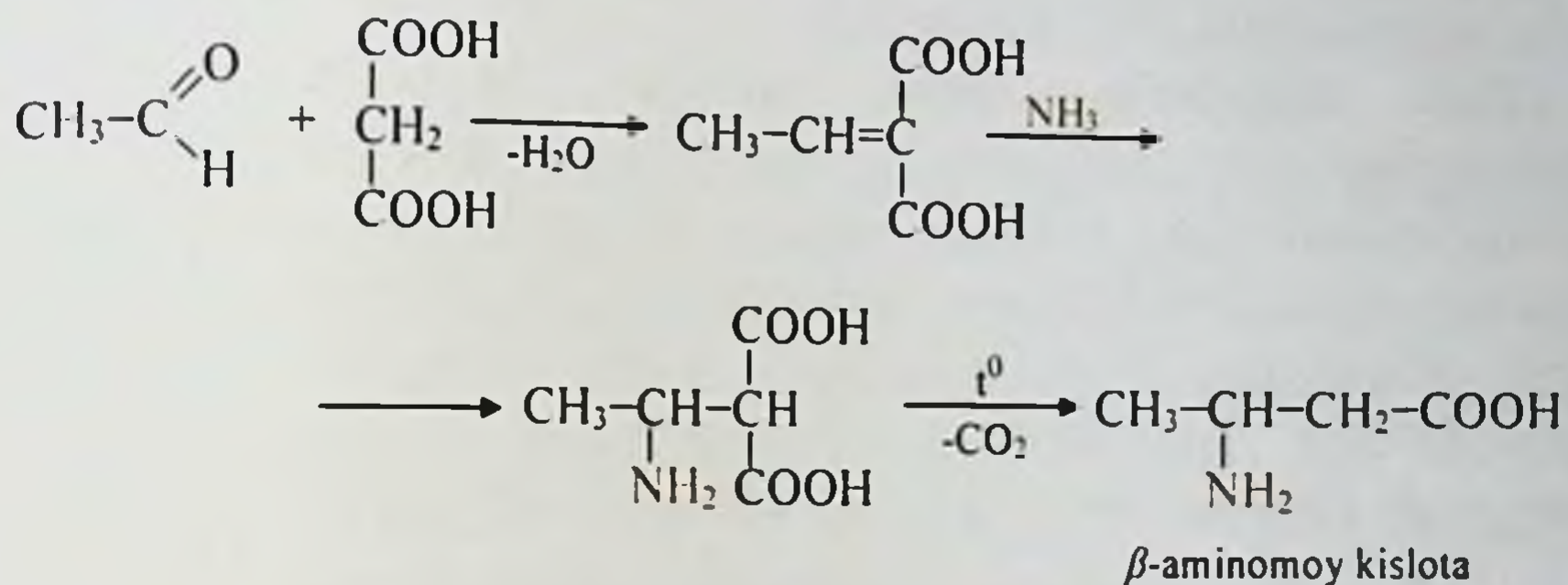
3) *Aldegidlarga ammiak va sianid kislotalar ta'sir ettirib, aminokislotalarni hosil qilish (Shtrekker reaksiyasi).* Aldegiddan aminokislota olish reaksiyasi bir necha bosqichda boradi – aldegidga avval ammiak ta'sir ettirilib, aldimin olinadi, uning sianid kislota bilan o'zaro ta'sirida aminonitril hosil bo'ladi. Aminonitrilni gidrolizlab, α -aminokislota hosil qilinadi.



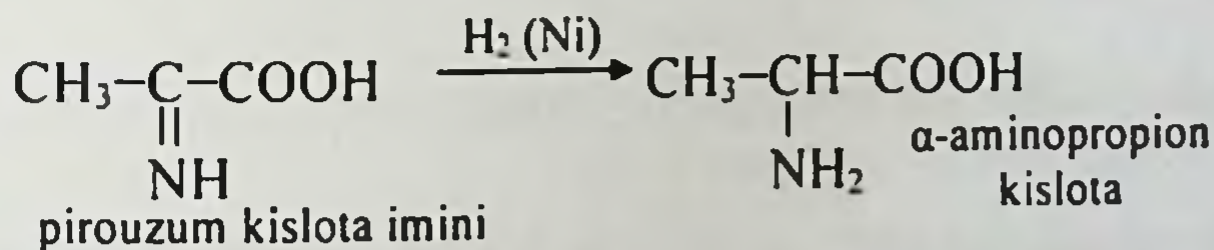
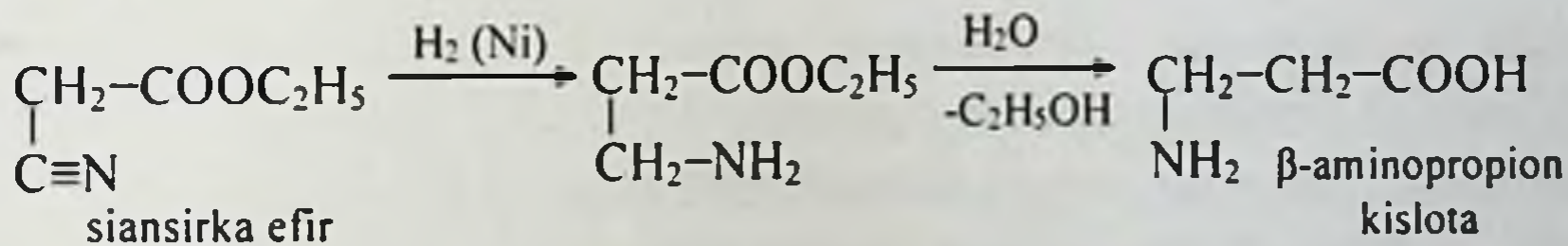
4) *α,β -To'yinmagan karbon kislotalardan olish.* α,β -To'yinmagan karbon kislotalarga ammiakning birikishidan β -aminokislotalar hosil bo'ladi.



5) *Malon kislota va aldegidlarning ammiak ishtirokidagi kondensatsiya reaksiyasi orqali aminokislotalarni olish (Rodionov usuli).* β -Aminokislotalarning olishning umumiy usullaridan biri – bu malon kislotasi va aldegidlarning ammiak ishtirokidagi kondensatsiya reaksiyasidir. Bu reaksiya ammiakning spirtidagi eritmasi ishtirokida olib boriladi.



6) *Sian almashingan kislotalar, oksokislotalarning oksimlari yoki gidrazonlarini qaytarib* ham aminokislotalar olish mumkin.



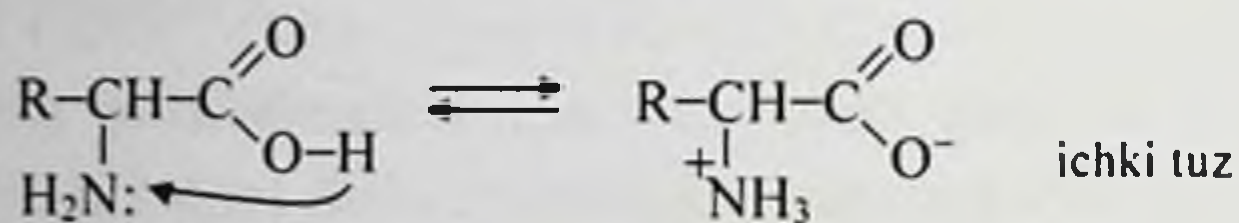
11.4.4. Fizikaviy xossalari

Aminokislotalar aminlardan farqli o'laroq, uchuvchan bo'lmagan qattiq kristall moddalardir. Ular suvda yaxshi eriydi, qutbsiz erituvchilarda deyarli erimaydi. Ko'pgina aminokislotalar optik faol moddalar bo'lib, ularning *L*-qatorga mansub bo'lganlari ta'msiz yoki achchiq ta'mli, *D*-qator aminokislotalar esa odatda shirin ta'mga ega. Aminokislotalar yuqori haroratda suyuqlanadi. Ayniqsa, α -aminokislotalarning suyuqlanish harorati yuqori bo'lib, bir-birinikiga juda yaqin.

11.4.5. Kimyoviy xossalari

Aminokislotalar bifunksional birikmalar bo'lib, ular tarkibidagi karboksil guruh ($-\text{COOH}$) hisobiga karbon kislotalarning, aminoguruh $-\text{NH}_2$ hisobiga aminlarning kimyoviy xossalarini namoyon etadi. Tarkibidagi karboksil guruh (elektrofil markaz) va aminoguruh (nukleofil markaz)larning o'zaro ta'sirlashuvi oqibatida aminokislotalarning o'ziga xos bo'lgan xossalari vujudga keladi.

Ichki tuzlarning hosil bo'lishi. Monoaminomonokarbon kislotalarning suvli eritmaları neytral muhitga ($\text{pH}=6,8$) ega. Chunki ularning molekulasida kislotali xossasini namoyon etuvchi karboksil va asos xossasiga ega bo'lgan aminoguruhlar mavjud. Bu funksional guruhlar o'zaro ta'sirlashib, ichki tuz hosil qiladi. Ichki tuz aminokislota molekulasidagi karboksildagi qo'zg'aluvchan vodorod atomining aminoguruh azotining erkin elektron juftiga birikishidan hosil bo'ladi.



Bunda aminoguruh almashingan ammoniy ioniga $^+\text{NH}_3$ (musbat zaryadli ion) va karboksil guruh – manfiy zaryadli – karboksilat $-\text{COO}^-$ ioniga aylanadi. Shuning uchun aminokislotalarning ichki tuzi *bipolyar ion*, ya'ni ikki qutbga, ikkita qarama-qarshi zaryadga ega bo'lgan ion deb ataladi.

Aminokislotalarning ichki tuz holatda bo'lishini quyidagi omillar ham tasdiqlaydi:

1. aminokislotalar qattiq kristall moddalar bo'lib, tuzlar kabi suvda yaxshi eriydi, organik erituvchilarda deyarli erimaydi;

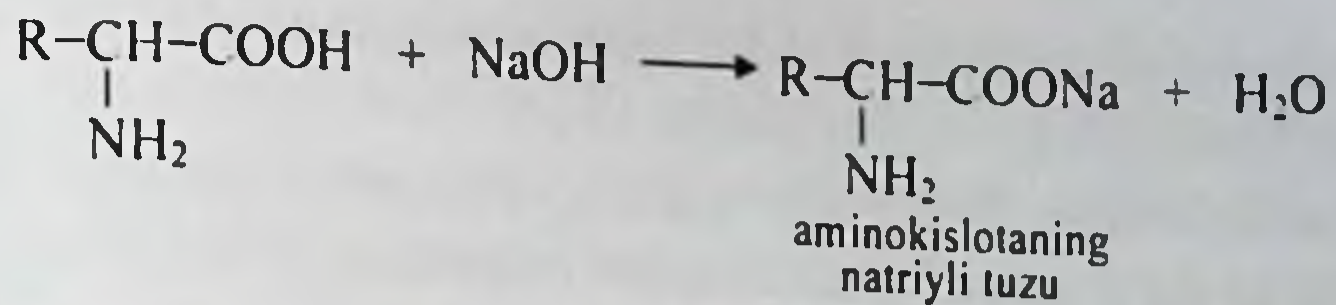
2. ularning eritmaları neytral muhit hosil qiladi (monoaminomonokarbon kislotalar);

3. tuzlarga o'xshab, aminokislotalarning suyuqlanish, qaynash haroratlari juda yuqori;

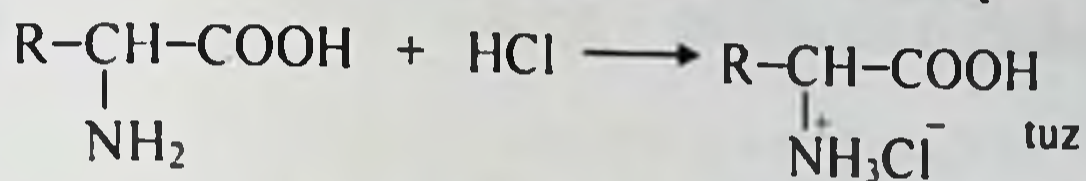
4. qutbli moddalar kabi ularning dipol momentlarining qiymati katta;

5. aminokislotalarning spektrlarida sof karboksil va sof aminoguruh uchun xos bo'lgan yutilish chiziqlari yo'q.

Monoaminomonokarbon kislotalar amfoter xossaga ega. Ular karboksil guruh hisobiga ishqorlar bilan reaksiyaga kirishib, tuz hosil qiladi.



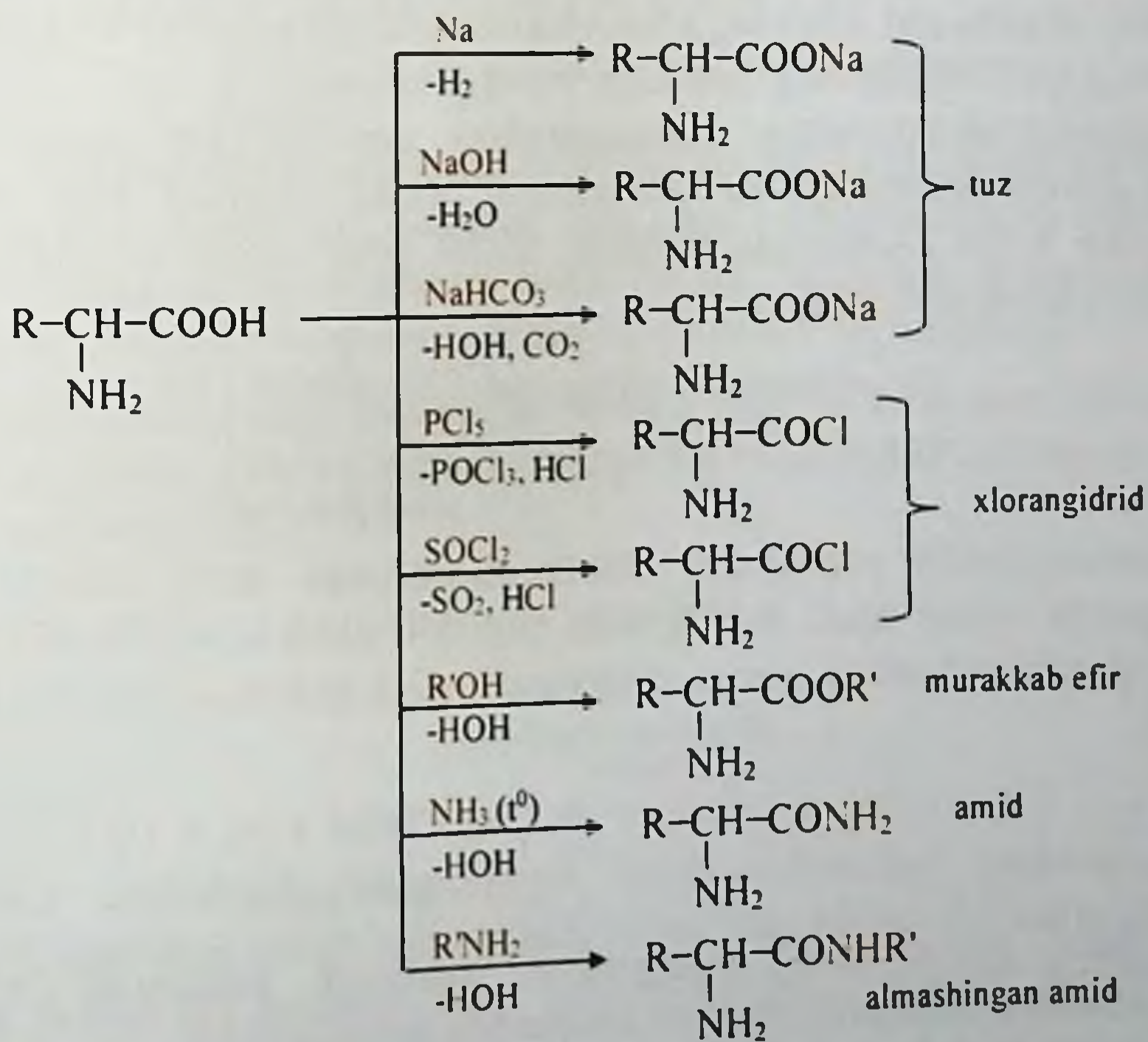
Aminoguruh asos xossasini namoyon etgani uchun aminokislotalar mineral kislotalar bilan ham ta'sirlashib tuz hosil qiladi.



Faqatgina monoaminomonokarbon kislotalar amfoter xossaga ega. Shuning uchun ular *neytral aminokislotalar* deb yuritiladi.

Monoaminodikarbon kislotalar (asparagin, glutamin) tarkibidagi ortiqcha karboksil guruh hisobiga kislotali xossasini namoyon etadi va ular *kislotali aminokislotalar* deyiladi.

Diaminomonokarbon kislotalar (ornitin, lizin) ortiqcha aminoguruh hisobiga asoslarga xos reaksiyalarga kirishadi va ular *asosli aminokislotalar* deb ataladi.

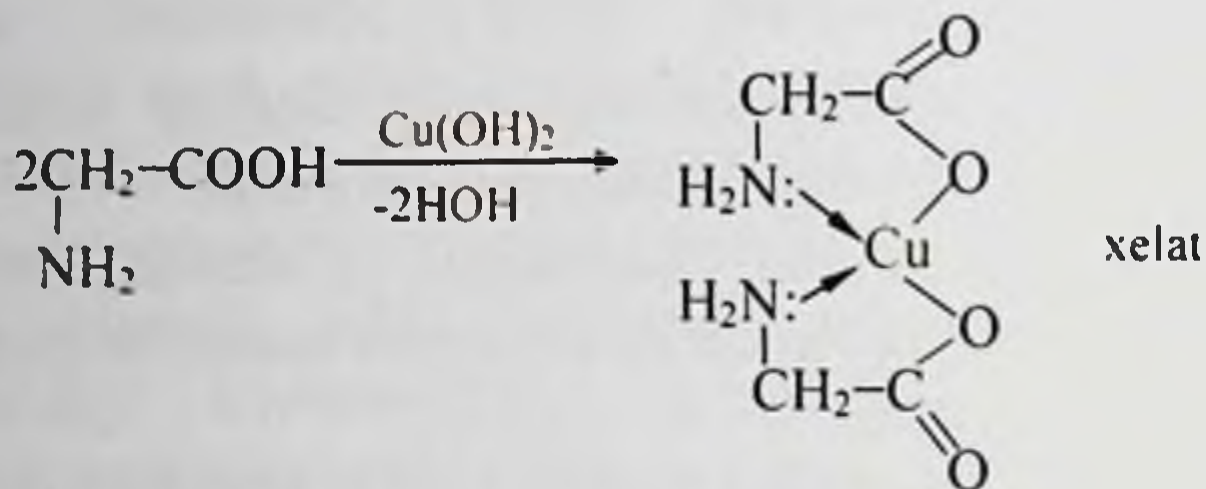


Karboksil guruh ishtirokida boradigan reaksiyalar.

Aminokislotalar karboksil guruh hisobiga karbon kislotalarga xos bo'lgan

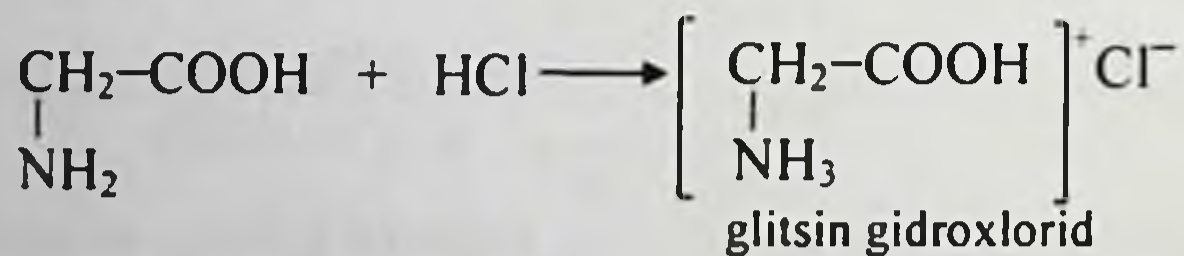
barcha reaksiyalarga kirishadi. Ular tuzlar, murakkab efir, galogenangidrid va amidlar hosil qiladi.

Aminokislotalar faqatgina metall, ishqorlar bilangina ta'sirlashmasdan, balki og'ir metall gidroksidlari bilan ham ta'sirlashadi va natijada ichki kompleks tuzlar hosil qiladi. Masalan, glikokol eritmasiga yangi tayyorlangan mis (II) gidroksid (cho'kma) ta'sir ettirilsa, cho'kma erib ketib, to'q ko'k rangdagi tiniq eritma – xelat bo'ladi.

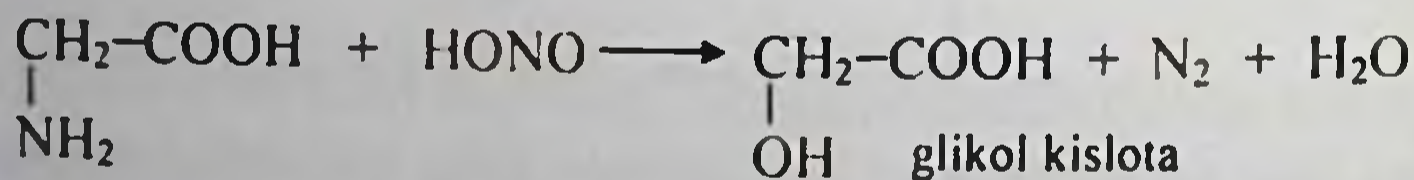


Molekula ichida uning ayrim atomlarini bog'lovchi qo'shimcha valentliklar hisobiga hosil bo'ladigan kompleks siklik birikmalar *xelatlar* deyiladi. Bunda sikl azotning erkin elektron jufti va misning bo'sh orbitali orasidagi qo'shimcha bog' hisobiga vujudga keladi.

Aminokislotalarning aminoguruhga xos bo'lgan reaksiyalari. Aminoguruh ishtirokida aminokislotalar xuddi aminlar kabi *mineral kislotalar bilan reaksiyaga* kirishib, tuzlar hosil qiladi va bunda asos xossasini namoyon etadi.



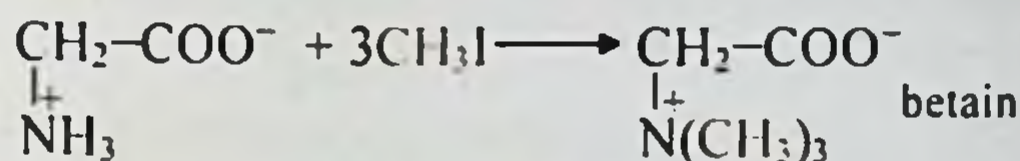
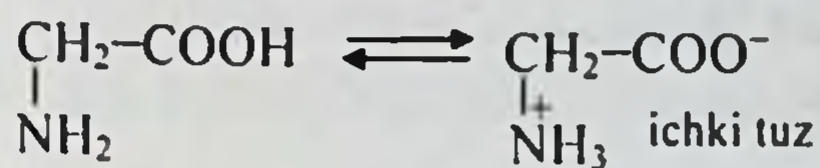
Aminsizlanish reaksiyasi. Aminokislotalarga nitrit kislota ta'sir ettirilganda erkin azot, suv ajralib, tegishli oksikislota hosil bo'ladi. Aminoguruh yo'qoladi, yangi funksional –OH gidroksil guruh vujudga keladi.



Ushbu reaksiyadan shiqayotgan azotning miqdorini o'lchab, aminokislotani miqdoriy jihatdan aniqlashda foydalaniladi.

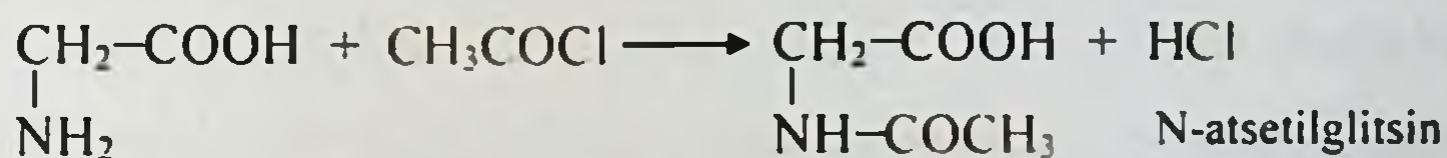
Aminokislotalar aminlar kabi alkillash, atsillash reaksiyalariga kirishadilar.

Alkillash reaksiyasi. Aminokislotalarni alkillash reaksiyasi mono- va dialkillash reaksiya bosqichlari orqali amalga oshadi. Lekin monoalkillash reaksiya mahsulotlarini sof holda olib bo'lmagan. Aminokislotalarning to'liq alkillash mahsuloti *betainlar* deb yuritiladi.



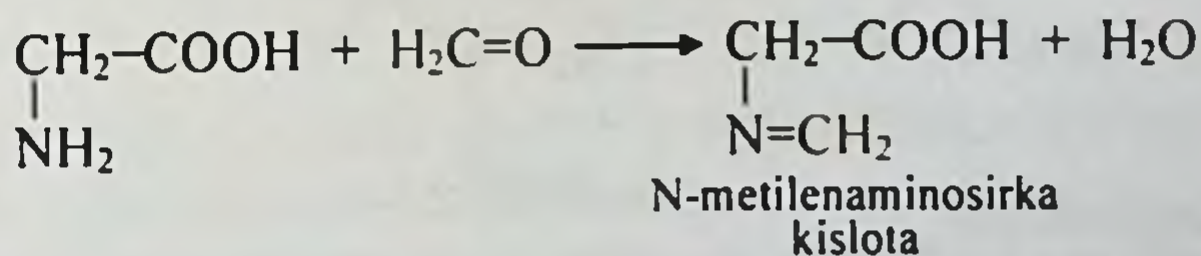
To'rtlamchi ammoniy birikmalarning ichki tuzlari betainlar guruhi deb ataladi. "*Betain*" degan atama uning birinchi marta lavlagi (*Beta vulgaris*) sharbatidag olingani bilan bog'liqdir. Betain tabiatda keng tarqalgan.

Atsillash reaksiyasi. Aminokislotalarga galogenangidridlar, kislota anhidridlari ta'sir ettirilib, N-atsetil hosilalarni olish mumkin.



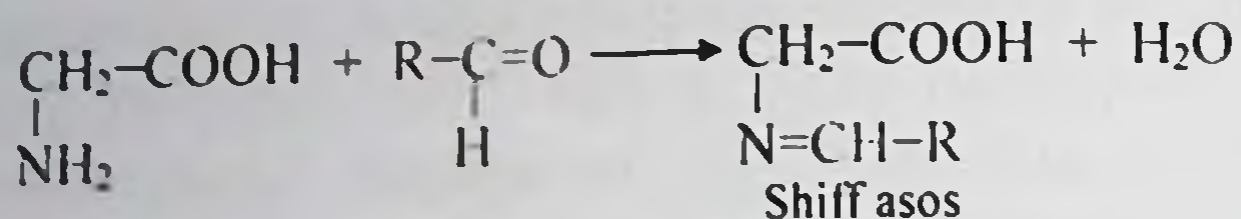
Atsillash reaksiya mahsulotlarini N-atsil xosilalar yoki N-almashingan kislota amidlari deb qarash mumkin. Ular oson gidrolizlanadi va yana sof holda boshlang'ish aminokislota hosil bo'ladi. Atsillash reaksiyasidan peptidlar sintezida aminoguruhni himoyalash uchun foydalaniladi.

Aminokislotalarning aldegidlar bilan o'zaro ta'sirlashuvi. Kuchsiz ishqoriy muhitda (pH=9) aminokislota formaldegid ta'sir ettirilsa N-metilen hosila olinadi.

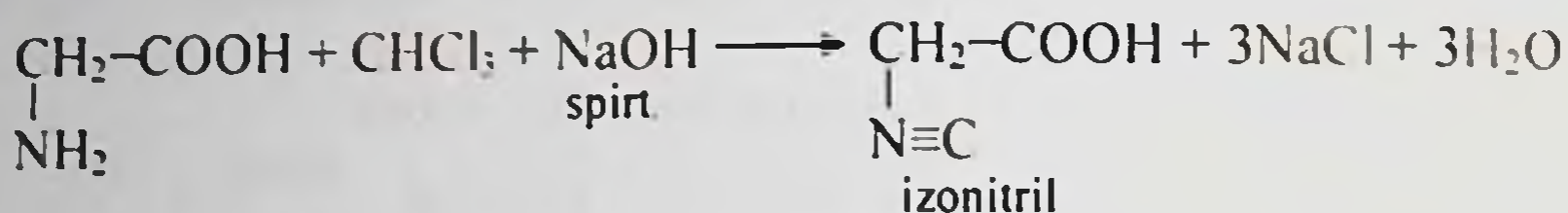


Ushbu reaksiyada formaldegid aminokislota dagi aminoguruhni bog'laydi, karboksil guruh erkin qoladi va uni ishqor bilan titrlash mumkin. Shuning uchun bu reaksiya ham α -aminokislota miqdorini aniqlashda qo'llaniladi.

Aminokislotalar boshqa aldegidlar bilan ham reaksiya kirishib, Shiff asoslarini hosil qiladi.

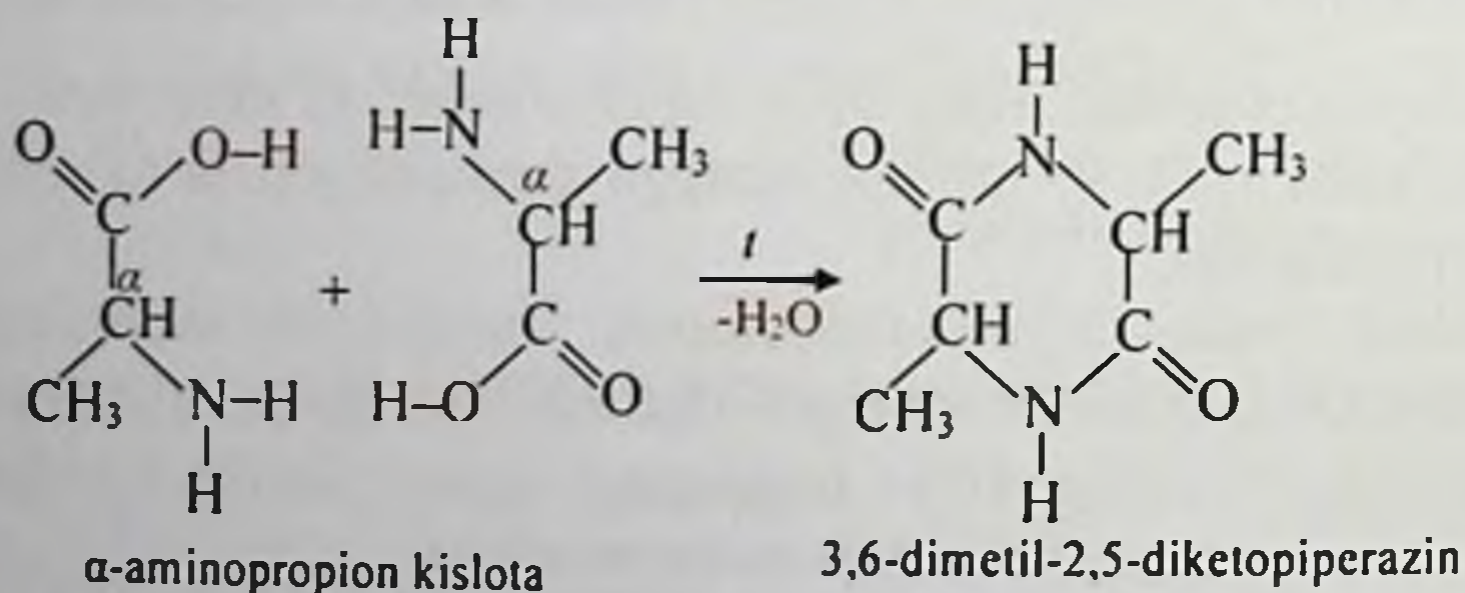


Izonitril reaksiyasi. Aminokislota xloroform, ishqorning spirtidagi eritmasini ta'sir ettirib, izonitrillarni hosil qilish mumkin.



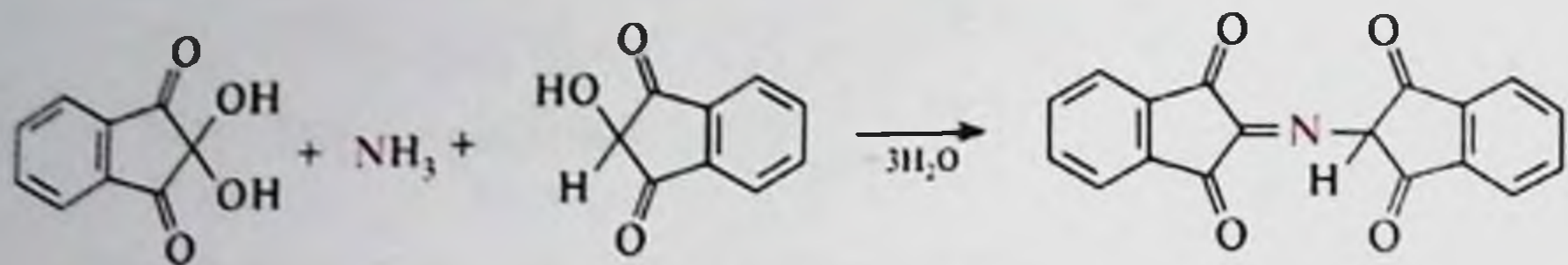
Aminokislotalarning o'ziga xos xossalari. Aminokislotalar tarkibidagi funksional guruhlarning, ya'ni karboksil (elektrofil markaz) va aminoguruh (nukleofil markaz) o'zaro ta'sirlashuvi natijasida aminokislotalarning o'ziga xos xossalari namoyon bo'ladi. Bu ta'sirlashuv funksional guruhlarning o'zaro joylashishi holatiga ko'ra ichki molekulyar yoki molekulalararo bo'lishi mumkin. O'zaro ta'sir reaksiyalarini aminokislotalarni qizdirishga bo'lgan munosabatida ko'rish mumkin.

α-Aminokislotalar qizdirilganda molekulalararo dehidratlanish reaksiyasi sodir bo'lib, barqaror olti a'zoli siklik birikma – **diketopiperazin** halqasi hosil bo'ladi. Diketopiperazin hosil bo'lishda α-aminokislota bir molekulasining aminoguruhi ikkinchi molekula aminokislota karboksil guruhi bilan ta'sirlashadi va aksincha.



Diketopiperazinni almashingan amid deb qaralsa, ular oson gidrolizlanadi.

α-Aminokislotalarning yana bir xossasi ular o'zaro reaksiyaga kirishib, dipeptid, tripeptid va hokazo polipeptidlarni hosil qiladi. Masalan:

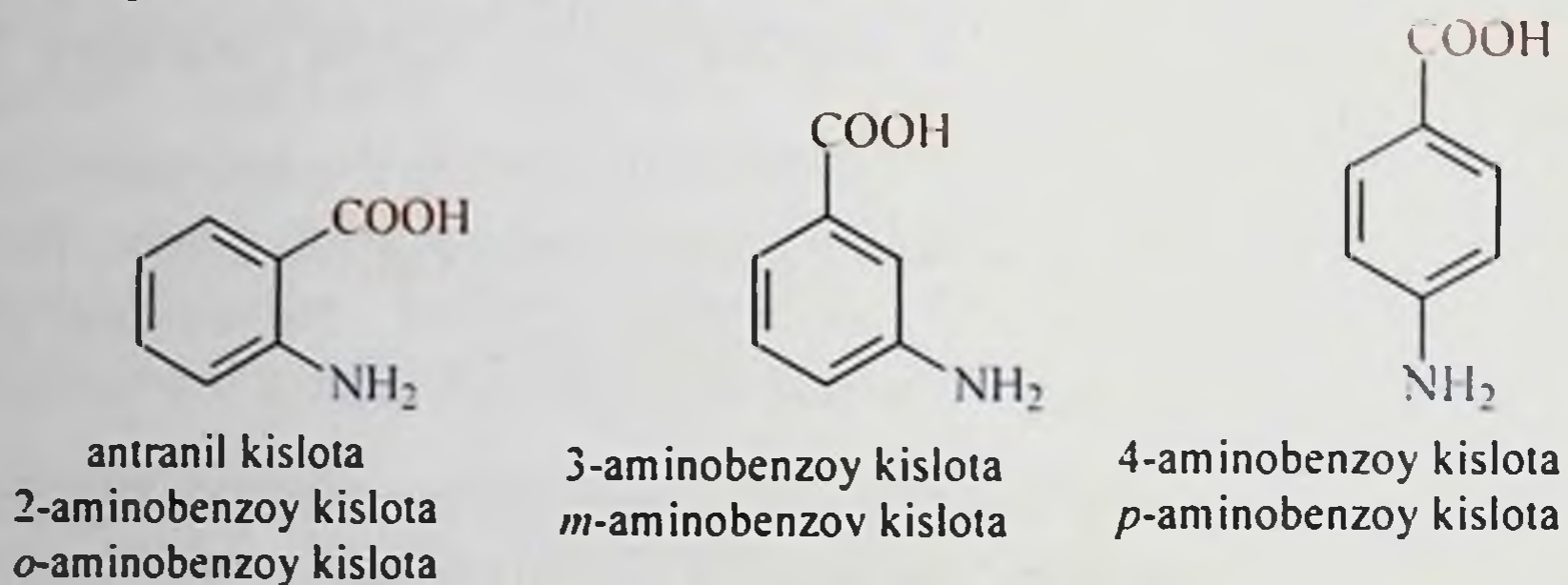


Bu reaksiya murakkab jarayon bo'lib, ohirgi mahsulot ko'k-binafsha rangli modda hosil bo'ladi.

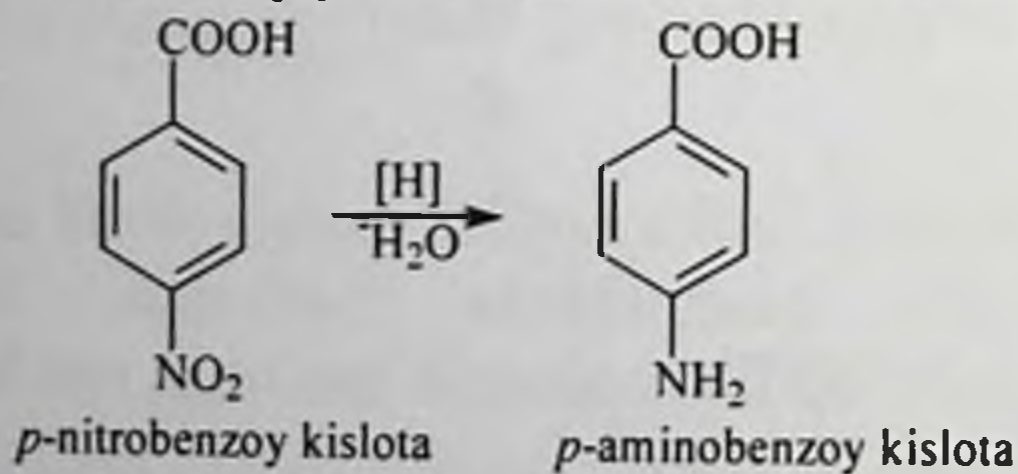
11.4.6. Aromatik aminokislotalar

Aromatik halqada amino- va karboksil guruh saqlagan birikmalar aromatik aminokislotalar deyiladi.

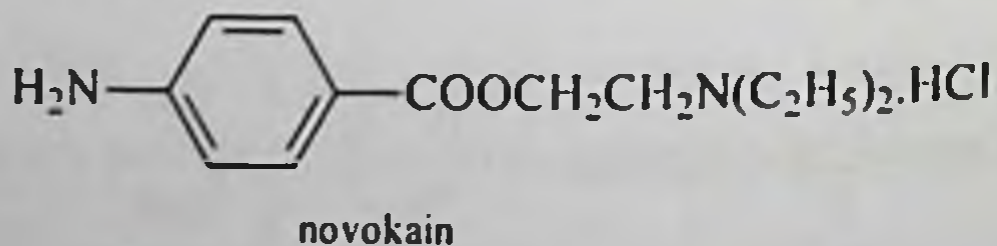
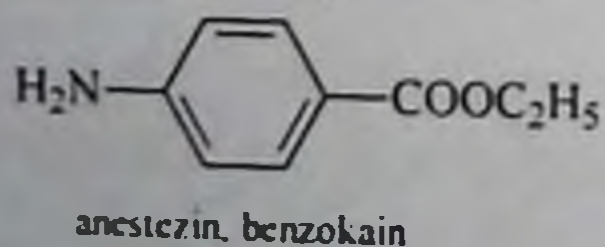
Ularning dastlabki vakillari *o*-, *m*-, *p*-aminobenzoy kislotalardir.

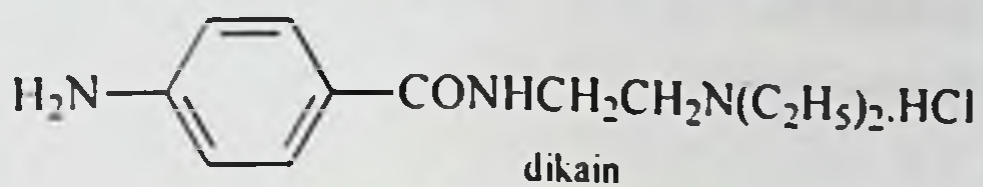
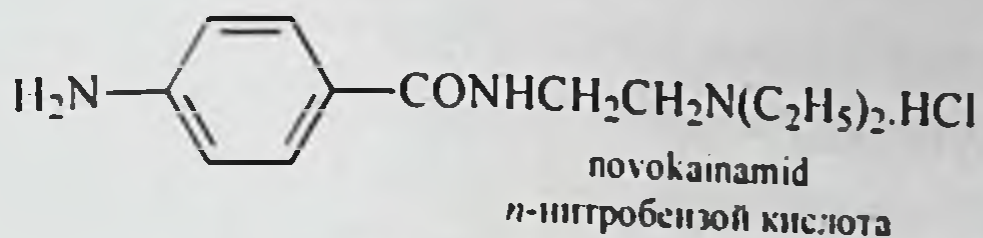


Aromatik aminokislotalar asosan aromatik kislotalarning nitrohosilalarini qaytarib olinadi (Zinin reaksiyasi).



p-Aminobenzoy kislotalning murakkab efirlari tibbiyotda og'riqni qoldiruvchi vosita sifatida keng qo'llaniladi. Ayniqsa, uning etil efiri – anestezin, dietilaminoetilefirining xlorgidrat tuzi – novokain, *p*-aminobenzoy kislota dietilaminoetilamidning xlorgidrat tuzi – novokainamid, dikainlar keng ishlatiladi.





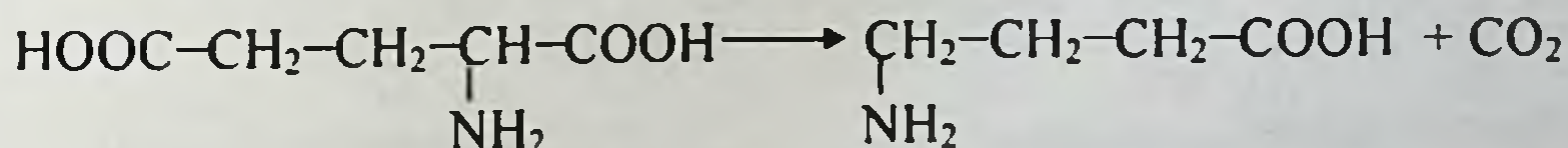
11.4.7. Ayrim namoyondalari

Glitsin (glikokol, aminosirka kislota, aminoetan kislota) $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$. Oq kristall modda bo'lib, yuqori suyuqlanish haroratiga ega, suvda yaxshi eriydi, organik erituvchilarda erimaydi. U hayvon muchaklarida va ba'zi o'simliklar tarkibida (qand lavlagida) uchraydi. Glitsin tibbiyotda xotira yomonlashganda, bolalarning aqliy zaifligida, alkogolizmida metabolik vosita sifatida qo'llaniladi.

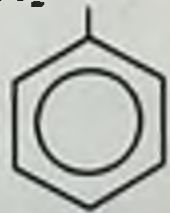
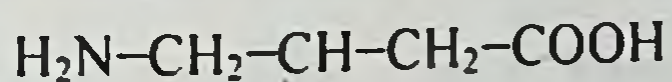
Alanin (α -aminopropion kislota, 2-aminopropan kislota) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$. 295°C haroratda suyuqlanadigan kristall modda. Ipakning oqsil moddasi – fibroin polipeptidi gidrolizlanganda hosil bo'ladi. Optik faol.

γ -Aminomoy kislota (4-aminobutankislota)

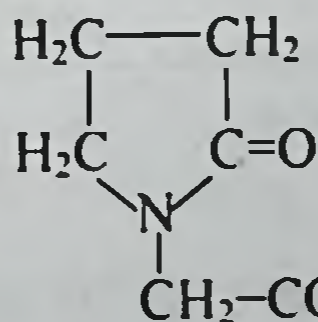
$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Suvda yaxshi eriydigan oq kristall modda. Tirik organizmlarda glutamin kislota ning dekarboksillanishi natijasida hosil bo'ladi.



Tibbiyotda aminalon yoki gammolon deb yuritiladi va u asab-ruhiy kasallarni, miyada qon aylanishi buzilgan holatdagi kasalliklarni davolashda qo'llaniladi. γ -Aminomoy kislota asosida fenibut, piratsetam kabi nootrop vositalar yaratilgan.



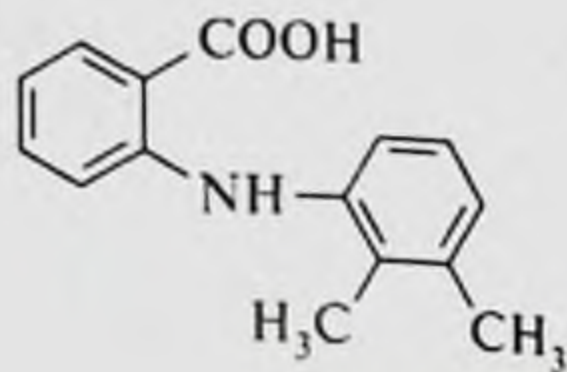
fenibut



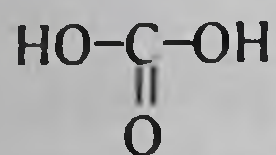
piratsetam
(nootropil)

ϵ -Aminokapron kislota (6-aminogeksankislota) $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$. Tibbiyotda qon oqishini to'xtatuvchi vosita sifatida ishlatiladi.

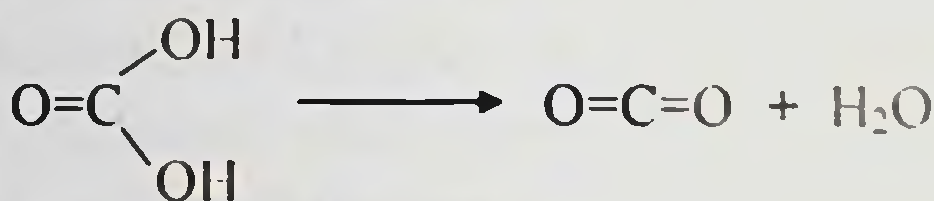
Antranil kislota (*o*-aminobenzoy kislota)
 $o\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$. Suvda erimaydigan, oq kristall modda. Antranil kislota bo'yoq va dori vositalarini ishlab chiqarishda ishlatiladi. U asosida shamollashga qarshi samarali dori vositasi – mefenam kislota olingan.



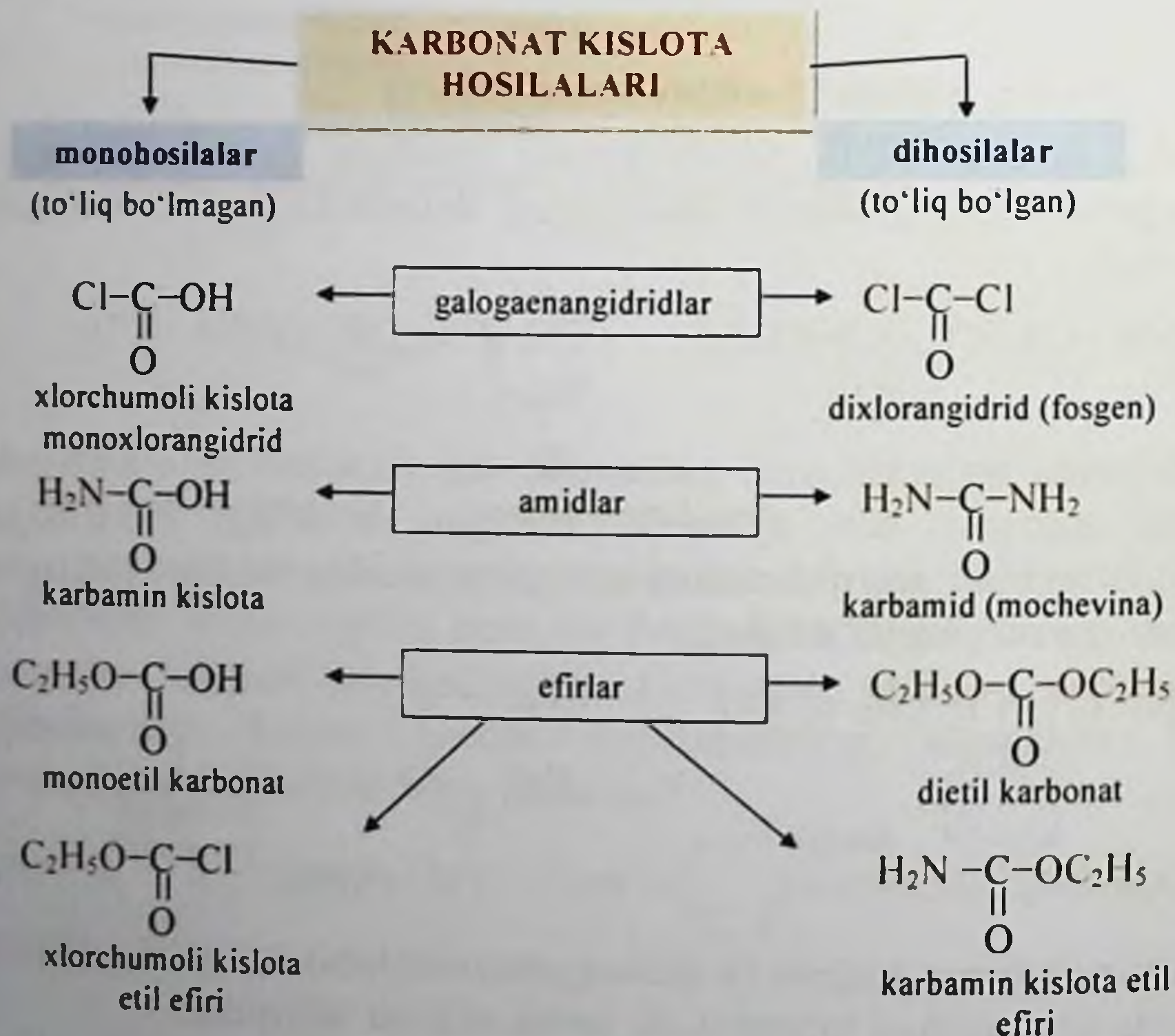
11.5. Karbonat kislota hosilalari



Karbonat kislota sof holatda bo'lmaydi. Karbonat kislota beqaror modda bo'lib, osongina uglerod (IV) oksid va suvga parchalanadi.

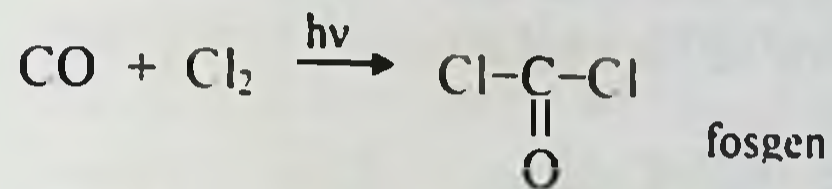


Ammo u ikki asosli kislota sifatida ikki xil funksional hosilalar: nordon va normal tuzlar, to'liq va to'liq bo'lmagan galogenangidridlar, amidlar, murakkab efirlar hosil qiladi. Karbonat kislotaning ko'pgina hosilalaridan, ayniqsa, uning amidlari katta amaliy ahamiyatga ega.

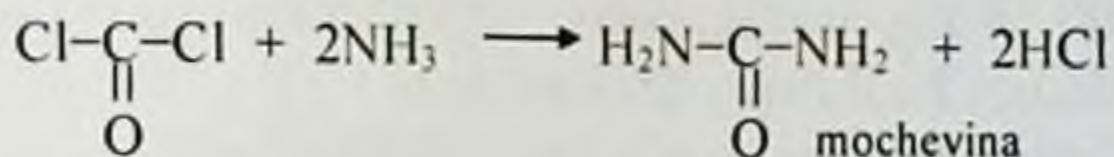


Karbonat kislotaning monoxlorangidridi sof holda uchramaydi. Hosil bo'lishi bilan uglerod (IV) oksid va vodorodxloridga parchalanadi. Lekin uning efirlari ancha barqaror moddalardir.

Dixlorangidrid – fosgen havodan 3-4 marta og'ir bo'lgan gaz bo'lib, juda zaharli. Birinchi jahon uruchida zaharlovchi vosita sifatida qo'llanilgan. Uglerod (II) oksidga nur ostida xlor ta'sir ettirib olinadi.



Agar fosgenga ammiak ta'sir ettirilsa, xlor atomlari aminoguruhlariga almashib, karbonat kislotaning to'liq amidi – mochevina hosil bo'ladi.

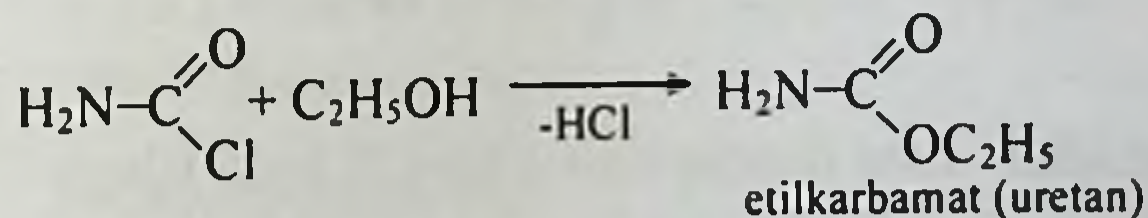


Karbonat kislotaning monoamidi – karbamin kislota deb yuritiladi. U sof holda uchramaydi.

To'liq amid – mochevina yoki karbamid qutbli erituvchilarda yaxshi eriydigan, qutbsiz erituvchilarda deyarli erimaydigan oq kristall modda.

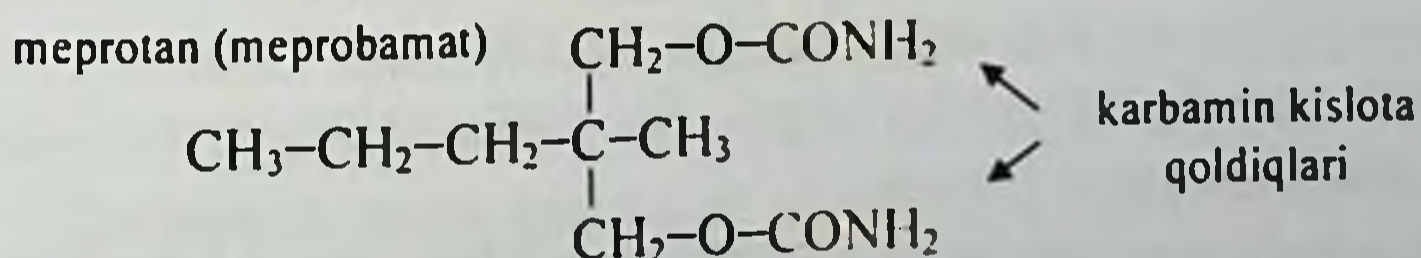
Karbamin kislota o'zi sof holda olinmagan bo'lsa, ham uning tuzlari, efirlari barqaror bo'lib, amalda keng qo'llaniladi.

Karbamin kislota xlorangidridiga spirtlar ta'sir ettirib, karbamin kislotaning murakkab efirlari hosil qilinadi. Bu efirlar uretanlar, sistematik nomenklatura bo'yicha esa – karbamatlar deyiladi.



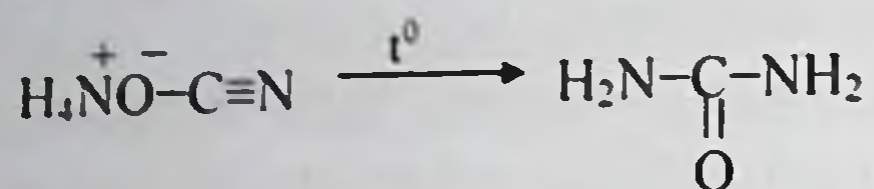
Uretanlar murakkab efir va amidlarning xossalarini namoyon etadi. Ba'zi uretanlar tibbiyotda uxlatuvchi vosita sifatida qo'llaniladi.

Masalan:

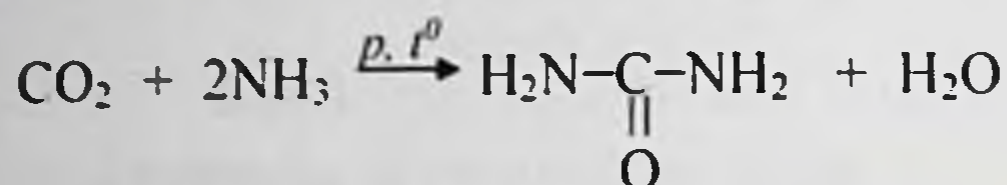


Mochevina (karbonat kislotaning to'liq amidi, karbamid). Odam va sut emizuvchi hayvonlar organizmida oqsillarning parchalanishining ohirgi mahsuloti hisoblanadi. Bir sutkada kishi organizmi siydik bilan 25-

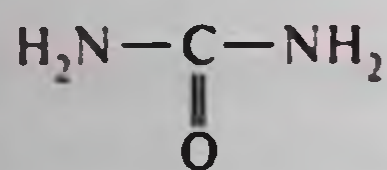
30 g mochevina ajratadi. U birinchi marta F.Velyor tomonidan ammoniy sianatdan olingan.



Hozirgi vaqtda mochevina ammiakning yuqori harorat va bosim ostida uglerod (IV) oksidi bilan o'zaro ta'sir reaksiyasi orqali olinadi.

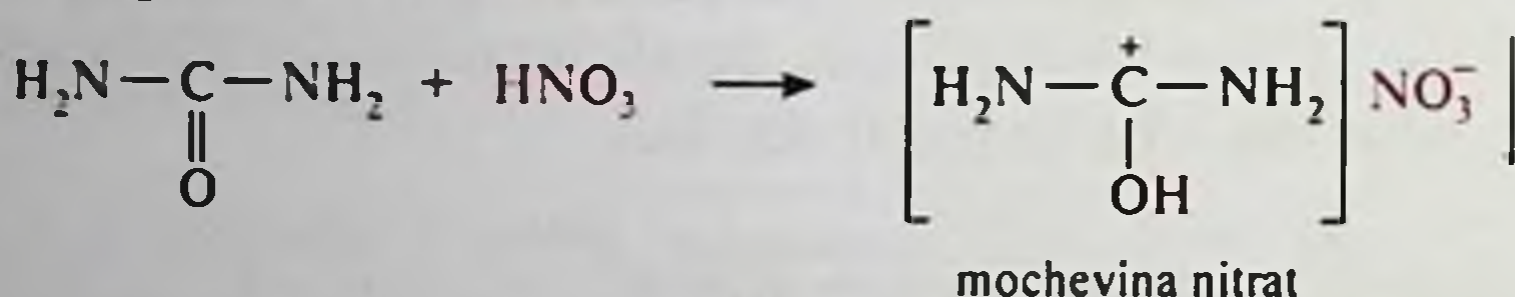


Mochevina kimyoviy jihatdan amid bo'lib, amidlarning xossalarini namoyon qiladi. Ammo uning nukleofillik, asosli xossalari alifatik va aromatik amidlarga nisbatan kuchliroq ifodalangan.

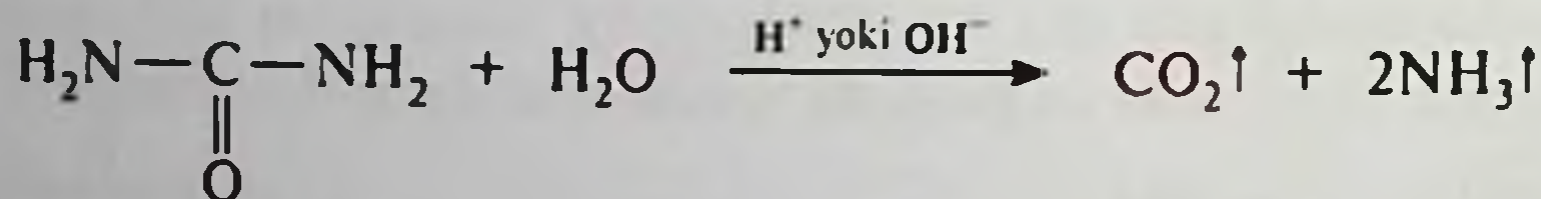


Buning sababi shundaki, mochevina molekulasida ikkita aminoguruh bo'lib, ulardagi azot atomlarining erkin elektron juftlari karbonil guruhning π -elektronlari bilan ta'sirlashadi (p, π -ta'sirlashuv, $+M$).

Bu ta'sirlashuv natijasida kislorod atomi asos markaziga aylanadi. Shuning uchun mochevina mineral va kuchli organik kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi. Mochevinaga nitrat, oksalat kislotalar ta'sir ettirilsa, suvda yomon eriydigan tuzlar hosil bo'ladi.

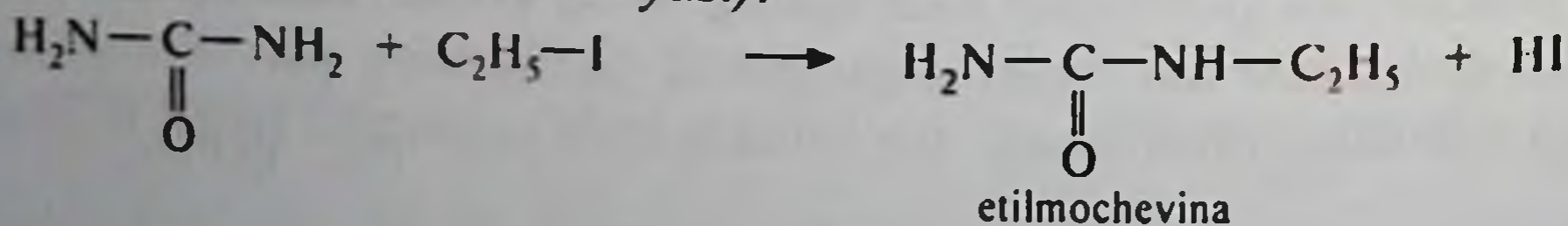


Kislota amidlari kabi mochevina kislotali yoki ishqoriy muhitda oson gidrolizlanadi.

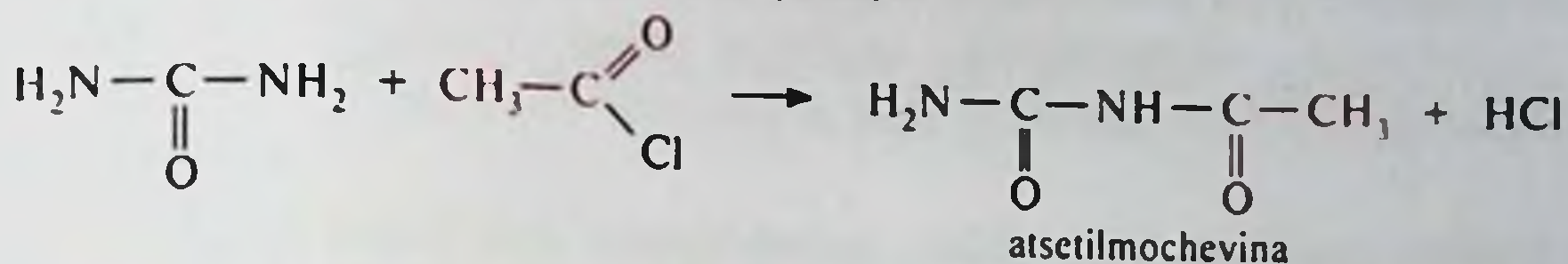


Mochevina alifatik va aromatik kislota amidlaridan farqli ravishda alkillash, atsillash reaksiyalariga kirishadi. Bu reaksiyalarida mochevina nukleofillik xossasini namoyon etadi.

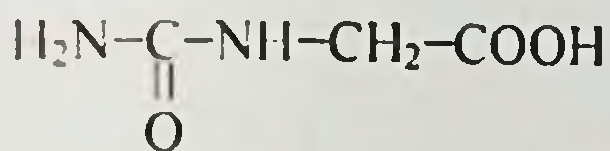
Mochevinaga galogenalkanlar ta'sir ettirilib, alkilmochevinalarni hosil qilish mumkin (*alkillash reaksiyasi*).



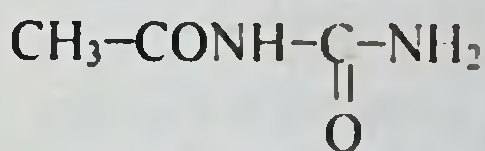
Mochevina kislotalarning galogenangidridlari bilan N-atsilmochevina hosilalarini beradi (*atsillash reaksiyasi*).



Mochevinaning atsil hosilalari *ureidlar* deb ataladi. Mochevinaning ureid hosilalari ikkiga bo'linadi: 1) ureid kislotalar – bu xil moddalarda mochevina qoldig'i kislota radikalidagi vodorod atomiga almashingan bo'ladi; 2) kislota ureidlari – bularda mochevina qoldig'i kislota karboksildagi gidroksilga almashingan bo'ladi.

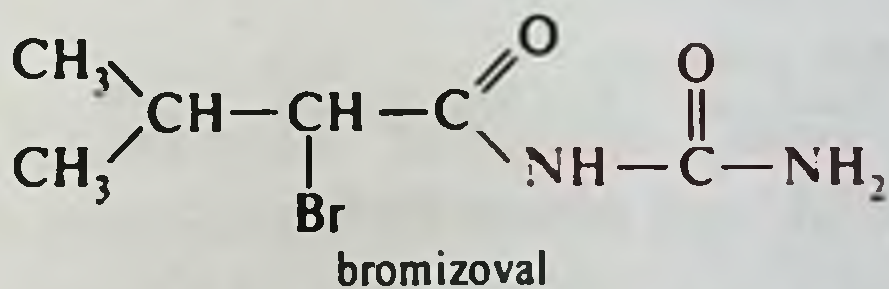


ureidosirka kislota
gidantin kislota
ureid kislota

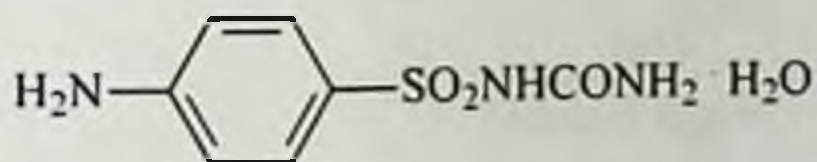


sirka kislota ureidi
atsetilmochevina
kislota ureidi

Ba'zi kislota ureidlari tibbiyotda ishlatiladi. Masalan, α -bromizovalerian kislotalaning ureidi (bromizoval) uxlatuvchi vosita sifatida qo'llaniladi.

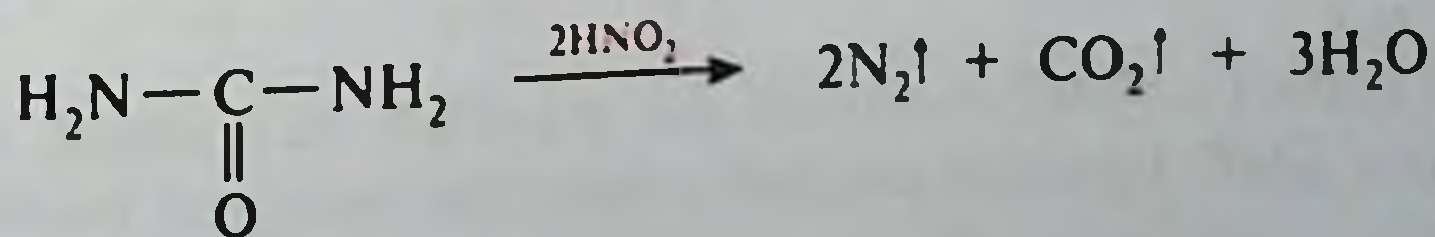


Sulfanil kislota ureidi urosulfon siydik yo'llari kasalliklarini davolashda ishlatiladi.

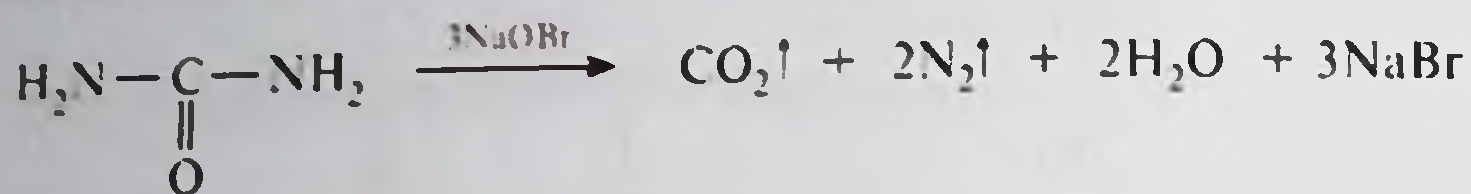


Mochevina dikarbon kislotalar va ularning hosilalari (murakkab efirlari) bilan o'zaro ta'sir reaksiyasidan siklik ureidlar hosil bo'ladi. Ulardan geterosiklik birikmalar sintezlanadi. Masalan, mochevinaning oksolat kislota bilan reaksiyasidan paraban kislota, malon kislota efirlari bilan – barbitur kislota (2,4,6-trioksi pirimidin) olinadi.

Mochevina nitrit kislota ta'sirida azot, uglerod (IV) oksid va suvga parchalanadi (*parchalanish reaksiyasi*).

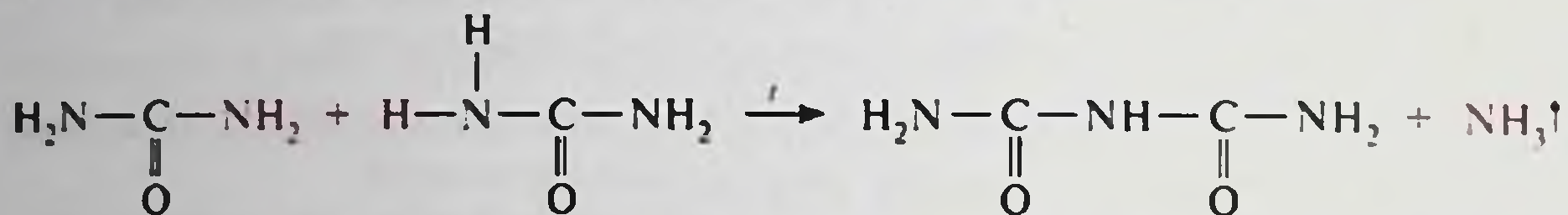


Mochevina natriy gipobromitlarning suvli eritmaları ostida ham parchalanadi.

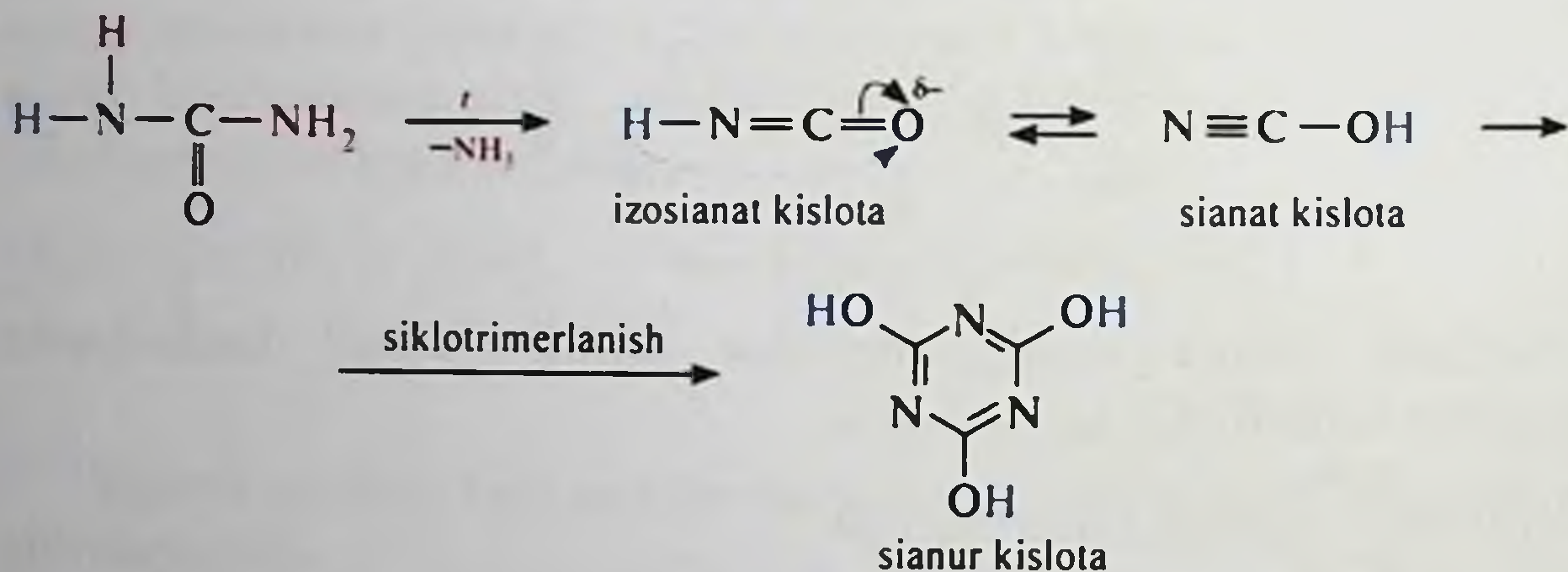


Ushbu reaksiya rus olimi, kompozitori A.P.Borodin tomonidan ochilgan bo'lib, reaksiyada ajralib shiqayotgan azotning hajmini o'lchab, mochevinani miqdorini aniqlash mumkin. Shuning uchun ushbu reaksiyadan mochevinaning miqdoriy analizida foydalaniladi.

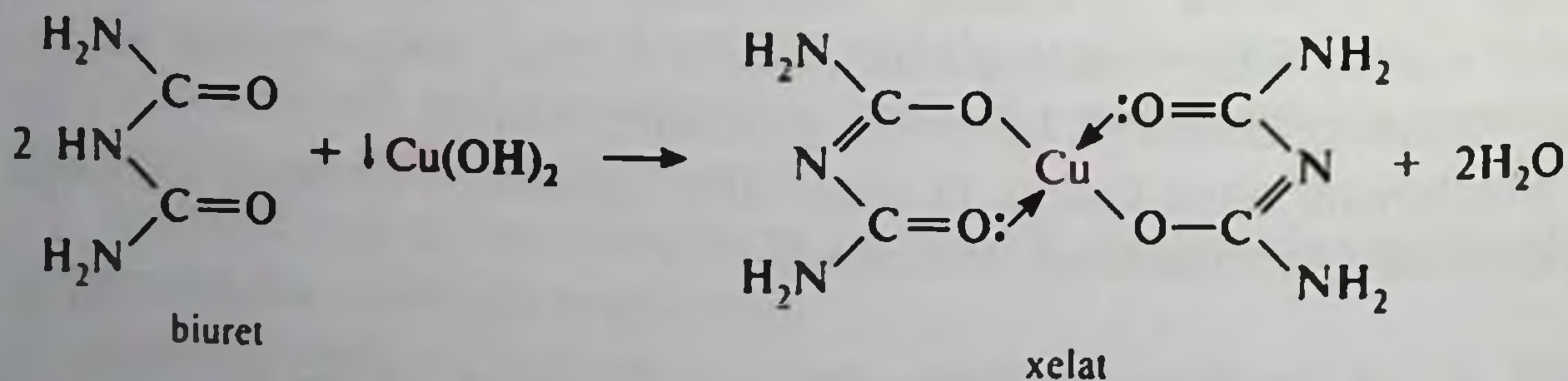
Kristall holdagi mochevina 150-160°C haroratgacha qizdirilsa, ikki molekula mochevinadan ammiak ajralib, *biuret* hosil bo'ladi.



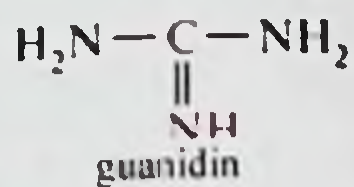
Bu reaksiyada oraliq modda – izotsianat kislota hosil bo'lib, sianat kislotaga aylanadi. 3 molekula sianat kislota trimerlanib, sianur kislota hosil qiladi.



Biuret mis (II) ionlari bilan ishqoriy muhitda qizil – binafsha rangli kompleks hosil qiladi.



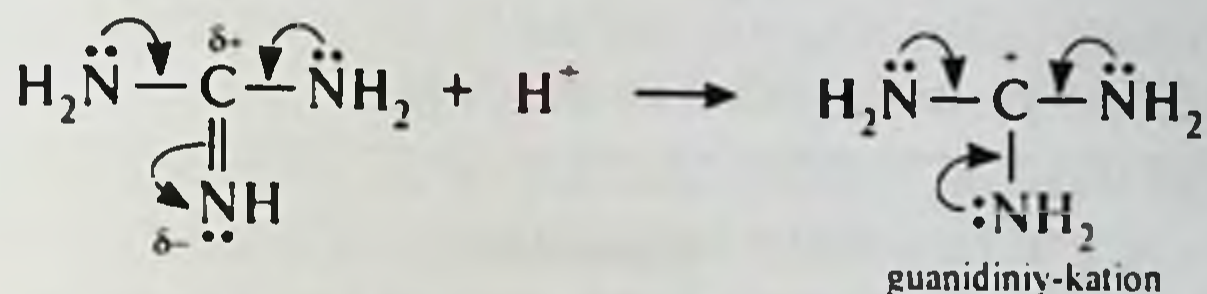
Ushbu reaksiya *biuret reaksiyasi* deb yuritiladi va u peptid, oqsillar tarkibidagi (-CONH-) guruhni aniqlash uchun sifat reaksiyasi hisoblanadi.



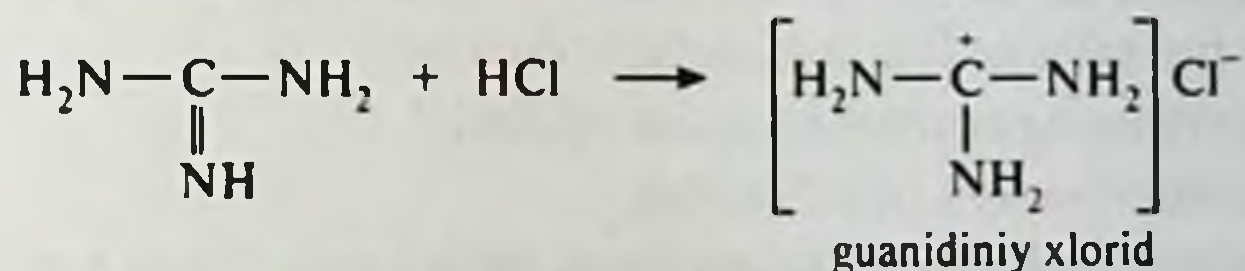
Mochevinaning eng muhim hosilalaridan biri – *guanidin*dir. Bu modda mochevina tarkibidagi kislorod atomi imin guruhiga almashingan mochevina deb qaraladi. Shuning uchun guanidin yana iminomochevina

deb yuritiladi.

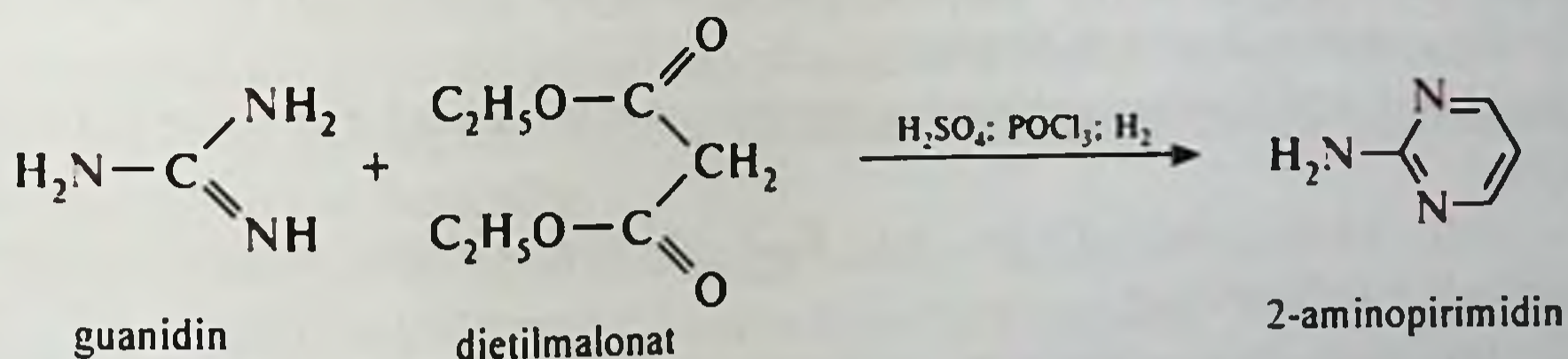
Guanidin kuchli asos xossasiga ega ($pK_{BH} = 13,5$), imin guruhidagi azot atomi asos markazidir. U protonni biriktirganda barqaror guanidiniy ioni hosil bo'ladi.



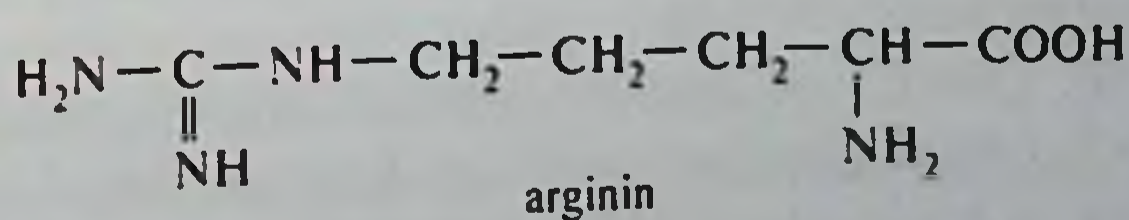
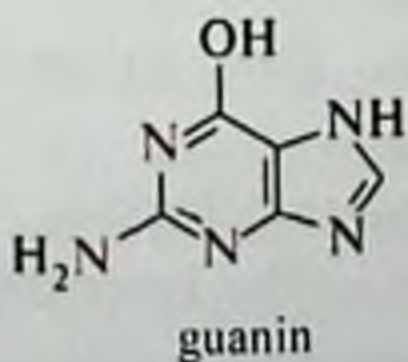
Guanidiniy kationida musbat zaryad uchta azot atomlari orasida delokallashgan. Kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi, galogenalkanlar bilan alkillash, galogenangidridlar bilan atsillash reaksiyalariga kirishadi.

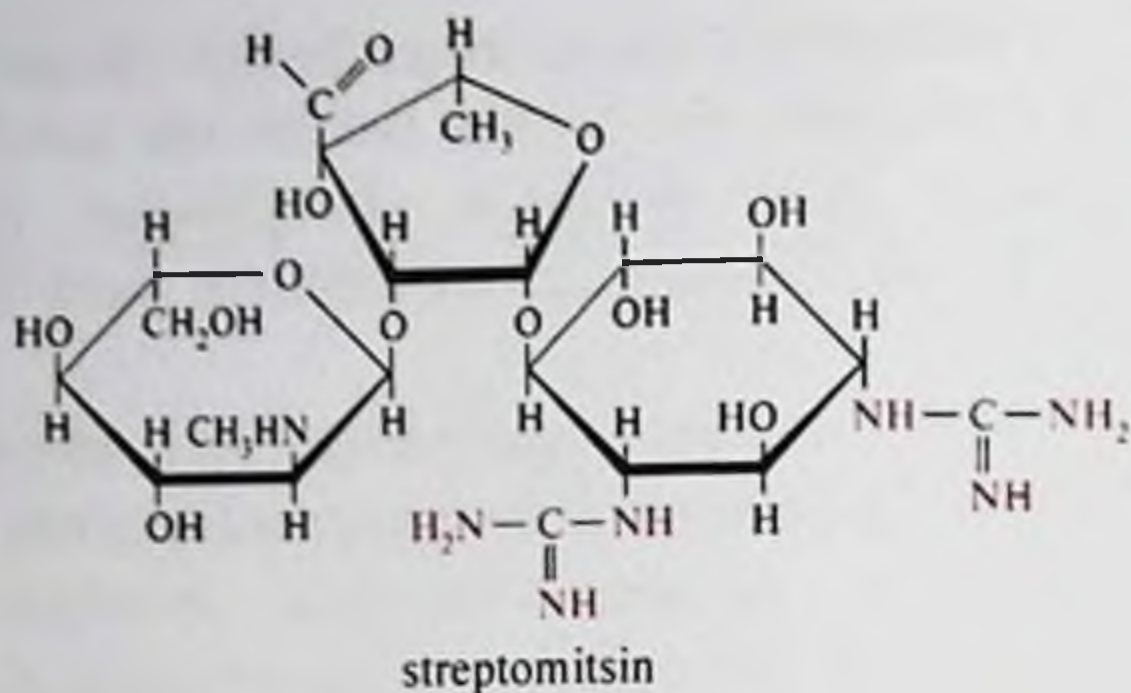


Guanidinning bifunksional birikmalar bilan kondensatlanish reaksiyalari natijasida geterohalqali birikmalar hosil bo'ladi.



Guanidin qoldig'i ba'zi bir biologik birikmalarning tuzilish fragmenti bo'ladi. Masalan, nuklein asosi guanin, arginin, antibiotik streptomitsin tarkibiga kiradi.





XI bob bo'yicha savollar va vazifalar

1. Qaysi birikmalar oksikislotalar aytiladi?
2. Hidroksikislotalar tuzilishiga ko'ra qanday bo'lishi mumkin. Misollar keltiring.
3. Hidroksikislotalarga xos bo'lgan fazoviy izomeriyani sut kislota misolida tushuntiring.
4. Qanday birikmalar fenolokislotalar deyiladi?
5. Qaysi birikmalar aminokislotalar aytiladi?
6. Optik izomeriyasiga ta'rif bering.
7. Qaysi geterofunksional kislota larga optik izomeriyasi xos?
8. «Enantiomer», «diastereomer», «ratsemat», «mezoforma», «D-, L-sistema» larga ta'rif bering.
9. α -, β - va γ -oksimoy kislotalarning kislotali xossasini va ularning qizdirishga munosabatini taqqoslang.
10. Qaysi reaksiyalar yordamida aspirin va salolni bir biridan farq qilish mumkin?
11. Sut kislotalarining *D*-,*L*- va *R*-,*S*-ishoralar bilan belgilanadigan izomerlarini tushuntiring.
12. Molekuladagi asimmetrik uglerod atomining soniga qarab fazoviy izomerlar nechta bo'ladi. Misollar keltiring.
13. Olma, limon, va vino kislotalarining formulalarini yozing. Ularning fazoviy izomerlarini ko'rsating.
14. Hidroksikislotalarning olish usullariga misollar keltiring.
15. α -, β - va γ -gidroksikislotalarning bir-biridan farq qiluvchi reaksiyalarini keltiring.
16. Olma, vino, limon kislotalarining ishlatilishiga misollar keltiring.
17. Oksokislotalar tuzilishiga ko'ra necha xil bo'ladi. Misollar keltiring.
18. β -ketokislotalarning alohida xossalari nima bilan tushuntiriladi?

19. Atsetosirka efiri asosida qanday sintezlarni amalga oshirish mumkin. Misollar keltiring.

20. Keto-enol tautomeriyaga misollar keltiring.

21. α -, β -, γ -aminokislotalarni qaysi reaksiyalar yordamida bir-biridan farqlash mumkin?

22. Aminokislota tarkibidagi aminoguruh sonini qanday aniqlasa bo'ladi?

23. Bipolyar ion nima?

24. Aminokislotalarning amfoterlik xossasi va izoelektrik nuqtasi deganda nimalar tushuniladi?

25. Aminokislota tarkibidagi karboksil guruh sonini qanday qilib aniqlasa bo'ladi?

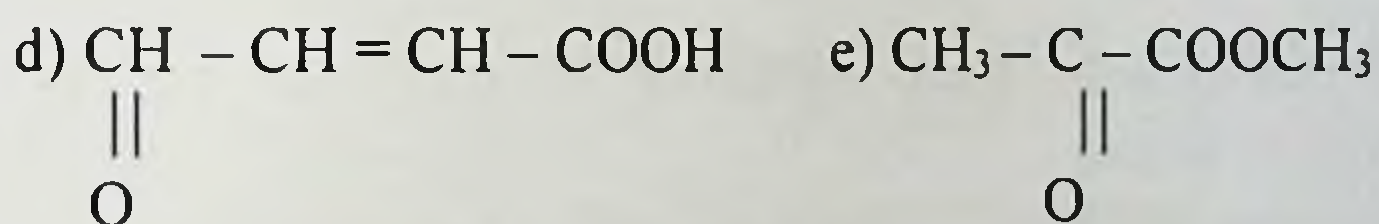
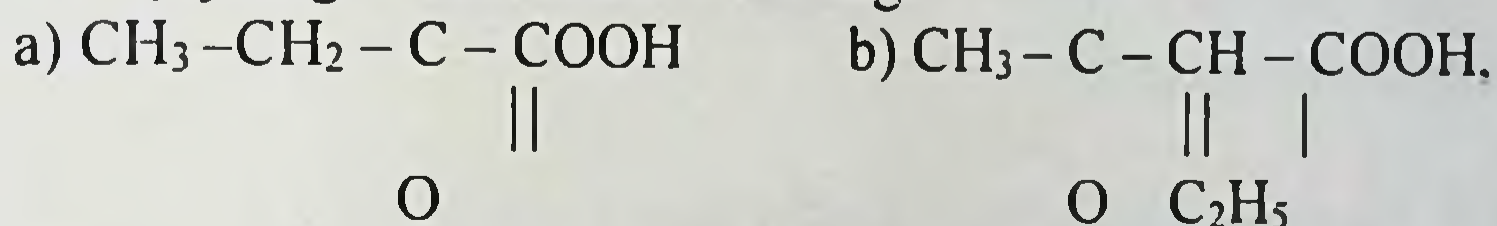
26. Aminokislotalarda optik izomerlar bormi? Misollar keltiring.

27. Qaysi birikmalar oksokislotalar aytiladi?

28. Tautomeriya deganda nimani tushunasiz?

29. Atsetosirka efirni keto-enol tautomeriyasini tushuntiring.

30. Quyidagi birikmalarni nomlang:



31. Metilatsetosirka efir, dietilatsetosirka efir, izopropil atsetosirka efirlaridan qaysilari keto-enol shakllarda bo'lishadi?

32. α -aminovalerian kislota misolida aminokislotalarni nomlanishi va izomeriyasini tushuntiring.

33. Karbonat kislota hosilalariga nimalar kiradi?

34. Karbonat kislotaning beqarorligini tushuntiring.

35. Karbonat kislotaning hosilalarni olinish usullarini ayting.

36. Uretanlar qanday moddalar?

37. Mochevina birinchi marta kim tomonidan va nimadan olingan?

38. Yana mochevinani nimadan hosil qilish mumkin?

39. Mochevina qanday xossalarni namoyon qiladi? Sababini tushuntiring.

40. Kislota amidlarning gidrolizini tushuntiring.

41. Mochevinaga kimyoviy xossalarini yozing.

42. Ureidlar nima? Ularning olinish usullarini keltiring.

43. Oqsillarning biuret va ksantoprotein reaksiyalarini tushuntiring. qanday tashqi o'zgarishlar bo'ladi.

GETEROHALQALI BIRIKMALAR

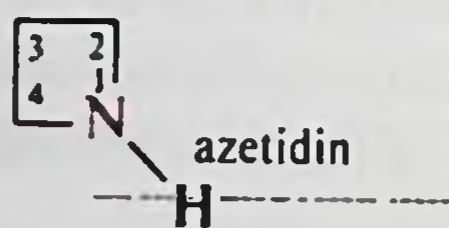
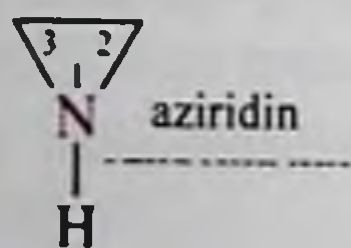
Tarkibida uglerod atomlaridan tashqari bir yoki bir necha boshqa element atomlari saqlagan yopiq zanjirli birikmalar geterohalqali (geterotsiklik, heterosyslis) birikmalar deyiladi.

Geterohalqali birikmalar molekulasidagi uglerod atomidan boshqa element atomi *geteroatom* deb yuritiladi. Geteroatom sifatida ko'pincha azot, kislorod, oltingugurt, fosfor, selen, bor, kremniy kabi elementlar bo'lishi mumkin. Geterohalqali birikmalar katta ahamiyatga ega. Ular ko'pgina vitaminlar, alkaloidlar, nuklein kislotalar, bo'yoq moddalar, dori vositalar tarkibida bo'ladi. Hozirgacha ma'lum bo'lgan tabiiy va sintetik moddalarning 2/3 qismini geterohalqali birikmalar tashkil etadi. Geterohalqali birikmalar yuqori biologik faollikka ega. Shuning uchun hozirda mavjud bo'lgan dori vositalarining yarmisi o'z tarkibida geterohalqali birikma saqlaydi.

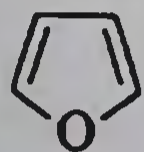
12.1. Geterohalqali birikmalarning turkumlanishi

Geterohalqali birikmalar juda xilma-xil bo'lib, ular bir necha belgilarga ko'ra turkumlanadi.

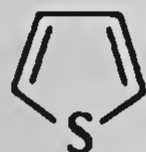
1) halqaning o'lshamiga ko'ra:



2) geteroatom tabiatiga ko'ra:

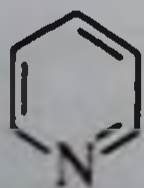


furan
oksol

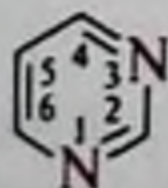


tiofen
tiol

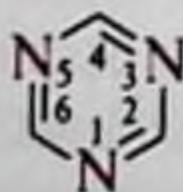
3) geteroatom soniga ko'ra:



piridin
azin



pirimidin
1,3-diazin

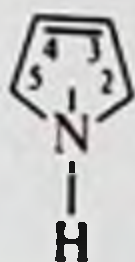


1,3,5-triazin

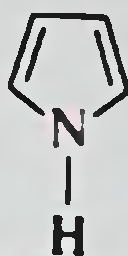
4) to'yinganlik darajasiga ko'ra:



pirrolidin

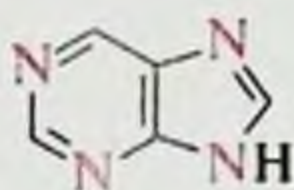


3-pirrolin

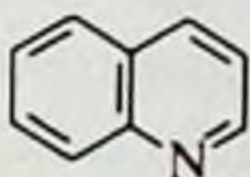


pirrol

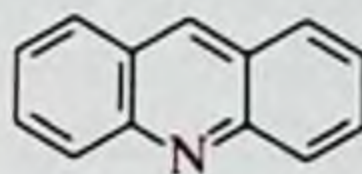
5) geterohalqaning boshqa halqalar bilan tutashib, kondensirlangan sistemaga ko'ra:



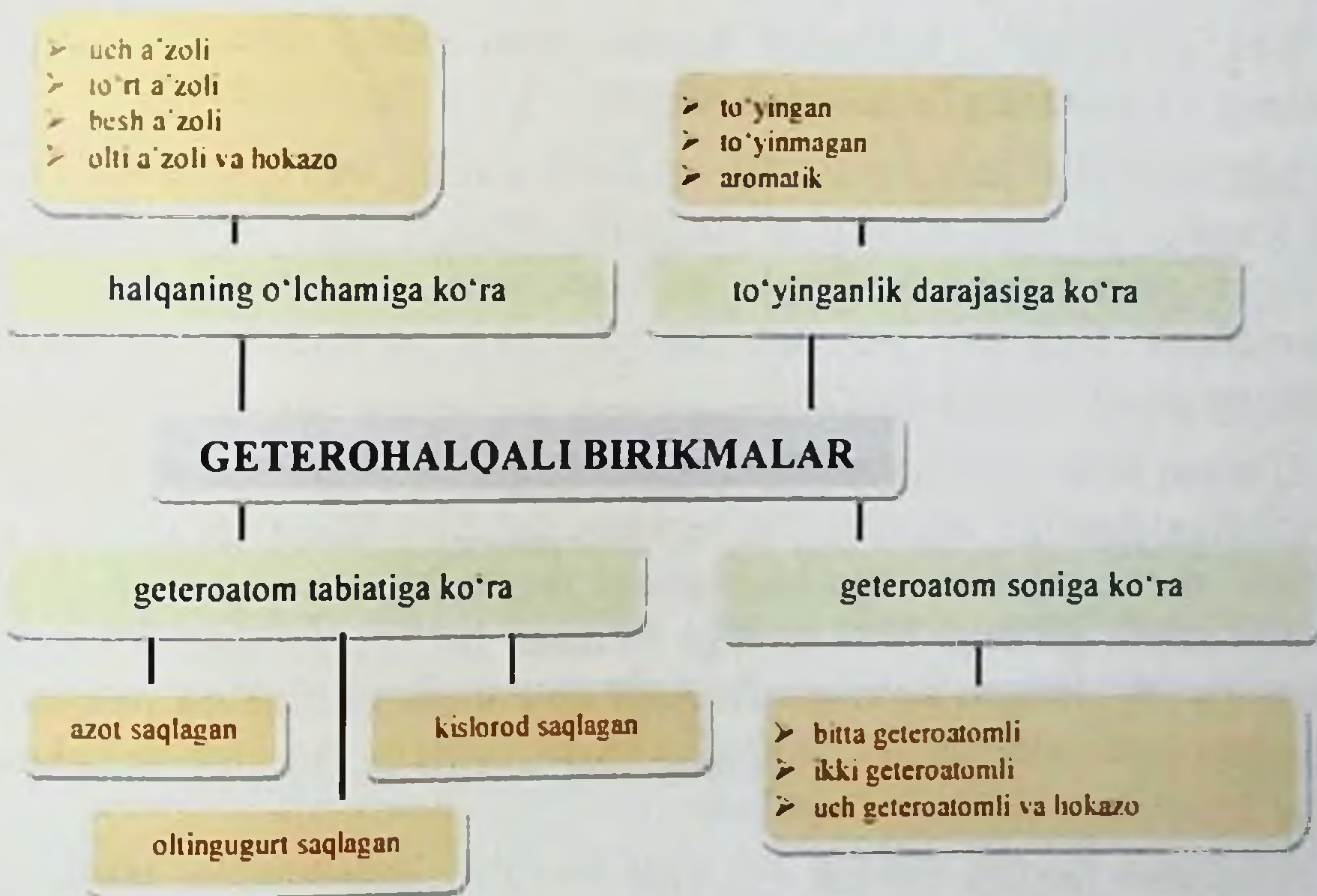
purin



xinolin



akridin



Tabiatda besh va olti a'zoli azot, kislorod va oltingugurt saqlagan geterohalqali birikmalar keng tarqalgan.

Uch va to'rt a'zoli geterohalqali birikmalar xossalari jihatidan ko'proq alifatik birikmalarga o'xshaydi, ular beqaror bo'lib, halqasi tezda oshilib ketadi. Besh va olti a'zoli yopiq zanjirli birikmalar barqaror bo'lganligi tufayli besh va olti a'zoli geterohalqali birikmalar ko'p o'rganilgan.

12.2. Geterohalqali birikmalarning nomenklaturasi

Geterohalqali birikmalar trivial va IUPACning sistemik nomenklaturalari bo'yicha nomlanadi. Odatda geterohalqali birikmalarni atashda ularning empirik nomlari ham keng ishlatiladi. Besh va olti a'zoli geterohalqali birikmalarni sistemik nomenklatura bo'yicha nomlashda geterobirikmaning empirik nomi asos qilib olinadi.

IUPACning geterohalqali birikmalarning sistemik nomlash qoidalari ham mavjud bo'lib, bunda geteroatom tabiati va soni, sikl o'lshami va halqaning to'yinganlik darajasi e'tiborga olinadi. Bunda geteroatom tabiati prefiksdan ifodalanadi. Masalan, agar geterohalqadagi geteroatom kislorod bo'lsa *okso-*, oltingugurt bo'lsa – *tio-*, azot bo'lsa – *azo-* old qo'shimchalari olinadi.

Sikl o'lshami – halqadagi barcha atomlarning umumiy soni – boshlang'ish struktura (o'zak) deb olinadi.

Sikl o'lchami: *-ir* (uch a'zoli), *-et* (to'rt a'zoli), *-ol* (besh a'zoli), *-in* (olti a'zoli), *-en* (etti a'zoli); to'yinganlik darajasi: *-idin* (azot saqlagan to'yingan geterohalqali birikma), *-an* (azot atomi saqlamagan to'yingan geterohalqali birikma), *-in* (to'yinmagan sikl) qo'shimchalari suffiks bo'lib, nomning ohiriga qo'yiladi.

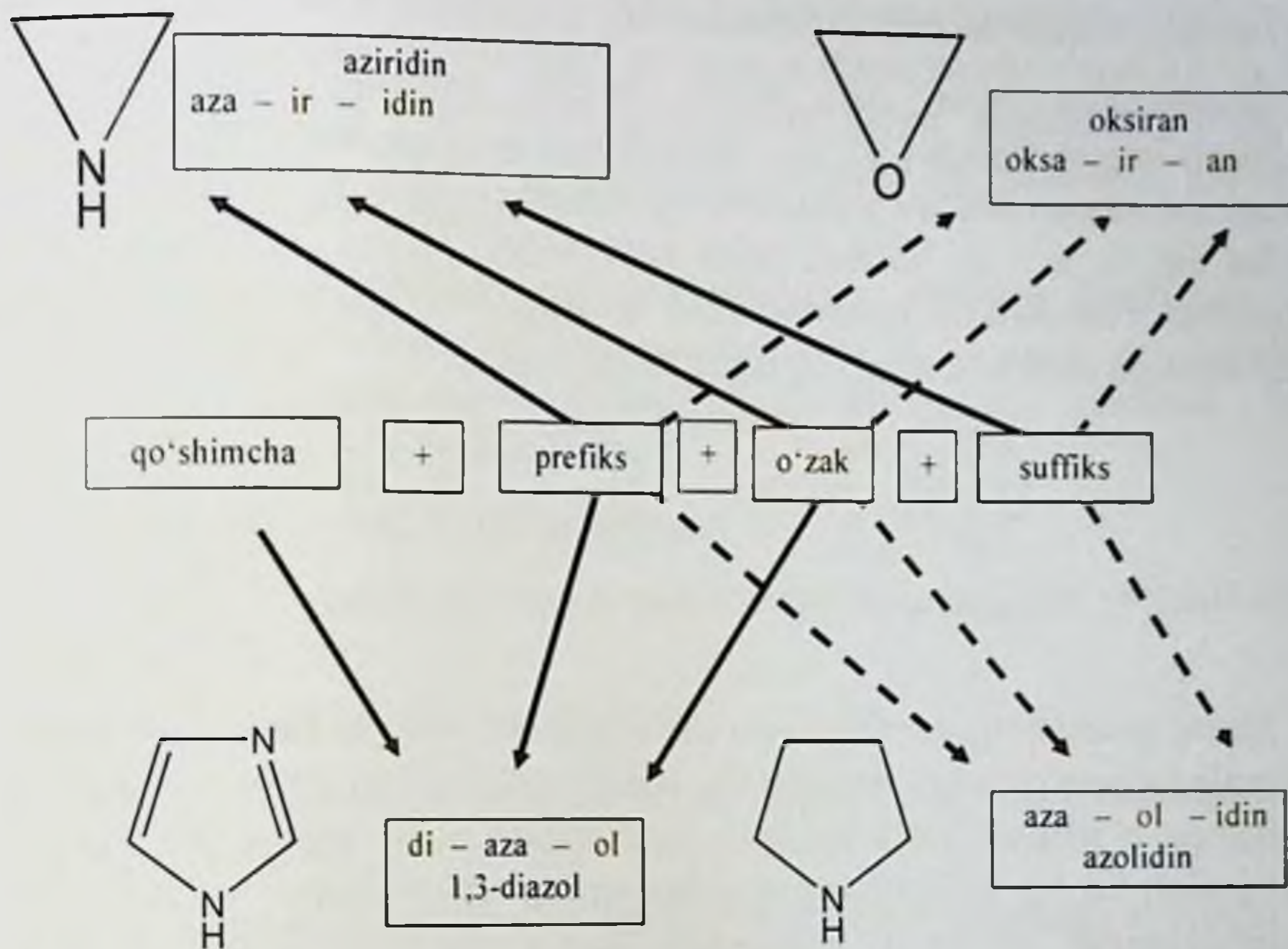
Qisman to'yingan (qaytarilgan) geterohalqali birikmalarni nomlashda geterohalqa nomiga *digidro-*, *tetragidro-* qo'shimchalari qo'shiladi va vodorod atomi qaysi atomga birikkanligi raqam bilan ko'rsatiladi. Agar vodorod atomi sikldagi bitta atomga birikkan bo'lsa, birikkan atomning raqami va "H" belgisi ko'rsatiladi. Agar geterohalqali birikma halqasida bir turdagi geteroatomlar soni ikkita bo'lsa *di-*, uchta bo'lsa – *tri-* va hokazo old qo'shimchalari bilan ko'rsatiladi.

nomlash = prefiks + o'zak + suffiks

Uch va to'rt a'zoli geterohalqali birikmalar asosan sistemik nomenklatura bo'yicha nomlansa, besh va olti a'zoli geterohalqali birikmalar empirik nomlari bilan nomlanadi.

Geterohalqali besh va olti a'zoli birikmalarning hosilalarini nomlashda barcha nomenklaturalar bo'yicha asos qilib geteroatomning empirik nomi olinib, sistemik nomenklaturada o'rinbosar holati raqamlar bilan

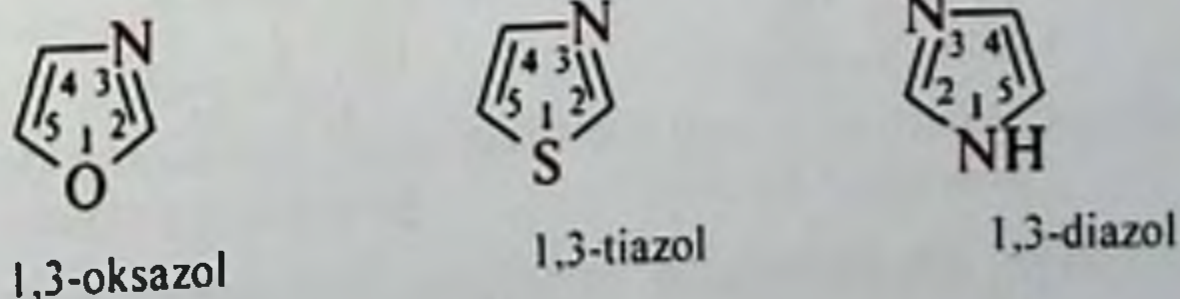
ko'rsatiladi. Raqamlash geteroatomdan boshlanadi, o'rinbosarlarga kichik raqamlar to'g'ri kelishi tartibida olib boriladi.



Besh va olti a'zoli bir geteroatomli geterohalqali birikmalardagi uglerod atomlari grek harflari α -, β -, γ - bilan ham belgilanadi.

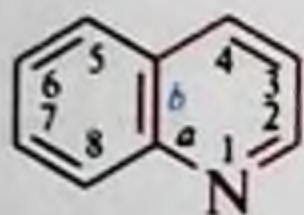


Agar geterohalqali birikmalarda bir nechta har xil geteroatomlar bo'lsa, raqamlash kislorod atomidan boshlanadi va quyidagi qator bo'yicha olib boriladi: O, S, NH, N oxiri azotda tugaydi.

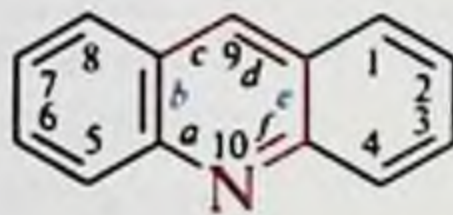


Kondensirlangan geterohalqali birikmalar asosan trivial nomlari bilan ataladi. Ularning hosilalarini sistematik nomenklatura bo'yicha nomlashda ularning trivial nomi asos qilib olinadi, o'rinbosarning holati raqam bilan ko'rsatiladi, raqamlash esa geteroatomdan boshlanadi.

Geterohalqa bitta yoki ikkita benzol halqasi bilan tutashgan kondensirlangan sistema bo'lsa, geterohalqa nomiga *benz-* (*benzo*) yoki *dibenz-* (*dibenzo*) old qo'shimchasi va tutashish sodir bo'lgan tutashgan bog'lar (a, b, c, d) harflar bilan ko'rsatiladi. Agar geterohalqa ikki tomonidan karbotsiklik halqalar bilan tutashgan bo'lsa, eng katta raqam geteroatomga mos keladigan tartibda raqamlanadi.



benzo[h]piridin

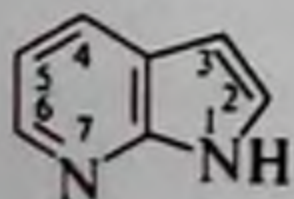
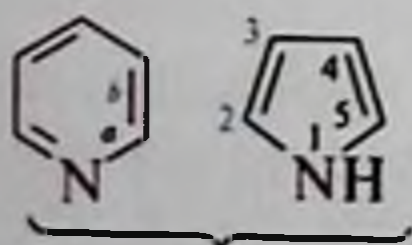


dibenzo[b,e]piridin

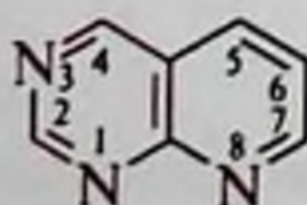
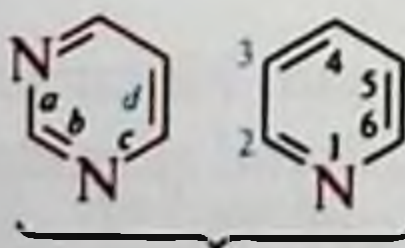
Ikkita geterohalqalarning tutashishidan hosil bo'lgan kondensirlangan sistemalarni nomlashda – geterohalqalarning o'lchamiga e'tibor beriladi va nomlashda o'lchami katta bo'lgan geterohalqa nomi asos qilib olinadi. O'lchamlari bir xil bo'lgan geterohalqalarning tutashichidan hosil bo'lgan kondensirlangan sistemani nomlashda asos qilib, geteroatomlarini ko'p bo'lgan geterohalqa nomi olinadi.

Agar halqa o'lchamlari bir xil bo'lgan kondensirlangan sistemada turli xil geteroatomlar bo'lsa, avval azot saqlagan geterohalqa nomi, so'ng kislorod va nihoyat oltingugurt saqlagan geterohalqa nomlanadi.

Harflar bilan ikkala halqa uchun umumiy bo'lgan bog' va raqamlar orqali ikkinchi halqaning asosiy halqaga tutashgan bog'i ko'rsatiladi.



pirrolo[2.3-b]piridin



pirido[2.3-d]pirimidin

12.3. Aromatik geterohalqali birikmalar

Geterohalqali birikmalar juda ko'p va ularning xossalari ham xilma-xil. Ammo shunday geterohalqali birikmalar (besh va olti a'zoli bir va ikki geteroatomli, ba'zi kondensirlangan geterohalqali birikmalar) o'zining elektron tuzilishi, kimyoviy xossalari, barqarorligi jihatidan aromatik uglevodorodlarga o'xshaydi.

Aromatik mezonlarini qanoatlantiradigan, elektron tuzilishga ega bo'lgan, oksidlovchilar va haroratga barqaror bo'lgan geterohalqali birikmalar, *geteroaromatik geterohalqali birikmalar* deyiladi. Ular aromatik xossani namoyon qiladi.

Aromatik xossa deb, birikmaning:

- alkenlarga xos bo'lgan sifat reaksiyasini bermaydigan (bromli suvni rangsizlantirmaydi);

- oksidlovchilar ta'siriga barqaror;

- birikish reaksiyalaridan ko'ra elektrofil o'rin olish reaksiyalariga oson kirishadigan;

- termodinamik barqaror bo'lgan xossalarining majmuiga aytiladi.

Ushbu xossani namoyon etadigan aromatik geterohalqalarga – besh va olti a'zoli bir va ikki geteroatomli hamda kondensirlangan geterohalqali birikmalar (indol, xinolin, purin va boshq.) kiradi.

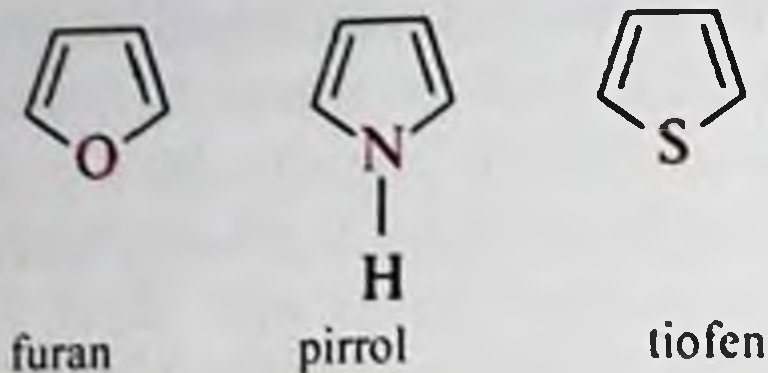
12.4. Besh a'zoli geteroalkali birikmalar

Tarkibida uglerod atomlaridan tashqari bir yoki bir necha boshqa element atomlari saqlagan besh a'zoli yopiq zanjirli birikmalar besh a'zoli geterohalqali birikmalar deyiladi.

Ular geteroatom soniga ko'ra – bir va ikki geteroatomli, geteroatom tabiatiga ko'ra – azot, kislorod, oltingugurt saqlagan geterohalqali birikmalarga bo'linadi.

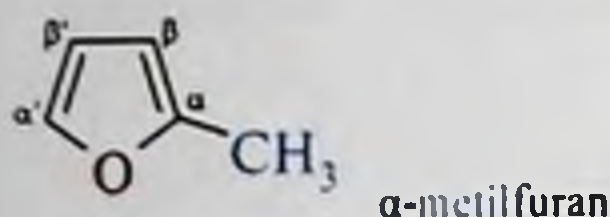
12.4.1. Besh a'zoli bir geteroatomli geteroalkali birikmalar

Besh a'zoli bir geteroatom saqlagan geterohalqali birikmalarning eng muhim vakillari – furan, pirrol, tiofen, selenofen kiradi.

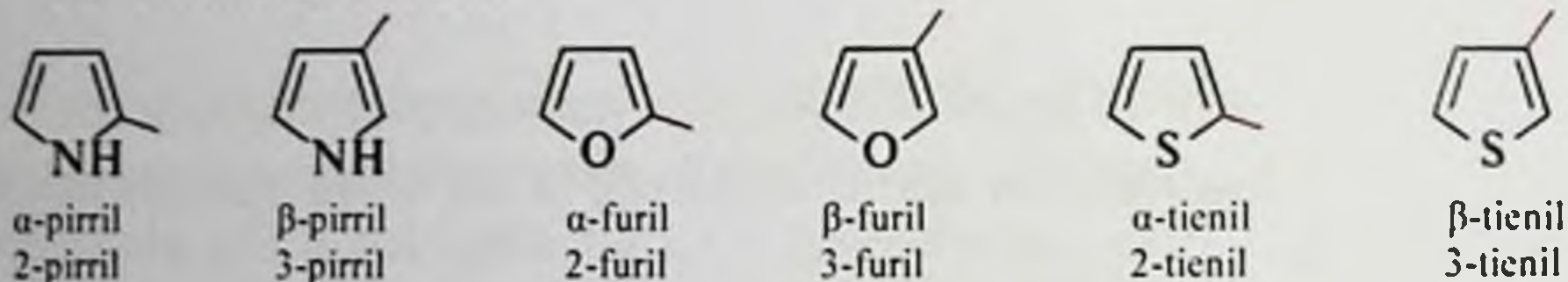


12.4.1.1. Nomenklatura, izomeriyasi

Bir geteroatom saqlagan besh a'zoli geterohalqali birikmalarning hosilalarini atashda geterohalqanipng empirik nomi asos qilib olingan.



Bir valentli radikallari:



Ularda holat izomeriyasi, yon zanjir hisobiga izomeriyalar kuzatiladi.

12.4.1.2. Olinish usullari

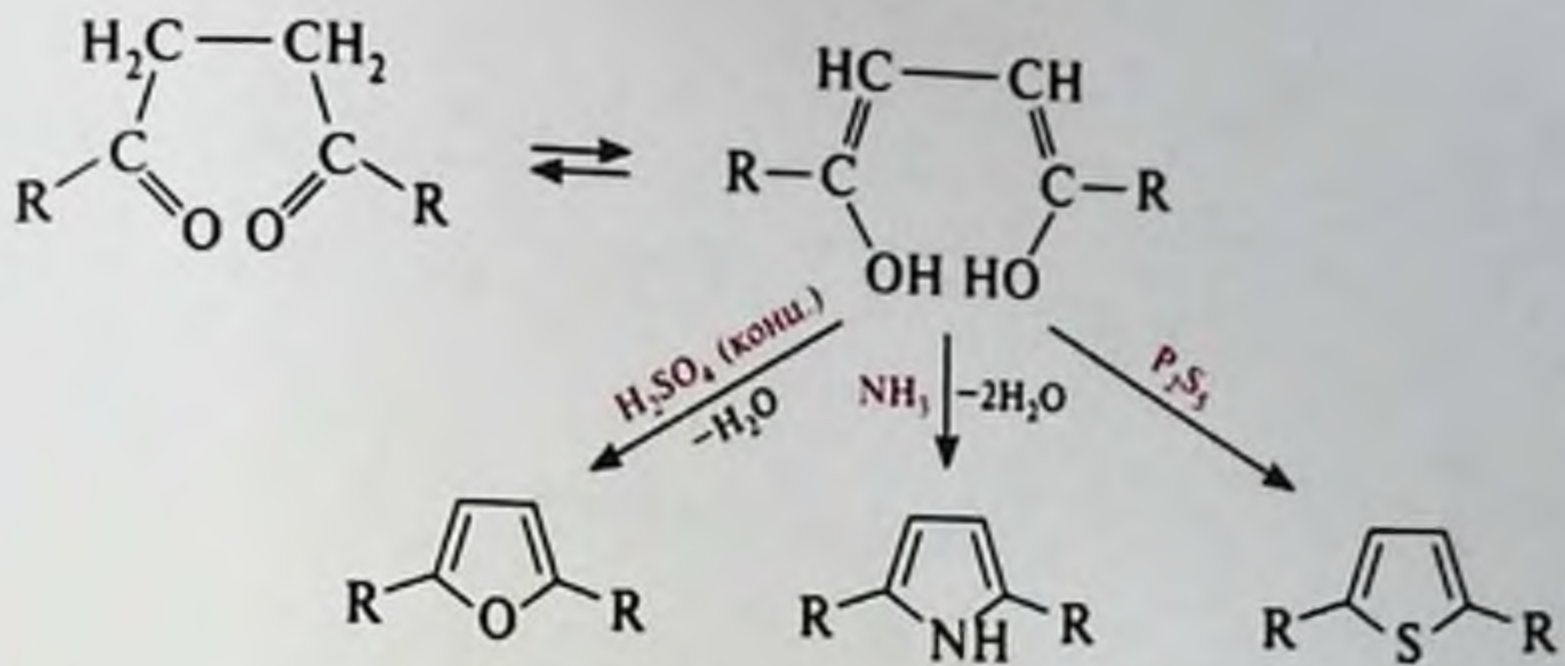
Besh a'zoli bitta geteroatom saqlagan aromatik geterohalqali birikmalarning umumiy va xususiy olinish usullari mavjud.

Umumiy olinish usullari

1) *1,4-dikarbonilli birikmalardan olish (Paale-Knorr sintezi).* Furan, tiofen, pirrollarni olishning umumiy usullaridan biri – bu 1,4-dikarbonilli birikmalarning siklokondensatsiya reaksiyasidir.

Furan va uning hosilalarini olish uchun 1,4-dikarbonilli birikmaga suvni tortib oluvchi reagentlar (konsentrlangan H_2SO_4 , P_2O_5) ta'sir ettiriladi.

Pirrol va uning hosilalarini olish uchun –ammiak; tiofen, uning hosilalarini olish uchun pentasulfid P_2S_5 ta'sir qilinadi.

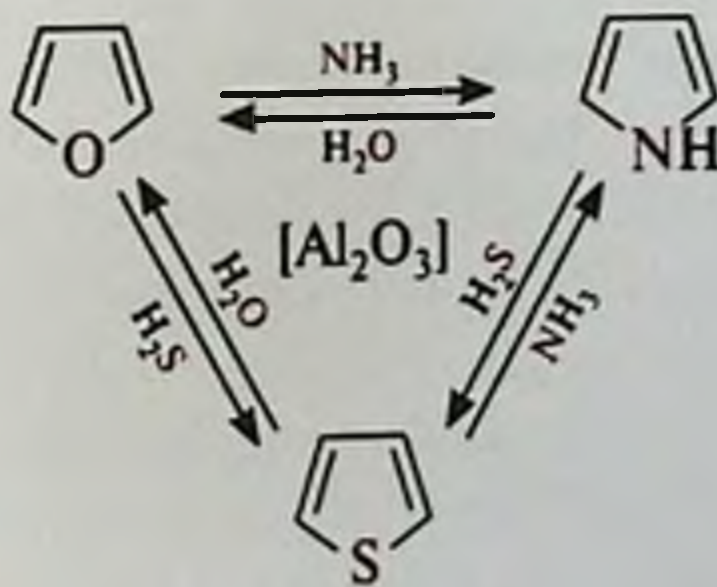


2) *Furan, tiofen va pirrolni o‘zaro bir-biriga aylanishi (Yrev reaksiyasi).* Besh a‘zoli bir geteroatomli geterohalqali birikmalarning boshqa umumiy olinish usuli – ularning bir-biriga aylanishidir. Ularning o‘zaro bir-biriga o‘tish reaksiyasi 1936-yilda rus organik kimyogari Yurev Yu.K. oshgan, shuning uchun bu reaksiya *Yurev reaksiyasi* deb yuritiladi.



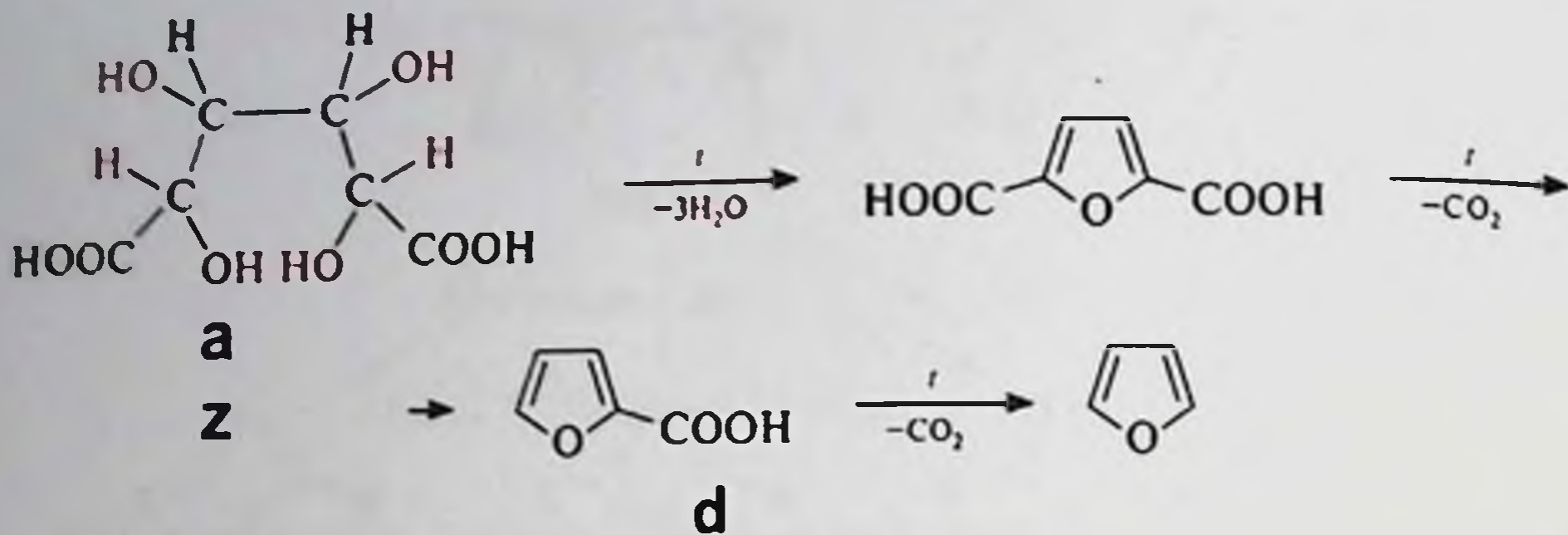
Yuriy Konstantinovich
YUREV
(1896-1965)

Furan alyuminiy oksidi katalizatori ishtirokida 450⁰C haroratda qizdirilsa pirrolga, vodorod sulfid ta‘sirida tiofenga aylanadi. Ana shu sharoitlarda suv ta‘sirida pirrol va tiofen furanni hosil qiladi.

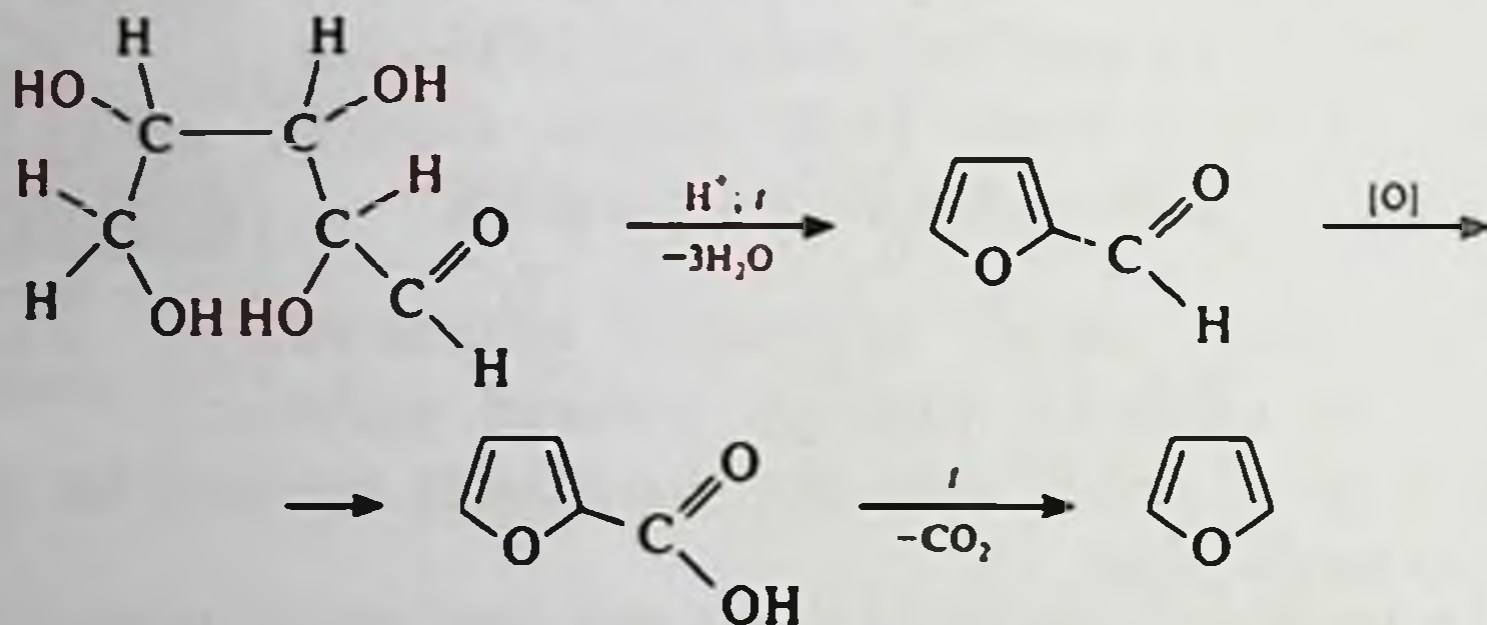


Xususiy olinish usullari

1) *Furanning olinish usullari.* Laboratoriya sharoitida furan *shillik (sliz) kislota*ni quruq haydash bilan olinadi. Bunda oraliq moddalar – degidroshillik kislota va pirosliz kislotalar hosil bo‘ladi.



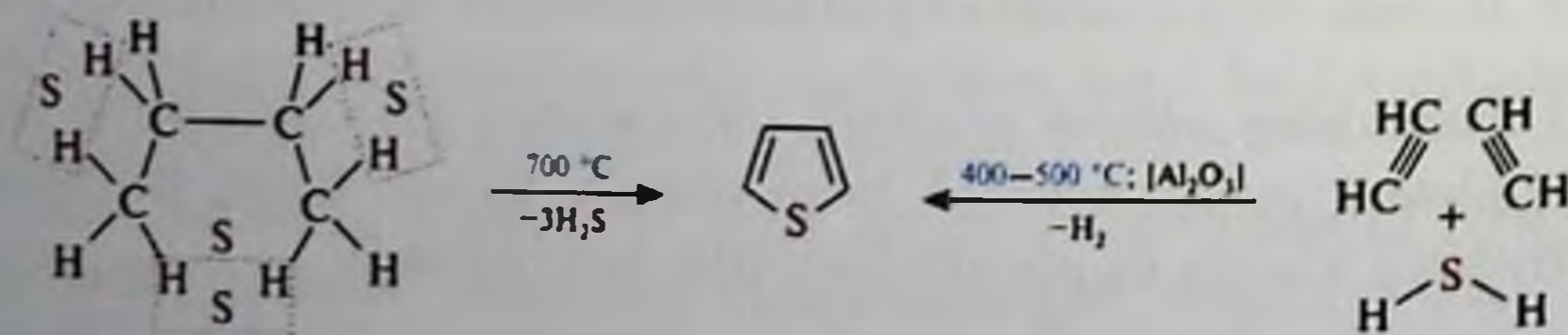
Sanoatda *furan aldopentozalardan olinadi*. Aldopentozalarni suvni tortib oluvchi moddalar bilan qizdirilganda furfurol hosil bo'ladi. Uni oksidlab, pirosliz kislota hosil qilinadi. Pirosliz kislota qizdirilganda, uning dekarboksillanishidan furan hosil bo'ladi.



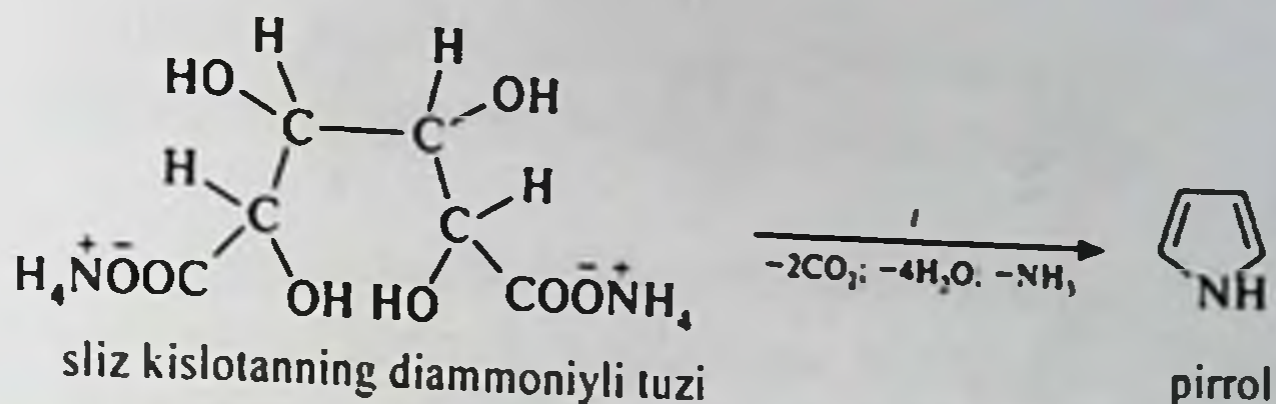
2) *Tiofenning olinish usullari*. Tiofen toshko'mir qatroni tarkibida bo'ladi. Toshko'mir qatroni fraksiyalanganda benzol bilan birga haydaladi. Uni birinchi marta nemis professori V.Meyer toshko'mir qatronidan olingan benzol aralashmasidan tasodifan topgan.

Sanoatda tiofen *butan bilan oltingugurtning bug' fazasida o'zaro ta'sirlashib*, yopiq zanjir hosil qilishi natijasida olinadi.

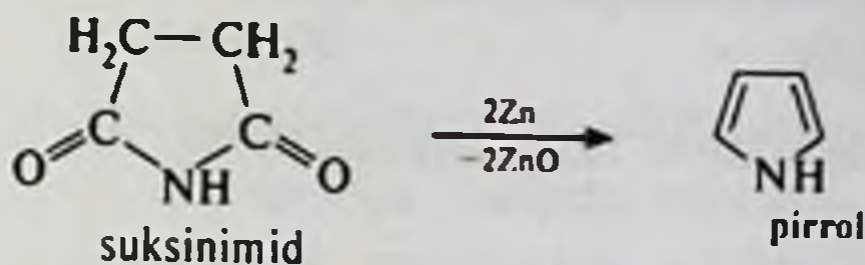
Atsetilening 300-500°C haroratda alyuminiy oksidi katalizator ishtirokida vodorod sulfid bilan o'zaro ta'sirlashuvidan tiofen hosil bo'ladi.



3) *Pirrolning olinish usullari*. Sliz kislota ning diammoniyli tuzi qizdirilganda pirrol hosil bo'ladi.



Suksinimidni rux kukuni bilan haydab ham pirrolni hosil qilish mumkin.



12.4.1.3. Fizikaviy xossalari

Furan – xloroform hidini eslatuvchi hidli, past haroratda ($T_{\text{qayn.}}=32^{\circ}\text{C}$) qaynaydigan, rangsiz suyuqlik. U suvda erimaydi, spirt, efirda yaxshi eriydi. Yonuvchan, havoda tez oksidlanishi tufayli qorayib qoladi.

Tiofen – suvda erimaydigan, etanol, efir va benzolda yaxshi eriydigan rangsiz suyuqlik. 84°C haroratda qaynaydi. Yuqori haroratga chidamli.

Pirrol – xloroform hidini eslatuvchi hidli rangsiz suyuqlik. 140°C haroratda qaynaydi. Suvda kam, etanol va benzolda yaxshi eriydi. Havoda oksidlanishi tufayli tezda qo'ng'ir qora tusga kirib qoladi.

12.4.1.4. Besh a'zoli bir geteroatomli geterohalqali birikmalarning elektron tuzilishi

Besh a'zoli bir geteroatom saqlagan geterohalqali birikmalar – furan, tiofen, pirrollarning elektron tuzilishi benzol kabi bo'lib, ular ham benzolga o'xshab aromatik xossani namoyon etadi. Ular Xyukkel qoidasiga mos keladigan $(4n+2)$ π -ta elektronlar saqlagan, o'zaro ta'sirlashgan bog'lar tutgan yopiq zanjirli sistema hosil qiladi.

Bu birikmalarda ikkita π -bog' elektronlari geteroatomning (O, N, S) elektron jufti bilan ta'sirlashib (p, π -ta'sirlashuv) 6ta elektrondan iborat yagona elektron bulut - 6π -sektetni hosil qiladi.



H

pirrol



furan



tiofen

Besh a'zoli bir geteroatomli geterohalqali birikmalarning elektron tuzilishini pirrol misolida ko'rib shiqamiz.

1) Pirrol molekulasidagi barcha uglerod atomlari va azot atomi sp^2 -gibridlanish holatida.

2) sp^2 -gibrid orbitallar hisobiga halqadagi har bir atom uchta oddiy σ -bog' hosil qiladi.

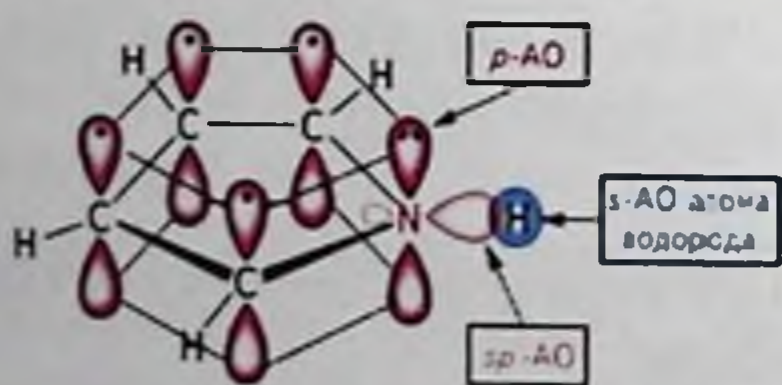
3) Gibrid orbitallar halqa tekisligida 120° burshak ostida joylashadi.

4) Har bir uglerod atomida bittadan sof gibrid orbital qolada va unda bitta elektron bo'ladi.

Azot atomida ham sof bitta gibridlanmagan atom orbital bo'lib, uni bo'linmagan elektron juft egallagan.

Bu sof p -orbitallar o'zaro parallel va halqa tekisligiga perpendikulyar joylashadi. Ushbu p -orbitallar o'zaro halqa tekisligini usti va osti bo'ylab qoplanichidan halqaning hamma atomlarini qamrab olgan yagona 6 elektrondan iborat bulut hosil bo'ladi (6π -sektet). 6π -sektet hosil qilgani uchun aromatik xossani namoyon etadi.

Furan va tiofen ham 6π -sektet hosil qiladi. 6π -sektet har bir uglerod



Rasm 12.1. Pirrol molekulasining elektron tuzilishi

atomining sof p -orbitalidagi p -elektroni va furanda kislorodning bo'linmagan elektron jufti, tiofenda uglerod atomlarining 4ta p va oltingugurtning elektron jufti hisobiga hosil bo'ladi.

Ta'sirlashgan (aromatik) sistema hosil bo'lichida o'zining sof p -orbitalni egallagan bo'linmagan elektron jufti bilan ishtirok etgan geteroatom **pirrol tipidagi geteroatom** deyiladi.

Pirrol molekulasidagi azot atomi sp^2 -gibridlangan va uning bo'linmagan elektron jufti sof p -orbitalni egallagan. Azot atomi ana shu elektron jufti bilan 6π -sektet hosil bo'lichida ishtirok etadi. Bunday elektron konfiguratsiyaga ega bo'lgan azot atomi **pirrol tipidagi azot** deb ataladi.

Furan, tiofen molekularidagi geteroatomlar kislorod, oltingugurtlar pirrol tipidagi geteroatomlar hisoblanadi.



Besh a'zoli geterohalqali birikmalarning elektron tuzilishi benzolning elektron tuzilishiga o'xshaydi. Ammo ularning elektron tuzilichida benzoldan farq qiladigan jihatlari ham mavjud. Benzol halqasidagi barcha uglerod atomlarida elektron zichlik bir xil (zichlik birga teng deb qabul qilingan) taqsimlangan bo'lsa, besh a'zoli geterohalqalarda geteroatomning ta'siri tufayli notekis taqsimlangan: α, α' -holatlarda zichlik β, β' -holatlardagiga nisbatan ko'proq.

Bu birikmalar molekulasida bo'linmagan elektron juftga ega bo'lgan "donor" geteroatom bo'lib, u elektron halqaga uzatadi, natijada uglerod atomlarida, ayniqsa, α, α' -uglerod atomlarida elektron zichlik ortadi. Shuning uchun bu geterohalqali birikmalar π -ortiqcha sistemalariga kiradi.

Tarkibidagi donor geteroatom ta'sirida halqadagi uglerod atomlaridagi elektron zichlik birdan yuqori bo'lgan geterohalqali birikmalar π -ortiqcha sistemalar deyiladi.

π -Ortiqcha sistemalariga pirrol tipidagi geteroatom saqlagan besh a'zoli geteroaromatik birikmalar kiradi. π -ortiqcha sistemalar halqasidagi har bir uglerod atomi atrofida elektron zichlik qiymati birdan yuqori bo'ladi. Bu sistemalarda elektron bulutning zishligi geteroatomdan xalqa tomon siljigan bo'lib, α, α' -holatlarda joylashgan uglerod atomlarida ko'proq bo'ladi. Shuning uchun elektrofil o'rin olish reaksiyalari α -holatda boradi.

Besh a'zoli bir geteroatom saqlagan geterohalqali birikmalarning aromatiklik darajasi benzolga nisbatan past. Aromatiklik darajasi geterohalqadagi geteroatomning tabiatiga (elektromanfiyligiga) bog'liq. Besh a'zoli bir geteroatomli geterohalqali birikmalar – furan, pirrol, tiofenlarning ichida aromatik xossasi yuqori bo'lgani – tiofendir. Uning delokallanish energiyasi yuqori bo'lib – 130 kDj/mol, pirrolniki – 110 kDj/mol, furanni – 90 kDj/mol qiymatga teng. Bu birikmalar tarkibidagi geteroatomlarning elektromanfiyligi bir xil emas. Oltingugurt, azot, kislorod atomlarining elektromanfiyligi bir-biridan farq qiladi. Oltingugurtning elektromanfiyligi kislorod va azot atomlarining elektromanfiyligidan past. Oltingugurt elektromanfiyligi unsha yuqori bo'lmaganli tufayli, π -elektronlarning halqa bo'ylab tekis taqsimlanishiga to'sqinlik qilmaydi. Undan tashqari, oltingugurt atomining bo'linmagan elektron jufti sekstet hosil bo'lishida furandagi kislorod atomining,

pirroldagi azot atomining elektron juftlariga nisbatan ko'proq qismi bilan ishtirok etadi.

Demak, besh a'zoli geterohalqali birikmalardan eng barqarori tiofen bo'lib, u o'z xossalari bilan benzolga yaqin turadi.

Furan pirrol, tiofenga nisbatan kamroq aromatik xarakterga ega va u ko'proq alifatik dien birikmalarning xossalarini namoyon qiladi.

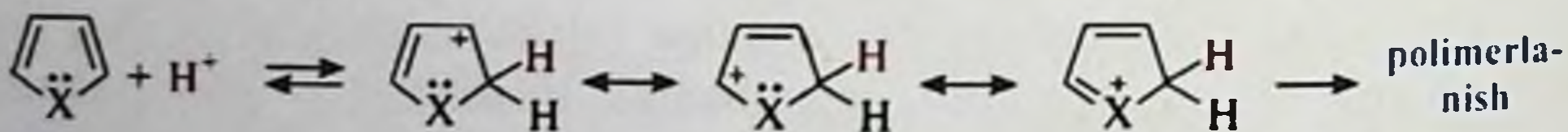
12.4.1.5. Kimyoviy xossalari

Besh a'zoli bir geteroatomli geteroaromatik birikmalarning kimyoviy xossalarini quyidagi turlarga bo'lish mumkin:

- aromatik xossasi (elektrofil o'rin olish reaksiyalari);
- kislota-asosligi;
- oksidlanish va qaytarilish reaksiyalari;
- o'ziga xos xususiy reaksiyalari.

Besh a'zoli bir geteroatomli geterohalqali birikmalarning mineral kislotalar bilan o'zaro ta'sirlashuvi

Pirrol, furan mineral kislotalar (HCl, H₂SO₄) ishtirokida qora tusli polimer moddalarga – smolaga aylanadi. Bu xossa *atsidofoblik* deb yuritiladi. Lotinchada *acidum* – kislota, *fobos* (greksha) – qo'rquv ma'nosini anglatadi. Atsidofoblikda geterohalqaning α -uglerod atomiga proton birikadi. Natijada halqaning aromatikligi buziladi. Bunda halqa uzilib, beqaror dien va uning polimerlanishi hamda polimer mahsulotlar hosil bo'lishi kuzatiladi.



X = O; NH

Agar furan, pirrol tarkibida elektronoakseptor guruhlar (-C(O)H, -NO₂, -COOH) bo'lsa, bu guruhlar elektron bulutni o'z tomoniga tortib, atsidofoblikni kamaytiradi.

Tiofen pirrol, furanga qaraganda mineral kislotalar ta'siriga chidamli aromatik strukturaga ega bo'lganligi uchun *atsidofob* xossaga ega emas.

Besh a'zoli bir geteroatomli geterohalqali birikmalar aromatik xossani namoyon etgani uchun ular elektrofil o'rin olish reaksiyalariga (nitrolash, sulfolash, galogenlash, atsillash) kirishadi. Faqat olib boriladigan reaksiya sharoitlari bir xil emas.

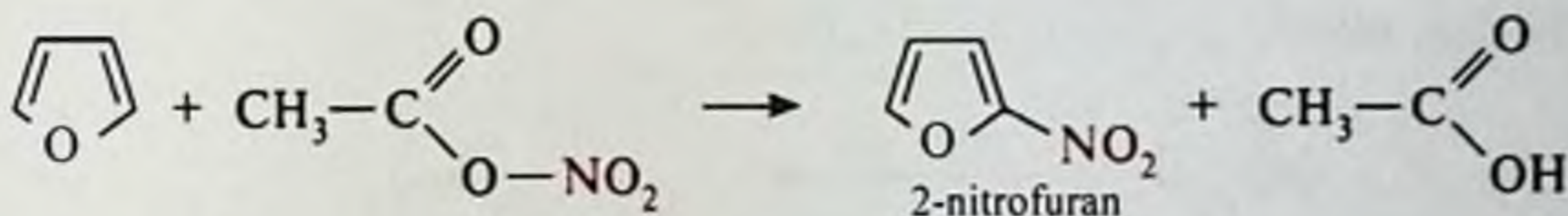
π -ortiqcha sistemalar bo'lgani uchun bu geterohalqali birikmalar elektrofil o'rin olish reaksiyalariga benzolga nisbatan oson kirishadi va reaksiyalar asosan α -uglerod atomidagi vodorod atomi bo'yicha boradi.

Furanning kimyoviy xossalari

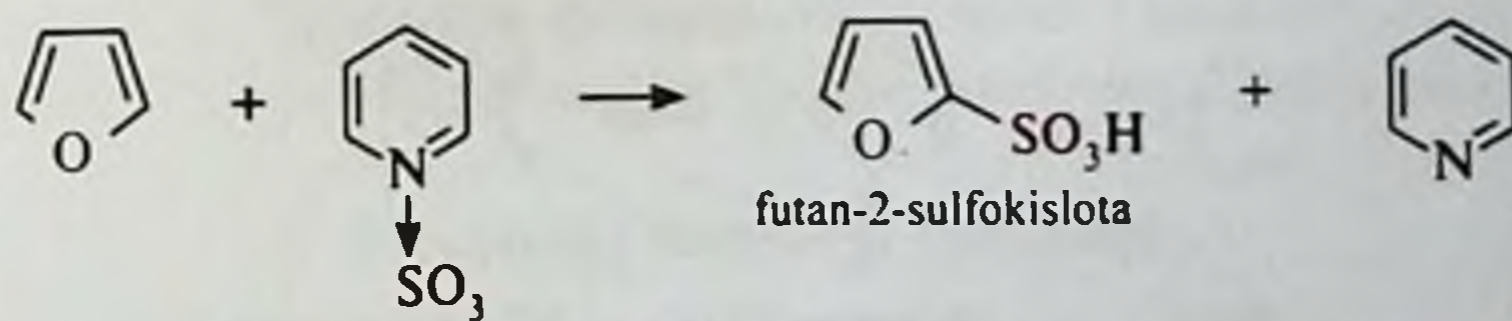
Furan katta amaliy ahamiyatga ega bo'lgan birikmalar sinfining dastlabki vakili. U atsidofob xossaga ega. 6π -sektet hosil qilgani uchun aromatik xarakterni namoyon qiladi. Elektrofil o'rin olish reaksiyalariga kirishadi.

Elektrofil o'rin olish reaksiyalari. Furan elektrofil o'rin olish reaksiyalariga benzol, tiofenlarga nisbatan oson kirishadi.

Nitrolash reaksiyasi. Furan atsidofob xossasiga ega bo'lgani uchun unga to'g'ridan-to'g'ri nitrat kislota ta'sir ettirib, nitrolab bo'lmaydi. Shuning uchun unga yumshoq nitrolovchi reagent – atsetilnitrat ta'sir ettirib, nitrolash reaksiyasi olib boriladi. Atsetilnitrat ($\text{CH}_3\text{COONO}_2$) – bu nitrat kislotaning sirka kislota bilan bergan anhidrididir.

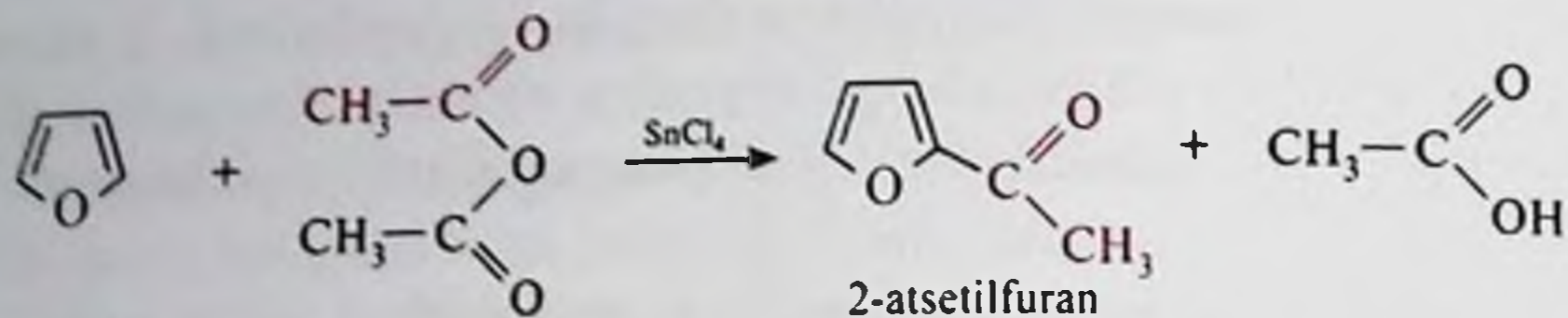


Sulfolash reaksiyasi. Furanni sulfolash uchun tarkibida proton bo'lmagan – piridinning oltingugurt (VI) oksidi bilan bergan kompleksi – piridinsulfotrioksid $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{SO}_3$ olinadi. Furanni sulfolovchi reagentni – piridinsulfotrioksidni rus olimi A.P.Terentev taklif etgan.

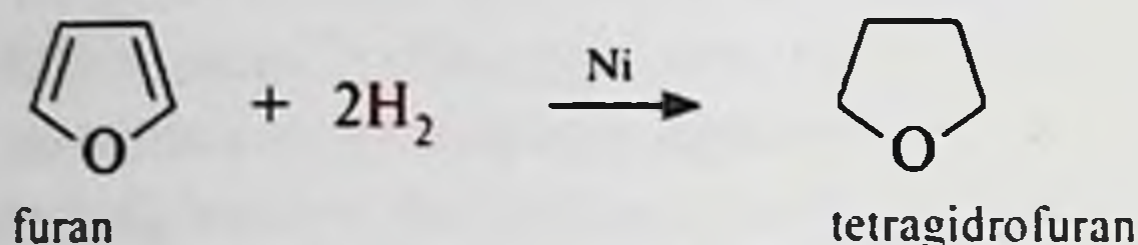


Galogenlash reaksiyasi. Furanni galogenlash reaksiyasi ancha murakkab kechadi. Bunda reaksiya sharoitiga qarab, vodorod atomlarning galogenga almashinishi bilan bir qatorda 2,5-birikish reaksiyasi ham boradi.

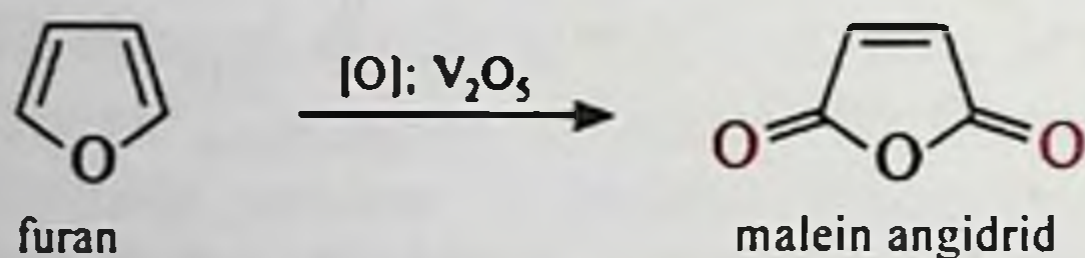
Atsillash reaksiyasi. Furan Lyuis kislotalari ishtirokida kislota anhidridi bilan atsillash reaksiyasiga kirishadi.



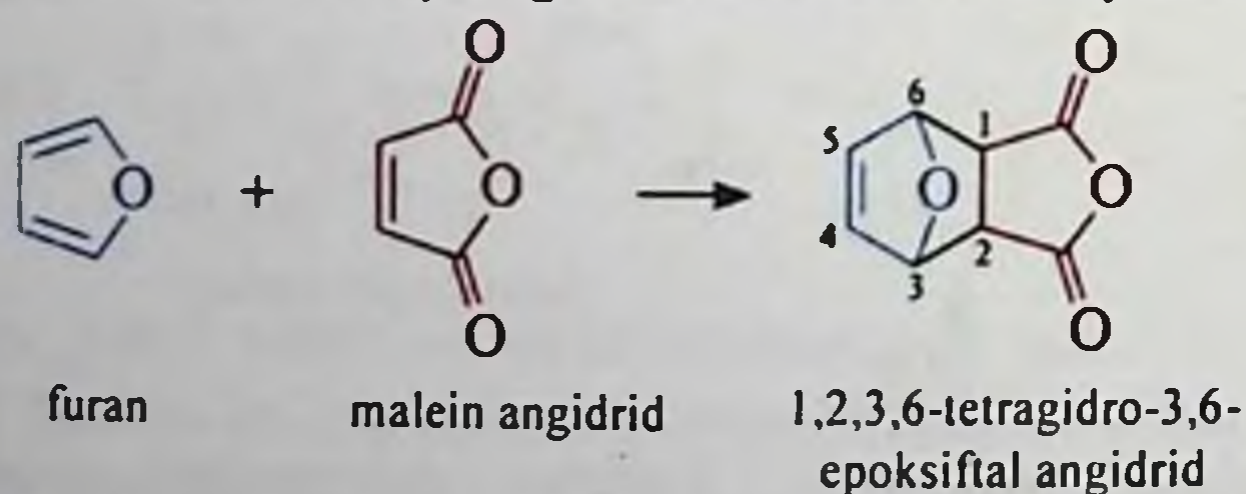
Qaytarilish reaksiyasi. Furanni qaytarilish reaksiyasi nikel, palladiy katalizatorlari ishtirokida yuqori harorat ($t^0=140^0\text{C}$) va bosimda (100-150 atm) olib boriladi va bunda to'yingan geterohalqa – tetragidrofuran hosil bo'ladi.



Oksidlanish reaksiyasi. Furan oksidlovchilar ta'siriga juda sezgir bo'lib, hatto havo kislorodi bilan ham oksidlanadi. Bunda geterohalqa uzilib, polimer mahsulotlar hosil bo'ladi. Ammo furanning havo bilan aralashmasi 320^0C haroratda vanadiy (V) oksid V_2O_5 (katalizator) ustidan o'tkazilsa, malein anhidrid hosil bo'ladi.



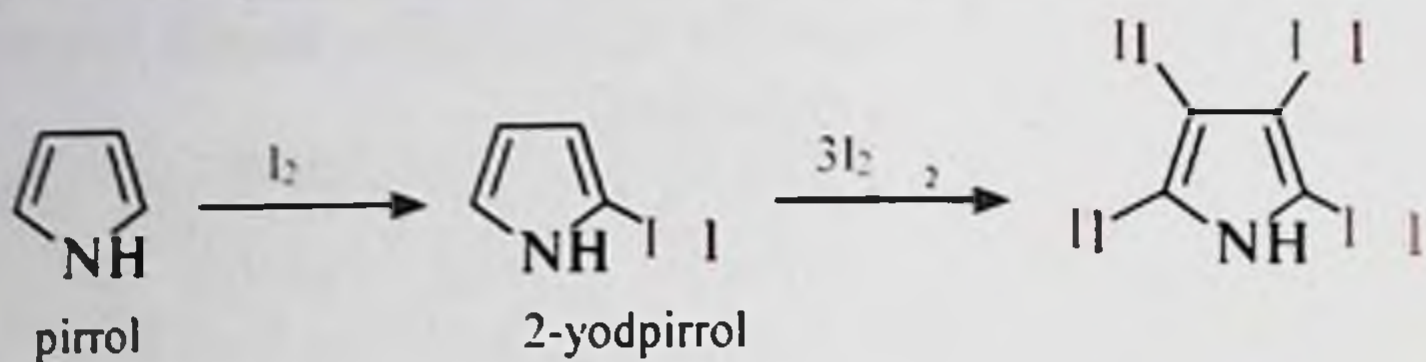
Furanning o'ziga xos reaksiyalari. Furan aromatik xossadan ko'ra, ko'proq ta'sirlashgan dien hossalari namoyon qiladi. U ta'sirlashgan dienlar kabi 1,4-birikish reaksiyasiga (Dils-Alder reaksiyasi) kirishadi.



Tiofenning kimyoviy xossalari

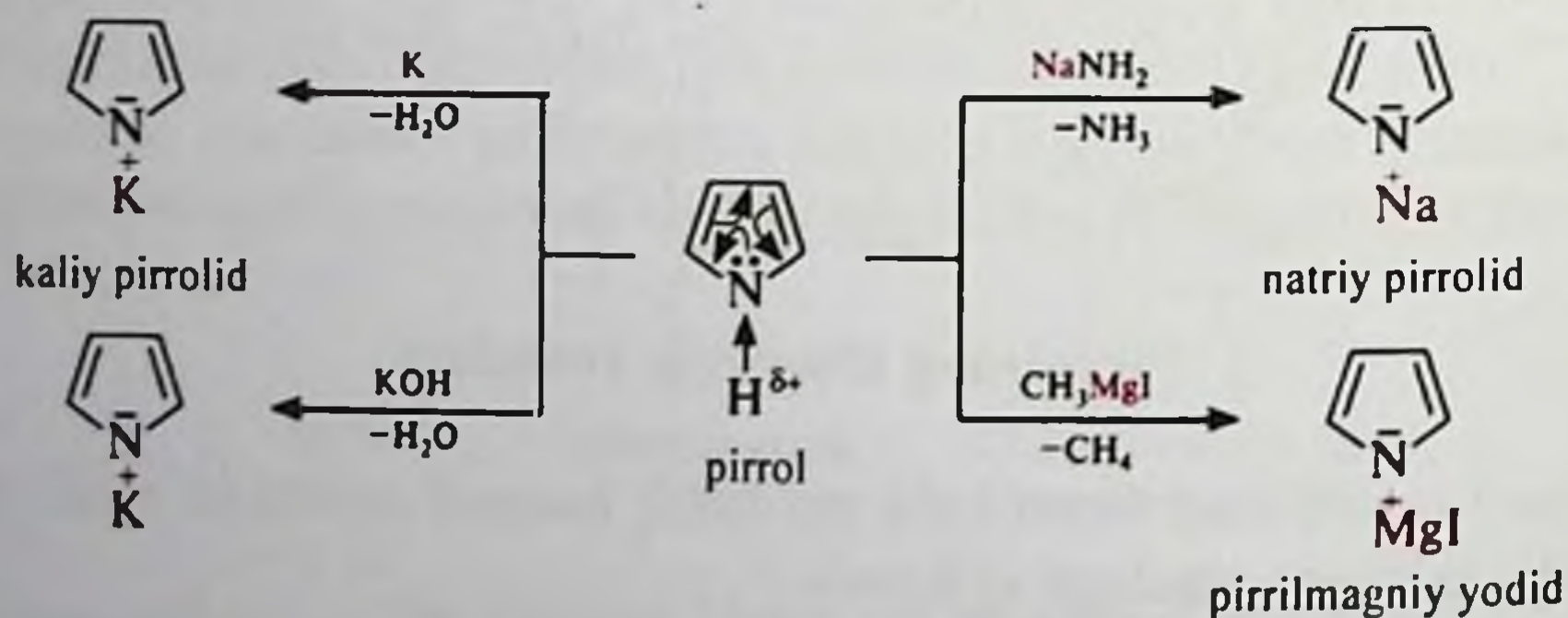
Tiofen pirrol, furanlarga nisbatan ancha yuqori (kuchli) aromatik xossani namoyon qiladi. Shuning uchun uning elektrofil o'rin olish reaksiyalari nisbatan sust boradi.

Pirrol galogenlar bilan ancha oson reaksiyaga kirishib, tetragalogenpirrollarni hosil qiladi. Pirrol juda kuchsiz elektrofilyk reagentlar bilan ham reaksiyaga kirishadi. Masalan, pirrol yod bilan ishqoriy muhitda reaksiyaga kirishib, antiseptik modda yodal (tetrayodpirrol)ni hosil qiladi.



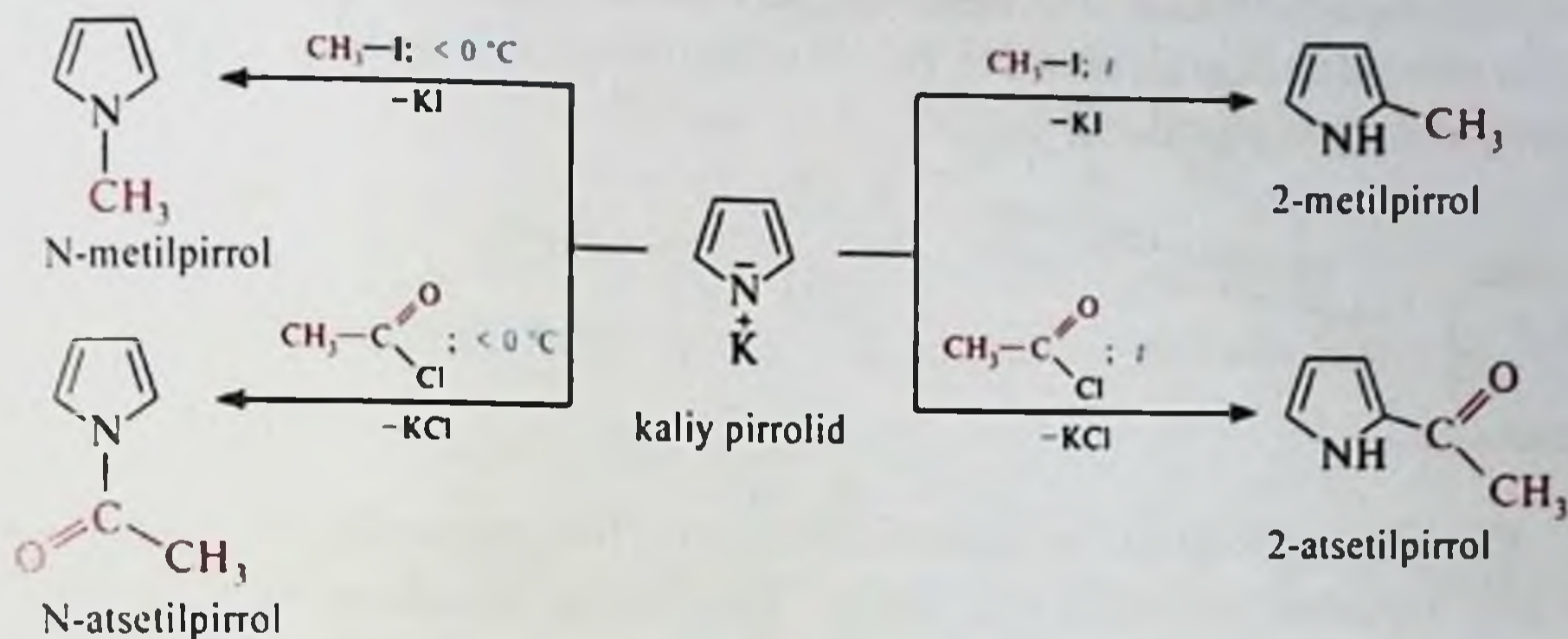
Kislota-asosli xossa. Geterohalqali birikmalarning kislota-asos xossalarini namoyon etishi ular tarkibidagi geteroatomning elektron tuzilishidan kelib shiqadi. Pirrol, furan, tiofenlar tarkibidagi geteroatomning (N, O, S) bo'linmagan elektron jufti 6π -sekstet hosil bo'lichida ishtirok etgani uchun bu geteroatomlar *asos markazi* bo'la olmaydi, ya'ni asos xossasiga ega emas. Ammo pirrol furan, tiofenlardan farq qilib $-NH$ -kislotali xossasini namoyon qiladi. Pirroldagi azot atomining bo'linmagan erkin elektron jufti aromatik sistemada ishtiroki tufayli azot atomi $N-H$ bog'ini hosil qilgan elektron bulutini o'zi tomon tortadi. $N-H$ bog'i qutbli bo'lib, natijada vodorod atomi harakatshan bo'lib qolgan. NH -kislotali xossasiga ko'ra, pirrol metallar (Li, Na, K), kuchsiz asoslar va magniy organik birikmalar bilan ta'sirlashib, tuzlar hosil qiladi. Pirrol kuchsiz NH -kislotalikni namoyon qiladi ($pK_a=1,75$).

Shu sababli pirrol metallar (Li, Na, K), metall gidroksidlari, kaliy va natriy amidlari hamda magniy organik birikmalar bilan ta'sirlashib, tuzlar hosil qiladi.

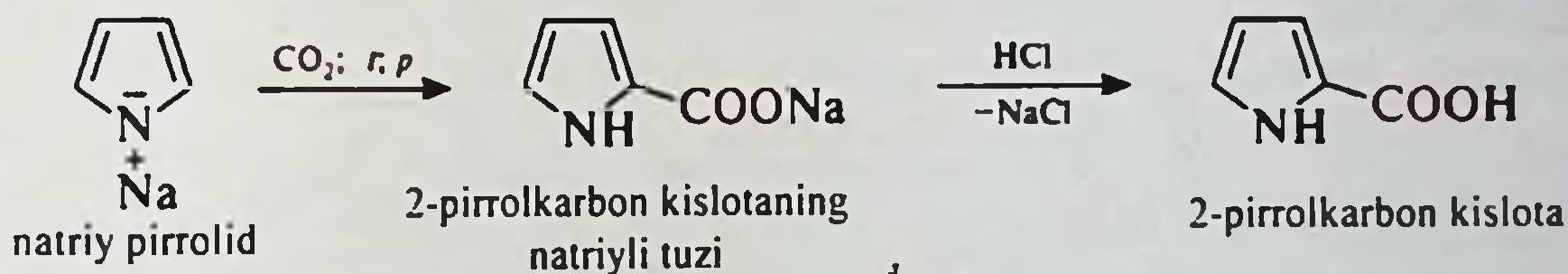


Pirrol tuzlarining reaksiya qobiliyati yuqori bo'lib, ular orqali pirrol molekulasiga alkil va atsil o'rinbosarlarni kiritish mumkin. Ammo alkilash va atsilash reaksiyalarining yo'nalishi haroratga bog'liq. Pirrol tuzlariga

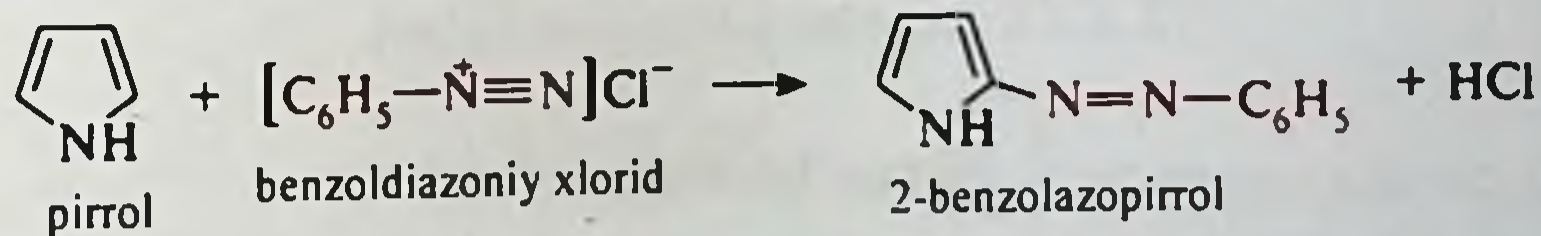
galogenhosilalar, galogenangidridlar ta'sir ettirib, N-alkil va atsil pirrollarni hosil qilish mumkin.



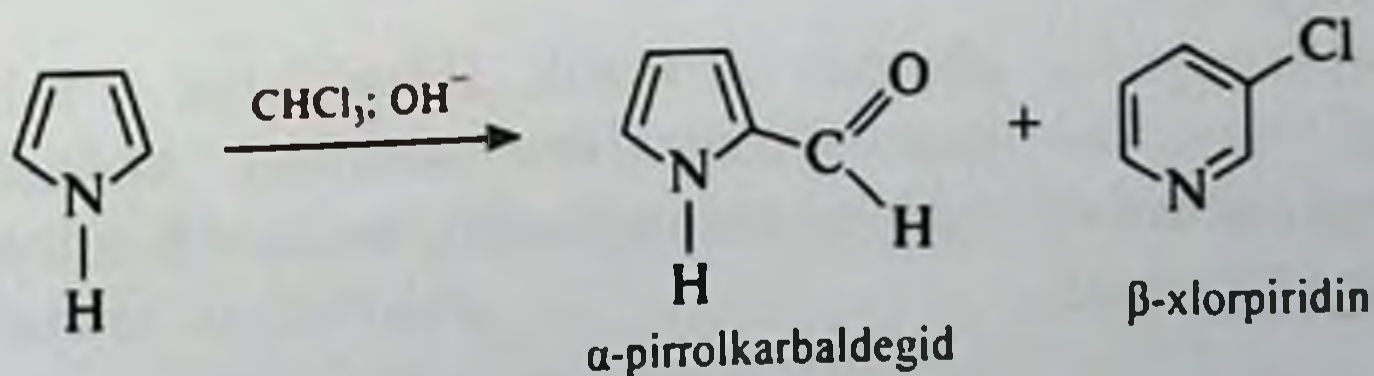
Natriy pirrolidga harorat, bosim ostida uglerod (IV) oksid ta'sir ettirilsa, karboksillash reaksiyasi sodir bo'lib, 2-pirrolkarbon kislota hosil bo'ladi.



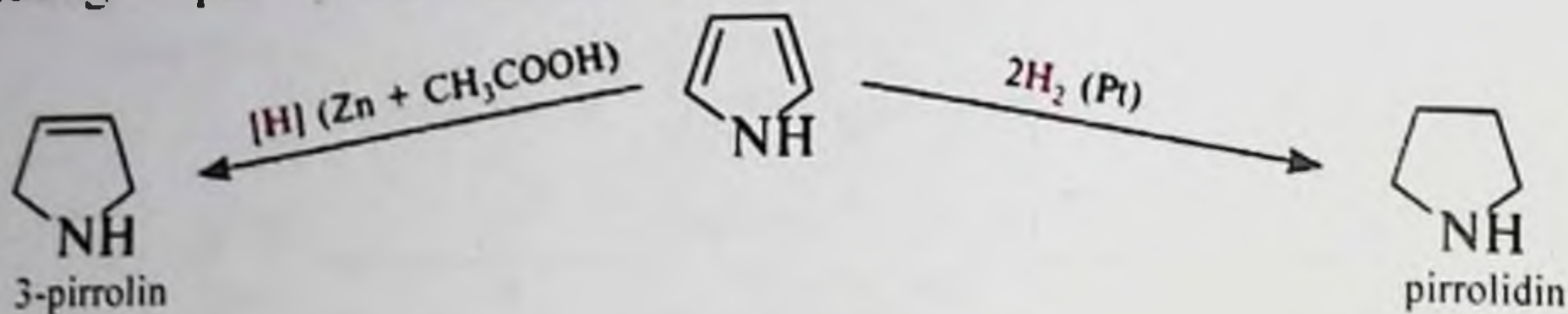
Pirrol fenol kabi azobirikish reaksiyasiga kirishadi.



Pirrolning xloroform bilan ishqoriy muhitda o'zaro ta'sirlashuvida formillash reaksiyasi bilan bir qatorda halqaning kattalashishini kuzatish mumkin.



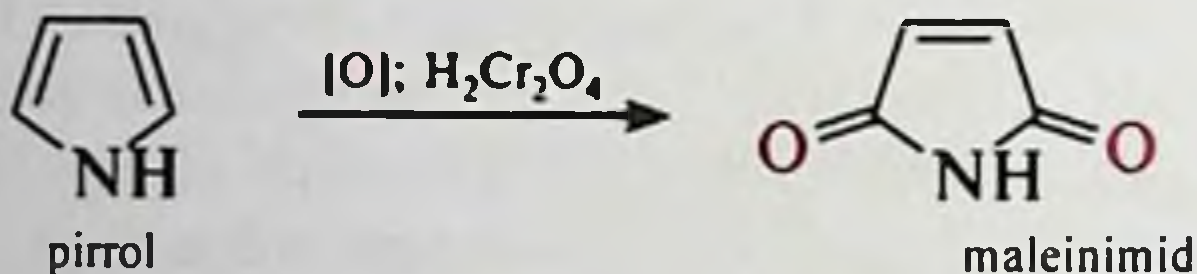
Pirrol furan, tiofenlardan farqli ravishda oson *gidrogenlash reaksiyasiga* kirishadi. Masalan, pirrol reaksiya jarayonida ajraladigan vodorod ($Zn+CH_3COOH$) bilan qaytarilganda digidropirrol (3-pirrolin), qattiq sharoitda (katalizator Ni, Pt, Pd ishtirokida) gidrogenlansa, pirrolidin (tetragidropirrol) hosil bo'ladi.



Pirrolin, pirrolidinlar ham besh a'zoli bir geteroatomli birikmalar bo'lib, aromatik xossaga ega emas. Ular siklik aminlarning xossalarini namoyon etadi, ya'ni asos xossasiga ega.

Oksidlanish reaksiyasi. Pirrol oksidlovchilar ta'siriga shidamsiz, hatto havo kislorodi bilan ham oksidlanadi va bunda polimer mahsulotlar hosil bo'ladi.

Pirrolning xrom kislota bilan oksidlanichidan malein kislota amidini olish mumkin.

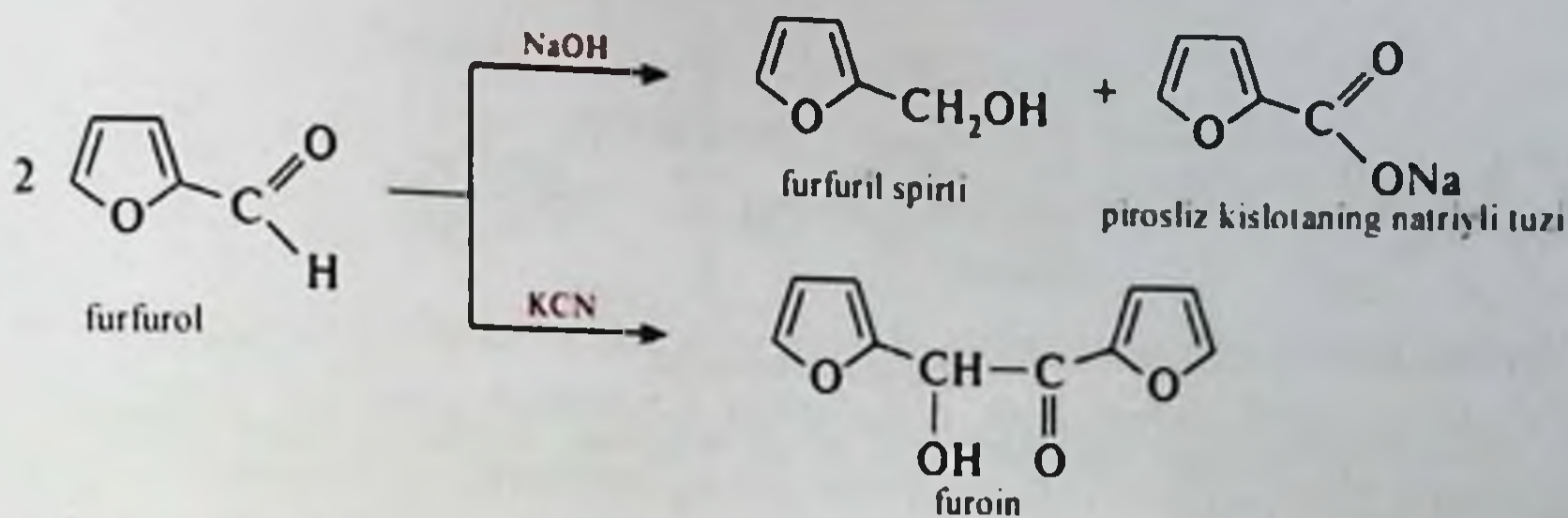


12.4.1.6. Ayrim namoyondalari

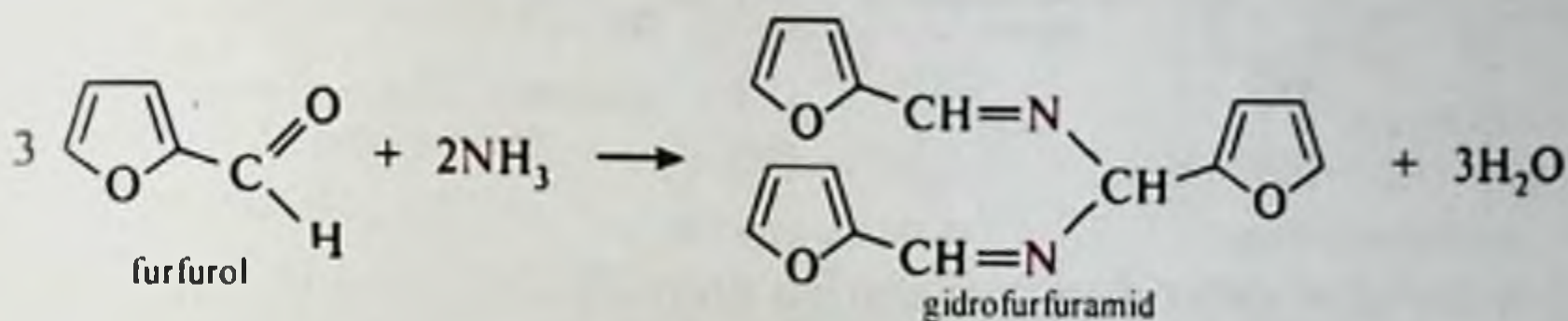
Furan hosilalari

Furanning eng muhim hosilasi – *furfurol* (2-furankarbaldegid, furfural). U moysimon suyuqlik, suvda yomon eriydi. $162^{\circ}C$ da qaynaydi, havoda oson oksidlanib, qora smolaga aylanadi. U yangi yopilgan javdar non hidini eslatuvchi hidga ega.

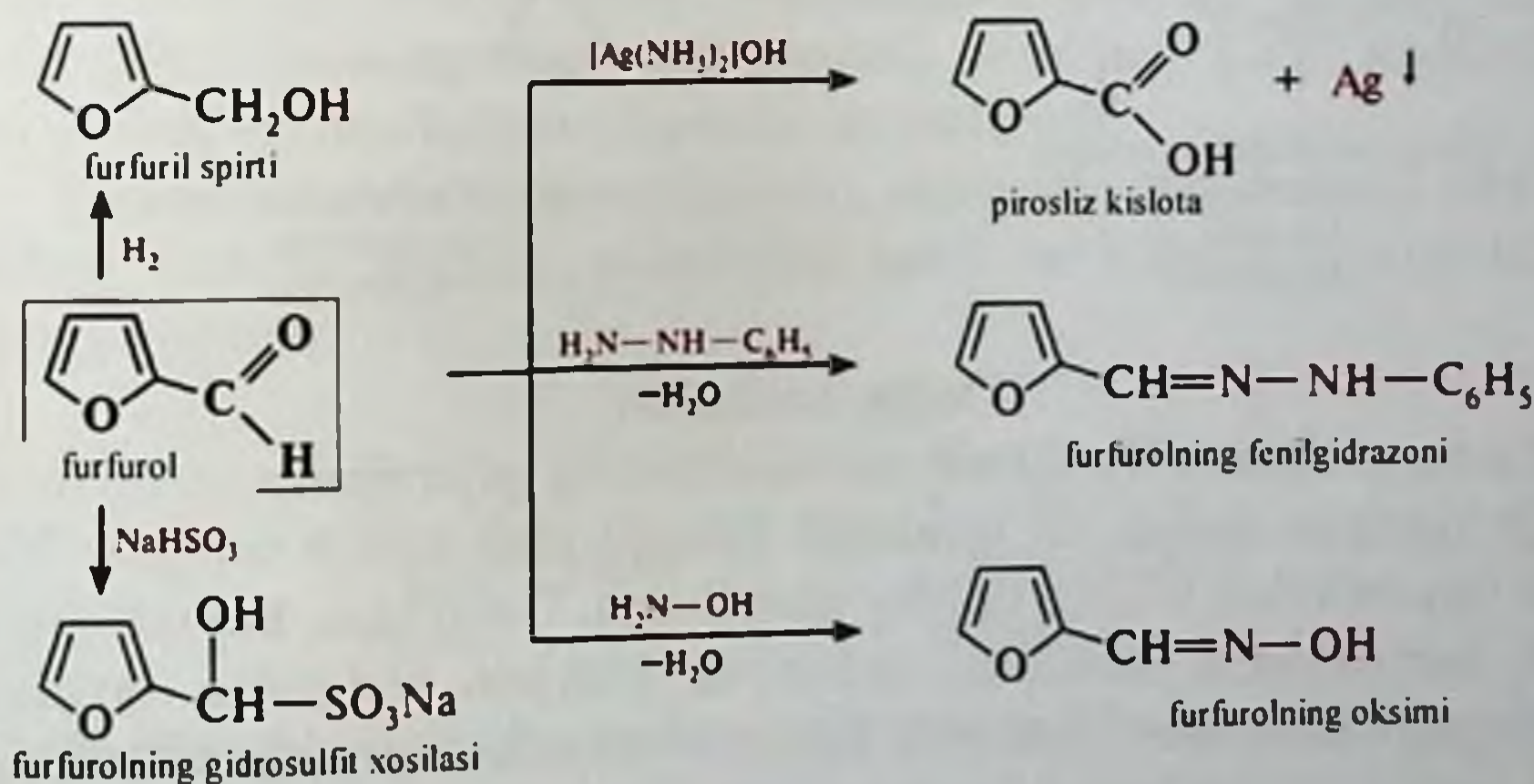
Furfurol kimyoviy jihatdan aromatik aldegidlarga o'xshaydi. U aldegidlarga xos bo'lgan oksidlanish, birikish, birikish-ajralish reaksiyalariga va benzaldegid kabi Kannitssaro, benzoin kondensatlanish reaksiyalariga kirishadi.



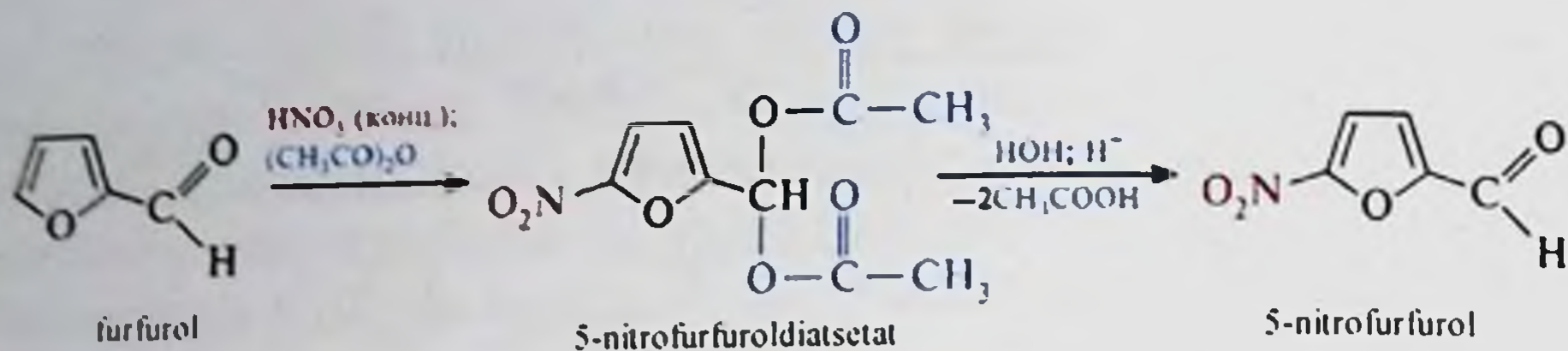
Furfurol ammiak bilan o'zaro ta'sirlashib, gidrofurfuramid hosil qiladi.



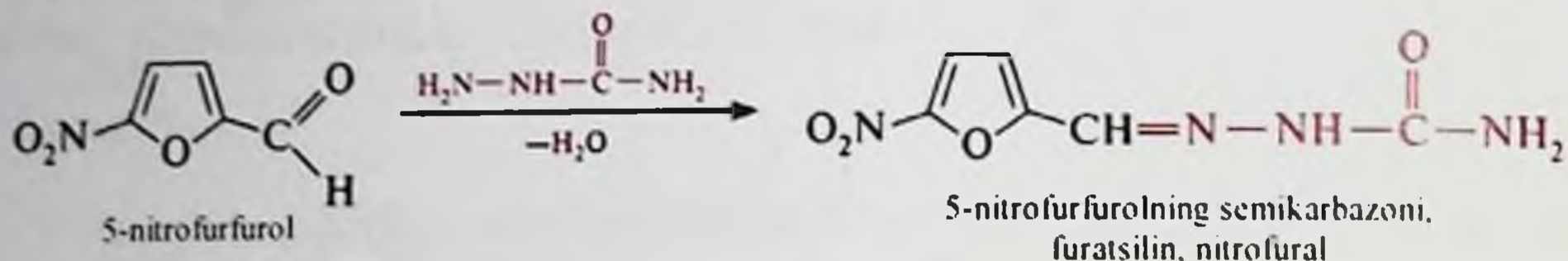
Furfurol aldegid guruhga xos bo'lgan reaksiyalardan tashqari, tarkibidagi furan halqasi hisobiga elektrofil o'rin olish reaksiyalariga ham kirishadi. Molekulasidagi elektronoakseptor – aldegid guruh furan halqasidagi uglerod atomlardagi elektron zichlikni kamaytiradi. Shu sababli furfurol furandan farqli o'laroq atsidofob xossani namoyon qilmaydi.



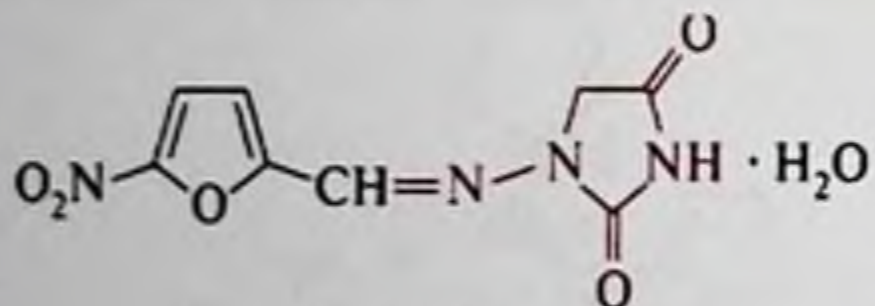
Tibbiyotda 5-nitrofurfurolning hosilalari keng qo'llaniladi. 5-nitrofurfurol olish uchun furfurolga sirka anhidrid muhitida konsentrlangan nitrat kislotaga ta'sir ettiriladi.



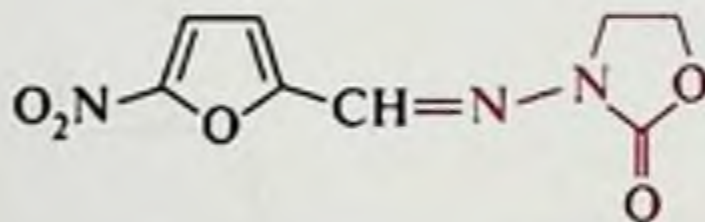
5-nitrofurfuralga semikarbazid taʼsir ettirilsa, 5-nitrofurfural semikarbozoni – furatsilin hosil boʻladi.



5-nitrofuran qator dori vositalariga furatsilindan tashqari, furadonin va furazolidon ham kiradi. Nitrofuran halqasi saqlagan dori vositalari antibakterial faollikga ega. Ular tibbiyotda yiringli va shamollash jarayonlarini davolashda keng qoʻllaniladi. Ayniqsa, ularni sulfanilamid va antibiotiklarga chidamli boʻlgan kasal qoʻzgʻatuvchi mikroblarga qarshi qoʻllash katta samara beradi.



1-[N-(5-nitrofuriliden)amino]-
gidantoina gidrat;
furodonin;
nitrofurontoin



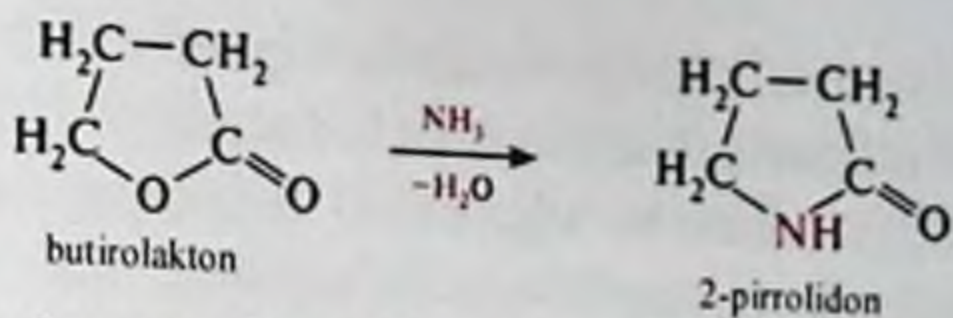
1-[N-(5-nitrofuriliden)amino]-
2-oksazolidon;
Furizalidon;

Tiofen hosilalari

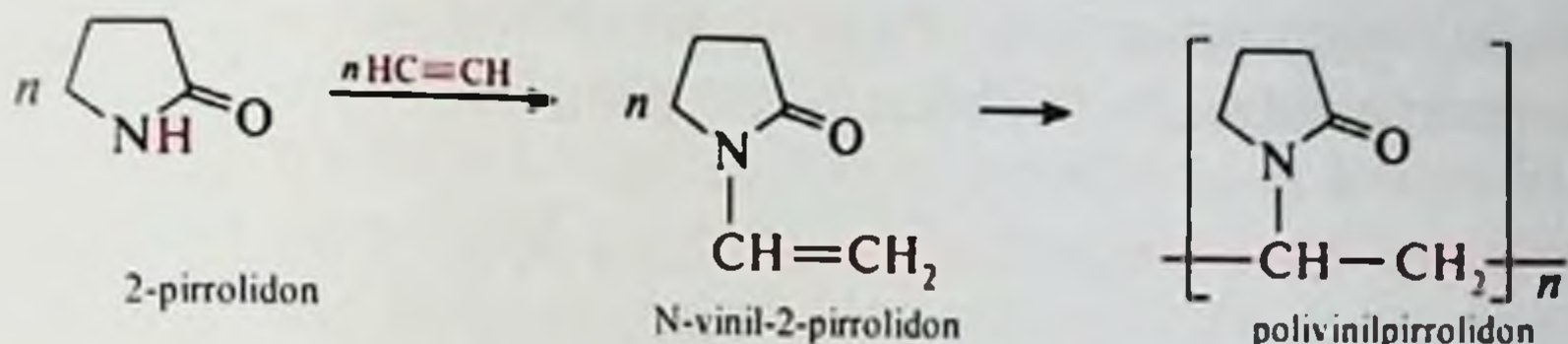
Biotin (vitamin H). Biotin molekulasining geterohalqa qismi toʻliq gidrogenlangan tiofen va imidazol halqalaridan tarkib topgan. Yon zanjiri esa valerian kislota qoldigʻidan iborat. U ayniqsa, buyrak, jigar, gorox, kartoshkalar tarkibida uchraydi. Nuklein kislotalar, oqsillar, yuqori yogʻ kislotalar sintezida ishtirok etuvchi fermentlar tarkibiga kiradi.

Pirrolning eng muhim hosilalari

2-pirrolidon. γ -aminomoy kislotaning laktami boʻlib, u sanoatda butirolaktonga ammiak taʼsir ettirib olinadi.



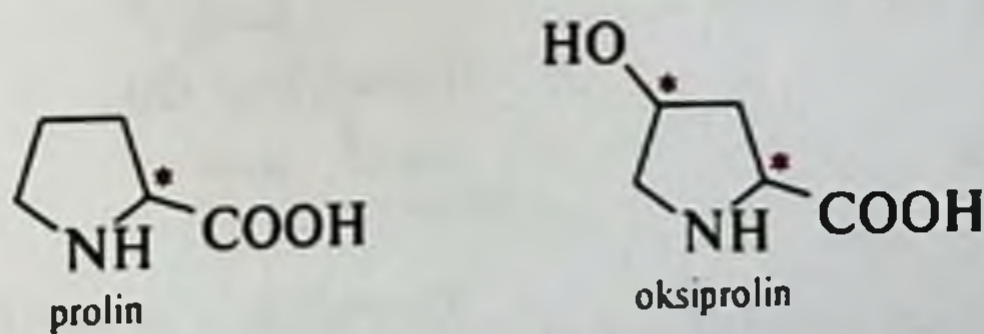
2-pirrolidonning atsetilen bilan oʻzaro kondensatlanichidan N-vinil-2-pirrolidon hosil boʻladi. N-vinil-2-pirrolidon molekulasidagi qoʻsh bogʻ hisobiga polimerlanish reaksiyasiga kirishadi va polivinilpirrolidon (PVP) polimerini hosil qiladi.



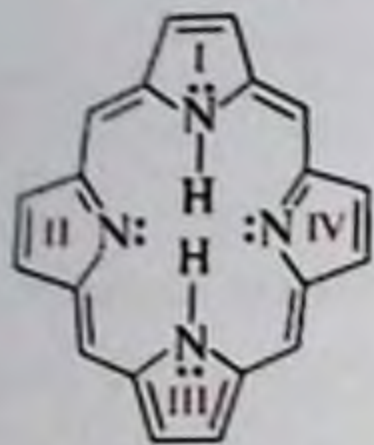
Polivinilpirrolidon polimeridan tibbiyotda, farmatsevtika sanoatida keng foydalaniladi. Masalan, molekulyar massasi kichik boʻlgan (mol.massasi 12000-13000) polivinilpirrolidonning suvdagi kolloid eritmasi qonni oʻrnini bosuvchi “*Gemodez*” tayyorlashda ishlatiladi. Oʻrtasha molekulyar massali polivinilpirrolidon (mol.massasi 35000-40000) tabletka ishlab chiqarishda bogʻlovchi vosita sifatida qoʻllaniladi.

Vinilpirrolidonning boshqa monomerlar (akrilamid, etilakrilat) bilan sopolimerlanish reaksiyasidan bioeruvshan polimer olinadi. Ushbu polimerdan dori taʼsirini uzaytiruvchi, ayniqsa, koʻz kasalliklarini davolashda qoʻllaniladigan plenklar tayyorlanadi.

Prolin (2-pirrolidin karbon kislota), oksiprolin (4-gidroksi-2-pirrolidin karbon kislota) oqsillar gidrolizida hosil boʻladigan geterosiklik α -aminokislotalar.

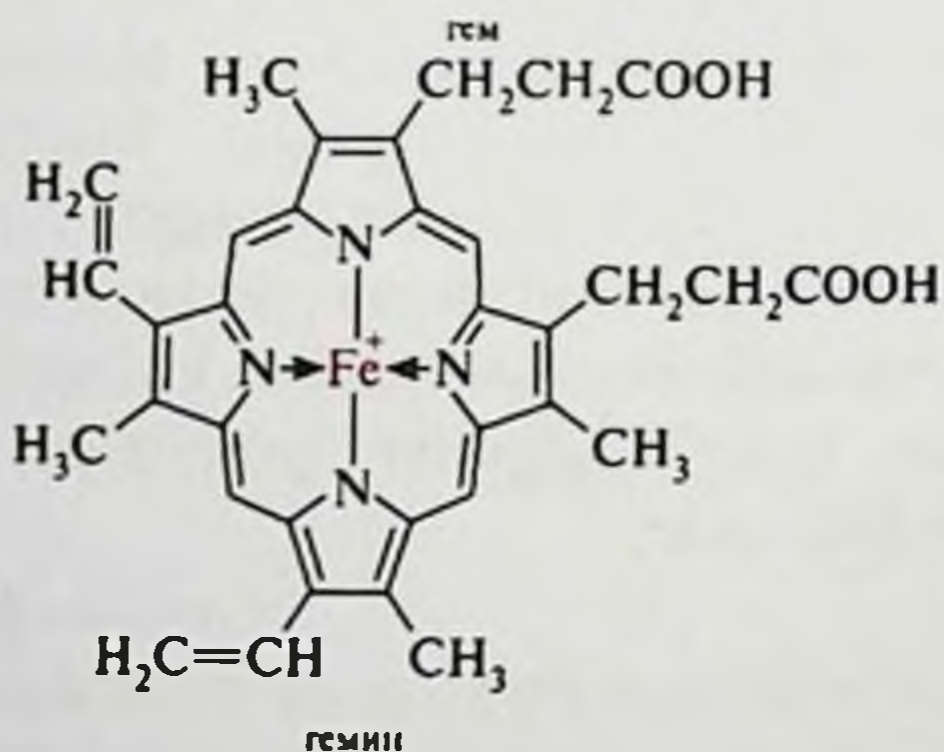
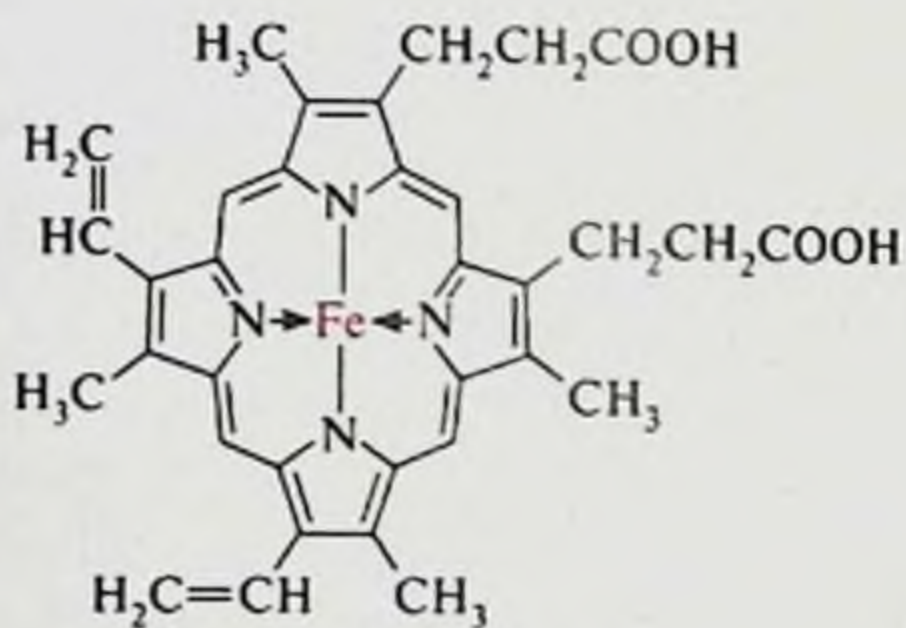
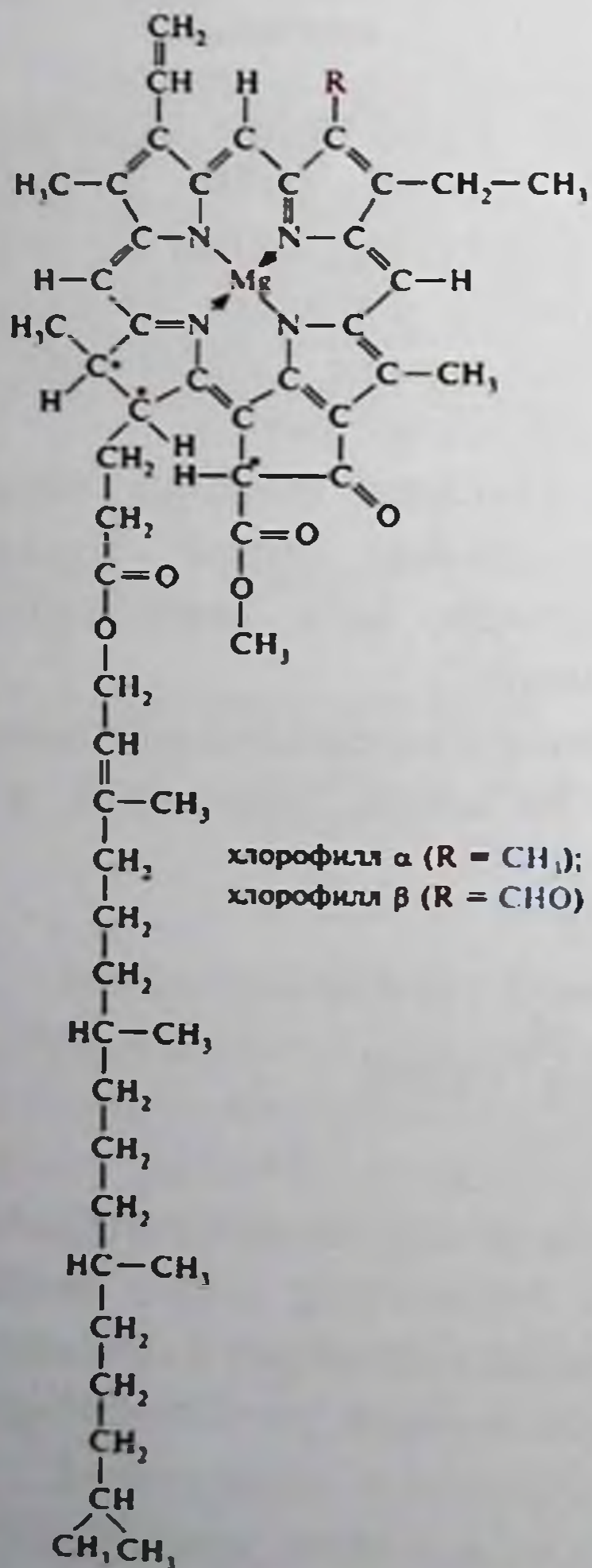


Porfin. Qoʻngʻir-qizil tusli kristall modda. U oʻzi kimyoviy tuzilishi boʻyicha pirrol, pirrolin va ikkita izopirrol halqalarning oʻzaro metin guruhlari (=CH) orqali bogʻlangan makrotsiklik taʼsirlashgan sistemadir. Porfin aromatik birikma, tarkibida 26ta elektron saqlagan, yassi tuzilishiga ega boʻlgan yopiq taʼsirlashgan sistemadir.



Porfinning hosilalari *porfirinlar* deb yuritiladi. Porfirinlar tabiiy va sintetik tetrapirrol (porfin) birikmalari bo'lib, azotli bo'yoqlar hisoblanadi. Ular metall komplekslari ko'rinichida muhim tabiiy birikmalar – gemoglobin, xlorofill tarkibiga kiradi.

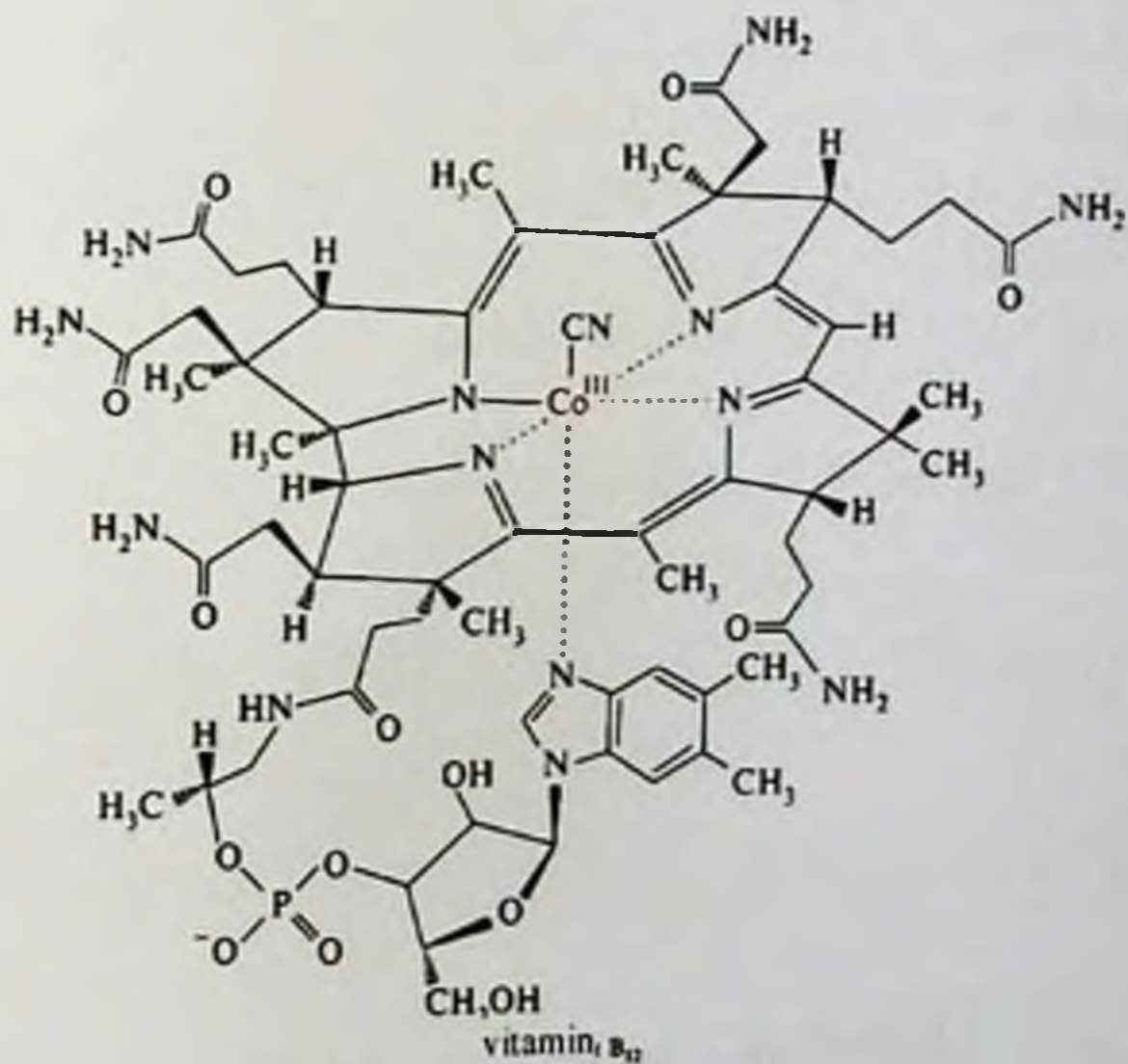
Gemoglobin qonning qizil bo'yoq moddasi bo'lib, tirik organizmlarda kislorod tashuvchi bo'lib, xizmat qiladi. U ikkita tarkibiy qismdan globin oqsili va oqsil bo'lmagan, qizil rangga bo'yalgan – *gemdan* iborat. Gem kimyoviy jihatdan porfinning temir (II) bilan bergan kompleksidir.



Xlorofill – o'simliklarning yashil bo'yoq moddasi. Pirrol halqasi tutgan o'simliklarning yashil pigmenti. Xlorofill uchta modifikatsiyada bo'ladi. Uning ishtirokida fotosintez jarayoni sodir bo'ladi. Fotosintezda esa nur energiyasi yutiladi hamda havodagi karbonat anhidrid organik birikmaga aylanadi. Xlorofillda magniy saqlanadi.

Barcha fotosintezlovchi organizmlarda (o'simliklar, suv o'tlari, sianobakteriyalar), fotoavtotrof bakteriyalar tarkibida xlorofill bo'ladi. Xlorofill va uning hosilalari tirik organizmlarda to'planadi va saqlanadi. Keyingi vaqtlarda xlorofill preparatlaridan tibbiyotda keng foydalanilmoqda. Uning mis, temir va natriy tuzlari xolesterin miqdorini kamaytirish xususiyatiga ega ekanligi aniqlangan. Xlorofill hosilalari stomatologiyada, onkologiyada, qon kasalliklarni davolashda, jarohatlarni tiklashda ham qo'llaniladi.

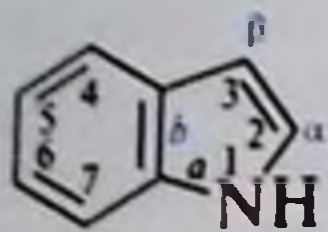
Korrin halqasi porfin halqasi kabi yopiq tetrapirolli sistemani saqlaydi. Korrin halqasi B₁₂ vitamini molekulasining tarkibiga kirib, uning to'rtta azot atomi kobalt bilan bog'lanib, koordinatsion kompleks hosil qilgan. Kobalt esa sianid guruh bilan bog'langan, shuning uchun B₁₂ vitamini yana sianokobalamin deb ham yuritiladi. Vitamin B₁₂ tibbiyotda anemiya, jigar va asab sistemasi kasalliklarini davolashda ishlatiladi.



Benzol halqasi bilan kondensirlangan besh a'zoli geterohalqali birikmalar

Benzol halqasi bilan kondensirlangan besh a'zoli aromatik geterohalqali birikmalarga indol (benz[*b*]pirrol), kumaron, tionaftenlar kiradi.

Indol



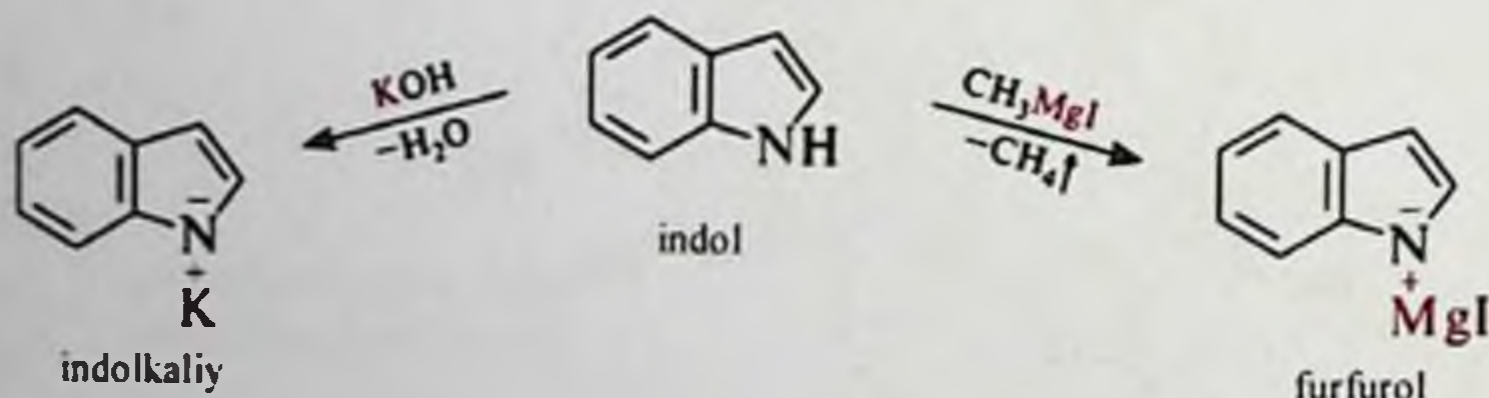
Indol molekulasi benzol va pirrol halqalarining tutashishidan hosil bo'lgan geterohalqali birikma. Indoldagi atomlarni raqamlash geteroatomdan boshlanadi, pirrol halqasidagi uglerod atomlari α va β harflari bilan belgilanadi.

Indol rangsiz kristall modda bo'lib, etanol, efirda yaxshi eriydi, suvda deyarli erimaydi. Indol geteroaromatik birikma bo'lib, pirrolning kimyoviy xossalarini namoyon qiladi. Xuddi pirrol kabi mineral kislotalar ta'sirida smolaga aylanadi, ya'ni atsidofob xossaga ega. Tarkibidagi NH guruh hisobiga kuchsiz kislota xossasi, aromatik yadrolar tufayli aromatik xossalarini namoyon qiladi.

Molekulasida elektronoakseptor benzol halqasi mavjudligi indoldagi pirrol halqasining reaksiyon qobiliyatini pasaytiradi. Elektrofilyl o'rin olish reaksiyalari indolning 3 holatida (pirrol yadrosida) sodir bo'ladi. Indol atsidofob bo'lgani uchun uni nitrolash, sulfolash uchun kislotalar ta'sir ettirib bo'lmaydi. Pirrol uchun olingan yumshoq reagentlar bilan indol nitrolanadi, sulfolanadi.

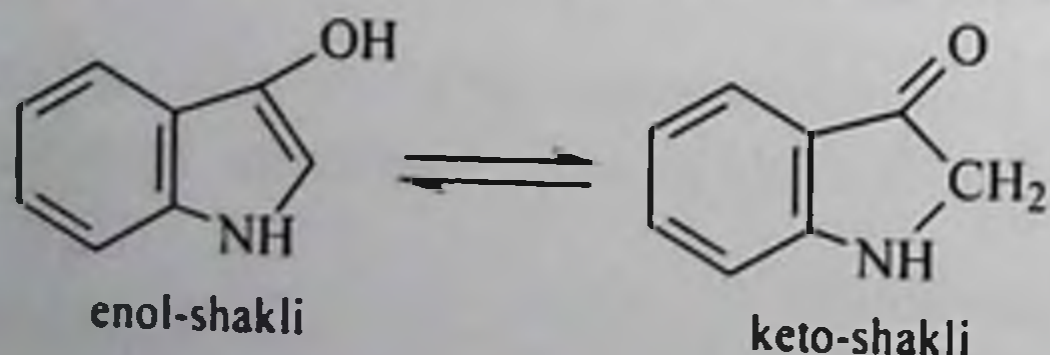
Indol platina katalizatori ishtirokida qaytarilganda 2,3-digidroindol hosil bo'ladi.

Indol kuchsiz kislota (NH-kislota) xossasiga ega.

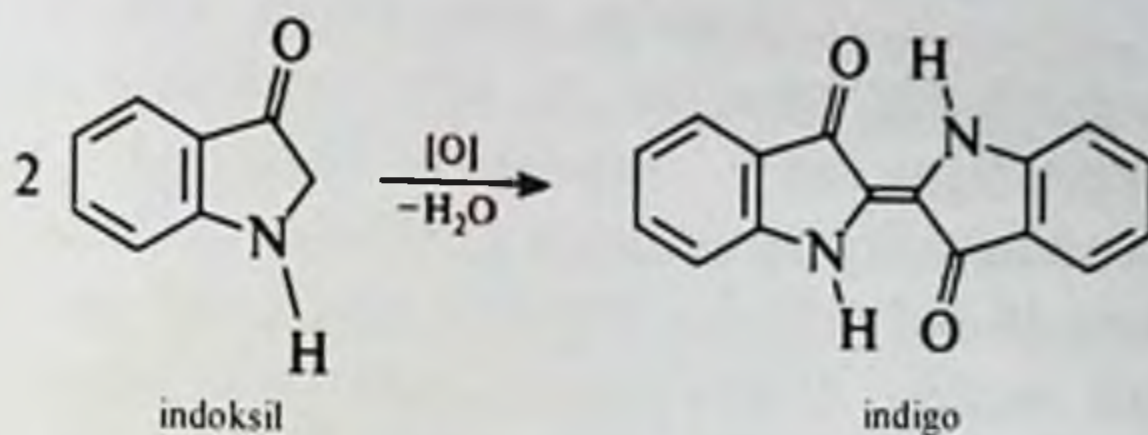


Indolning muhim hosilalari

Indoksil (3-gidroksiindol, 3-oksoindolin). Indoksil eritmada ikkita tautomer shakllarda keto- va enol holatlarda mavjud bo'ladi.



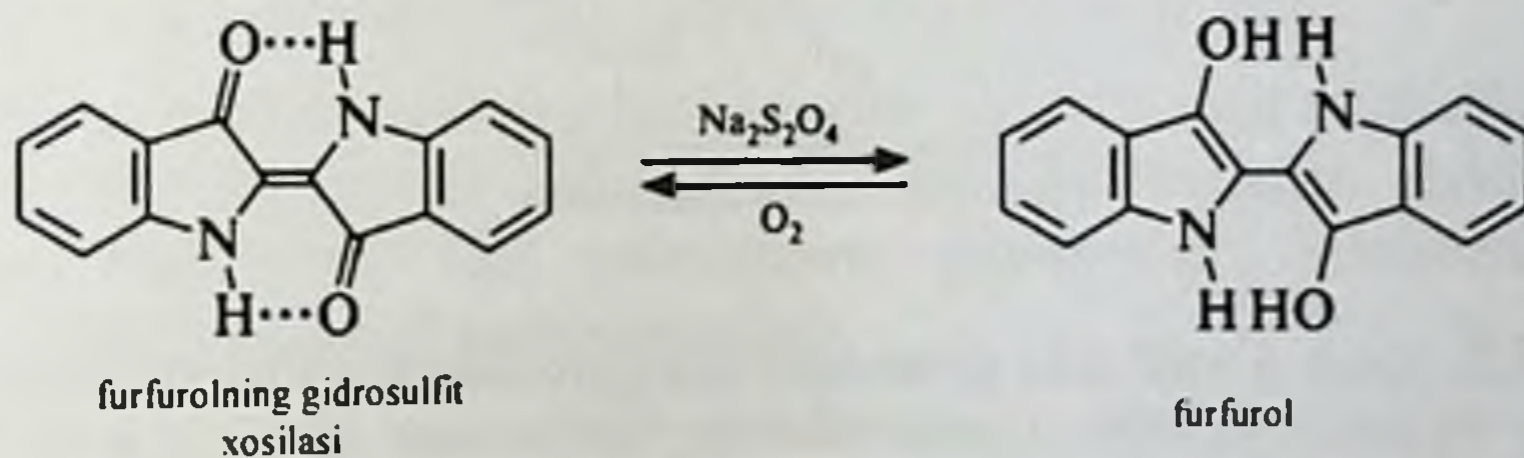
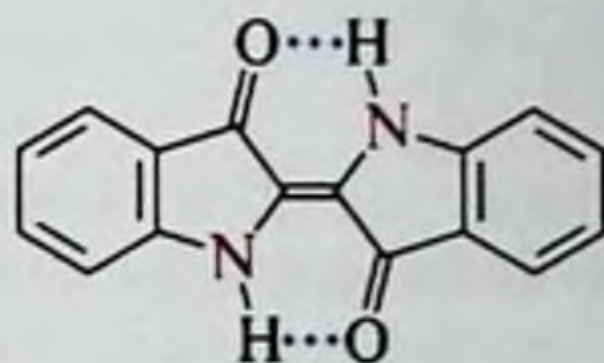
Indoksil karbonil birikmalarga va fenollarga xos bo'lgan reaksiyalarga kirishadi. U ishqoriy muhitda havo kislorodi bilan oson oksidlanib, indigo bo'yog'ini hosil qiladi.



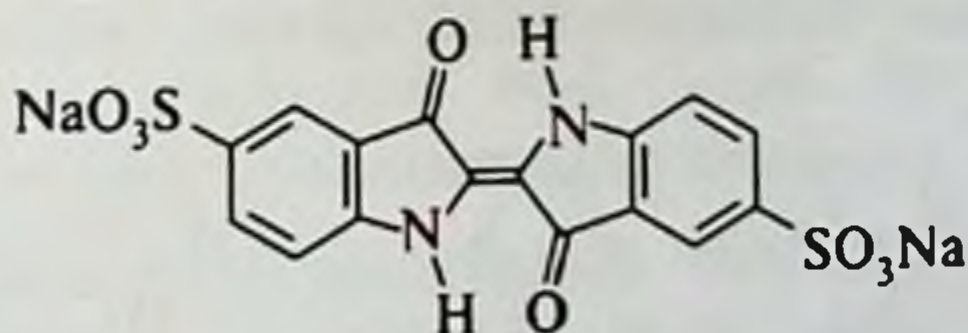
Indigo. Indigo eng qadimgi organik bo'yoq. To'q-ko'k rangli kristall modda. Indigo qaytaruvchilar ishtirokida qaytarilib, oq rangga o'tadi. Havoda oq indigo yana ko'k rangga aylanadi.

Uning bu xossasidan matolarni bo'yashda foydalaniladi.

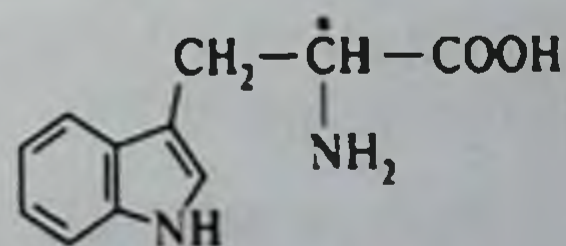
Indigoga konsentrlangan sulfat kislota ta'sir ettirilsa indigo-5,5'-disulfokislota hosil bo'ladi. Uning dinatriyli tuzi – indigokarmin – oziq-ovqat sanoatida ishlatiladi.

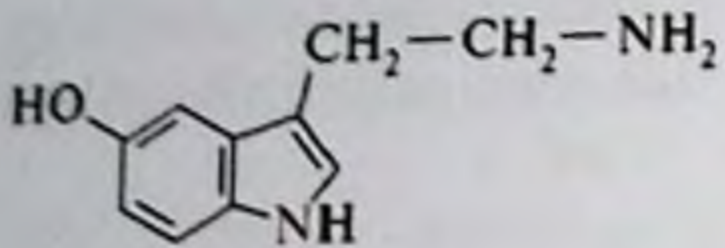


Indigoning nitrat kislota bilan oksidlanichidan izatin hosil bo'ladi.



Triptofan [2-amino-3-(β-indolil)propan kislota]. Triptofan oqsil tarkibiga kiruvchi, almashinmaydigan aminokislota. U optik faol bo'lib, oqsil tarkibida L-konfiguratsiyaga ega bo'lgan triptofan bo'ladi. U shirituvchi bakteriyalar ta'sirida dekarboksilanib, zaharli modda – triptaminga aylanadi.

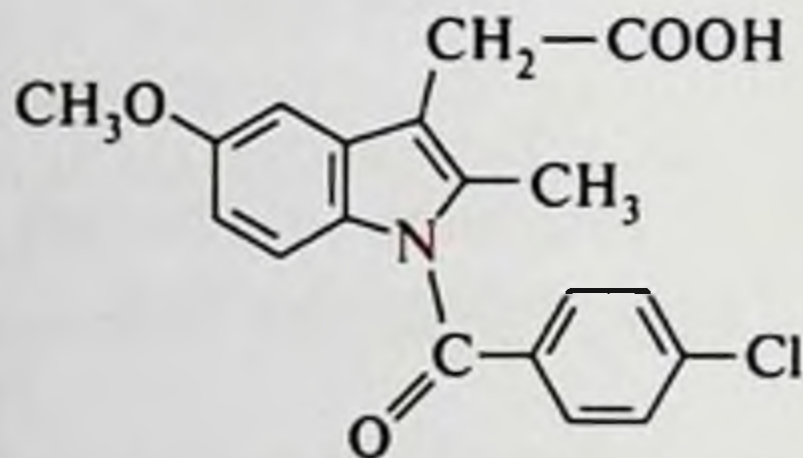
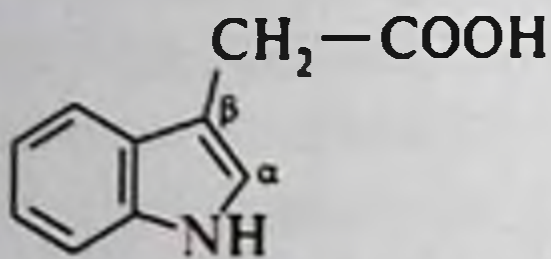




Serotonin [5-gidroksi-3-(β-amino-etil) indol]. Organik erituvchilarda erimaydigan kristall modda. Organizm hayot faoliyatida muhim ahamiyatga ega boʻlgan biogen

amin. U qon tomirlarning torayishi va ichki organlarning muskullarini qisqarishini shaqiradigan nerv impulslarini uzatishda ishtirok etadi. Serotonin adipin kislotaning tuzi sifatida tibbiyotda qoʻllaniladi.

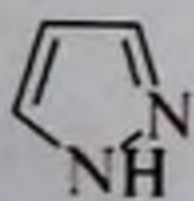
Geteroauksin (β-indolilsirka kislota). Suvda, etil spirtlarida yaxshi eriydigan kristall modda. Oʻsimliklarda juda kam uchraydi, ammo u oʻsimliklarning oʻsishiga juda katta taʼsir koʻrsatadi. Geteroauksin oʻsimliklar oʻsishini tezlashtiruvchi tabiiy modda boʻlib, oʻsimliklar gormoni vazifasini bajaradi. Qishloq xoʻjaligida keng foydalaniladi. Tibbiyotda u asosida shamollashga qarshi kuchli dori vositasi – *indometatsin* yaratilgan.



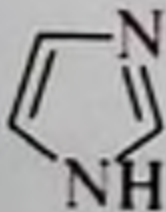
Indometatsin 2-metil-5-metoksi-1-(n-xlorbenzoyl) – 3- indolilsirka kislota

12.4.2. Besh aʼzoli ikki geteroatomli geterohalqali birikmalar

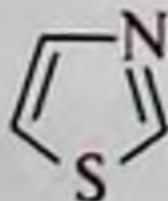
Koʻp sonli besh aʼzoli ikki geteroatomli geterohalqali birikmalarning eng muhim vakillariga pirazol, imidazol, tiazol, oksazol, izoksazol, selenazollar kiradi.



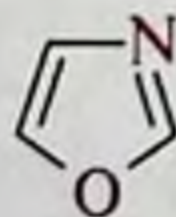
pirazol



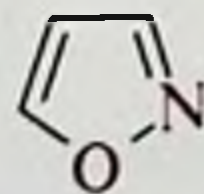
imidazol



tiazol



okszol



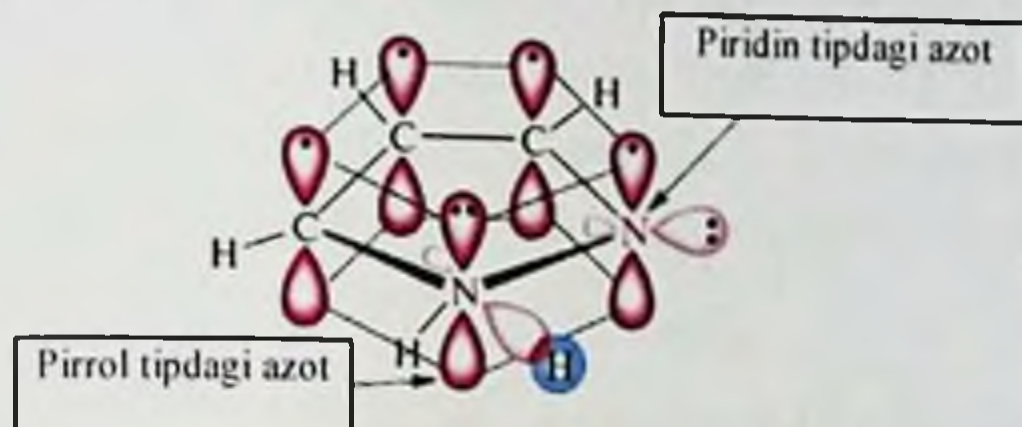
izaksazol

Bu geterohalqali birikmalar molekulasida har ikkala yoki loʻqal bitta geteroatom azot boʻlgani uchun bu geterohalqali birikmalar *azollar* deb ham yuritiladi.

Besh aʼzoli ikki geteroatomli geterohalqali birikmalar tarkibida hammasi uchun umumiy boʻlgan uchlamshi azot – *piridin* tipidagi azot

mavjud. Bu piridin azotining elektron tuzilishi ikkilamchi pirrol tipidagi azotning elektron tuzilishidan tubdan farq qiladi. Piridin tipdagi azotning bo'linmagan elektron jufti gibridlangan orbitalda joylashgan.

Aromatik sekstet hosil bo'lichida ishtirok etmaydigan, bo'linmagan elektron juftga ega bo'lgan, sp^2 -gibridlangan azot atomi piridin tipidagi azot atomi deb ataladi.



Besh a'zoli ikki geteroatomli geterohalqali birikmalar aromatik xossani namoyon etadi. Ular aromatiklik mezonlarga mos holda yassi tuzilishga ega bo'lgan, Xyukkel qoidasini qanoatlantiradigan 6π -elektronlardan iborat yopiq zanjirli ta'sirlashgan sistemani hosil qiladi.

6π -sekstet hosil bo'lichida halqadagi har bir uglerod atomi bittadan – p -elektroni, pirrol tipidagi geteroatom (N, S, O) bo'linmagan elektron jufti va piridin tipidagi azoti bitta r -elektroni bilan ishtirok etadi.

Piridin tipidagi azotning bo'linmagan elektron jufti aromatik sekstet hosil bo'lichida ishtirok etmaydi. Ana shu bo'linmagan elektron juft hisobiga besh a'zoli ikki geteroatomli geterohalqali birikmalar asos, nukleofillik xossalarini namoyon qiladi.

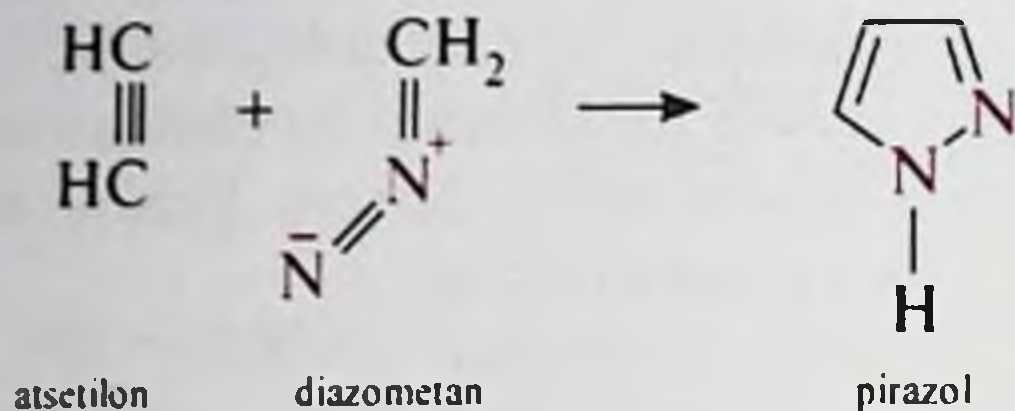
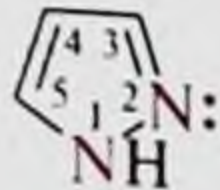
Piridin tipidagi azot atomi (piridin azoti) uglerod atomiga nisbatan elektronomanfiy bo'lgani uchun uglerod atomlaridagi elektron zichlikni kamaytiradi, shu tariqa ularning elektrofil o'rin olish reaksiyalaridagi reaksiya qobiliyatini besh a'zoli bir geteroatomli geterohalqali birikmalarnikiga nisbatan pasaytiradi.

Besh a'zoli geterohalqali birikmalar ham π -ortiqcha sistemalarga kiradi. Ammo elektrofil o'rin olish reaksiyalari pirrol, furan, tiofenlarnikiga nisbatan qiyin keshadi. Buning sababi shundaki, piridin azoti uglerod atomiga nisbatan elektromanfiyligi kattaroq bo'lganligi uchun – elektronoakseptor – elektron bulutni o'zi tomon tortadi. U uglerod atomlaridagi elektron zichlikni kamaytiradi, natijada elektrofil reagentlarning ta'sirlashuvi pasayadi.

12.4.2.1. Pirazol

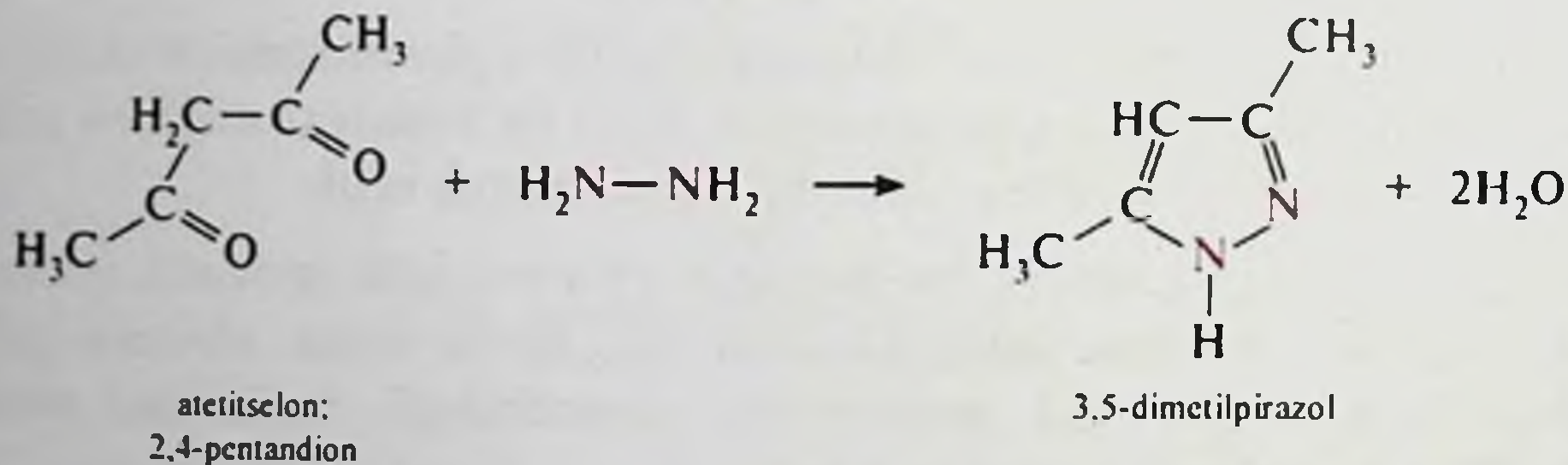
Tabiatda pirazol va uning hosilalari uchramaydi. Uning sintetik olinish usullari ma'lum.

1) diazometanning atsetilenga birikichidan pirazol hosil bo'ladi.



Bu usul bilan professor A.G.Maxsumov va uning maktabining olimlari 100dan ortiq yangi pirazol hosilalarini sintez qildilar va ularning fiziologik faolligini o'rgandilar.

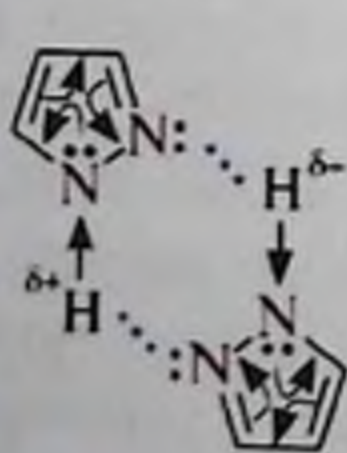
2) gidrazinlarning 1,3-dikarbonilli birikmalar bilan o'zaro ta'sirlashuvidan ham pirazol hosilalarini olish mumkin.



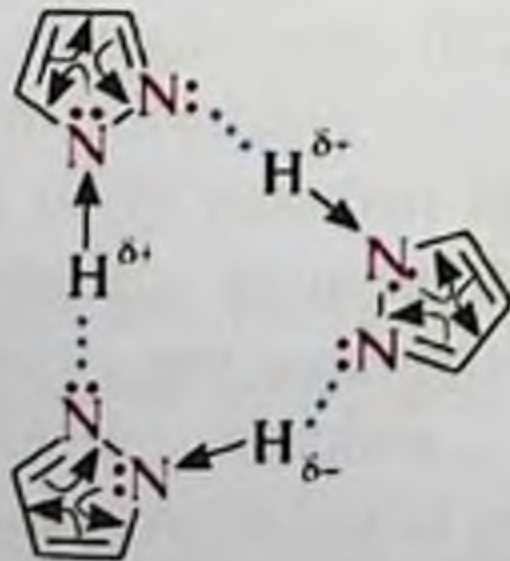
Fizikaviy xossalari

Pirazol 70°C haroratda suyuqlanadigan, suvda, etil spirt va efirda yaxshi eriydigan kristall modda.

Pirazol qutbsiz erituvchilarda o'zaro molekulalararo vodorod bog'lari hisobiga dimer va trimer holatlarda mavjud bo'ladi.



dimer holati

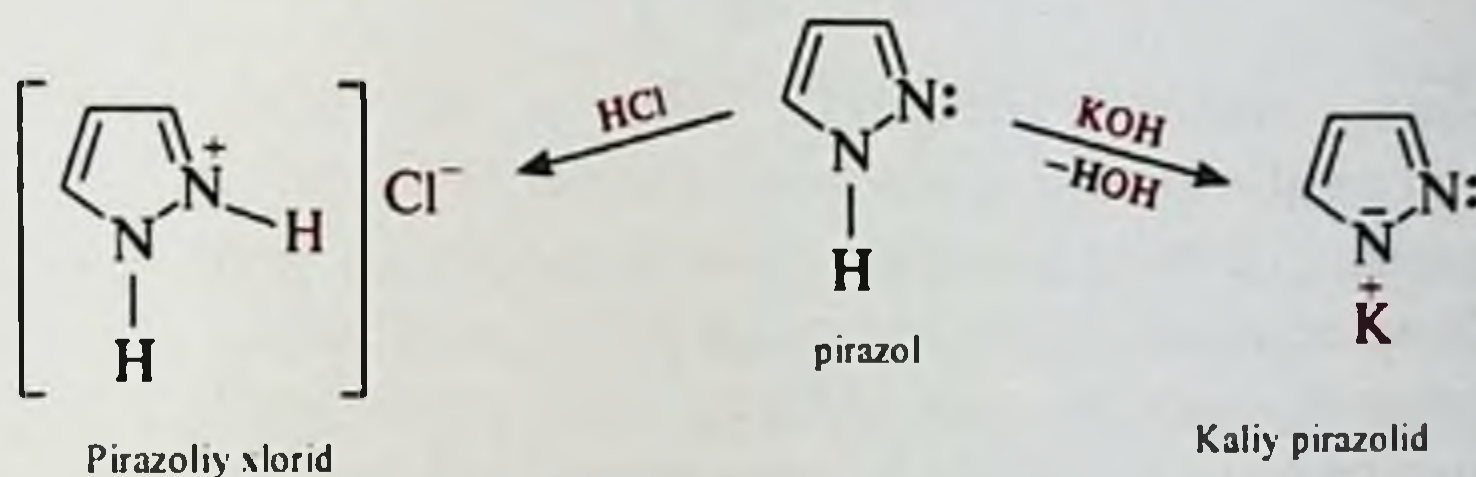


trimer holati

Molekulararo vodorod bog'lanish pirazolning bir molekulasidagi pirrol azotining vodorod atomi bilan ikkinchi pirazoldagi piridin azotining bo'linmagan elektron jufti hisobiga vujudga keladi.

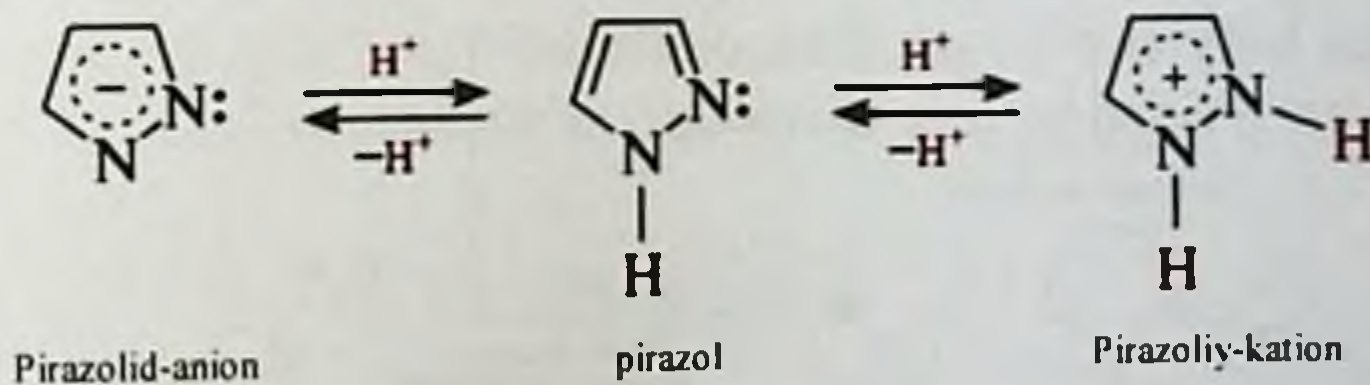
Kimyoviy xossalari

Kislota-asosli xossasi. Pirazol piridin tipidagi azotning bo'linmagan elektron jufti hisobiga asos ($pK_{BH^+}=2,53$), pirrol azoti hisobiga NH-kislotali xossalarini namoyon etadi. Demak, pirazol amfoter birikma bo'lib, mineral kislotalar bilan hamda ishqorlar bilan reaksiyaga kirishib, tuzlar hosil qiladi.

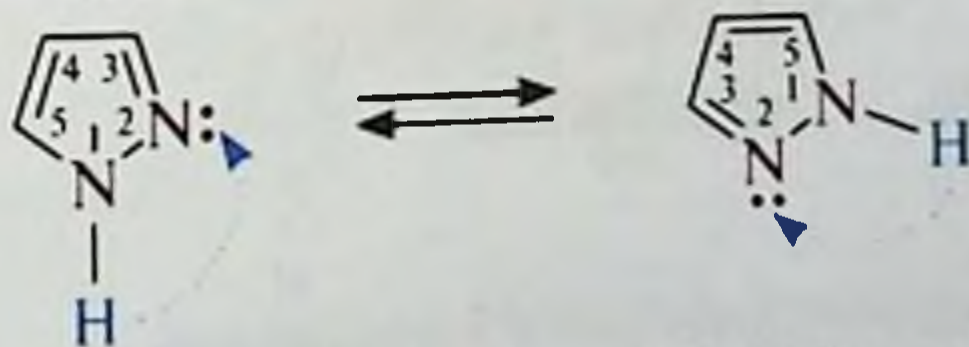


Azollar atsidofob xossaga ega emas.

Pirazol tuzlarida musbat va manfiy zaryadlar halqa bo'ylab delokallanishi sababli, ular ancha barqaror birikmalardir.

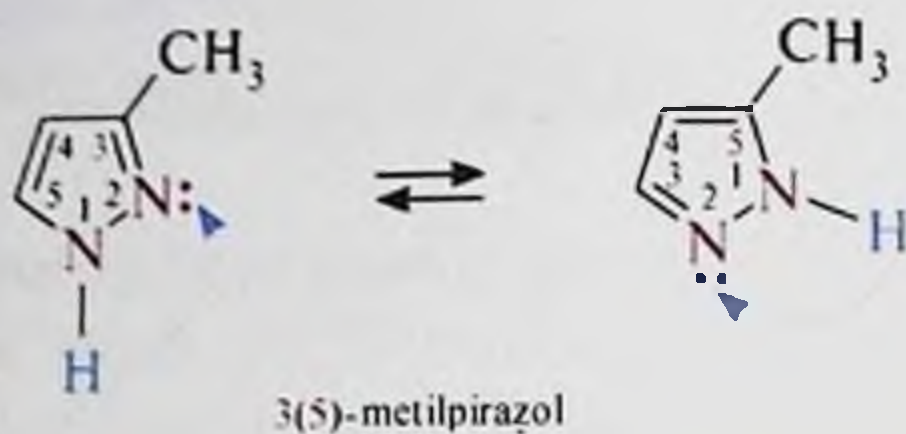


Pirazol molekulasida prototrop (azol) tautomeriyasi kuzatiladi. Bunda NN-guruhi protoni asos markazi bo'lgan piridin tipidagi azot atomiga ko'shib etadi.



Ushbu tautomerlarning bir-biriga o'tib turishi tufayli pirazol molekulasining 3- va 5-holatlarni bir xil bo'ladi. Masalan, 3-metilpirazol va 5-metilpirazol bitta moddaning tautomer shakllaridir. Ularni alohida ajratib bo'lmaydi. Bunday birikmalarni nomlashda qavs ichida boshqa azot

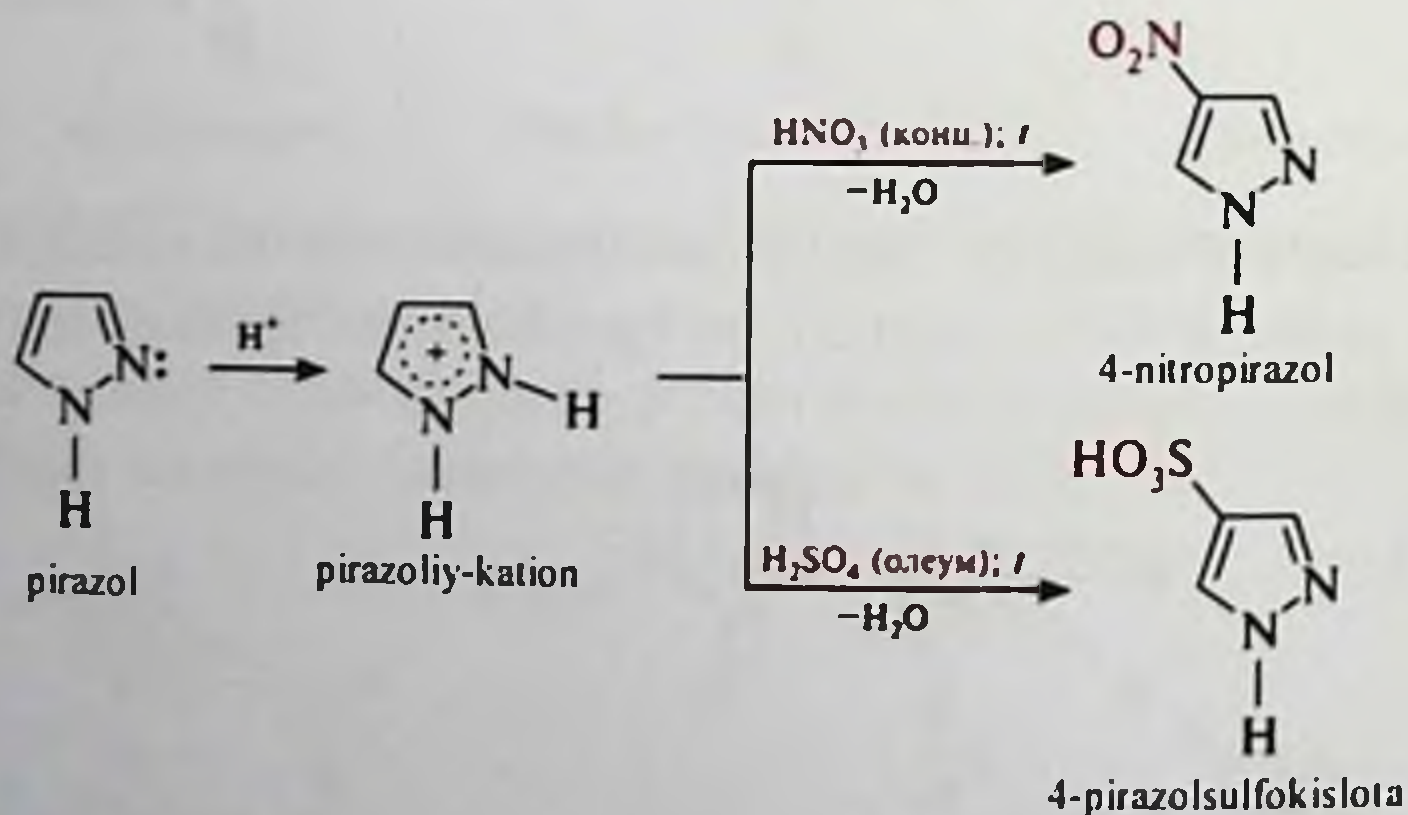
atomidan raqamlash boshlaganida o‘rinbosar qanday raqamga ega bo‘lishi ko‘rsatiladi. Shuning uchun yuqoridagi metilpirazol – 3(5)-metilpirazol deb nomlanadi.



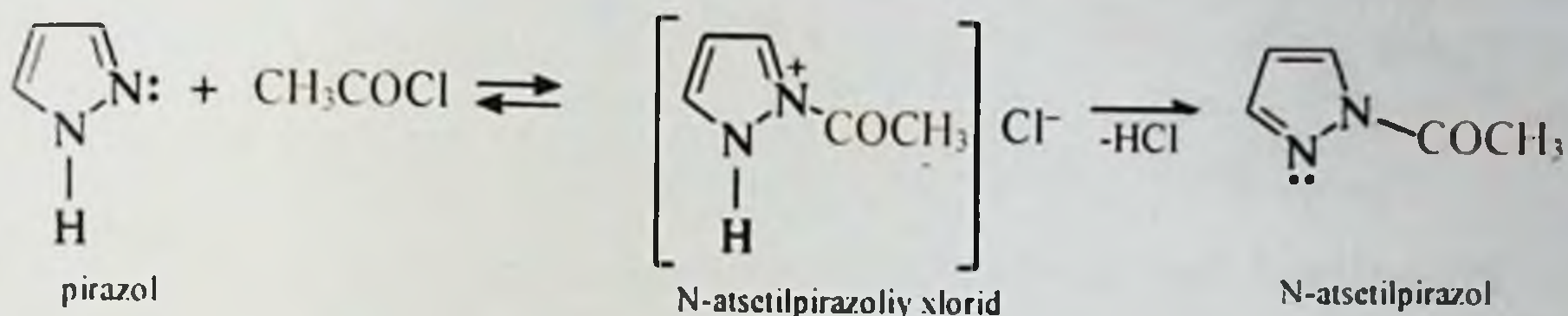
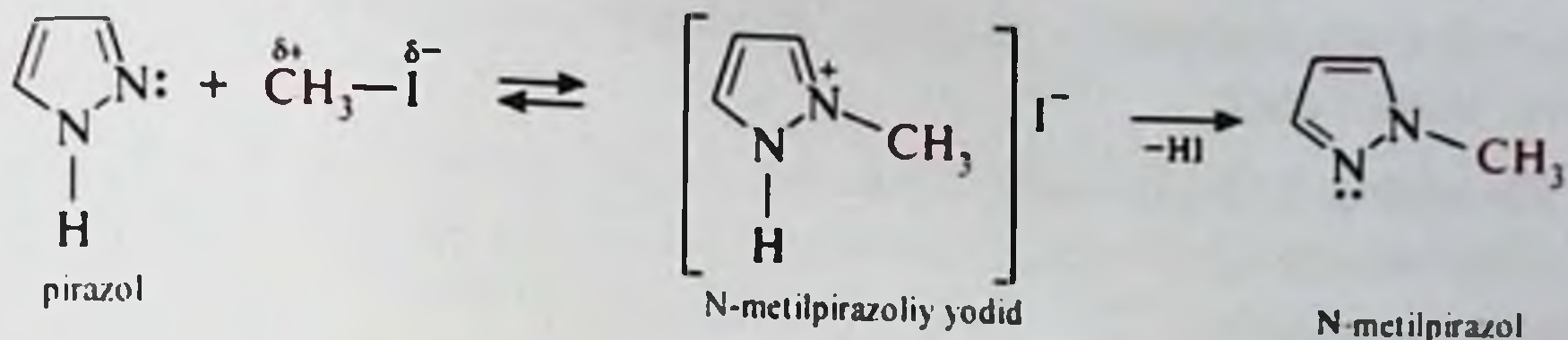
Elektrofil reagentlar bilan reaksiyalari

Pirazolning elektrofil reagentlar bilan o‘zaro ta‘sir reaksiyalari molekuladagi piridin azotining elektronoakseptor ta‘siri tufayli sust boradi. Bunga sabab, pirazol molekulasidagi piridin azoti o‘zining elektronoakseptor ta‘siri bilan halqadagi elektron zichlikni kamaytiradi. Pirazol aromatik xossaga ega bo‘lgani uchun elektrofil o‘rin olish reaksiyalariga (nitrolash, sulfolash, galogenlash) kirishadi. Elektrofil o‘rin olish reaksiyalarning yo‘nalishi hujum qilayotgan reagentning tabiatiga va reaksiya sharoitiga bog‘liq.

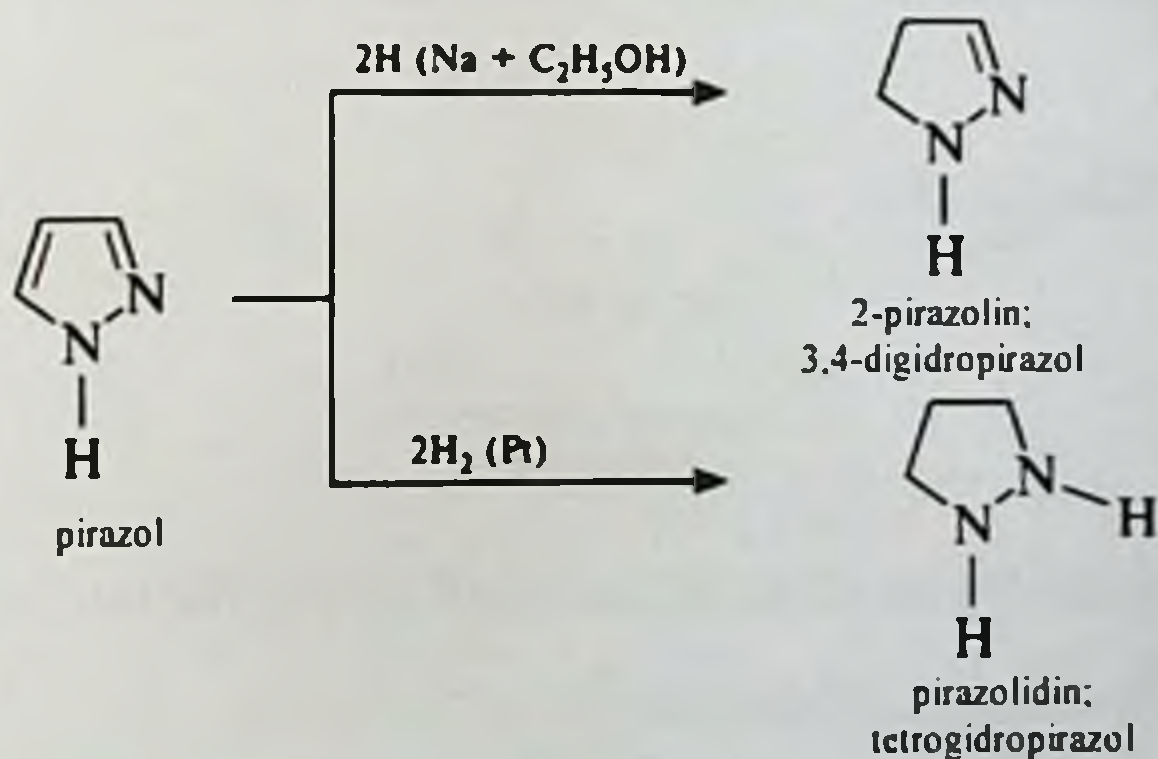
Pirazolning kuchli elektrofil reagentlar bilan reaksiyalari 4-holatdagi uglerod atomi bo‘yicha boradi. Pirazol atsidofoblik xossasiga ega emasligi sababli uni to‘g‘ridan-to‘g‘ri kislotalar ta‘sirida nitrolash va sulfolash mumkin.



Alkillash va atsillash reaksiyalari. Pirazol tarkibidagi piridin azoti hisobiga nukleofillik xossani namoyon etadi va alkillash, atsillash reaksiyalariga kirishadi. Bu reaksiyalar orqali pirazolning N-almashingan hosilalarini olish mumkin



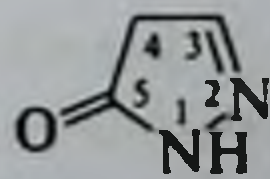
Qaytarilish reaksiyalari. Pirazolni reaksiya jarayonida ajralgan vodorod bilan qaytarilsa, qisman gidrogenlangan – 2-pirazolin, katalizator ishtirokida qaytarilsa, to‘liq gidrogenlangan – pirazolidinlar hosil bo‘ladi.



Pirazolning qaytarilish mahsulotlari – ikkilamchi alifatik aminlarni xossalarini namoyon etadigan, kuchli asos xossalariga ega bo‘lgan birikmalardir.

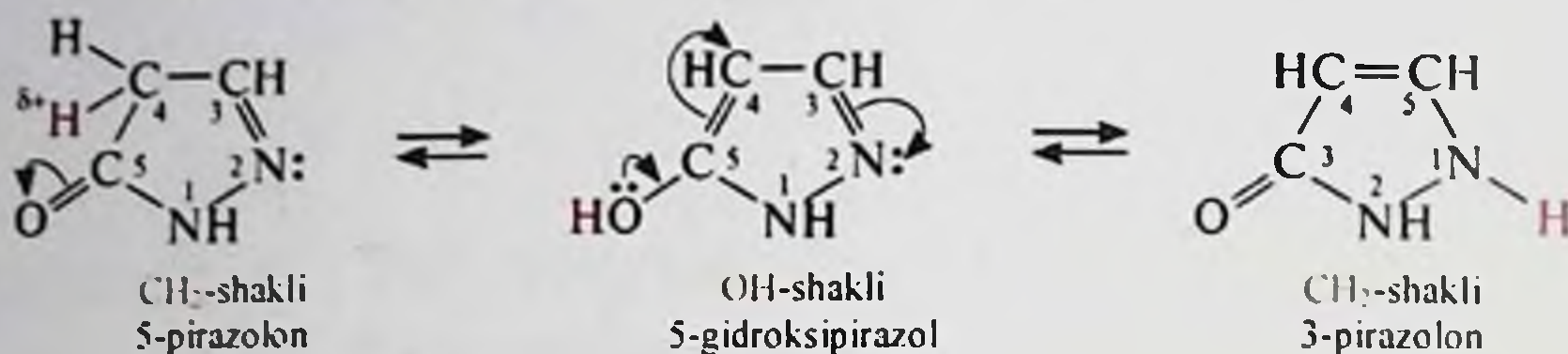
Pirazolning muhim hosilalari

Pirazol va uning hosilalari tabiatda uchramasa ham, ammo uning asosida ko‘pgina dori vositalari yaratilgan. Pirazolin hosilasi – pirazolon keton guruh saqlaydi. Pirazolon



halqasi dorivor vositalari – antipirin, amidopirin, analgin, butadionlarning asosini tashkil etadi.

Pirazolon-5 (2-pirazolin-5-on). Suvda, etil spirtda yaxshi eriydigan, efir, toluolda deyarli erimaydigan rangsiz kristall modda. 5-pirazolon uchta tautomer shakllarda (CH_2 -, $-\text{OH}$, $-\text{NH}$) mavjud bo'ladi.



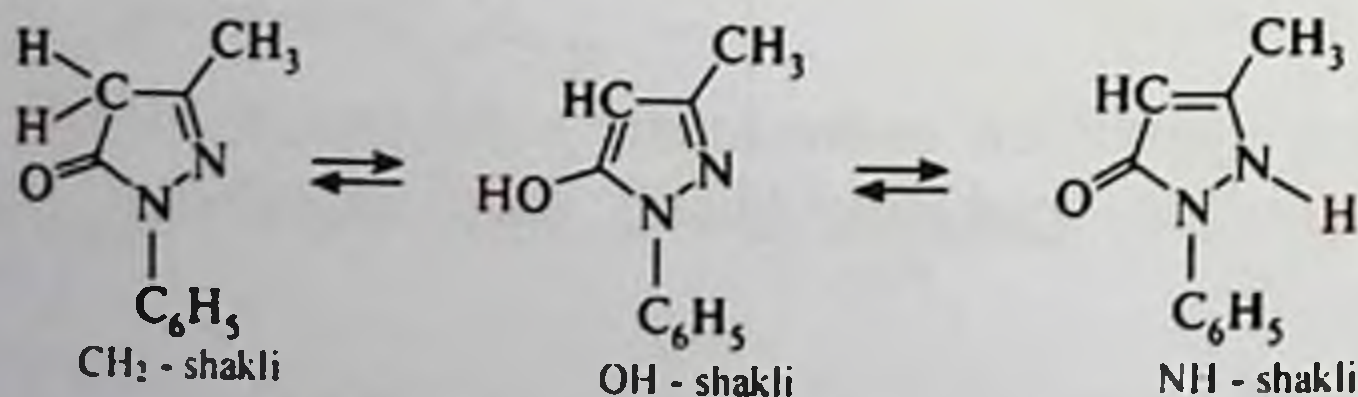
Pirazolon-5 bu uchalla tautomer shakllardan ko'proq CH_2 -shaklda bo'ladi.

Antipirin tarkibida pirazolon-5 halqasi saqlagan dori vositasi. Isitma tuchiruvchi, og'riq qoldiruvchi dori vositasi sifatida tibbiyotda qo'llaniladi. Kimyoviy tuzilishi jihatdan 1-fenil-2,3-dimetilpirazolon-5.

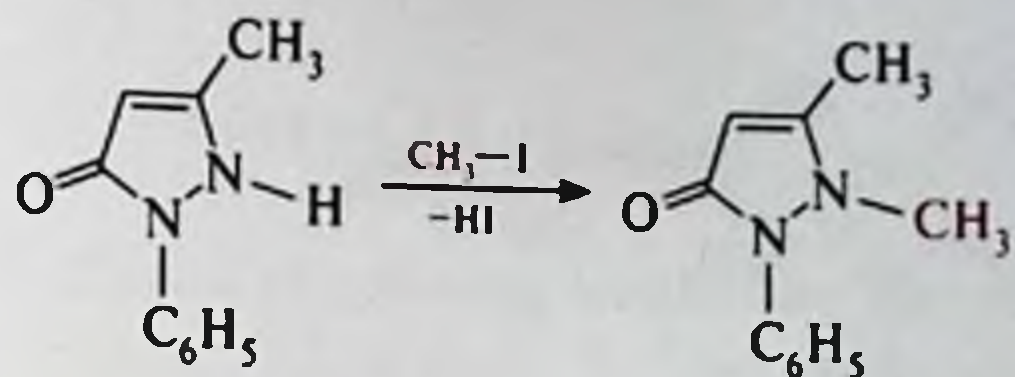
Antipirinni birinchi marta nemis kimyogar-organik olim Lyudvig Knorr 1883-yilda atsetosirka efir va fenilgidrazinlardan sintez qilgan.



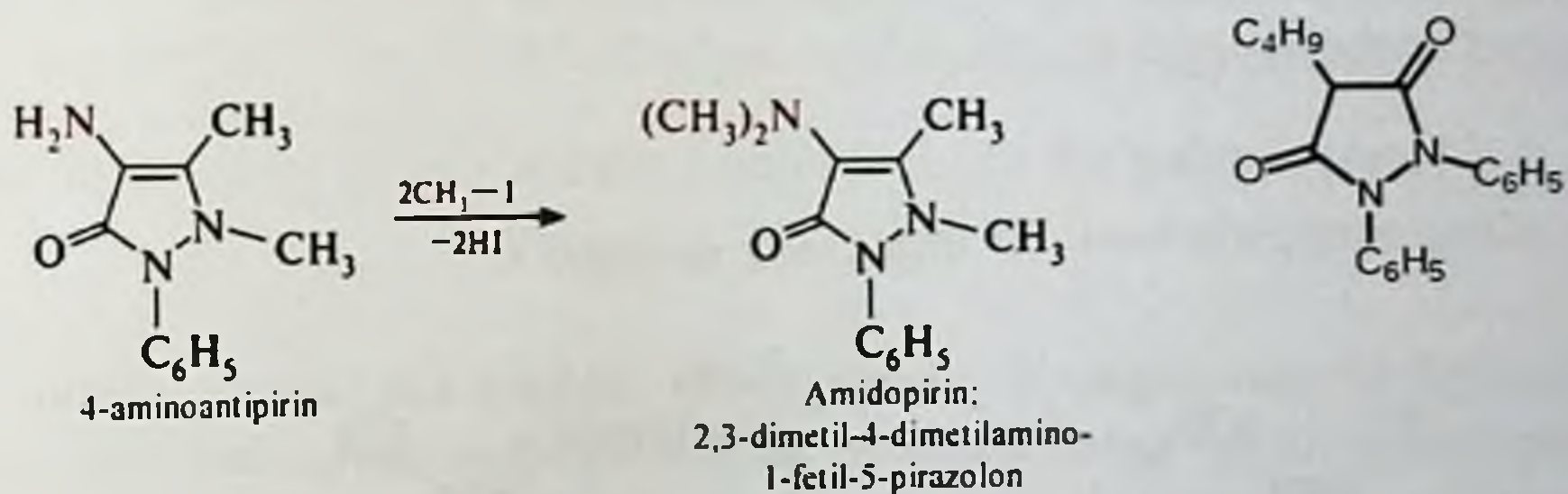
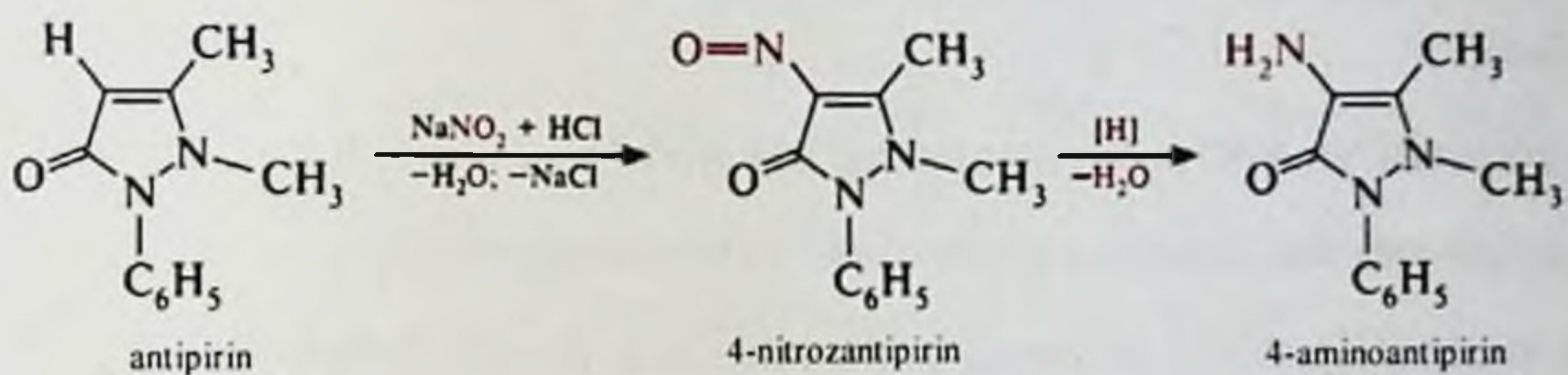
3-metil-1-fenil-5-pirazolon pirazolon-5 kabi uchta tautomer shakllarda mavjud bo'ladi.



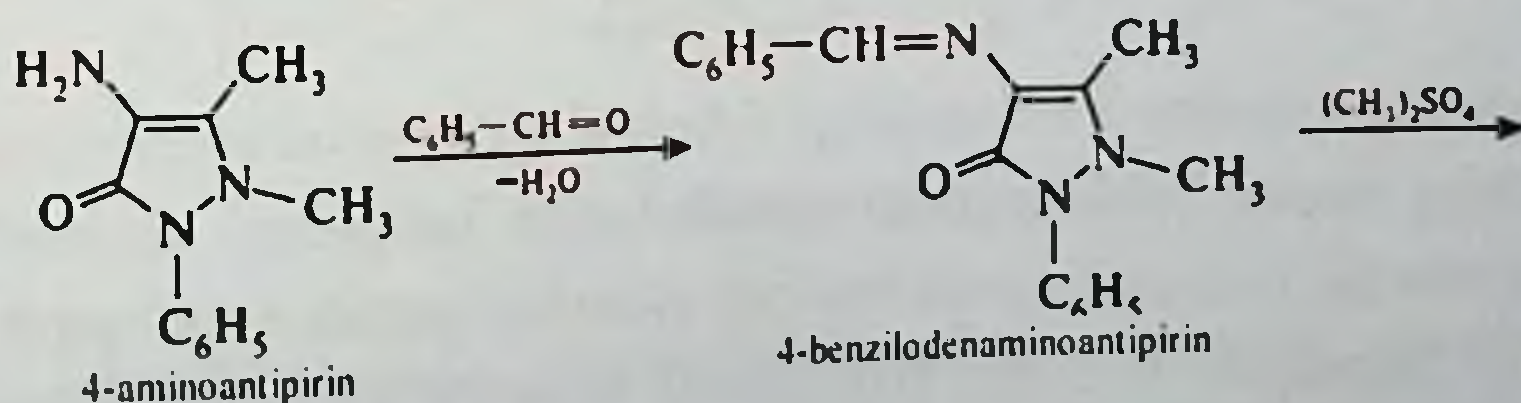
3-metil-1-fenil-5-pirazolonning (NH-shaklining) metil yodid bilan o'zaro ta'sirlashuvidan 2,3-dimetil-1-fenil-5-pirazolon (antipirin, fenazon) hosil bo'ladi.

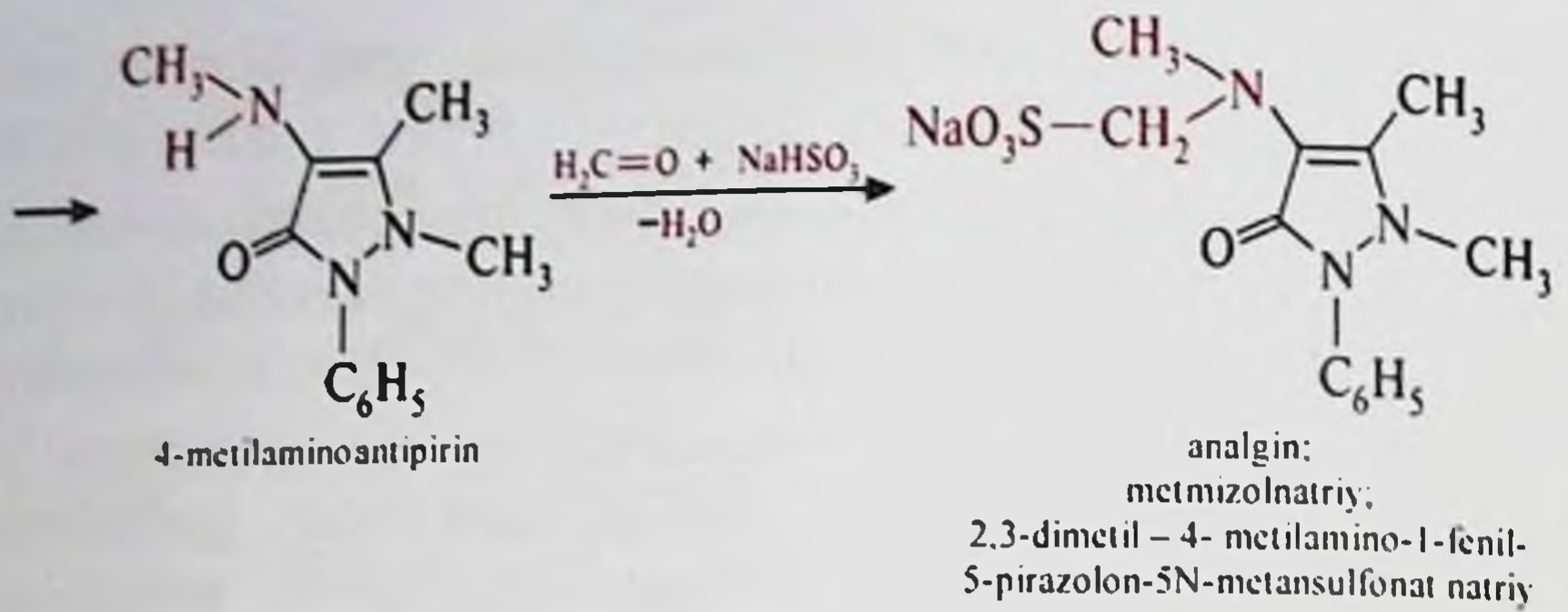


Antipirin molekulasidagi 4-holatdagi uglerod atomining vodorodi ancha harakatshan bo'lib, u boshqa funksional guruhlarga oson almashinadi. Shu sababli, antipirindan amidopirin, analginlar sintez qilinadi. Antipiringa nitrit kislota ta'sir ettirilsa, nitrozoantipirin hosil bo'ladi. Uni qaytarib, so'ngra metillab, amidopirin olinadi.



Analgin (2,3-dimetil-4-metilaminopirazolon-5-N-metilsulfonat natriy) antipirindan sintez qilib olinadi.





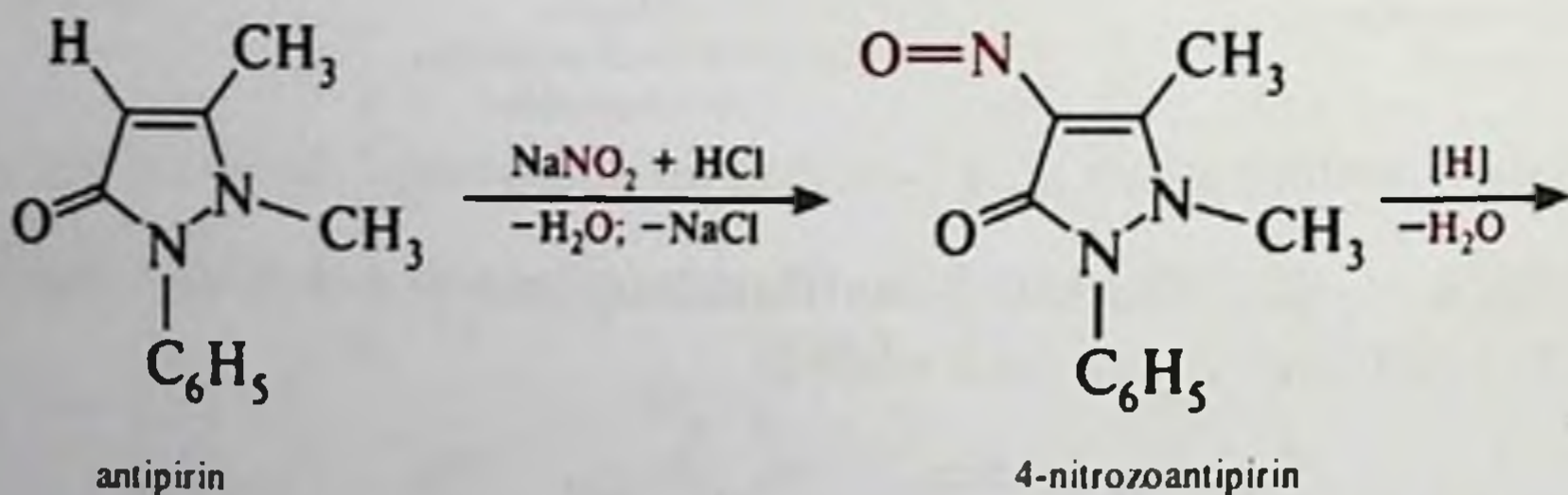
Butadion (1,2-difenil-4-butilpirazolidindion-3,5). Ogʻriqni qoldiruvchi, isitmani tuchiruvchi va yalligʻlanishga qarshi vosita sifatida ishlatiladi.

Antipirin va amidopirinlarning bir-biridan farqlash reaksiyalari.

Antipirinni amidopirindan farqlash uchun antipiringa:

1) temir (III) xlorid eritmasi taʼsir ettiriladi. Bunda antipirinning temir (III) xlorid bilan qizil rangli kompleks birikmasi – ferropirin $3C_{11}H_{12}ON_2 \cdot 2FeCl_3$ hosil boʻladi.

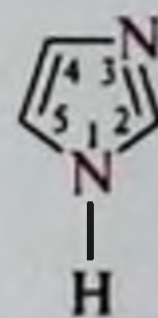
2) antipirinning nitrit kislota bilan oʻzaro taʼsiridan yashil rangli eritma – nitrozoantipirin hosil boʻladi.



Bu reaksiyalar pirazolon-5 halqasidagi 4-holatdagi uglerod atomining vodorodi hisobiga boradi. Amidopirin molekulasida halqadagi uglerod atomlarida (4-holatda) vodorod atomi mavjud emasligi uchun amidopirin bu reaksiyalarni bermaydi. U temir (III) xlorid va nitrit kislotalar bilan rangli eritmalar hosil qiladi. Bu eritmalar oraliq oksidlanish mahsulotlaridir.

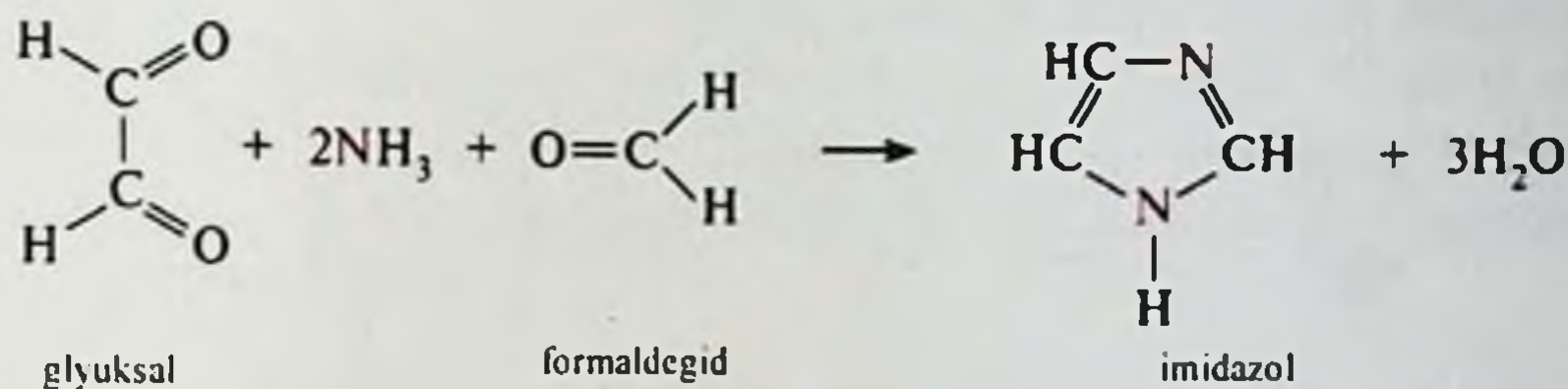
12.4.2.2. Imidazol

Imidazol (1,3-diazol) pirazolning izomeri bo'lib, pirrol va piridin tipidagi azotlar 1,3-holatda bo'lgan geteroaromatik sistema.



Imidazol va uning hosilalari 1,2-dikarbonilli birikmalar, ammiak va aldegidlarning o'zaro ta'sirlashuv reaksiyasi orqali olinadi.

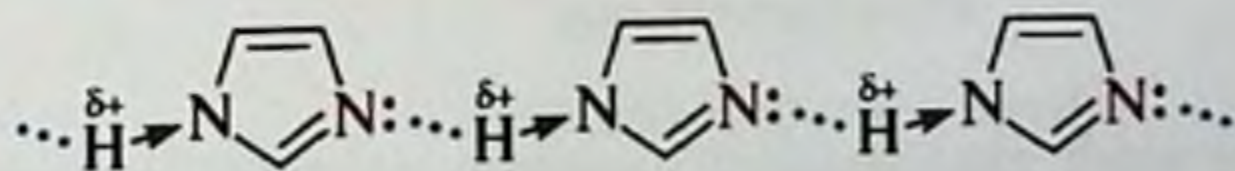
Imidazol birinchi marta gliksalning ammiak va formaldegid bilan o'zaro kondensatlanish reaksiya orqali olingan.



Bu reaksiyada gliksal qo'llanilgani uchun imidazolni yana gliksalin deb ham yuritiladi. Yuqorida keltirilgan usulda almashingan imidazollarni ham sintez qilish mumkin.

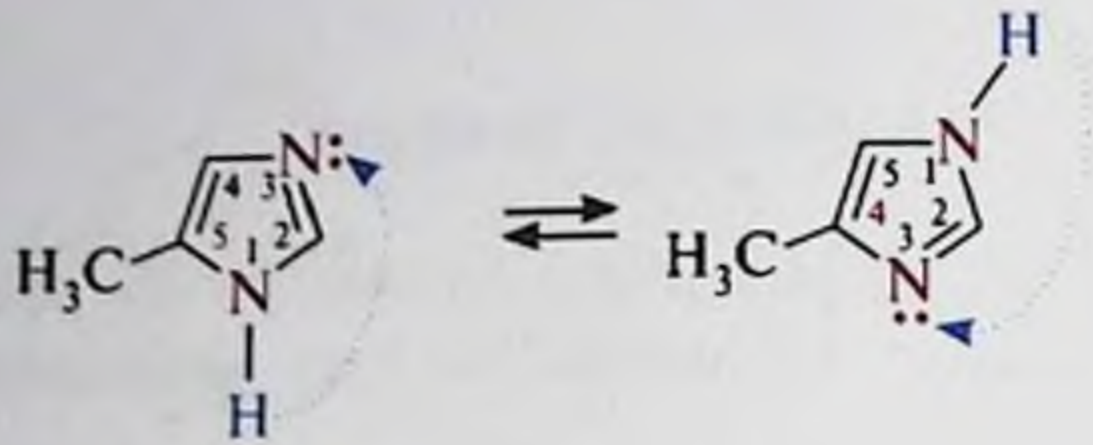
Fizikaviy xossalari

Imidazol suvda, etil spirta, efirda yaxshi eriydigan rangsiz kristall modda. Molekulalararo vodorod bog'lar hisobiga uning qaynash harorati ($t_{\text{qayn.}}^0 = 250^{\circ}\text{C}$) ancha yuqori. Imidazol qutbsiz erituvchilarda 20ta va undan ortiq molekulalar tutgan chiziqli strukturaga ega bo'lgan assotsiatlar holatida bo'ladi.



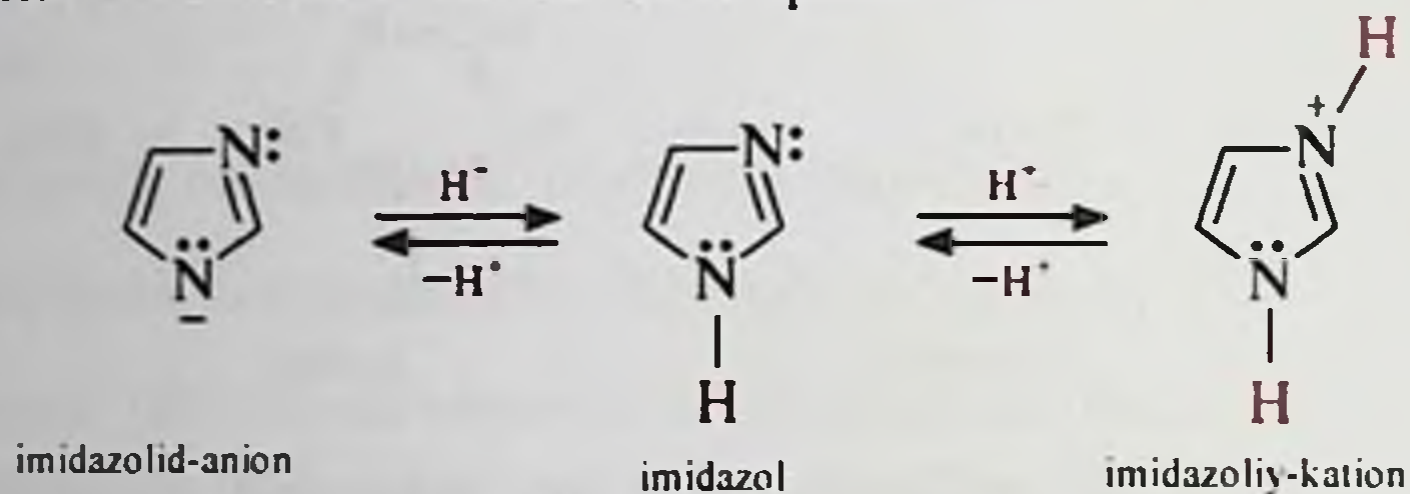
Kimyoviy xossalari

Imidazol xuddi pirazol kabi amfoter, aromatik xossalarni namoyon qiladi. Imidazol va uning gomologlari uchun prototrop (azol) tautomeriyasi xos. Masalan, 4- va 5-metilimidazollar ayni bitta moddaning tautomer shakllaridir.



4(5)-metilimidazol

Barcha azollar asoslik xossalariga ega bo'lib, kislotalar ta'sirida tuzlar hosil qiladi. Ular orasida eng kuchli asos xossasiga ega bo'lgan – bu imidazoldir ($pK_a=7$). Imidazol tarkibidagi NH-hisobiga kislota xossasiga ega va kuchli asoslar bilan tuz hosil qiladi.

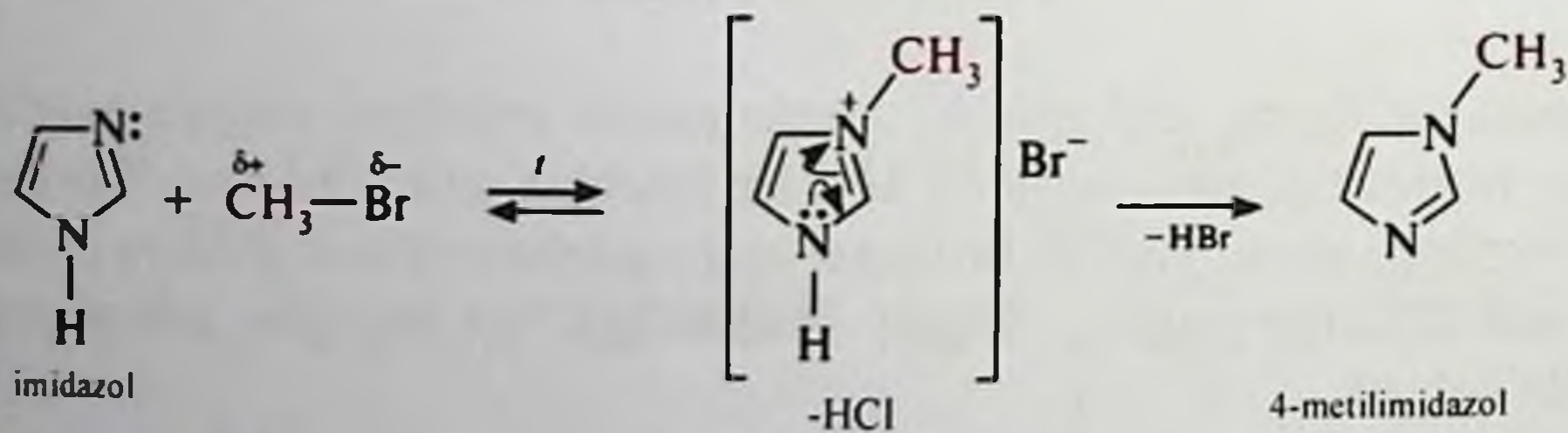


imidazolid-anion

imidazol

imidazoliy-kation

Imidazol alkillash, atsillash reaksiyalariga ham kirishadi va bu reaksiyalar piridin tipidagi azot atomi bo'yicha boradi.



imidazol

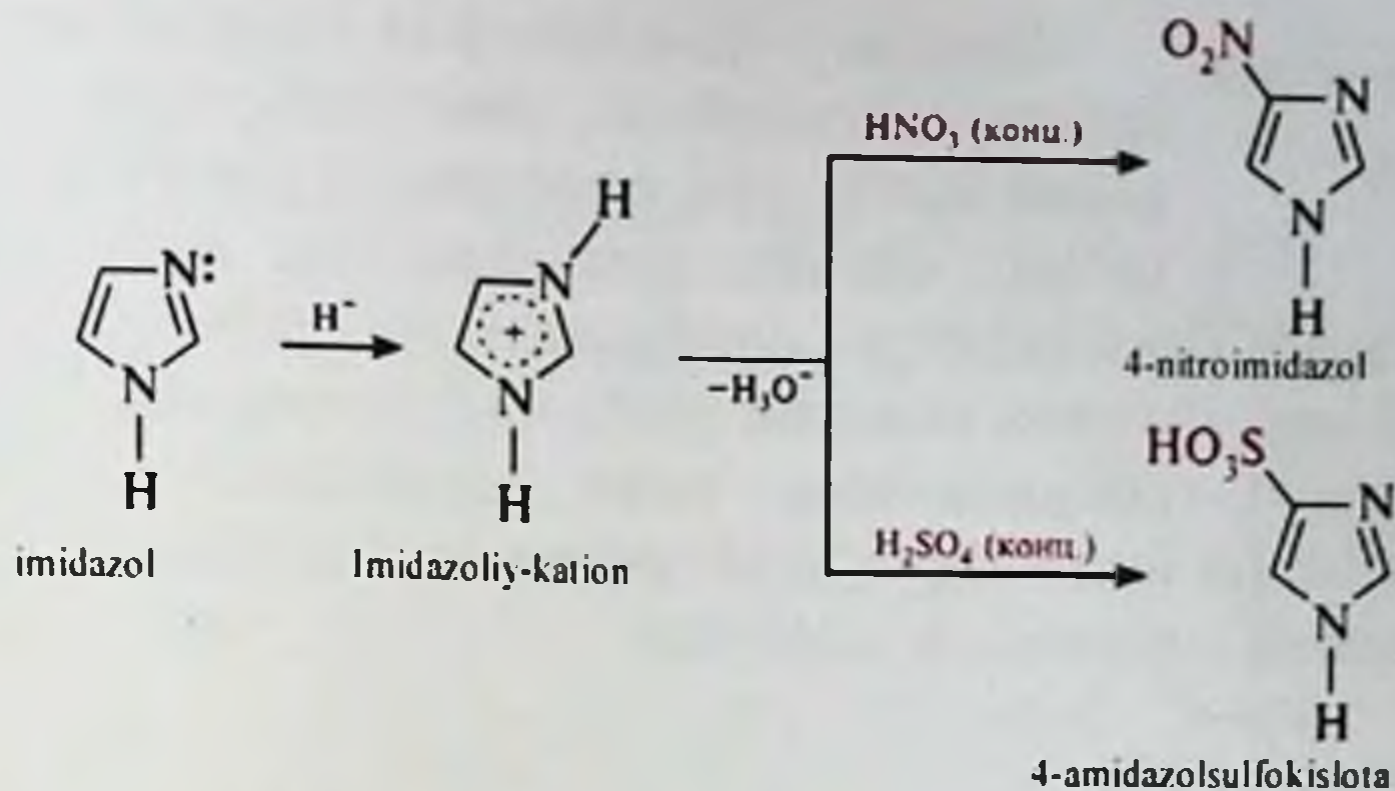
-HCl

4-metilimidazol

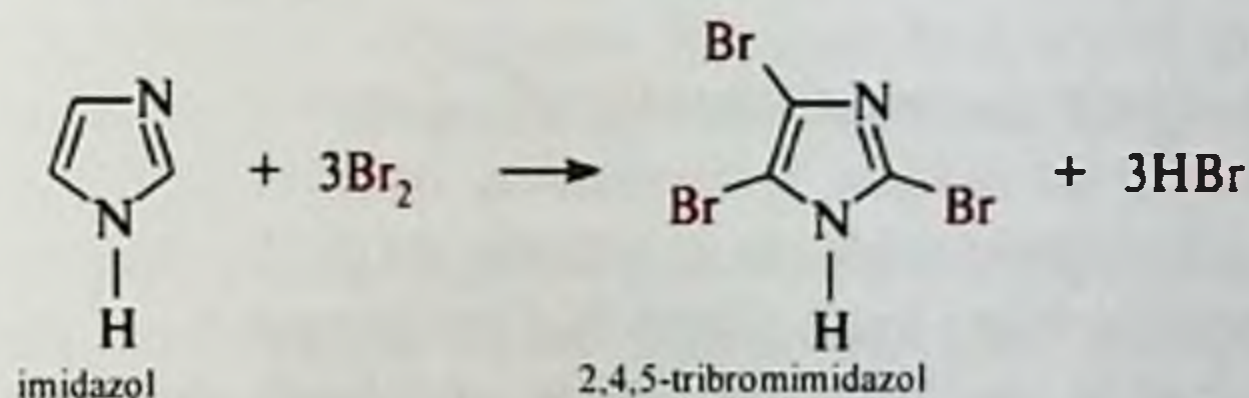
N-metilimisazoliy bromed

Elektrofil o'rin olish reaksiyalari. Imidazol aromatik xossaga ega bo'lgani uchun elektrofil o'rin olish reaksiyalariga kirishadi. Bu reaksiyalar 4-holatda amalga oshadi.

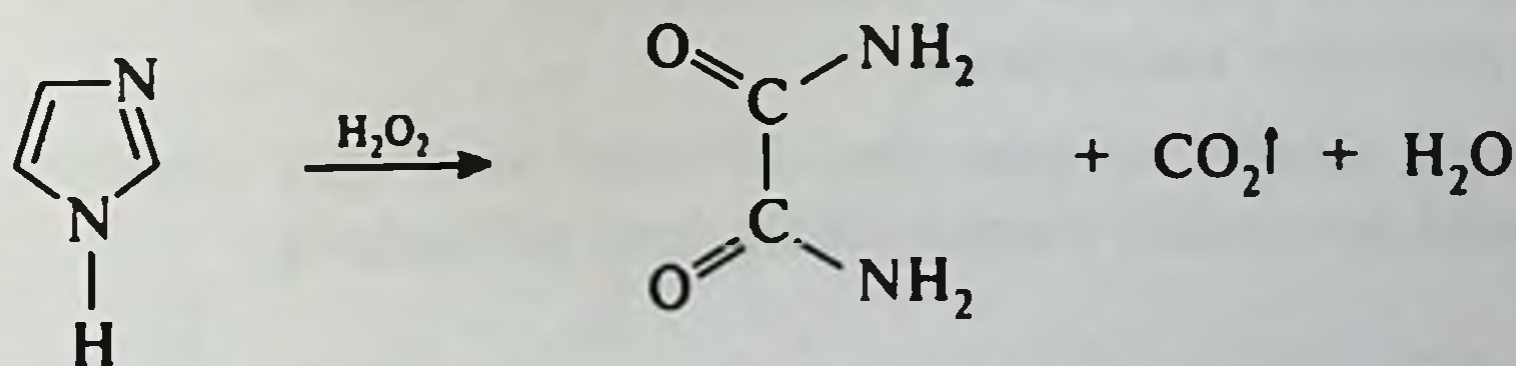
Imidazol kislotali muhitda imidazoliy kationini hosil qiladi, shuning uchun uning nitrolash, sulfolash reaksiyalari qiyin keshadi.



Imidazol galogenlash reaksiyasiga oson kirishadi. Ishqoriy muhitda galogenlar 2-holatga yo'naladi, kislotali muhitda 4-galogen mahsulotlari hosil bo'ladi. Brom va yod ta'sirida 2,4,5-trigalogen almashingan mahsulotlar hosil bo'ladi.



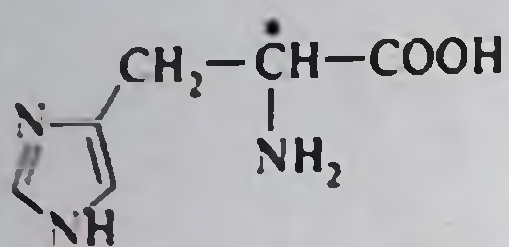
Imidazol halqasi oksidlovchi va qaytaruvchilar ta'siriga chidamli. Ammo peroksidlar ta'sirida halqa oshilib, oksamid hosil bo'ladi.



Oksalat kislotaning diamidi
oksamid

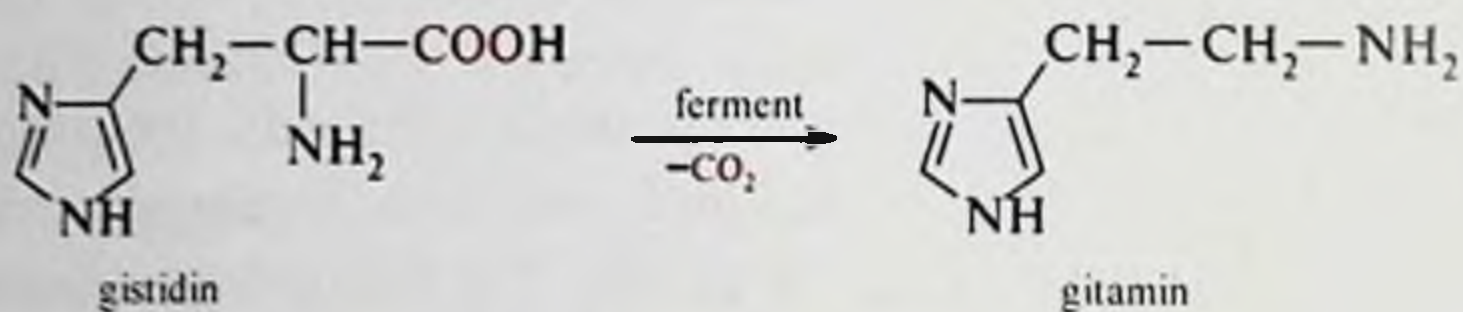
Imidazolning eng muhim hosilalari

Imidazol eng muhim hosilalaridan – gistidin, gistamin va pilokarpin alkaloidi katta ahamiyatga ega.

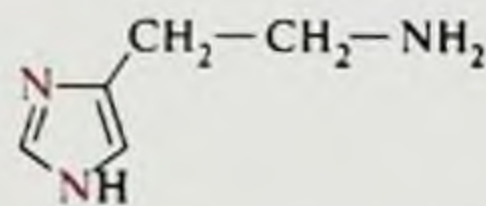


Gistidin [α -amino- β -(4-imidazolil)propion kislota]. Geterosiklik almashinmaydigan amino-kislota bo'lib, oqsil moddalarning gidrolizidan hosil bo'ladi. Gistidin gemoglobinning oqsil qismi –

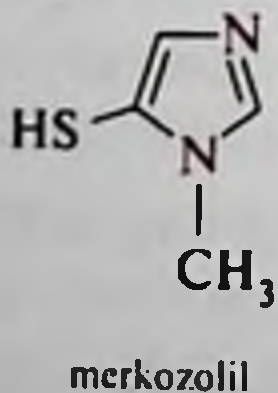
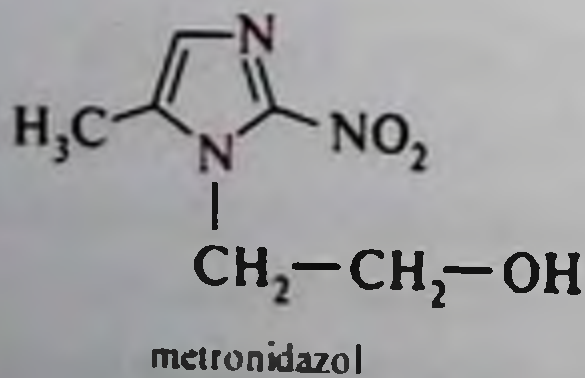
globinda saqlanadi. Oqsil tarkibiga *L*-konfiguratsiyaga ega bo'lgan gistidin kiradi. Kuchli asos xossasini namoyon qiladi. Gistidinning xlorgidrat tuzi tibbiyotda gepatit, oshqozon-ishak yarasi kasalliklarini davolashda qo'llaniladi. Gistidin fermentlar ta'sirida dekarboksillanishga uchraydi va bunda biogen amin – gistamin hosil bo'ladi.

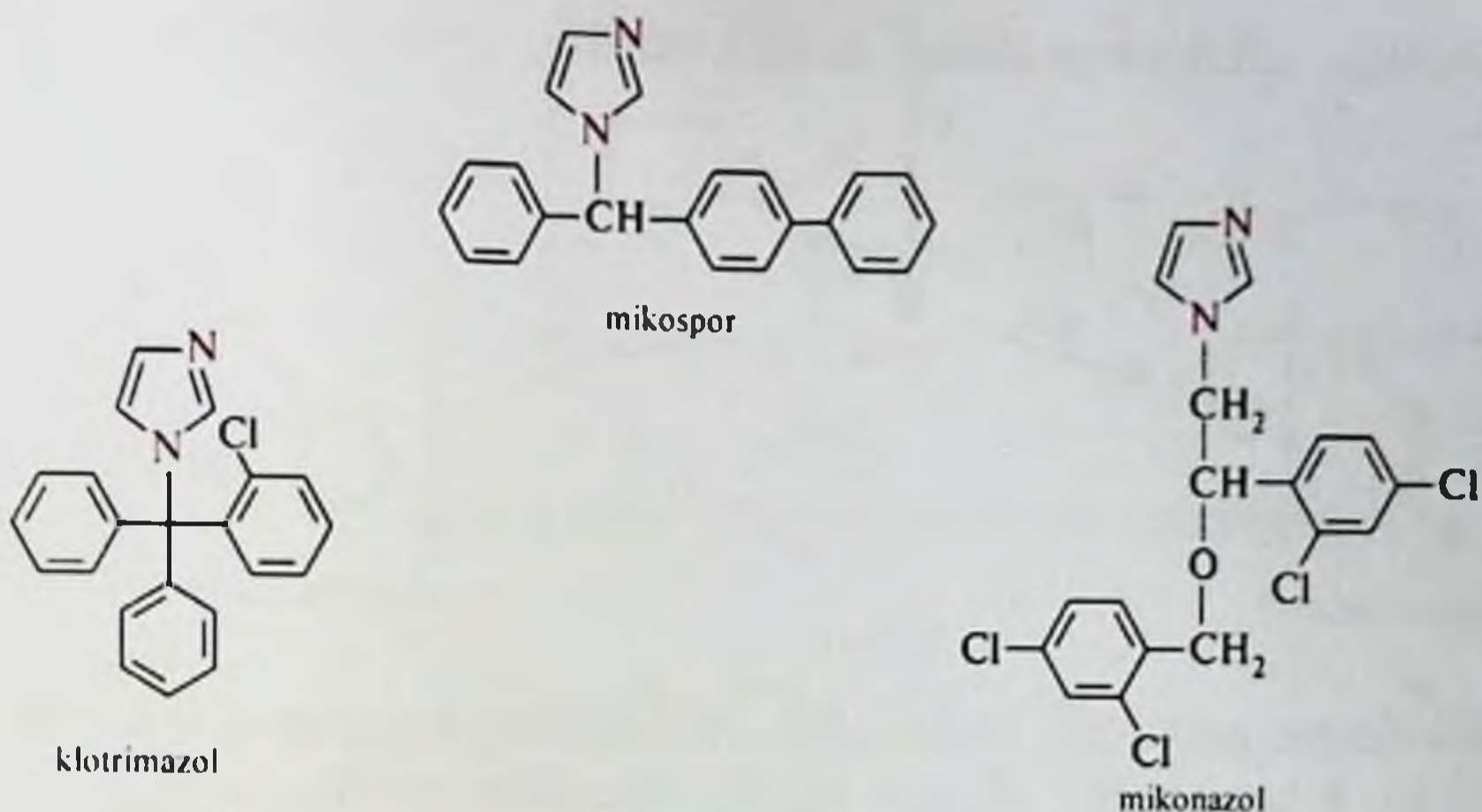


Gistamin [4-(2'-aminoetil)imidazol]. Gistamin organizmda sodir bo'ladigan jarayonlarda, ayniqsa, ovqat hazm qilish jarayonida faol ishtirok etadi. U organizmda oqsillar bilan hosil qilgan faol bo'lmagan komplekslar holida bo'ladi. Ba'zi bir patologik hollarda (masalan, kuyganda, sovuq urganda, kimyoviy moddalar organizmga tushib qolganda, allergik kasalliklarda) gistamin sof holda ajraladi. Sof holdagi gistamin yuqori fiziologik faol bo'lib, muskulaturani qisqartiradi, kapillyarlarni kengaytiradi. O'tkazuvshanligini oshiradi va oshqozon shirasini ajralishini kuchaytiradi.



Imidazol asosida bir qator dori vositalari yaratilgan. Masalan, ko'z kasalliklarini davolashda *pilokarpin* alkaloidi qo'llaniladi.



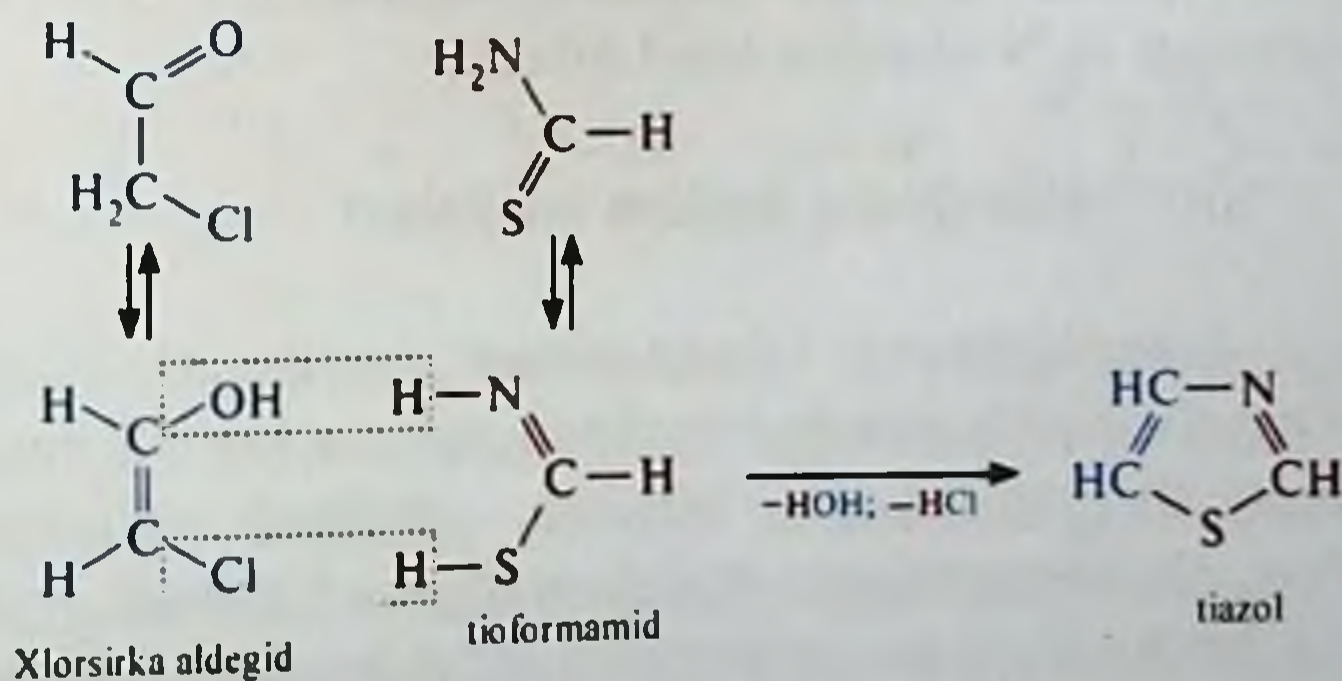


12.4.2.3. Tiazol

Tiazol (1,3-tiazol) – oltingugurt saqlagan besh a'zoli azol bo'lib, uni tiofendagi 3-holatdagi =CH-guruh azot atomiga almashingan tiofen analogi deb qarash mumkin.

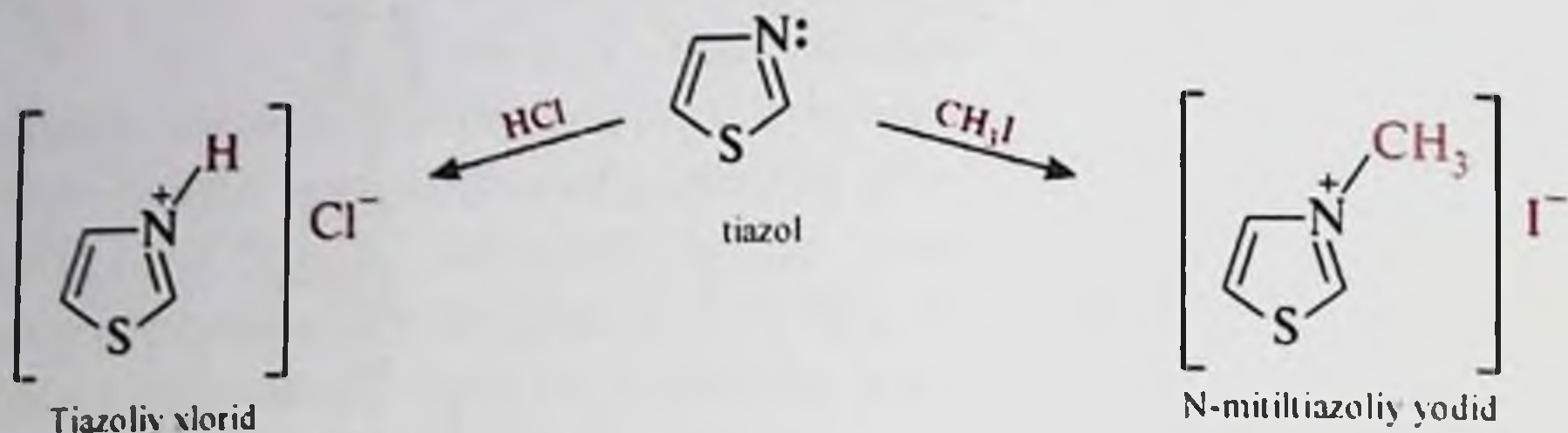
Tiazol yoqimsiz hidga ega bo'lgan suyuqlik bo'lib, suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. U sof holda olinmagan, ammo uning halqasi ko'pgina tabiiy birikmalar (vitamin B₁, penitsillinlar) tarkibiga kiradi.

Tiazol va uning hosilalari α -galogenalmashingan karbonilli birikmalarning tiokislota amidlari bilan o'zaro ta'sir reaksiyasi orqali olinadi (Gansh sintezi).



Tiazol piridin tipidagi azot atomi hisobiga kuchsiz asos xossasiga ega bo'lib ($pK_{BII^+}=2,53$) mineral kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi.

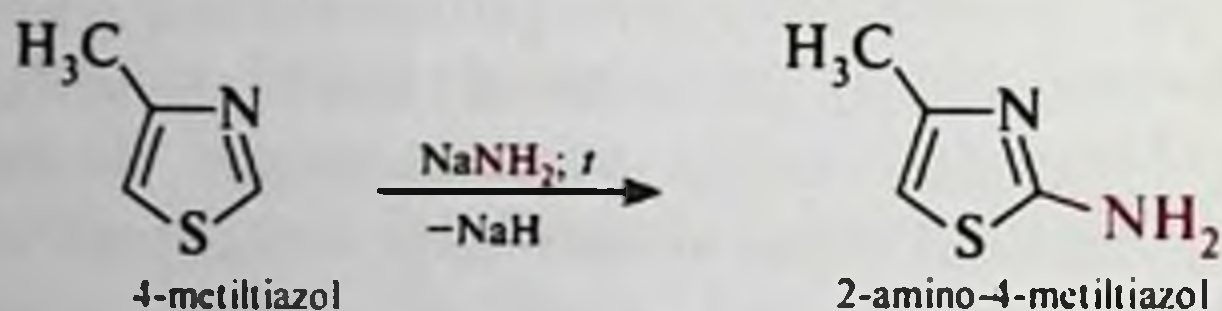
Tiazolga alkilgalogenidlar ta'sir ettirilib, N-alkiltiazoliy tuzlari olinadi.



Tiazolning elektrofil o'rin olish reaksiyalari (nitrolash, sulfolash) qiyinshalik bilan boradi. Bunga sabab, halqadagi piridin tipidagi azot elektronoakseptorligi tufayli elektron zichlikni kamaytiradi. Halqadagi elektron zichlikni kamayishi nukleofil o'rin olish reaksiyalari borishiga imkon beradi.

Elektrofil o'rin olish reaksiyalari 5-holatda, nukleofil esa 2-holatlarda amalga oshadi.

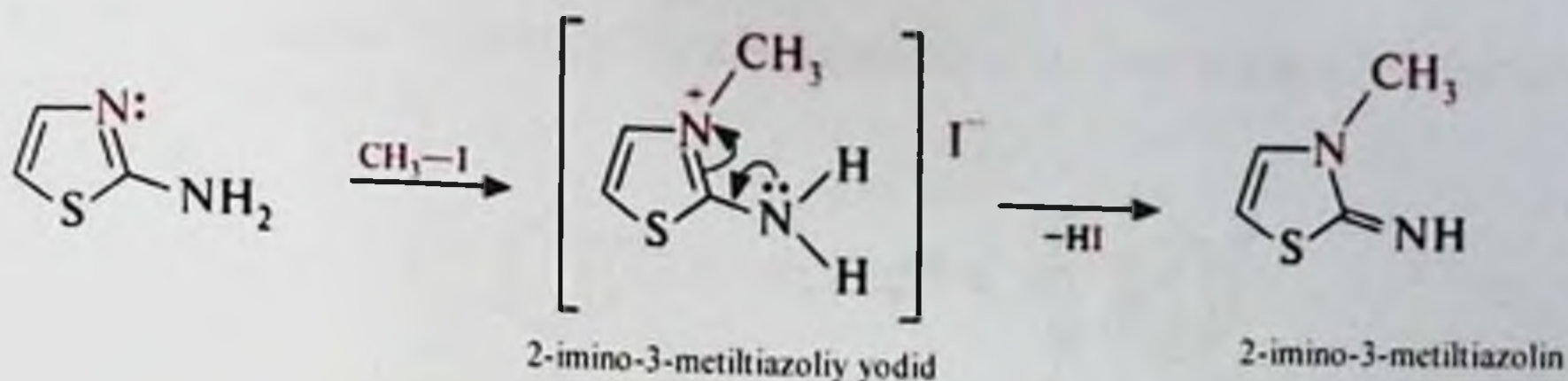
Masalan, 4-metiltiazolni natriy amid bilan qizdirilganda 2-amino-4-metiltiazol hosil bo'ladi.



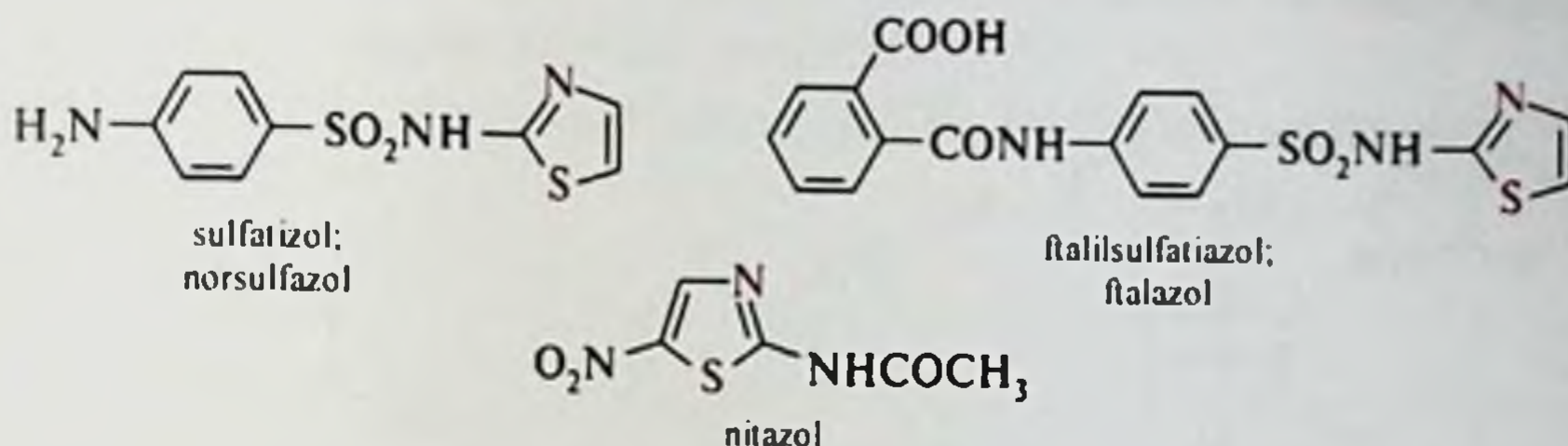
Tiazol qaytaruvchilar ta'siriga chidamli. Ammo peroksikislotalar ishtirokida oksidlanadi va N-oksidlar hosil qiladi.

Tiazolning muhim hosilalari

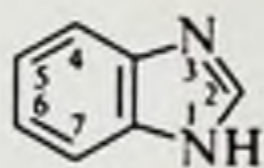
2-aminotiazol. Aminotiazol suvda, etil spirtida, xloroformlarda yaxshi eriydigan rangsiz kristall modda. U aromatik aminlarga o'xshab, atsillash, diazotirlash, aldegidlar bilan kondensatsiya reaksiyalariga kirishadi. Ammo aminotiazolni alkillash reaksiyasi aminoguruh bo'yicha emas, piridin azoti bo'yicha boradi.



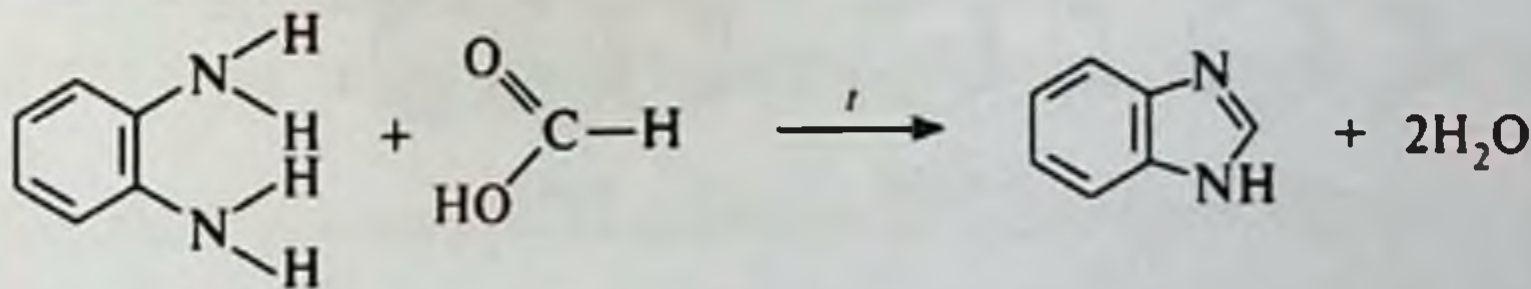
2-aminotiazol asosida juda ko'p dori vositalari yaratilgan.



12.4.2.4. Benzimidazol

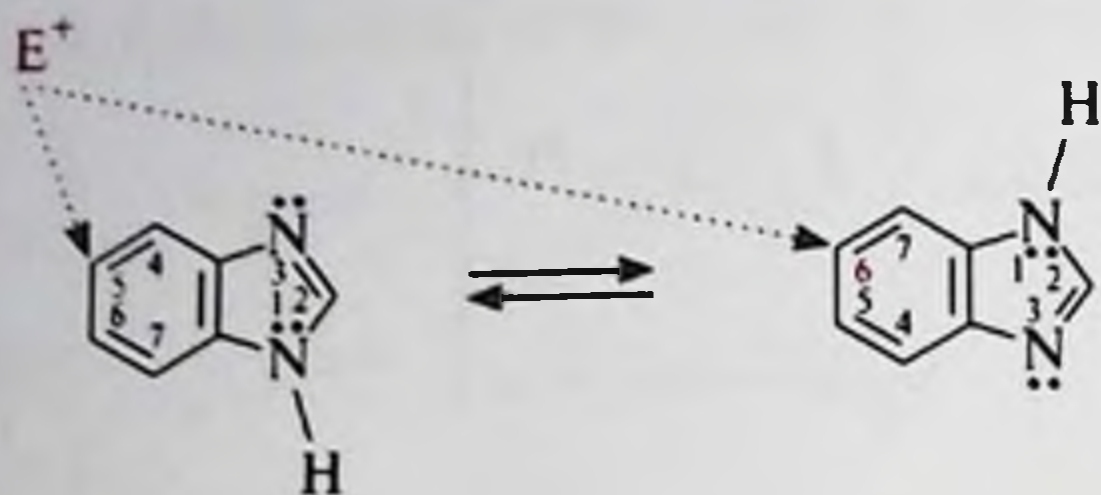


Benzimidazol benzol va imidazol halqalarining tutashichidan hosil bo'lgan kondensirlangan geterosiklik sistema. U rangsiz, suvda va qutbli erituvchilarda yaxshi eriydigan kristall modda. Benzimidazol va uning gomologlarini o-fenilendiaminni (1,2-diaminobenzol) karbon kislotalar bilan qizdirish orqali olinadi. Sintez uchun shumoli kislota olinsa, benzimidazol hosil bo'ladi.

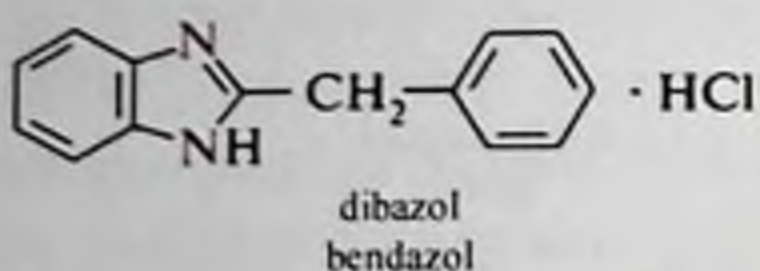


Benzimidazol kimyoviy xossalari bo'yicha imidazolga o'xshaydi. U imidazol kabi amfoter, aromatik xossalarni namoyon etadi. Piridin tipidagi azot bo'yicha alkillash, atsillash reaksiyalariga kirishadi. Unga azol tautomeriyasi xos. Ammo molekulasidagi benzol halqasi ta'sirida uning asosligi imidazolga nisbatan kamayaygan ($pK_{BH^+}=5,53$), kislotaligi ortgan ($pK_a=13,2$).

Elektrofil o'rin olish reaksiyalari (nitrolash, sulfolash) benzol halqasida 5-va 6-holatlarda qiyinshalik bilan boradi.



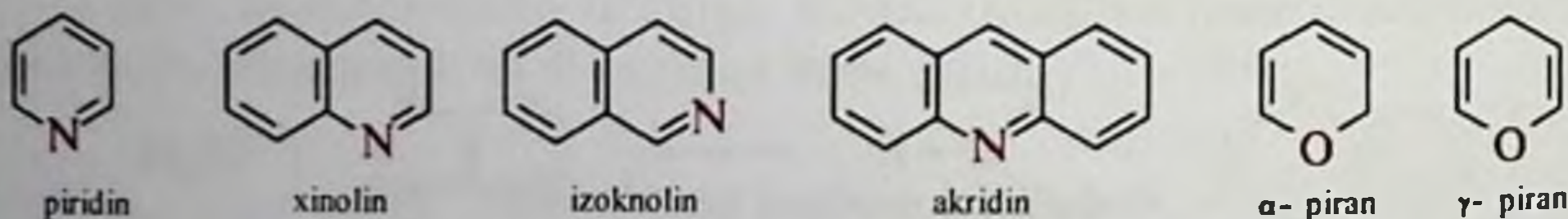
Benzimidazol halqasi baʼzi bir tabiiy birikmalar va dori vositalarning tarkibida boʻladi.



12.5. Olti aʼzoli geterohalkali birikmalar

12.5.1. Olti aʼzoli bir geteroatomli geterohalkali birikmalar

Olti aʼzoli bir geteroatomli geterohalqali birikmalarga piridin, α , γ -piranlar va kondensirlangan geterohalqali birikmalar kiradi.

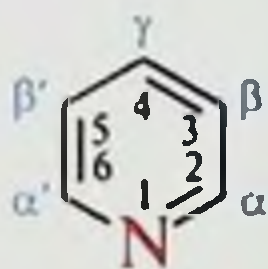


Eng muhim olti aʼzoli bitta azot geteroatomi saqlagan birikmalardan biri piridindir. Piridin bilan bir qatorda uning bitta yoki ikkita benzol halqasi bilan kondensirlangan sistemalari – xinolin va akridin katta ahamiyatga ega.

Bir geteroatom – kislorod saqlagan olti aʼzoli geterohalqali birikmalar – α -piran va γ -piran toʻyinmagan siklik efirlar boʻlib, aromatik xossaga ega emas. Ularning reaksiya qobiliyati yuqori boʻlganligi tufayli ular beqaror

moddalar. Ammo ularning oksohosilalari – α - va γ -pironlar barqaror birikmalardir.

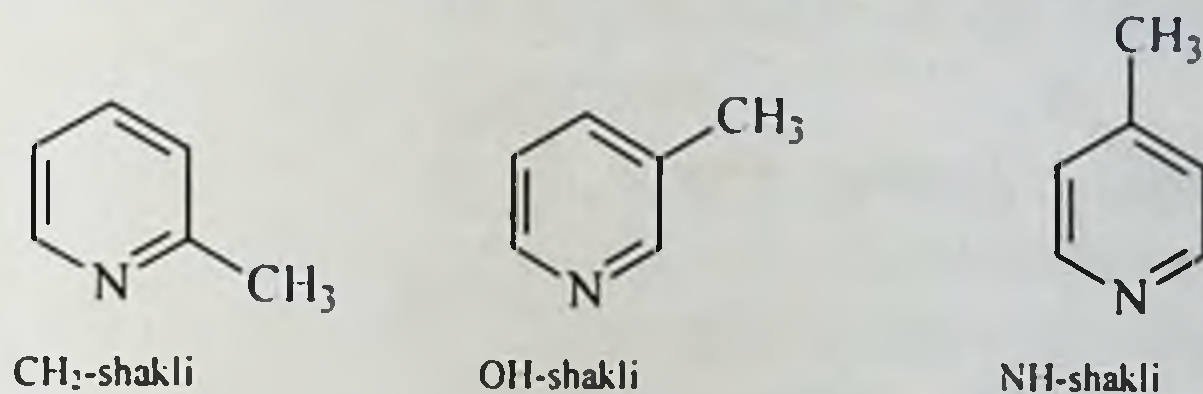
12.5.1.1. Piridin



Benzol halqasidagi bitta CH-guruhni azot atomiga almashinichidan piridin hosil bo'ladi.

Piridin va uning gomologlari – monometilpiridinlar pikolinlar, dimetilpiridinlar lutidinlar va trimetilpiridinlar kollidinlar deb yuritiladi.

Piridinni bir almashgan hosilalarining 3ta holat izomeri mavjud.



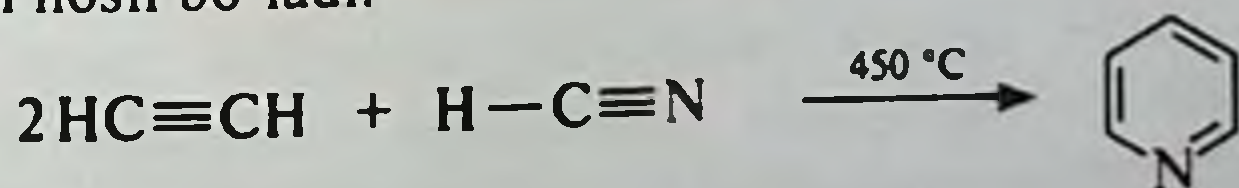
2,6-holatlarda α -holat deb, 3,5-holatlarda β -holat deb, 4-holat γ -holat deb ataladi.

Olinish usullari

Piridin va uning gomologlari asosan toshko'mir smolasi tarkibida uchraydi. Piridin toshko'mir smolasi, yog'osh va torfni quruq haydash mahsulotlaridan olinadi.

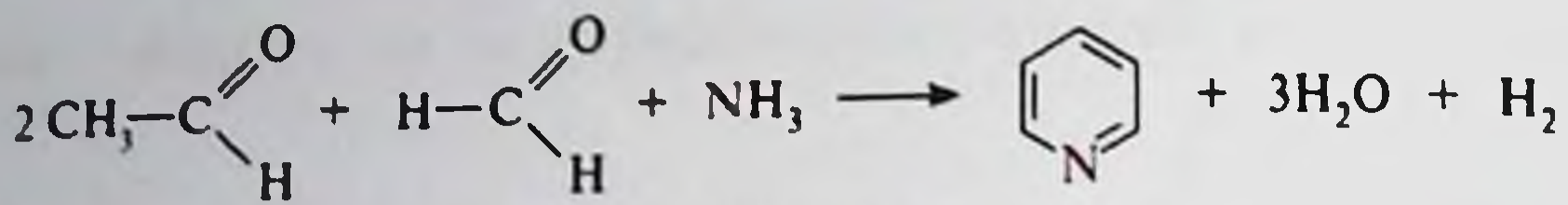
Piridinni va uning gomologlarini olishning sintetik usullari ham mavjud.

Atsetilen va sianid kislota aralashmasi qizdirilgan naydan o'tkazilsa, piridin hosil bo'ladi.

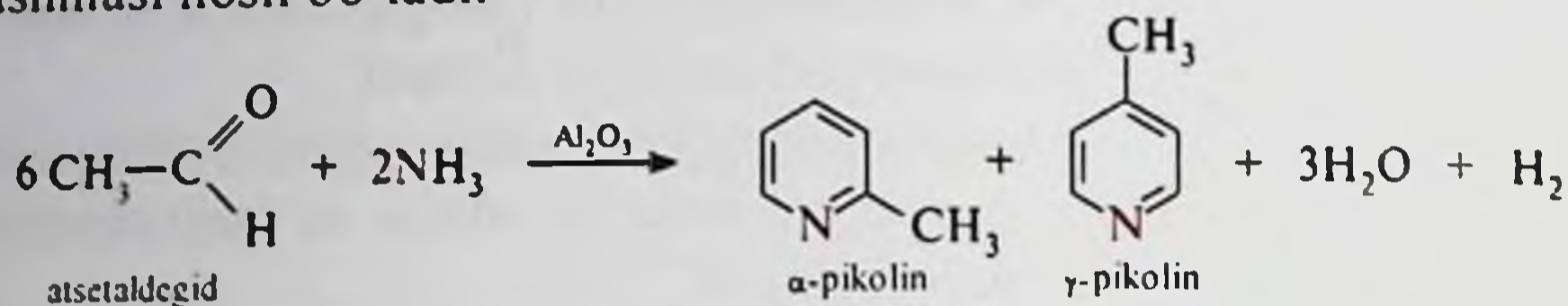


Sintetik olish usullaridan eng muhimi bu aldegid va ammiaklarning kondensatsiya reaksiyasi orqali olish.

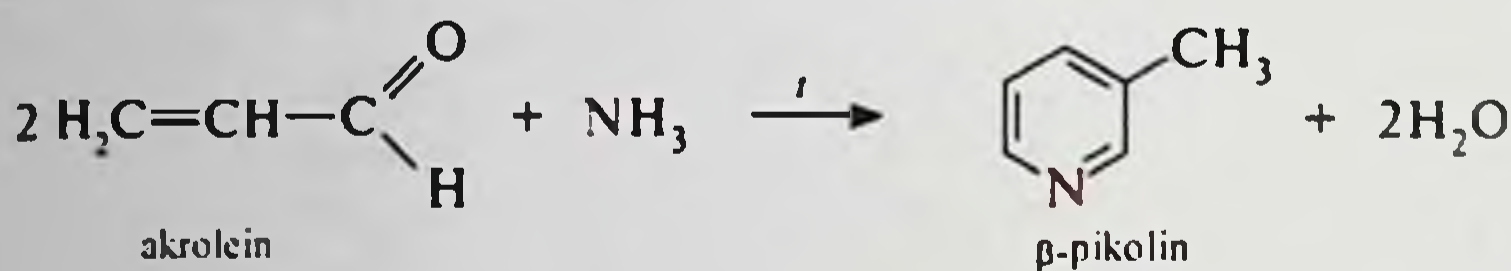
Atsetaldegid, formaldegidlarning ammiak bilan o'zaro kondensatsiya reaksiyasi orqali ham piridinni olish mumkin.



Sirka aldegid va ammiaklarning 400°C haroratda Al_2O_3 katalizatorligida o'zaro ta'sirlashuvidan 2- va 4-metilpiridinlar aralashmasi hosil bo'ladi.



Akroleinning ammiak bilan qizdirib, 3-metilpiridinni hosil qilish mumkin.



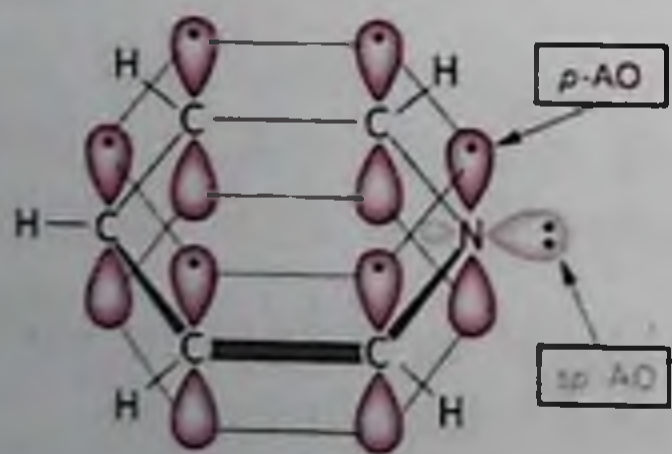
Fizikaviy xossalari

Piridin kuchli yoqimsiz hidga ega bo'lgan, suv bilan istalgan nisbatda aralashadigan, bir qator erituvchilarda eriydigan rangsiz suyuqlik. Suyuqlanish harorati -42°C , qaynash harorati $115,6^\circ\text{C}$.

Elektron tuzilishi

Piridin o'zining elektron tuzilishi jihatidan benzolga o'xshaydi. U ham benzol kabi aromatik xossani namoyon etadi. Piridin $(4n+2)\pi$ - Xyukkel qoidasini qanoatlantiradigan elektronlar soniga ega, yassi tuzilishli bog'lar ta'sirlashgan yopiq sikl hosil qiladi.

$$(4n+2)\pi = (4 \cdot 1 + 2)\pi = 6\pi$$



2,3-dimetil-4-metilamino-1-fenil-5-pirazolon-5N-metansulfanot natriy

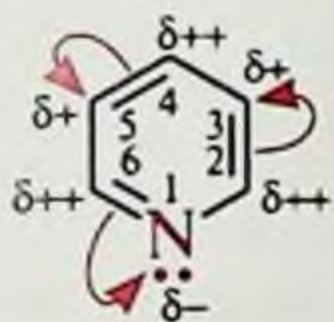
Piridin molekulasida ham bir tekislikda yotadi, atomlararo masofalar benzoldagi atomlararo masofalarga juda yaqin. Piridin molekulasidagi barcha uglerod atomlari va azot atomi sp^2 -gibridlanish holatida va barcha bog'lar (C-C, C-H, C-N) bir tekislikda yotadi.

Azot atomi ham sp^2 -gibridlanishda bo'lib, uning 3ta gibrid orbitallaridan ikkitasi

σ -bog'lar hosil qiladi. Uchinshi gibrid orbitali bo'linmagan elektron juftni saqlaydi. Har bir uglerod atomining gibridlanmagan p -orbitali (5ta uglerod atomi – $5p$) va azotning bitta p -orbitali o'zaro σ -skeletning pastki va ustki qismidan o'zaro qoplanib, 6 elektrondan iborat yopiq elektron bulut – ta'sirlashgan sistema – aromatik sekstet hosil qiladi.

Azot atomining bo'linmagan elektron jufti aromatik sekstet hosil bo'lichida ishtirok etmaydi va sp^2 -gibrid orbitalda joylashadi. Bunday azot *piridin tipidagi azot* deb ataladi. Piridin tipidagi azotning elektron konfiguratsiyasiga xos bo'lgan elektron konfiguratsiyaga ega bo'lgan geteroatom shartli ravishda *piridin tipidagi geteroatom* deb yuritiladi.

Piridin tipidagi geteroatom uglerod atomiga nisbatan elektromanfiyroq bo'lgani uchun uning elektronakseptor ta'siri tufayli har bir uglerod atomida elektron zichlik kamaygan.



piridin

Elektron zichlik ko'proq darajada 2,4,6-holatlarda, kamroq darajada 3,5-holatlarda pasaygan. Umuman, har bir uglerod atomidagi elektron zichlikning qiymati birdan kam. Shuning uchun piridin - π -yetishmovchi sistemalarga kiradi:

Geteroatomning ta'sirida halqasidagi uglerod atomlarida elektron zishligi kam bo'lgan geterohalqali birikmalar π -yetishmovchi sistemalar deyiladi.

Barcha olti a'zoli azot atomi tutgan geteroaromatik birikmalar π -yetishmovchi sistemalardir.

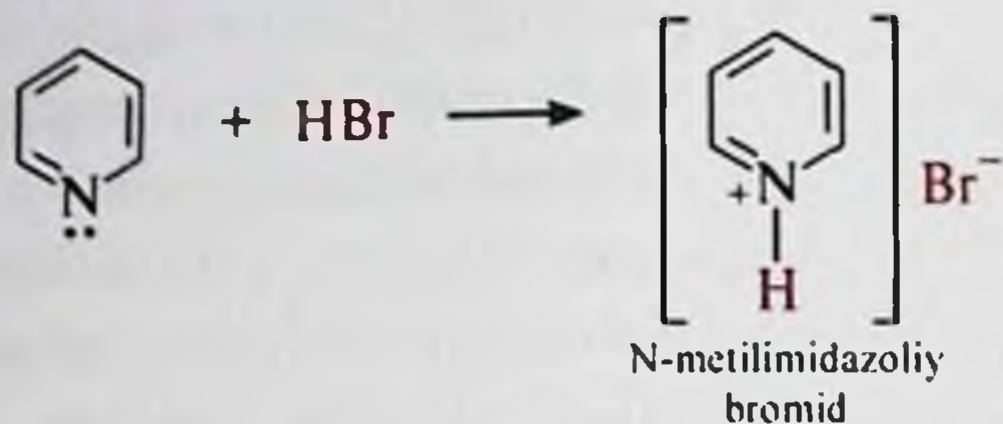
Kimyoviy xossalari

Piridin uchun xos bo'lgan barcha reaksiyalarni uch turga bo'lish mumkin.

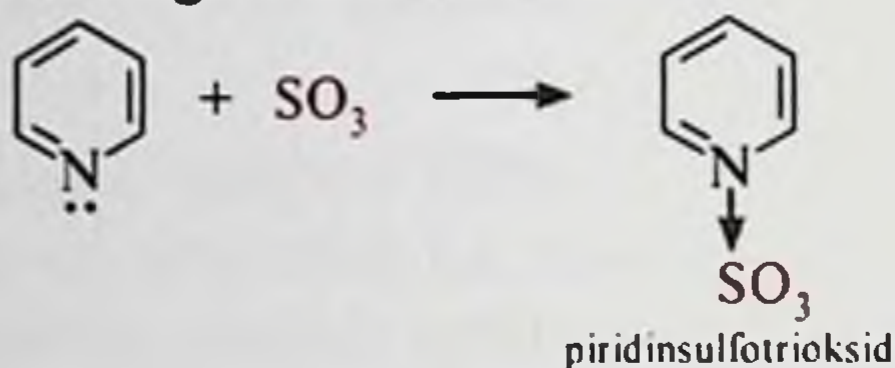
- Geteroatom ishtirokida boradigan reaksiyalar.
- Piridin halqasidagi vodorod atomining almashinish reaksiyalari.
- Qaytarilish va oksidlanish reaksiyalari.

Geteroatom ishtirokida boradigan reaksiyalar. Piridin molekulasidagi azot atomining bo'linmagan elektron jufti aromatik sekstet hosil bo'lichida ishtirok etmaydi. Shu sababli, piridin shu bo'linmagan elektron juft hisobiga *kuchsiz asosli* xossani namoyon qiladi. Uning asoslighi ($pK_{BH^+}=5,25$), anilinning asosligiga ($pK_{BH^+}=4,6$) yaqin. Piridinning suvdagi eritmasi qizil lakmus qog'ozni ko'k rangga bo'yaydi, bunda ammoniy gidroksidga o'xshab piridiniy gidroksid hosil bo'ladi.

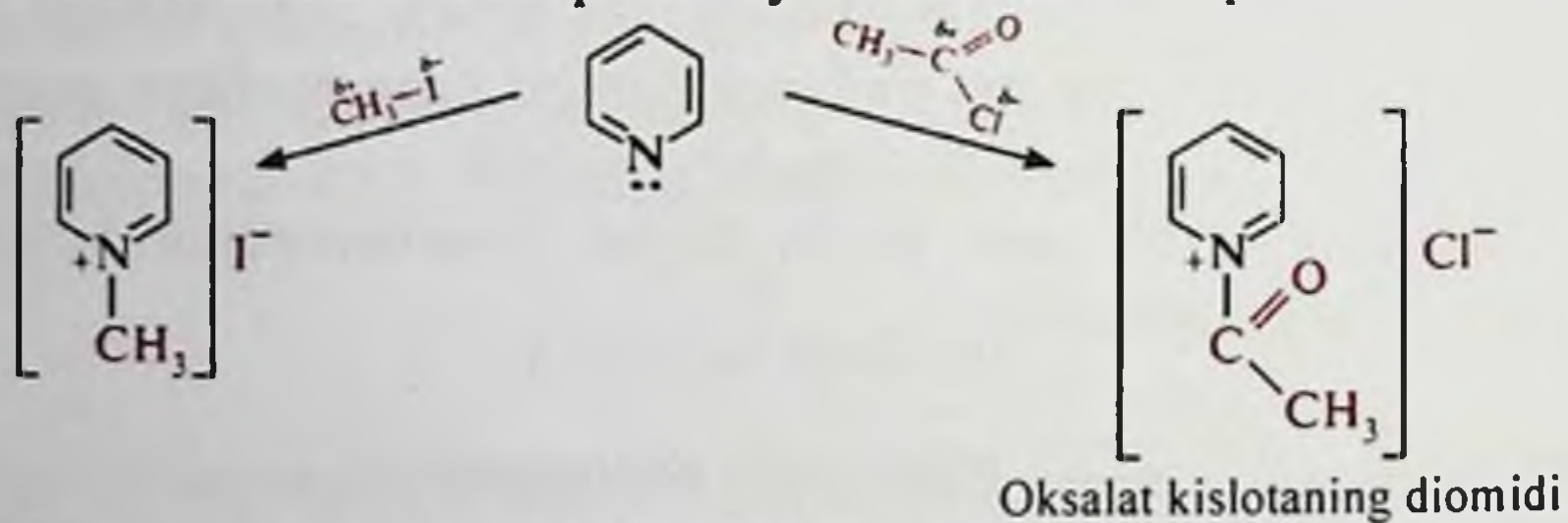
Piridin asos sifatida kuchli mineral va organik kislotalar bilan ta'sirlashib, yaxshi kristallanadigan piridiniy tuzlarini hosil qiladi:



Azotning elektron jufti hisobiga *piridin aproton kislotalar bilan komplekslar hosil qiladi*. Masalan, uning oltingugurt (VI) oksidi bilan hosil qilgan kompleksi piridinsulfotrioksid atsidofof bo'lgan geterohalqalarni sulfolashda sulfolovchi reagent hisoblanadi.



Piridin azot atomi hisobiga alkillash va atsillash reaksiyalariga kirishib, N-alkil hamda N-atsil piridiniy tuzlarini hosil qiladi.



Bu reaksiylarida piridin nukleofillik xossani namoyon etadi.

Piridin halqasidagi vodorod atomining almashinish reaksiylari ikki turga bo'linadi – elektrofil o'rin olish va nukleofil o'rin olish reaksiylari.

Piridin aromatik sekstet hosil qilgani uchun elektrofil o'rin olish (S_E) va uglerod atomlardagi zichlikning kamligi tufayli nukleofil o'rin olish (S_N) reaksiylariga kirishadi.

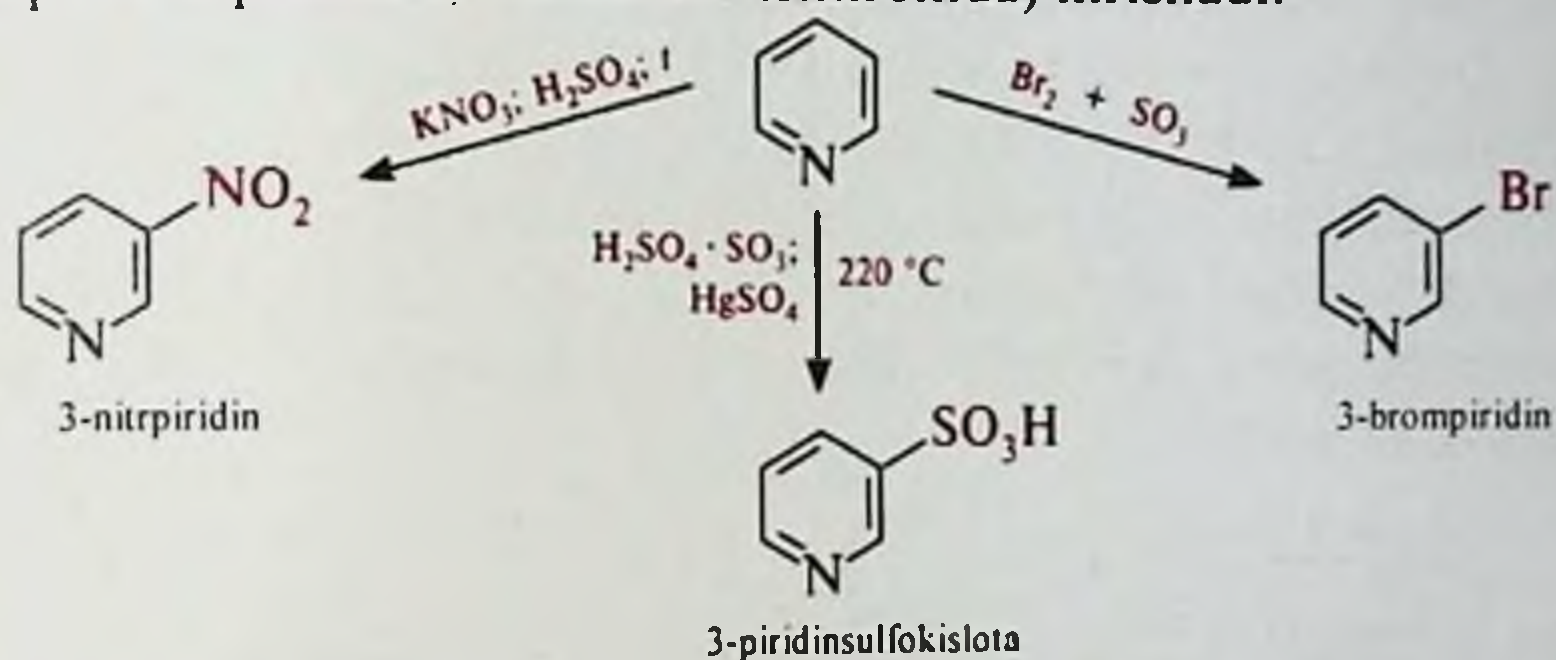
Elektrofil o'rin olish reaksiylari. Piridin elektrofil o'rin olish reaksiylariga (nitrolash, sulfolash, galogenlash) qiyin kirishadi. Buning sababi shundaki – birinchidan, piridin π -yetishmovchi sistemalarga kiradi, ya'ni uning halqasidagi uglerod atomlarida elektron zichlik kam; ikkinchidan, piridin kislotalar yoki boshqa elektrofil reagenetlar bilan ta'sirlashganda reaksiyon muhitda reagentlar hujumiga ancha barqaror

bo'lgan piridiniy tuzlari hrsil bo'ladi. Bu tuzlar piridin halqasining aktivligini kam aytiradi.

Elektrofil o'rin olish reaksiyalari qattiq sharoitda va β -holatda boradi. Buning sababi shundagi β -holatda elektron zichlik boshqa holatlarga nisbatan yuqoriroq. Shuning uchun elektrofil reagentlar shu holatlarga (3 va 5) hujum qiladi. Elektrofil o'rin olish reaksiyalari benzolga nisbatan 10^7 marta sekin boradi.

Piridin Fridel-Krafts bo'yicha alkillash, atsillash reaksiyalariga kirishmaydi.

Piridin nitrolash, sulfolash, galogenlash reaksiyalarga qattiq sharoitda (yuqori temperatura, katalizator ishtirokida) kirishadi.

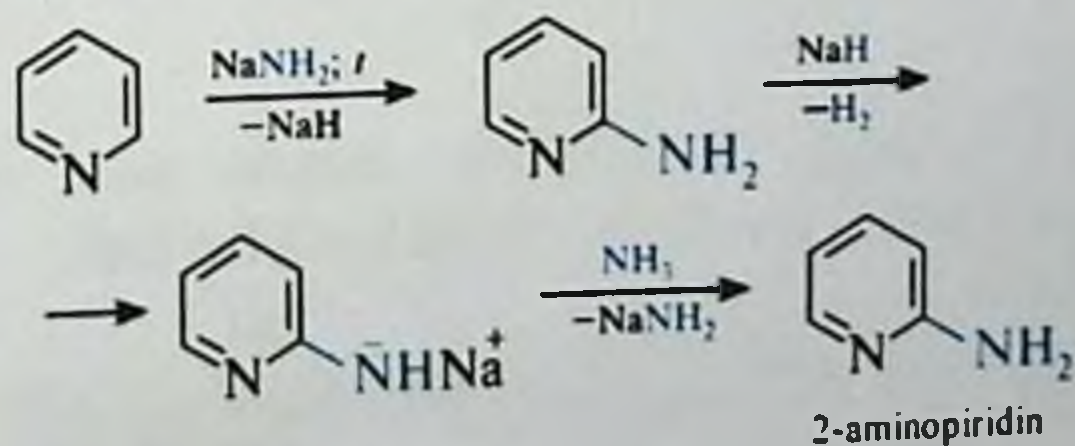


Nukleofil almashinish reaksiyalari. Piridin benzoldan farqli ravishda nukleofil reagentlar bilan oson ta'sirlashadi. Nukleofil o'rin olish reaksiyalari elektron zichlik kam bo'lgan 2-, 4- yoki 6-(α va γ) holatlarda amalga oshadi. Nukleofil o'rin olish reaksiyalariga: 1) aminlanish; 2) gidroksillash; 3) uglerod atomi bo'yicha alkillash reaksiyalari kiradi.

1) **Aminlanish reaksiyasi.** Piridinga suyuq ammiak muhitda qizdirilganda natriy amid ta'sir ettirilsa, 2-aminopiridin hosil bo'ladi.

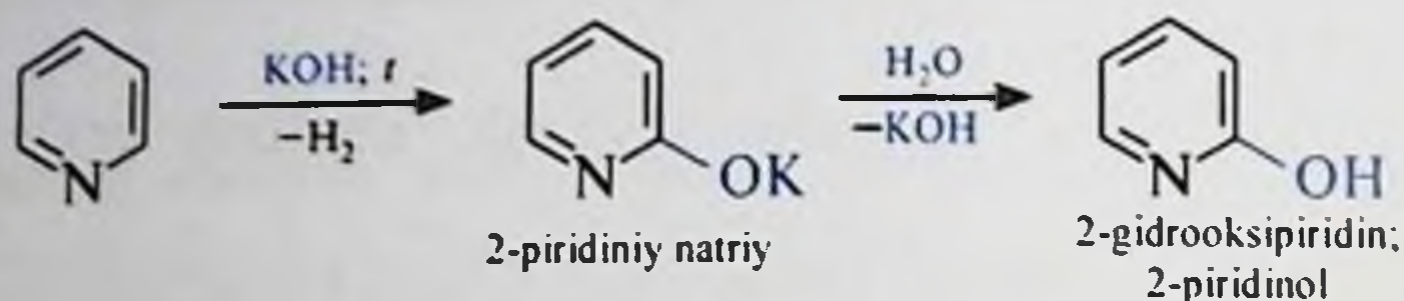


Aleksey Yevgeniyevich Chichibabin (1871-1945)



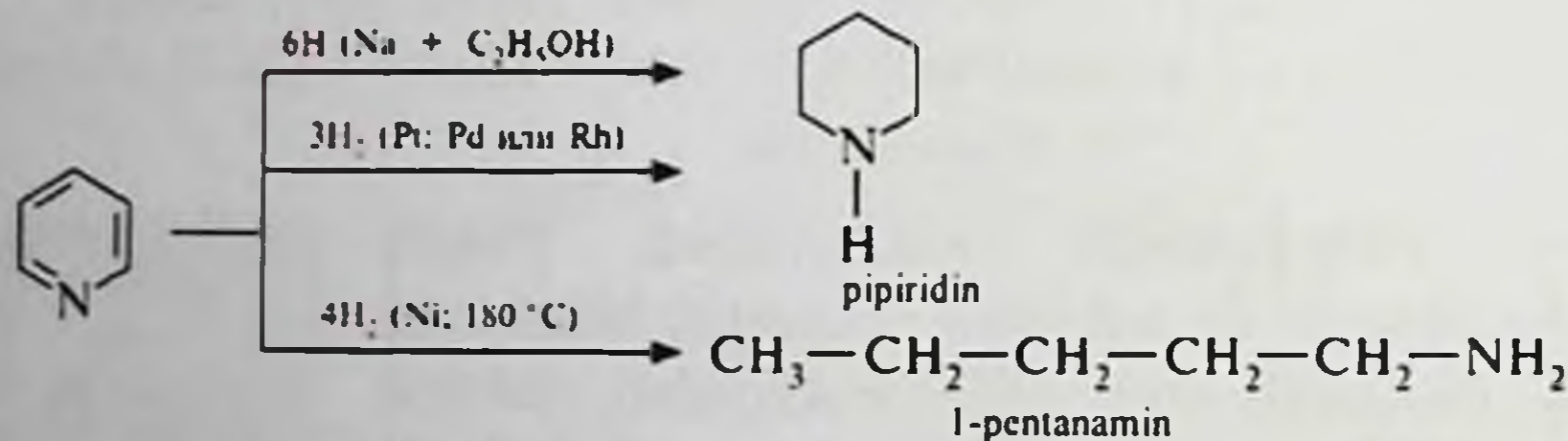
Bu reaksiyani 1914-yilda rus kimyogar-organik olimi A.E.Chichibabin o'tkazgani uchun bu *Chichibabin reaksiyasi* deb yuritiladi.

2) *Gidroksillash reaksiyasi*. Piridin bug'lari 320°C haroratda quruq kaliy gidroksid ustidan o'tkazilsa, 2-oksipiridinni hosil qilish mumkin.

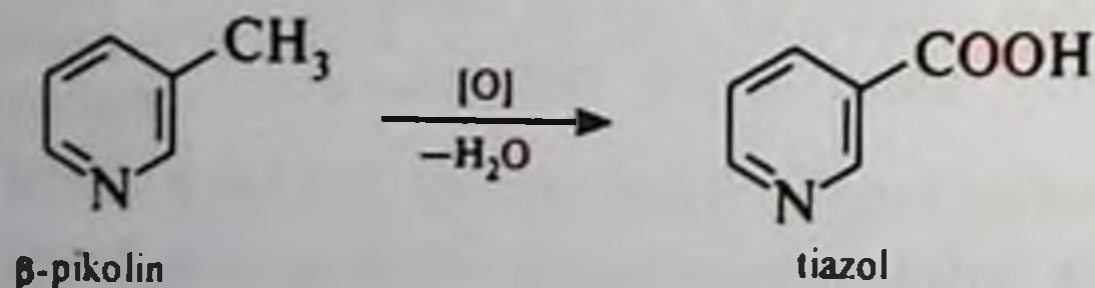


Qaytarilish reaksiyalari. Piridin halqasi benzolga nisbatan oson qaytariladi. Qaytaruvchining tabiatiga va olib borilayotgan gidrogenlash reaksiya sharoitiga ko'ra, har xil mahsulotlar hosil bo'ladi.

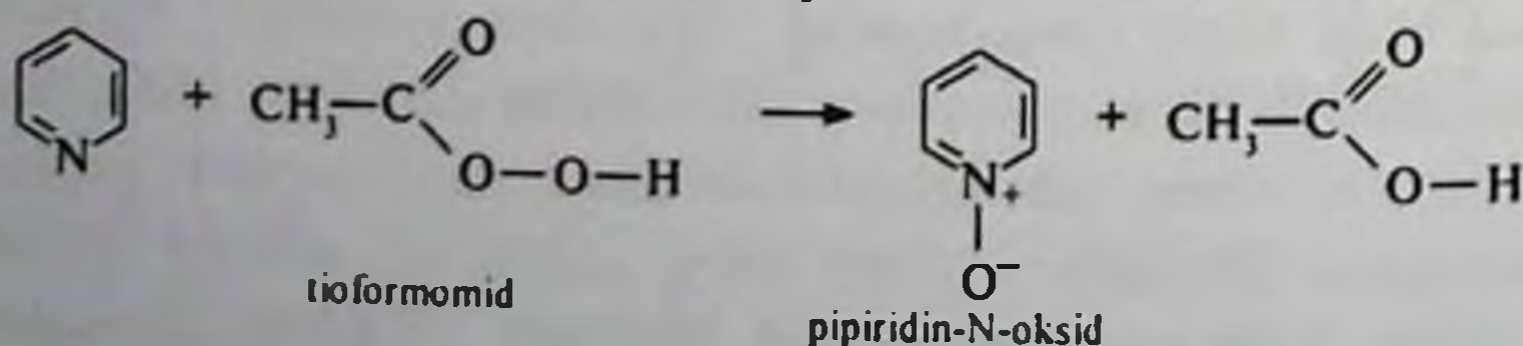
Piridinni reaksiya jarayonida ajralgan vodorod bilan yoki platina, palladiy katalizatorlari ishtirokida qaytarilsa, piperidin hosil bo'ladi. Yuqori haroratda qattiq sharoitda vodorod bilan qaytarilsa, halqa oshilib, alifatik amin hosil bo'ladi.



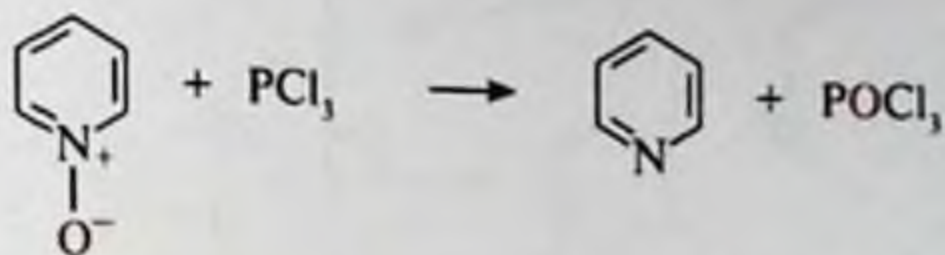
Oksidlanish reaksiyalari. Piridin benzolga o'xshab, oksidlovchilar ta'siriga barqaror. Ammo uning gomologlari – alkilpiridinlar alkilbenzollar kabi yon zanjir hisobiga oson oksidlanadi. Bunda tegishli piridinkarbon kislotalar hosil bo'ladi.



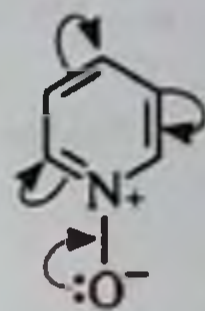
Piridin peroksikislotalar ta'sirida oksidlanadi. Bunda azot atomi bo'yicha oksidlanish reaksiyasi ketib, piridin-N-oksid hosil bo'ladi.



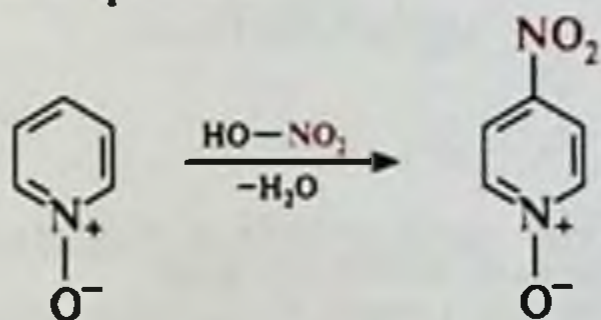
Piridin-N-oksid va uning hosilalari oson qaytarilib, dastlabki piridinlarni hosil qiladi.



Piridin-N-oksid ham elektrofil o'rin olish reaksiyalariga kirishadi. Bu reaksiyalar piridinning elektrofil o'rin olish reaksiyalariga nisbatan ancha oson beradi. Bunga sabab, kislorod atomi o'zining elektronlarini halqa tomon uzatadi (elektronodonor, +M). Natijada α - va γ -holatlarda elektron zichlik ortadi.

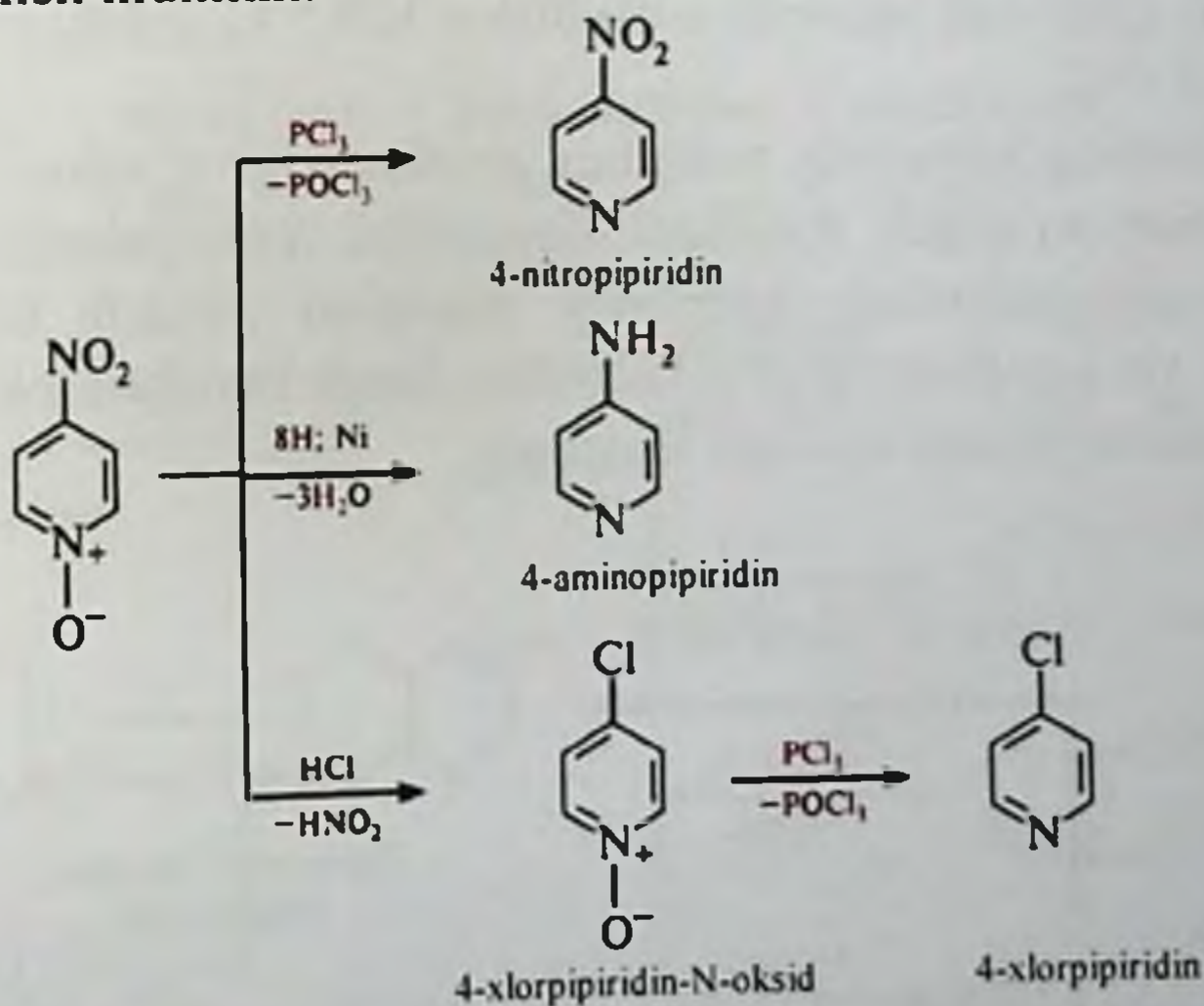


Piridin-N-oksid nitrat kislota bilan nitrolash reaksiyasiga kirishib, 4-nitropiridin N-oksidni hosil qiladi.



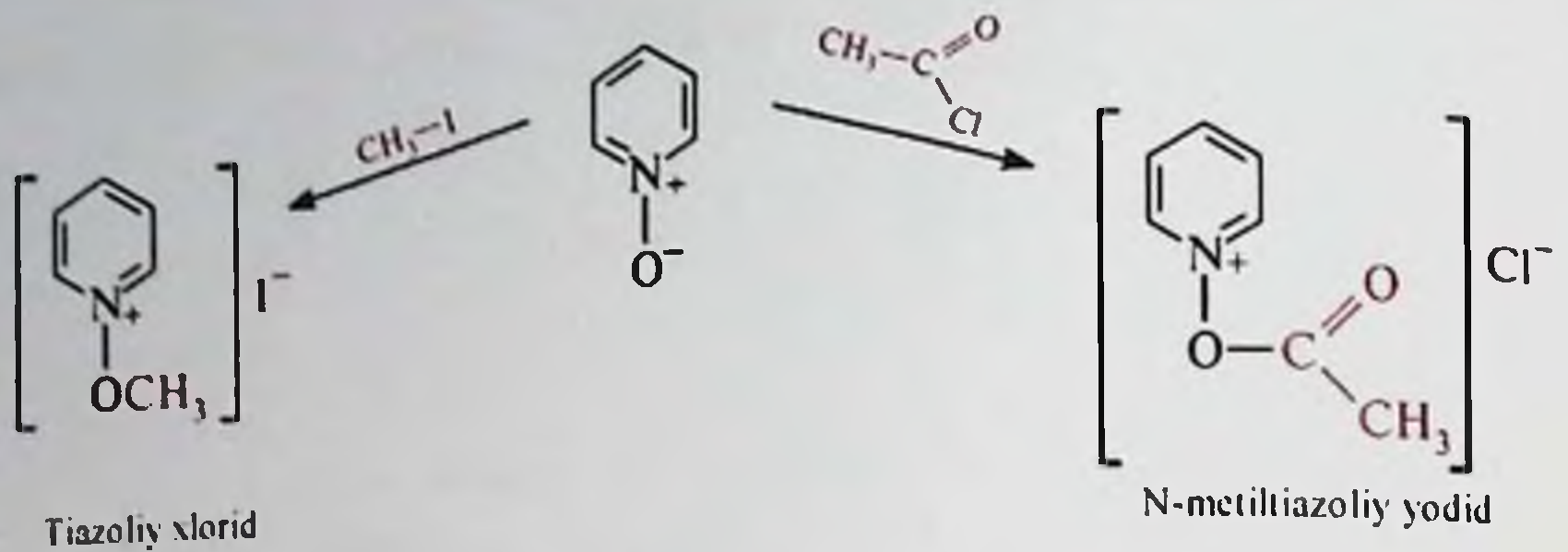
4-nitropiridin-N-oksid

Almashingan N-oksidlarni oson qaytarib, undan γ -almashingan piridinlarni olish mumkin.



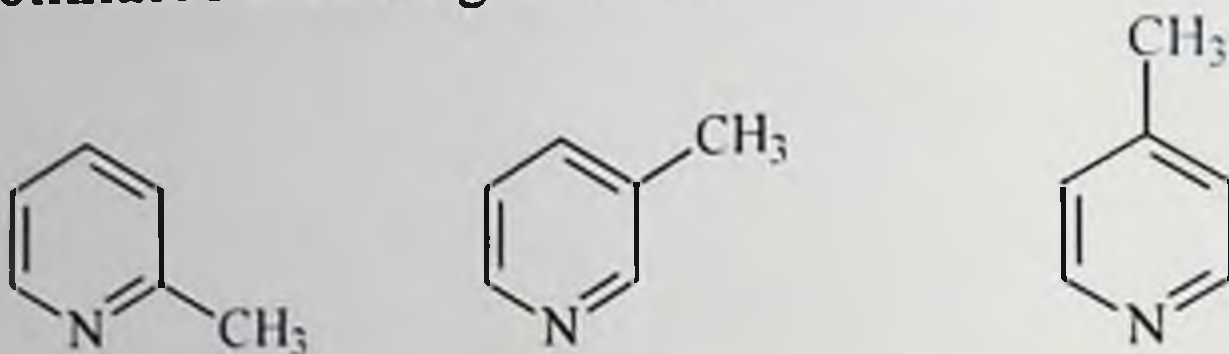
Piridin-N-oksidning nukleofil o'rin olish reaksiyalari asosan 2-holatda sodir bo'ladi.

Piridin-N-oksidni alkilash va atsillash reaksiyalari kislorod atomi bo'yicha ketadi va N-alkoksi- va N-atsetoksi-piridiniy tuzlari hosil bo'ladi.



Piridinning muhim hosilalari

Pikolinlar. Piridinning monometil hosilalari *pikolinlar* deb yuritiladi.

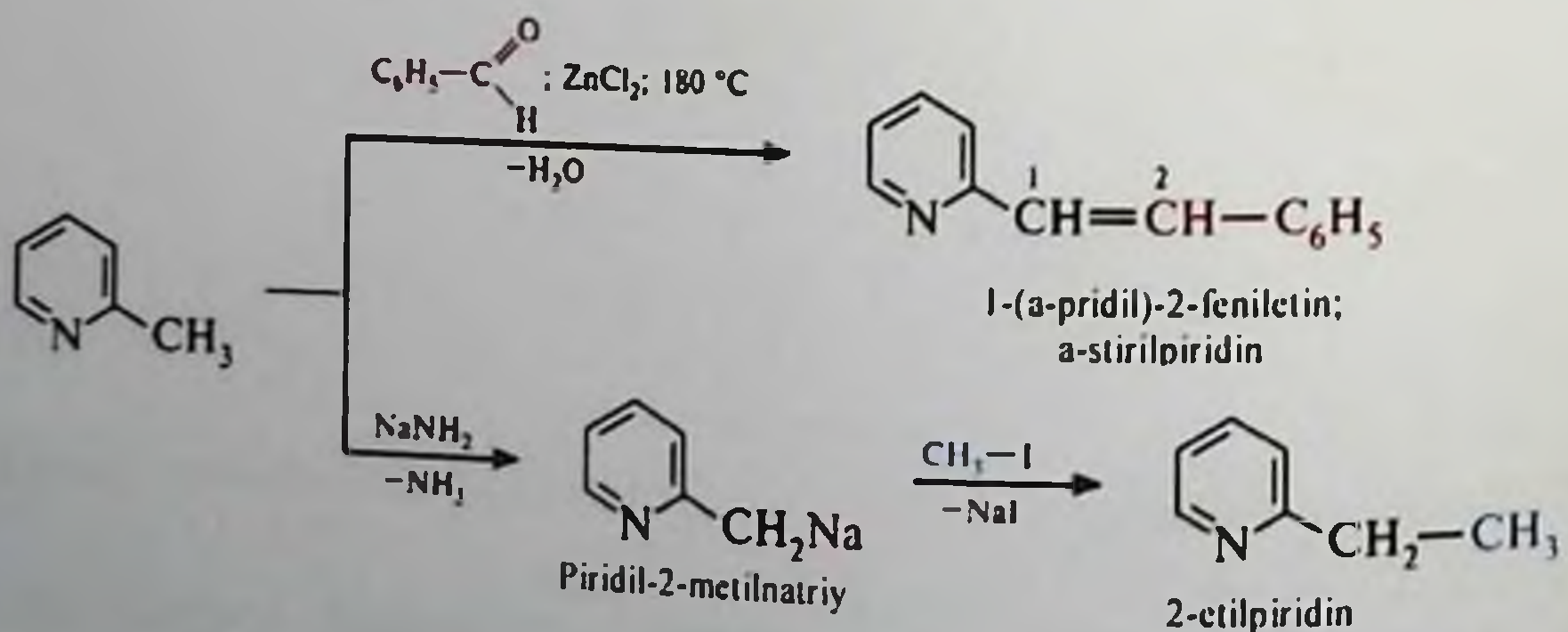


2-amino-3- metiltiazoliy yodid

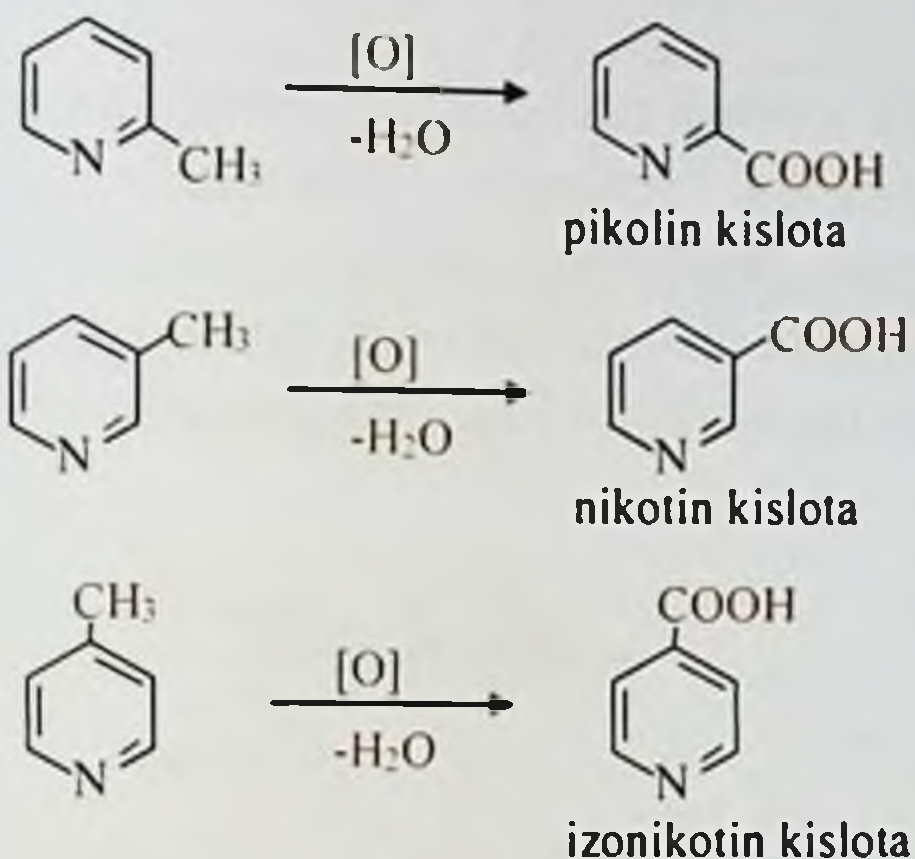
Pikolinlar qaynash haroratlari ancha yuqori va bir-biriga yaqin bo'lgan, yoqimsiz hidli suyuqliklar bo'lib, suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Qaynash harorati α -pikolin – $129,5^{\circ}\text{C}$, β -pikolin – 144°C , γ -pikolin – $145,4^{\circ}\text{C}$.

Pikolinlarning kimyoviy xossalari piridinnikiga o'xshash bo'lib, asos xossasini namoyon qiladi. Alkillash, qaytarilish reaksiyalariga kirishadi.

Barcha pikolinlarning kimyoviy xossalari deyarli bir xil emas. Masalan, α - va γ -pikolinlar β -pikolindan farqli ravishda oksobirikmalar bilan kondensatsiya reaksiyasiga kirishadi.

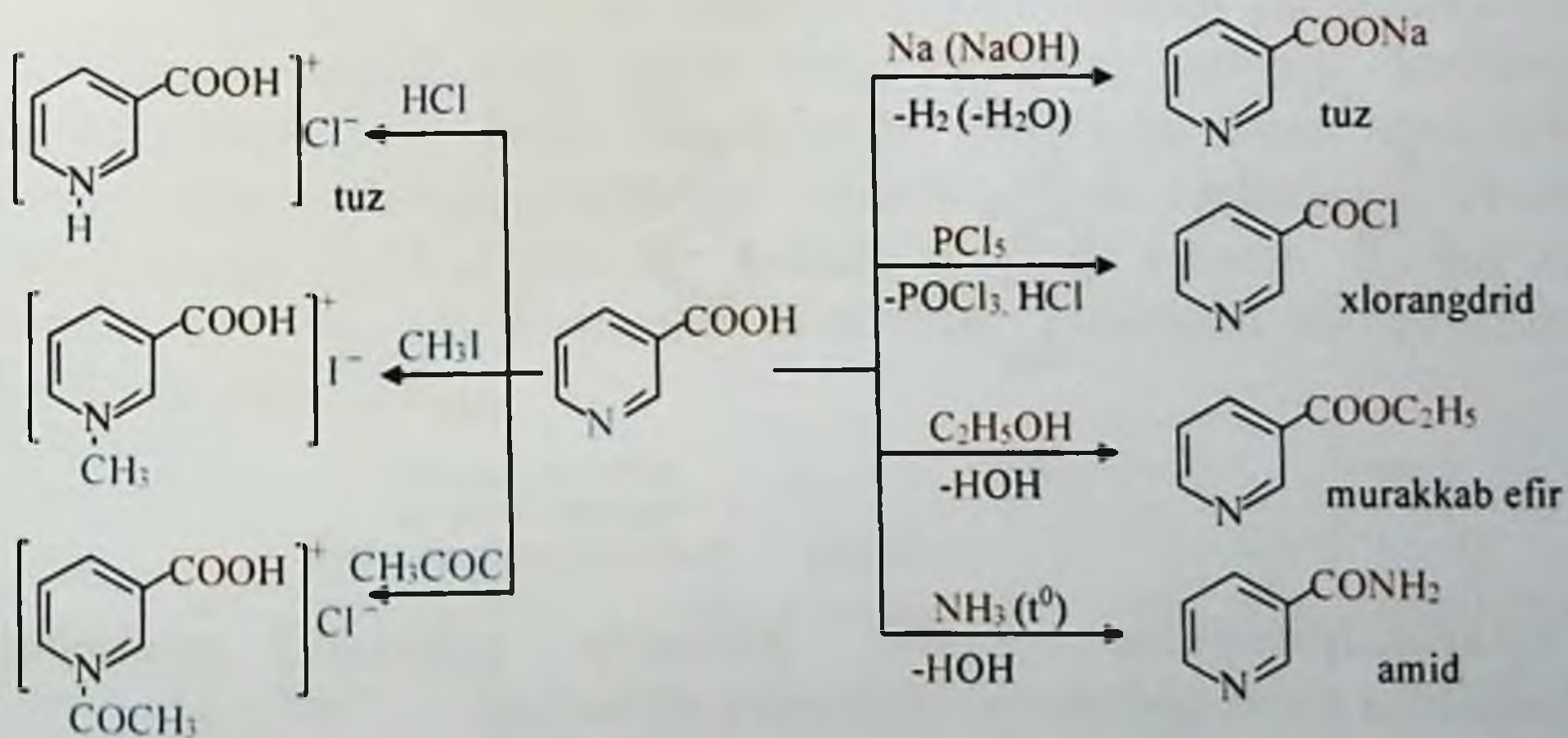
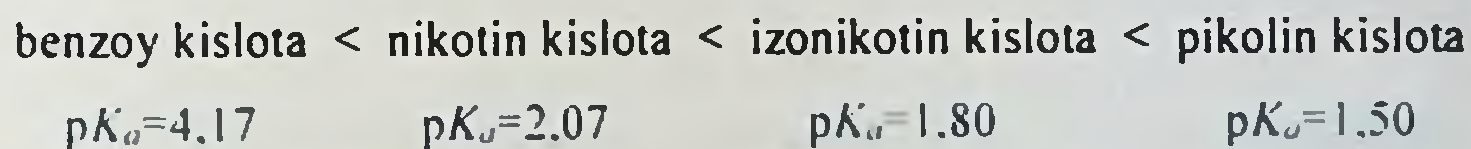


Oksidlovchilar (KMnO_4 , HNO_3) ta'sirida oksidlanib, tegishli piridin karbon kislotalarni hosil qiladi.

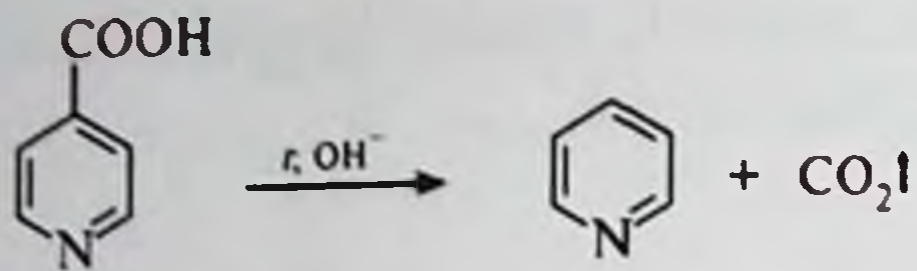


Piridinkarbon kislotalar bifunksional birikmalar bo'lib, karboksil guruh hisobiga kislotalarga, piridin halqasi bo'yicha piridinga xos bo'lgan reaksiyalarga kirishadi. Ular amfoter birikmalardir.

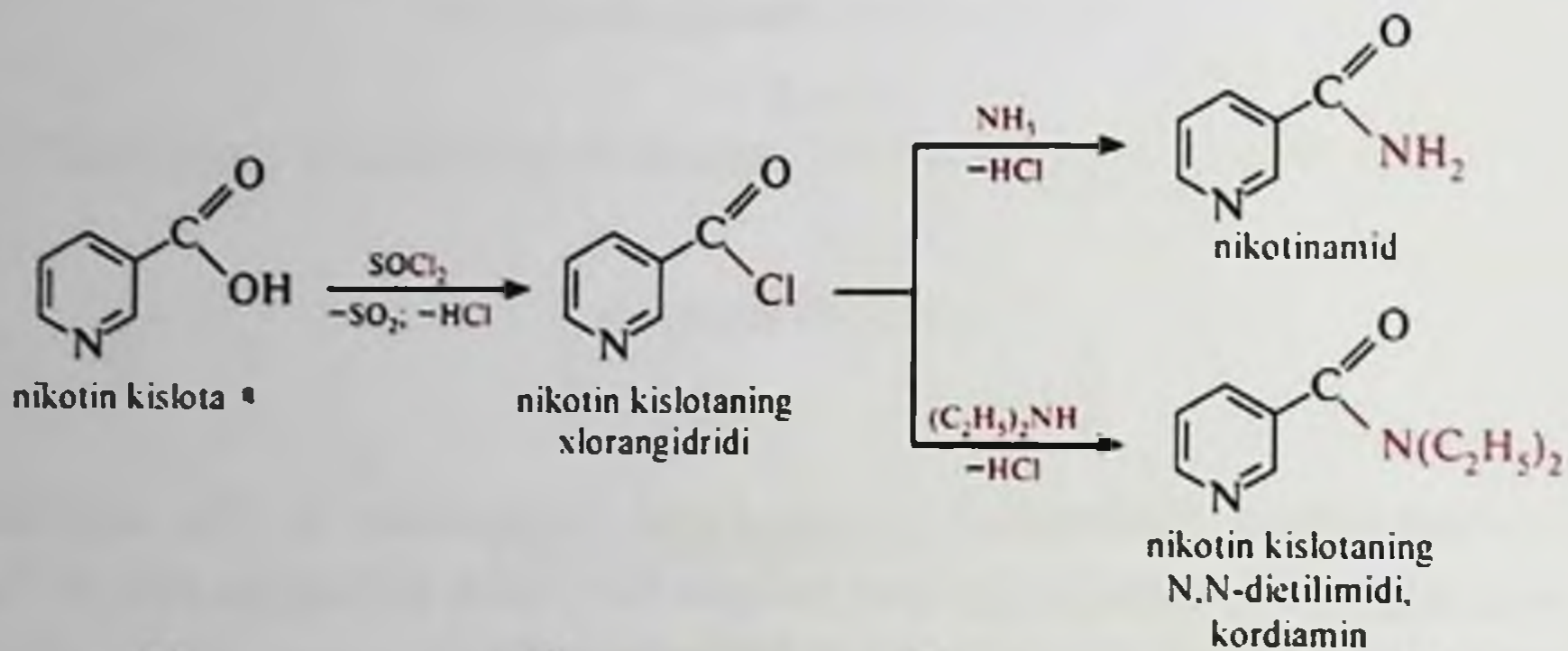
Piridinkarbon kislotalar benzoy kislotaga nisbatan ancha kuchli kislotalar hisoblanadi.



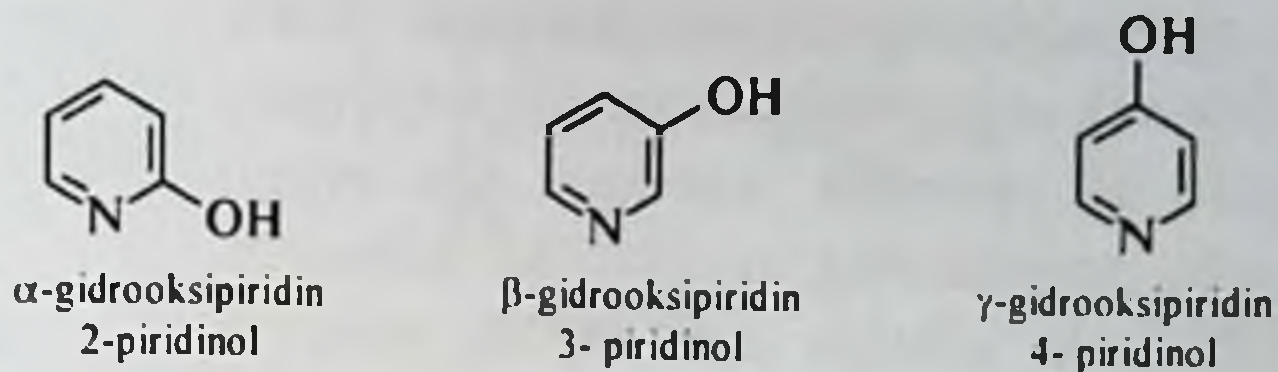
Piridinkarbon kislotalar qizdirilganda oson dekarboksillashga uchraydi.



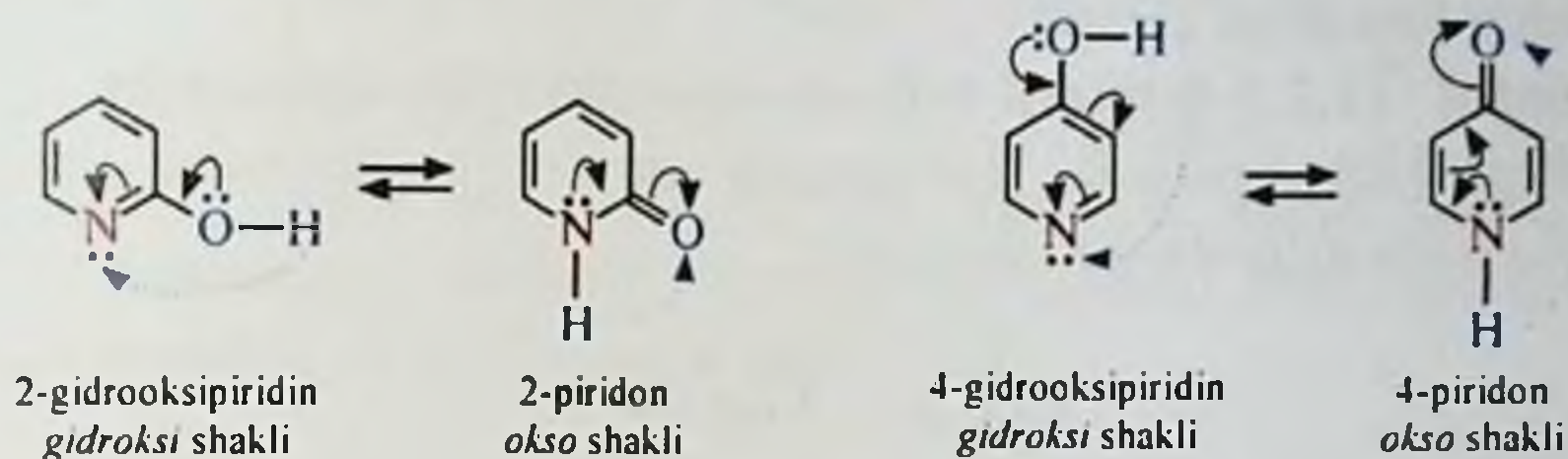
Piridinkarbon kislotalar dori vositalarining sintezida keng qo'llaniladi. Masalan, nikotin kislota asosida pellagra kasalligini davolashda ishlatiladigan *vitamin PP* va yurak faoliyatiga ta'sir etuvchi "Kordiamin" dori vositalari olinadi. Sil kasalligini davolashda qo'llaniladigan *izoniazid (tubazid)*, *ftivazid* dori vositalari izonikotin kislota hosilalaridir.



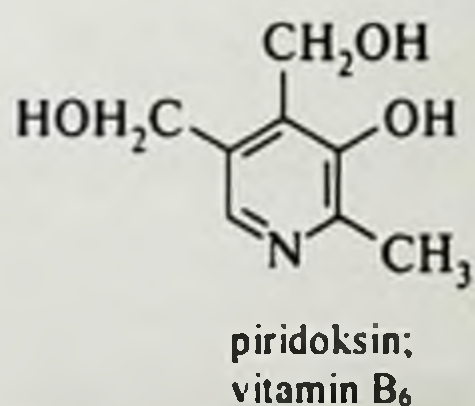
Gidroksipiridinlar. Piridin halqasida gidroksil guruhning joylashishiga ko'ra, gidroksipiridinlar uch xil bo'ladi.



α - va γ -gidroksipiridinlarga tautomeriya hodisasi xos bo'lib, har biri ikki tautomer shaklda mavjud bo'ladi.

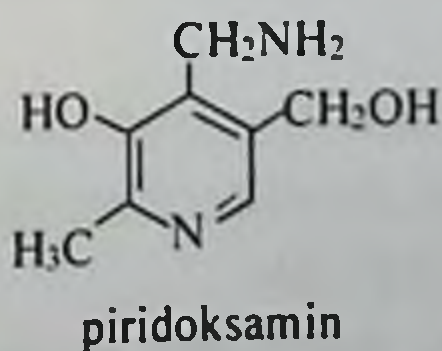


Gidroksipiridinlar ham bifunksional birikmalar bo'lib, geteroatom bo'yicha piridinning va gidroksiguruh hisobiga fenollarning hossalari namoyon qiladi.

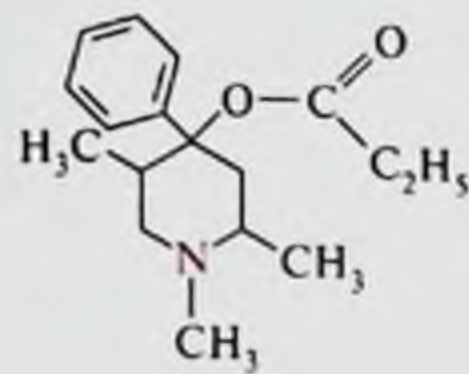


Gidroksipiridinlarning ko'pgina hosilalari tibbiyotda dori vositalari sifatida qo'llaniladi. Shulardan biri **piridoksin** [3-gidroksi-4,5-di(gidroksimetil)-2-metilpiridin] (vitamin B₆). Piridoksin anemiya, gipovitaminoz – B₆, asab sistemasi kasalliklarini davolashda ishlatiladi. Inson

va hayvon organizmida oqsil almashinuvining normal keshichida piridoksinning roli katta. Organizmda piridoksin oson oksidlanib, piridoksalga aylanadi. Piridoksal aminlar bilan reaksiyaga kirishib, piridoksamin hosil qiladi. Bu uchalla birikma vitamin B₆ning turli formalari bo'lib, bir xil vitaminli ta'sir etadi. Piridoksal piridoksalfosfat ko'rinichida bo'ladi.



Piperidin (geksagidropiridin). Ammiak hidli, suv va boshqa organik erituvchilarda yaxshi eriydigan, rangsiz suyuqlik. U aromatik xossaga ega emas. Ammo ikkilamchi aminlarning xossalarini namoyon etadi. Ikkilamchi amin sifatida asos bo'lib, mineral kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi. Alkillash, atsillash, nitrozirlash reaksiyalariga kirishadi. Uning asosli xossasi piridinning asosligidan yuqori (piperidin $pK_{BH^+}=11,22$; piridin $pK_{BH^+}=5,25$).



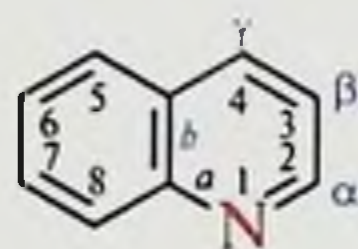
promedol

Piperidin halqasi ko'pgina alkaloidlar (piperin, konin) va dori vositalarining tarkibiga kiradi.

Promedol (1,2,5-trimetil-4-fenil-4-propioniloksipiperidin gidro-xlorid). Piperidin hosilasi. Tibbiyotda og'riq qoldiruvchi va uyqu keltiruvchi vosita sifatida qo'llaniladi.

12.5.1.2. Xinolin

Xinolin (benzo[*b*]piridin) benzol va piridin halqalarning tutashichidan hosil bo'lgan geterohalqali birikma yoki naftalin molekulasidagi α -holatda joylashgan bitta CH-guruhning uch valentli azot atomiga almashinichidan hosil bo'lgan birikma deb qarash mumkin.



piridoksamin

Olinish usullari

Xinolin toshko'mir qatronida va suyak moyida uchraydi. U toshko'mir smolasidan fraksiyalab haydab olinadi.

Uning *sintetik olinish usullari* ham mavjud. Xinolin asosan Skraup usuli, uning hosilalari esa Dyobner-Miller usuli bilan olinadi.

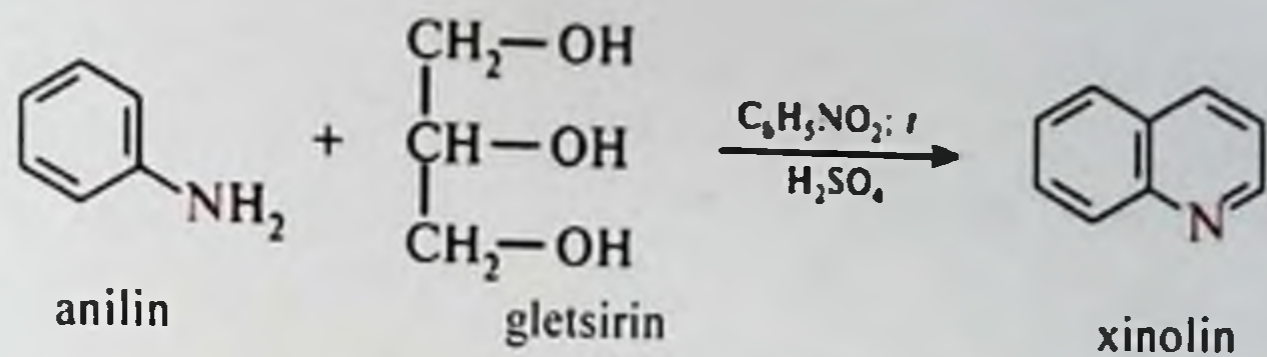
Xinolin va uning hosilalari olishning bu usuli aromatik birlamchi aminlar bilan to'yinmagan aldegidlarning kondensatlanish reaksiyasiga asoslangan.



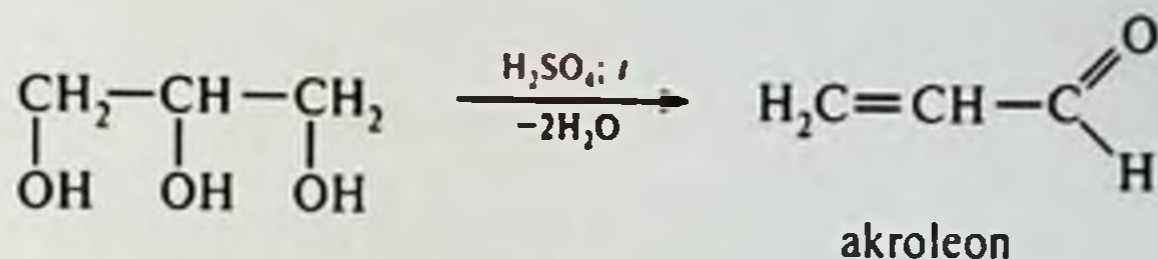
Zdenko Xans Skraup

Skraup usuli. Bu usul bilan xinolinni olishni 1880-yilda kimyogar-organik olim Zdenko Xans Skraup topgan. Shuning uchun bu usul uning nomi bilan yuritiladi.

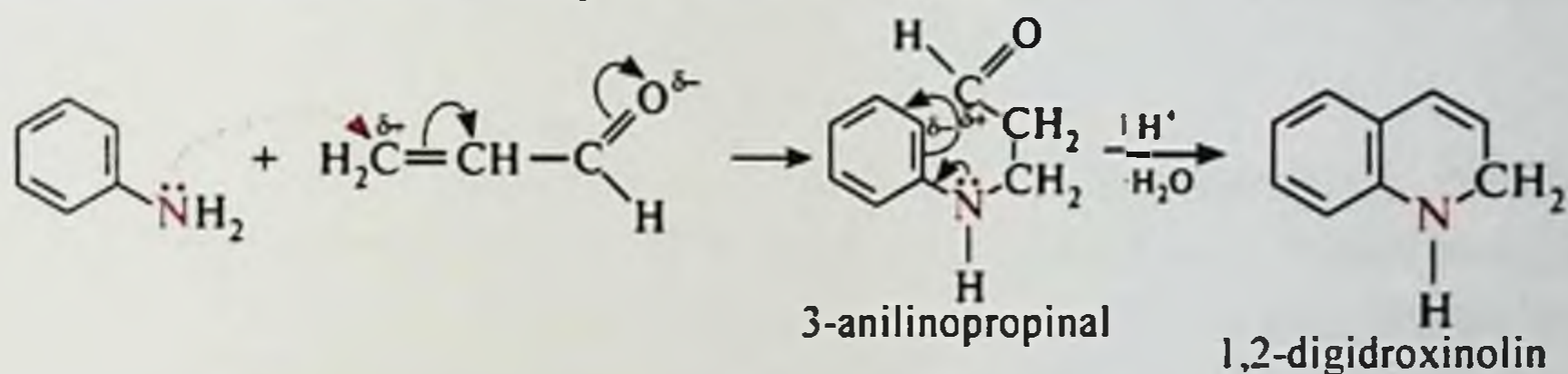
Xinolinni Skraup usuli bo'yicha sintezlashda sintez uchun anilin, glitserin, konsentrlangan sulfat kislota, nitrobenzollar olinadi.



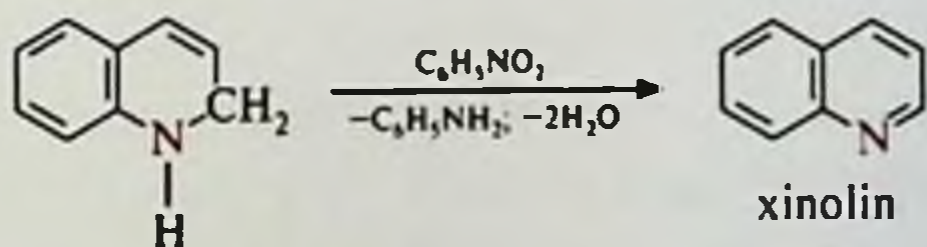
Reaksiya bir necha bosqichda amalga oshadi. Reaksiyaning birinchi bosqichida glitserin sulfat kislota ishtirokida qizdiriladi, bunda akrolein hosil bo'ladi.



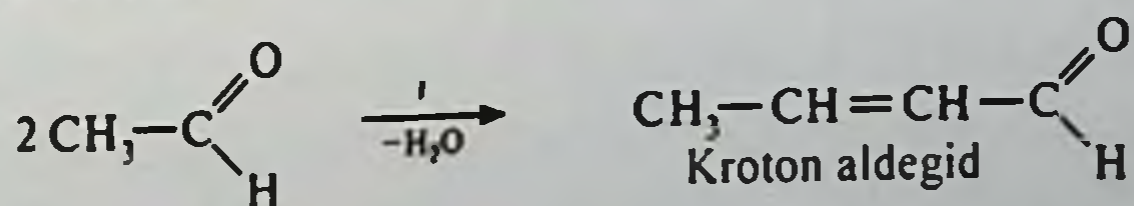
Ikkinchi bosqichda hosil bo'lgan akrolein anilin bilan nukleofil birikish reaksiyasiga kirishib, 3-anilinopropanalni hosil qiladi va uning kislotali muhitda siklizatsiyasi sodir bo'ladi.

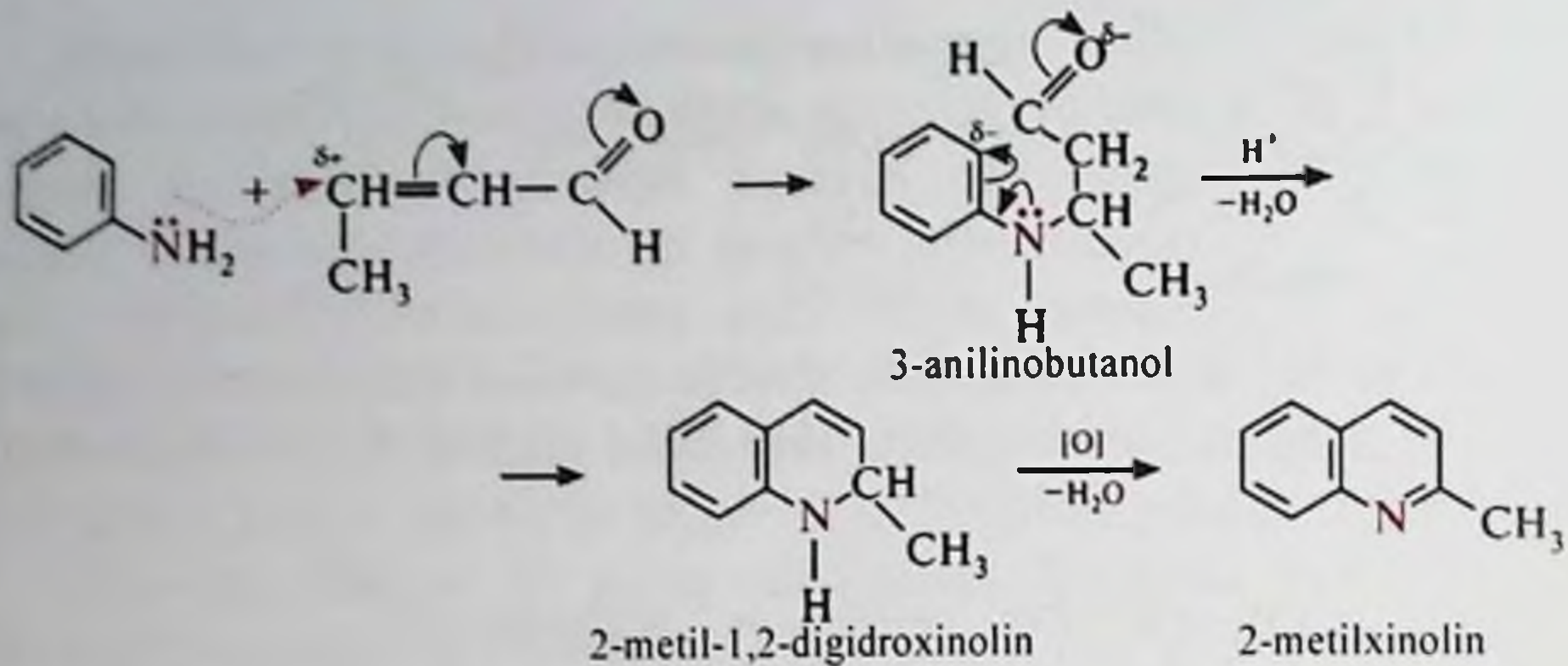


Hosil bo'lgan 1,2-gidroxinolin oksidlovchi sifatida olingan nitrobenzol ta'sirida oksidlanib, xinolinga aylanadi.



Dyobner-Miller usuli. Xinolin gomologlari Dyobner-Miller usuli orqali olinadi. Bu usulda birlamchi aromatik aminlar to'yinmagan aldegidlar bilan rux xlorid, xlorid kislota va boshqa kislotalar ishtirokida qizdiriladi. Bu usul bilan xinolin gomologlarini olish bir necha bosqichda amalga oshadi. Avval ikki molekula aldegidan α, β -to'yinmagan aldegid hosil qilinadi (krotonsha kondensatsiya). Olingan to'yinmagan aldegid aromatik aminlar bilan ta'sirlashadi, so'ngra oksidlanish jarayoni azometin orqali amalga oshiriladi.





Fizikaviy xossalari

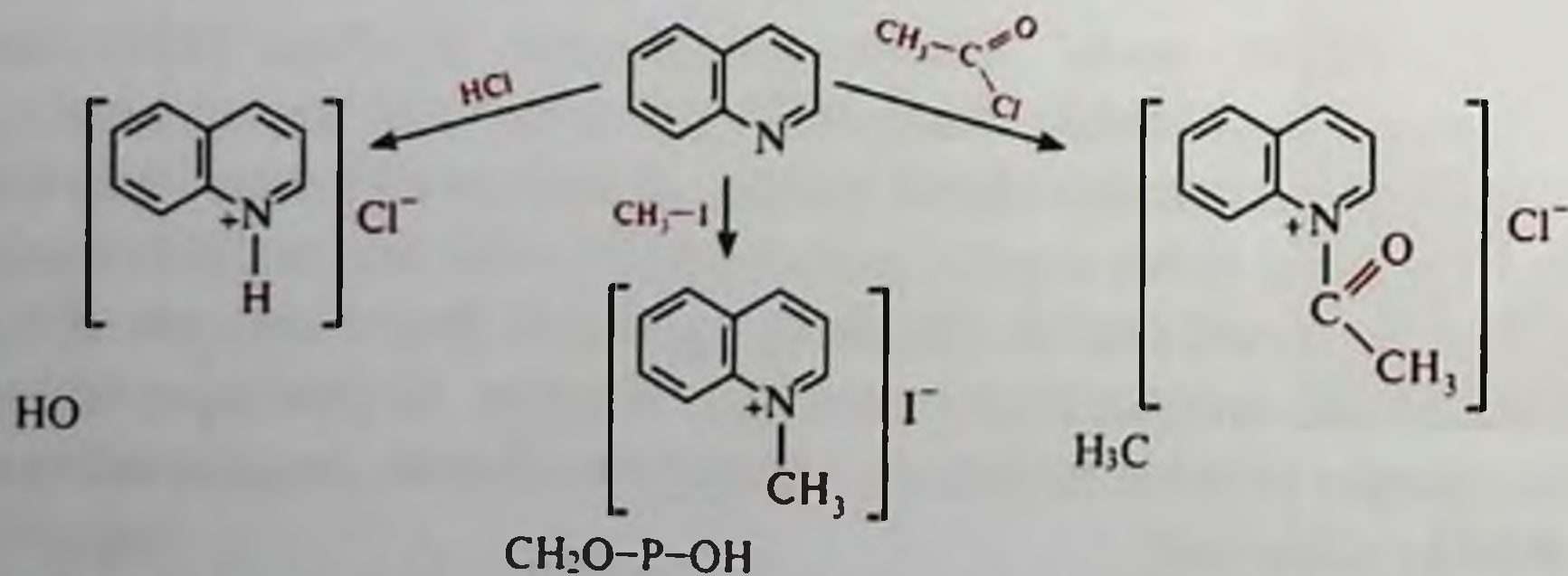
Xinolin – qaynash harorati yuqori bo‘lgan ($T_{\text{qayn.}}=C$), suv, etanol, efir va boshqa organik erituvchilar bilan aralashadigan rangsiz suyuqlik.

Kimyoviy xossalari

Xinolin geteroaromatik geterohalqali birikma. Uning molekulasida naftalinga o‘xshab, yassi tuzilishga ega va 10ta elektrondan tarkib topgan yopiq ta’sirlashgan π -elektron sistemani hosil qilgan.

Uning kimyoviy xossalari piridinning xossalari bilan o‘xshash. Xinolin ham geteroatom ishtirokidagi reaksiyalarga, elektrofil va nukleofil o‘rin olish, oksidlanish hamda qaytarilish reaksiyalariga kirishadi.

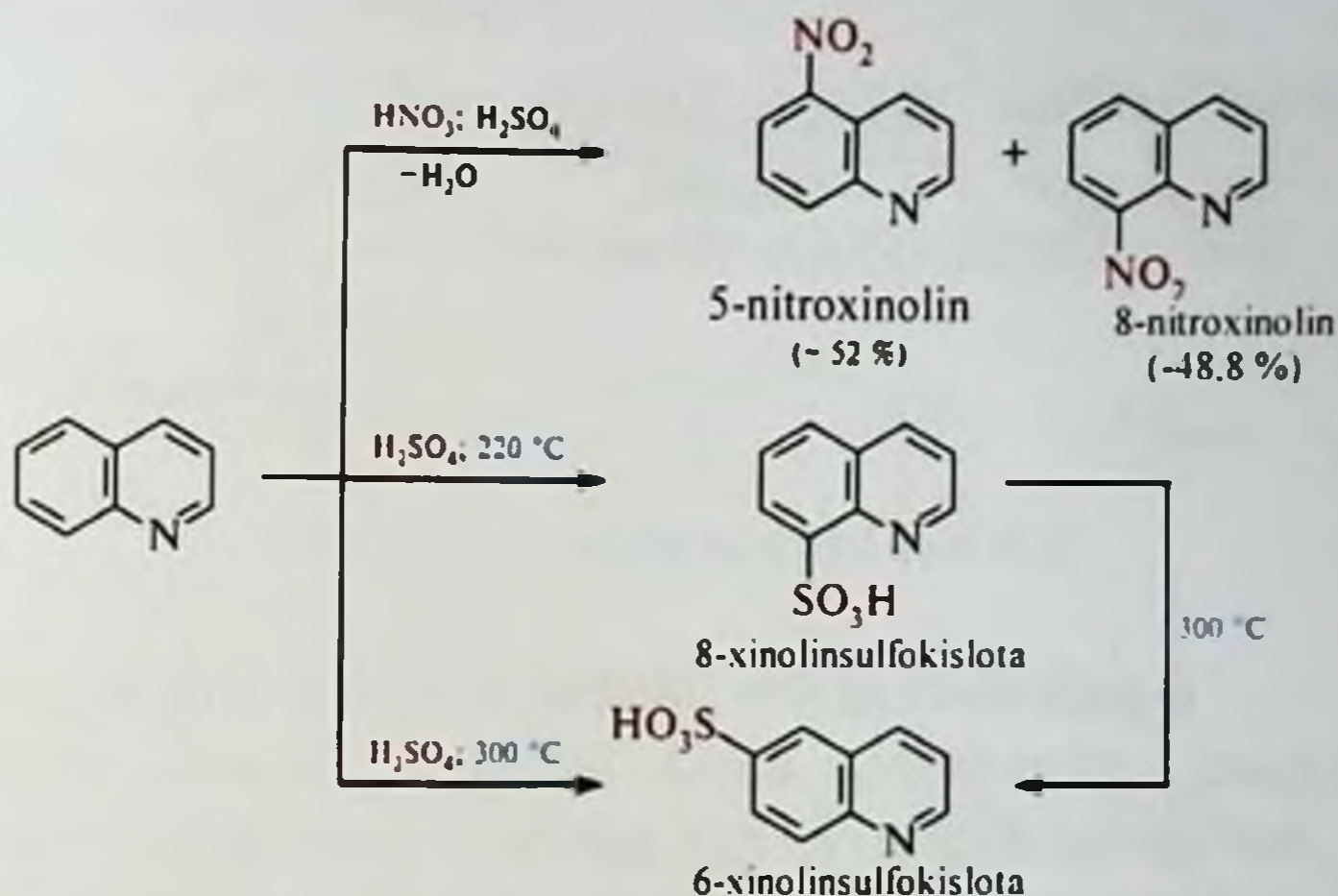
Geteroatom ishtirokidagi reaksiyalar. Xinolin piridin kabi asos xossasiga ega, ammo uning asosligi piridinning asosligiga nisbatan kuchsiz (xinolin $pK_{\text{BH}^+}=4,94$; piridin $pK_{\text{BH}^+}=5,25$).



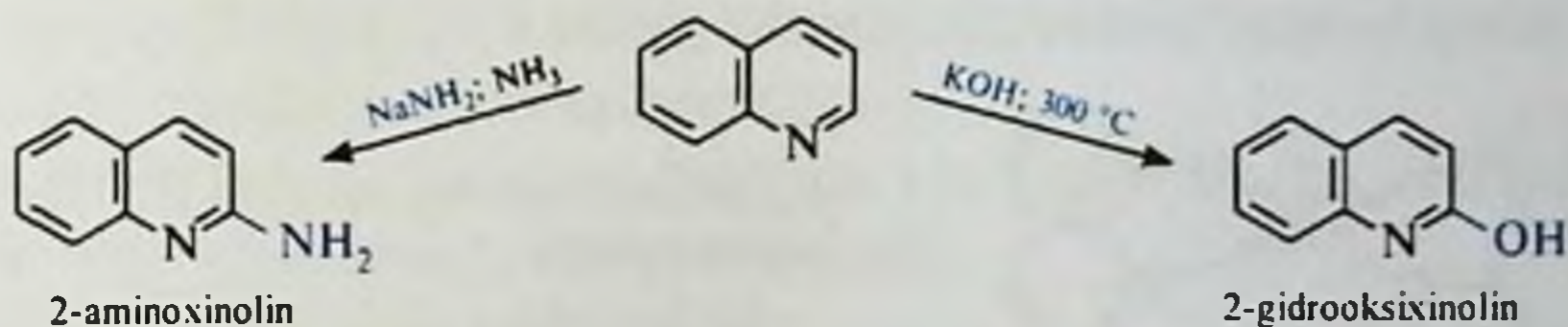
Elektrofil va nukleofil o‘rin olish reaksiyalari. Xinolinning elektrofil o‘rin olish reaksiyalari benzolga nisbatan qiyin, lekin piridinga nisbatan oson boradi. Geteroatom ta’sirida elektron zichlik notekis quyidagicha taqsimlangan: piridin halqasida elektron zichlik kamroq, benzol halqasida

ko'proq. Shuning uchun elektrophil o'rin olish reaksiyalari benzol halqasida, asosan 5- va 8-holatlarda, nukleofil o'rin olish reaksiyalari piridin halqasida 2-holatda ketadi.

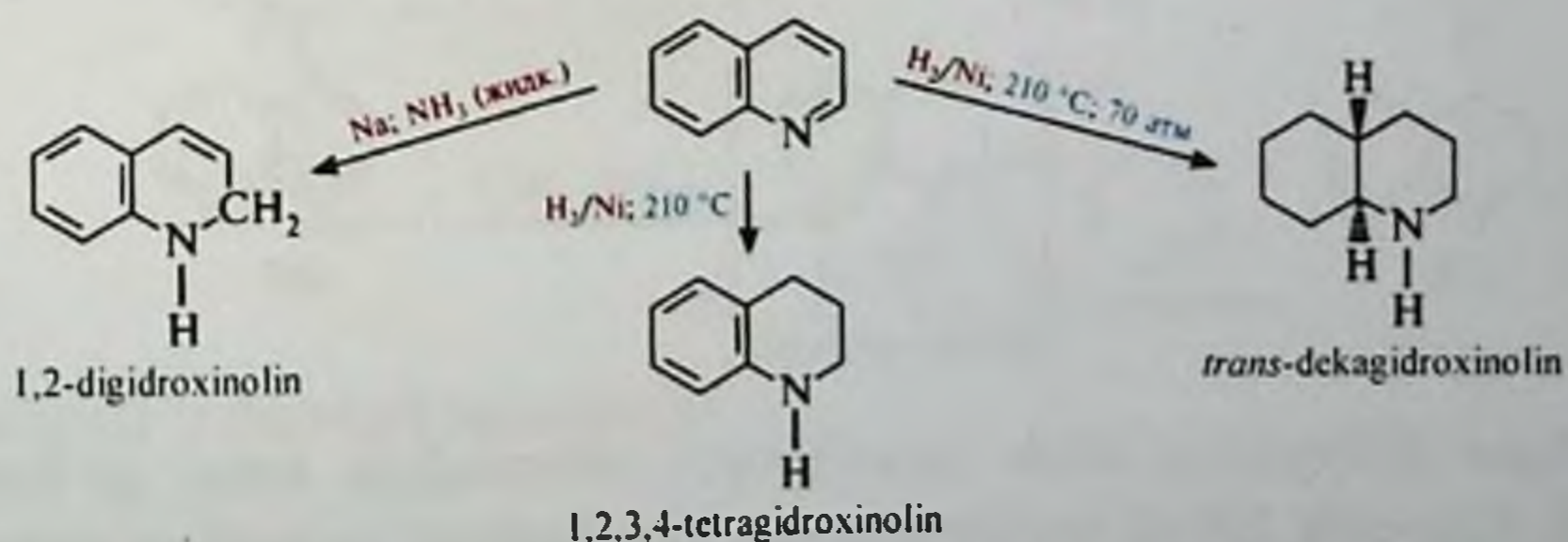
Elektrophil o'rin olish reaksiyalari.



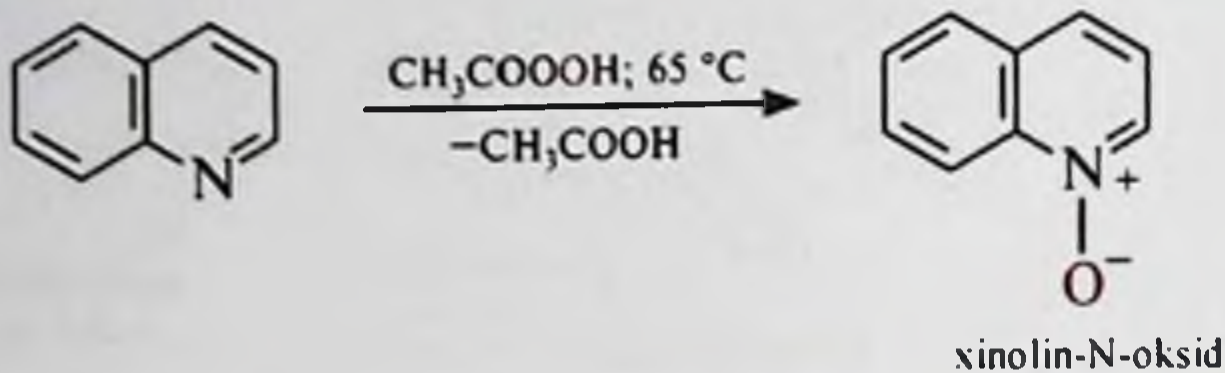
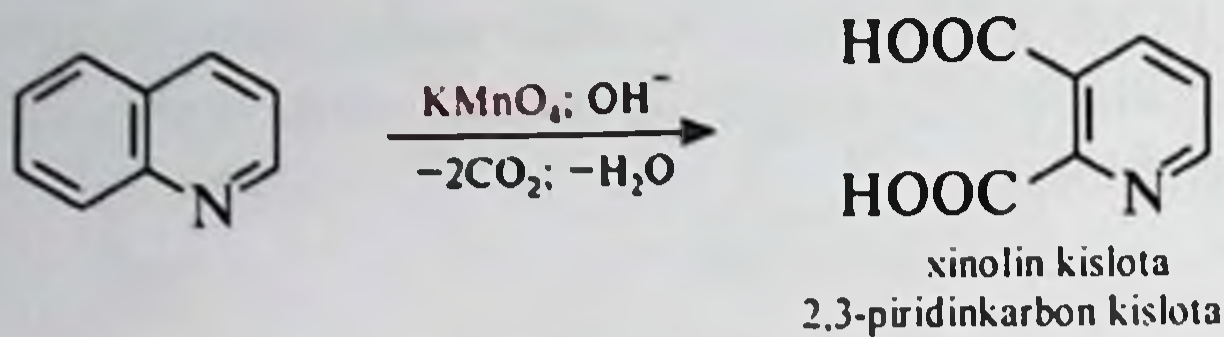
Nukleofil o'rin olish reaksiyalari.



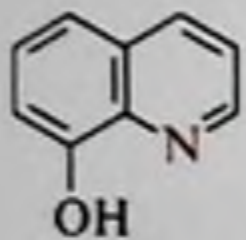
Qaytarilish, oksidlanish reaksiyalari. Piridin benzolga nisbatan qiyin oksidlanadi, lekin oson qaytariladi. Shu bois xanthinning qaytarilichida avval uning tarkibidagi piridin halqasi qaytariladi, avval 1,2-digidroxanthin, 1,2,3,4-tetragidroxanthin, qattiq sharoitda katalitik gidrogenlash bilan dekagidroxanthin hosil bo'ladi.



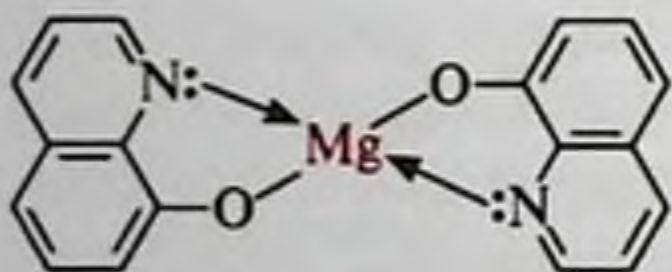
Xanthin halqasi ham piridin halqasi kabi oksidlovchilar ta'siriga chidamli. Lekin oksidlash uchun olingan oksidlovchi tabiatiga, reaksiya sharoitiga ko'ra har xil moddalar hosil bo'ladi.



Xinolinning muhim xosilalari

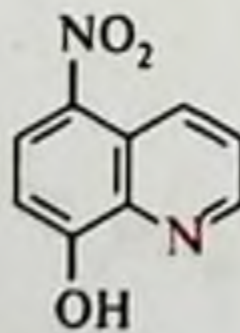
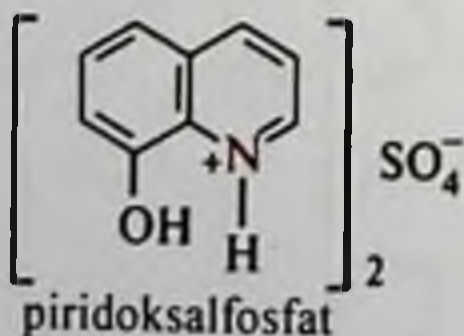
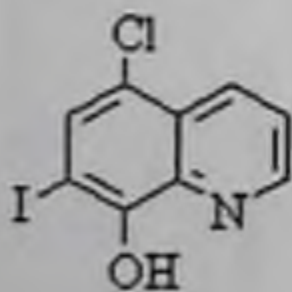


8-gidroksixinolin (oksin). Rangsiz, kristall modda, suvda kam, xloroform, dietil efirlarda yaxshi eriydi. Oksin molekulasidagi gidroksil guruh vodorod atomi bilan azotning bo'linmagan elektron jufti hisobiga vodorod bog'lanish mavjud. U ba'zi bir metallar (Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , So^{2+} , Su^{2+} , Fe^{2+}) ionlari bilan ichki kompleks tuzlar xelatlar hosil qiladi.



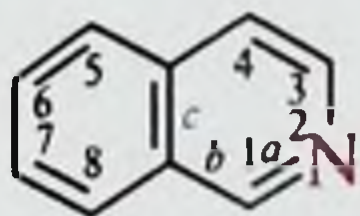
8-gidroksixinolinning metall (II) bilan hosil qilgan xelat kompleksi

8-gidroksixinolinning hosilalari – enteroseptol (8-gidroksi-7-yod-5-xlorxinolin), nitroksalin (8-gidroksi-5-nitroxinolin, 5-NOK), xinazol (8-gidroksixinoliniy sulfat) tibbiyotda antibakterial dori vositalari sifatida qo'llaniladi.



Oksin tibbiyotda ishak kasalliklarni davolashda keng qo'llaniladi analitik kimyoda. Oksin yordamida mis, rux, kadmiy va boshqa metallarni kam eriydigan cho'kmaga o'tkazib, miqdoriy va sifat analiz qilinadi. Oksinning tibbiyotda qo'llanishi uning bakteriyalarining yashashi uchun zarur bo'lgan mikroelement ionlarni biriktirib olishiga asoslangan.

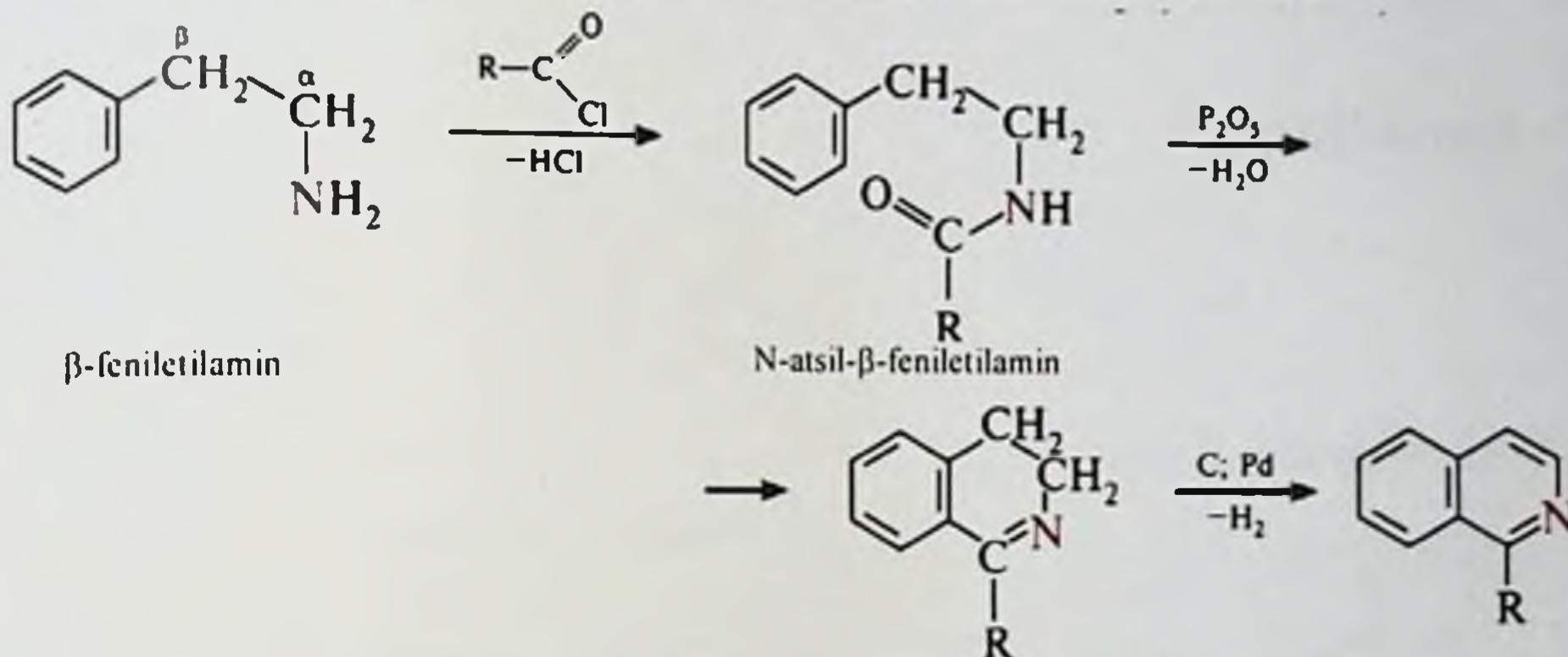
12.5.1.3. Izoxinolin



Izoxinolin (benz[s]piridin – xinolinning izomeri bo‘lib, u ham benzol va piridin halqalarining tutashichidan hosil bo‘lgan.

Izoxinolin kristall modda bo‘lib, suvda, etanol, xloroformlarda yaxshi eriydi.

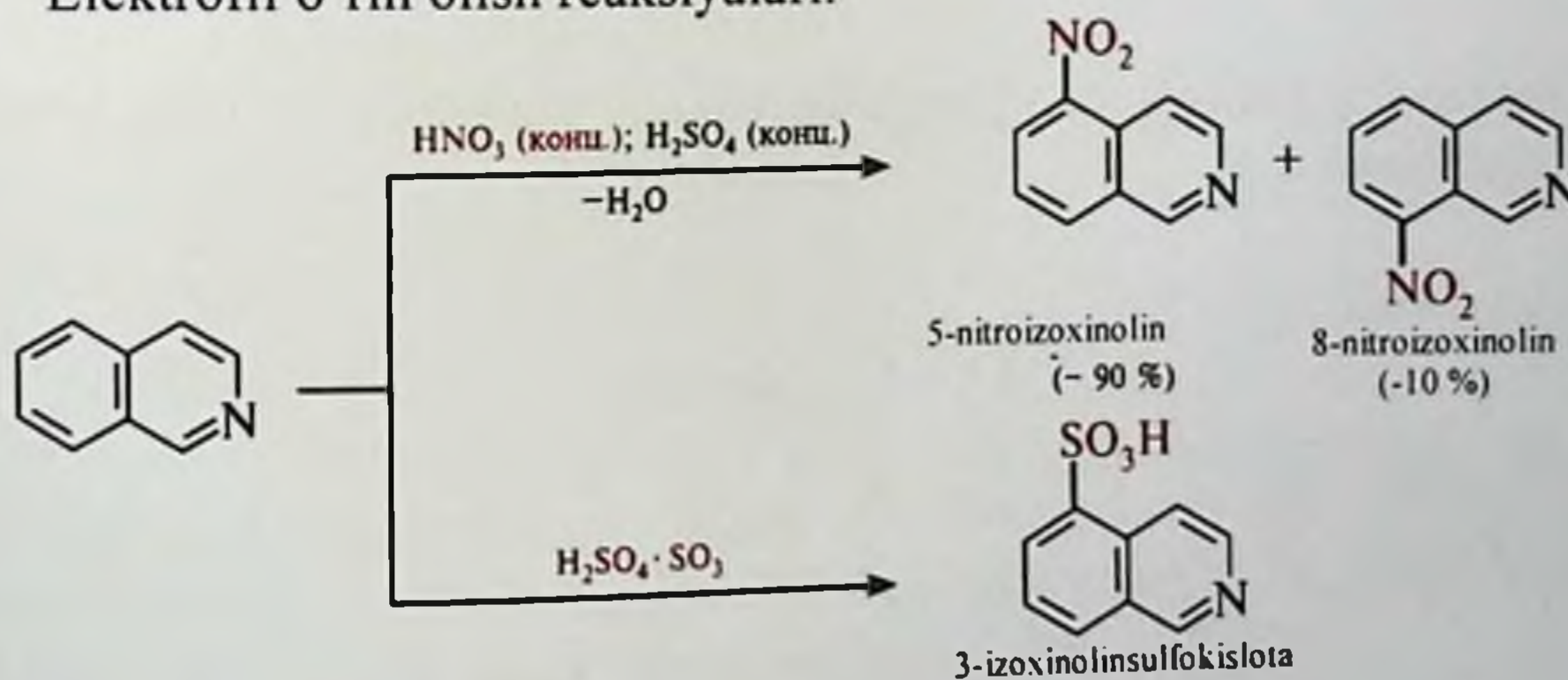
Izoxinolinning hosilalari β -feniletilamindan hosil bo‘ladi.



Kimyoviy jihatdan u xinolonga o‘xshaydi. Xinolin kabi asos xossasiga ega, ammo u xinolonga nisbatan kuchli asos.

Izoxinolin ham geteroatom hisobiga xos reaksiyalarga, elektrofil va nukleofil o‘rin olish reaksiyalariga kirishadi.

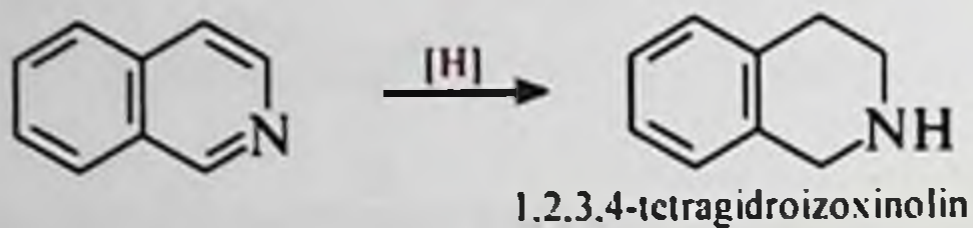
Elektrofil o‘rin olish reaksiyalari.



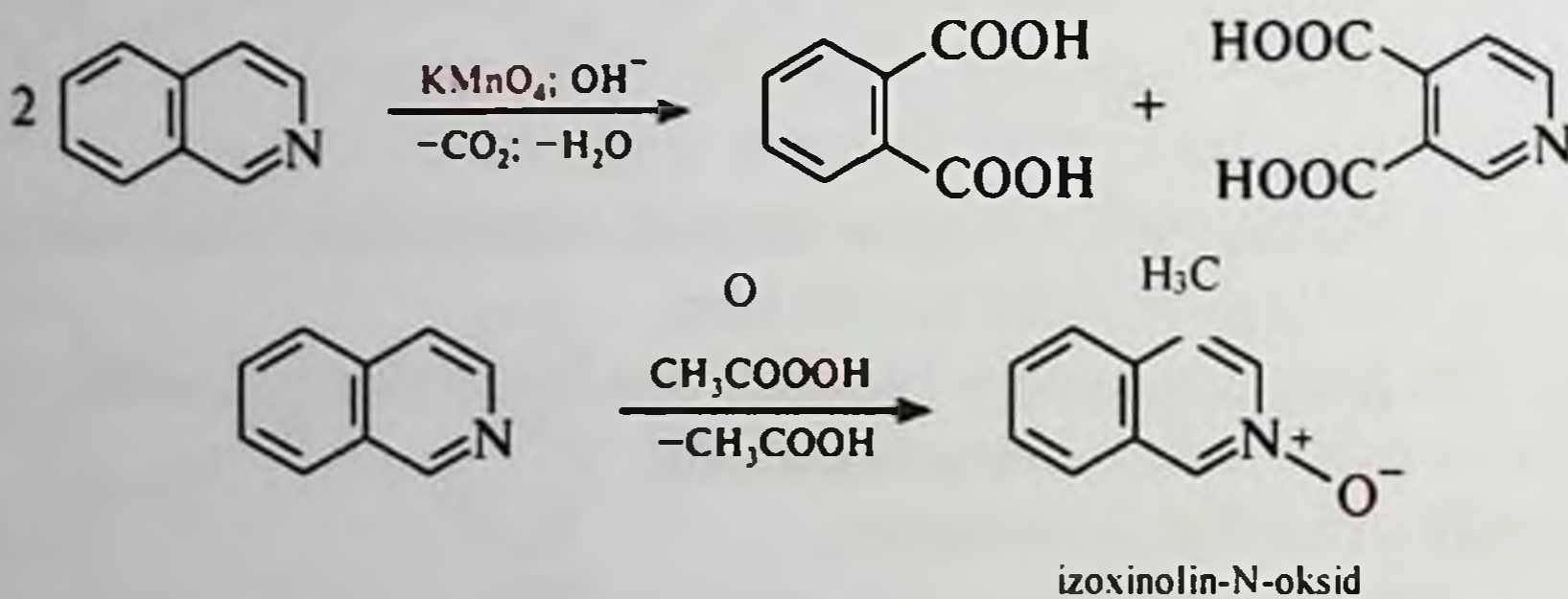
Nuleofil o‘rin olish reaksiyalari.



Qaytarilish reaksiyasi.

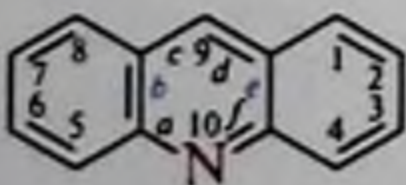


Oksidlanish reaksiyalari.



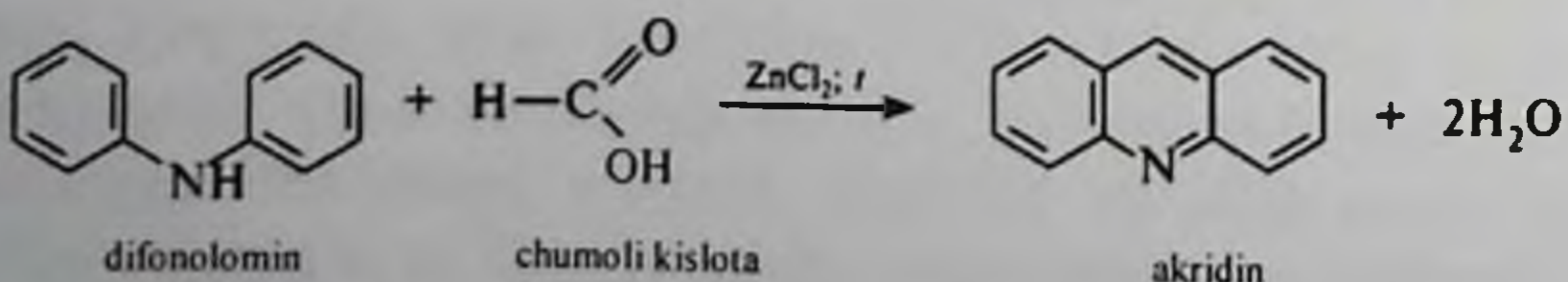
Izoxinolin yadrosi ko'pgina alkaloidlar – papaverin, morfin, kodein tarkibiga kiradi.

12.5.1.4. Akridin



Akridin xinolin va benzol halqalarining tutashichidan hosil bo'lgan kondensirlangan sistema.

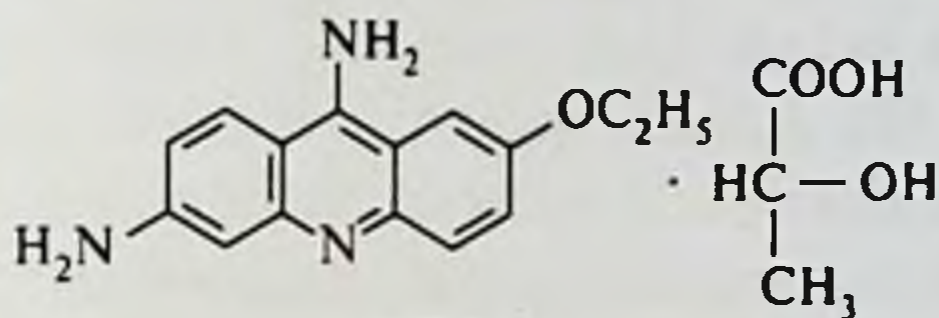
Akridin difenilamin bilan shumoli kislotaning o'zaro ta'siridan hosil bo'ladi.



Akridin ham kuchsiz asos. Mineral kislotalar, alkilgalogenidlar bilan tuzlar hosil qiladi. Elektrofil o'rin olish reaksiyalariga kirishadi. Bu reaksiyalar qiyin boradi.

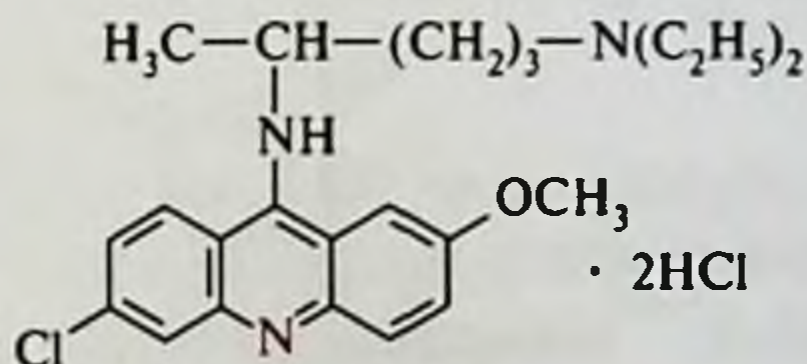
Akridinning hosilalari bo'yoq moddalar bo'lib, ularning ba'zi birlari dori moddalar sifatida qo'llaniladi.

Etakridin (rivanol) (2-etoksi-6,9-diaminoakridin). U sut kislota bilan tuz holida ishlab shiqariladi. Tibbiyotda yiringli yaralar, ishburug', angina va boshqa kasalliklarni davolashda kuchli bakteritsid vosita sifatida ishlatiladi.



etakridina laktat,
rivanol;
6,9-diamino-2-etoksiakridina laktat

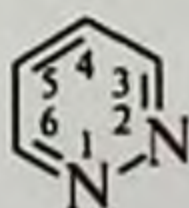
Akrixin (2-metoksi-6-xlor-9-dietilaminoizoamilaminokridin) bezgakni davolashda qo'llaniladi.



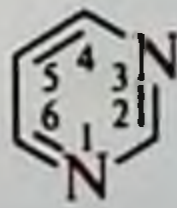
akrixin;
9-(4'-dietilamino-1'-metilbutilamino)-
2-metoksi-6-xlorakridina digidroxlorid

12.5.2. Olti a'zoli ikkigeteroatomli geterohalkali birikmalar

Olti a'zoli ikki geteroatomli geterohalqali birikmalarga (diazinlar) quyidagi birikmalar kiradi.



piridazin
(1,2-diazin)



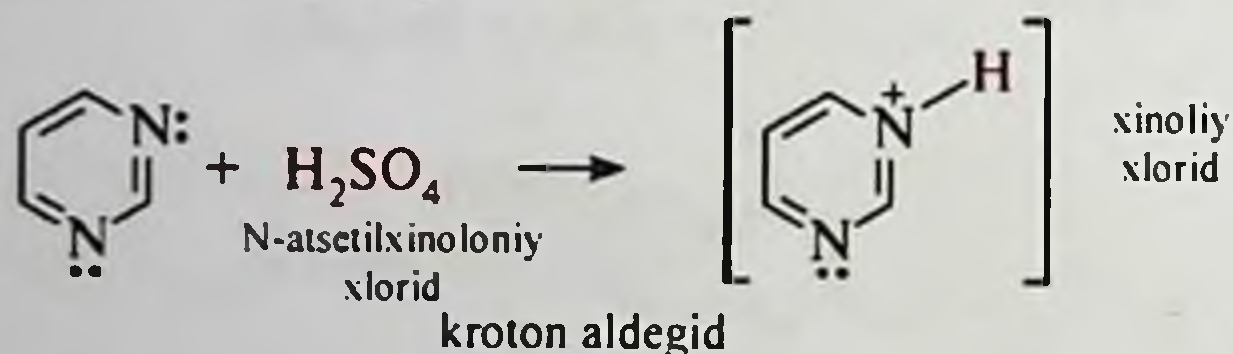
pirimidin
(1,3-diazin)



pirazin
(1,4-diazin)

Geteroatomli ikkita piridin tipidagi azot bo'lgan olti a'zoli geteroaromatik birikmalar yoki diazin halqasi saqlagan bi- va polisiklik birikmalar diazinlar deyiladi.

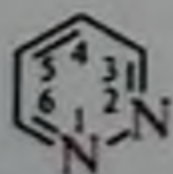
Diazinlarni piridindagi α - yoki β - yoxud γ -holatdagi =SNCH guruh azot atomiga almashingan hosila deb qarash mumkin. Shuning uchun ular piridingan xos bo'lgan xossalarni namoyon etadi. Piridin kabi 6π -elektrondan iborat yopiq ta'sirlashgan sistema – 6π -sekstetni hosil qiladi. 6π -sekstet to'rtta uglerod atomlarining bittadan p -elektroni va ikkala azot atomlarining p -elektron orbitallari qoplanichidan vujudga keladi. 6π -sekstetni hosil bo'lichida ikkala azot atomining bo'linmagan elektron juftlari ishtirok etmaydi. Shu sababli diazinlar asos xossasiga ega. Azot atomlarining bir-biriga dezaktivlovchi ta'sirida ularning asosli xossasi juda kuchsiz (piridinikidan ham kuchsiz). Azot atomlarining bo'linmagan elektron juftlari 6π -sekstet ta'sirida bo'ladi, erkin emas. Ularning o'ziga protonni biriktirishi qiyin. Shuning uchun asosligi past. Shunday bo'lsa-da diazinlar kuchli mineral kislotalar bilan tuz hosil qiladi. Ammo diazinlar tarkibida ikkita asos markazi bo'lishiga qaramay, faqat mineral kislotaning bir ekvivalenti bilan reaksiyaga kirishadi.



Diazinlar piridin kabi elektrofil va nukleofil o'rin olish reaksiyalariga kirishadi. Piridazin, pirimidin, pirazin molekullardagi piridin tipidagi ikkala azot atomi elektronoakseptor bo'lib, halqadagi uglerod atomlardagi elektron zichlikni kamaytiradi. Buning natijasida diazinlarning elektrofil o'rin olish reaksiyalardagi reaksiya qobiliyati pasaygan, juda qiyin boradi.

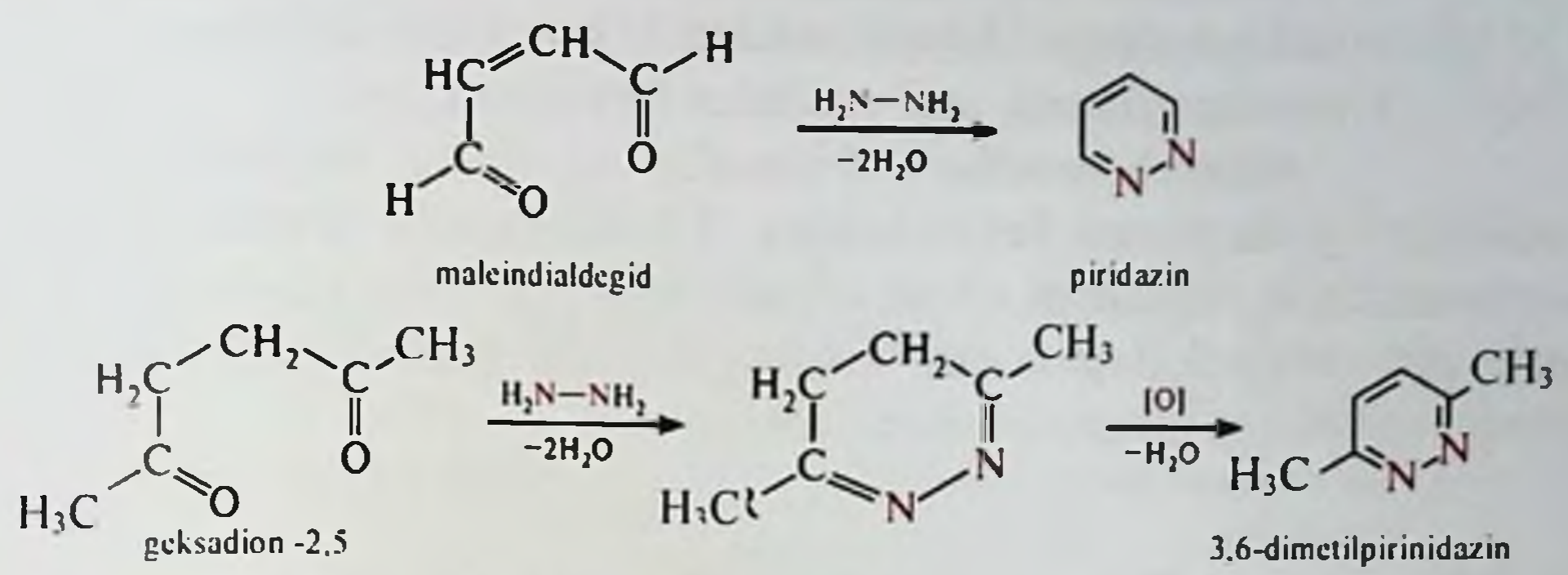
Elektrofil o'rin olish reaksiyalari elektronodonor o'rinbosarlar (NH_2 -, $-\text{OH}$ guruhlar) mavjud bo'lganida 5-holatda boradi. Ammo diazin halqasidagi elektron zichlikni kamayishi nukleofil o'rin olish reaksiyalarning oson amalga oshishiga olib keladi. Nukleofil o'rin olish reaksiyalari 2-,4- va 6-holatlarda bo'ladi.

12.5.2.1. Piridazin

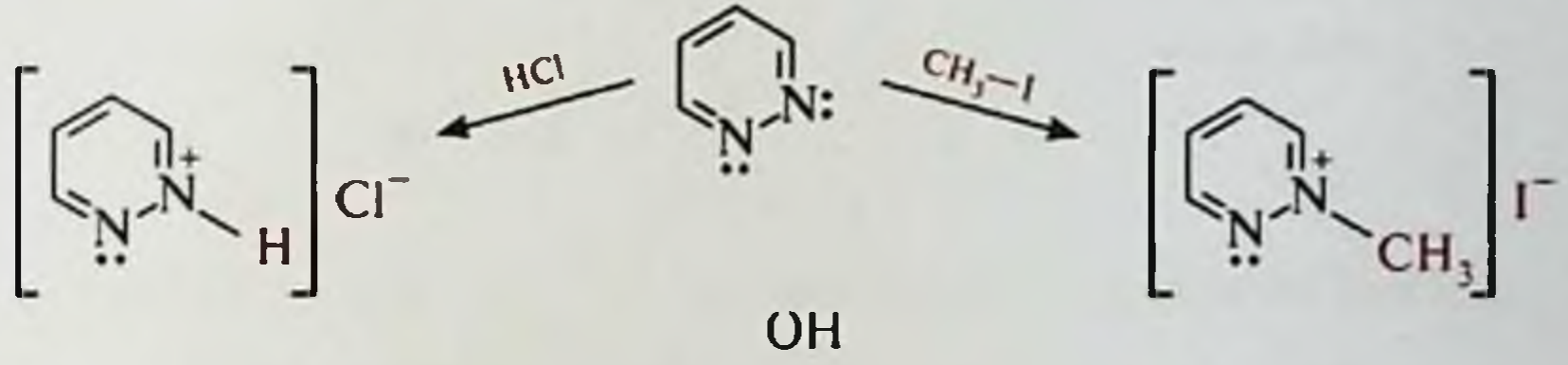


Piridazin (1,2-diazin) suvda, etanolda, benzolda yaxshi eriydigan rangsiz suyuqlik.

Olinish usullari. Piridazin va uning hosilalari gidrazinning to'yingan yoki to'yinmagan 1,4-dikarbonil birikmalar bilan kondensatsiya reaksiyasi orqali olinadi.

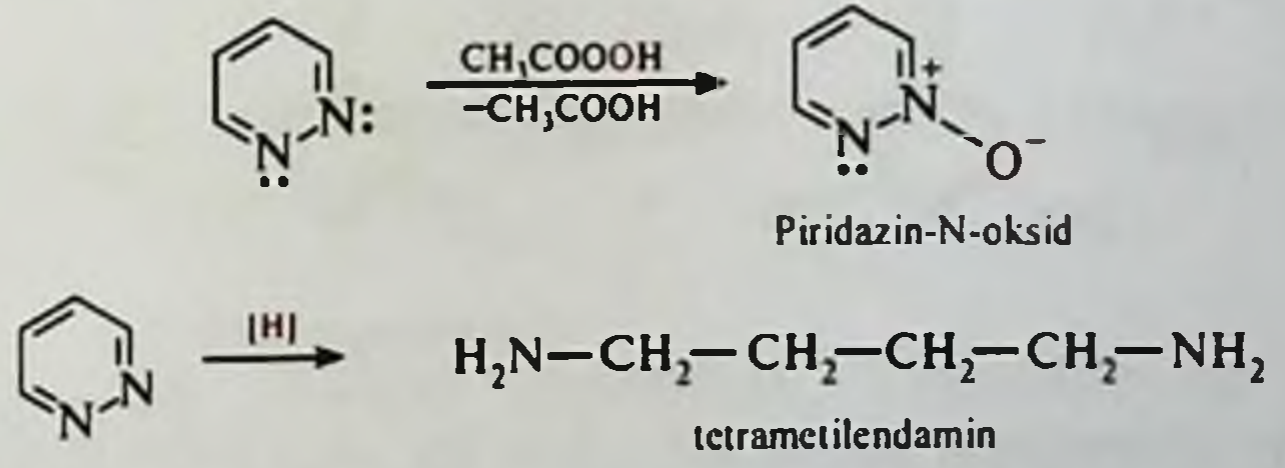


Kimyoviy xossalari. Piridazin *kuchsiz asos*, mineral kislotalar va alkilgalogenidlar bilan tuzlar hosil qiladi.

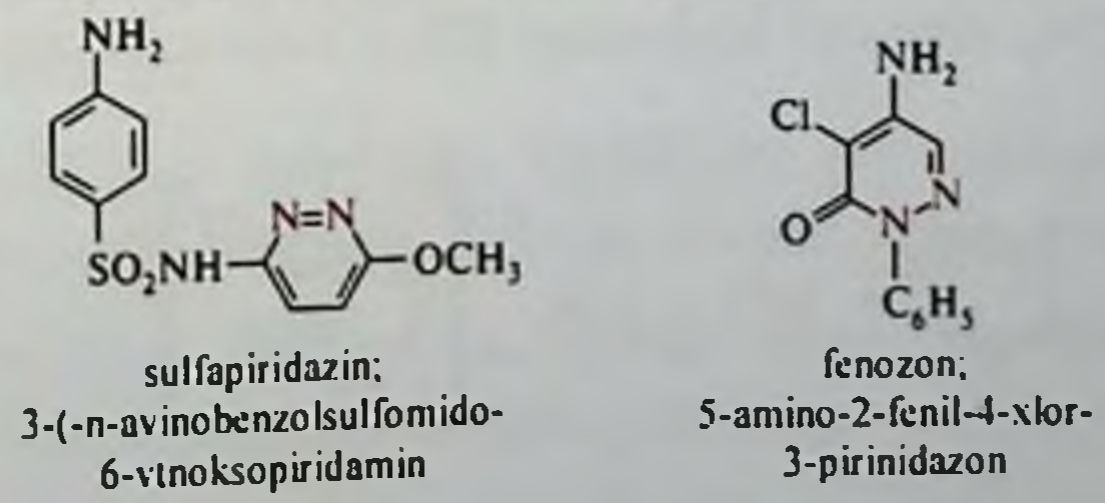


Piridazin *elektrofil o'rin olish reaksiyalariga* juda qiyinshalik bilan kirishadi. Nitrolash, sulfolash, galogenlash reaksiyalari amalda bormaydi.

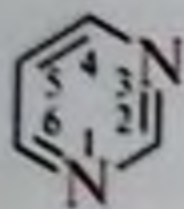
Piridazin peroksikislotalar ta'sirida *oksidlanadi*, katalizatorlar ishtirokida *qaytariladi*.



Piridazin hosilalari dori vositalari va gerbitsidlar sifatida qo'llaniladi.

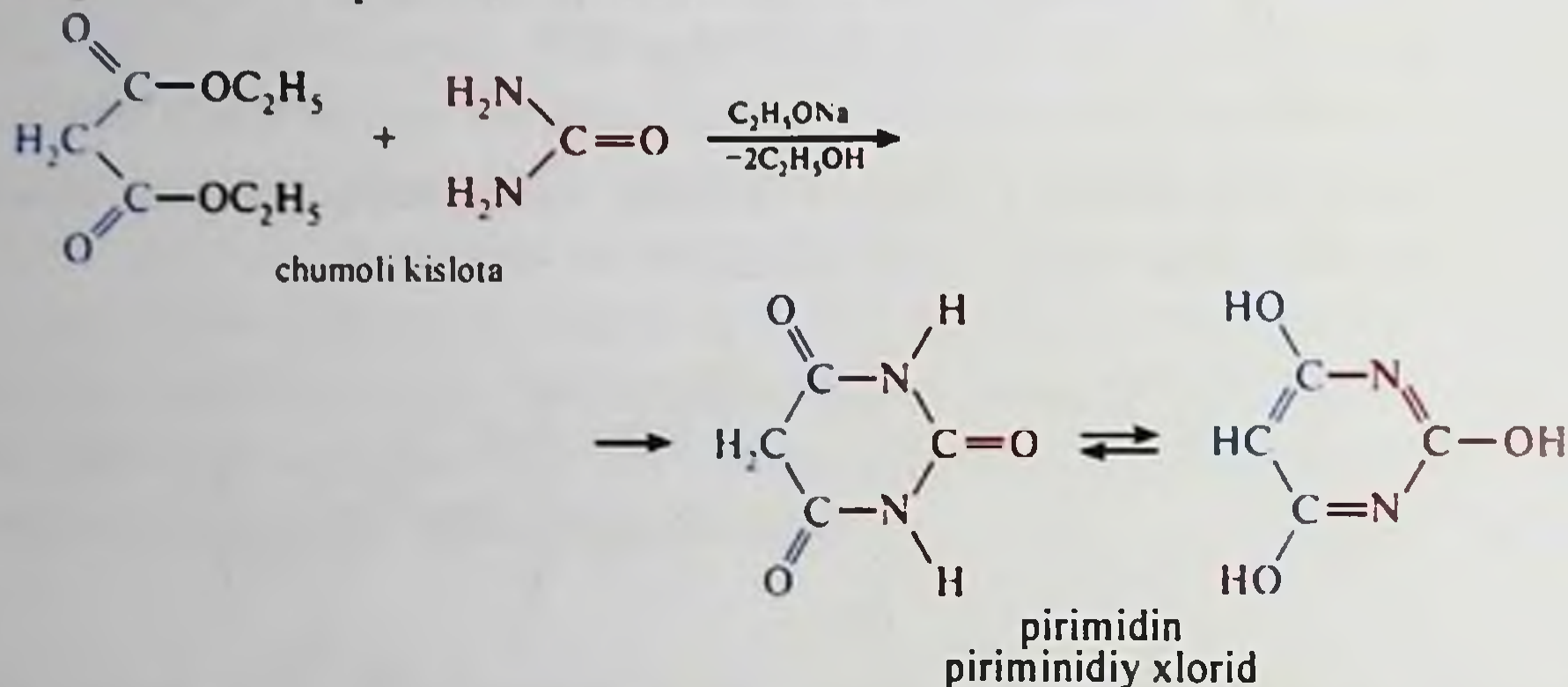


12.5.2.2. Pirimidin

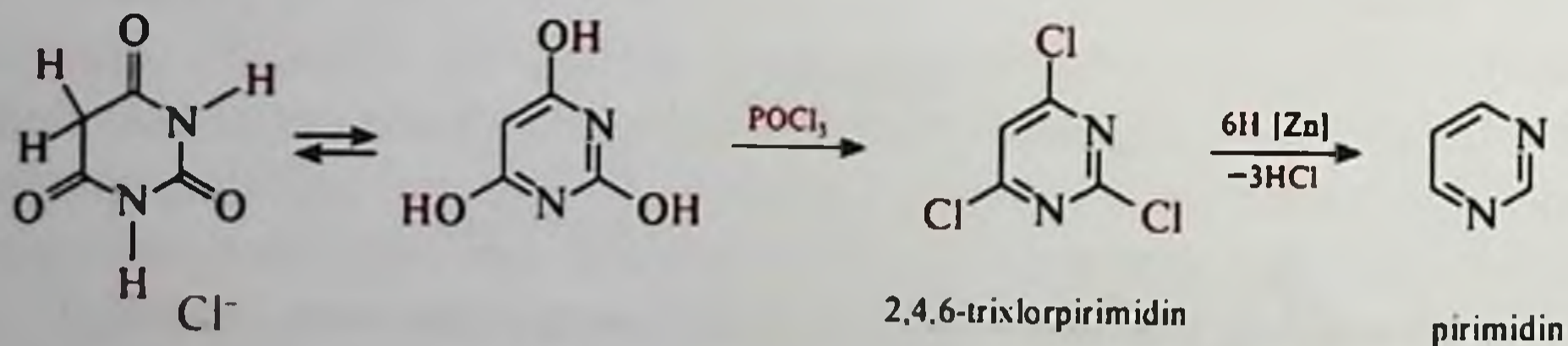


Pirimidin (1,3-diazin) suvda, etanolda, dietil efirda yaxshi eriydigan rangsiz kristall modda. U ko'pgina vitaminlar, nuklein kislotalar, sintetik dori vositalari tarkibiga kiradi.

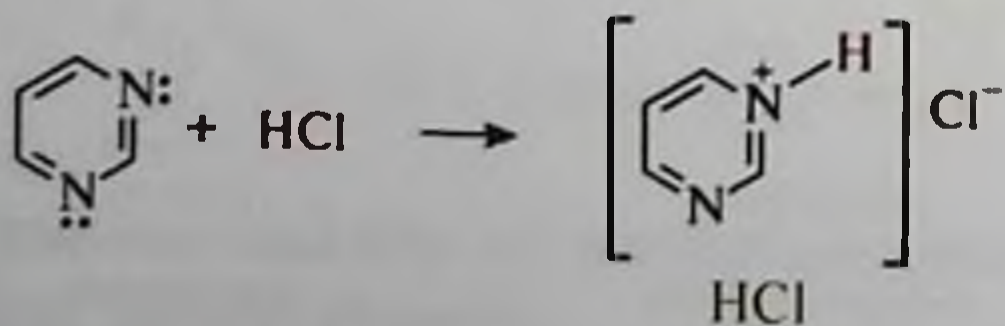
Olinish usullari. Pirimidin va uning hosilalari asosan mochevina yoki tiomochevinalarning 1,3-dikarbonilli birikmalar bilan kondensatlanish reaksiyasi orqali olinadi. Malon efirning mochevina bilan natriy etilat ishtirokidagi o'zaro ta'sirida pirimidin hosilasi barbitur kislota olinadi, undan esa pirimidin sintezlanadi.



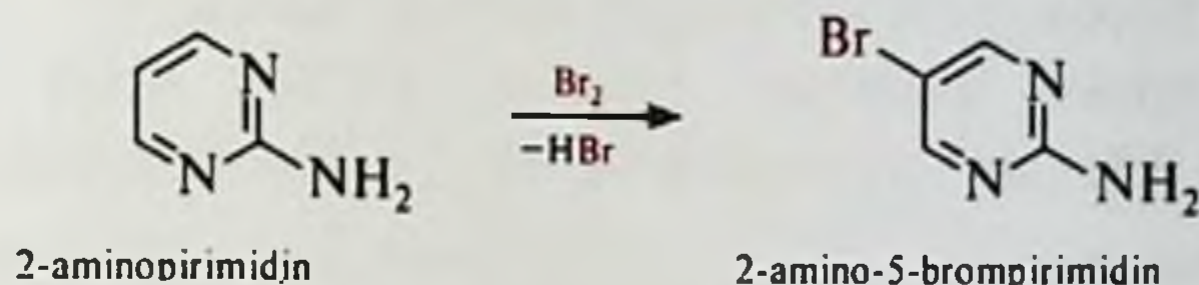
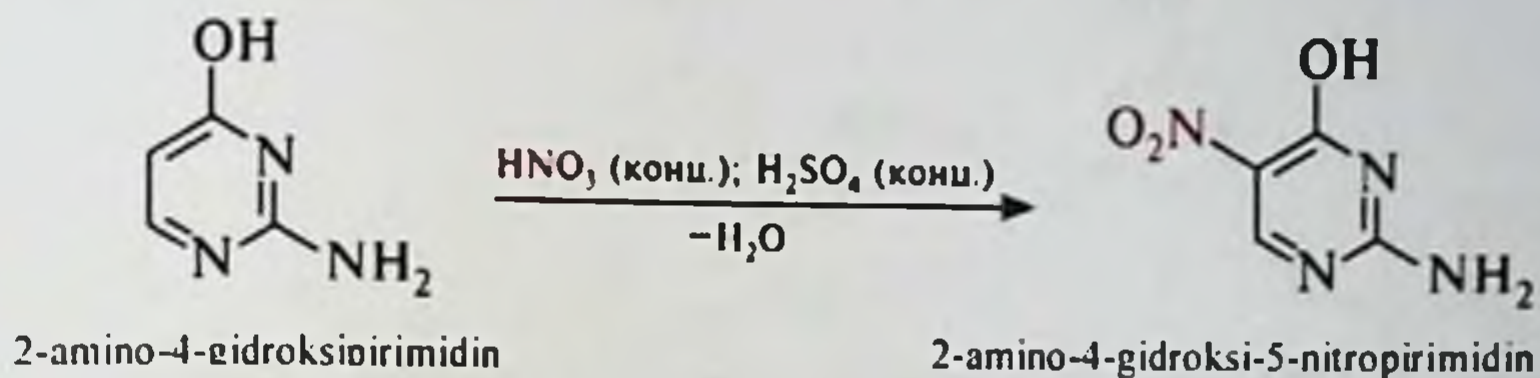
Barbitur kislota tautomer shakliga (trigidroksipirimidin) fosfortrixloroksid ta'sir ettirilib, 2,4,6-trixlorpirimidin olinadi. Uni qaytarib, pirimidin hosil qilinadi.



Kimyoviy xossalari. Pirimidin barcha diazinlar kabi kimyoviy xossalari, elektron tuzilishi jihatdan piridingan o'xshaydi. Pirimidin ham *kuchsiz asos* bo'lib, mineral kislotalar bilan bitta azot atomi bo'yicha tuz hosil qiladi.



Halqadagi ikkala azot atomlarining elektronoakseptor ta'siri tufayli piridin *elektrofil o'rin olish reaksiyalariga* kirishmaydi. Agar pirimidin halqasida bitta yoki bir nechta elektronodonor o'rinbosarlar (NH_2 -, $-\text{OH}$ -, $-\text{SH}$) bo'lsa, elektrofil o'rin olish reaksiyalari 5-holatda borishi mumkin.



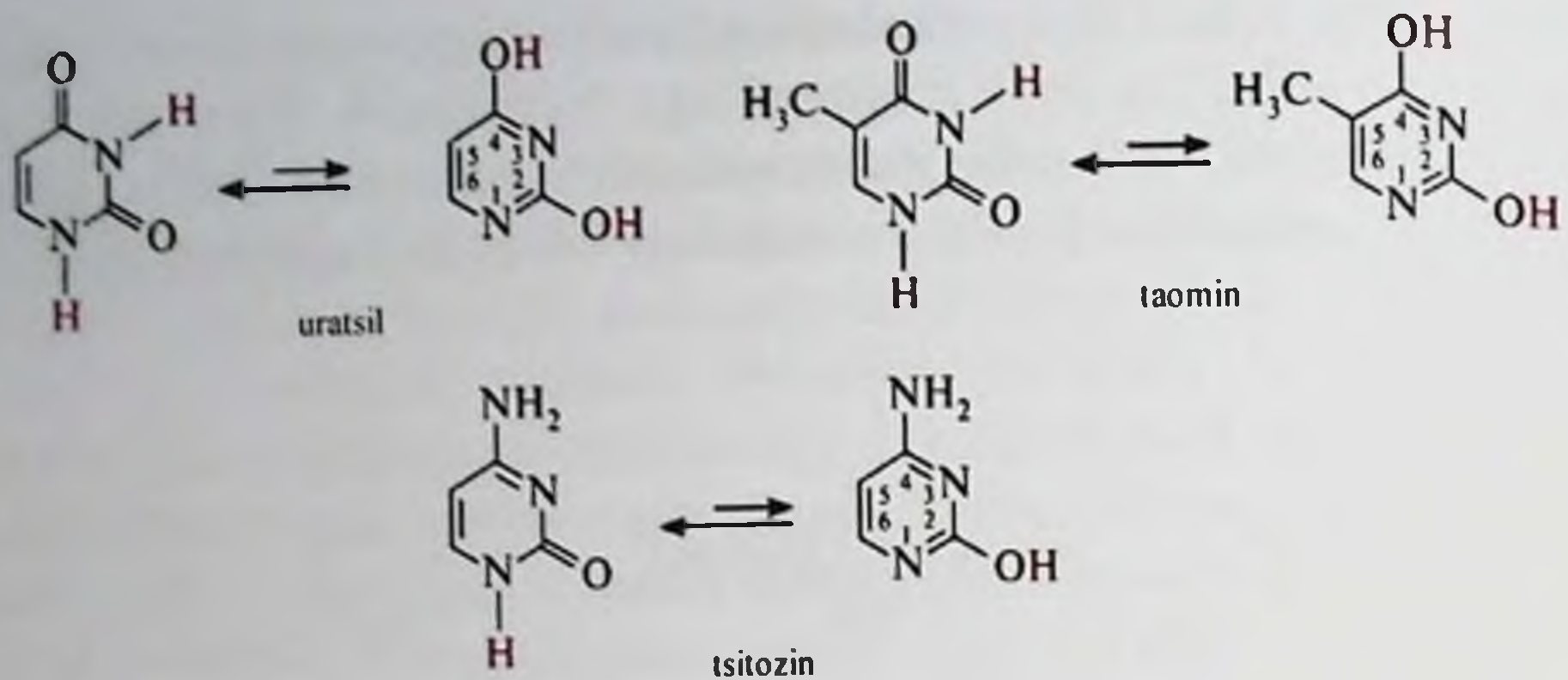
Nukleofil o'rin olish reaksiyalari 2,4,6-holatlarda boradi.



Pirimidinning muhim hosilalari. Pirimidinning gidroksi- va aminohosilalari katta biologik ahamiyatga ega bo'lib, ular tibbiyotda keng qo'llaniladi. Bu hosilalarga birinchi navbatda pirimidin nuklein asoslari va barbitur kislota kiradi.

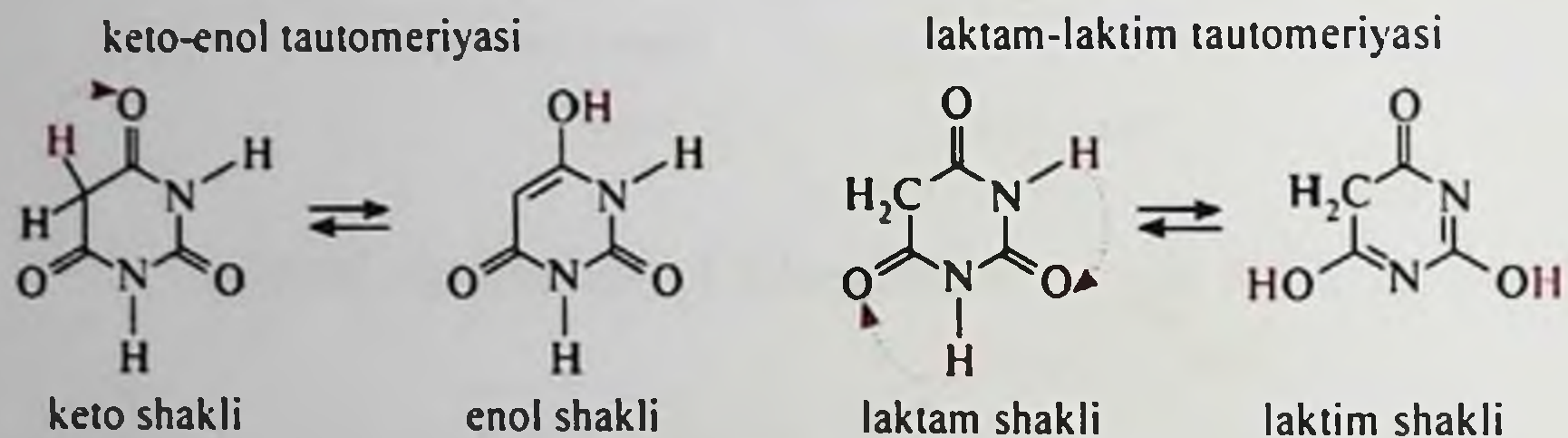
Nuklein kislotalar tarkibiga kiradigan pirimidinning hosilalari – *pirimidin asoslari* deb yuritiladi. Ularga uratsil, timin, sitozinlar kiradi.

Pirimidin asoslari laktim va laktam tautomer shakllarda mavjud bo'ladi, asosan laktam shaklda ko'proq bo'ladi.

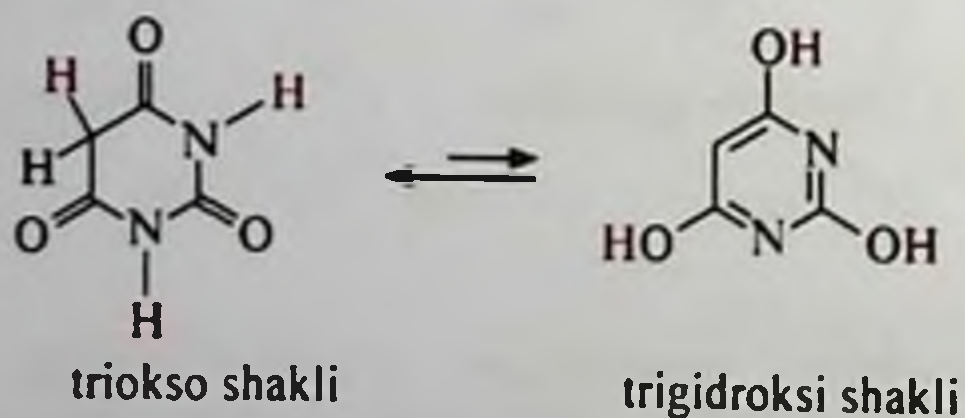


Barbitur kislota (2,4,6-trioksipirimidin) suvda, etanolda yomon eriydigan, dietil efirda yaxshi eriydigan kristall modda.

Barbitur kislota tautomer birikma bo'lib, unga bir vaqtda tautomeriyaning ikki turi – keto-enol va laktam-laktim tautomeriyalar xos.

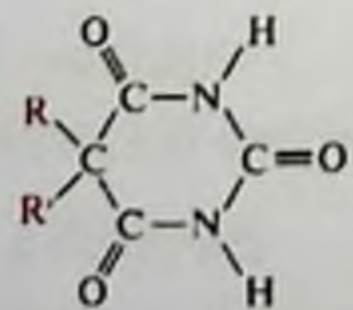


Natijada barbitur kislota ikki tautomer shakllarda: triokso- va trigidroksishakllarda mavjud bo'ladi. Triokso shaklning miqdori ko'proq bo'ladi.



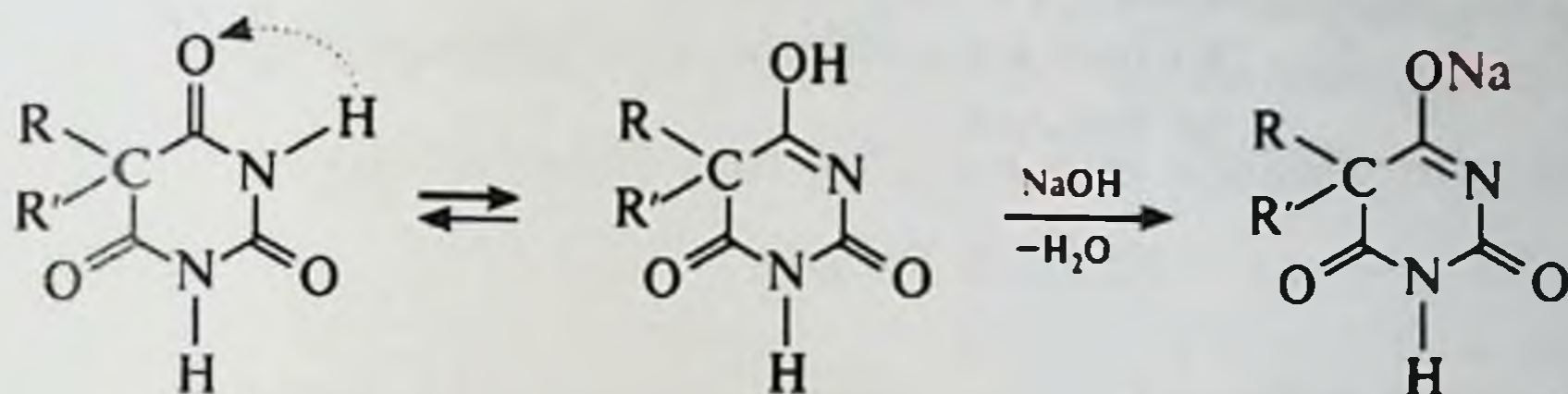
Barbitur kislota sirka kislotadan ham kuchli kislota hisoblanadi. Uning kislotali xossasi enol shakldagi gidroksil guruh vodorodining harakatshanligi bilan izohlanadi.

Barbitur kislota ning 5,5-dialmashingan hosilalari tibbiyotda uyqu keltiruvchi dori vositalari sifatida qo'llaniladi va bu dori vositalari *barbituratlar* degan umumiy nom bilan nomlanadi.



Agar barbiturat tarkibidagi $R, R=C_2H_5$ bo'lsa barbital; $R=C_2H_5$, $R=C_6H_5$ – fenobarbital; $R=C_2H_5$, $R=izo-C_5H_{11}$ – barbamil preparatlari hosil bo'ladi.

Barbituratlar uchun faqat laktam-laktim tautomeriya xos. Barbituratlar laktim shakli hisobiga kuchsiz kislota xossasini kamoyon qilib, ishqor bilan suvda eriydigan tuzlar hosil qiladi.



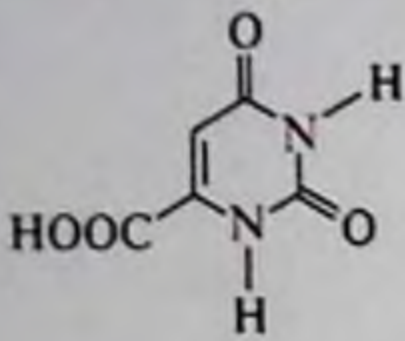
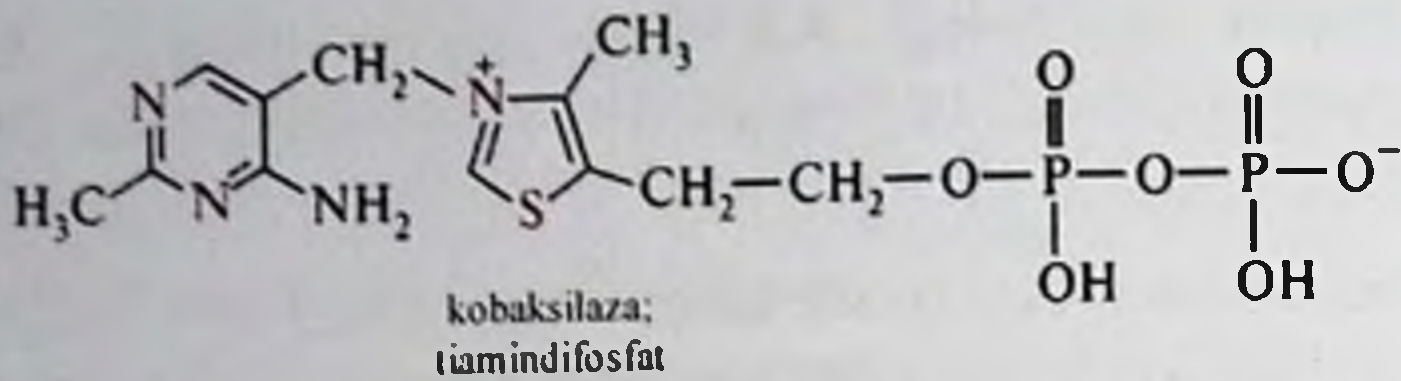
Barbituratlar tibbiyotda 1903-yildan boshlab qo'llanila boshlagan. Ilgari ular tinshlantiruvchi va uyqu keltiruvchi vositalar sifatida ishlatilgan. Barbituratlarning terapevtik ta'sir doirasi tor bo'lib, me'yor oshib ketishi natijasida ularning organizmni ta'sirida zaharlanishi aniqlangan. 1978-yilda narkotik vaxavfli vositalar bo'yicha AQSH Byurosi barbituratlarni qo'llashni sheklash bo'yicha qaror qabul qilgan.

Vitamin B₁ (tiamin xlorid) metilen guruh orqali bog'langan pirimidin va tiazol halqalarini saqlaydi.



Vitamin B₁ guruh no'xatda, bug'doy kepagida, kartoshka, karamda saqlanadi. B₁ vitamini etishmaganda insonda "beri-beri" deb ataladigan kasallik paydo bo'ladi. Tibbiyotda tiamin xlorid B₁ vitamini avitaminozida, radikulit, nevrit kasalliklarini davolashda ishlatiladi.

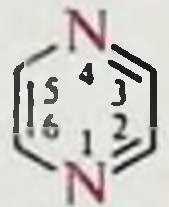
Tirik organizmlarda vitamin B₁ning fiziologik faol formasi – bu koferment *kokarboksilaza* (tiamindifosfat) bo'lib, u uglevodlar almashinuvi jarayonida ishtirok etadigan fermentlar tarkibiga kiradi.



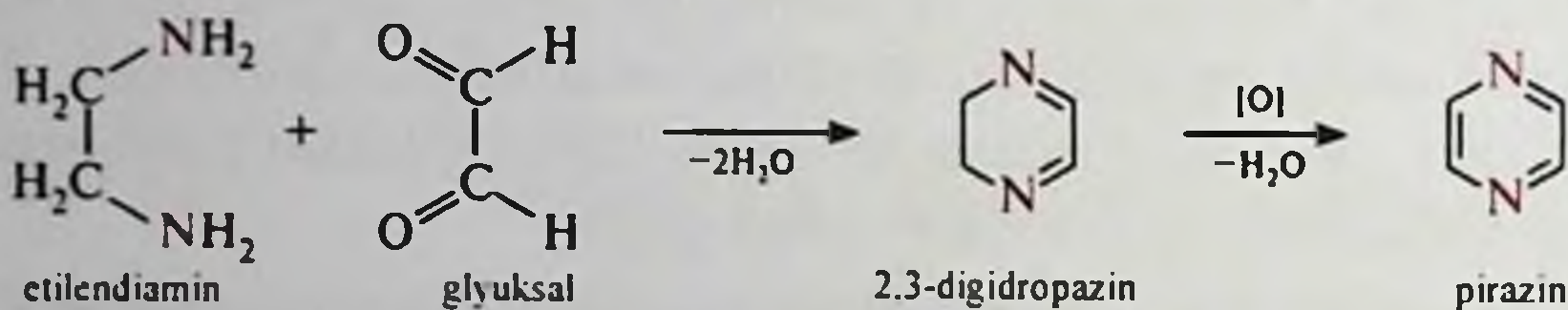
Orot kislota (6-uratsilkarbon kislota) hayvon to'qimalarida va o'simliklarda saqlanadi. Uning kaliyli tuzi (kaliy orotat) tibbiyotda yurak, jigar, o't yo'llari kasalliklarni davolashda stimulyator sifatida qo'llaniladi.

12.5.2.3. Pirazin

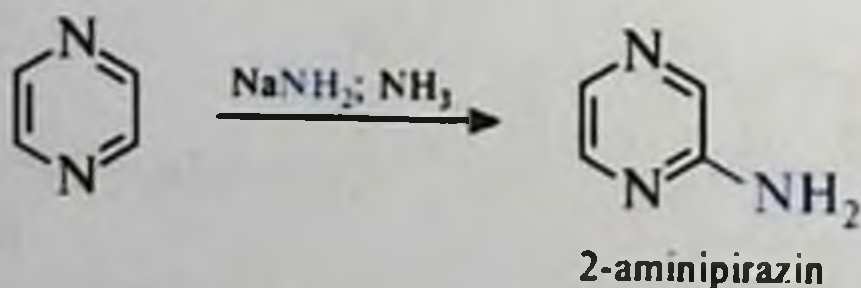
Pirazin (1,4-diazin) rangsiz, kristall modda bo'lib, suv, etil spirt, dietilefirlarda yaxshi eriydi.



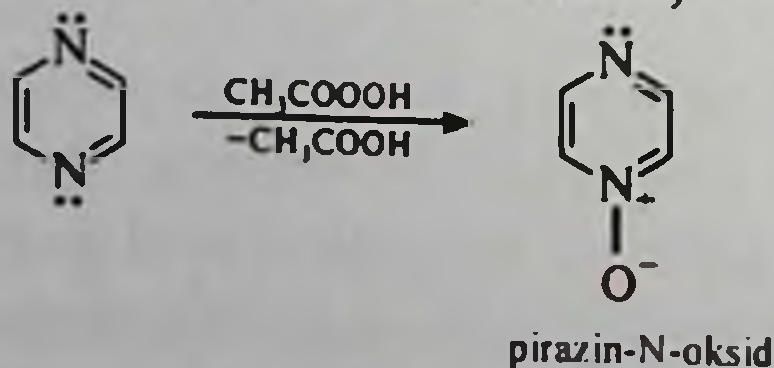
Olinish usullari. Pirazin va uning hosilalari 1,2-diaminlarning 1,2-dikarbonil birikmalar bilan o'zaro kondensatlanish reaksiyasi orqali olinadi.



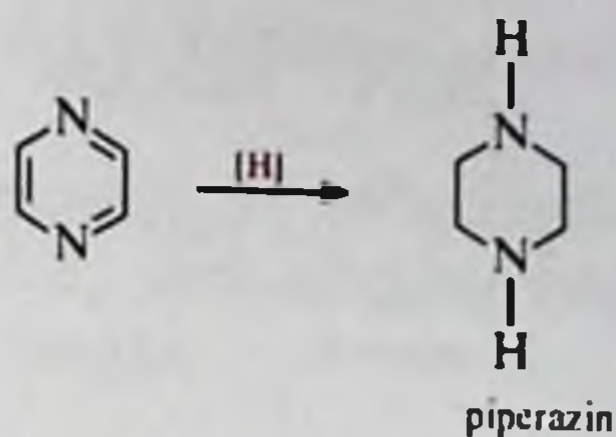
Kimyoviy xossalari. Pirazin ham barcha diazinlarga kabi *kuchsiz asos, elektrofil o'rin olish reaksiyalariga* qiyin kirishadi. *Nukleofil o'rin olish reaksiyalari nisbatan oson boradi.*



Pirazin peroksikislotlar ta'sirida *oksidlanib*, N-oksidi hosil qiladi.

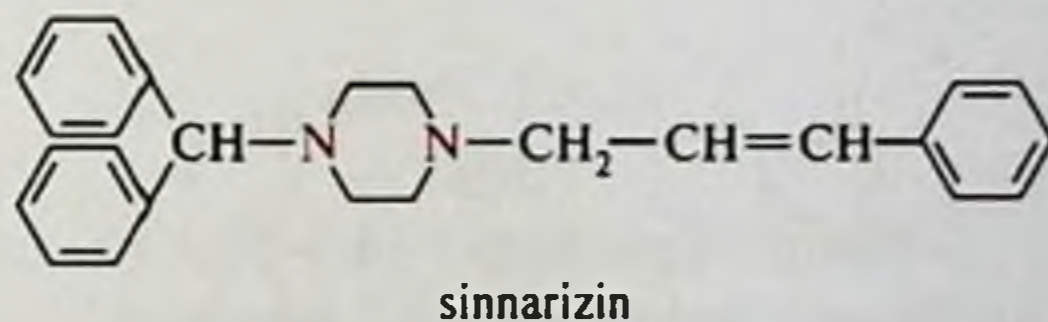
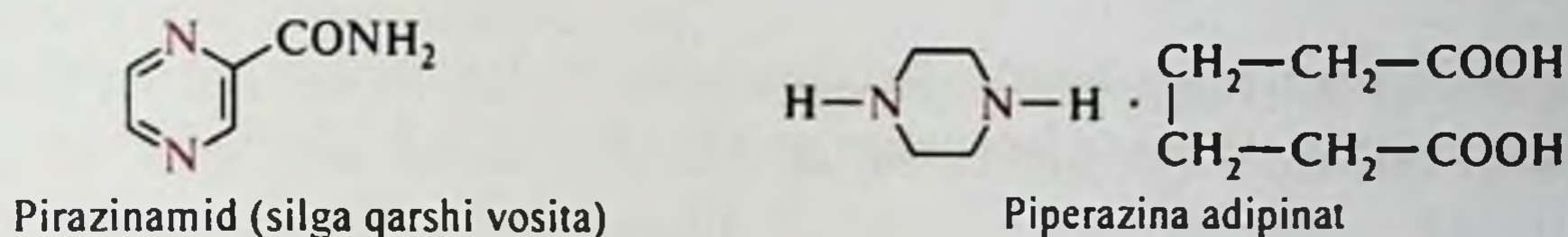


Pirazin qaytarilganda olti atom vodorodni biriktirib, piperazinga aylanadi.

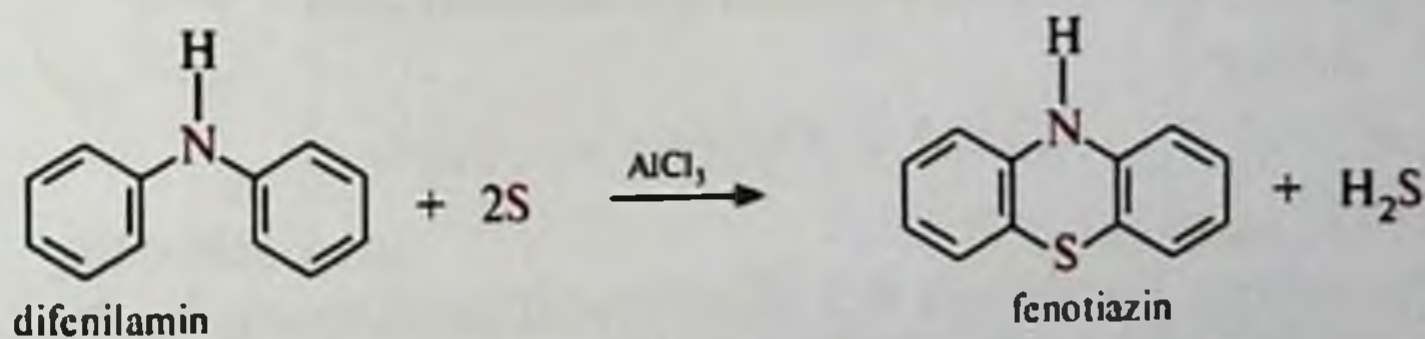


Piperazin aromatik xossaga ega emas. Pirazinga nisbatan kuchli asos, u ikkilamchi alifatik aminlarga xos bo'lgan xossalarni namoyon qiladi.

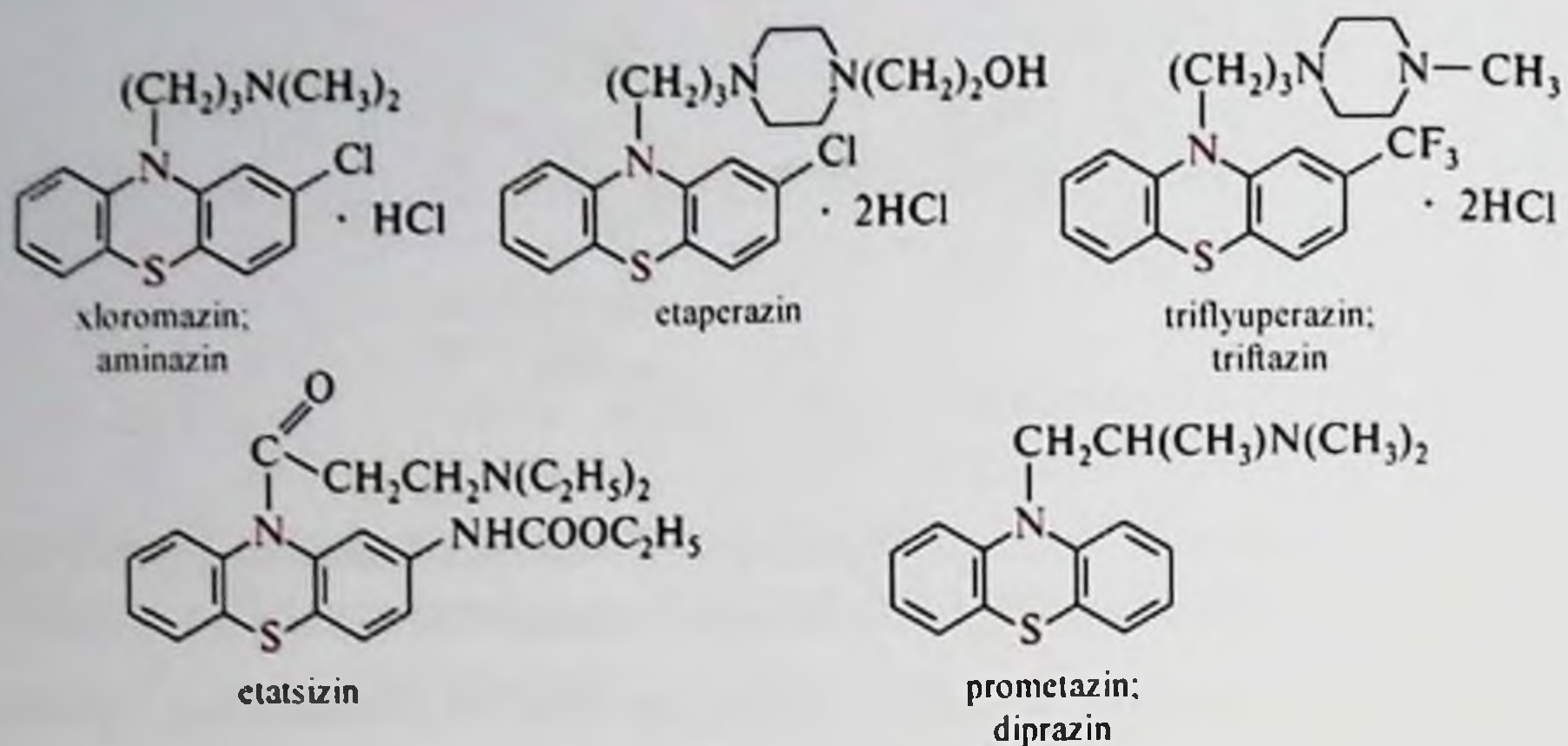
Pirazin va piperazin halqalari ko'pgina dori vositalarining tarkibiga kiradi.



Tiazinning ikkita benzol halqasi bilan kondensirlanichidan *fenotiazin* hosil bo'ladi. Fenotiazin difenilaminning katalizator ishtirokida oltingugurt bilan qizdirib olinadi.



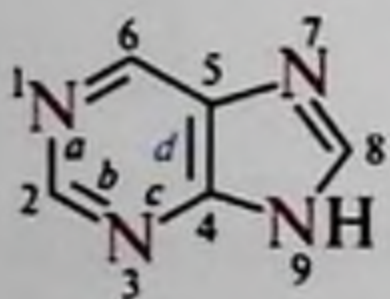
Fenotiazinlar sariq rangli moddadir. Uning molekulasiga auksoxrom guruhlar kiritilsa, bo'yoq moddalar hosil bo'ladi. Fenotiazin katta ahamiyatga ega, u va uning hosilalaridan tibbiyotda ruhiy kasalliklarni davolashda qimmatbaho farmatsevtik preparatlar olinadi.



12.6. Kondensirlangan geterohalqali birikmalar

Geterohalqalarning kondensirlangan sistemalari ichida tabiatda keng tarqalgan – purin va uning hosilalari muhim ahamiyat kasb etadi.

12.6.1. Purin

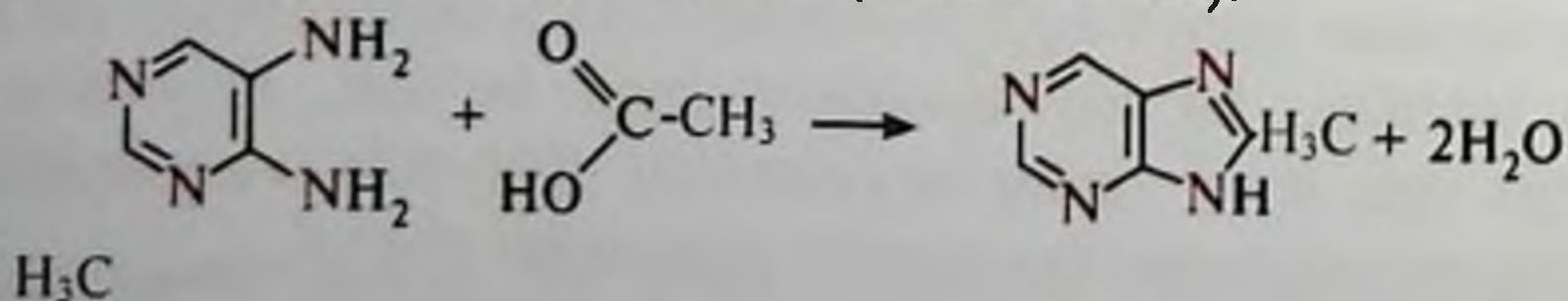


Purin (imidazo [4,5-d]pirimidin) pirimidin va imidazol halqalarining tutashichidan hosil bo'lgan kondensirlangan sistema.

Purinning almashingan hosilalarini nomlash uchun purin halqasidagi element atomlari raqamlanadi. Raqamlash pirimidin halqasidagi azot atomidan boshlanadi. Bunday raqamlash kondensirlangan sistemalarni raqamlash qoidalariga mos kelmasa-da, lekin shunday raqamlash qabul qilingan.

12.6.1.1. Olinish usullari

Purin va uning hosilalari 4,5-diaminopirimidinining karbon kislotalar bilan kondensatsiyasi bo'yicha olinadi (*Traube usuli*).



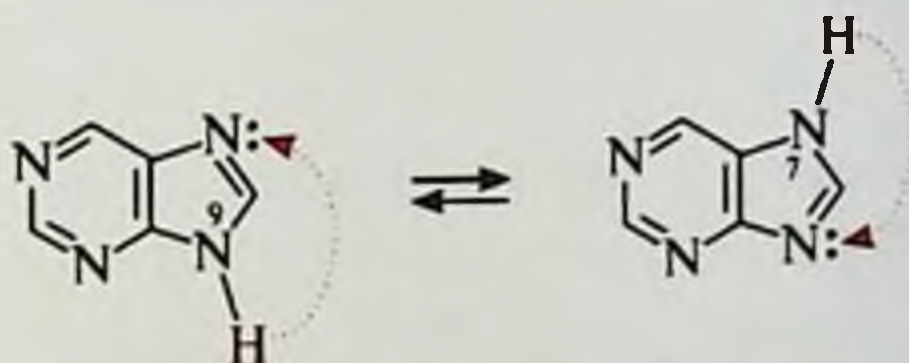
12.6.1.2. Fizikaviy xossalari

Purin tabiatda uchramaydi. U birinchi marta E.Fisher tomonidan sintezlangan. Suvda yaxshi, atseton, dietil efir, xloroformlarda yomon eriydigan rangsiz kristall modda.

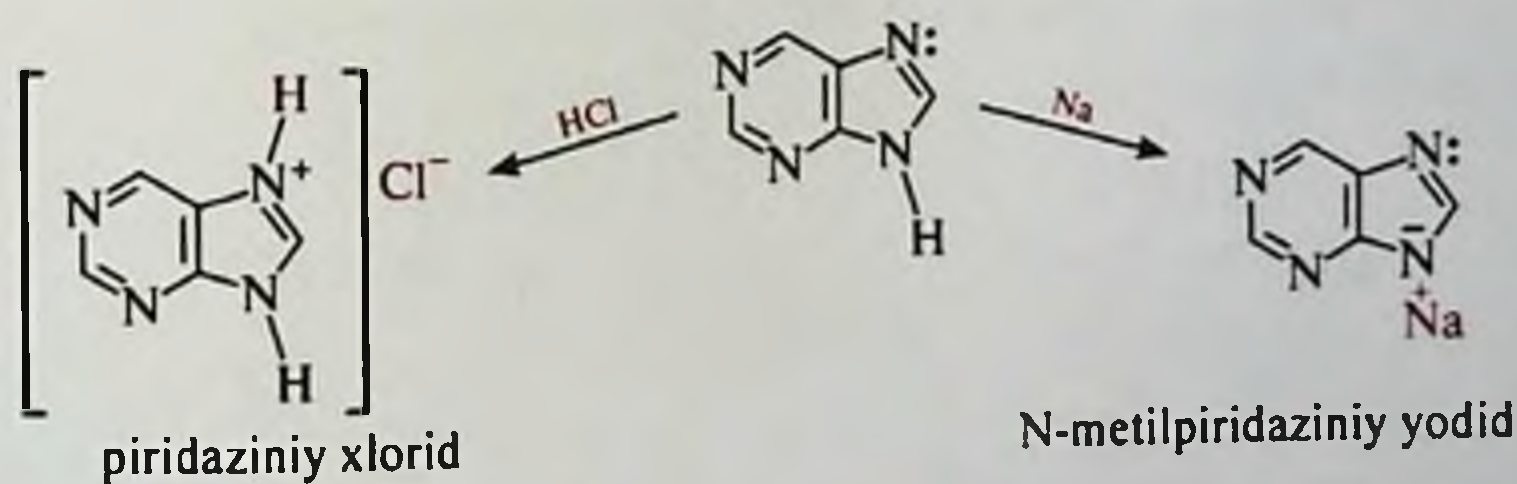
12.6.1.3. Kimyoviy xossalari

Purin geteroaromatik birikmalarga kiradi. Chunki uning molekulasida yassi tuzilishga ega, 10π -elektronlardan iborat ta'sirlashgan sistema. 10π -elektrondan tarkib topgan yopiq ta'sirlashgan sistemani hosil qilishda piridin tipidagi uchta azot atomlari va barcha uglerod atomlari o'zining bittadan p -elektroni bilan ikkilamchi azot (pirrol tipidagi) bo'linmagan elektron jufti bilan ishtirok etadi.

Purin strukturasi imidazol halqasining mavjudligi unga imidazolga xos bo'lgan xossalarni beradi, ya'ni imidazolga xos bo'lgan azol tautomeriyasi puringa ham xosdir.



Purin tarkibidagi imidazol halqasidagi azotlar hisobiga amfoter xossani namoyon qiladi, ya'ni kuchli kislotalar va asoslar bilan tuzlar hosil qiladi.



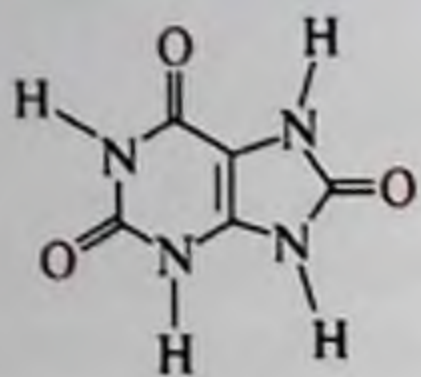
Pirimidin halqasidagi azot atomlari bir-biriga nisbatan elektronoakseptor bo'lib, mineral kislotalar bilan reaksiyaga kirishmaydi.

12.6.1.3. Purinning muhim xosilalari

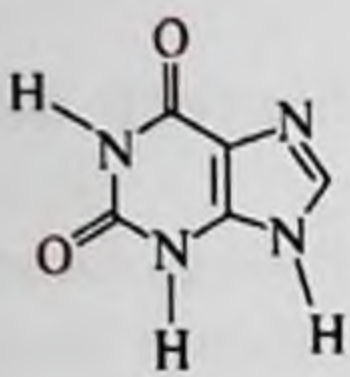
Purinning o'zi tabiatda uchramasa ham, ammo uning hosilalari tabiatda keng tarqalgan.

Purinning hosilalaridan gidroksi- va aminohosilalari biologik muhim birikmalar – nuklein kislotalar, dori vositalari, vitaminlar, alkaloidlar tarkibiga kiradi.

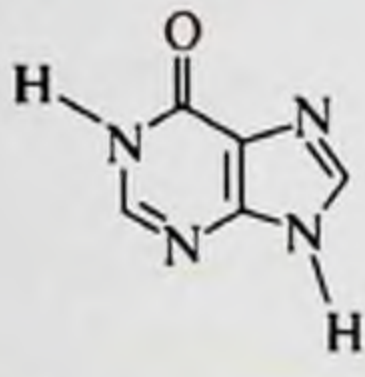
Purinning gidroksihosilalariga gipoksantin, ksantin, siydik kislotalar kiradi.



siydik kislota



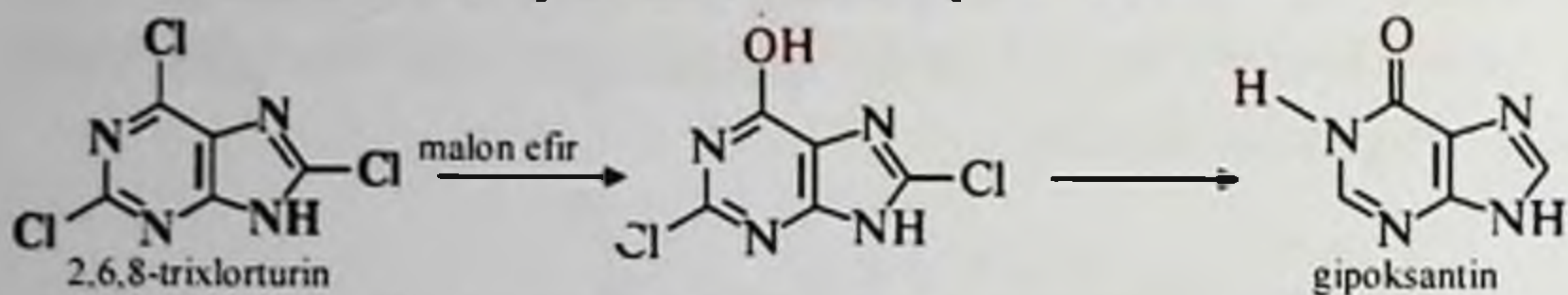
ksantin



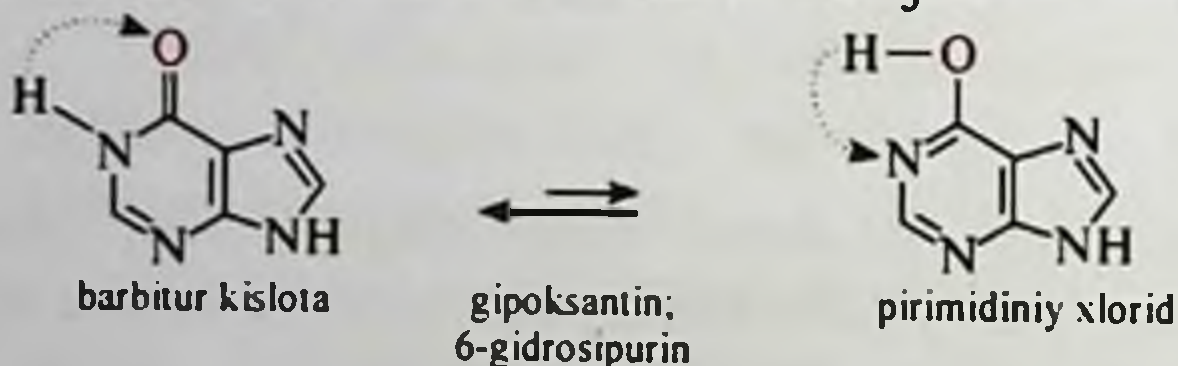
gipoksantin

Gipoksantin (6-oksipurin). U o'simlik va hayvonot dunyosida keng tarqalgan. Nuklein kislotalarning gidrolizida hosil bo'ladi.

Uni 2,6,8-trixlorpurindan sintez qilish mumkin.



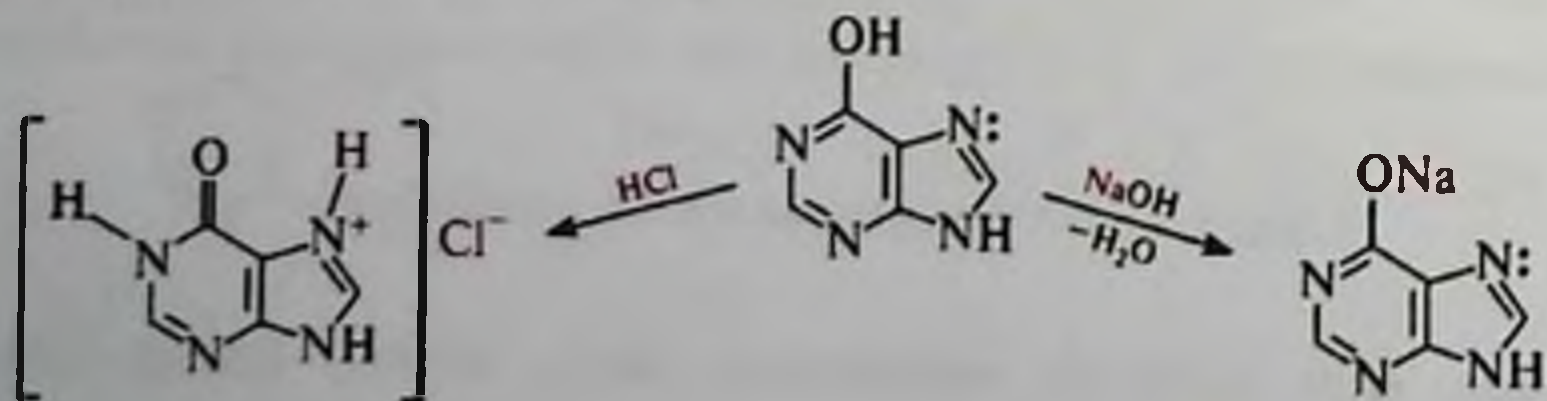
Gipoksantin laktam va laktim shakllarda mavjud bo'ladi.

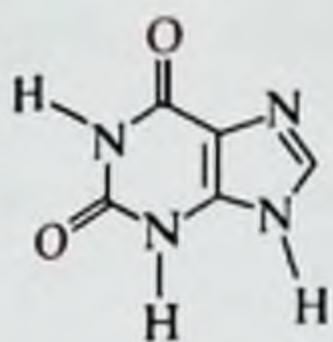


Oksopurinlarning laktim-laktam tautomeriyasidan tashqari azol tautomeriyasi ham mavjud.



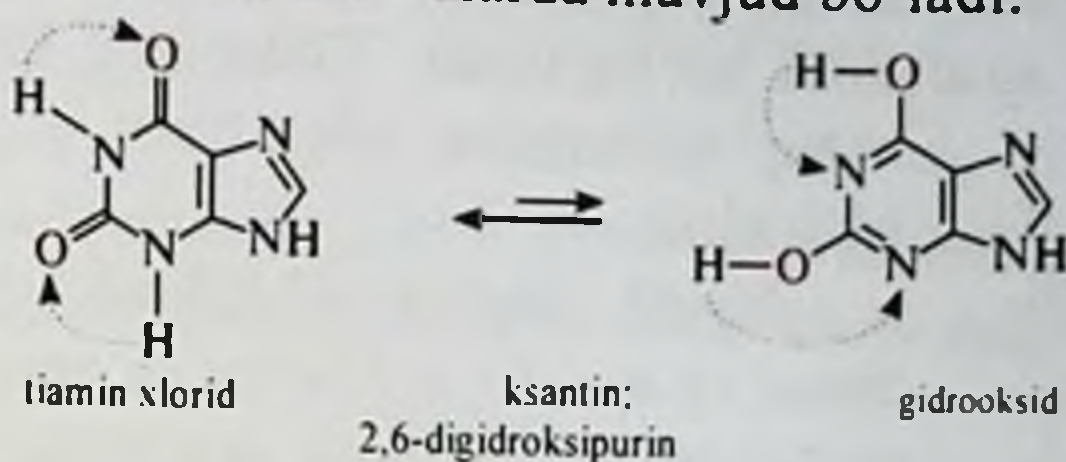
Gipoksantin amfoter xossaga ega.





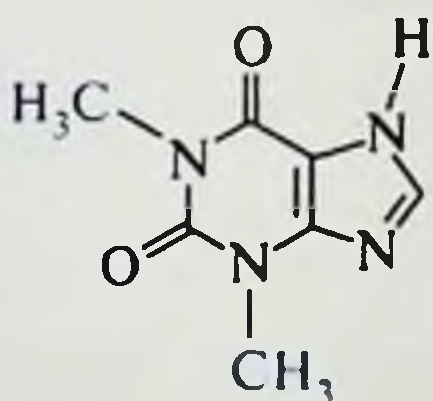
Ksantin (2,6-dioksimpurin) o'simliklarda va hayvon organizmi (qon, jigar, siydik)da uchraydi. Ksantin suvda yomon eriydi, ishqorda oson eriydi.

U laktam-laktim shakllarda mavjud bo'ladi.



Ksantin amfoter xossaga ega. U laktim shaklidagi gidroksil guruhlarini xuddi fenol gidroksiliga o'xshab, kislotali xossani, 9-holatdagi N-fragmenti bo'yicha kuchsiz asos xossasini namoyon qiladi.

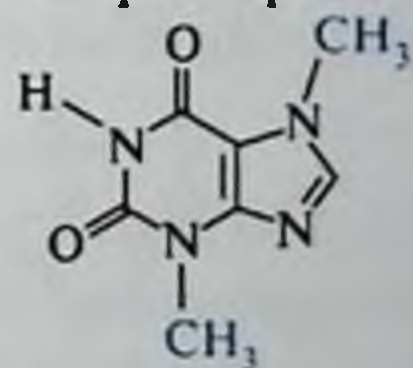
Ksantinning N-metillangan hosilalari – teofillin, teobromin va kofein – farmatsiyada katta ahamiyatga ega bo'lib, dori vositasi sifatida keng ishlatiladi.



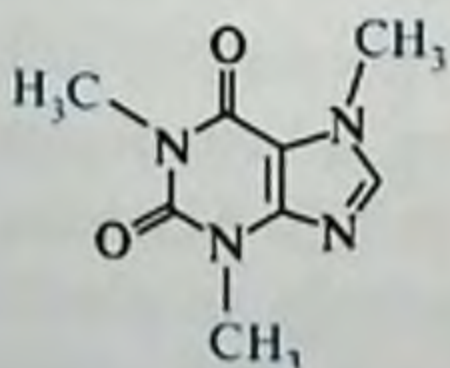
Teofillin (1,3-dimetilksantin) shoy barglarida bo'ladi.

U sovuq suvda yomon, issiq suvda yaxshi eriydigan kristall modda. Kuchli siydik haydash xususiyatiga ega. Teofillin uchun laktam-laktim tautomeriya xos emas. U NH-guruh hisobiga kuchsiz kislota, 9-holatdagi N-fragmenti bo'yicha kuchsiz asos xossasini namoyon etadi, amfoter birikma.

Teobromin (3,7-dimetilksantin) oz miqdorda shoyda, ko'p miqdorda kakao mevasida saqlanadi. Teobromin faqat issiq suvda eriydi. U kuchli siydik haydovchi ta'sirga ega, shuningdek markaziy nerv sistemasini qo'zg'atuvchi omil hisoblanadi. Teobromin suvda kam eriganligi sababli, uning qo'sh tuzlari ishlatiladi.



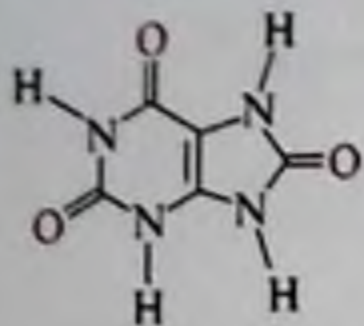
Teobromin uchun ham laktam-laktim tautomeriyasi xos. U amfoter xossaga ega. Laktim shakldagi gidroksil guruh hisobiga kislota, 9-holatdagi N-fragmenti bo'yicha kuchsiz asos xossasini namoyon etadi.



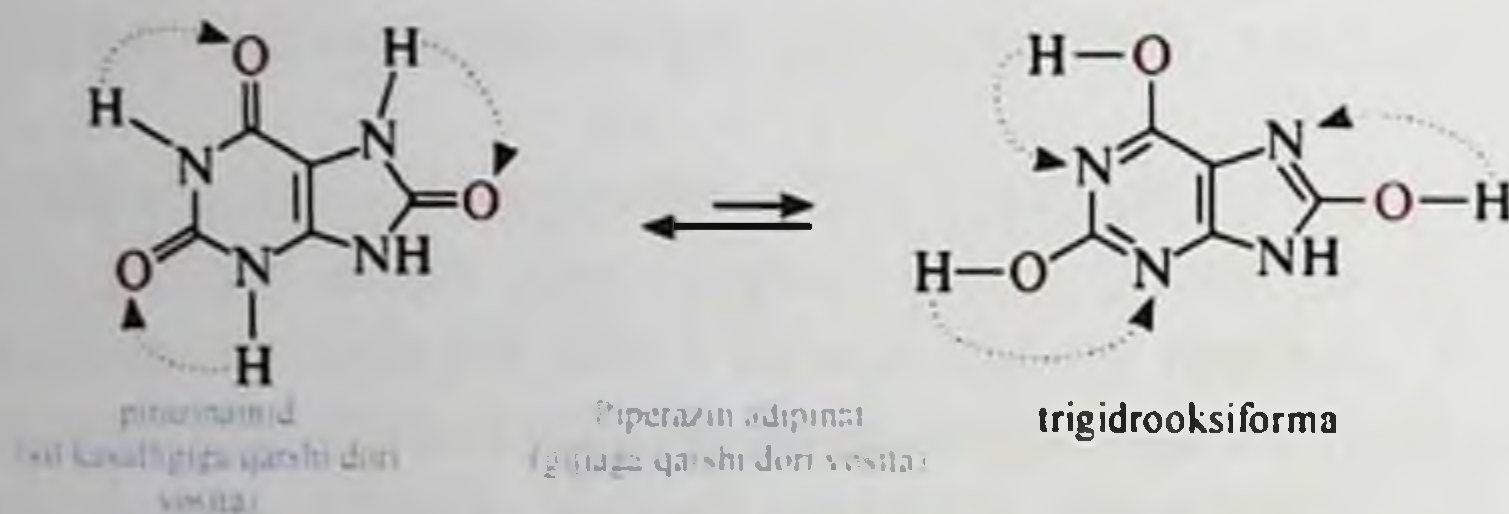
Kofein (1,3,7-trimetilksantin) kofeda va, ayniqsa, shoy tarkibida anchagina miqdorda saqlanadi. Sanoatda shoyning qoldiq kukunidan olinadi. U rangsiz kristall modda. Sovuq suvda yomon eriydi. Kofein hesh qanday tautomeriya shakllarga ega emas. U faqat 9-holatdagi azot atomi hisobiga kuchsiz asos xossasiga ega.

Kislotalar bilan suvda yaxshi eriydigan tuzlar hosil qiladi. Kofein molekulasida barcha azot atomlari metillangan.

Kofein markaziy nerv sistemasiga qo'zg'atuvchi ta'sir ko'rsatadi va kichik dozada kishining ish qobiliyatini oshiradi. U yana yurak faoliyatini va siydik ajralishini kuchaytiradi. Tibbiyotda kofein natriy benzoat va natriy salitsilatlar bilan hosil qilgan qo'sh tuzlar holida ishlaydi.

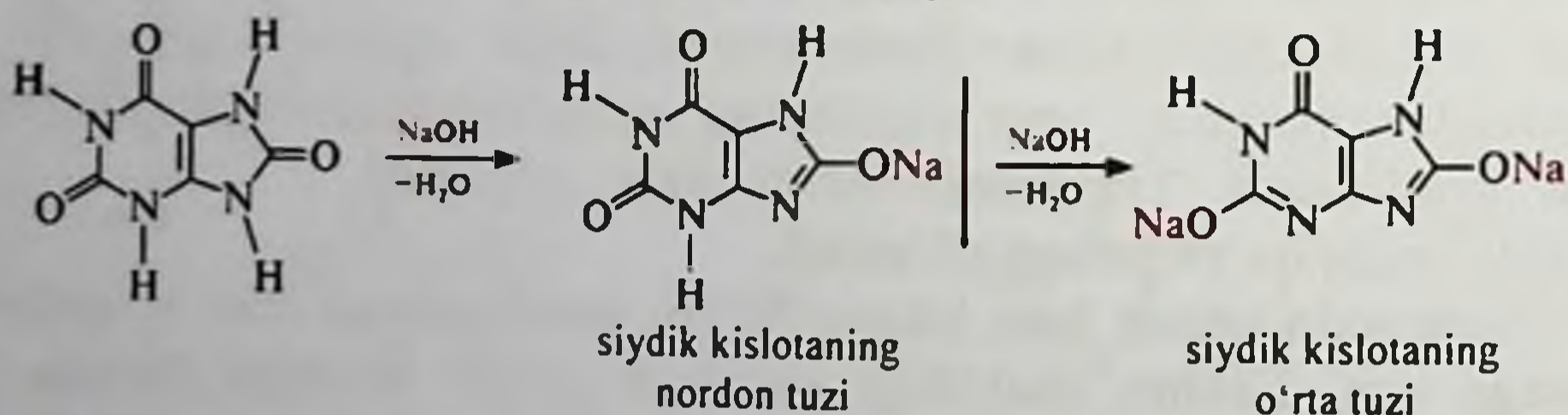


Siydik kislota (2,6,8-trioksiipurin). Siydik kislota inson va hayvon organizmida azot almashinuvining oxirgi mahsuloti bo'lib, inson va hayvon peshobi bilan tashqariga shiqariladi. Sutkasiga 0,5-1 g siydik kislota inson organizmidan ajraladi. Siydik kislota suvda, etil spirtida yomon, ishqorlarda eriydigan rangsiz kristall modda. Unga laktam-laktim tautomeriya xos.



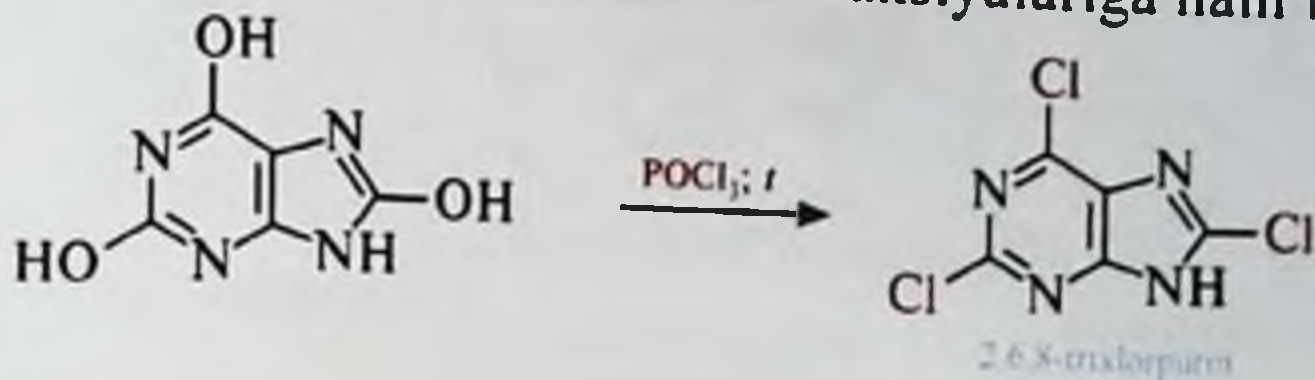
Siydik kislota molekulasidagi uchta karbonil guruhdan faqat ikkitasigina (2- va 8-holatlardagi) laktim shakliga o'tadi.

Siydik kislota o'zining laktim shakli hisobiga ikki asosli kislota bo'lib, ishqorlar bilan nordon va o'rta tuzlar hosil qiladi.

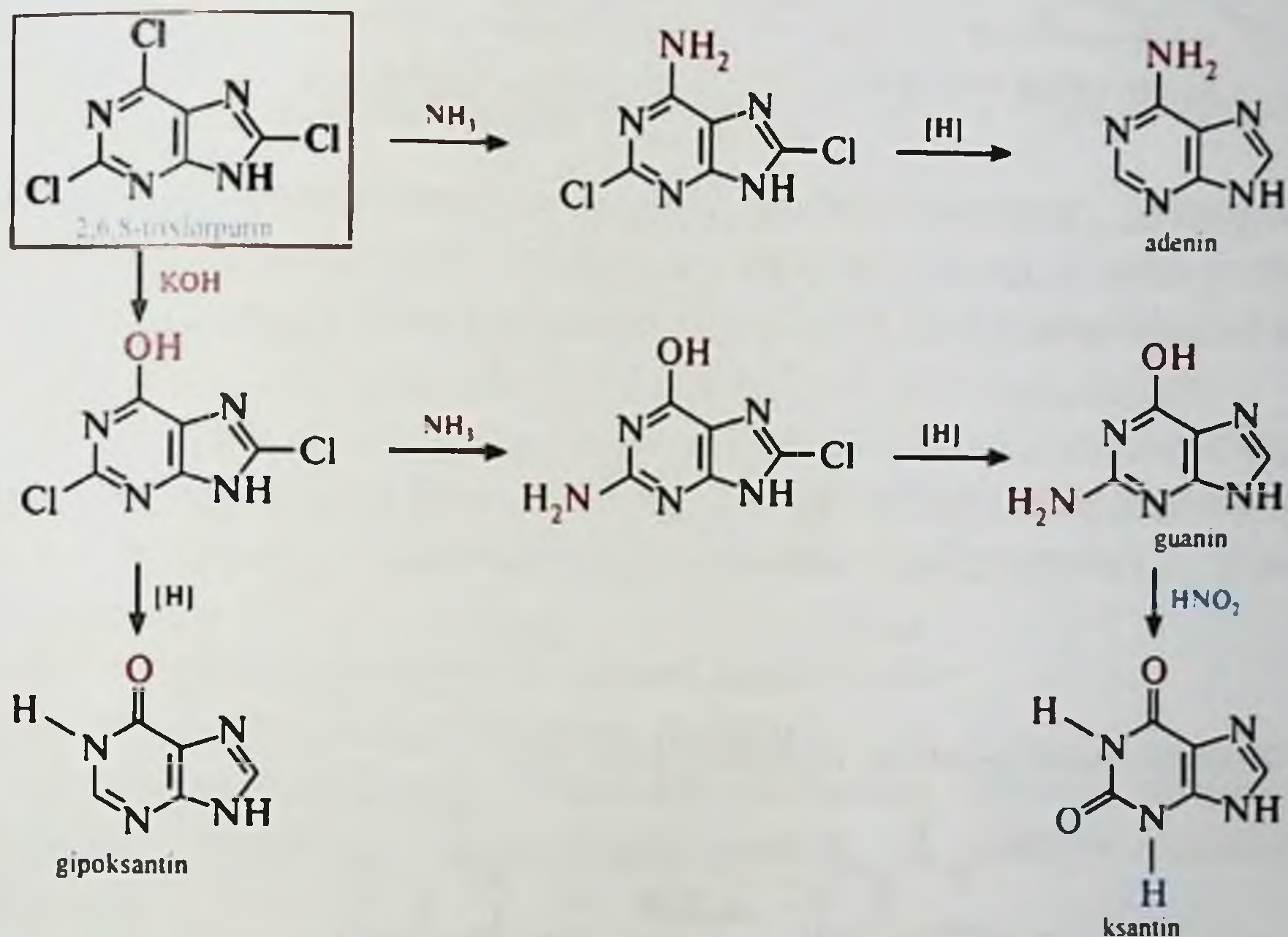


Siydik kislota nordon tuzlari suvda yomon eriydi. O'rta tuzlari suvda yaxshi eriydi. Siydik kislota tuzlari **uratlar** deb yuritiladi. Siydik kislota tuzlarini inson organizmida to'planib qolishi uning salomatligiga salbiy ta'sir ko'rsatadi va ba'zi kasalliklarni keltirib shiqaradi. Masalan, siydik kislota tuzlarini inson organizmidagi bo'g'imlarda to'planib qolishi oqibatida podagra, buyraklarda yig'ilishi – buyrak tosh kasalliklarini vujudga kelishiga sabab bo'ladi.

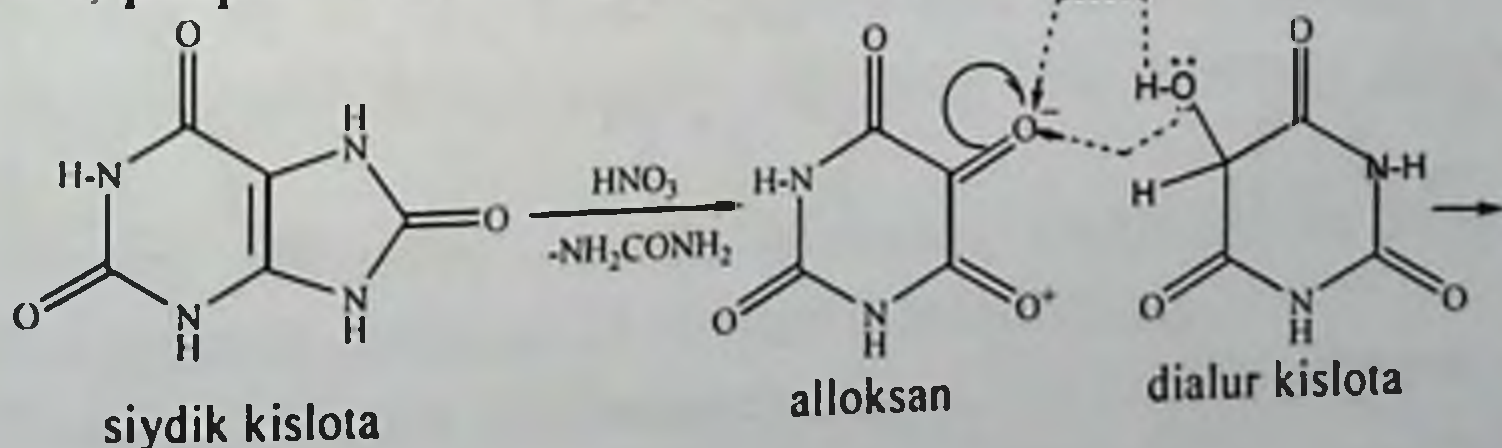
Siydik kislota nukleofil almashinish reaksiyalariga ham kirishadi.

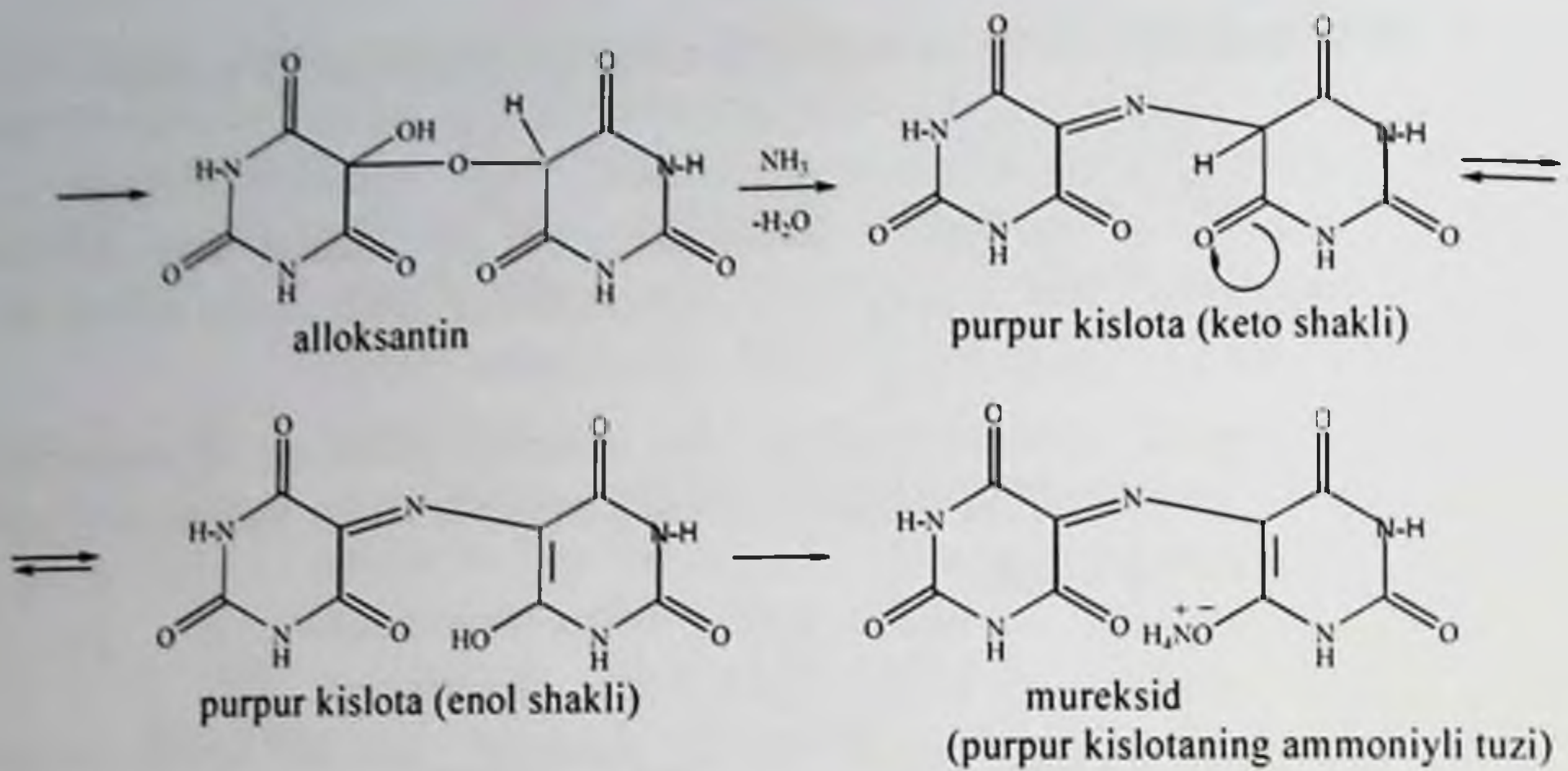


2,6,8-trixlorpurin molekulasidagi xlor atomlari juda qo'zg'aluvchan bo'lib, u nukleofil o'rin olish reaksiyalariga kirishadi va bu reaksiya orqali purin hosilalari sintezlanadi.

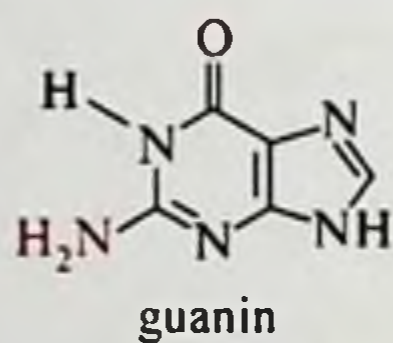
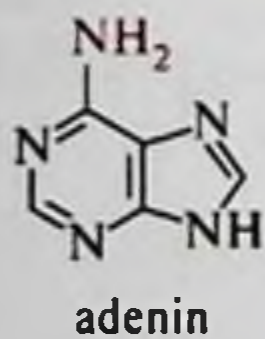


Siydik kislota nitrat kislota bilan qo'shib qizdirilsa, keyinshalik hosil bo'lgan reaksiyon aralashmaga ammiak qo'shib borilsa, reaksiyon aralashma intensiv binafsha rangga kiradi. Bu reaksiya *mureksid reaksiyasi* deb yuritiladi. Ushbu reaksiya purin halqasi saqlagan birikmalar (ksantinlar, siydik kislota) uchun sifat reaksiyasi hisoblanadi. Bunda purin hosilalari nitrat kislota bilan oksidlanib, oksidlanish mahsuloti ammiak bilan ta'sirlashib, purpur kislota ammoniyli tuziga aylanadi.

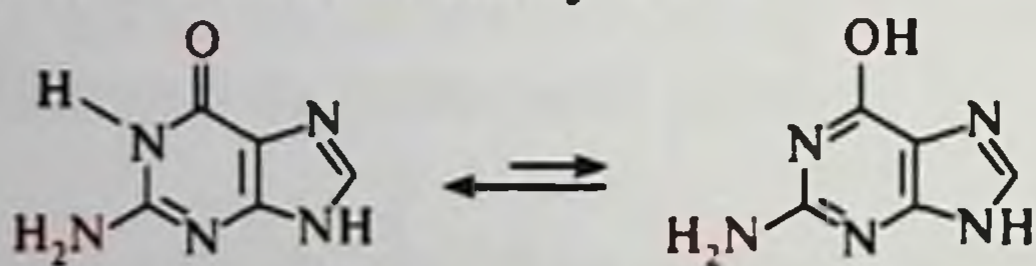




Purinning aminohosilalari. Purinning aminohosilalaridan eng muhimlari adenin (6-aminopurin) va guanin (2-amino-6-gidroksipurin) nuklein kislotalar tarkibiga kiradi va *purin asoslari* deb yuritiladi.

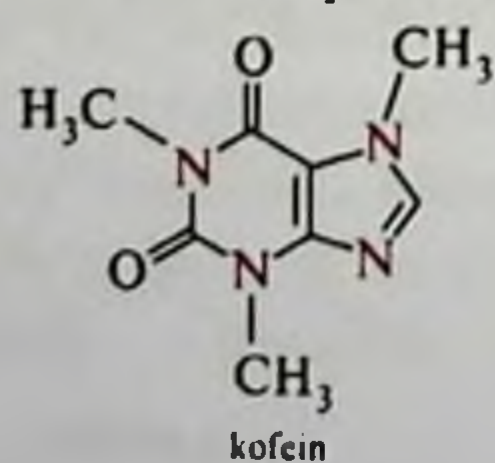
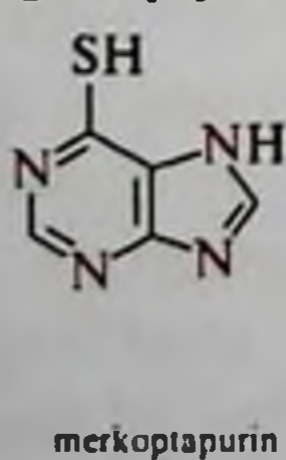
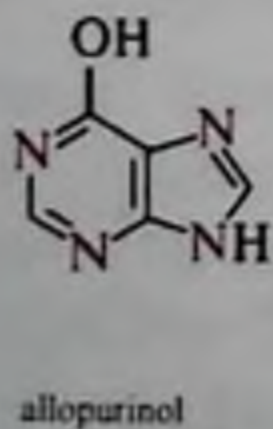


Guaninga laktam-laktim tautomeriyasi xos.



Adenin va guanin nuklein kislotalar gidrolizi natijasida hosil bo'ladi. Suvda yomon, ishqorlarda yaxshi eriydigan rangsiz kristall moddalar. Ular nitrit kislota ta'sirida gipoksantin va ksantinlar hosil qiladi, dezaminlash reaksiyasi sodir bo'ladi.

Tibbiyotda purin halqasi saqlagan quyidagi dori vositalari qo'llaniladi.





XII bob bo'yicha savollar va vazifalar

1. Geterohalqali birikmalar deb qaysi organik birikmalarga deyiladi?
2. Geterohalqali birikmalarning turkumlanishini tushuntiring.
3. Geterohalqali birikmalarning nomlash qoidalari ayting.
4. Geterohalqali birikmalarning aromatiklik xossasini tushuntiring.
5. Besh a'zoli geterohalqali birikmalarning olinish usullari.
6. Furan va pirrollarning mineral kislotalar bilan o'zaro munosabatini reaksiya tenglamalari bilan izohlang. Reaksiya ketishini tushuntiring.
7. Pirrolning kislotaligini reaksiya tenglamalari yordamida tushuntiring.
8. π -ortiqchalik deganda nimani tushunasiz?
9. Pirazolon-5 ning tautomer shakllari.
10. Qaysi reaksiyalar yordamida atsetosirka efiridan antipirin olish mumkin? Reaksiya tenglamalarini yozing va olingan mahsulotlarni nomlang.
11. Pirazol – aromatikligi, kislota-asosli xossalari.
12. Pirazol molekulasida «piridin» va «pirrol» azotlarining kimyoviy xossalarga ta'sirini tushuntiring.
13. Qaysi reaksiyalar yordamida antipirindan amidopirin olish mumkin? Ularni bir-biridan farq qilish reaksiyalari.
14. Piridinning elektron tuzilishi, aromatikligi va π -etishmovchiligini tushuntiring.
15. Piridin va 2-, 3-, 4-metilpiridinlarni olinish usullarni keltiring, ularga oksidlanish reaksiyalarni keltiring va olingan mahsulotlarni nomlang.
16. Piridin, pirimidin – asosli xossalari, elektrofil va nukleofil urin olish reaksiyalarida reaksiyon kobilyatini solishtiring.
17. Xinolinni olinish usullarini ayting.

18. Qanday reaksiyalar ketma-ketligida xinolindan dorivor modda – 5-NOK (8-gidroksi-5-nitroxinolin)ni olish mumkin?
19. Pirrol, piridin, pirimidin – aromatikligi, kislota-asosli xossalari, elektrofıl urin olish reaksiyalarda reaksiyon kobilyati. Javobingizni reaksiya tenglamalari bilan izohlang.
20. β -Pikolin (3-metilpiridin) dan nikotin kislota-ning dietilamidini sintezlash sxemasini taklif eting.
21. γ -pikolindan izoniazid (izonikotin kislota-ning gidrazidi) sintez qilish sxemasini keltiring.
22. Purin – aromatikligi, olinishi. Metillangan ksantinlar – teofilin, teobromin, kofein. Ularning kimyoviy xossalari- ni taqqoslang.
23. Purinni oksihosilalari - siydik kislota, ksantin, gipoksantin. Ularni laktam-laktim tautomeriyasi, kimyoviy xossalari.
24. Ksantin va gipoksantinlarning tautomer shakllarini keltiring va amfoter xossasini tasdiqlovchi reaksiya tenglamalarini yozing.
25. Siydik kislota – tautomeriyasi, kislotali xossalari. Siydik kislota- dan purinni olinish reaksiya tenglamalarini yozing.



Karl SHIMITD
(1822-1894)

XIII bob

UGLEVODLAR

Tabiatda keng tarqalgan, o'simlik va hayvon organizmlarda xilma-xil funksiyalarni amalga oshiruvchi tabiiy birikmalar guruhiga uglevodlar deyiladi.

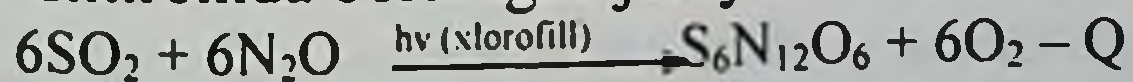
“Uglevodlar” termini rus kimyogari Karl Shmidt tomonidan kiritilgan bo'lib, “uglerod – voda” so'zlaridan olingan. Uglevodlarning dastlabki vakillarining element tarkibi o'rganilganda, uglevodlar uglerod, kislorod va vodorod atomlaridan tashkil topgan bo'lib, vodorod va kislorod nisbati xuddi suv molekulasidek ekanligi aniqlangan (2:1). Shuning uchun uglevodlarga $C_n(H_2O)_m$ umumiy formula berilgan. Keyinshalik bu formulaga mos kelmaydign uglevodlar ham topilgan, lekin “uglevodlar” termini saqlanib qolingan.

Uglevodlarning ahamiyati katta. Tirik organizmlarning yashashi uchun hayot manbalari – oqsillar, uglevodlar, yog'lar hisoblanadi. Uglevodlar, demak, tirik organizm – umuman o'simlik, hayvon va inson yashash faoliyati uchun zarur bo'lgan hayot omili.

Hayvon va insonlar uchun energiya manbai bo'lib xizmat qiladi, ya'ni organizmda kraxmal, disaxaridlar fermentlar ta'sirida asosan glyukozagasha parchalanadi. Hosil bo'lgan glyukoza uglerod (IV) oksid va suvga oksidlanadi hamda bu jarayonda katta energiya ajraladi.

Uglevodlar organizmdagi modda almashinuvida ishtirok etadigan lipidlar (glikolipidlar), nuklein kislotalar tarkibiga kiradi.

O'simliklar uchun o'simlik hujayra qobig'i tarkibiga kirib, mexanik tayansh vazifasini bajaradi. Uglevodlar o'simlik dunyosidan olinadi. Ular fotosintez mahsulotidir, ya'ni uglerod (IV) oksid, suv, xlorofill va quyosh nuri ishtirokida boradigan jarayonda hosil bo'ladi.

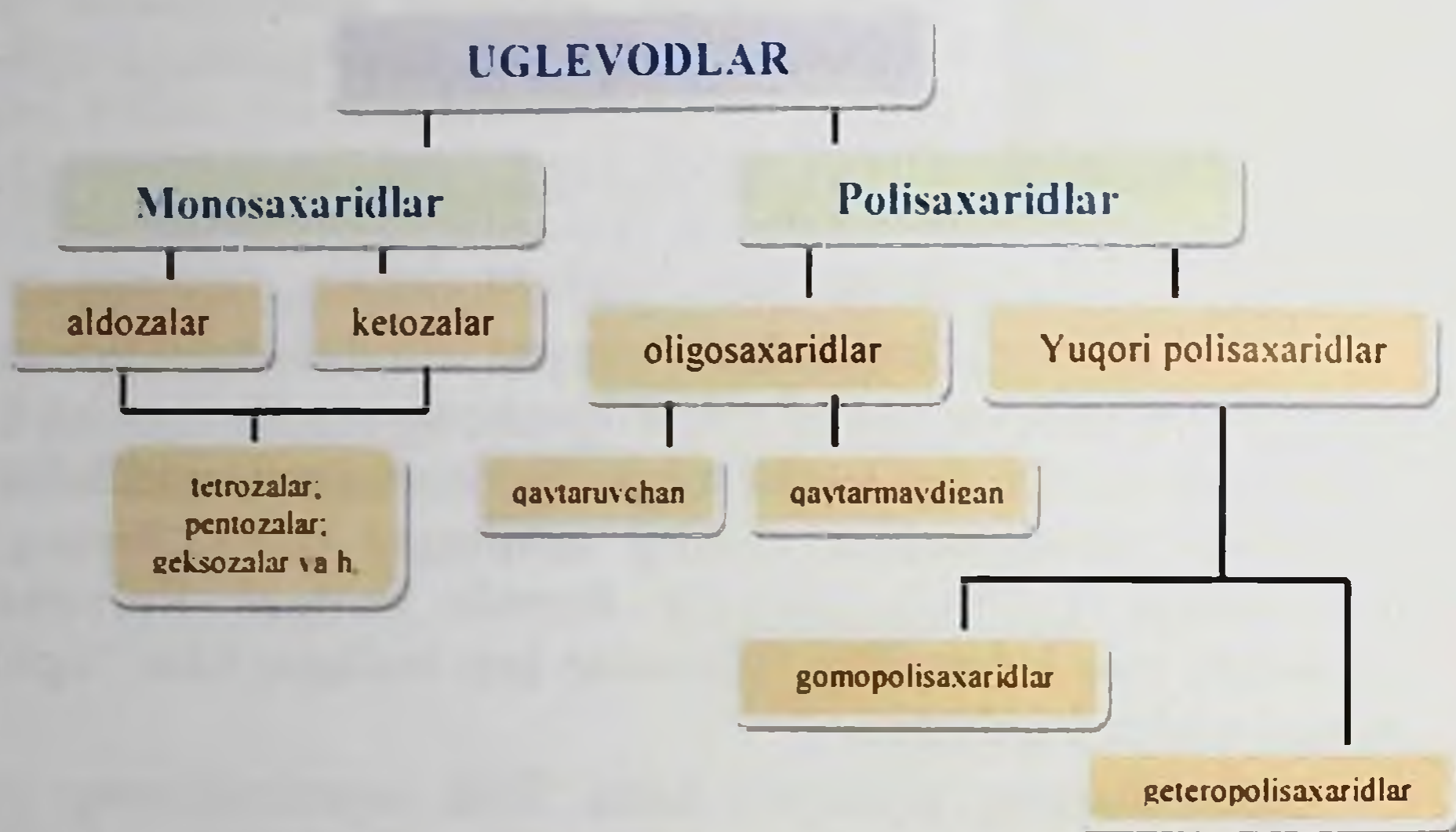


Uglevodlarga bir necha uglerod atomlaridan tarkib topgan birikmalardan tartib molekulyar massasi juda kata bo'lgan (bir necha million) polimer moddalar kiradi.

Uglevodlarning ijtimoiy hayotdagi o'rnini katta. Ular to'qimashilik, sellyuloza – qog'oz, oziq-ovqat sanoatlarida xomashyo sifatida ishlatiladi. Ulardan biokimyoviy usullar asosida spirtlar, kislotalar va boshqa mahsulotlar olinadi. Ba'zi bir uglevodlar, ularning hosilalari tibbiyotda dori vositalari bo'lib xizmat qiladi.

Uglevodlar ikkita sinfga bo'linadi:

- monosaxaridlar (oddiy uglevodlar);
- polisaxaridlar (murakkab uglevodlar).



13.1. Monosaxaridlar

Gidrolizlanmaydigan va oddiy uglevodlarga ajralmaydigan, tarkibida oksoguruh va bir necha gidroksil guruhlar saqlagan geterofunksional birikmalar monosaxaridlar deyiladi.

Monosaxaridlar ikkita belgisiga ko'ra turkumlanadi:

1) uglerod zanjirining uzunligiga ko'ra:

- trioza (uchta uglerod atomi saqlagan zanjir);
- tetraoza (to'rtta uglerod atomi saqlagan zanjir);
- pentoza (beshta uglerod atomi saqlagan zanjir);
- geksoza (oltitta uglerod atomi saqlagan zanjir);
- geptoza (ettita uglerod atomi saqlagan zanjir) va boshqalar.

2) tarkibidagi karbonil guruhning tabiatiga ko'ra:

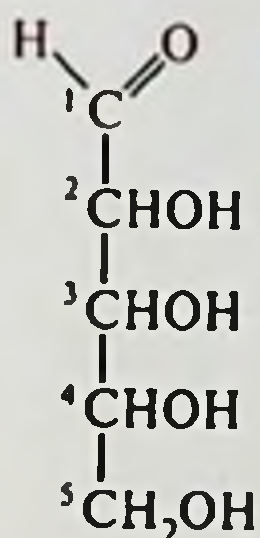
- aldozalar (aldegid guruh);
- ketozalar (keto guruh).



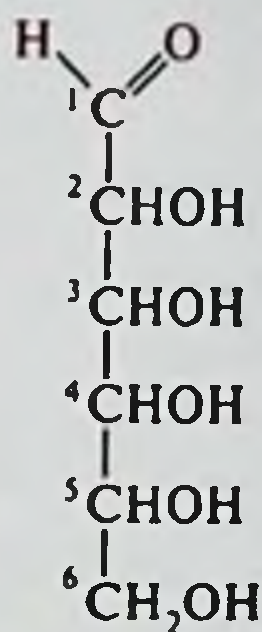
Emil German
FISHER
(1852-1919)

Monosaxaridlar trivial nom bilan nomlanadi. Bunda ohirgi qo'shimcha *-oza* uglevod ekanligini ifodalaydi.

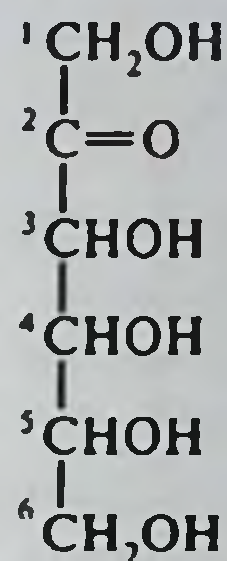
UGLEVODLAR



aldopentoza



aldogeksoza

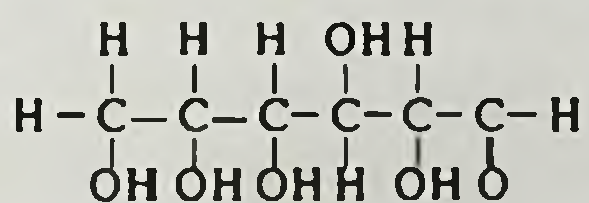


ketogeksoza

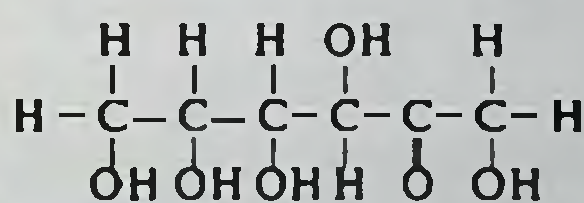
13.1.1. Tuzilishi, stereoizomeriyasi

Monosaxaridlar uchun tuzilish izomeriyasi – funksional guruh bo'yicha izomeriyasi xos.

Masalan, glyukoza va fruktoza funksional guruh bo'yicha izomer. Umumiy formulasi $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, glyukoza – aldogeksoza, fruktoza ketogeksoza.



glyukoza



fruktoza

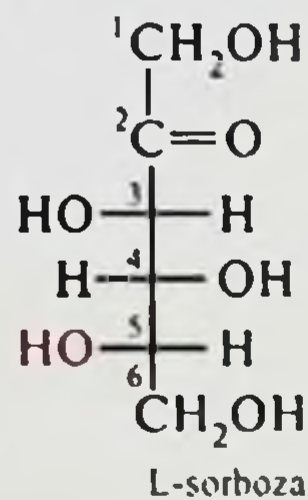
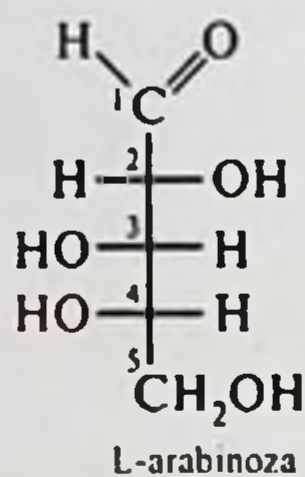
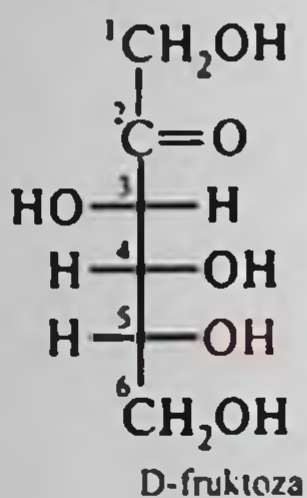
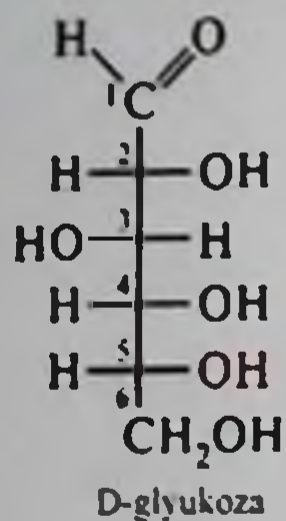
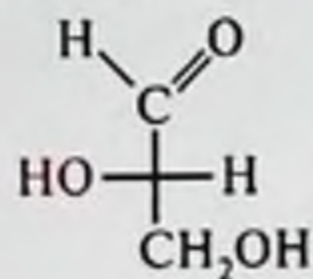
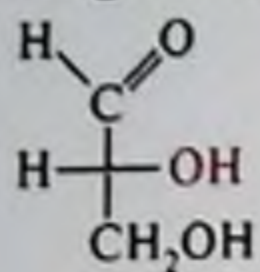
Bundan tashqari, monosaxaridlar uchun optik izomeriya xos, chunki monosaxaridlar molekulasida bir nechta assimetrik uglerod atomlarini saqlaydi.

Aldopentozalar molekulasida 3ta asimetrik uglerod atomlari mavjud bo'lgani uchun ular 8ta ($N=2^n$, n – asimetrik uglerod soni, $N=2^3=8$), aldogeksozalar 16ta ($N=2^4=16$), ketogeksozalar 8ta ($N=2^3=8$) stereoizomerlarga ega bo'ladi.

Stereoizomerlarni tasvirlash uchun Fisherning proeksion formulalaridan foydalaniladi.

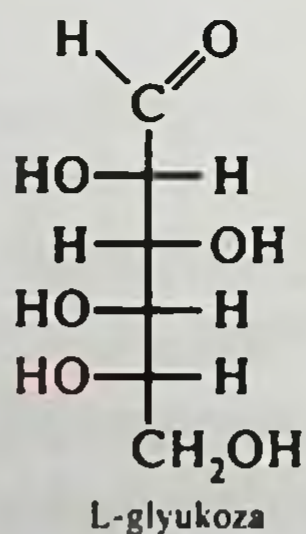
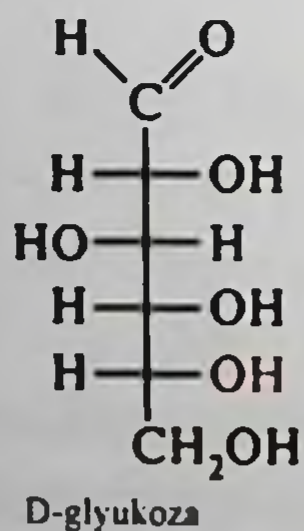
Monosaxaridlarning nisbiy konfiguratsiyasi, ya'ni *D*- va *L*-stereoqatorga bo'lish uchun karbonil guruhdan eng uzoqda joylashgan asimetrik uglerod atomining konfiguratsiyasi bo'yicha aniqlanadi. Ohirgi

asimmetrik uglerod atomining konfiguratsiyasi standart sifatida olingan glitserin aldegidning konfiguratsiyasi bilan solishtiriladi.



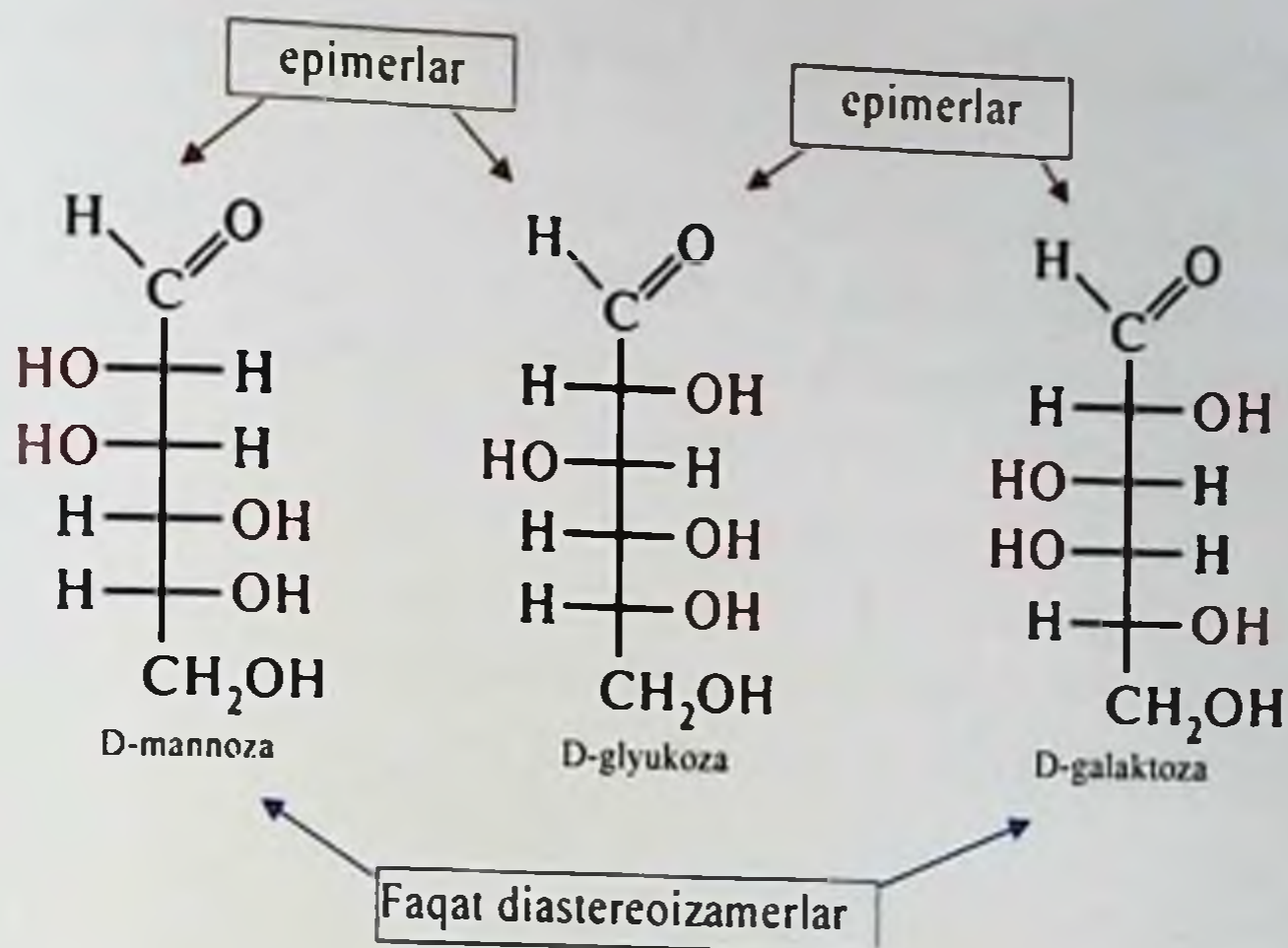
Ohirgi asimmetrik uglerod atomi o'nga buruvchi *D*-glitserin aldegidning konfiguratsiyasiga ega bo'lgan monosaxaridlar *D*-qatorga, *L*-glitserin aldegidning konfiguratsiyasiga ega bo'lgan monosaxaridlar *L*-qatorga kiradi.

Aldogeksozalarning 16ta stereoizomerlaridan 8tasi *D*-qatorga, 8tasi *L*-qatorga kiradi, ya'ni 8 juft enantiomer holida bo'ladi. *D*-glyukoza va *L*-glyukoza enantiomerlardir.



Enantiomer – bular biri-ikkinchining ko'zgudagi aksi bo'lgan, barcha asimmetrik uglerod atomlarining konfiguratsiyasi bilan farq qiladigan stereoizomerlardir. Ularning fizik, kimyoviy xossalari deyarli bir xil bo'lib, qutblangan nur sathini burish ishorasi bilan farq qiladi.

D-qator monosaxaridlari bir yoki bir necha asimmetrik uglerod atomlari konfiguratsiyasi bilan farq qilsa, ular **diastereoizomer** deyiladi. Agar bir xil konfiguratsion qatorga kirgan, ammo bitta asimmetrik uglerod atomi konfiguratsiyasi bilan farq qiladigan diastereomerlar **epimerlar** deyiladi.



D-glyukoza va *D*-mannoza hamda *D*-glyukoza va *D*-galaktoza epimer juftlari bo‘lib, diastereomerlarning xususiy ko‘rinishidir. *D*-mannoza va *D*-galaktoza esa faqat diastereomerlardir.

Monosaxaridlar molekulasida asimmetrik uglerod atomiga ega bo‘lganligi uchun ular optik faol, ya‘ni qutblangan nur sathini buradi. Agar qutblangan nur sathini o‘ngga bursa (+), shapga bursa (–) ishoralari qo‘yiladi. Shuni ta‘kidlashni kerakki, *D*-qatorga mansub monosaxaridlar qutblangan nur sathini o‘ngga buradi degan ma‘noni anglatmaydi. Masalan, *D*-fruktoza qutblangan nur sathini shapga buradi, shuning uchun uni *levuloza* deb ham yuritiladi.

Optik faol moddaning qutblangan nur sathini o‘ngga yoki shapga burish ((+) yoki (–) ishoralari) tajriba yo‘li bilan aniqlanadi.

Monosaxaridlar kimyoviy tuzilishi jihatidan polioksialdegidlar (alozalar) yoki polioksiketonlardir. Ammo alozalar xususan glyukoza aldogeksoza bo‘lib turib, aldegidlarga xos barcha reaksiyalarga kirishmaydi. Masalan:

- aldegidlarga xos sifat reaksiyasi – fuksinsulfit kislota bilan rang bermaydi, natriy gidrosulfit bilan reaksiyaga kirishmaydi;

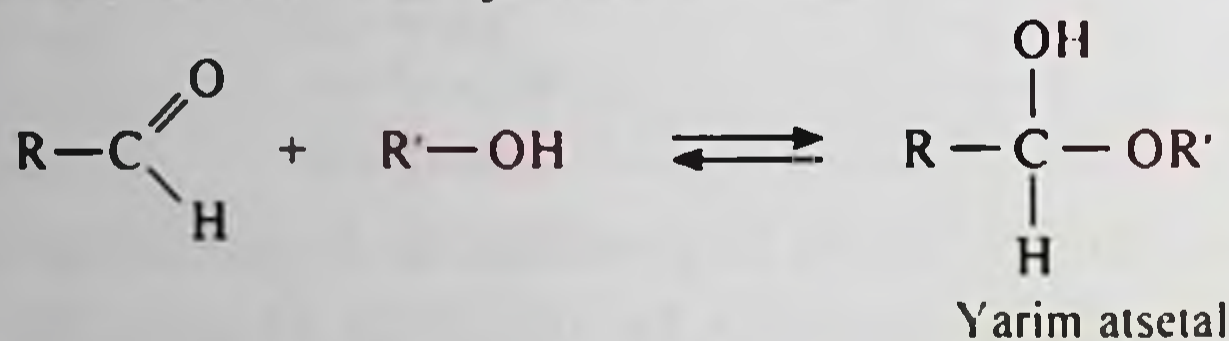
- glyukoza quruq xlorid kislota ishtirokida metil spirt ta‘sir ettirilsa, faqat bitta gidroksil guruh reaksiyaga kirishib, metilglikozid hosil bo‘ladi, metilglikozid esa gidrolizlanadi;

- glyukoza optik faol, uning eritmasiga qutblangan nur tuchirilganda, u nur sathini buradi, solishtirma burish burshagining qiymati ma‘lum vaqt ichida o‘zgarib turadi, bu hodisa *mutarotatsiya* deb ataladi.

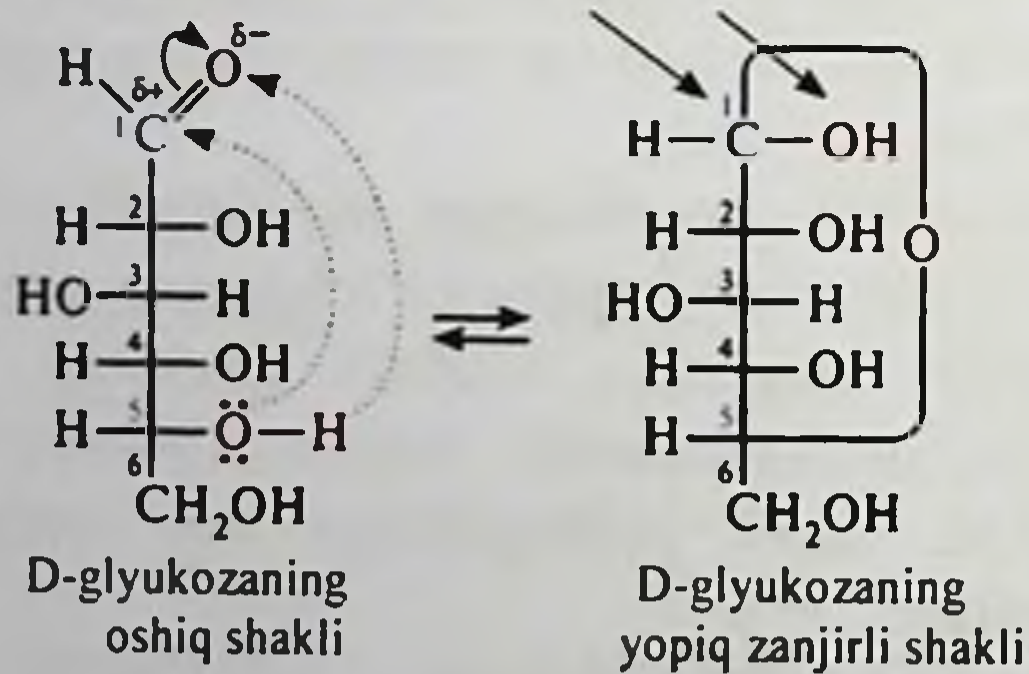
Glyukoza oshiq zanjirli tuzilish formulasi bu hollarni tushuntirib bera olmaydi. Rus kimyogari A.Kolli va keyinshalik nemis kimyogari

B.Tollens monosaxaridlar siklik tuzilishga ega ekanligi haqida fikr bildirdilar.

Monosaxaridlar yopiq zanjir hosil qilishi quyidagisha izohlanadi: birinchidan, tarkibida beshta va undan ortiq uglerod atomlar bo'lgan monozalar kleshe konformatsiyada bo'ladi. Natijada karbonil guruh va 5-uglerod atomidagi (yoki C-4) gidroksil guruhlar yaqinlashadi va o'zaro ta'sirlashadi. Gidroksil guruhdagi (C-5) nukleofil kisshlorod atomi karbonil guruhning uglerod atomiga hujum qiladi ichki molekulyar nukleofil birikish reaksiyasi sodir bo'ladi. Shu o'rinda aldegidga spirtning nukleofil birikish reaksiyasini eslasak:



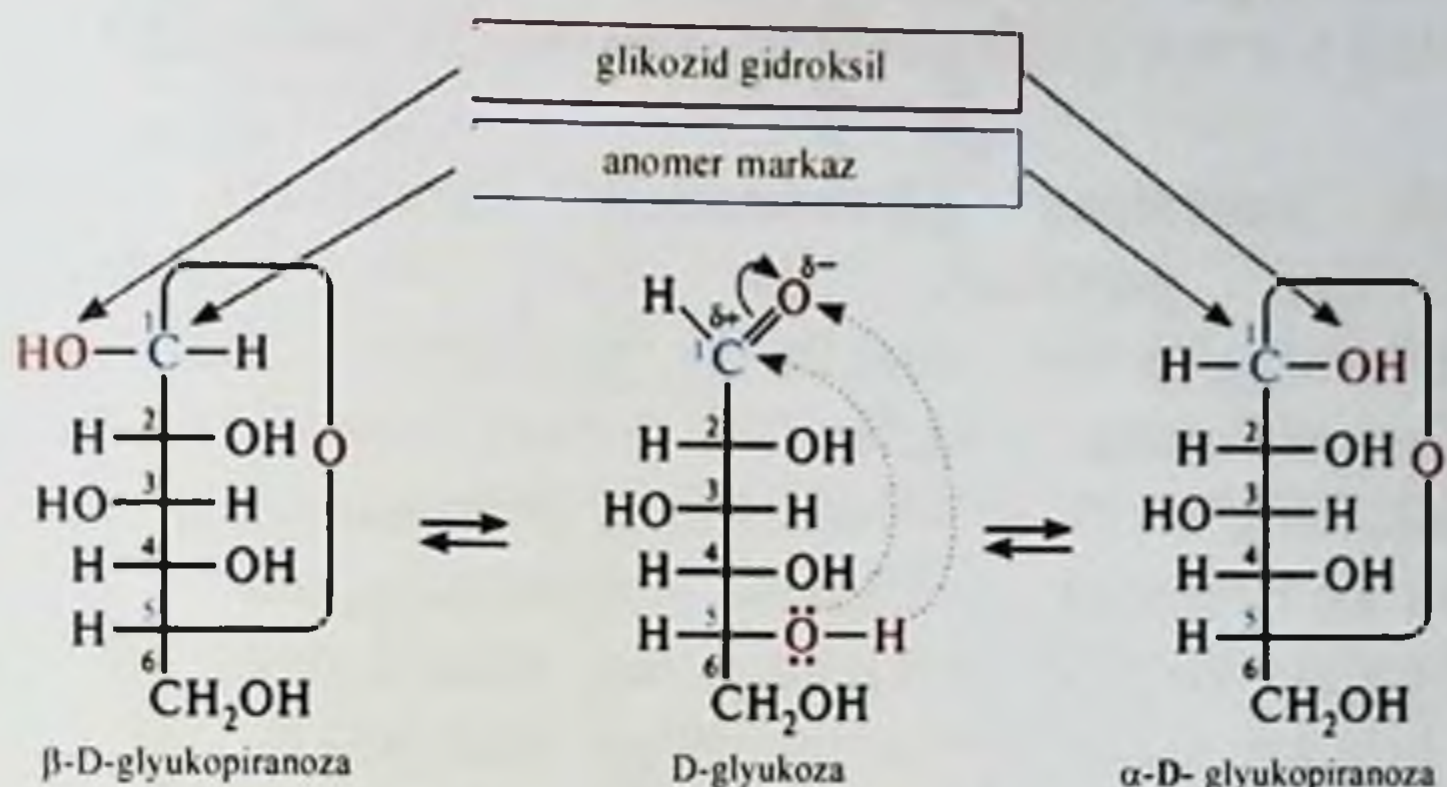
Xuddi mana shu reaksiya monosaxaridning ichida ro'y beradi, ya'ni C-5 uglerod atomidagi (glyukoza misolida) gidroksil guruh karbonil guruh bilan ta'sirlashadi. Karbonil guruhdagi qo'shbog'ning π -bog'i uziladi, gidroksil guruhning vodorod atomi karbonil guruh kislorod atomiga, karbonil uglerod atomi esa kislorod atomi(C-5dagi)ga birikadi, bunda yopiq zanjir hosil bo'ladi.



Natijada olti a'zoli bir geteroatomli yopiq zanjir – tetragidropiran halqasi hosil bo'ladi. Yopiq halqada aldegid guruh mavjud bo'lmay, uning o'miga yangi gidroksil guruh vujudga keladi, unga *yarim atsetal* yoki *glikozid gidroksili* deyiladi. Bunda C-1 – xiral (*anomer*) markazga aylanadi va u ikkita stereoizomerlarga ega bo'ladi.

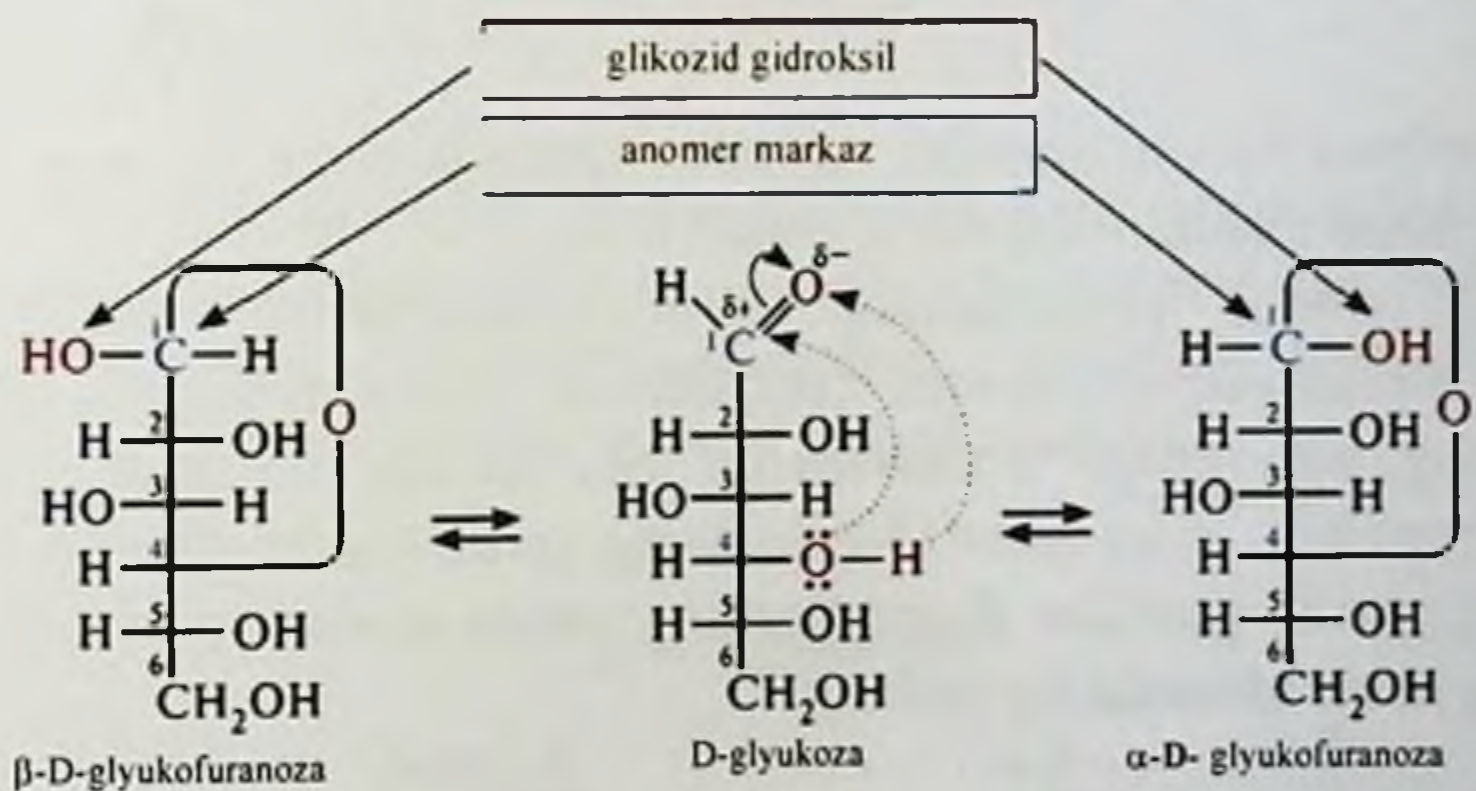
Agar hosil bo'lgan yarim atsetal gidroksili ohirgi asimmetrik uglerod atomidagi gidroksil guruh bilan uglerod zanjirining bir tomonida joylashgan bo'lsa, α -*anomer*, agar uglerod zanjirining qarama-qarshi tomonida joylashgan bo'lsa, β -*anomer* deb yuritiladi.

Anomerlar yarim atsetal guruhiga kirgan uglerod atomining konfiguratsiyasi bilan farqlanadigan diastereoizomerlardir.

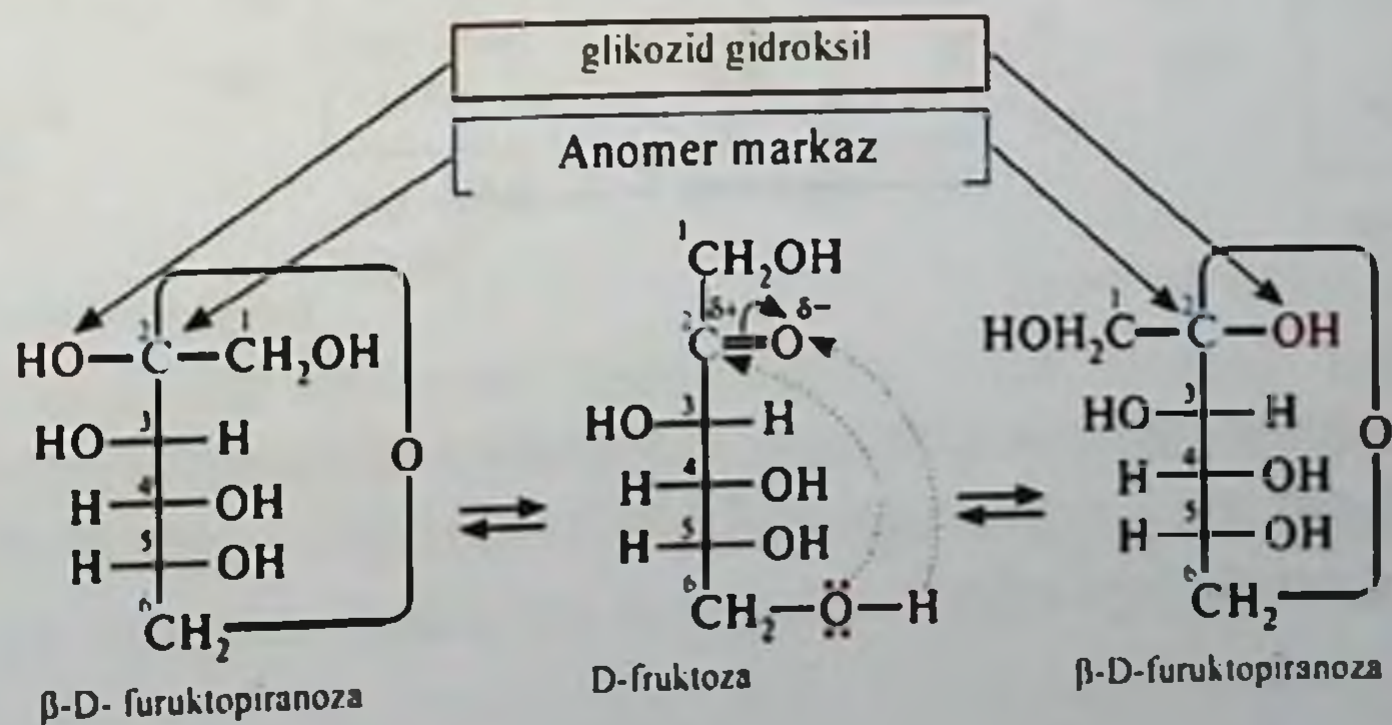


Anomerlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari turlicha bo'ladi.

Zanjirdagi to'rtinchi uglerod atomidagi (C-4) gidroksil guruhning karbonil guruhi bilan o'zaro ta'sirlashuvidan furanoza shakli – besh a'zoli bir geteroatomli tetragidrofuran halqasi hosil bo'ladi.

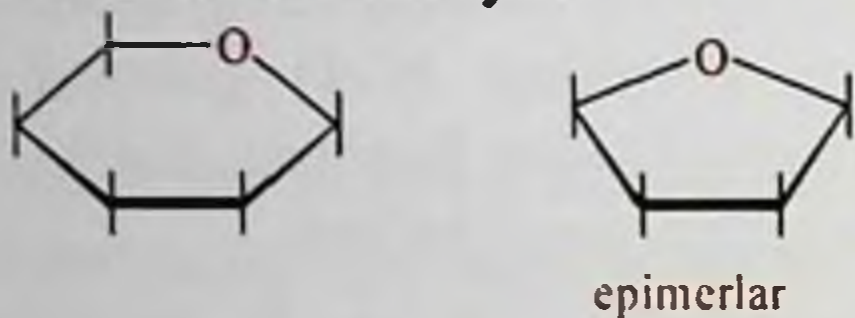


Fruktozada karbonil guruh ikkinchi uglerodda bo'lgani uchun uning anomer markazi C-2da bo'ladi.



Besh va olti a'zoli yopiq zanjirlar barqaror bo'lgani uchun monosaxaridlarning 5- va 6-a'zoli halqalari turg'un bo'ladi. Monozalarning 6 a'zoli siklik shakllari δ -oksid, 5 a'zoli – γ -oksid shakllar deb ataladi.

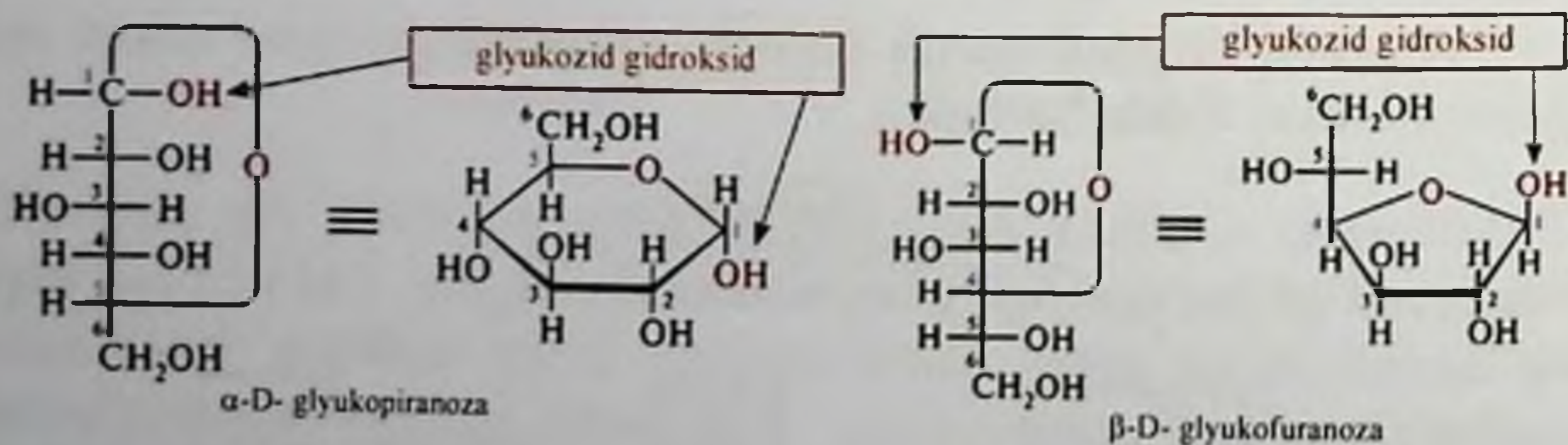
Yuqorida keltirilgan glyukoza ning formulalari *Kolli-Tollens formulalari* deb yuritiladi. Ular katta va yozish noqulay. Monosaxaridlarning siklik shakllarini tasvirlash uchun *Xeuorsning perspektiv formulalaridan* foydalaniladi. Xeuors formulasini tuzish uchun monosaxaridlarning siklik shakllari rasmga perpendikulyar bo'lgan tekis ko'p burshak ko'rinichida tasvirlanadi. Tekislikning usti qismidagi bog'lar yo'g'on chiziqlar bilan, tekislikning orqasidagi bog'lar oddiy chiziqlar bilan ifodalanadi. Uglerod atomlari ko'rsatilmaydi.



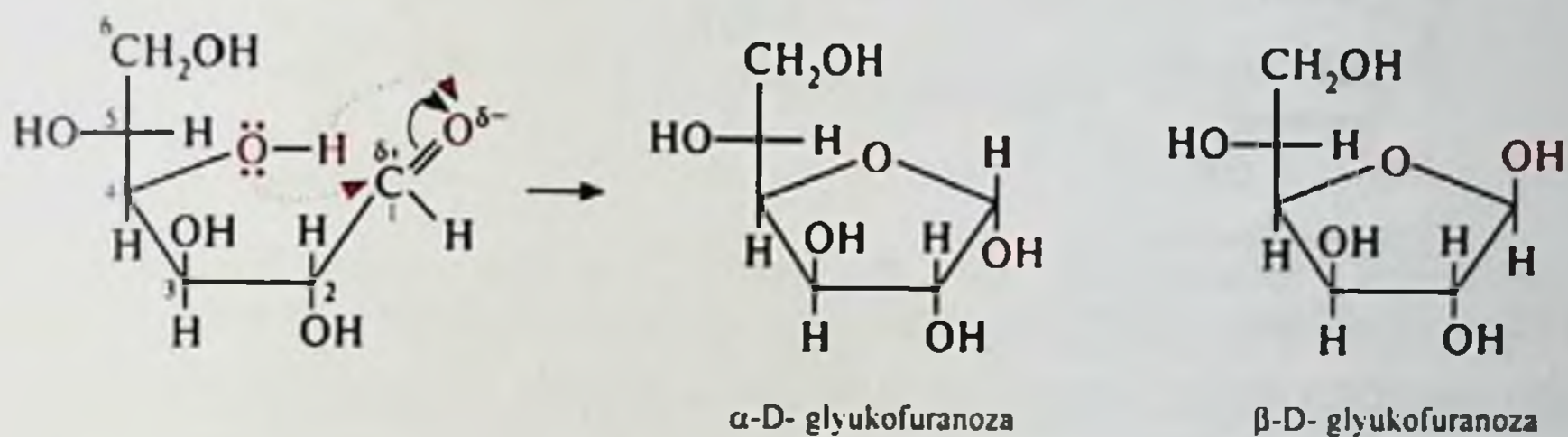
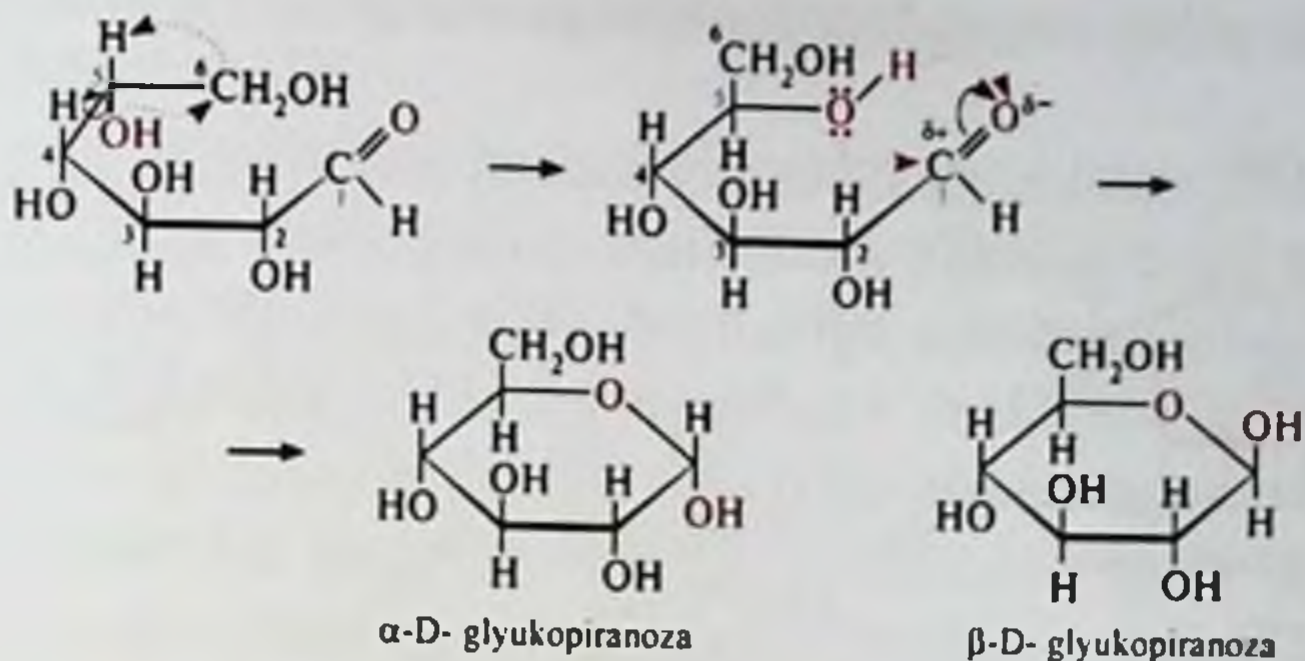
**Uolter Norman
XEOURS
(1883-1950)**

Kolli-Tollens formulalaridan Xeuors formulalariga o'tishda quyidagi qoidalariga rioya etish kerak:

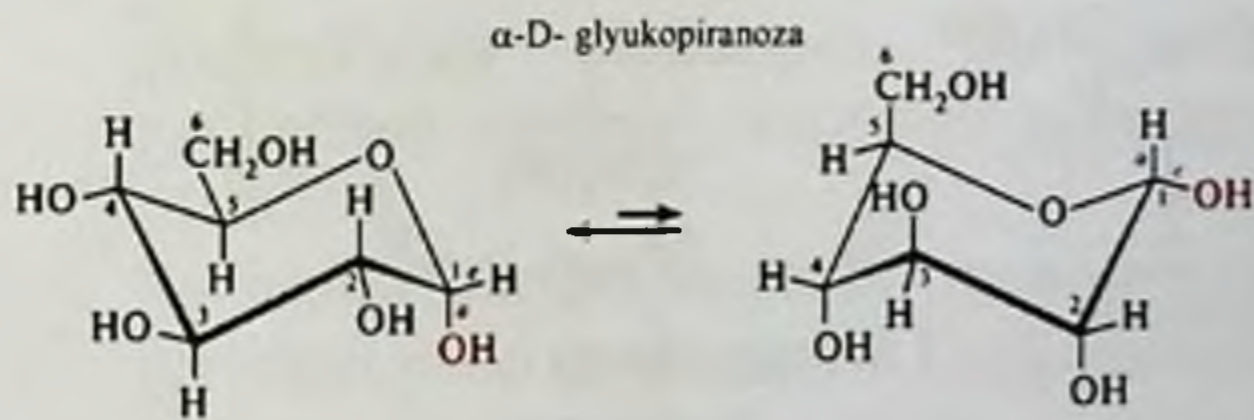
1) Kolli-Tollens formulasidagi uglerod zanjirining shap tomonida joylashgan o'rinbosarlar Xeuors formulasida halqa tekisligining ustni qismida, o'ng tomondagi o'rinbosarlar esa halqa tekisligining pastki qismida ko'rsatiladi. α -Anomer (*D*-qator) ning yarim atsetal gidroksili halqa tekisligining pastki qismida, β -anomerning yarim atsetal gidroksili halqa tekisligining ustni qismida joylashadi.



2) *D*-qatorga mansub bo'lgan aldogeksozaning piranoza shaklda – CH₂OH, furanoza shaklidagi –CH(OH)CH₂OH fragmentlar halqa tekisligining ustida joylashadi.



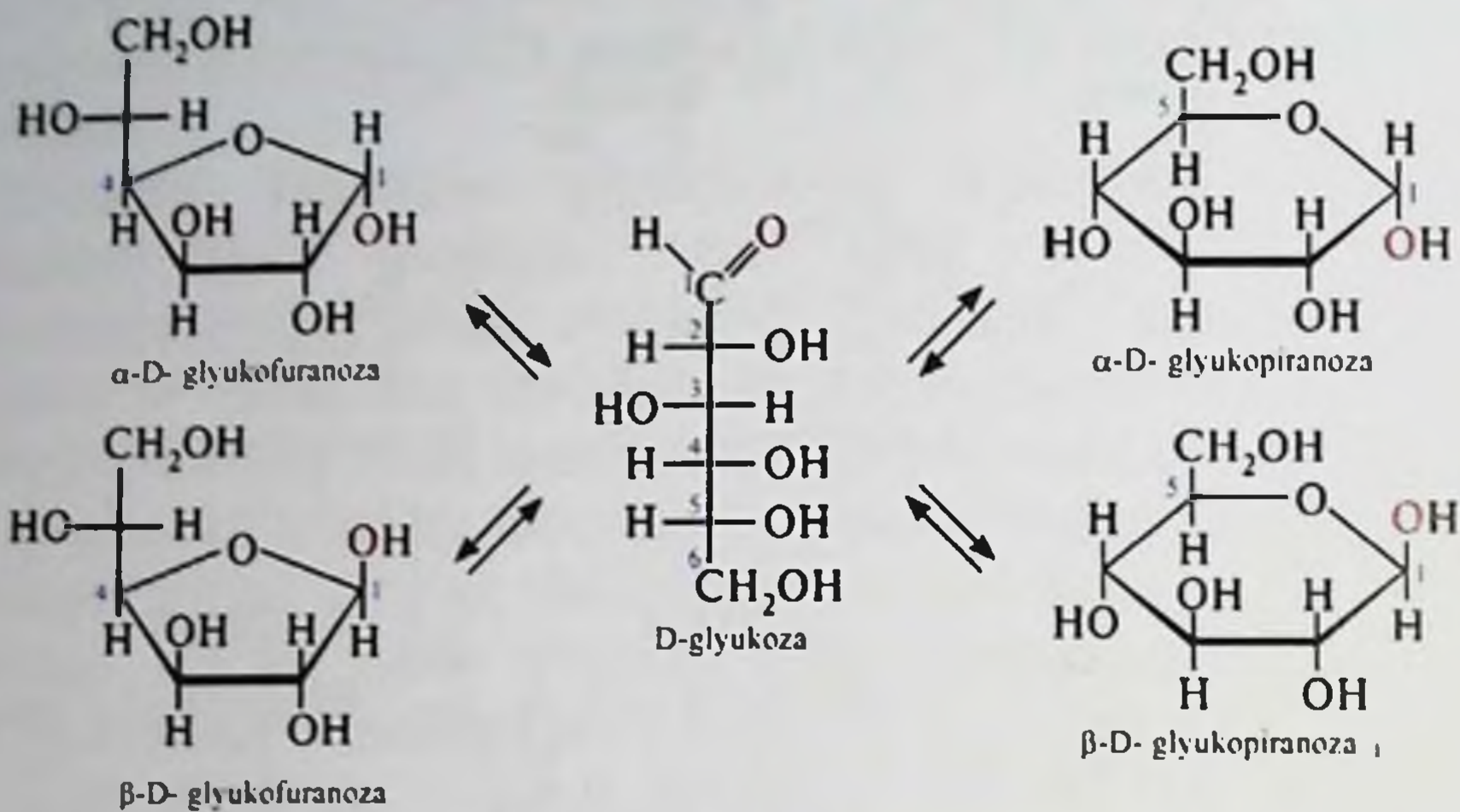
Xeuors formulalarida monosaxaridlar tekis ko'pburshak shakllarda tasvirlansa, ham, ular tekis tuzilishga ega bo'lmasdan, siklogeksanga o'xshab, «kreslo» konformatsiyasida mavjud bo'ladi. Ko'pgina gidroksil guruhlar, $-\text{CH}_2\text{OH}$ guruh ekvatorial holatda bo'ladi.



13.1.2. Tautomeriya

Monosaxaridlar tautomer moddalardir. Ular kristall holatda siklik shaklda bo'lsa, eritmada erituvchi ta'sirida oshiq shakli orqali boshqa shakllarga – piranoza va furanoza shakllarga o'tib turadi. Monosaxaridlar eritmada 5ta tautomer shakllarda mavjud bo'ladi.

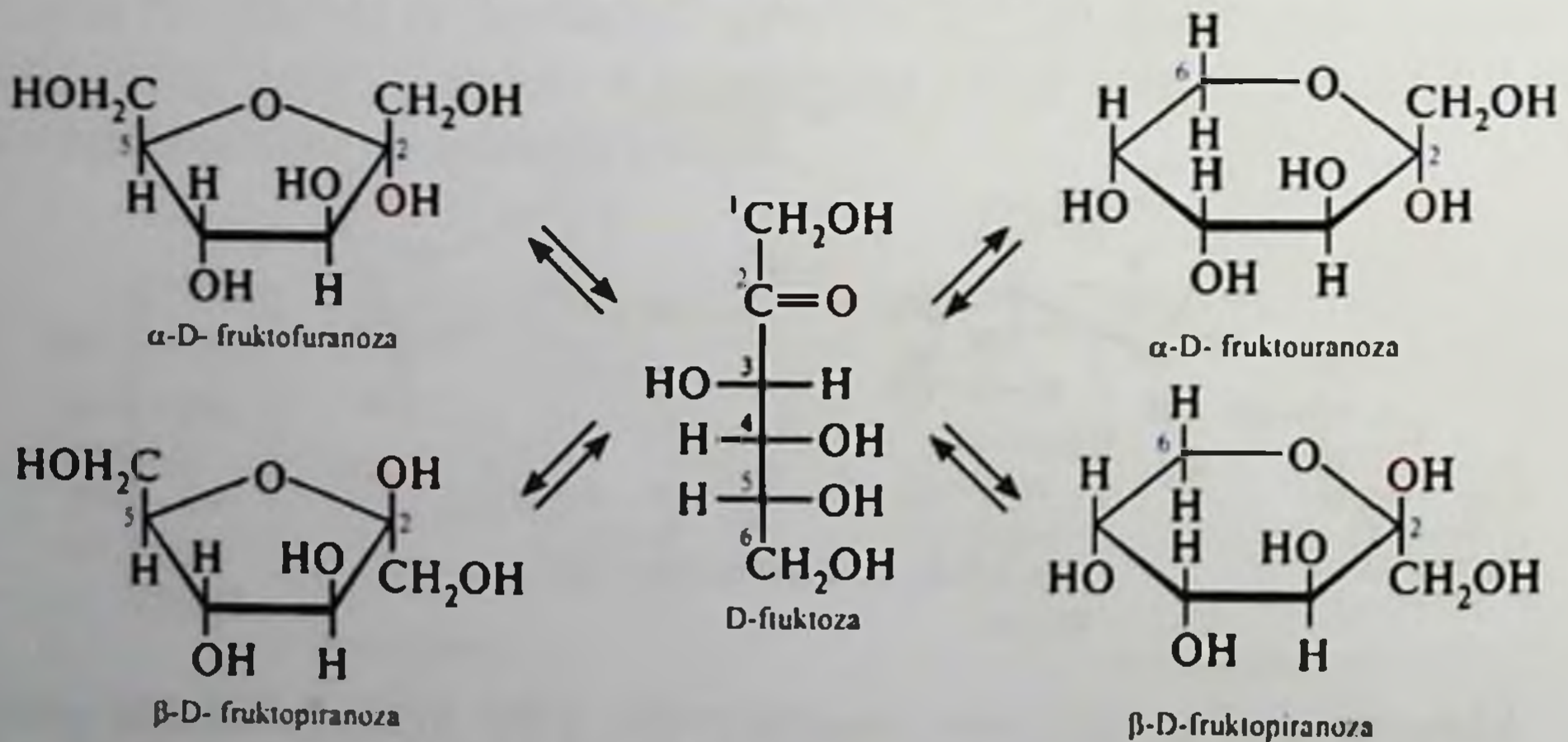
D-glyukozaning eritmadagi 5ta tautomer shakllari.



Bitta shakldan ikkinchi shakllga o'tish uzluksiz davom etadi. Bir munsha vaqtdan so'ng tautomer shakllar o'rtasida muvozanat qaror topadi. Bu muvozanat holatida D-glyukoza 64% β-D-glyukopiranoza va 36% α-D-glyukopiranoza holatida mavjud bo'ladi. Glyukozaning oshiq shakli (okso shakli) juda kam miqdorda (0,024%) bo'ladi. Bunday tautomeriya *siklo-okso* yoki *halqa-zanjir tautomeriyasi* deyiladi.

Barcha monosaxaridlar eritmada 5ta tautomer shakllarda mavjud bo'ladi.

D-fruktozaning eritmadagi tautomer shakllari.



Monosaxaridlarning siklik tuzilishga ega ekanligi ularning oshiq zanjirli shakli tushuntirib bera olmagan nomutanosiblikni quyidagisha tushuntirib beradi. Masalan, aldozalarning aldegidlarga xos ba'zi reaksiyalariga kirishmasligi (fuksinsulfit kislota bilan rang bermasligi,

natriy gidrosulfid bilan reaksiyaga kirishmasligi) eritmada okso shaklining oz miqdorda bo'lishidir.

Yarim atsetal gidroksili boshqa gidroksil guruhlarga nisbatan juda faol bo'lib, u spirt bilan xlorid kislota ishtirokida glikozid hosil qiladi.

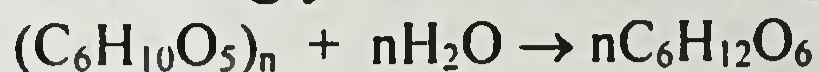
Mutarotatsiya hodisasi sodir bo'lishiga sabab, monozalarning siklo-okso tautomeriyasidir, ya'ni bir tautomer shakldan ikkinchi tautomer shakllarga va aksinsha, o'tishidir (masalan α -piranozadan β -piranozaga o'tishi). 5ta tautomer shakllar o'rtasida muvozanat qaror topgunga qadar solishtirma burish burshagining qiymati o'zgarib turadi (mutarotatsiya hodisasi).

13.1.3. Olinish usullari

Monosaxaridlar, ayniqsa, geksoza va pentozalar tabiatda keng tarqalgan. Ular erkin holatda (mevalar tarkibida) va birikmalar (glikozidlar) holatida uchraydi. Masalan, glyukoza erkin holatda mevalar hamda deyarli barcha oligosaxaridlar, yuqori polisaxaridlar (kraxmal, sellyuloza va boshqalar) tarkibida bo'ladi.

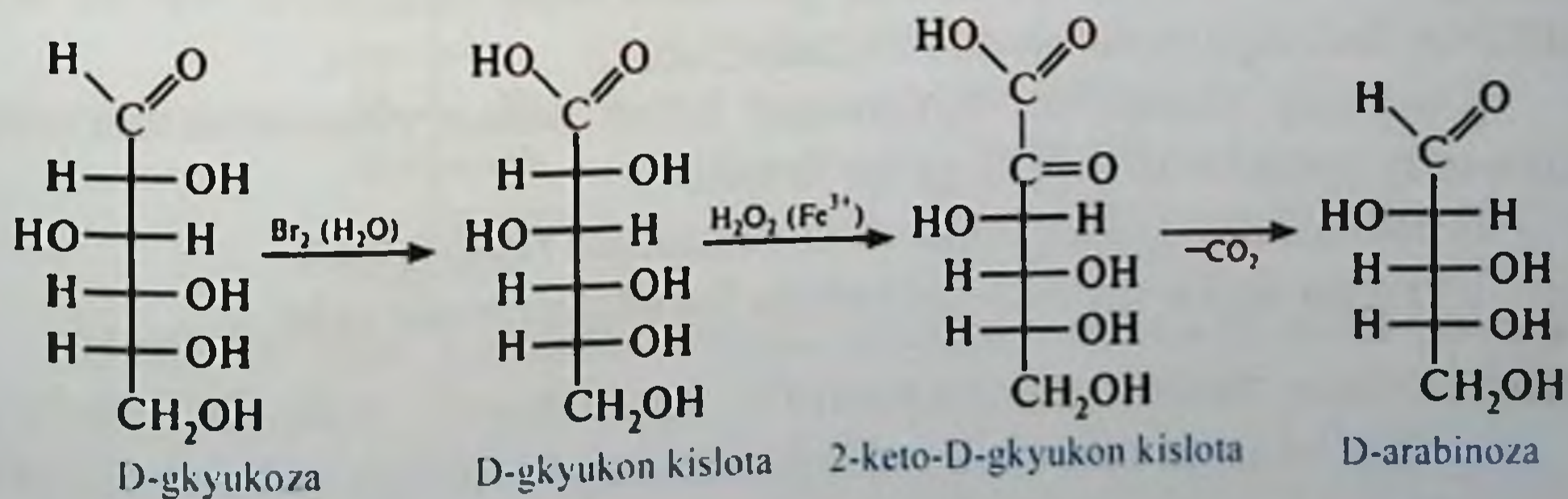
Monosaxaridlarni olishning asosiy usuli bu polisaxaridlarni gidrolizlash yo'li bilan olishdir.

Sanoatda glyukoza kraxmalni gidrolizlab olinadi:

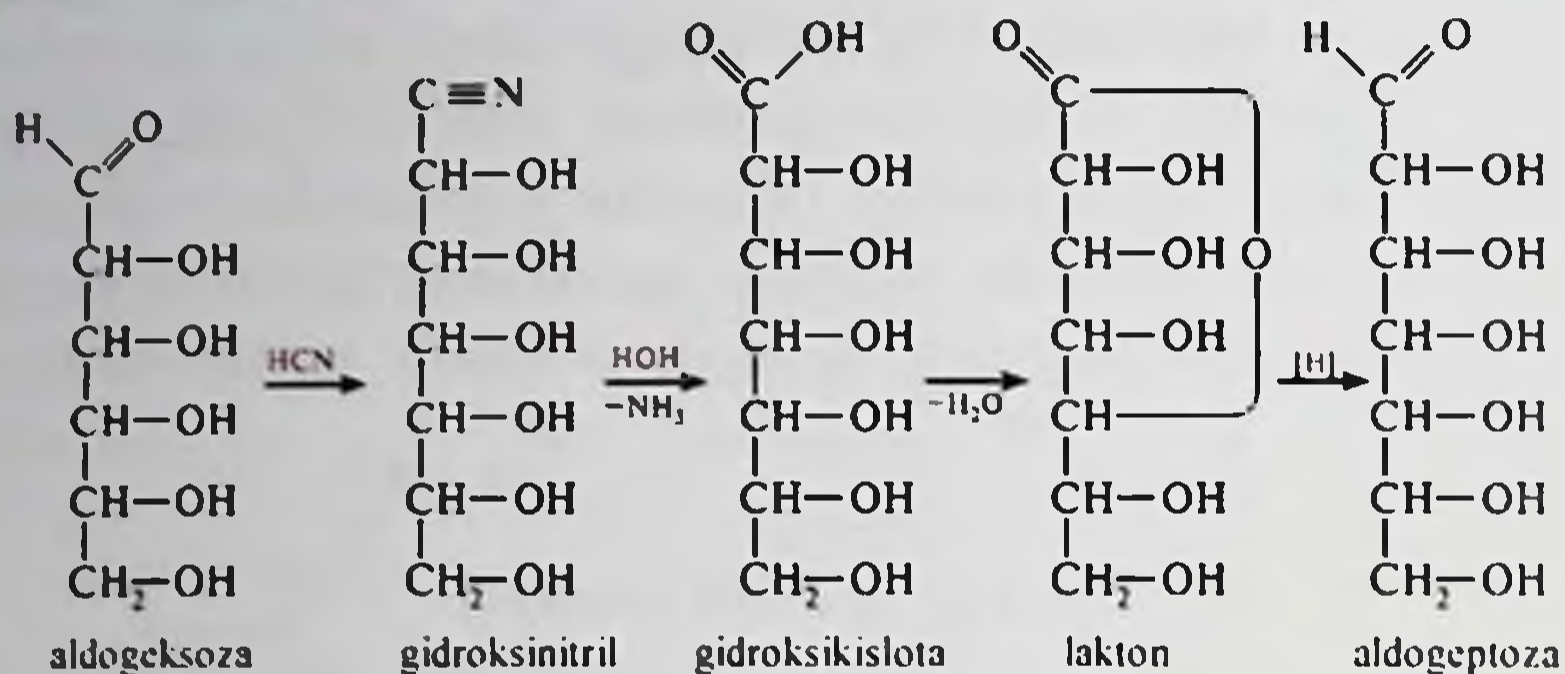


Monosaxaridlarning olishning **sintetik usullari** ham mavjud bo'lib, bu usullar tabiiy manbalardan olingan monosaxaridlarni boshqa monosaxaridga aylantirishga asoslangan. Bu dastlabki olingan monosaxaridlarning uglerod zanjirini uzaytirish yoki qisqartirish yo'li bilan amalga oshiriladi.

Ruff usuli. Bu usulda olingan dastlabki monosaxaridning uglerod zanjirini qisqartirish orqali yangi monosaxarid hosil qilinadi.



Siangidrin sintezi (zanjirni uzaytirish orqali monosaxarid olish). bu usulda avval gidroksikislota hosil qilinadi, olingan gidroksikislota dan lakton, keyin esa laktonni qaytarib bitta uglerod atomi ortiq bo'lgan monosaxarid olinadi.



Kichik monosaxaridlardan yuqori aldozalarni olish uchun bu usuldan foydalaniladi.

13.1.4. Fizikaviy xossalari

Monosaxaridlar qattiq kristall moddalar bo'lib, ko'pchiligi gigroskopik. Suvda yaxshi eriydi va tiniq eritma hosil qiladi. Spirtida qiyin eriydi, dietil efirda, benzolda deyarli erimaydi. Monosaxaridlarning eritmalari shirin ta'mli, lakmusga neytral.

13.1.5. Kimyoviy xossalari

Monosaxaridlar poli- va geterofunksional birikmalar bo'lgani tufayli ularning reaksiya qobiliyati yuqori. Ular karbonil birikmalarning, ko'p atomli spirtlarning va siklik yarim atsetallarning kimyoviy xossalari namoyon qiladi. Ularning reaksiya qobiliyati tarkibidagi karbonil guruh, spirt gidroksillari va yarim atsetal gidroksili bilan belgilanadi va ana shu guruhlar hisobiga reaksiyaga kirishadi.

Kimyoviy xossalari mukammal bilish uchun monosaxaridlarning kimyoviy xossalari ikki turga bo'linadi:

- I) oshiq shakli (okso) ishtirokida boradigan reaksiyalar;
- II) yopiq shakli (siklik) ishtirokida boradigan reaksiyalar.

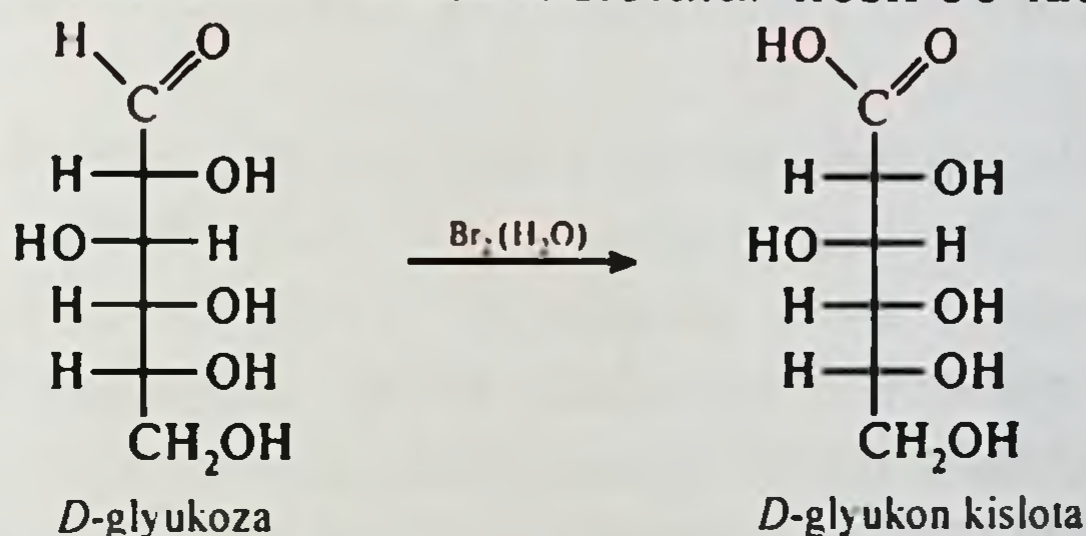
13.1.5.1. Oshiq shakli ishtirokida boradigan reaksiyalar

Monosaxaridlar molekulasida karbonil guruh (aldegid yoki keton) mavjudligi tufayli ular karbonil guruhga xos bo'lgan oksidlanish, qaytarilish, biriktirish, birikish-ajralish reaksiyalariga kirishadi.

Oksidlanish reaksiyalari

Monosaxaridlar, ayniqsa, aldozalar oson oksidlanadi. Bunda oksillovchi tabiatiga va olib borilayotgan reaksiya sharoitiga ko'ra, har xil oksidlanish mahsulotlari hosil bo'ladi.

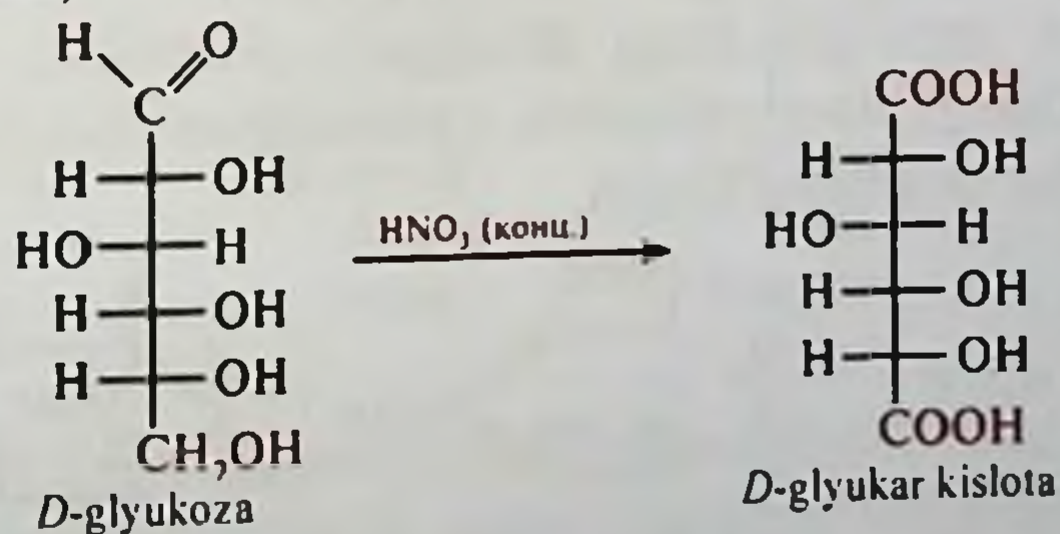
Neytral muhitda oksidlanish. Aldozalarga bromli suv ta'sir ettirilsa, bir asosli polioksikislotalar – *aldon kislotalar* hosil bo'ladi.



Aldozalarning neytral muhitda oksidlanichidan hosil bo'lgan kislotalar aldoza nomiga *-on* qo'shimcha qo'shib ataladi. Masalan, *D*-mannozaning bromli suv bilan oksidlanichidan *D*-mannon kislota, *D*-galaktoza – *D*-galakton kislota hosil bo'ladi.

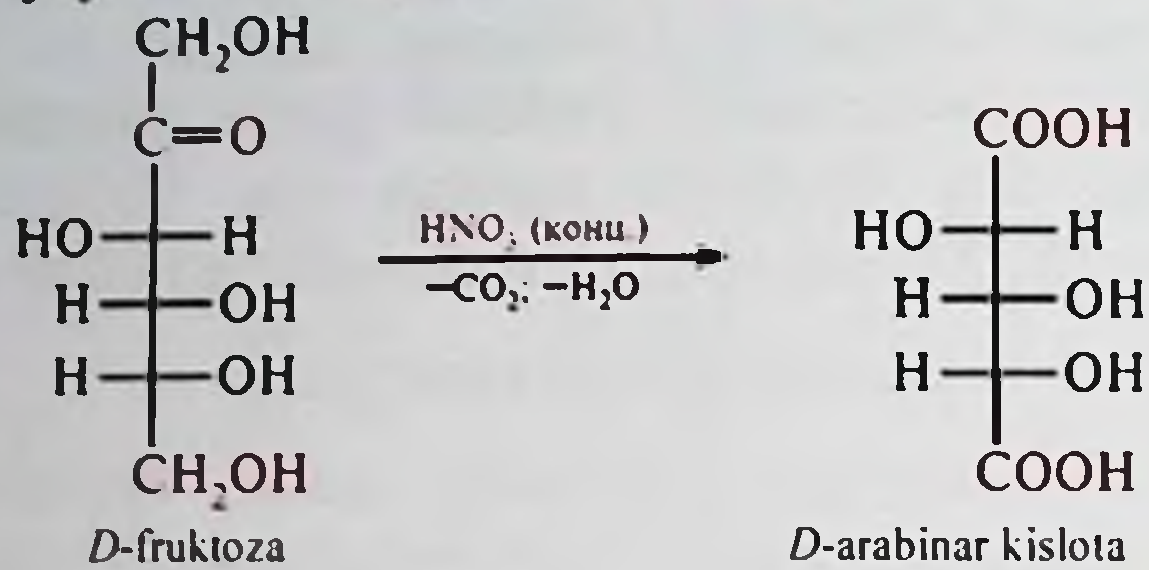
Ketozalar bromli suv bilan oksidlanmaydi.

Kislotali muhitda oksidlanish. Aldozalarga suyultirilgan nitrat kislota ta'sir ettirilsa, bunda aldoza tarkibidagi aldegid va birlamchi spirt guruhlari oksidlanib, ikki asosli polioksikislotalar – *aldar kislotalar* (shakar kislotalar) hosil bo'ladi.



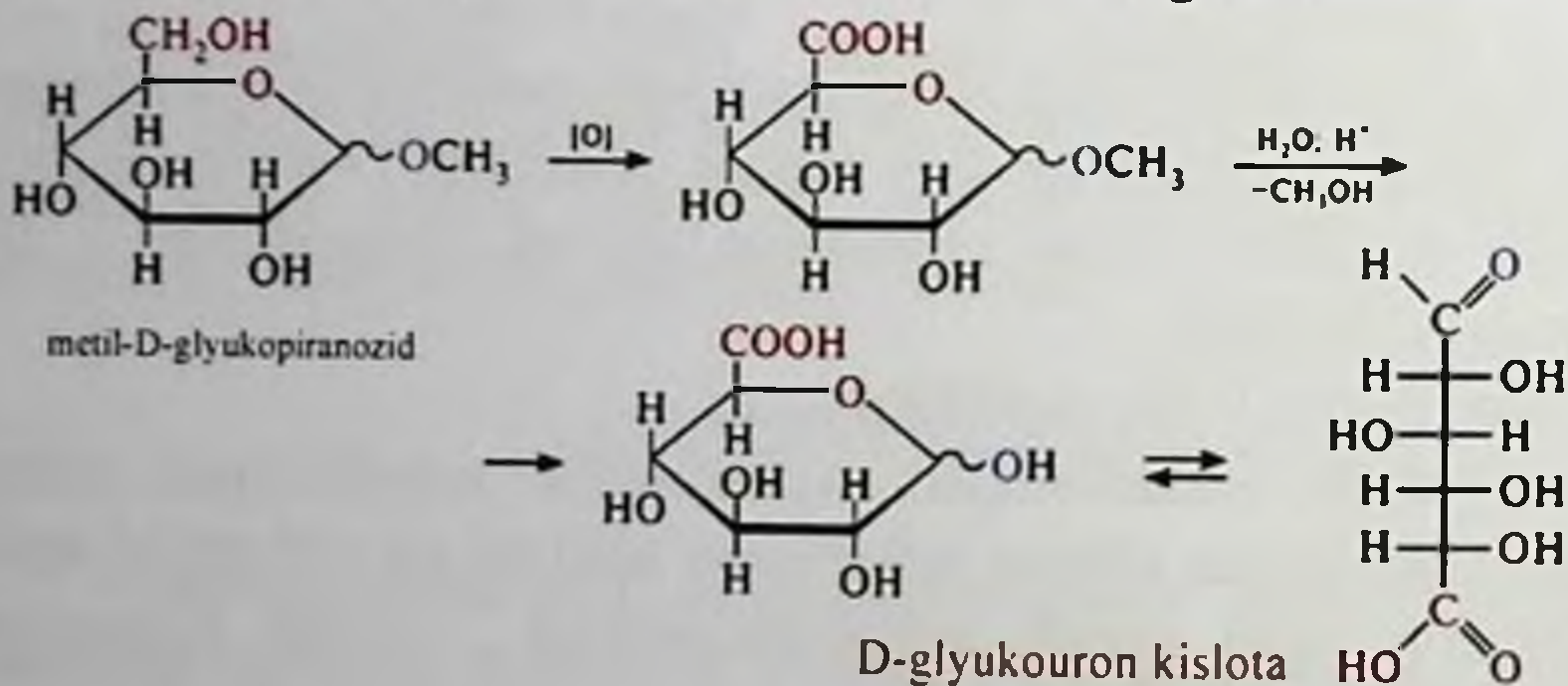
Hosil bo'lgan kislotalar aldoza nomiga *-ar* qo'shimcha qo'shib ataladi. Masalan, *D*-galaktoza, *D*-ribozalarning nitrat kislota bilan oksidlanichidan tegishli *D*-galaktar, *D*-ribar kislotalar hosil bo'ladi.

Ketozalarning nitrat kislota bilan oksidlanichidan uglerod zanjiri karbonil guruh joyidan uzilib, ikki asosli polioksikislotalar hosil bo'ladi.

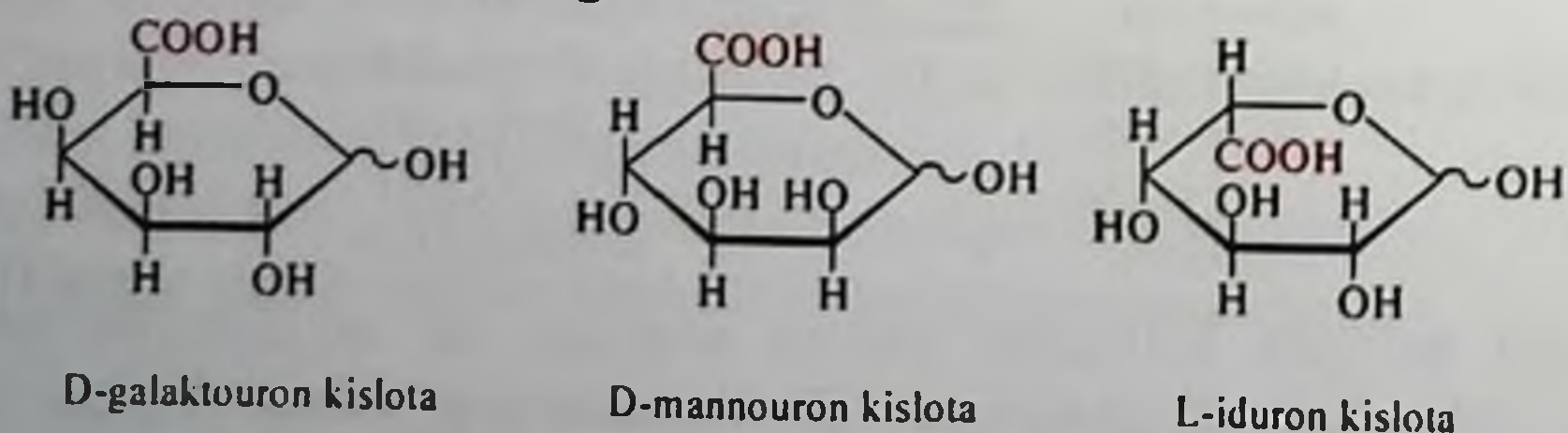


Yuqorida olingan aldons va aldar kislotalar tarkibida karbonil guruh mavjud bo'lmaganligi uchun ularda siklo-okso tautomeriya kuzatilmaydi. Tabiatda keng tarqalgan polioksialdegid kislotalar – *uron kislotalarida* shunday tautomeriya kuzatiladi.

Uron kislotalar molekulasida aldegid, ham spirt, hamda karboksil guruhlari bo'ladi. Ularni to'g'ridan to'g'ri aldozalardan olib bo'lmaydi, chunki aldegid guruh oson oksidlanib ketadi. Uron kislotalarni hosil qilishda aldegid guruhni himoyalash uchun monosaxaridga spirt ta'sir ettirib, glikozid olinadi, keyin u oksidlanadi, gidrolizlanadi.

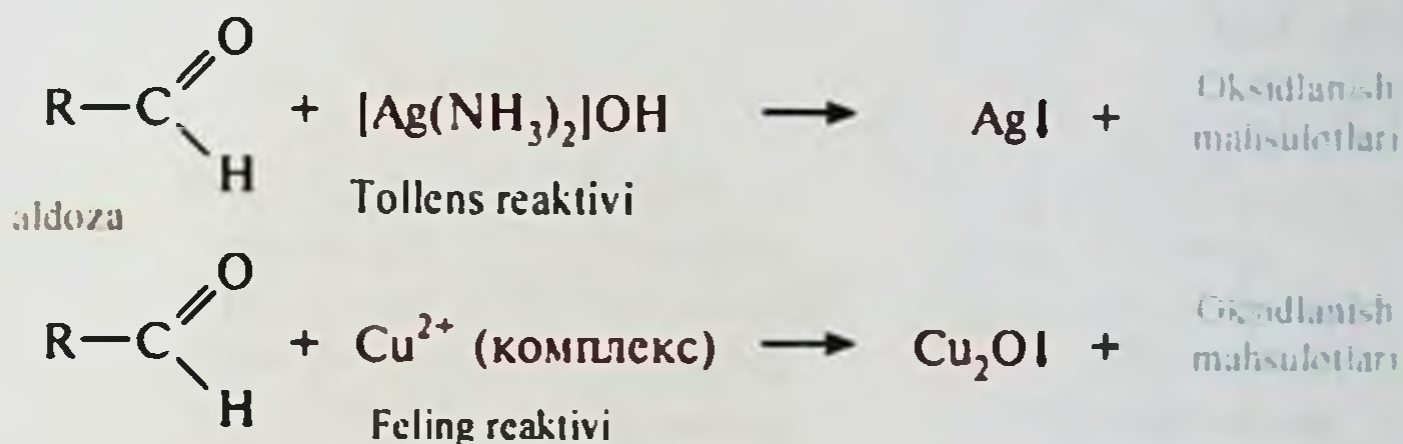


Uron kislotalar tabiatda keng tarqalgan. Masalan, *D-galaktouron kislota* pektin moddalari, *D-glykouron* va *L-iduron kislotalar* geparin va boshqa polisaxaridlar tarkibiga kiradi.



Uron kislotalar katta biologik ahamiyatga ega. Ular organizmdan zaharli moddalarni shiqarib yuborish jarayonida ishtirok etadi. Zaharli moddalar uronidlar (glikozidlar) holida shiqarib yuboriladi.

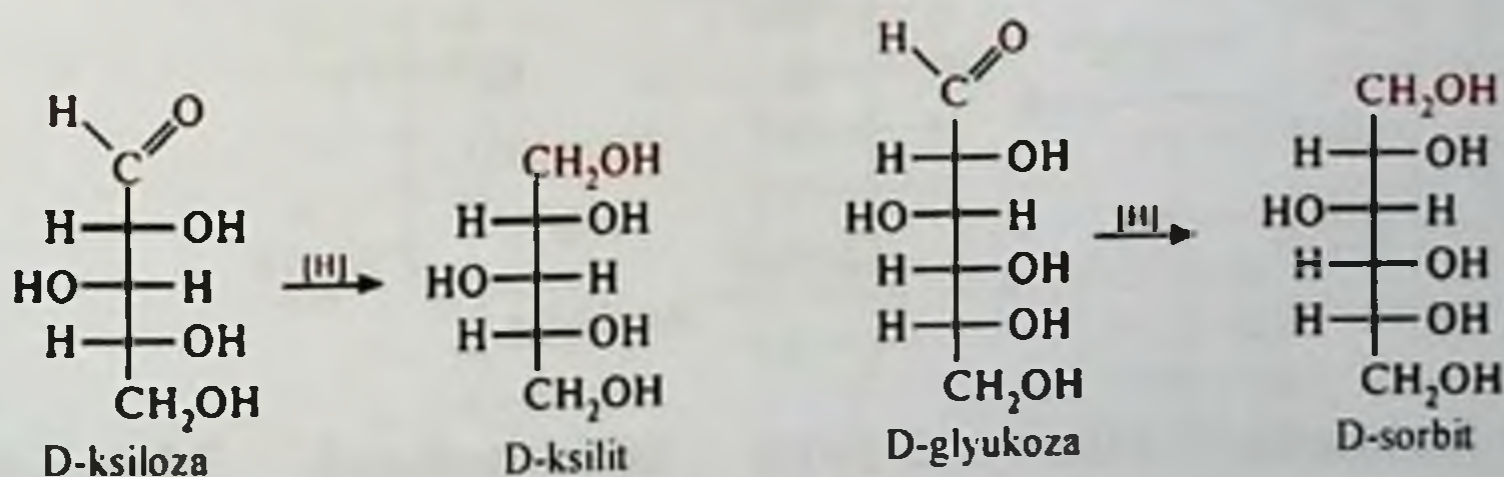
Ishqoriy muhitda oksidlanish reaksiyalari. Aldozalar aldegidlar kabi kumuch oksidining ammiakli eritmasi (Tollens reaktivi) va mis (II) gidroksidning ishqoriy eritmasi yoki Feling reaktivlari bilan oksidlanadi. Ular ishqoriy muhitda oksidlaganda oksidlanish jarayoni bilan bir vaqtda uglerod zanjirining parchalanishi sodir bo'ladi.



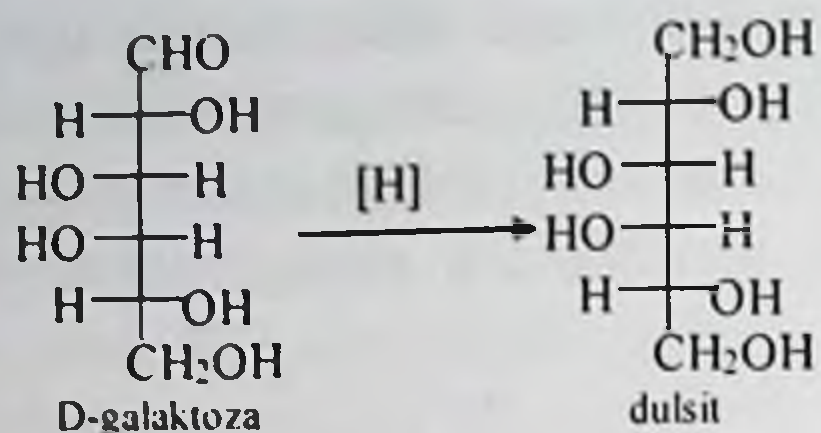
Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi ketadi va natijada metall holidagi kumuch va mis (I) oksidning qizil-qo'ng'ir cho'kmasi hosil bo'ladi. Bu reaksiyada monosaxaridlar qaytaruvshanlik xossasini namoyon etadi.

Qaytarilish reaksiyalari

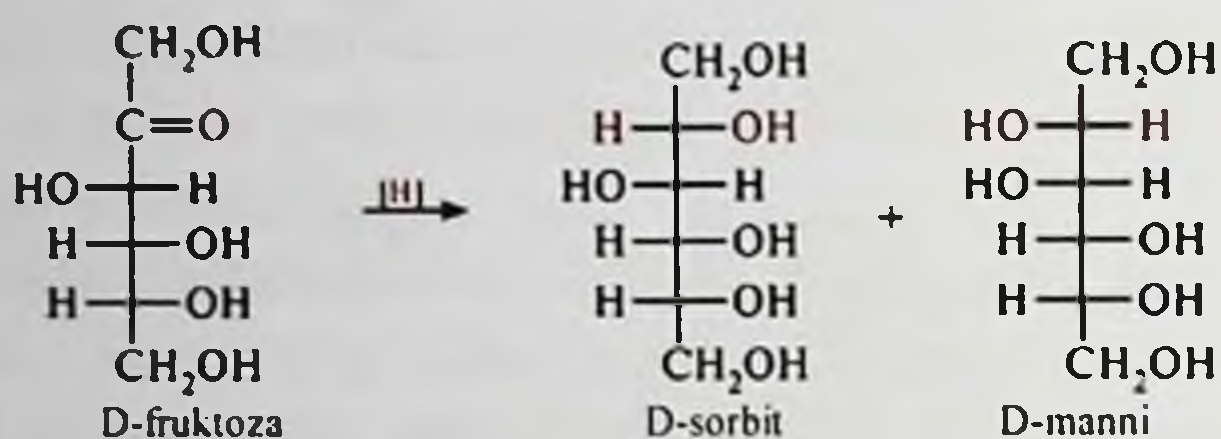
Monosaxaridlar natriy amalgamasi, alyuminiy amalgamasi yoki katalitik vodorod bilan qaytarilganda ko'p atomli spirtlar – *alditlar* hosil bo'ladi.



D-sorbit va *D-ksilit* qandli diabet kasalligida shakar o'rini bosuvchi sifatida foydalaniladi. Ba'zi aldozalarning qaytarilichidan optik faol bo'lmagan (mezo shakllar) ko'p atomli spirtlar hosil bo'ladi. Masalan, *D-galaktozaning* qaytarilichidan optik faol bo'lmagan 6 atomli spirt dulcitol hosil bo'ladi.



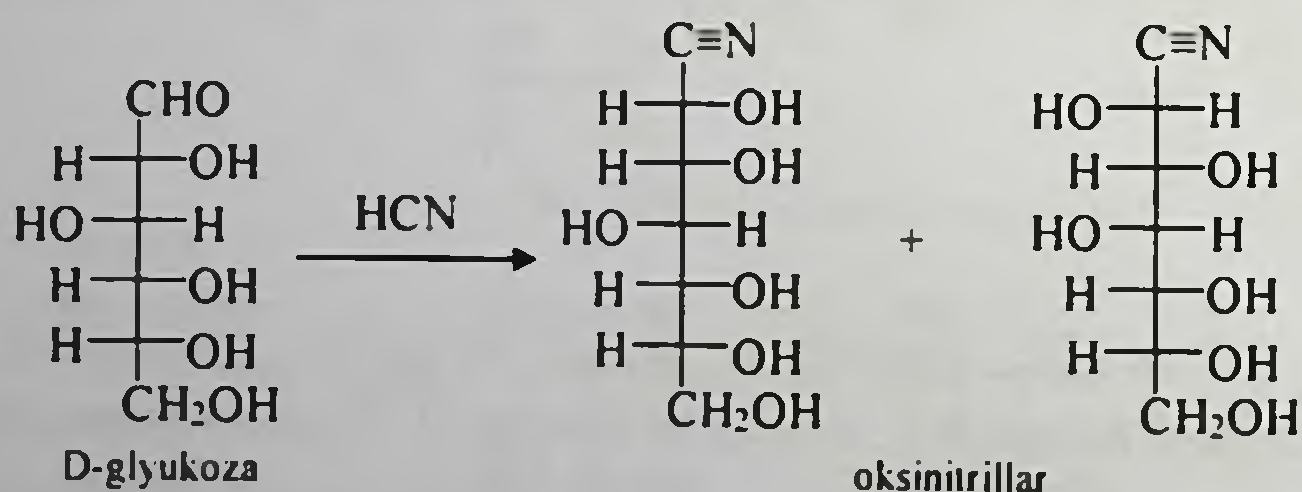
Aldozalar qaytarilganda bitta spirt olinsa, ketozalar qaytarilganda ikkita spirt hosil bo'ladi. Buning sababi shundaki, ketozalar qaytarilganda yangi asimmetrik markaz hosil bo'ladi va bunda ikkita diastereoizomer spirtlar hosil bo'ladi.



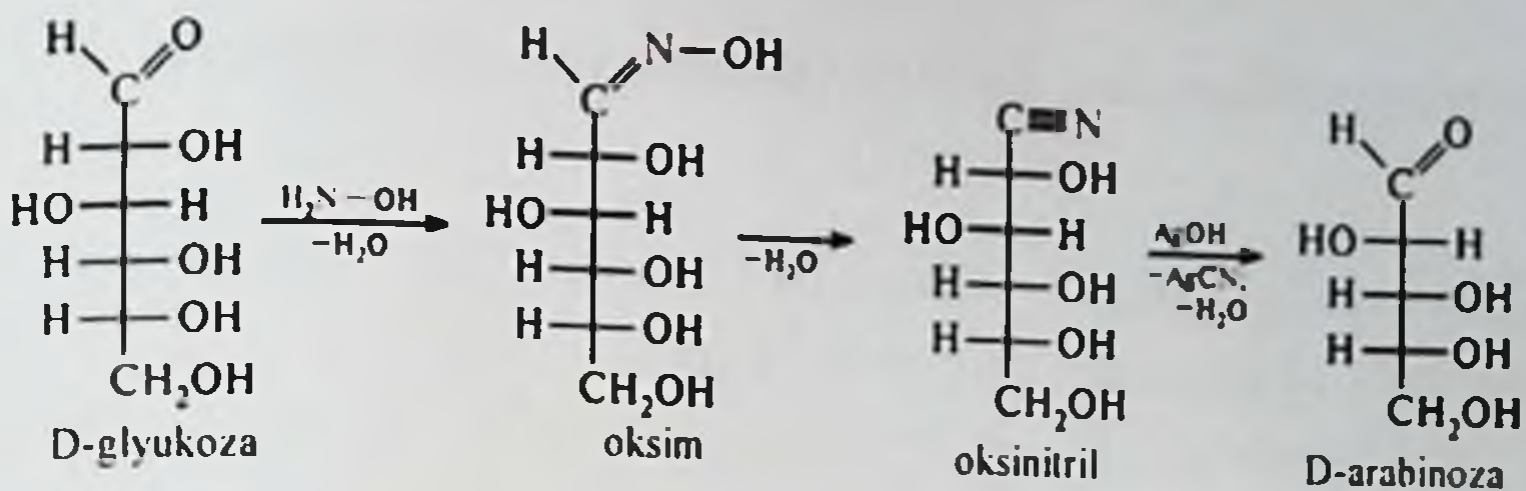
Biriktirish va birikish-ajralish reaksiyalari

Eritmada monosaxarid okso shaklning miqdori juda oz miqdorda bo'lishiga qaramay, monosaxaridlar karbonil guruh bo'yicha reaksiyalarga kirishadi.

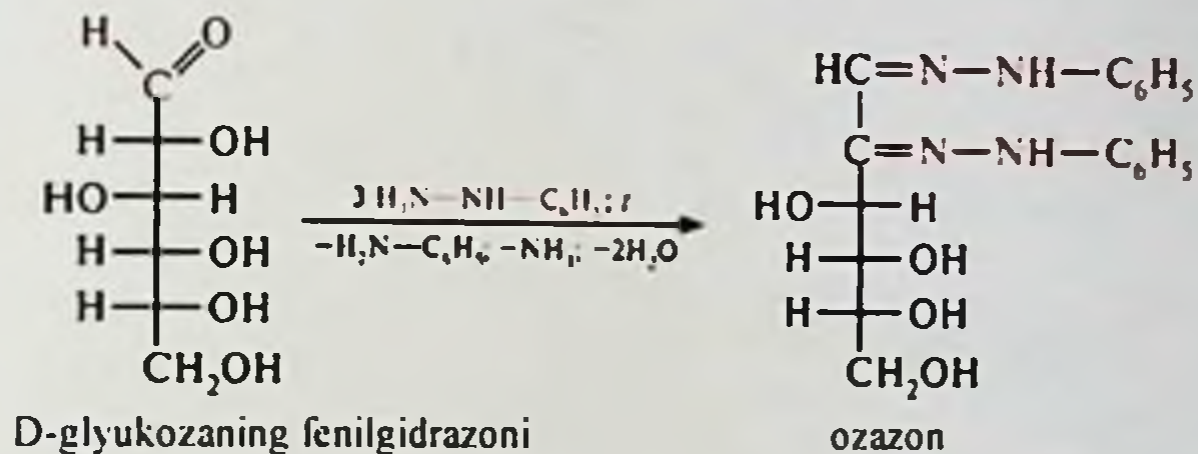
Oksinitrillarning hosil bo'lishi. Monosaxaridlar vodorod sianid bilan birikish reaksiyasiga kirishib, oksinitrillarni hosil qiladi.



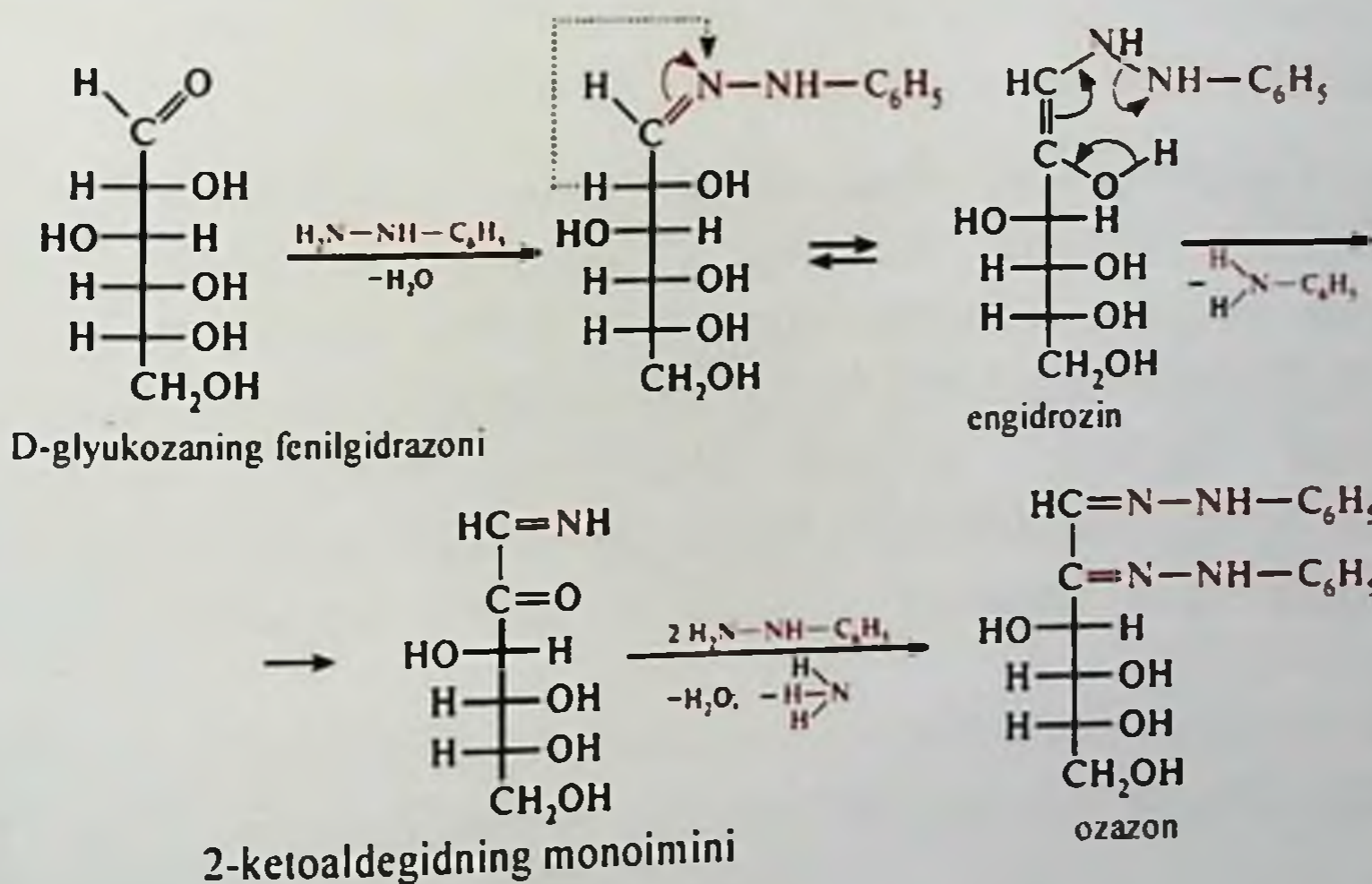
Gidroksilamin bilan o'zaro ta'sirlashuvi. Monosaxaridlar gidroksilamin bilan birikish-ajralish reaksiyasiga kirishib, oksimlar hosil qiladi. Oksimlardan oksinitrillar, oksinitrillardan esa uglerod atomi kam bo'lgan monosaxaridlarni olish mumkin.



Ozazonlarni hosil qilish. Monosaxaridlarning 3 mol fenilgidrazin bilan o'zaro ta'sirlashuvidan "bis"-fenilgidrazonlar – ozazonlar hosil bo'ladi.



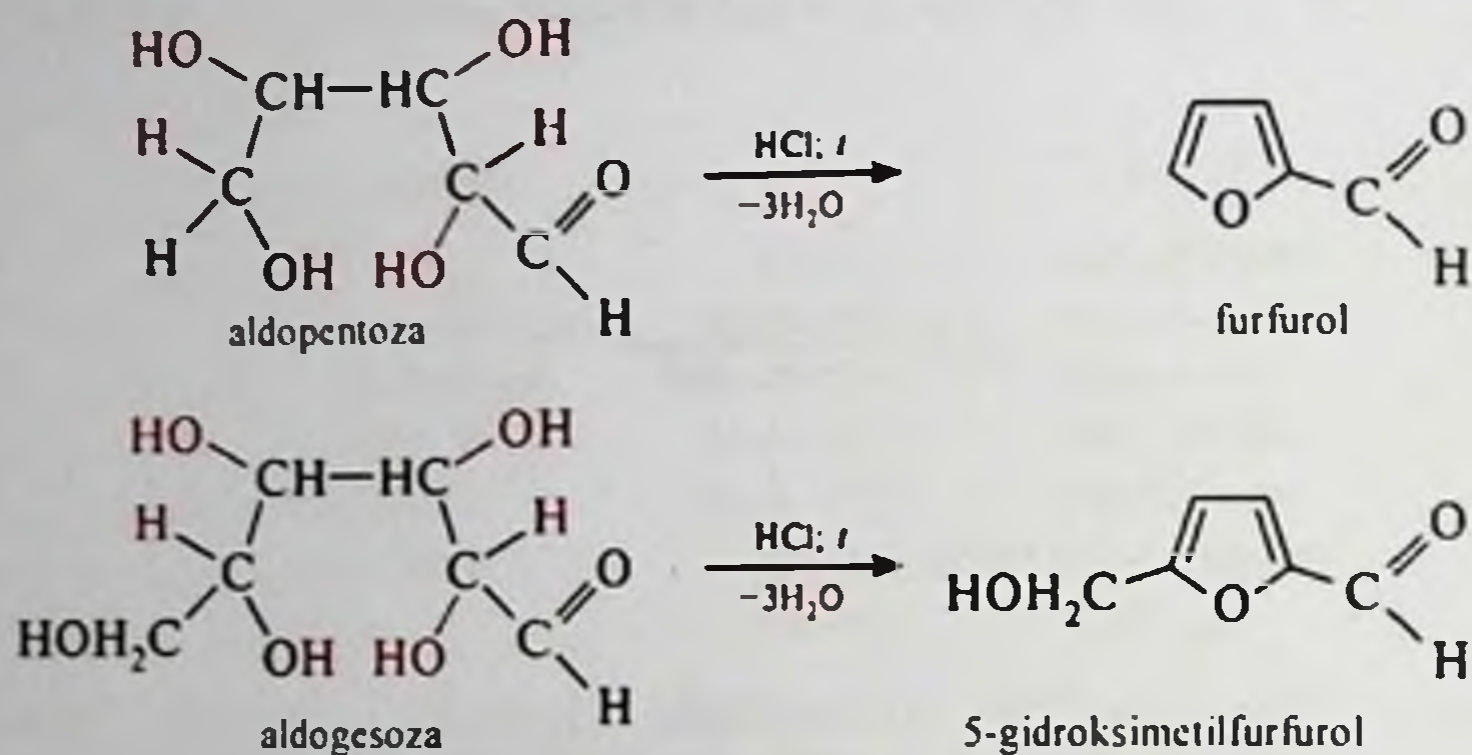
Reaksiya bir necha bosqichda boradi. Avval fenilgidrazin monosaxarid bilan reaksiyaga kirishib, fenilgidrazon hosil qiladi. Hosil bo'lgan fenilgidrazondan imin, keyin 2 mol fenilgidrazin va imindan ozon olinadi.



Ozazonlar muayyan suyuqlanish haroratiga ega bo'lgan, suvda erimaydigan sariq rangli kristall moddalar. Ozazon hosil bo'lish reaksiyasidan monosaxaridlarni identifikatsiya qilishda, shuningdek, ularni aralashmalardan ajratib olishda keng foydalaniladi.

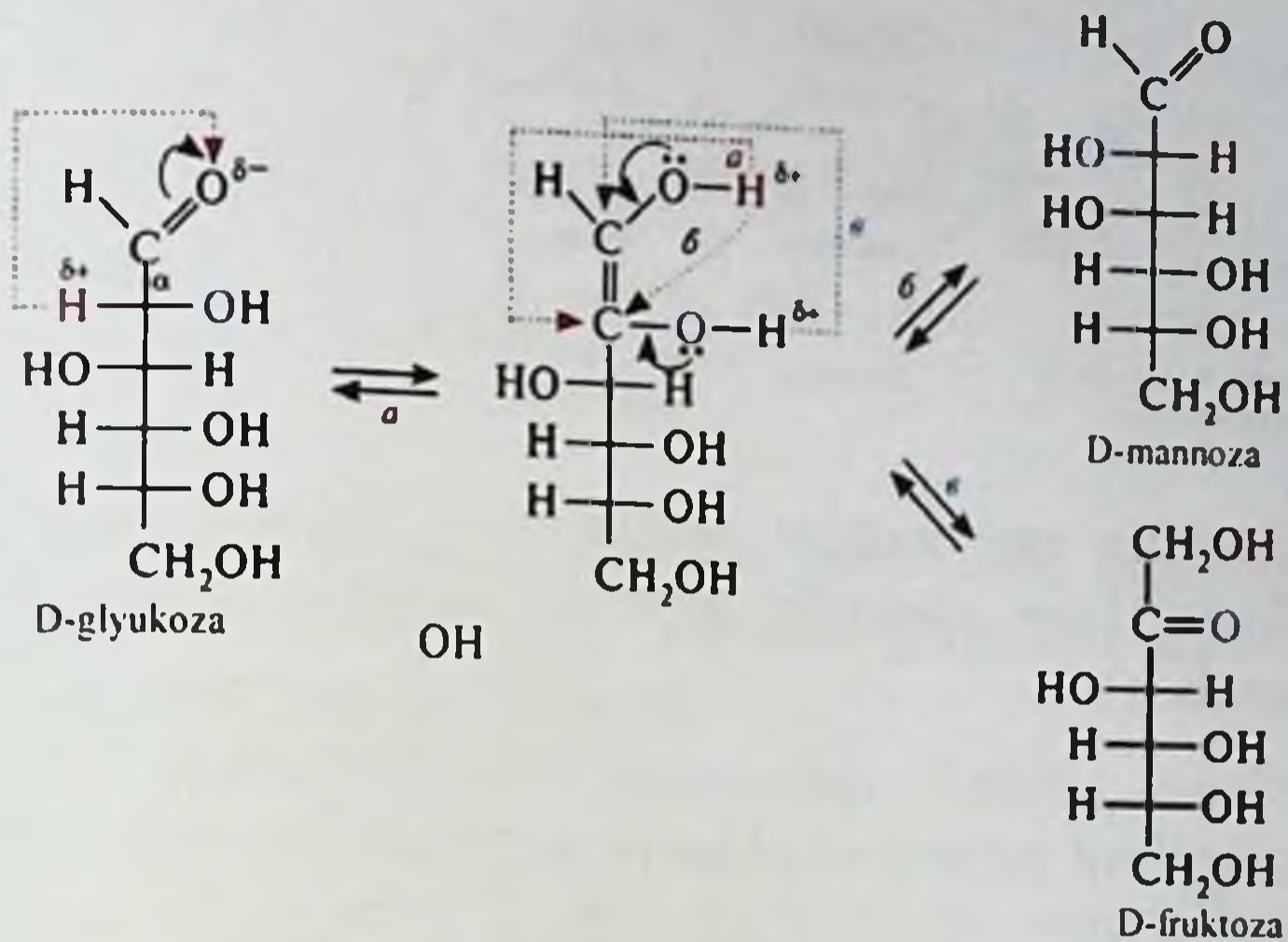
Monosaxaridlarning kislota va asoslar ta'sirida o'zgarishi

Monosaxaridlarning kislotali muhitda ichkimolekulyar degidratlanishi. Aldozalar mineral kislotalar (HCl , H_2SO_4) ishtirokida qizdirilsa, ichkimolekulyar degidratlanish sodir bo'lib, pentozalardan furfurol, geksozalardan – 5-gidroksimetilfurfurol hosil bo'ladi.



Ushbu reaksiya orqali geksozalar pentozalardan farq qilinadi, ya'ni furfurol anilin bilan kislota ishtirokida qizil rang bersa, 5-gidroksimetilfurfurol rezorujin bilan rang beradi.

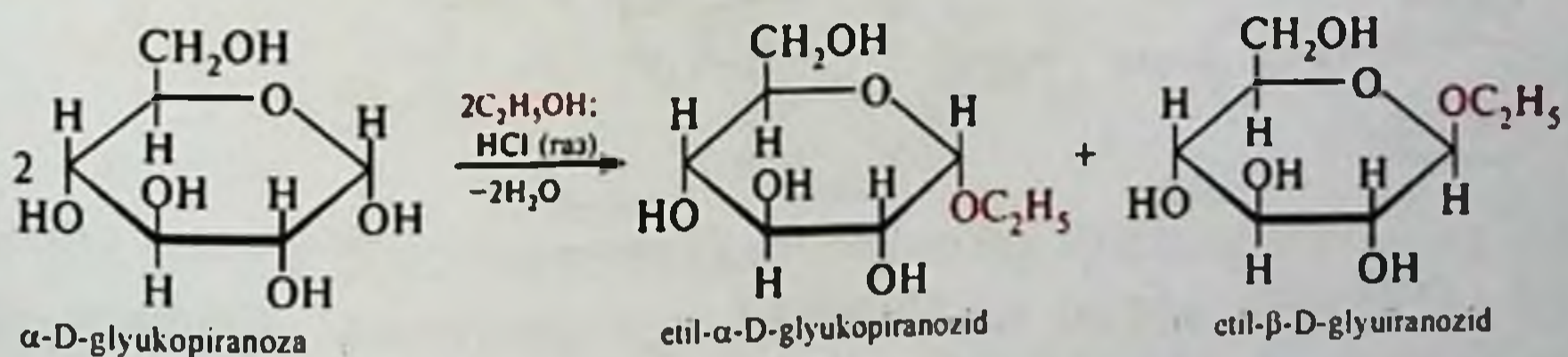
Monosaxaridlarning ishqorlar ta'sirida o'zgarishi (epimerlanish). Monosaxaridlar ishqorlar ta'sirida o'zgarishga uchraydi. D-glyukoza suyultirilgan ishqor eritmasida sovuqda o'zining izomerlari D-mannoza hamda D-fruktozalardan tarkib topgan aralashmaga aylanadi. Bunga sabab, aldozalardagi ikkinchi uglerod atomining vodorod atomi ikkita elektronoakseptor guruhlar (karbonil va gidroksil) ta'sirida qo'zg'aluvchan bo'lib qolgan va u karbonil guruhga ko'shadi, natijadan *endiol* hosil bo'ladi.



Ushbu hodisa sababli fruktoza eritmasi Tollens reaktivi bilan reaksiyaga kirishib, kumuchni qaytaradi.

13.1.5.2. Yopiq shakli ishtirokida boradigan reaksiyalar

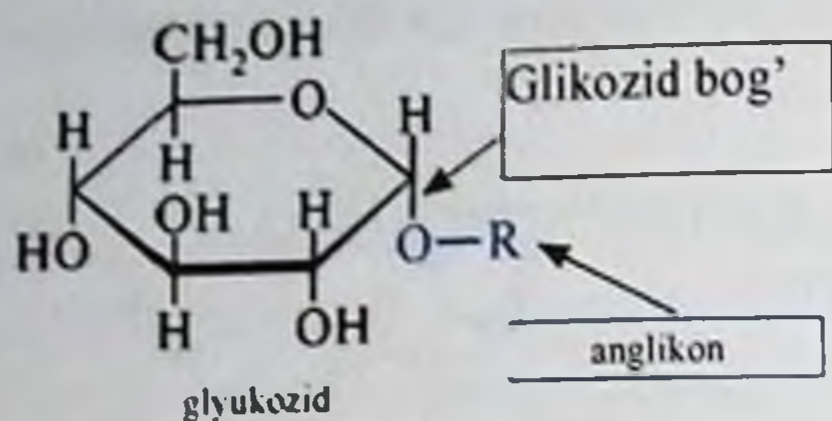
Yarim atsetal gidroksilining reaksiyalari. Monosaxaridlarning gidroksil saqlagan birikmalar (spirt, fenol) bilan o'zaro ta'sir reaksiyasida reaksiyaga yarim atsetal gidroksili kirishadi, chunki u boshqa spirt gidroksil guruhlariga nisbatan reaksiya qobiliyati yuqori. Reaksiya natijasida siklik atsetallar – *glikozidlar* hosil bo'ladi. Ushbu reaksiya quruq xlorid kislota ishtirokida boradi.



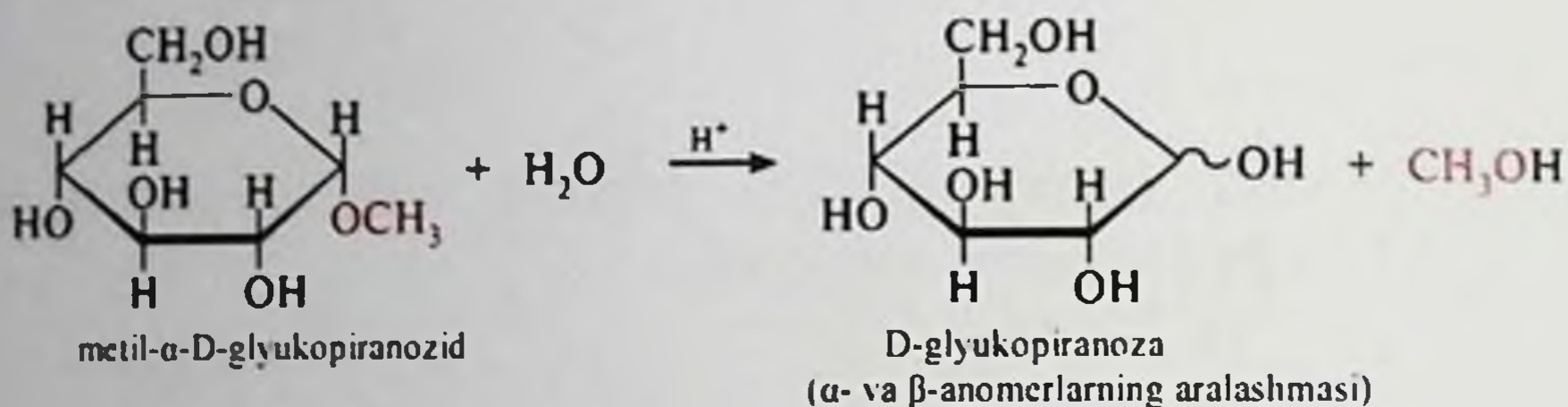
Siklik monosaxaridning yarim atsetal gidroksili vodorod atomining boshqa uglevod bo'lmagan fragmentlarga almashinichidan hosil bo'lgan birikmalar glikozidlar deyiladi.

Glikozidning uglevod bo'lmagan qismi *aglikon* deb yuritiladi. Tabiiy glikozidlar aglikon sifatida fenollar, steroidlar va ba'zi monosaxaridlar ham bo'ladi.

Monosaxaridning anomer uglerod atomi bilan aglikon orgasidagi bog' – *glikozid bog'i* deb yuritiladi.



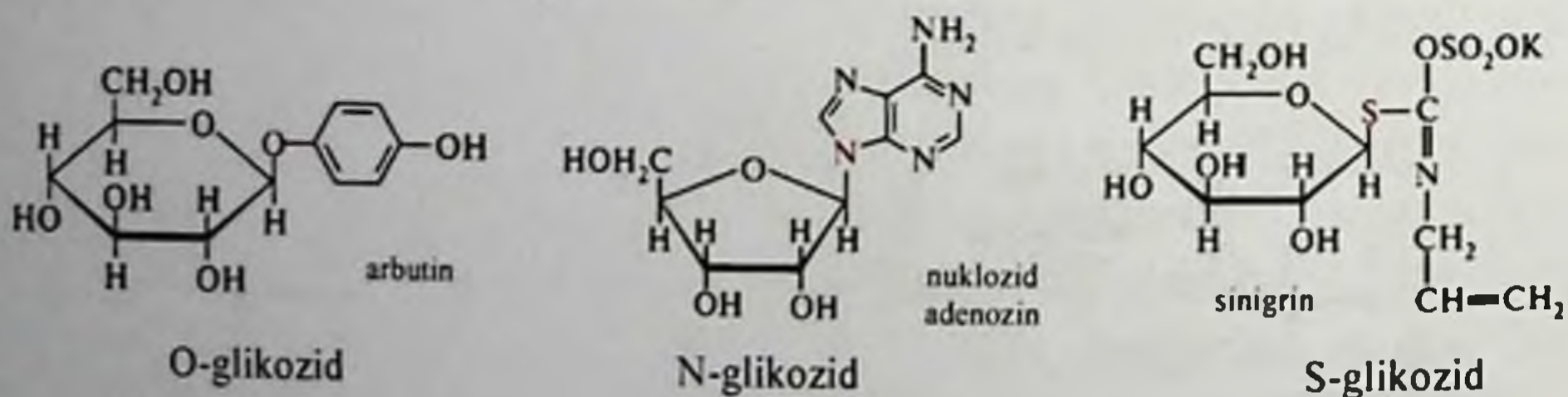
Glikozidlarning eng muhim xossasi ular kislotali sharoitda oson gidrolizlanishidir. Ular ishqorlar ta'siriga barqaror, ishqorlar ta'sirida gidrolizlanmaydi.



Gidroliz natijasida yana boshlang'ish moddalar hosil bo'ladi.

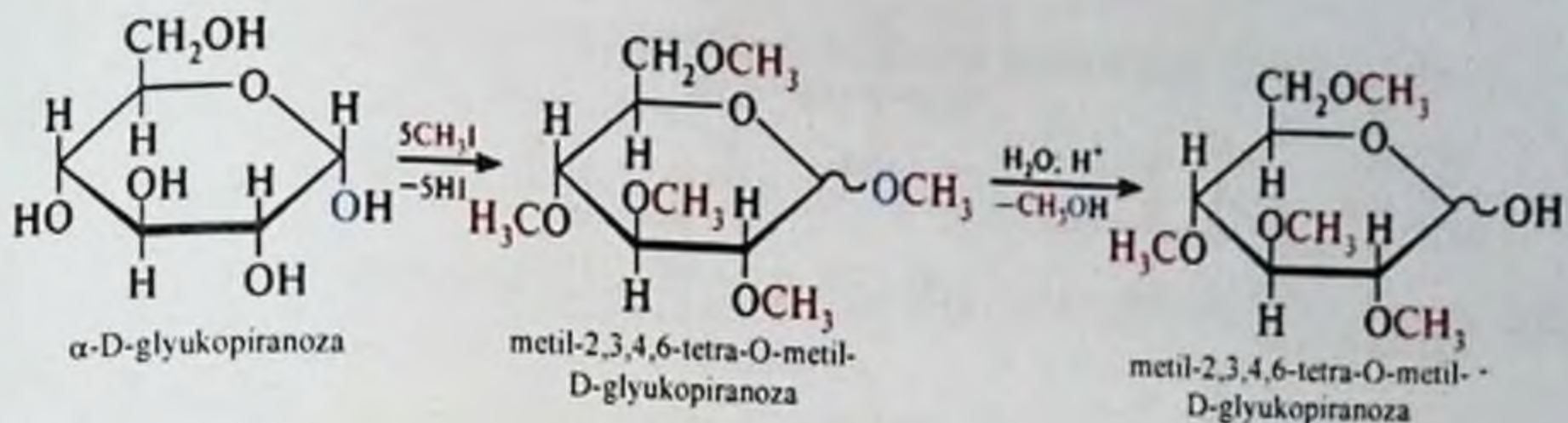
Glikozidlar molekulasida erkin yarim atsetal gidroksili yo'qligi uchun ular mutarotatsiya bermaydi, tautomer shakllarga ega emas.

Glikozidlar molekulasidagi anomer uglerod atomining aglikon bilan bog'langan bog'ning tabiatiga ko'ra, glikozidlar – *O*-glikozidlar, *N*-glikozidlar va *S*-glikozidlarga bo'linadi.



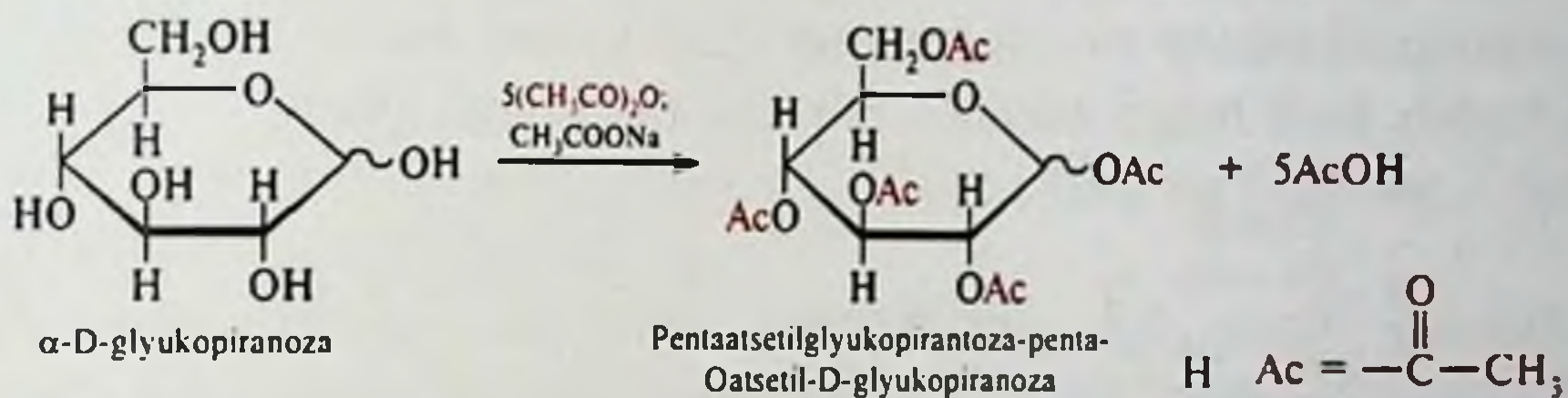
Spirit gidroksillari ishtirokida boradigan reaksiyalar. Monosaxaridlar molekulasidagi gidroksil guruhlar hisobiga alkillash, atsillash reaksiyalariga kirishadi.

Alkillash reaksiyasi. Monosaxaridlarning alkilovchi reagentlar – galogenalkanlar yoki dimetilsulfat bilan o'zaro ta'sir reaksiyasida barcha gidroksil guruhlar ishtirok etadi. Natijada alkillangan glikozid hosil bo'ladi.

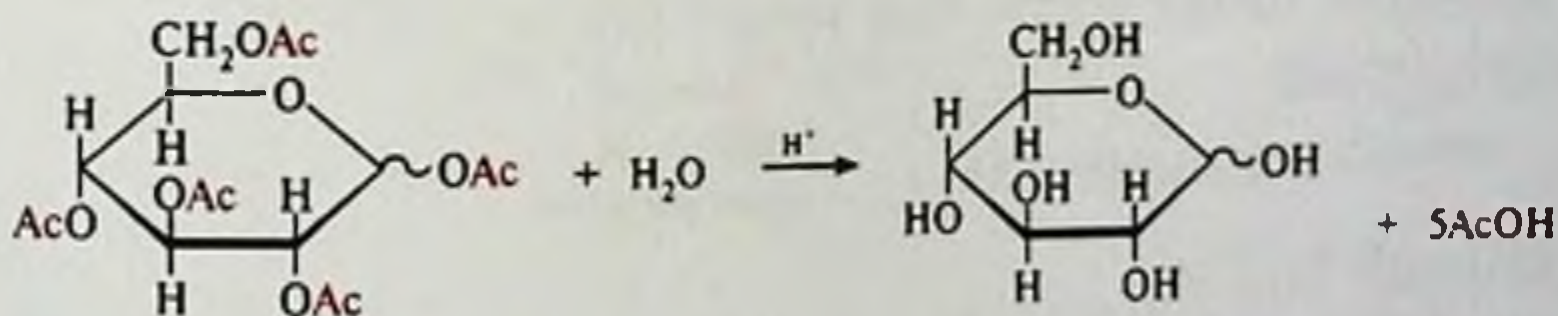


Mukammal alkilangan glikozidlar gidrolizida faqat glikozid bog' bo'yicha gidroliz boradi. Boshqa gidroksil guruhlarni oddiy efirlar hosil qilgani uchun gidrolizga uchramaydi.

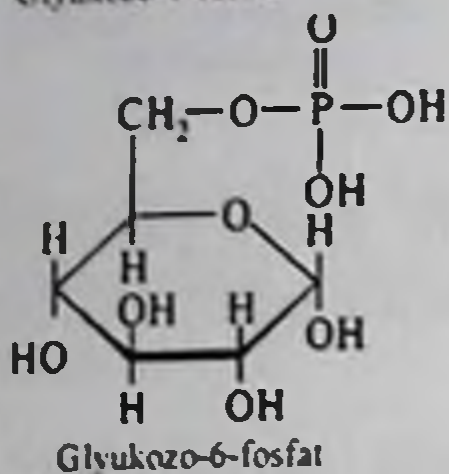
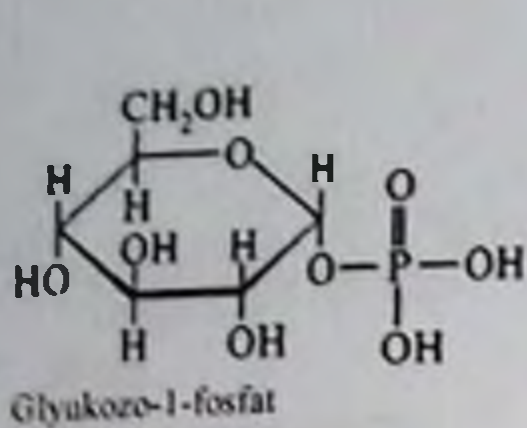
Atsillash reaksiyasi. Monosaxaridlar kislota anhidridlari bilan ta'sirlashib, monosaxaridlarning murakkab efirlarini hosil qiladi.



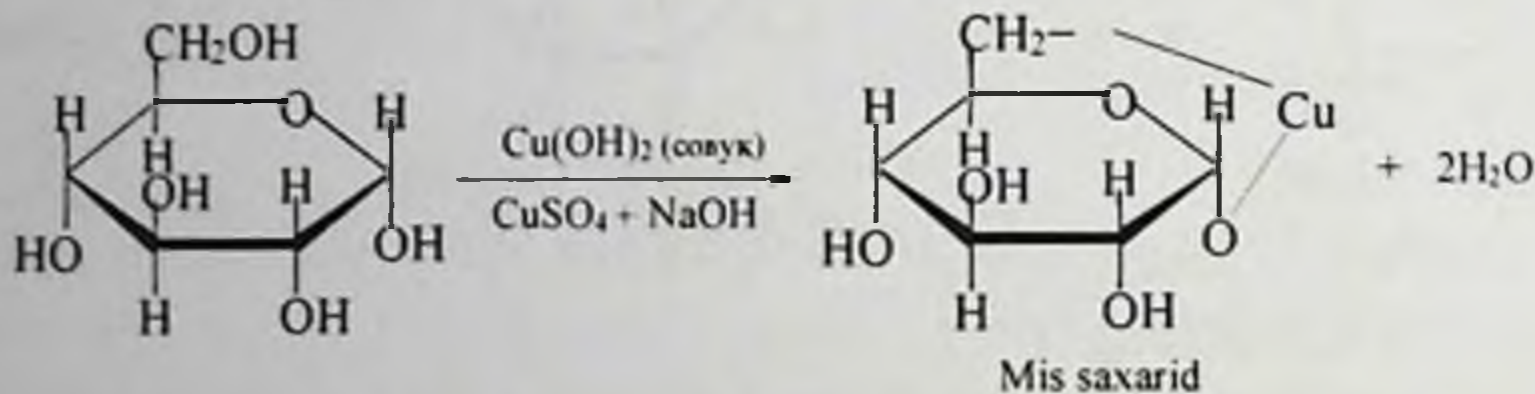
Monosaxaridlarning murakkab efirlari kislotali va ishqoriy muhitlarda gidrolizlanadi va gidroliz natijasida monosaxarid hosil bo'ladi.



Monosaxaridlarning murakkab efirlaridan ularning mono- va difosfat efirlari muhim ahamiyatga ega. Fosfat efirlar barcha o'simlik va hayvon organizmlarda mavjud bo'lib, moddalar almashinuvida katta rol o'ynaydi. Riboza va dezoksiribozalarning fosfatlari nuklein kislotalar tarkibiga kiradi. D-glyukoza, D-fruktozaning fosfor efirlari uglevodlar almashinuvida ishtirok etadi. Fotosintez, biologik jarayonlar monosaxaridlarning fosfor efirlari ishtirokida amalga oshadi.



Monosaxaridlarning mis (II) gidroksid bilan sovuqda o'zaro ta'siri. Monosaxaridlar ko'p atomli spirt bo'lgani uchun mis (II) gidroksid bilan ta'sirlashib, ko'k rangli eritma – mis saxaratni hosil qiladi.

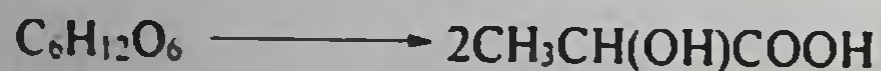


Monosaxaridlarning bijg'ishi. Monosaxaridlarning bijg'ishi ma'lum bir fermentlar ta'sirida boradigan murakkab jarayon. Bijg'ish natijasida olinadigan mahsulot turiga ko'ra, bijg'ish bir necha xil bo'ladi.

1) Spirtli bijg'ish:



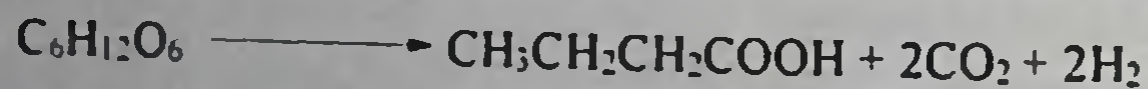
2) Sut kislotali bijg'ish:



3) Limon kislotali bijg'ish:



4) Moy kislotali bijg'ish:



13.1.6. Monosaxaridlarning ayrim vakillari

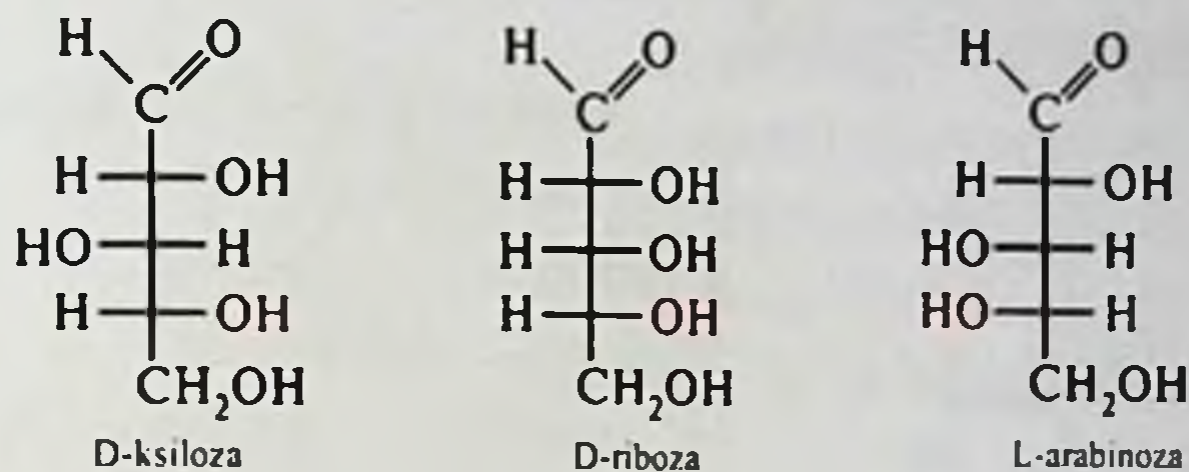
Pentozalar $C_5H_{10}O_5$. Tabiatda asosan birikma holda – polisaxarid pentozanlar $(C_5H_8O_4)_n$ o'simliklar tarkibida bo'ladi.

Pentozalar asosan pentozanlarni mineral kislotalar ishtirokida gidroliz qilib olinadi.



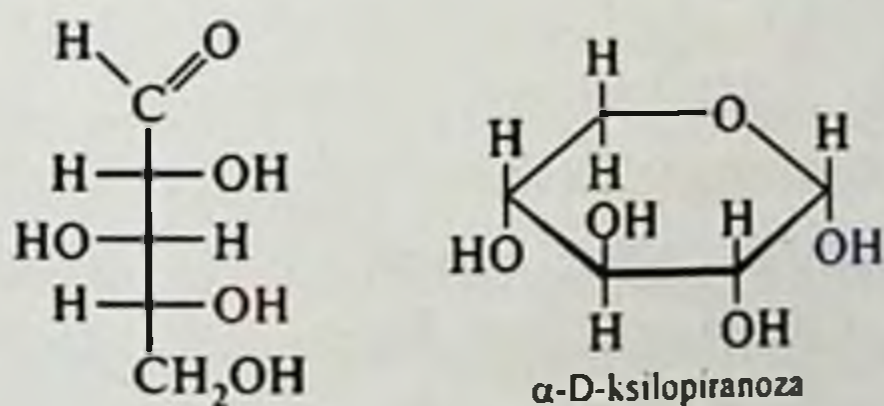
Pentozalar monosaxaridlarning barcha xossalarini namoyon qiladi, faqat bijg'ish jarayoni bunda mustasno.

Pentozalarning muhim namoyondalari:

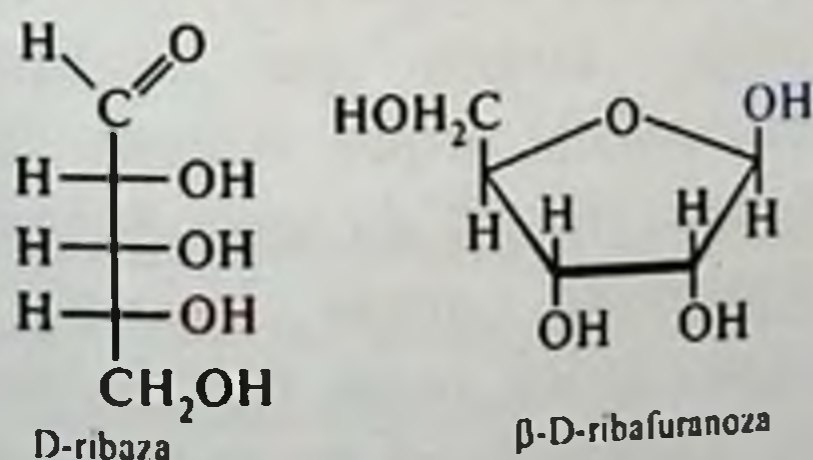


D-ksiloza va *D*-riboza – epimer C-3, *D*-ksiloza va *L*-riboza – epimer C-2 uglerod atomlari bo'yicha.

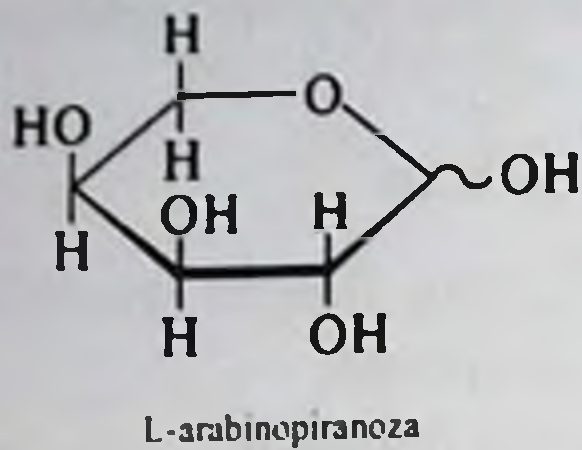
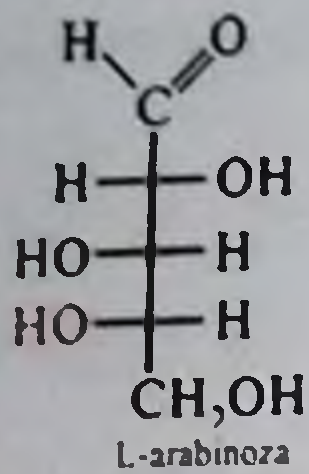
***D*-ksiloza (yog'osh shakari).** Yog'osh, bug'doy, poxol, kungaboqar sheluxasi tarkibidagi ksilanlarni $(C_5H_8O_4)_n$ gidrolizlanishi natijasida hosil bo'ladi. Ksilit olishda ishlatiladi.



***D*-riboza.** *D*-riboza ribonuklein kislotalarning (RNK) tarkibiga β -furanosa shaklida kirgan.

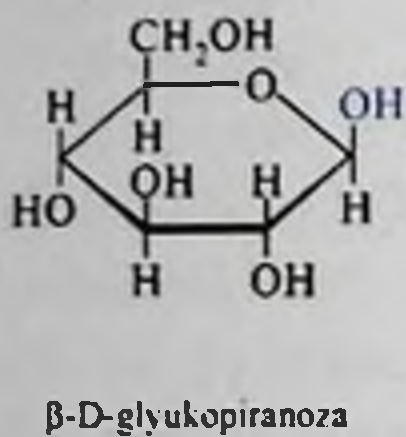
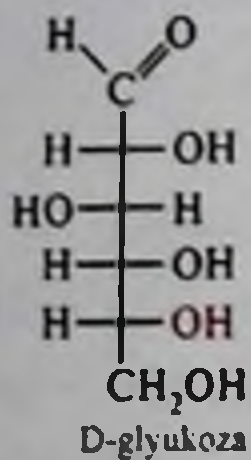


***L*-arabinoza.** Pentozalarning muhim namoyondasi. gumli arabika yoki arab elimi tarkibiga kiradi.



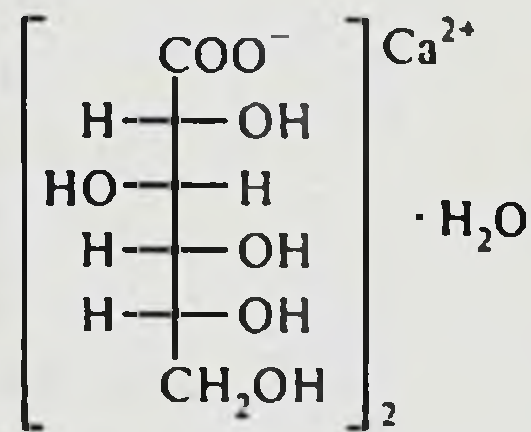
Pentozalar ham eritmada 5ta tautomer shakllarda bo'ladi va mutarotatsiya hodisasi kuzatiladi.

Geksozalar $C_6H_{12}O_6$. Tabiatda eng



ko'p uchraydigan *D-glyukoza* (*uzum shakari, dekstroza*).

U erkin holda o'simliklarda, asalda, qonda uchraydi. Barcha disaxaridlar



Kalsiy glyukanat

(maltoza, laktoza, gensibioza va hokazo) hamda polisaxaridlar (glikogen, sellyuloza, kraxmal) tarkibiga kiradi.

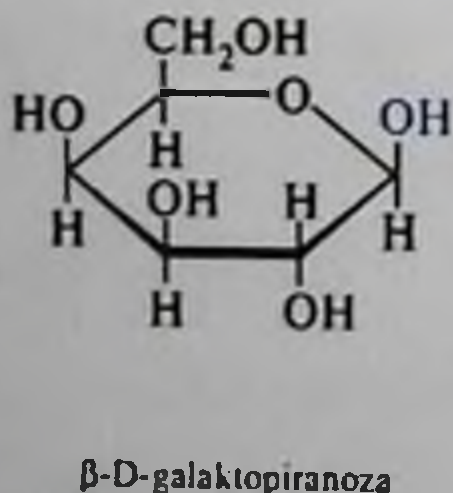
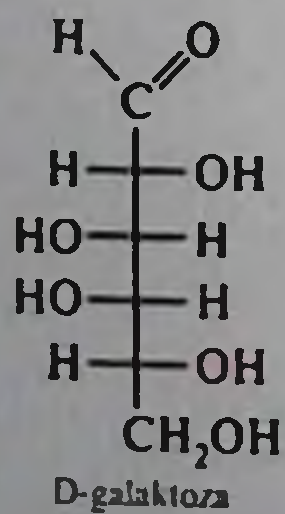
α -Anomerining suyuqlanish harorati $146^{\circ}C$, β -anomerning – $148-150^{\circ}C$. Glyukoza *C vitamini* va *kalsiy glyukonat* dori preparatini ishlab chiqarishda xom ashyo sifatida ishlatiladi. *D-glyukon* kislotaning kalsiyli tuzi – kalsiy glyukonat allergik kasalliklarni, oshqozon, ishak, bashadonlardan qon ketishda, jigar zaharlanganda davolashda qo'llaniladi.

Glyukoza tibbiyotda eritma holda jigar kasalliklarni, yuqumli kasalliklarni davolashda ishlatiladi. Glyukozaning fermentlar ta'sirida bijg'itib xilma-xil mahsulotlar olinadi. Ayniqsa, glyukozaning spirtli bijg'ishi orqali sanoat uchun zarur bo'lgan etanol olinadi.

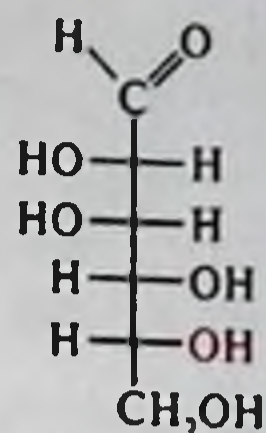
D-galaktoza.

D-galaktoza

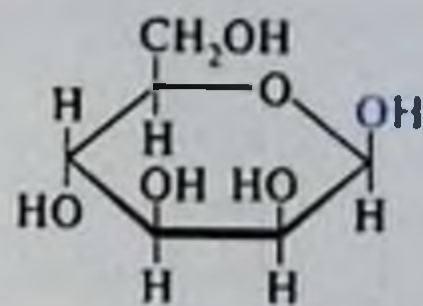
qaytaruvchan disaxarid – laktozaning tarkibiga kirgan va laktozaning gidrolizlanishi orqali olinadi. Suvsiz galaktoza $165,5^{\circ}C$ da suyuqlanadi. *D-galaktozaning* nitrat kislota bilan oksidlanichidan optik faol bo'lmagan shilliq kislota hosil bo'ladi. Ana shu oksidlanish reaksiyasi mahsuloti bilan glyukozadan farq qiladi.



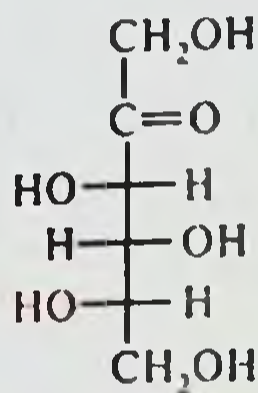
D-mannoza. D-glyukoza ning C-2 atomi bo'yicha epimeri bo'lib, u *mannon polisaxarid* ning fragmentidir. Mannoza sof holda apelsin po'stlog'ida, birikma holda tosh yong'oq mag'zida bo'ladi. Mannon polisaxaridni gidrolizlab,



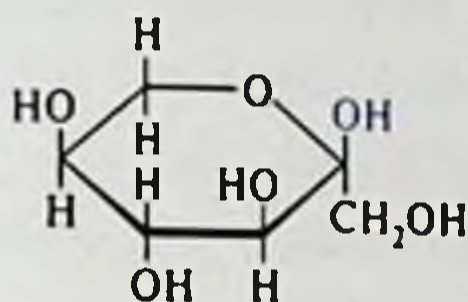
D-mannoza



β -D-mannopiranoza



L-sorboza



α -D-sorbopiranoza

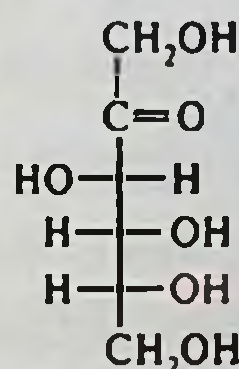
mannoza olinadi.

L-sorboza. Ketogeksoza bo'lib, ko'p atomli spirt sorbitni mikrobiologik (bakteriyalarning ba'zi bir turlari yordamida oksidlash) oksidlash orqali olinadi. U C vitamini sintezida muhim

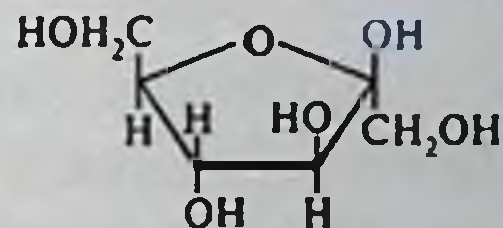
oraliq modda hisoblanadi.

D-fruktoza (meva shakari, levuloza). D-fruktoza sof holda mevalarda, asalda uchraydi. U saxaroza, raffinoza kabi oligosaxaridlar hamda polisaxarid – inulin tarkibida bo'ladi. Inulinni gidrolizlab, fruktoza olinadi.

D-fruktoza fosfatlari tirik organizmlardagi uglevodlar almashinuvida oraliq moddalar hisoblanadi. Fruktoza glyukoza, saxarozadan ham shirin ta'mga ega. Uning eritmasi qutblangan nur sathini shapga buradi. Shuning uchun uni *levuloza* deb ham yuritiladi

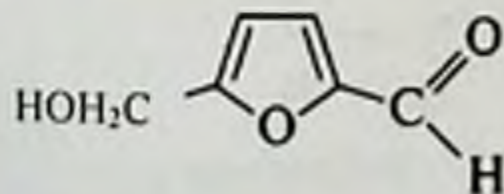


D-fruktoza

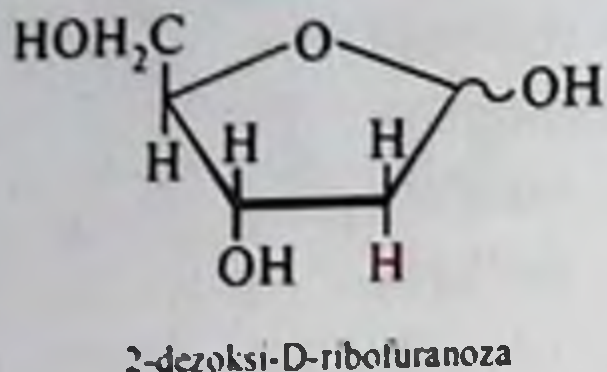
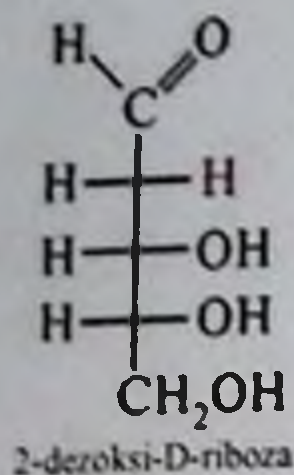


β -D-fruktofurinoza

Fruktozaning boshqa monosaxaridlardan farqlash uchun unga xlorid kislota va rezorsin (Selivanov reaktivi) ta'sir ettirilganda, to'q qizil rangli eritma hosil bo'ladi. Fruktoza bunda oksimetilfurfurolga o'tadi. Hosil bo'lgan oksimetilfurfurol rezorqin bilan kondensatlanib, rangli modda hosil qiladi.

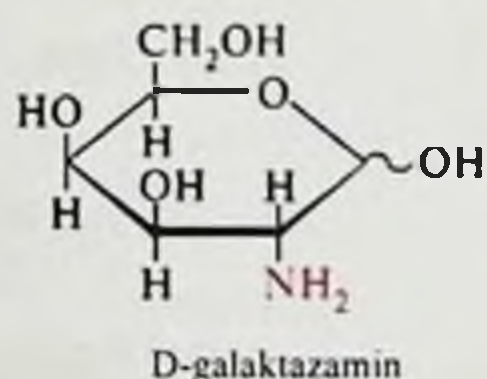
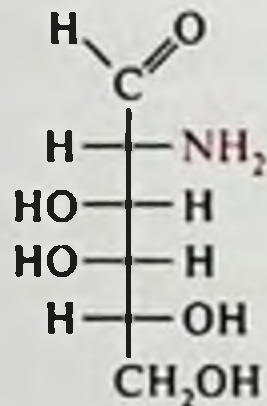
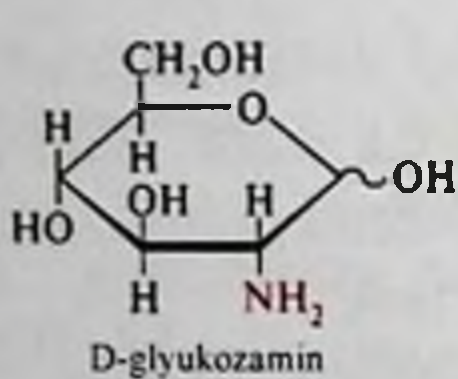
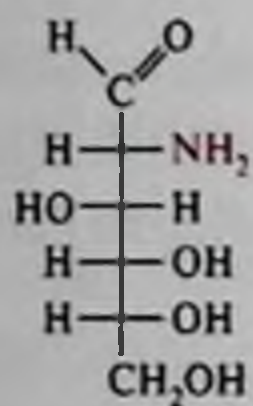


Dezoksimonosaxaridlar. Molekulasida bitta yoki bir nechta gidroksil guruxlar vodorod atomiga almashingan monosaxaridlar *dezoksisaxaridlar* yoki *dezoksimonosaxaridlar* deyiladi. Ularning vakili 2-dezoksi-D-ribozadir. U dezoksiribonuklein kislotalarning (DNK) tuzilish fragmenti bo'lib, katta biologik ahamiyatga ega.



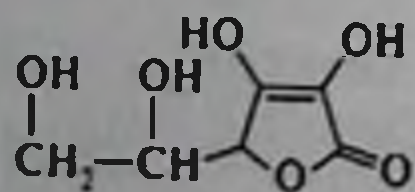
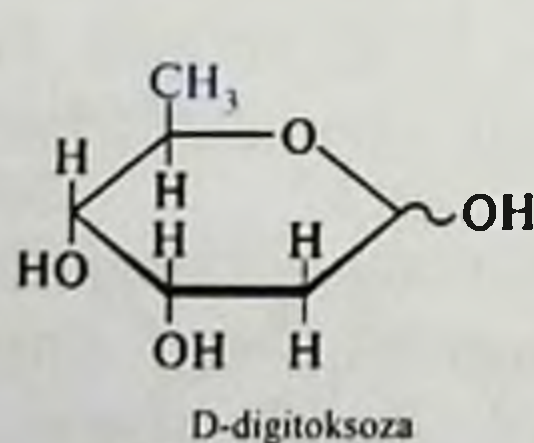
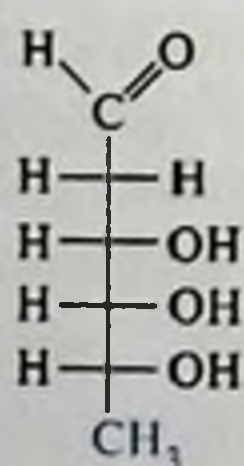
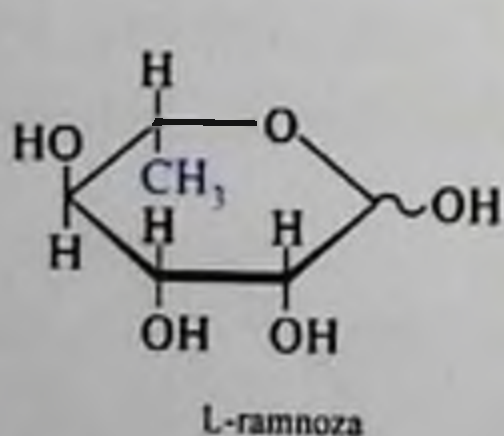
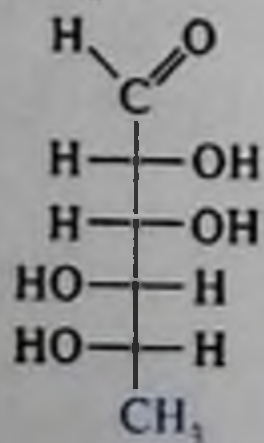
Aminosaxarlar (aminoshakarlar). Tarkibidagi bir yoki bir necha gidroksil guruh aminoguruhga almashingan monosaxaridlardir. Ularga xitin deb ataluvchi polisaxarid tarkibiga kirgan *glyukozamin*, geteropolisaxarid – xondroitin sulfat – tarkibidagi *galaktozaminlar* misol bo'ladi.

D-glyukozaminning metil xosilasi streptomitsin – antibiotikning struktur fragmentidir.



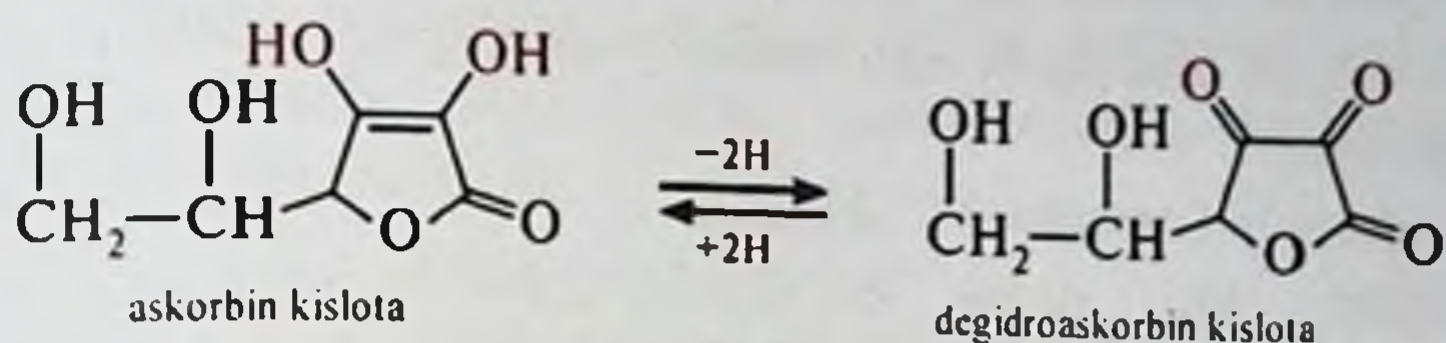
Aminosaxarlar kuchli asos-xossasiga ega. Ular kislotalar bilan reaksiyaga kirishib, tuzlar hosil qiladi.

Metilpentozalar. Tarkibidagi beshinshi uglerod atomi (C-5) ning vodorod atomi metil guruhga almashgan monosaxaridlar *metilpentozalar* deyiladi. Metilpentozalar yurak faoliyatini tiklovchi *yurak glikozidlari* tarkibiga kiradi. Ularning vakillari *L*-ramnoza, *D*-digitaloza, *D*-digitoksoza va boshqalar.

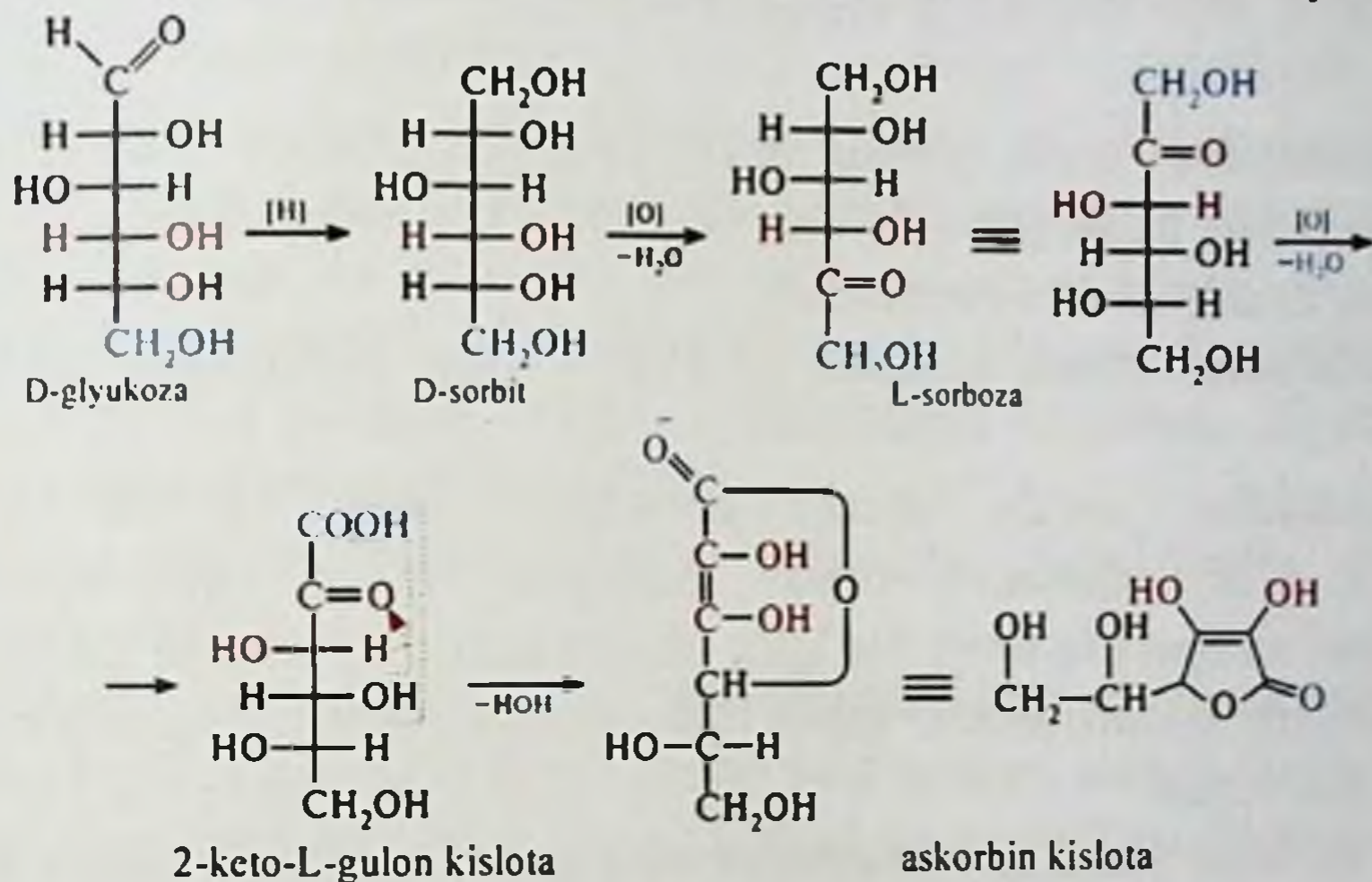


Askorbin kislota yoki C vitamini (2,3-degidro-L-gulon kislota γ -laktoni). Askorbin kislota ko'pgina mevalarda, sabzavotlar tarkibida uchraydi. Suvda yaxshi eriydi. Kuchli kislota xossasiga ega. Kristall modda. U kuchli qaytaruvchi, oksidlanganda degidroaskorbin kislotaga o'tadi, degidroaskorbin kislota qaytarilsa yana askorbin kislota hosil bo'ladi. Shuning uchun u organizmda sodir bo'ladigan oksidlanish-

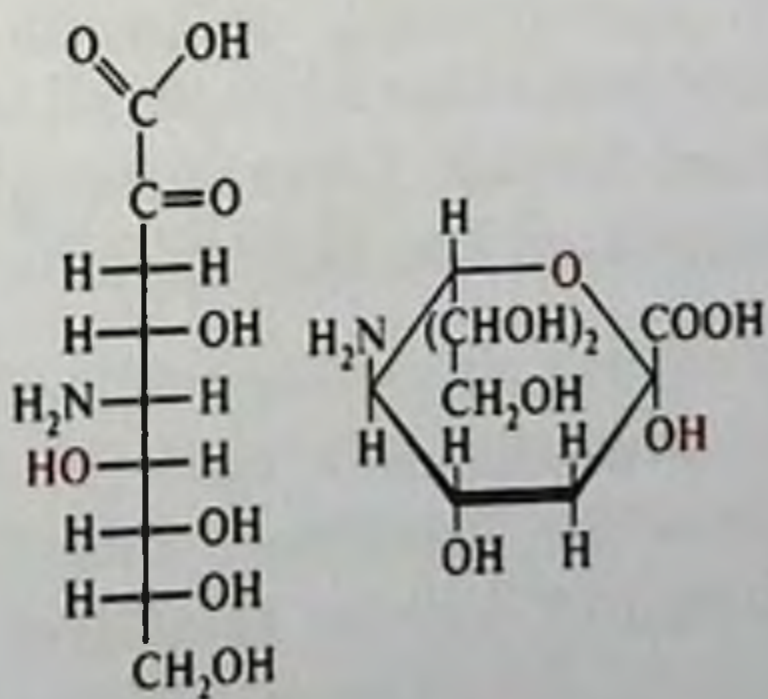
qaytarilish jarayonlarida – uglevodlar almashinuvida, steroidlar sintezida ishtirok etadi.



Hozirgi vaqtda askorbin kislota *D*-glyukozadan sintez qilinadi.



Neyramin kislota (3,5-didezoksi-5-aminononul kislota). Neyramin kislota miyadan ajratib olingan, tabiatda uning N- va O-atsil hosilalari uchraydi. Uning atsil hosilalari *sial kislotalar* deb yuritiladi. Sial kislotalar glikoproteidlar, nerv impulslarini o'tkazishda ishtirok etadigan miya ganglikozidlarining tarkibiga kiradi.



13.2. Polisaxaridlar (murakkab uglevodlar)

Gidrolizlaganda ikkita va undan ortiq (minglab, o'n minglab) monosaxaridlar hosil qiladigan uglevodlar polisaxaridlar yoki murakkab uglevodlar deyiladi.

Ularning umumiy formulasi $C_mH_{2n}O_n$.

Polisaxaridlar ikki turga bo'linadi: shakarsimon bo'lgan – *oligosaxaridlar* va *yuqori polisaxaridlar* (shakarsimon bo'lmagan).

13.2.1. Oligosaxaridlar

Oligosaxaridlar yoki shakarsimon polisaxaridlar ikkitadan to o'ntagasha bir-biri bilan glikozid bog'lari bilan bog'langan monosaxarid qoldiqlaridan tuzilgan birikmalardir.

Oligosaxaridlar nomi greksha *oligos* – ko'p bo'lmagan so'zidan olingan.

Oligosaxaridlar suvda yaxshi eriydigan, shirin ta'mli kristall moddalardir. Ular glikozid tipida tuzilgan bo'lib, gidrolizlanadi. Gidrolizlanishi natijasida hosil bo'lgan monosaxaridlar soniga ko'ra, ular *disaxarid* (ikkita monosaxarid hosil qilsa), *trisaxarid*, *tetrasaxarid* va hokazolarga bo'linadi.

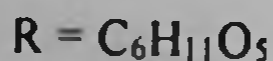
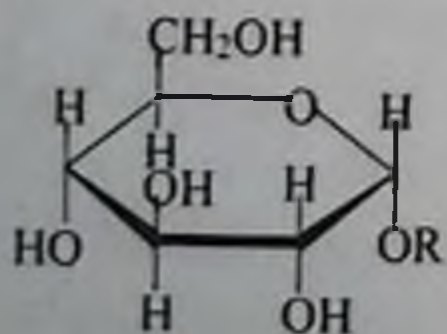
Oligosaxaridlar yana *qaytaruvshan* va *qaytarmaydigan* uglevodlarga turkumlanadi.

Oligosaxaridlarning tuzilishi, xossalarini disaxaridlar misolida ko'rib shiqamiz.

13.2.1.1. Disaxaridlar

Gidrolizlanganda ikkita monosaxarid hosil qiladigan oligosaxarid disaxarid deyiladi.

Disaxaridning gidrolizlanichidan ikkita bir xil monosaxarid yoki ikkita har xil monosaxarid hosil bo'ladi. Disaxaridlar glikozid tipida tuzilgan bo'lib, ikkinchi monosaxarid aglikon vazifasi rolini bajaradi.



Glikozid bog'i hosil bo'lichida monosaxaridning biri o'zining yarim atsetal gidroksili bilan ikkinchi monosaxarid molekulasi o'zining hohlagan spirt gidroksili yoki yarim atsetal gidroksili bilan ishtirok etadi.

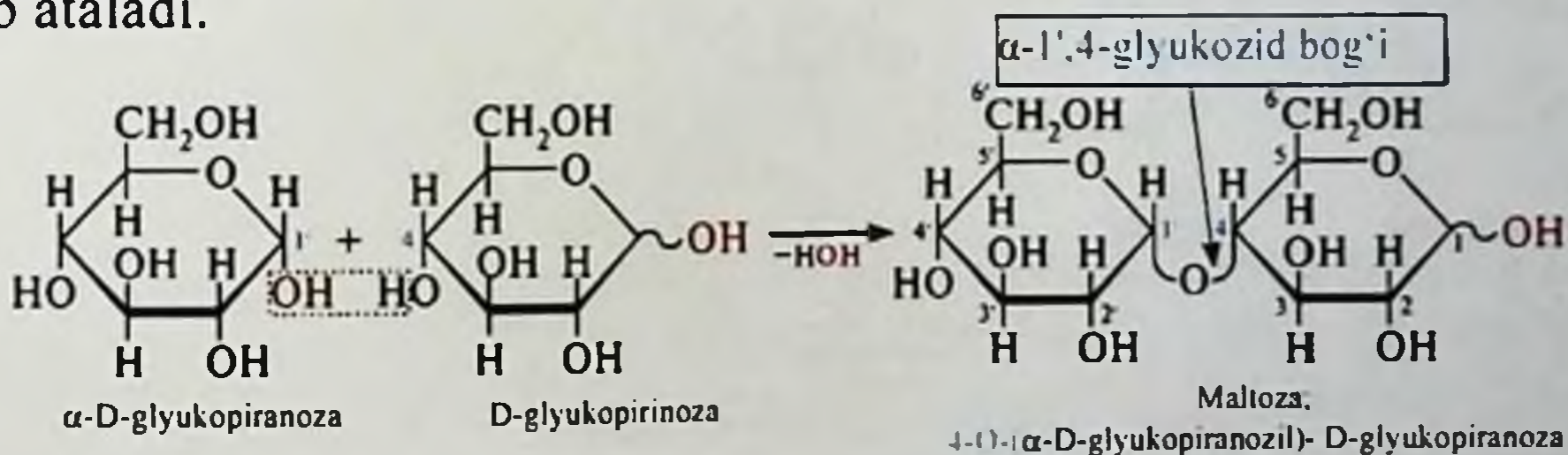
Glikozidning bog'ining tabiatiga ko'ra, ya'ni uning qanday hosil bo'lganligiga qarab, disaxaridlar *qaytaruvshan* va *qaytarmaydigan* disaxaridlarga turkumlanadi.

Qaytaruvshan disaxaridlar

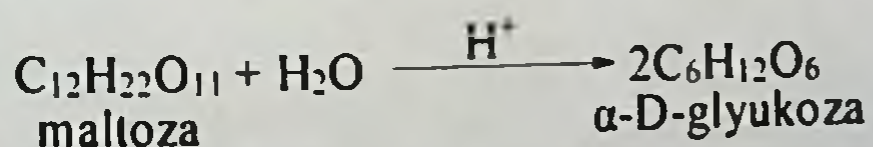
Qaytaruvshan disaxaridlar molekulasidagi glikozid bog'i birinchi molekula monosaxaridning yarim atsetal gidroksili ikkinchi monosaxaridning spirt gidroksilining o'zaro ta'siridan hosil bo'lgan. Ikkinchi monosaxarid molekulasida sarf bo'lmagan erkin yarim atsetal gidroksili qolgan va ana shu gidroksil guruh o'zining okso shakliga (aldegid) o'tadi (*siklo-okso tautomeriya*). Shu okso shakli hisobiga aldegidlarga xos bo'lgan barcha reaksiyalarga kirishadi. Shuning uchun *qaytaruvshan disaxaridlar* deyiladi.

Qaytaruvshan disaxaridlarga maltoza, sellobioza, laktoza va gensiobiozalar kiradi.

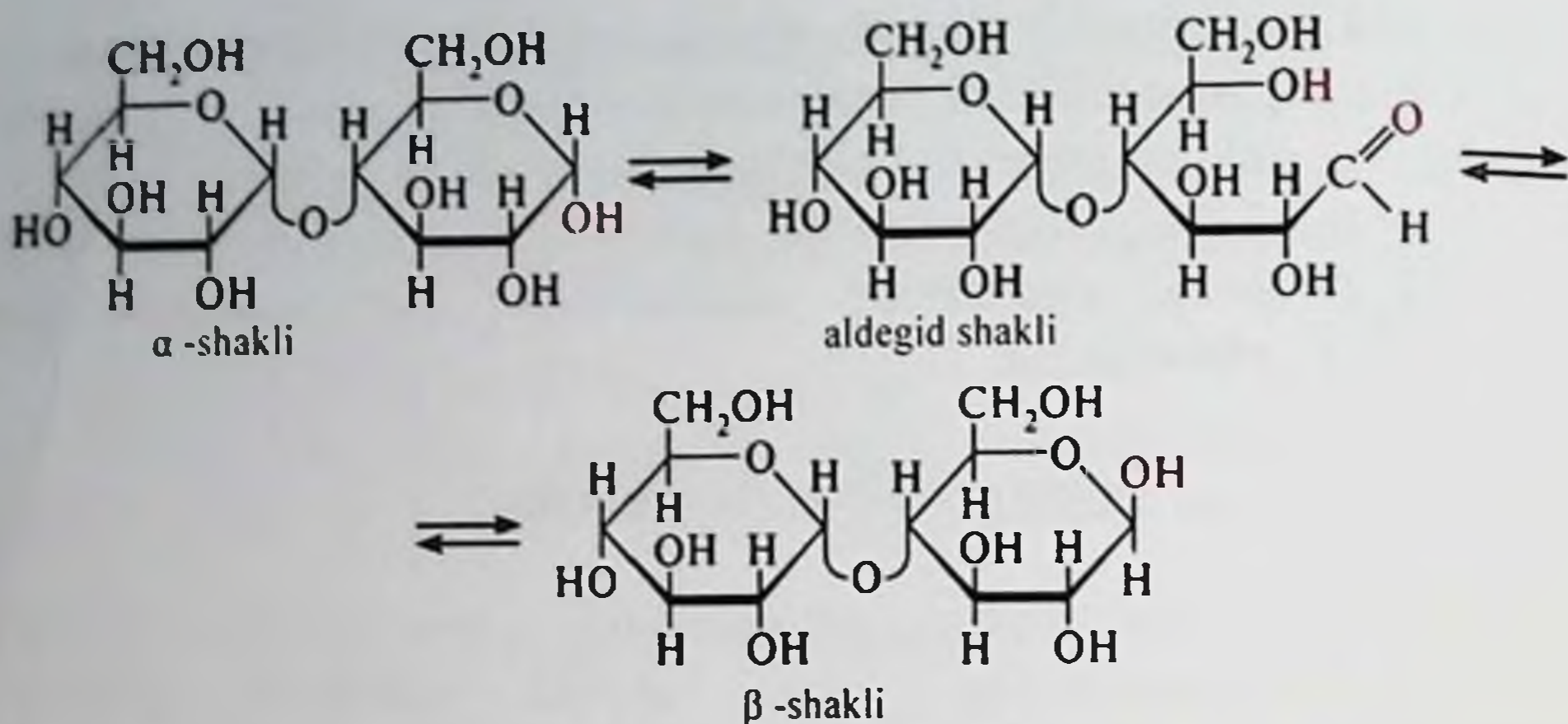
Maltoza (solod shakari). Maltozada ikkita *D*-glyukopiranozaning qoldiqlari α -1',4-glikozid bog'i orqali bog'langan, uning tuzilishiga ko'ra, xalqaro nomenklaturada 4-O-(α -*D*-glyukopiranozil)- α -*D*-glyukopiranoza deb ataladi.



Maltoza kislotali sharoitida gidrolizlanadi, ikki molekula α -*D*-glyukoza hosil bo'ladi.

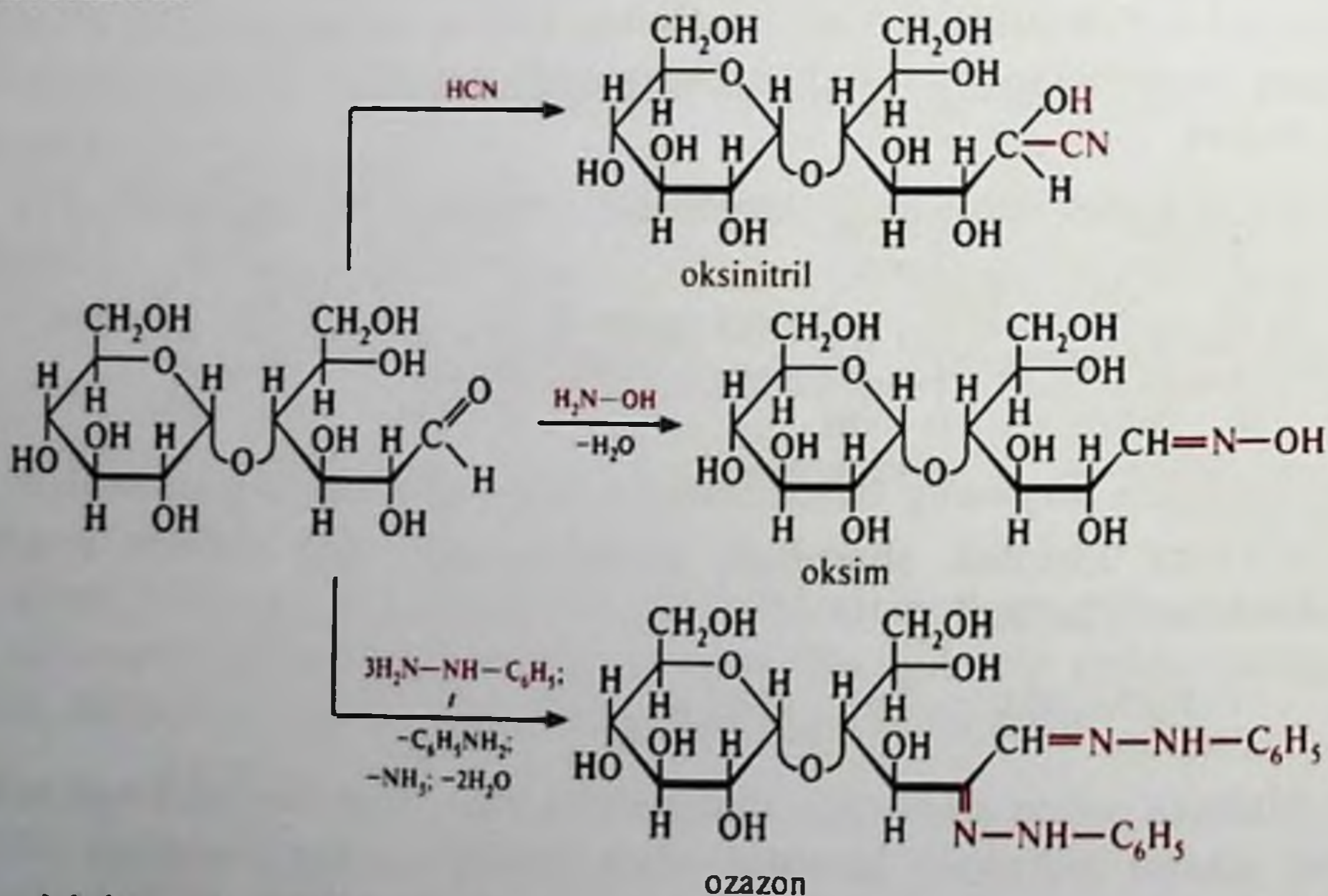


Maltoza uchun siklo-okso tautomeriya xos, ya'ni ular eritmada erkin yarim atsetal gidroksili hisobiga okso shaklida, okso shaklidan siklik shakllarga o'tib turadi. Demak, mutarotatsiya hodisasi kuzatiladi. Maltoza eritmada 3ta tautomer shakllarda mavjud bo'ladi. Maltozaning suvdagi eritmasi qutblangan nur sathini o'ngga buradi.

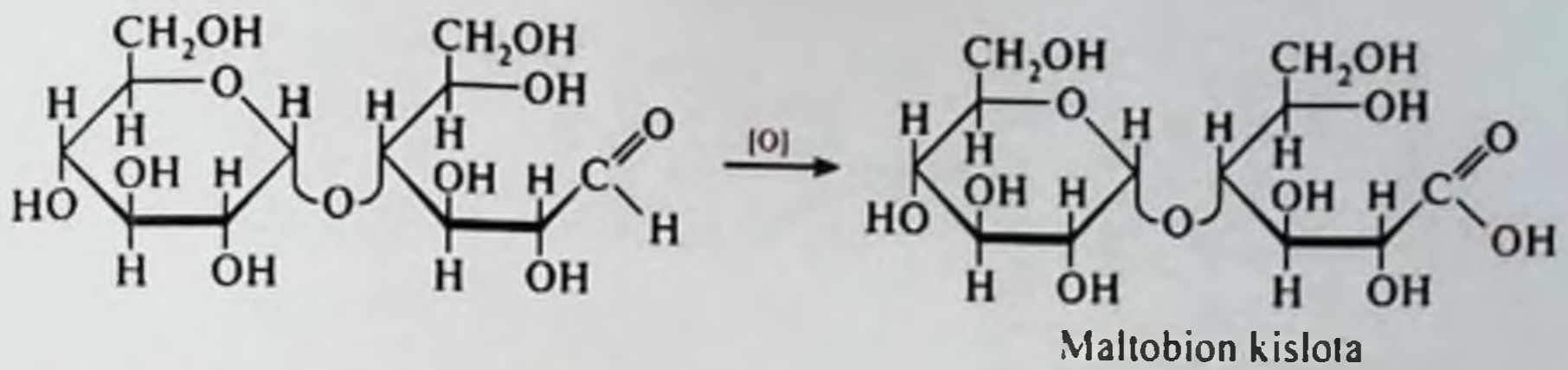


Maltoza qaytaruvshan disaxarid bo'lib, monosaxaridlarning barcha xossalarini namoyon qiladi. U ham monozalar kabi okso (oshiq zanjirli) va siklik shakllarda mavjud bo'lganli tufayli, uning kimyoviy xossalari ham ikkiga bo'linadi: okso shaklining kimyoviy xossalari va siklik shaklining kimyoviy xossalari.

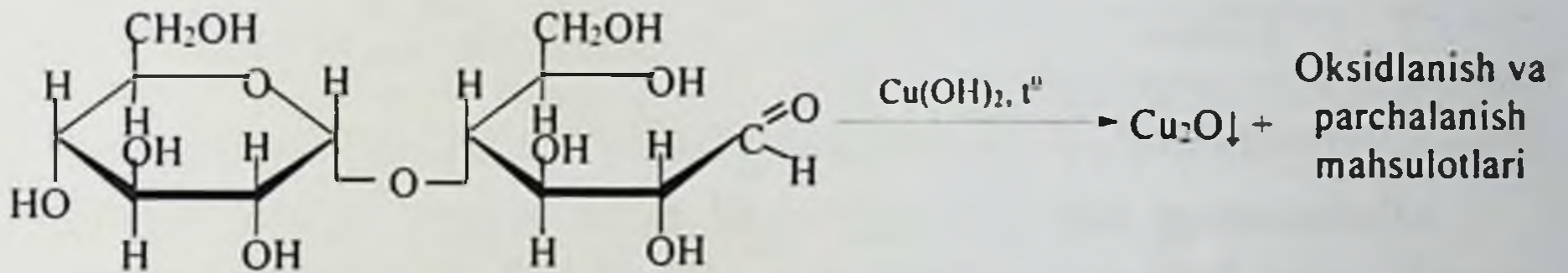
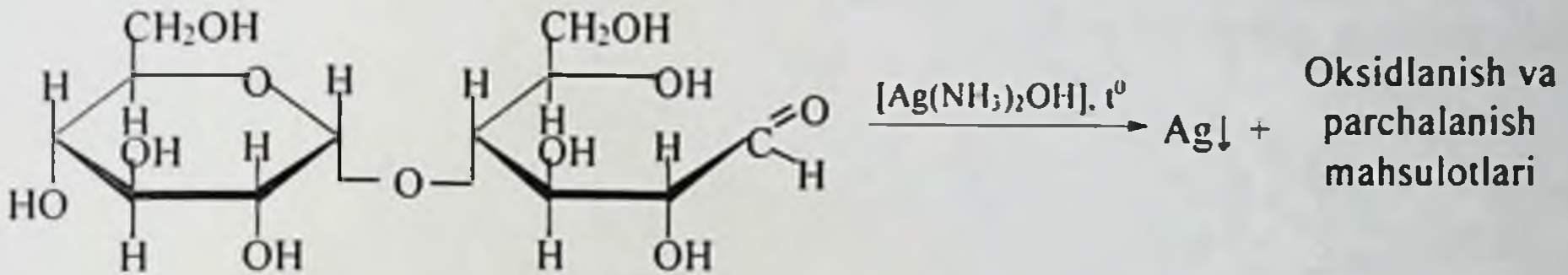
Okso (oshiq) shaklining xossalari. Qaytaruvshan disaxaridlar aldegid shakli monosaxaridlarning okso shakliga xos bo'lgan barcha reaksiyalarga kirishadi: oksinitril, oksim, ozazonlar, ko'p atomli spirtlar hosil qiladi, oksidlanadi.



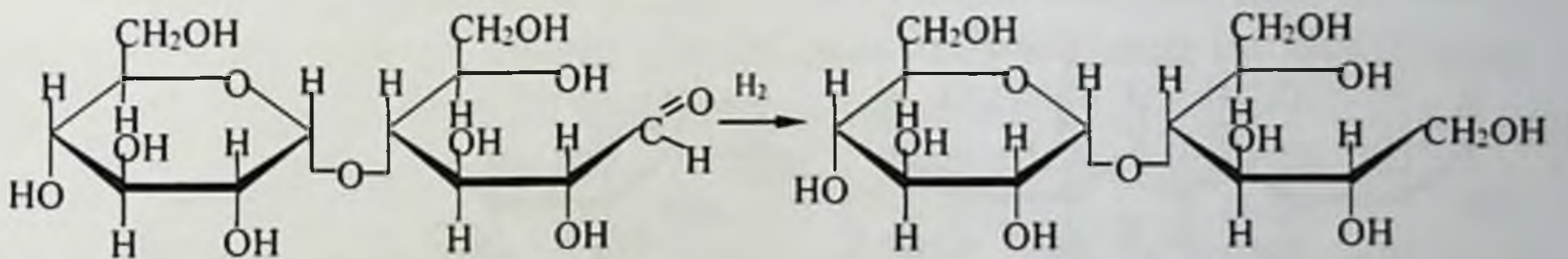
Maltoza bromli suv bilan oksidlaganda aldon kislota – maltobion kislotani hosil qiladi.



Maltoza monosaxaridlar kabi kumuch oksidining ammiakli eritmasi (Tollens reaktivi) va mis (II) gidroksidning ishqoriy eritmasi bilan ham oksidlanadi, oksidlanish jarayoni bilan bir vaqtda uglerod zanjirining parchalanishi sodir bo'ladi.

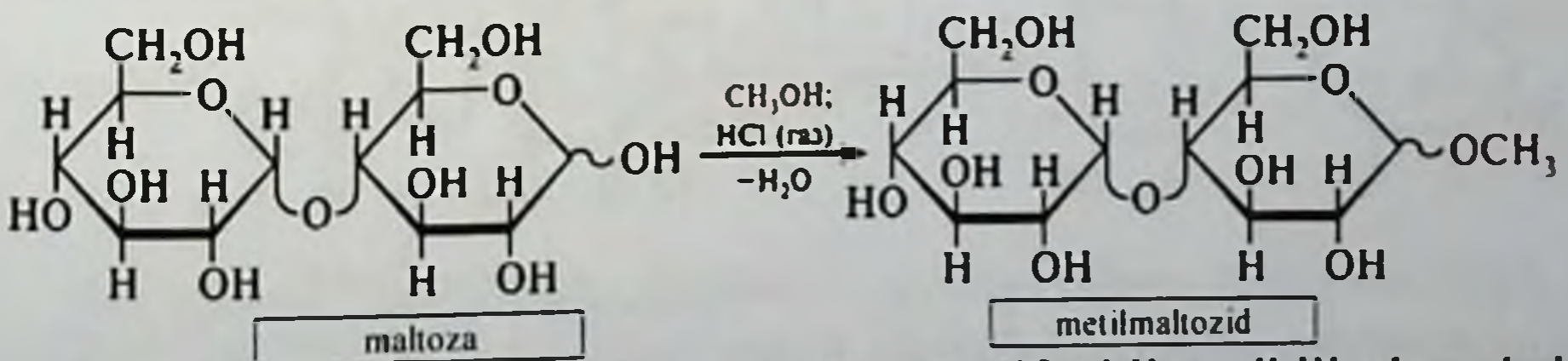


Maltoza katalitik vodorod bilan qaytarilganda ko'p atomli spirt – *aldit* hosil bo'ladi.

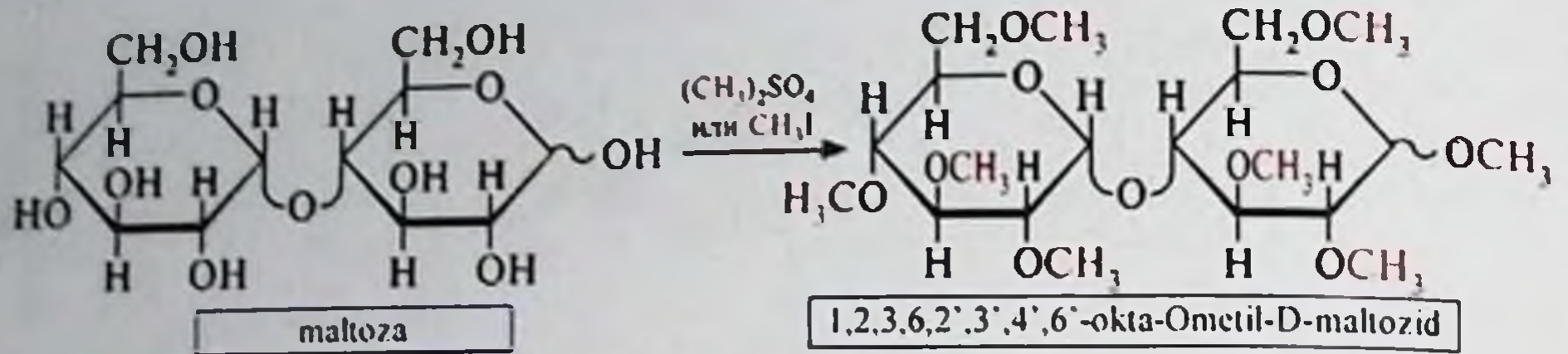


Siklik shaklining kimyoviy xossalari. Maltoza siklik shakli alkillash, atsillash va sovuqda mis (II) gidroksid bilan reaksiyalariga kirishadi.

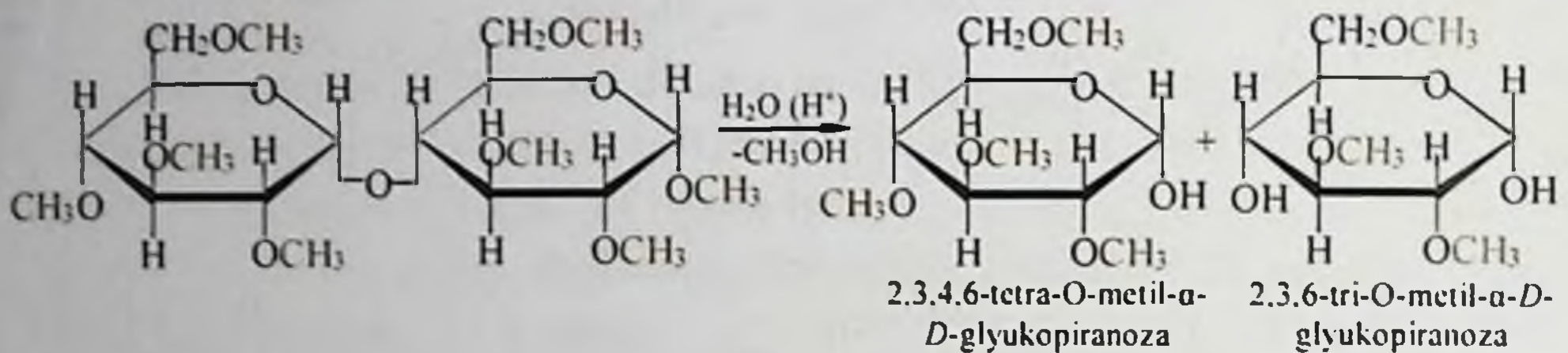
Alkillash reaksiyasi. Maltozaning gidroksil saqlagan birikmalar (spirt) bilan o'zaro ta'sir reaksiyasida reaksiyaga yarim atsetal gidroksili kirishadi, natijada *glikozidlar* hosil bo'ladi.



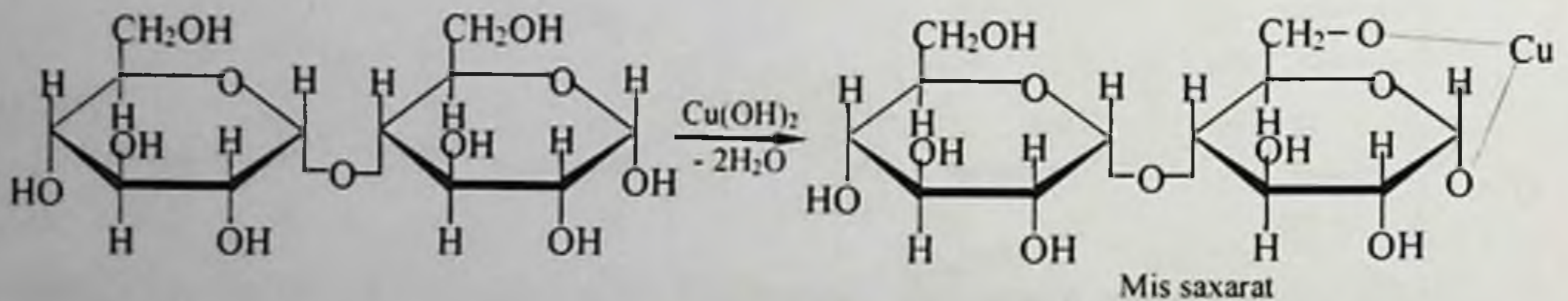
Maltozani galogenalkanlar yoki dimetilsulfat bilan alkillash reaksiyasi *mukammal alkillash reaksiyasi* deb yuritiladi.



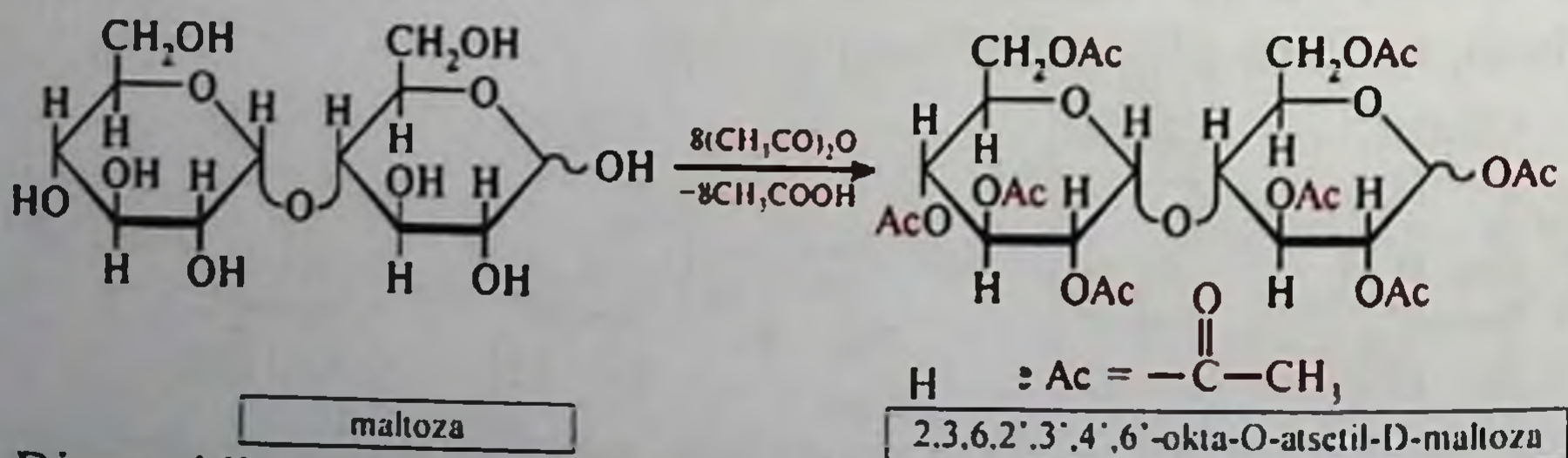
Bu reaksiya muhim ahamiyatga ega. Ushbu reaksiyadan olingan mahsulot gidroliz qilinganda glikozid bog'i uziladi. Glikozid bog'i uzilgan joyiga qarab, glikozid bog'ini tabiatini yoki disaxaridning monosaxarid qoldiqlari qanday glikozid bog'i bilan bog'langani, ya'ni disaxarid tuzilishi haqida xulosa qilish mumkin.



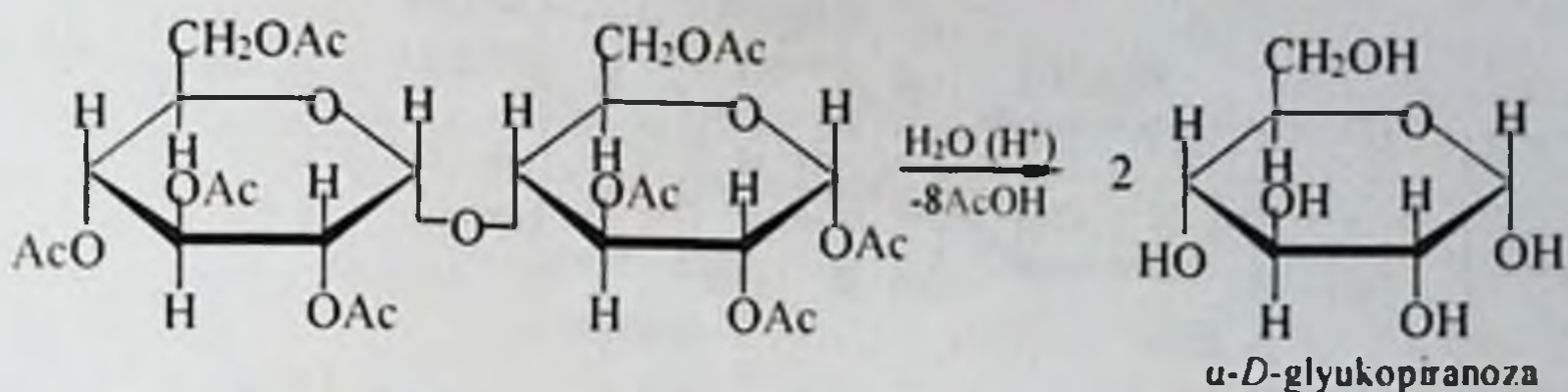
Maltozaning mis (II) gidroksid bilan o'zaro ta'siri. Maltoza ko'p atomli spirt bo'lgani uchun mis (II) gidroksid bilan xona haroratida ta'sirlashib, ko'k rangli eritma – mis saxaratni hosil qiladi.



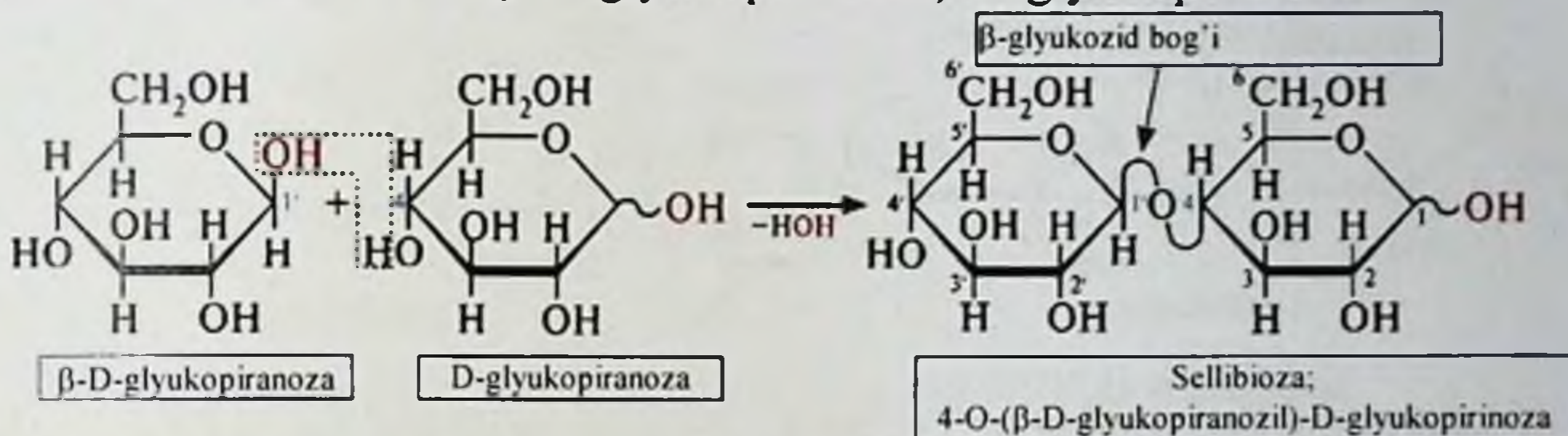
Atsillash reaksiyasi. Maltoza kislota anhidridlari bilan ta'sirlashib, murakkab efirni hosil qiladi.



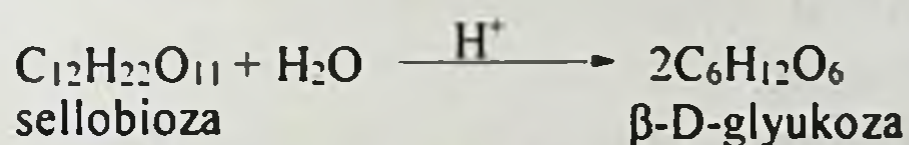
Disaxaridlarning atsil hosilalari murakkab efirlar bo'lgani uchun ular gidrolizlanadi, gidroliz narijasida ikkita monosaxaridlar hosil bo'ladi.



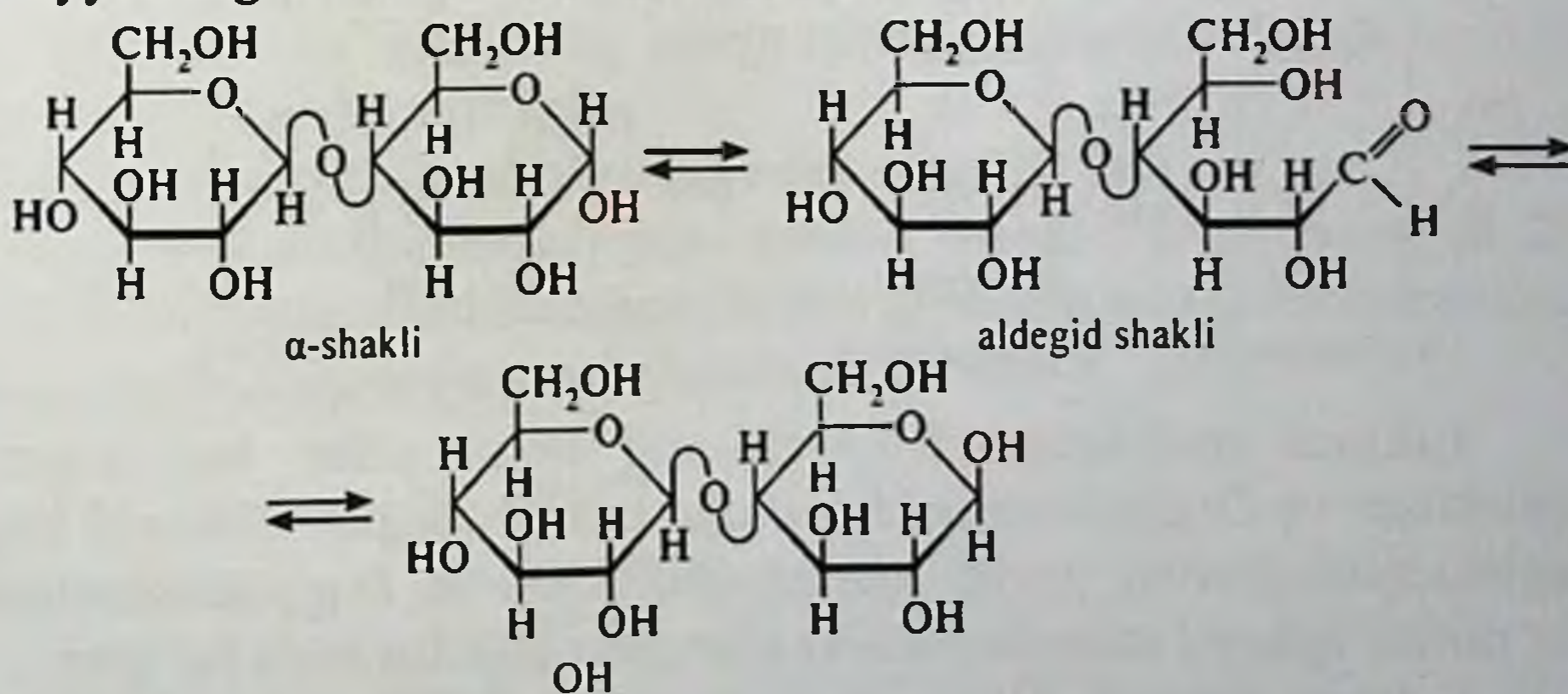
Sellobioza. Sellyuloza maltozaga oʻxshab 1,4-glikozid bogʻi bilan bogʻlangan ikkita β -*D*-glyukopiranoza qoldiqlaridan tarkib topgan, halqaro nomenklaturada – 4-O-(β -*D*-glyukopiranozil)-*D*-glyukopiranoza.



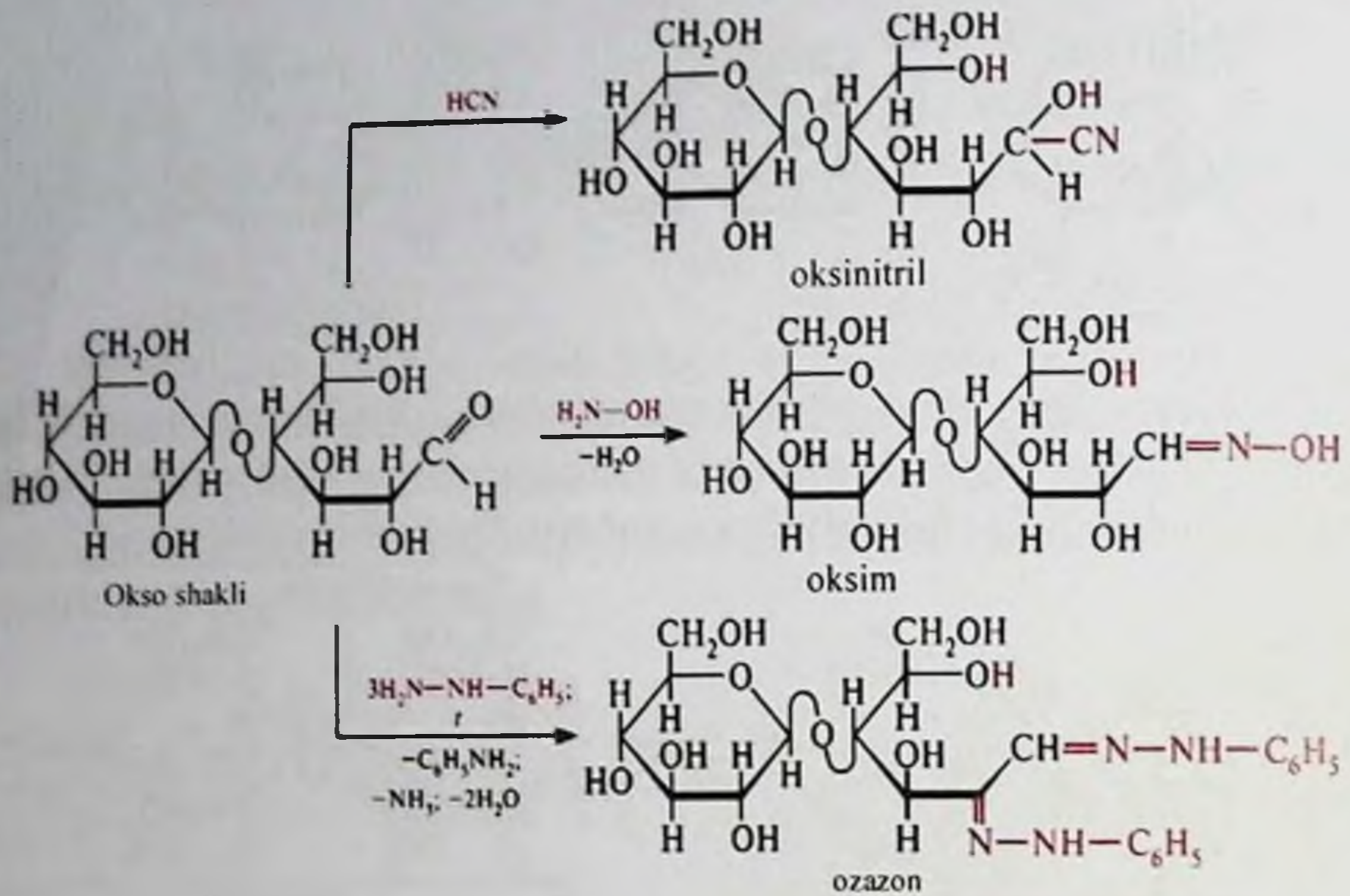
Sellobioza gidrolizlanganda ikkita molekula β -*D*-glyukopiranoza hosil boʻladi.



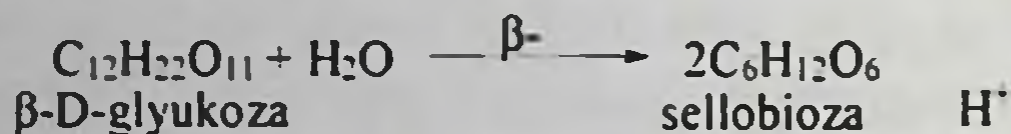
Sellobioza sellyulozaning gidrolizlanichidan hosil boʻladi. U uchta tautomer shakllarda (α -, β - va aldegid shakllari) eritmada boʻladi. Uning yangi tayyorlangan eritmasi mutarotatsiyaga uchraydi.



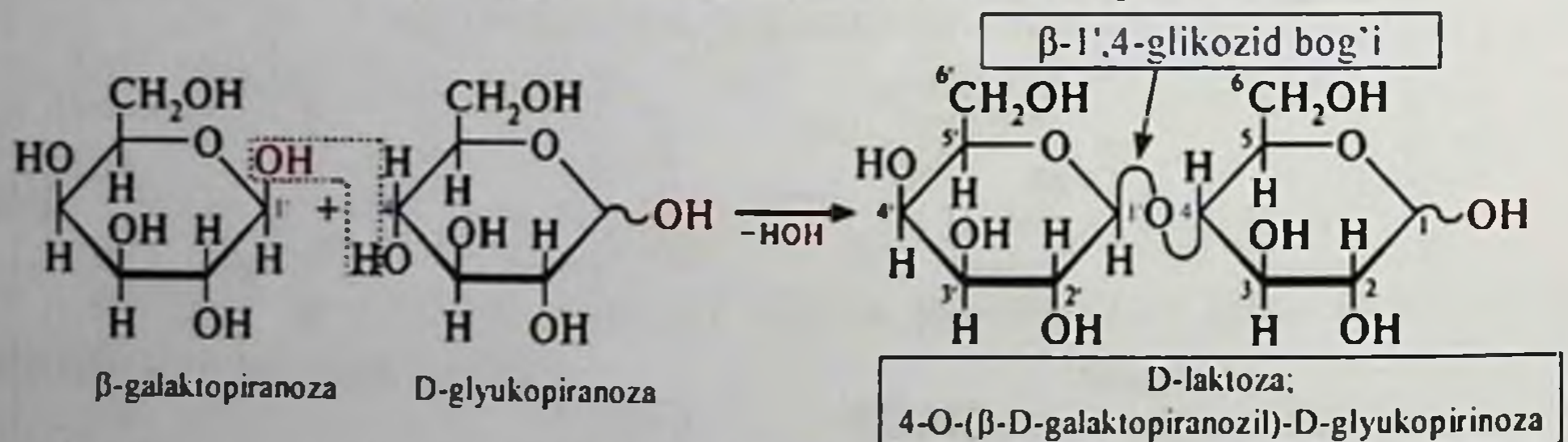
Sellobioza maltozaga oʻxshab, qaytaruvshan disaxaridlarga xos boʻlgan xossalarga ega – okso shakli oksinitril, oksim, ozazonlarni hosil qiladi hamda oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini beradi, siklik shakli alkilash, atsillash reaksiyalariga kirishadi.



Laktoza (sut shakari). Tabiatda sigir suti tarkibida 4,0-5,5%, ayollar sutida – 5,5-8,0%ga bo‘ladi. Laktozaning gidrolizlanichidan α -D-glyukoza va β -galaktozalar hosil bo‘ladi.



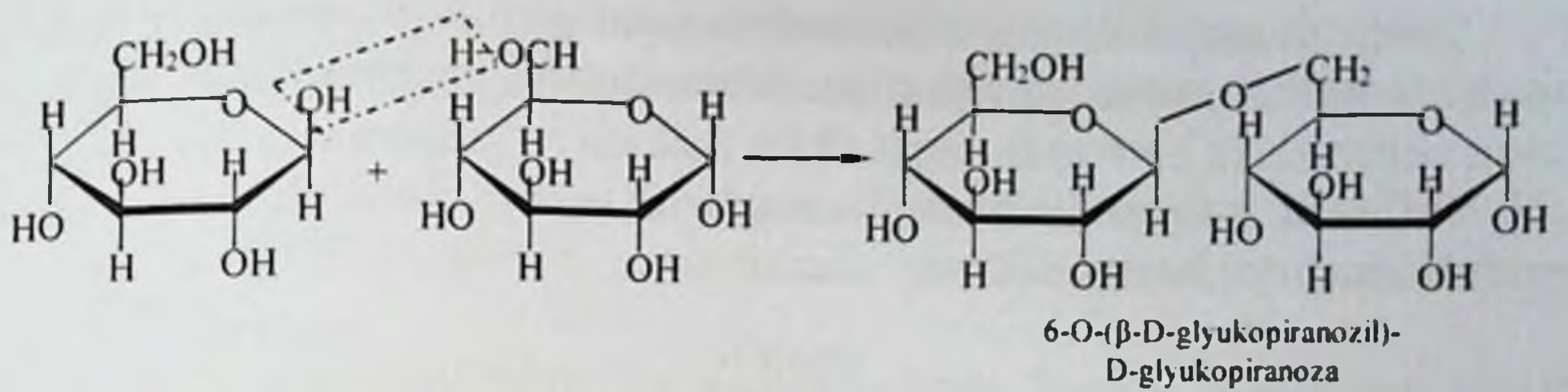
Laktoza qaytaruvchi disaxarid, mutarotatsiya xodisasini beradi. 3ta tautomer shakllarda (aldegid, va α, β -shakllarda) mavjud bo‘ladi.



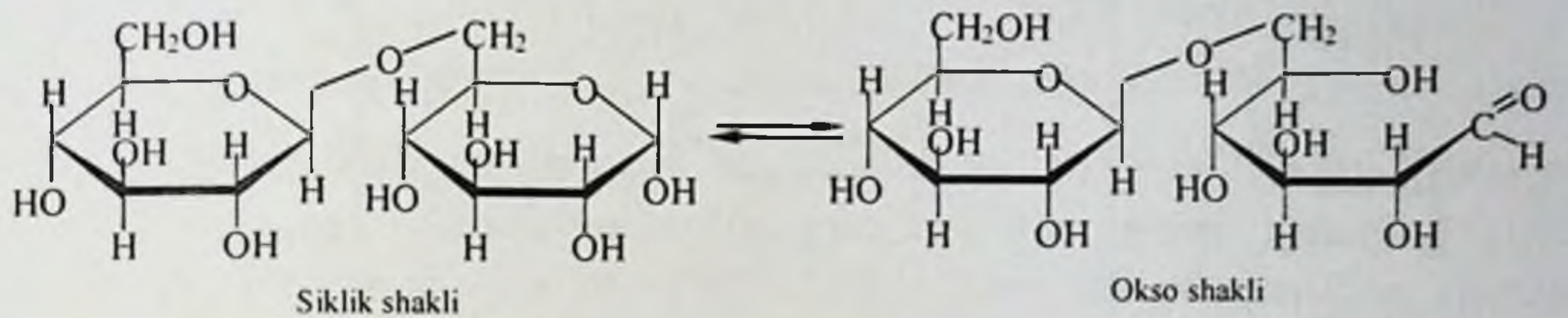
Laktoza molekulasi β -1,4-glikozid bog‘i bilan bog‘langan, D-galaktoza va D-glyukoza qoldiqlaridan tashkil topgan. Glikozid bog‘i β -galaktopiranozaning yarim atsetali gidroksili va D-glyukopiranozaning to‘rtinchi uglerod atomidagi (S-4) spirt gidroksilidan hosil bo‘lgan.

Laktoza gigroskopik xossaga ega bo‘lmaganligi uchun farmatsiyada poroshok va tabletkalar tayyorlashda ishlatiladi.

Gensiobioza. Gensiobioza ham qaytaruvshan disaxaridlarga mansub bo‘lib, ikki molekula β -glyukoza qoldiqlari β -1,6-glikozid bog‘i orqali bog‘langan.



Gensiobioza molekulasida erkin yarim atsetal gidroksil guruhi borligi tufayli siklo-okso tautomeriya uchraydi va mutarotatsiya kuzatiladi.



Gensiobioza ham maltozaning barcha xossalarni qaytaradi.

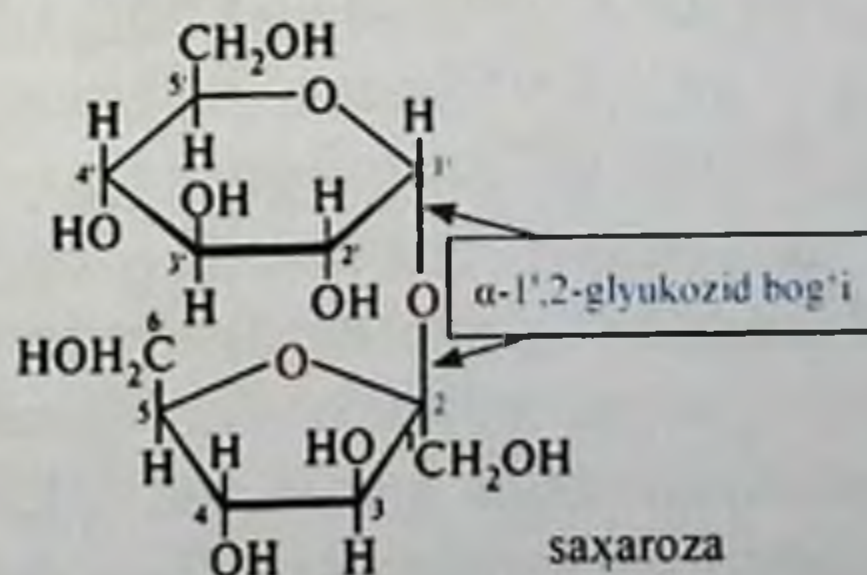
Qaytarmaydigan disaxarid – saxaroza

Agar disaxarid molekulasidagi ikkala monosaxaridlarning yarim atsetal gidroksidlaridan glikozid bog'i hosil bo'lgan bo'lsa, bunday tuzilgan disaxarid *qaytarmaydigan disaxarid* deyiladi.

Bunday disaxarid tarkibida aldegid guruhga o'taoladigan erkin yarim atsetal gidroksili yo'q. Shuning uchun ushbu disaxarid aldegidlarga xos bo'lgan xossalarni qaytarmaydi.

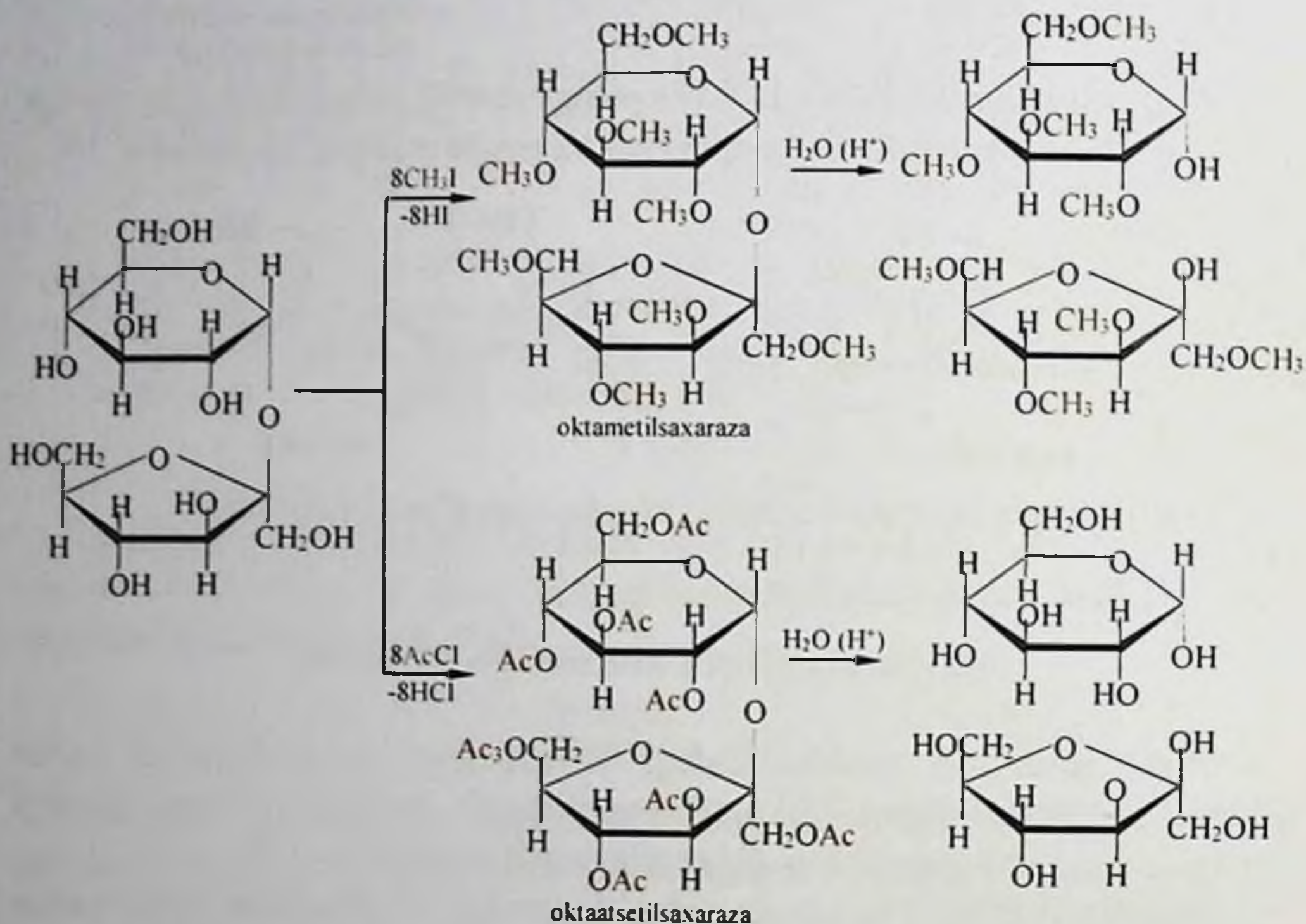
Qaytarmaydigan disaxaridga saxaroza misol bo'ladi.

Saxaroza (lavlagi shakari yoki qamish shakari) *D*-glyukoza va *D*-fruktoza qoldiqlaridan tarkib topgan. Bunda glyukoza α-*D*-glyukopiranoza, fruktoza esa β-*D*-fruktofurananoza shakllarda bo'ladi.

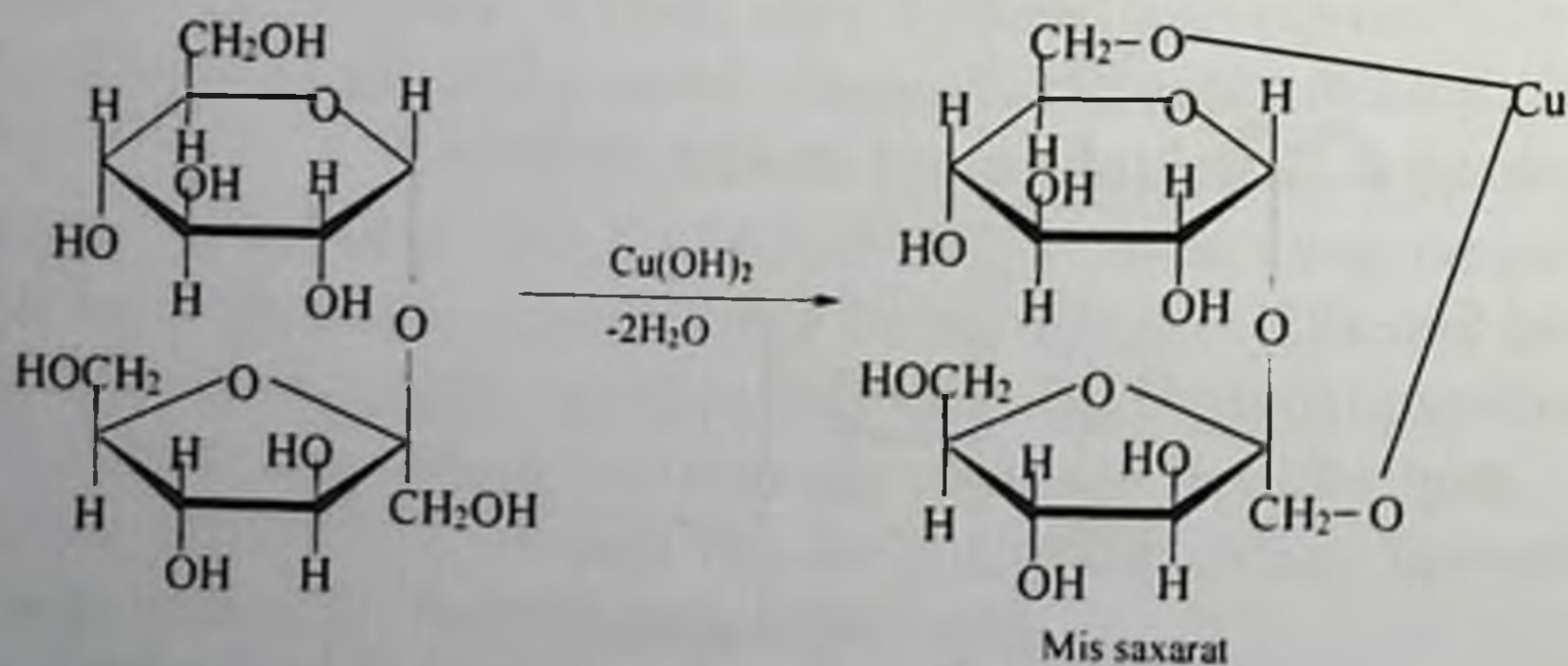


Saxaroza molekulasida erkin yarim atsetal gidroksili yo'qligi tufayli, qaytaruvshanlik xossasiga ega emas. Mutarotatsiyaga uchramaydi. Siklo-
okso tautomeriya bermaydi, faqat siklik shaklda bo'ladi.

Saxaroza ko'p atomlarning xossalarini namoyon etadi, oddiy va murakkab efirlar hosil qiladi.



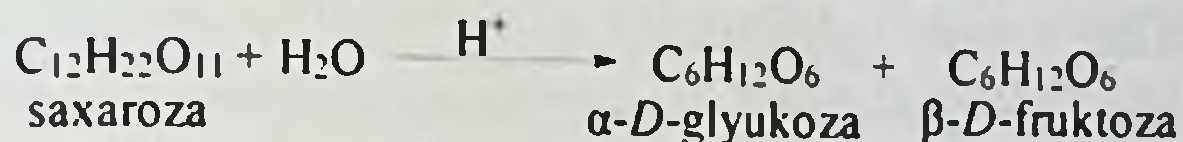
Saxaroza ham ko'p qaytaruvshan disaxaridlarga o'hshab, sirt gidroksillari hisobiga mis (II) gidroksid bilan ta'sirlashadi va ko'k rangli eritma – mis saxaratni hosil qiladi.



Saxarozaning olingan mis saxarati qizdirilganda ham o'zining ko'k rangini yo'qotmaydi, chunki saxaroza tarkibida oksidlanadigan aldegid guruh mavjud emas.

Saxaroza suvda yaxshi eriydigan, shirin ta'mli rangsiz kristall modda. U 184-185⁰S haroratda suyuqlanadi, suvli eritmasi mutarotatsiyaga uchramaydi.

Saxaroza qutblangan nur sathini o'ngga buradi, solishtirish burish burshagi $[\alpha]_D = +66,5^0$. Saxaroza gidrolizlanishi natijasida teng miqdorda glyukoza va fruktoza aralashmasi hosil bo'ladi.



Fruktozaning solishtirma buruvshanligi $[\alpha]_D = -92^0$, glyukozaniki $+52,5^0$ ga teng. Gidrolizdan so'ng saxaroza nur sathini shapga buradi. Gidroliz jarayonida saxarozaning o'ngga buruvchi eritmasining shapga buruvchiga o'zgarib qolishiga *inversiya* deb ataladi. Gidroliz natijasida teng miqdorda hosil bo'lgan glyukoza va fruktoza aralashmasi *invertlangan qand* (shakar) deb yuritiladi.

Saxaroza farmatsiyada poroshoklar, sharbatlar, suyuq dorilar tayyorlashda ishlatiladi.

13.3. Yuqori polisaxaridlar

Molekulasida O-glikozid bog'lari bilan bog'langan o'ntadan ortiq monosaxaridlar qoldiqlarini saqlagan uglevodlar polisaxaridlar deyiladi.

Polisaxaridlar gidrolizlanganda yuzlab, hatto minglab monosaxaridlar hosil bo'ladi. Bular yuqori molekulyar massasiga ega bo'lgan chiziqli yoki tarmoqli tuzilishli tabiiy polimer birikmalardir. Polisaxarid tarkibiga kirgan monosaxarid zvenolari bir-biri bilan glikozid bog'lari orqali bog'langan. Glikozid bog'i monosaxaridning yarim atsetal gidroksili boshqa monosaxaridning spirt gidroksili hisobiga hosil bo'lgan.

O'simlik polisaxaridlari asosan 1,4- va 1,6-glikozid bog'lariga, hayvon polisaxaridlari esa shunday bog'lar bilan birga 1,2- va 1,3-glikozid bog'lariga ega bo'ladi. Polisaxarid zanjirining ohirida qaytaradigan monosaxarid qoldig'i bo'lsa ham uning butun molekuladagi uluchi juda kam bo'lganligi sababli polisaxaridlar qaytaruvshan xossani namoyon qilmaydi. Polisaxaridlar tarkibidagi monosaxaridlar turiga ko'ra ikkiga bo'linadi: *gomopolisaxaridlar* va *geteropolisaxaridlar*.

Tarkibi faqat bir xil monosaxarid qoldiqlaridan iborat bo'lgan polisaxaridlar gomopolisaxaridlar deyiladi. Har xil monosaxaridlar qoldiqlaridan tarkib topgan polisaxarid geteropolisaxaridlar deb ataladi.

Gomopolisaxaridlarning gidrolizlanichidan faqat bir xil monosaxaridlar hosil bo'lsa, geteropolisaxaridlar gidrolizidan har xil monosaxaridlar hosil bo'ladi.

13.3.1. Gomopolisaxaridlar

Gomopolisaxaridlar yana glikonlar deb xam yuritiladi. Pentoza qoldiqlaridan tarkib topgan glikonlar – *pentozanlar*, geksozalardan hosil bo'lganlari *geksozanlar* deyiladi.

Monosaxaridlarning tabiatiga ko'ra, glikonlarga glyukanlar, mannanlar, galaktanlar kiradi. Gomopolisaxaridlar ichida eng ko'p tanrqlagan glyukanlar bo'lib, ular o'z tarkibida faqat glyukoza qoldiqlarini saqlaydi. Masalan, kraxmal, sellyuloza, glikogen va boshqalar.

Kraxmal. O'simliklarning (bug'doy, sholot, kartoshka va boshqalar) asosiy ozuqa zahirasi kraxmaldir. Kraxmal ikki polisaxarid – amiloza va amilopektinlarning aralashmasidir, 1:4 nisbatda 20% issiq suvda eriydigan amiloza va 80% suvda erimaydigan amilopektin.

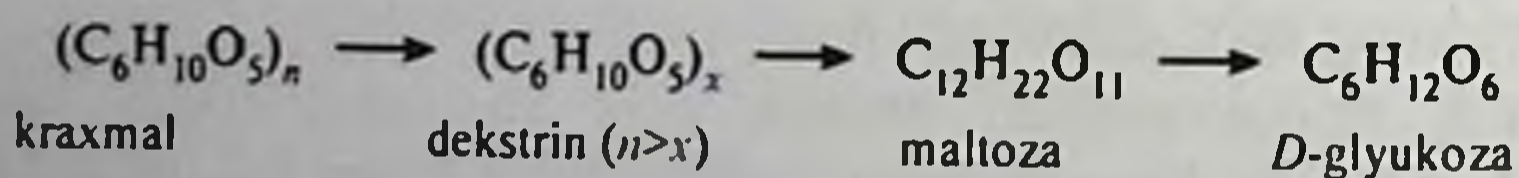


amiloza

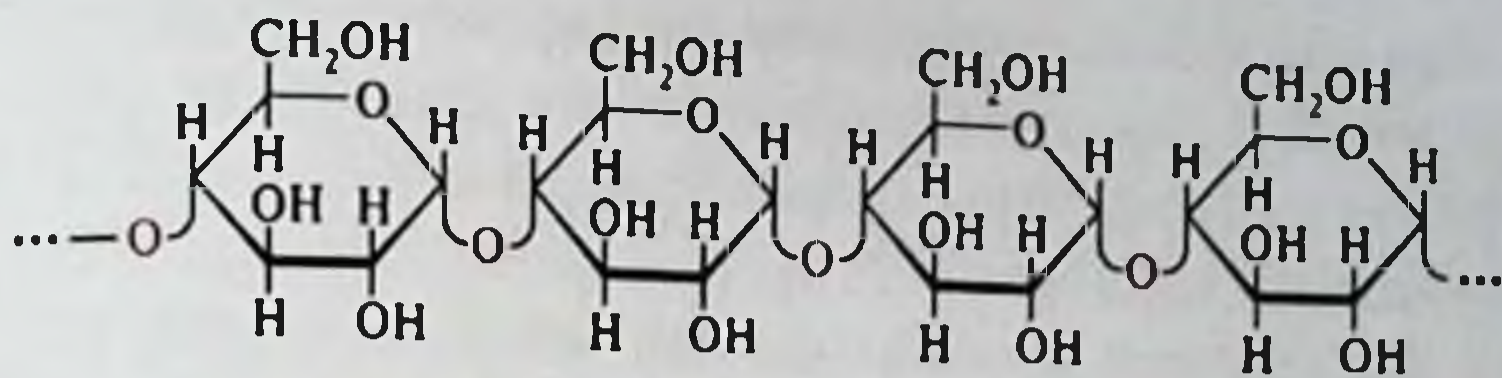


amilopektin

Kraxmal kislotali va fermentativ gidrolizda parchalanadi.



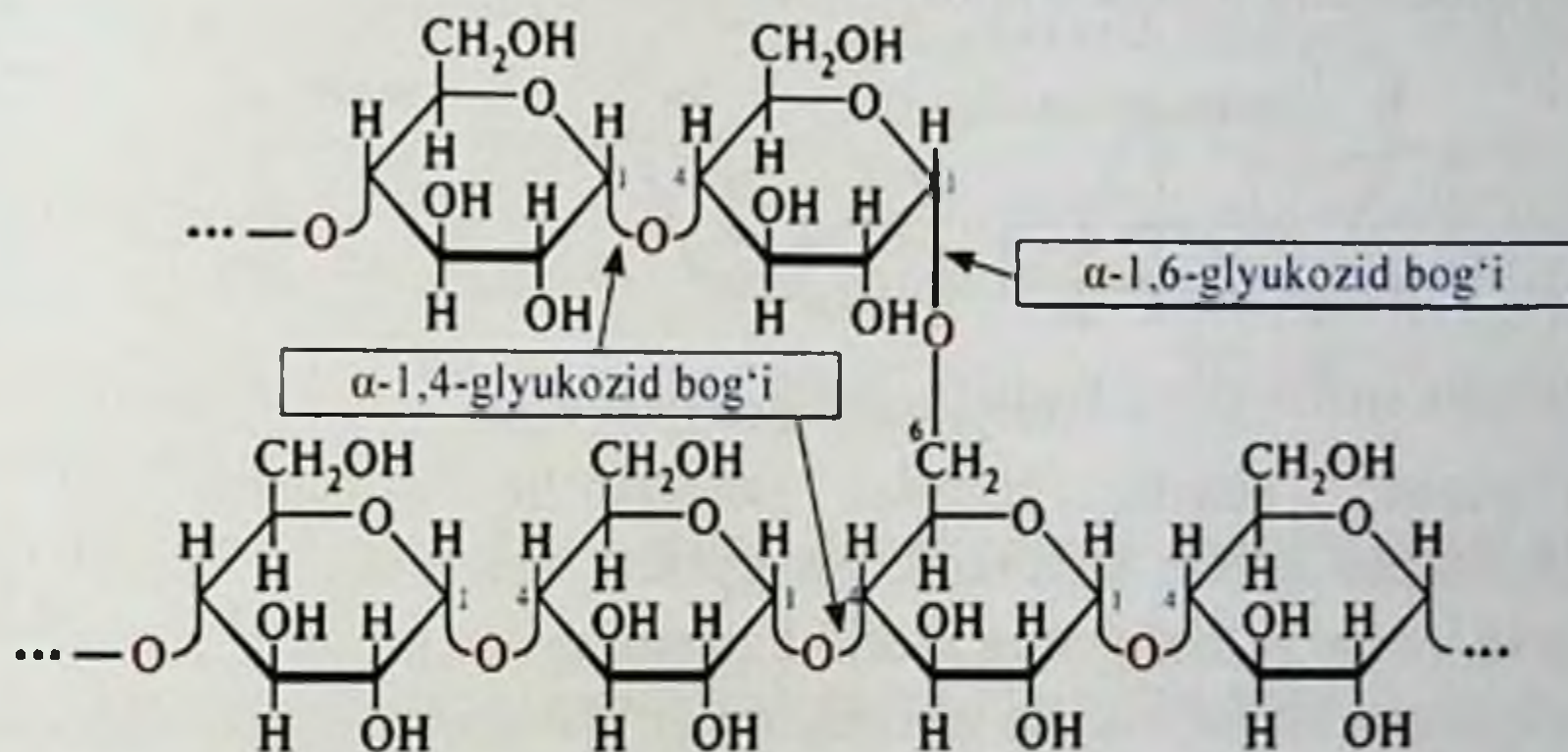
Amiloza 1,4-glikozid bog'lari bilan bog'langan, α -D-glyukoza qoldiqlaridan iborat bo'lgan to'g'ri zanjirga ega bo'lib, uning molekulyar og'irligi 4000-160000 oralig'ida bo'ladi.



Amiloza fragmenti

Amiloza yod eritmasi ta'sirida ko'k rangga kiradi.

Amilopektin amilozadan farq qilib, tarmoqlangan zanjirga ega. Uning tarkibidagi glyukoza qoldiqlari bir-biri bilan 1,4-glikozid bog'dan tashqari, 1,6-glikozid bog'lari orqali bog'langan. Amilopektin tarkibida taxminan 600-5000 D-glyukoza qoldiqlari bo'lishi mumkin. Molekulyar massasi 1-6 mln ga etadi.



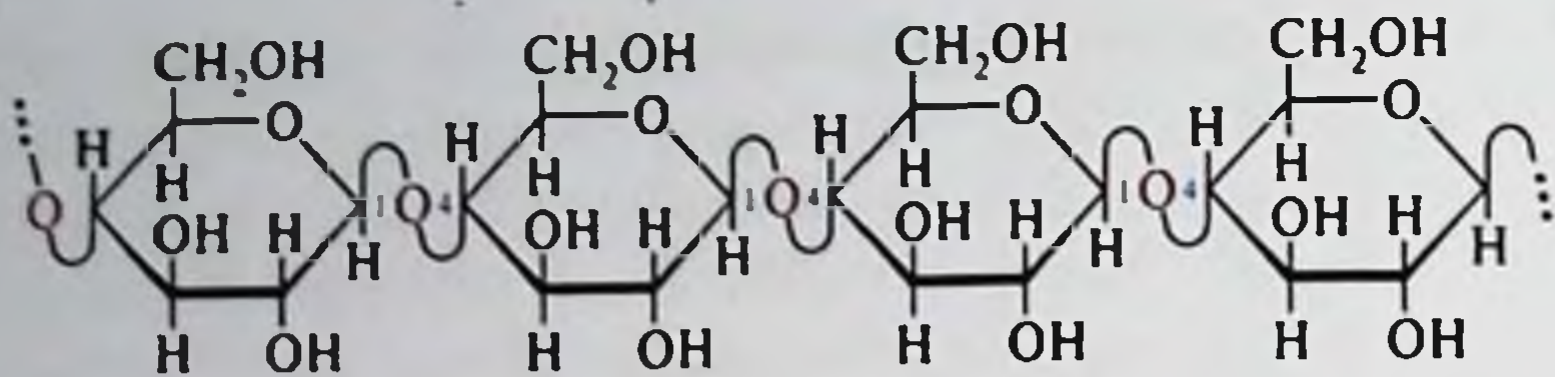
amilopektin fragmenti

Kraxmal oziq-ovqat mahsuloti sifatida, to'qimashilik sanoatida, glyukoza olishda ishlatiladi. Farmatsiyada sepma dori, pasta, tabletkalar va boshqa dori vositalari ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Glikogen (hayvon kraxmali). Glikogen hayvonlarning barcha to'qimalarida bo'ladi, ayniqsa, jigarda, muchaklarda ko'p uchraydi. Glikogen ham α -D-glyukoza qoldiqlaridan tarkib topgan, amilopektinga o'xshaydi. Ammo amilopektindan ko'p tarmoqlanganligi, molekulyar og'irligining kattaligi bilan farq qiladi. Uning molekulasida ham α -1,4- va α -1,6-glikozid bog'lari mavjud.

Sellyuloza (kletshatka). Sellyuloza tabiiy yuqori polisaxarid bo'lib, barcha o'simliklar tarkibida bo'ladi va ularda hujayra qobiqlarini hosil qiladi. Yog'osh tarkibida 50-70%, paxta tolasida 92-96%gacha sellyuloza bo'ladi.

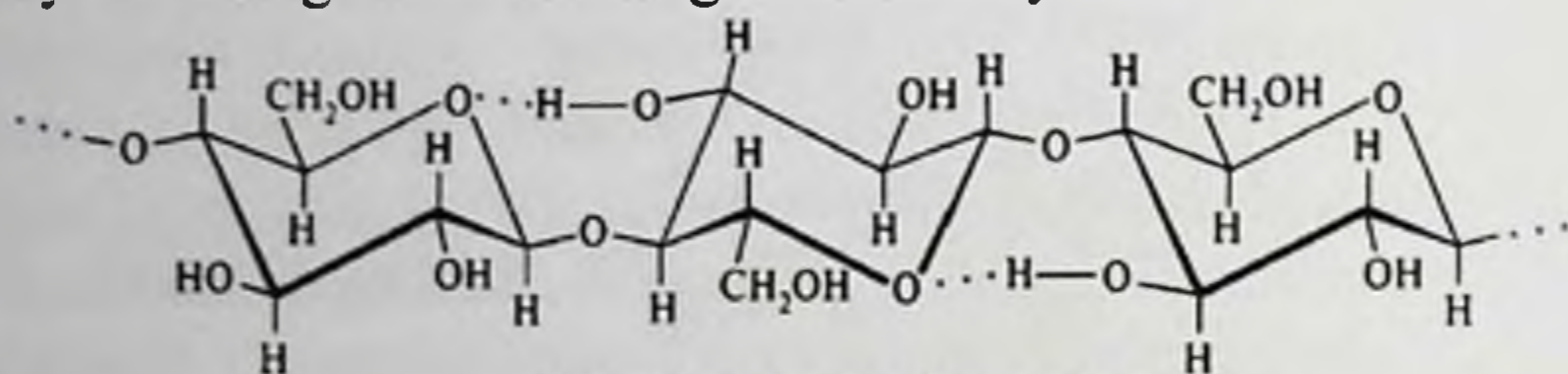
Sellyuloza β -1,4-glikozid bog'lari bilan bog'langan glyukoza qoldiqlaridan tashkil topgan to'g'ri zanjirga ega.



sellyuloza fragmenti

Sellyulozaning to'g'ri zanjirida 2500dan 12000gasha glyukoza zvenolari bo'ladi.

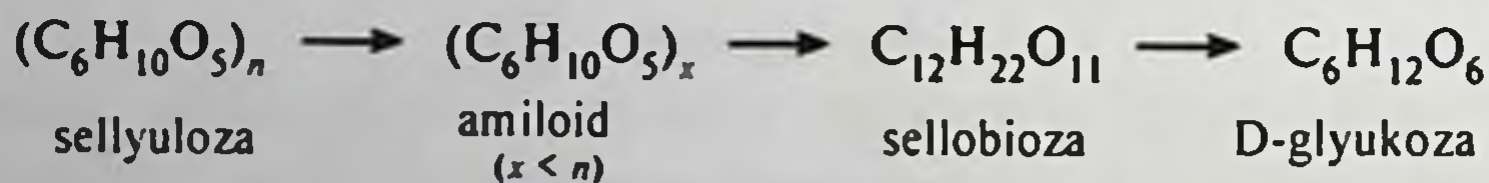
Ipsimon sellyuloza zanjiri gidroksil guruhlarining o'zaro vodorod bog'lar hosil qilishi hisobiga o'z o'qi atrofida buralgan bo'ladi. Alohida holdagi makromolekulalar esa molekulalararo vodorod bog' hosil qiladi. Bu sellyulozaning mustahkamligini ta'minlaydi.



Sellyulozaning konformatsiyasi

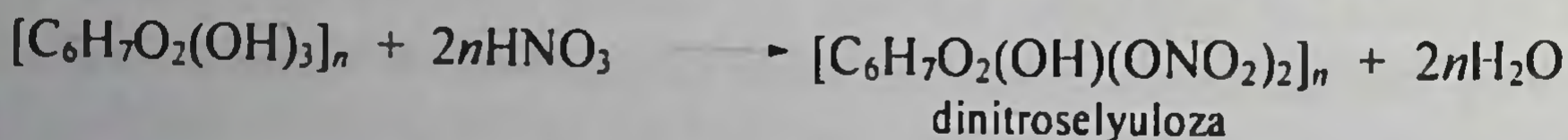
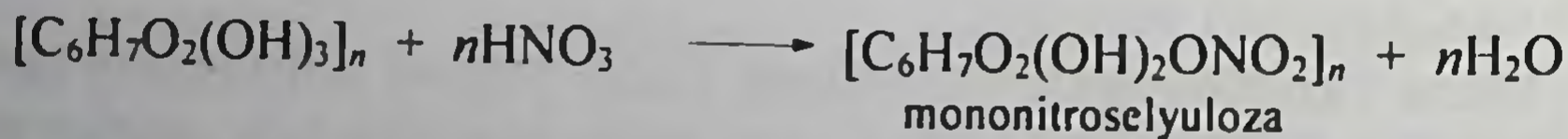
Sellyuloza suvda, spirtida, ishqorlarda erimaydi. U asosan konsentrlangan sulfat kislota, Shveytser reaktivida $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]$, rux xlorid va ba'zi tuzlarning xlorid kislota eritmalarida eriydi.

Sellyuloza sulfat kislota ishtirokida qizdirilganda gidrolizlanadi.



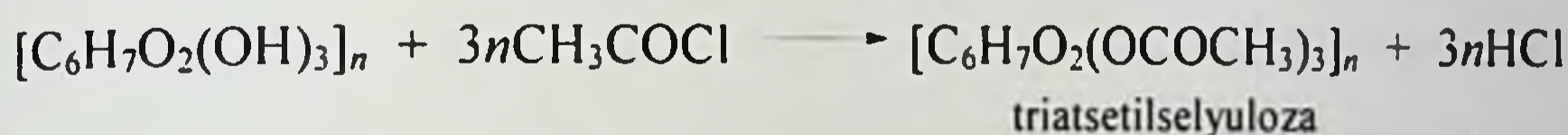
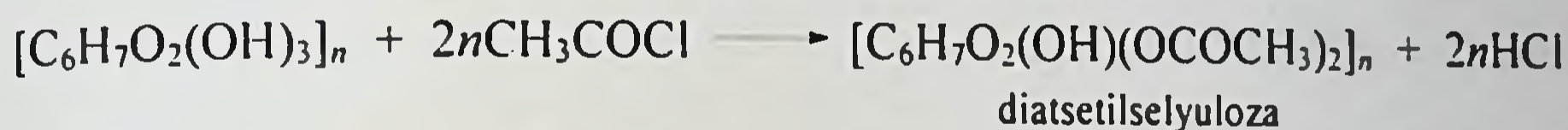
Sellyuloza tarkibidagi glyukopiranoza qoldig'ida 3ta spirt gidroksili hisobiga sellyuloza murakkab, oddiy efirlar hosil qiladi. Sellyuloza nitrat kislota, sirka kislota yoki uning angidridi bilan reaksiyaga kirishib, murakkab efirlar hosil qiladi.

Sellyulozaning nitrat kislota bilan o'zaro ta'sirida *mono-*, *di-* va *trinitrosellyuloza* hosil bo'ladi.



Mono- va dinitrotsellyuloza aralashmasi *kolloksilin* deb yuritiladi. Uning spirt va efirdagi aralashmasidagi eritmasi *kollodiy* nomi bilan ishlatiladi. Tibbiyotda tanani jarohatlangan qismini tashqi ta'sirdan saqlash uchun tananing jarohatlangan qismiga surtilsa, yupqa qatlam hosil bo'ladi. Trinitrotsellyuloza *piroksilin* deb ataladi va u porox ishlab chiqarishda ishlatiladi. Piroksilin tarkibida 13%gacha azot bo'lib, u kuchli portlovchi xossasiga ega.

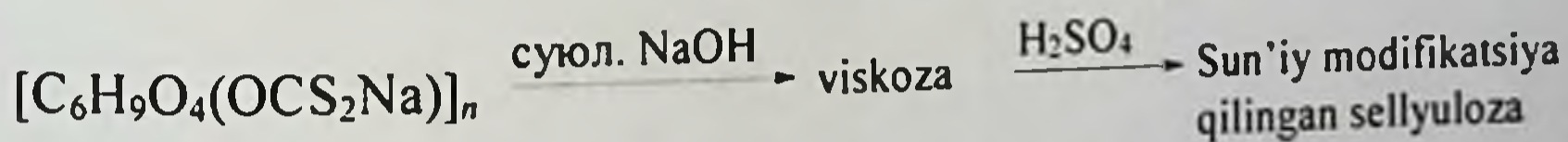
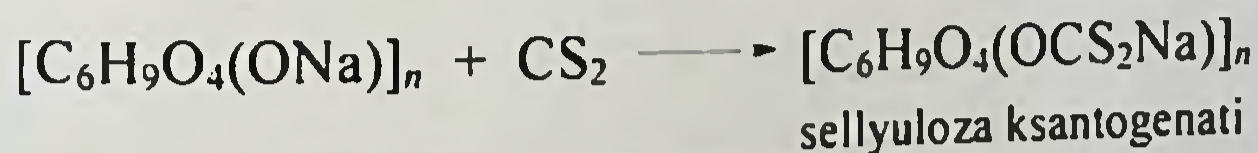
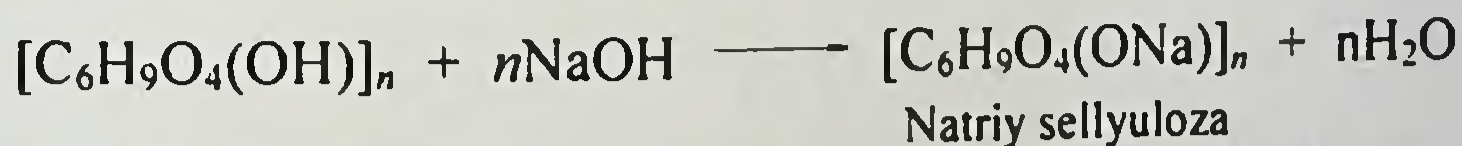
Sellyuloza sirka angidrid yoki sirka kislota xlorangidridi bilan ta'sirlashganda *mono-, di- va triatsetilsellyuloza* hosil bo'ladi.



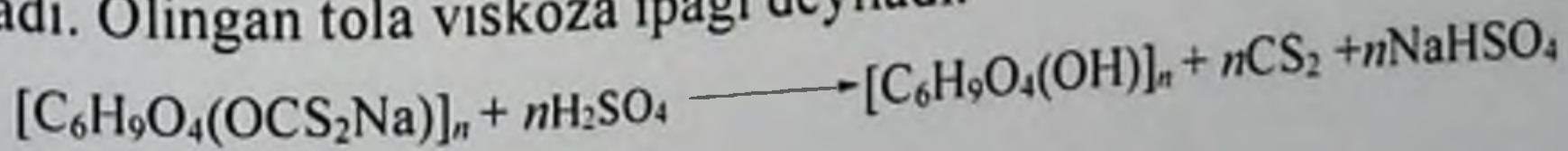
Sellyulozaning atsetil hosilalari ichida diatsetilsellyuloza atsetat ipagi olish uchun ishlatiladi.

Sellyulozaning yana bir hosilasi – *sellyuloza ksantogenati* viskoza ipagi olishda katta ahamiyatga ega.

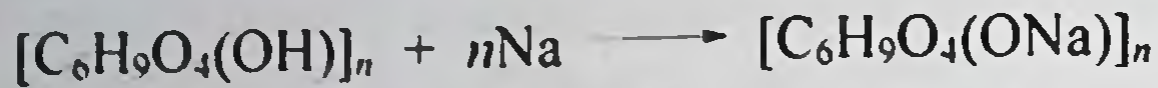
Sellyuloza ksantogenatining olish sxemasi quyidagisha:



Viskoza tolasi olish uchun sellyuloza ishqor ta'sirida alkalitsellyuloza, so'ngra uglerod sulfid bilan ishlanib, ksantogen kislotaning murakkab efiriga o'tkaziladi. Bu ksantogenat suyultirilgan ishqorda eritilib, oquvshan *viskoza* eritmasi olinadi. Yopishqoq viskoza eritmasi filerlar (ingishka teshiklar)dan o'tkazilib, sulfat kislotali vannaga tuchiriladi, bunda ksantogenat parchalanib, yaltiroq iplar holida qaytadan sellyuloza ajralib shiqadi. Olingan tola viskoza ipagi deyiladi.



Sellyuloza yana oddiy efirlar ham hosil qiladi. Sellyulozaga natriy, so'ngra xlorosirka kislotani ta'sir qilganda **karboksimetilsellyuloza (KMS)** hosil bo'ladi.



Karboksimetilsellyuloza kationit sifatida ishlatiladi. Uning natriyli tuzi KMLQ-Na, sanoatda dori vositalarini ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

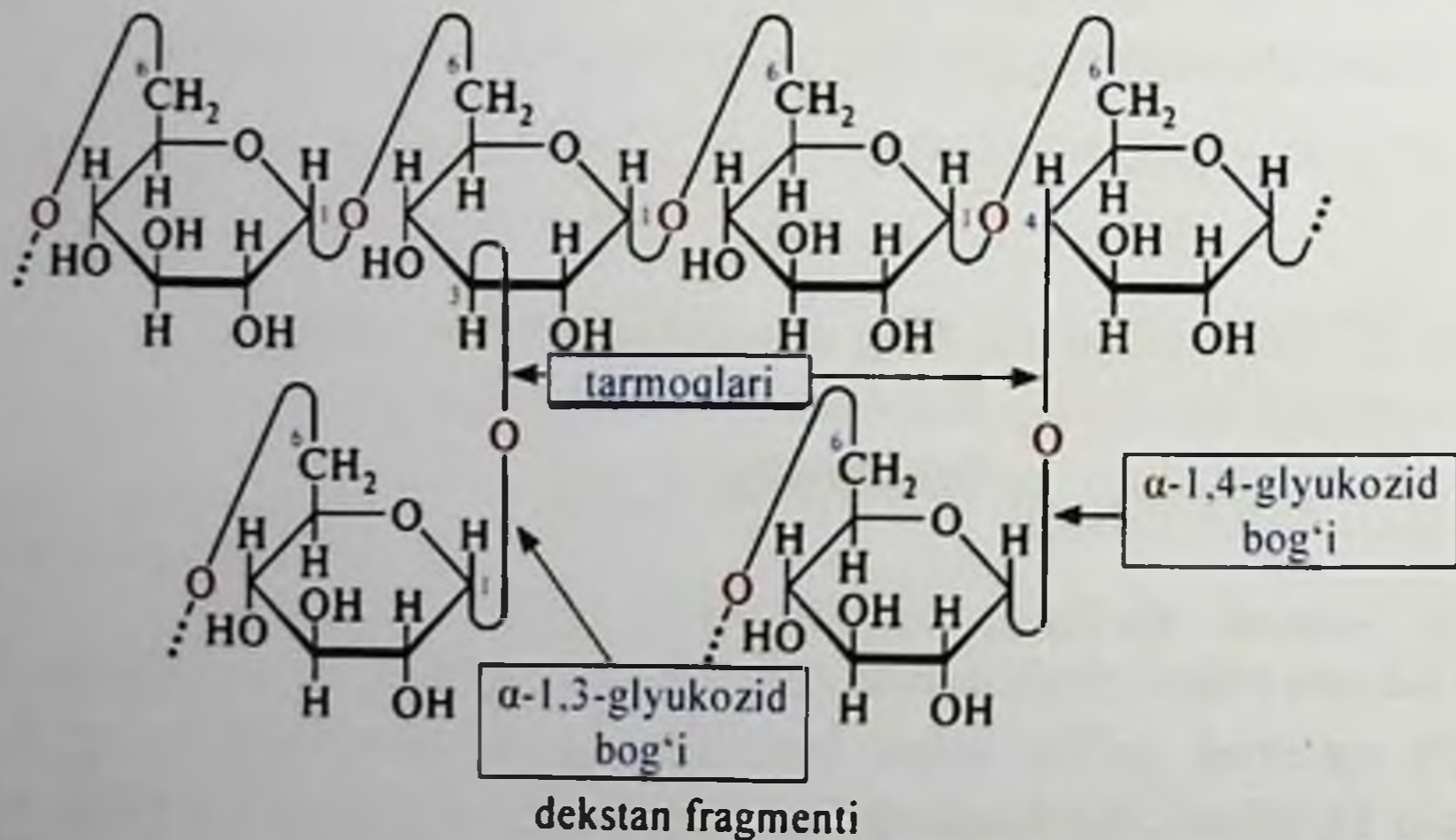
Natriysellyuloza dietilaminoetilxlorid bilan o'zaro ta'sirlashganda **dietilaminoetilsellyuloza (DEAE)** hosil bo'ladi.



Dietilaminoetilsellyuloza anionit sifatida ishlatiladi.

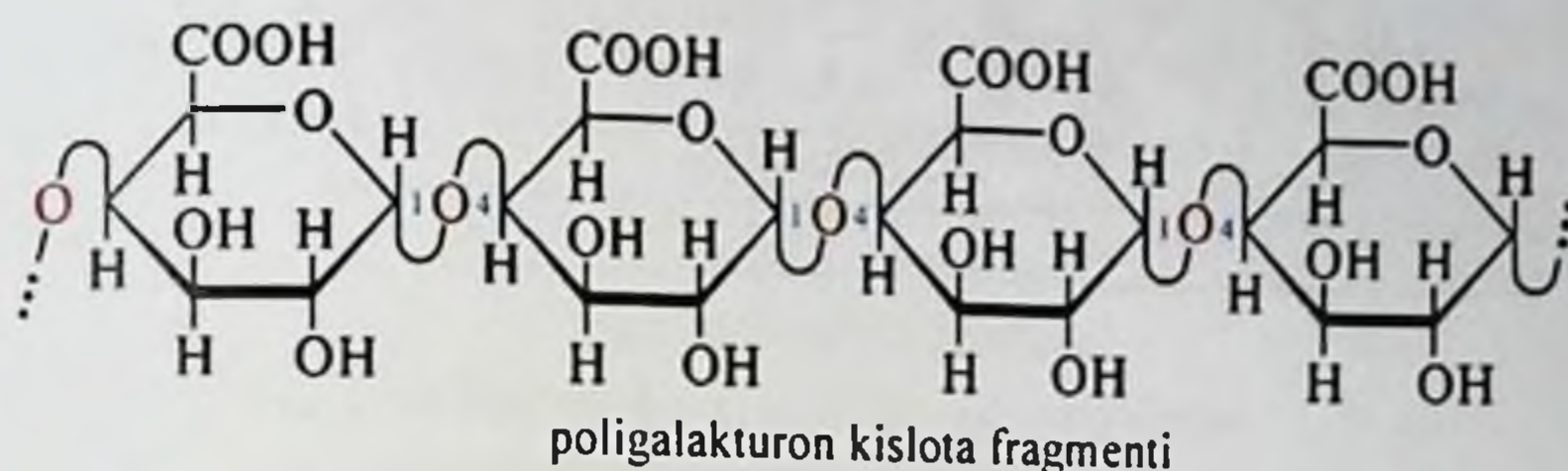
KMS-Na, DEAElar oqsillarni, fermentlarni ajratib olish va tozalash uchun ishlatiladi.

Dekstranlar. Bakteriyalar ishtirokida hosil bo'ladigan polisaxaridlar, glyukoza qoldiqlardan tarkib topgan. Asosiy glikozid bog'i 1,6dan tashqari α -1,4-, α -1,3-, ba'zan α -1,2-glikozid bog'lari ham mavjud.



Pektin moddalar. Ho'l meva, ildiz mevali o'simliklar sharbatlarida polisaxaridlar va ularga yaqin moddalar bo'lib, ular gidrolizlanganda galakturon kislota hosil bo'ladi. Bunday moddalar pektin moddalar deyiladi. Ular molekulasi poligalakturon yoki pekt kislota qoldiqlaridan tashkil topgan.

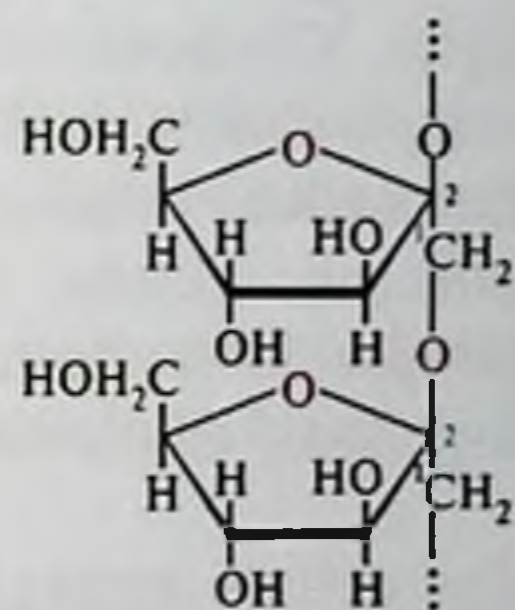
Poligalakturon kislota galakturon kislota qoldiqlaridan tashkil topgan zanjir bo'lib, molekulaning birinchi uglerod atomi ikkinchi molekulaning to'rtinchi uglerod atomi bilan α -1,4-glikozid bog'i orqali bog'langan.



Pektin moddalar organik kislotalar ishtirokida saxaroza bilan jelatin hosil qiladi. Shuning uchun ular oziq-ovqat sanoatida ishlatiladi.

Inulin. Rezerv ozuqa sifatida ba'zi o'simliklarda uchraydi. Suvda yaxshi eriydi.

Inulin bir-biri bilan 2,1-glikozid bog'lari bog'langan β -D-fruktofuranoza qoldiqlaridan tashkil topgan chiziqli strukturaga ega. Fruktoza olishda ishlatiladi. Inulin inson organizmida oson o'zlashtirilgani uchun tibbiyotda kraxmal va qandli diabetda shakar o'rnida ishlatiladi.

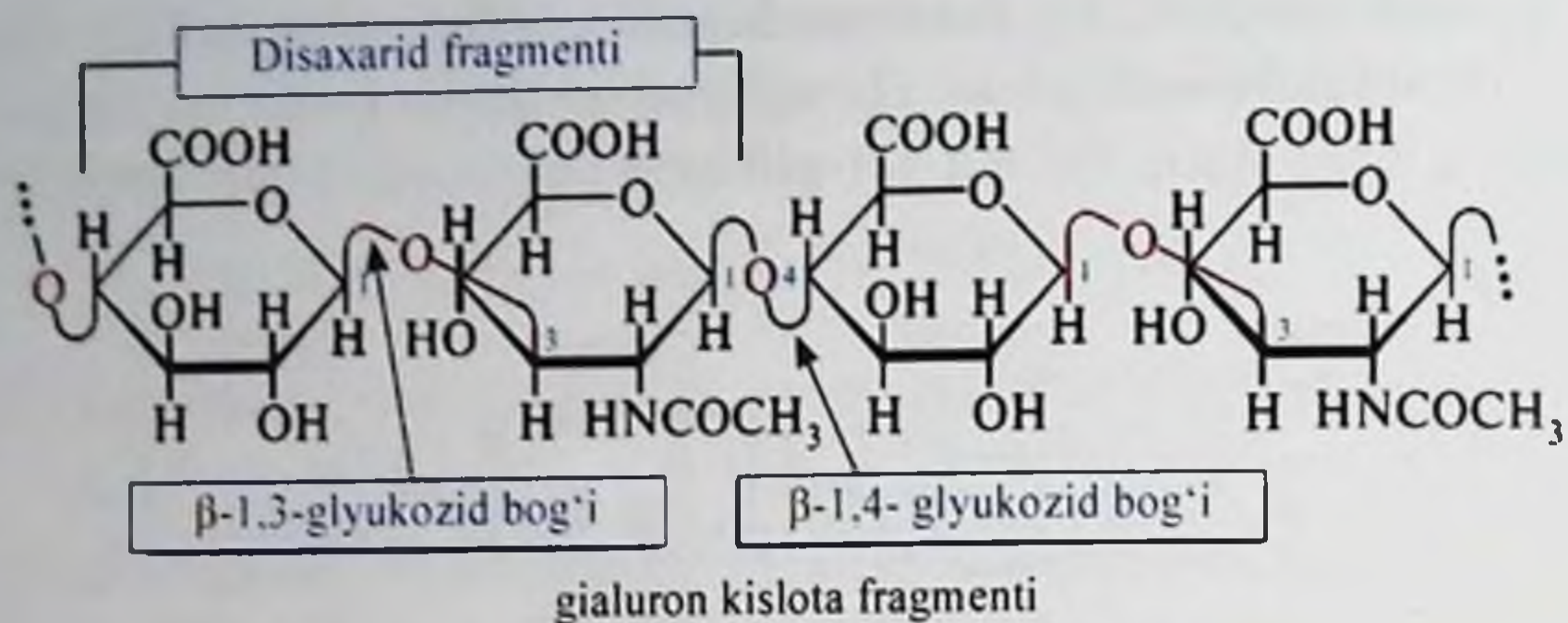


13.3.2. Geteropolisaxaridlar

Geteropolisaxaridlar tarkibida odatda ikki xil monomer qoldiqlari takrorlanib keladi. Geteropolisaxaridlarga gialuron kislota, xondroitin sulfat, geparin va boshqalar kiradi.

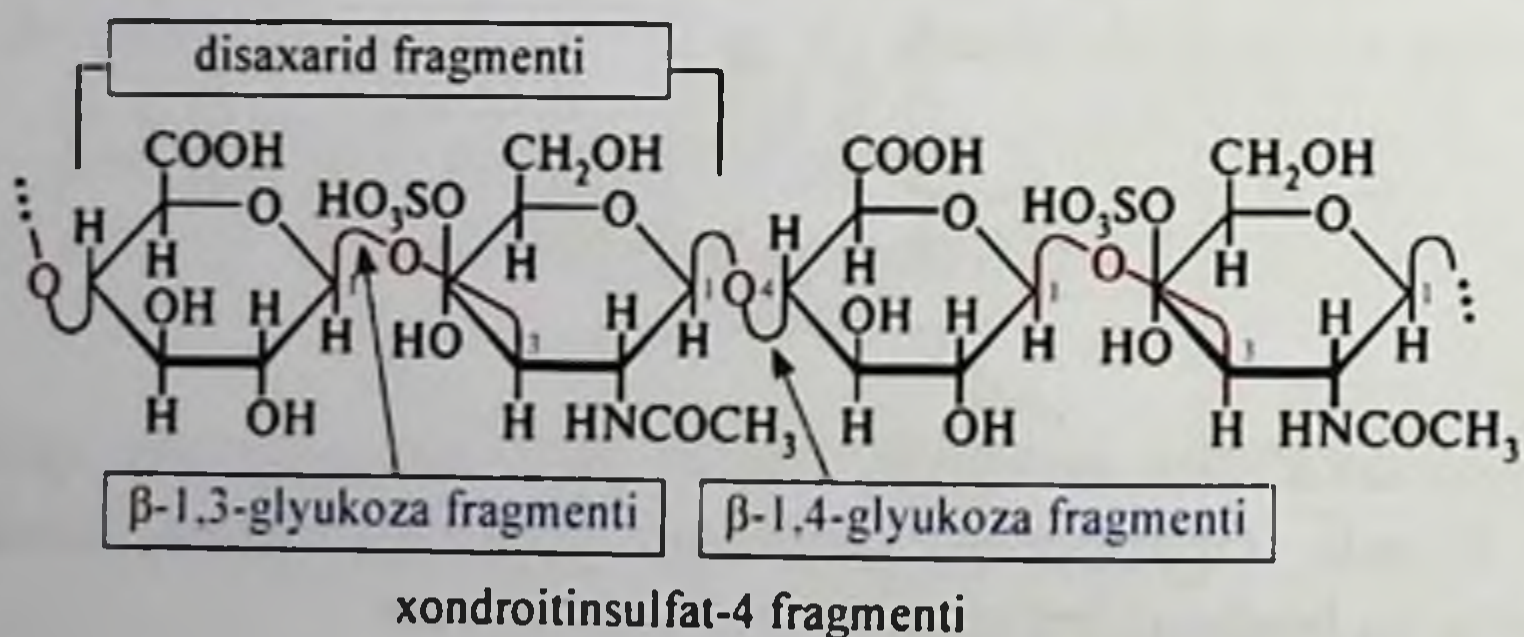
Gialuron kislota. Bu kislota birinchi marta ko'zning shishasimon moddasidan (hialoid) ajratib olingan va tarkibida uron kislota saqlagani tufayli gialuron kislota deb atalgan.

Gialuron kislota β -1,4-glikozid bog'lari orqali bog'langan geteropolisaxarid bo'lib, to'g'ri zanjirli tuzilishga ega. Uning disaxarid fragmenti o'zaro β -1,3-glikozid bog'lari bilan bog'langan. D-glyukuron kislota va N-atsetil- β -D-glyukozamin qoldiqlaridan iborat.

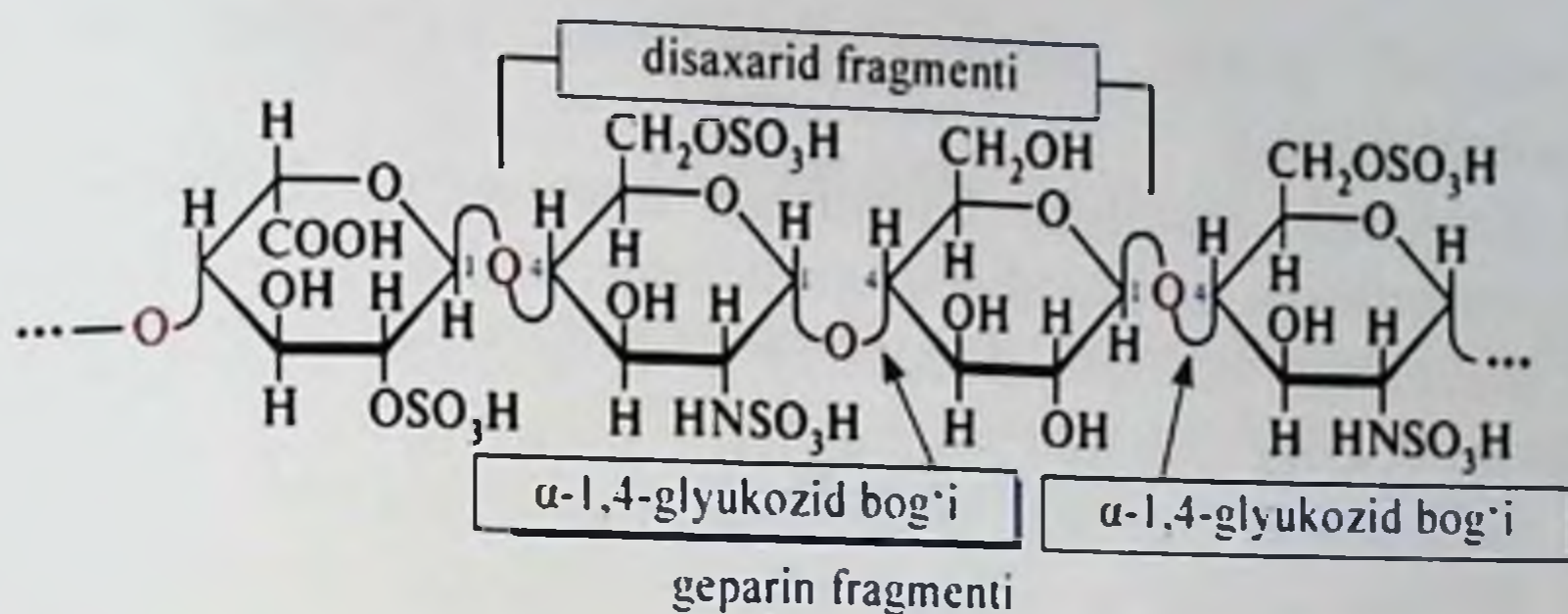


Gialuron kislota barcha to'qimalarda va ba'zi bir mikroorganizmlarning qobiqlarida saqlanadi. U to'qimalarda oqsil bilan kovalent bog'lar orqali bog'langan bo'ladi.

Xondroitinsulfatlar. Polisaxaridlar bo'lib, navbatlashib keladigan sulfatlanagan N-atsetilgalaktozamin va uron kislotalar qoldiqlaridan tarkib topgan. Xondroitinsulfat-4 tog'ayning asosiy tarkibiy qismlaridan bo'lib, terida, ko'zning muguz pardasida, suyaklarda saqlanadi. Uning asosida navbatlashib keladigan β -1,3-glyukuronozid bog'lar bilan bog'langan glyukuron kislota va 4-holatda sulfatlanagan N-atsetilgalaktozamin qoldiqlaridan tuzilgan disaxarid fragmenti yotadi, disaxarid fragmentlari β -1,4-glikozid bog'lari orqali bog'langan.



Geparin. Geparin molekulasi asosida α -1,4-glikozid bog' bilan bog'langan D-glyukozamin va uron kislotalardan tashkil topgan disaxarid yotadi. Geparin qon suyultirishda, yog' va xolesterin almashuvida ishtirok etadi. Geparinning ahamiyati katta, u qon tomirlarda qonning quyulib qolishiga to'sqinlik qiladi, shuning uchun inson organizmida qon quyulish xavfi tug'ilsa, unga geparindan muloja qilinadi.



XIII bob bo'yicha savollar va vazifalar

1. Uglevodlar nima? Ularning turkumlanishi qanday?
2. Monosaxaridlarning stereoizomeriyasini tushuntiring. «Enantiomer, diastereomer, anomer, epimer» larga ta'rif bering.
3. Mutarotatsiya hodisasi nima? *D*-ribozaning siklo-oksotautomer o'zgarish sxemalarini keltiring.
4. Monosaxaridlarni ishqoriy sharoitda o'zgarishini tushuntiring.
5. Qanday muhitda oksidlanish reaksiyalari uglerod skeletining saqlanishi bilan ketadi?
6. Laktoza, saxarozalarning bir-biridan farqlash uchun qanaqa reaktivlardan foydalanish kerak? Javobni reaksiya tenglamasi bilan izohlang.
7. Maltozaning eritmadagi tautomer shakllarini yozing. Mutarotatsiya hodisasini tushuntiring.
8. Saxaroza, maltozalarning bir-biridan farqlash uchun qaysi reaktivlardan foydalanish mumkin? Reaksiya tenglamalarini yozing.
9. Saxarozani tuzilishi, inversiya hodisasi.
10. Saxaroza strukturasi Xeuors bo'yicha yozing, nomlang. Saxaroza eritmasi mutarotatsiyaga uchraydimi? Saxarozaning mis (II) gidroksid bilan reaksiya tenglamalarini yozing.
11. Qaytaruvshanlik xossasiga ega bo'lgan va bu xossaga ega bo'lmagan disaxaridlarga misollar keltiring. Ularning tuzilishi, nomlanishi, tautomeriyasi. Hidrolizga munosabati.
12. Polisaxaridlar. Sinflarga bo'linishi. Gomopolisaxaridlarning tuzilishi (kraxmal - amiloza va amilopektin, sellyuloza). Hidrolizga munosabati.
13. Amiloza va amilopektinlarning makromolekulalari qanday monosaxaridlarning zvenolaridan tarkib topgan? Ularning tuzilish

fragmentlarini yozib, glikozid bog'larini ko'rsating va gidroliz reaksiyalarni yozing.

14. Kraxmal. Tuzilishi. Gidrolizga munosabati. Gidrolizdan keyin olingan mahsulotga metilyodid ta'sir ettiring. Mahsulotlarni nomlang.

15. Kraxmal va sellyulozalarning to'liq gidrolizlanish reaksiya sxemalarini yozing. Olingan mahsulotlarni nomlang.

16. Sellyuloza. Tuzilishi. Gidrolizga munosabati.

17. Sellyulozaning murakkab efirlari: nitratlar, atsetatlar. Ularning olinishi va gidrolizga munosabati.

18. Sellyulozadan karboksimetilsellyuloza va trinitrotsellyulozalarni oling. Olingan moddalarning gidrolizga munosabatini izohlang.

XIV bob

LIPIDLAR

Barcha tirik organizm to'qimalarida uchraydigan, kimyoviy jihatdan yuqori alifatik kislota va spirtlarning hosilalari bo'lgan tabiiy organik birikmalarning katta guruhiga lipidlar deyiladi.

Lipidlar (greksha *lipos* – yog) tirik organizmlarning barcha to'qimalarida bo'ladi va xilma-xil fiziologik va biokimyoviy jarayonlarda ishtirok etadi. Ular gidrolizga bo'lgan munosabatiga ko'ra, ikki turga bo'linadi: *sovunlanadigan*, ya'ni gidrolizlanadigan va *sovunlanmaydigan* – gidrolizlanmaydigan lipidlar. Barcha lipidlar suvda erimaydi, qutbsiz erituvchilarda – efir, xloroform, uglevodorodlarda yaxshi eriydi.



14.1. Sovunlanadigan lipidlar

Sovunlanadigan (gidrolizlanadigan) lipidlar o'z navbatda *oddiy* va *murakkab lipidlarga* turkumlanadi.

Oddiy lipidlarga yog'lar, mumlar kiradi. Bu birikmalar gidrolizlanadi, gidroliz natijasida faqat spirt va yuqori molekulyar karbon kislotalar hosil bo'ladi.

Murakkab lipidlar gidrolizlanganda esa spirt, karbon kislotalardan tashqari, fosfat kislota, mono- yoki oligosaxaridlar va boshqa moddalar (aminospirtlar, aminokislotalar) hosil bo'ladi. Murakkab lipidlar ham ikki xil bo'ladi: fosfolipidlar va glukolipidlar.

Sovunlanadigan lipidlar kimyoviy tuzilishi jihatdan murakkab efirlar aralashmasi bo'lgani uchun gidrolizga uchraydi.

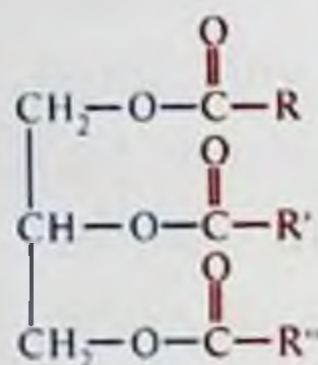
14.1.1. Oddiy lipidlar

Yog'lar

Yog'lar – oddiy lipidlarning vakili bo'lib, kimyoviy tuzilishi jihatdan murakkab efirdir. Uch atomli spirt – glitserinning yuqori molekulyar alifatik kislotalar bilan hosil qilgan to'liq murakkab efirlari aralashmasi *yog'lar*, *triatsilglitserinlar* yoki *triglitsferidlar* deb ataladi.

Yog'larning umumiy formulasi:

R, R, R' – yuqori yog' kislotalarining atsil qoldiqlari.



Yog'lar – bu hayvonlarning yog' to'qimalaridan yoki o'simliklarning danagi (urug'i), mevasidan olinadigan tabiiy mahsulotlar. Ular asosan glitseridlardan – glitserinning organik kislotalar (C₁₀-C₂₂) bilan hosil qilgan murakkab efirlaridan tashkil topgan.

Yog'larning tuzilishini birinchi marta fransuz kimyogari M. Shevrel aniqlagan. Yog' sintezini P. Bertlo amalga oshirgan, ya'ni u glitserinni yog' kislotalari bilan eterifikatsiya qilib, yog' hosil qilgan.

Triatsilglitserinlar tarkibida yuqori molekulyar massaga ega bo'lgan to'g'ri zanjirli to'yingan va to'yinmagan bir asosli kislotalarning qoldiqlari mavjud bo'lib, ular *yog' kislotalari* deb yuritiladi, chunki bu kislotalar birinchi marta yog'lardan olingan.

Quyidagi jadvalda yog'larning tarkibida ko'p uchraydigan kislotalar keltirilgan.

14.1-jadval.

Yog'larning tarkibida ko'p uchraydigan yuqori molekulyar kislotalar

Formulasi	Nomenklatura		harorat, °S	
	trivial	sistematik	suyuqlanish	qaynash
To'yingan kislotalar				
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	kapron kislota	geksan kislota	-3,4	205-207
CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	kapril kislota	oktan kislota	16-16,7	237-239
CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	kaprin kislota	dekan kislota	31-31,6	266-270
CH ₃ (CH ₂) ₉ COOH	undeuil kislota	undekan kislota	28-30,5	284
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	laurin kislota	dodekan kislota	43,6-44,5	298
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	miristin kislota	tetradekan kislota	53,5-54	196

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	palmitin kislota	geksadekan kislota	62-64	215
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$	margarin kislota	geptadekan kislota	60	277
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	stearin kislota	oktadekan kislota	69,2-69,9	232
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	araxin kislota	eykozan kislota	75,3	328
To'yinmagan kislotalar				
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$	olein kislota	<i>sis</i> -9-oktadeuen kislota	13,4-16,3	232
$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{C}=\text{H} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$	elaidin kislota	<i>trans</i> -9-oktadeuen kislota	43,7-46,5	234
$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4-\text{C}=\text{H} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{H} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$	linol kislota	<i>sis</i> -9- <i>sis</i> -12-oktadekadien kislota	-5-(-5,2)	230-233
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{H} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{H} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$	linolen kislota	<i>sis</i> -9- <i>sis</i> -12- <i>sis</i> -15-oktadekatrien kislota	-11-(-12,8)	230-232
$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4-\text{C}=\text{H} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{H} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{H} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{H} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$	araxidon kislota	<i>sis</i> -5- <i>sis</i> -8- <i>sis</i> -11- <i>sis</i> -14-eykozantetraen kislota	-49,5	-

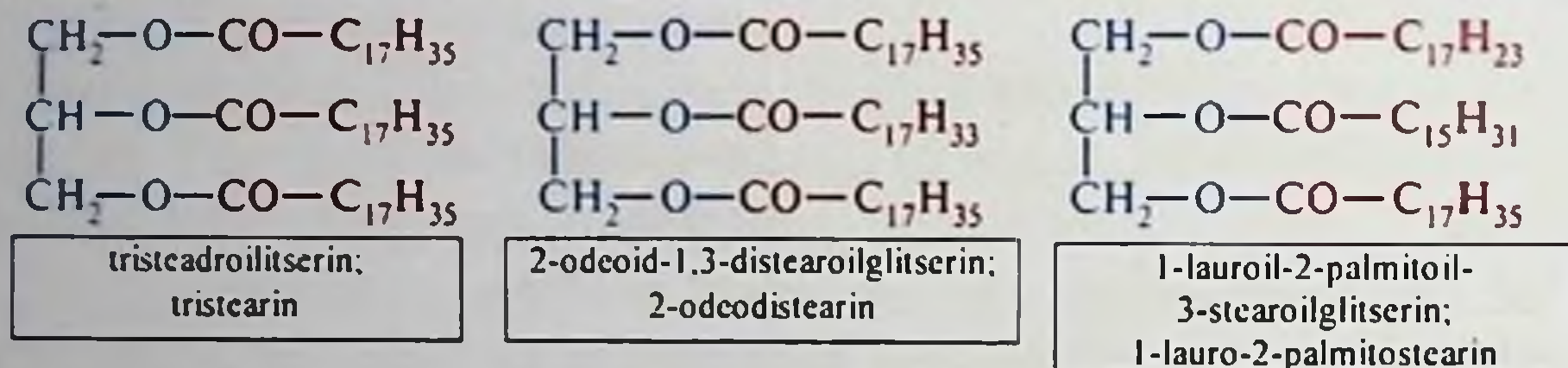
Glitserin yog'larning doimiy tarkibiy qismi bo'lib, yog'lar tarkibiga 50ga yaqin har xil karbon kislotalar kiradi. Shunisi qiziqki, tabiiy yog'lar tarkibida juft sondagi uglerod atomlariga ega bo'lgan to'g'ri zanjirli bir

asosli alifatik karbon kislota qoldiqlari bo'ladi (ikki, uch asosli; tarmoqlangan, aromatik kislotalar uchramaydi).

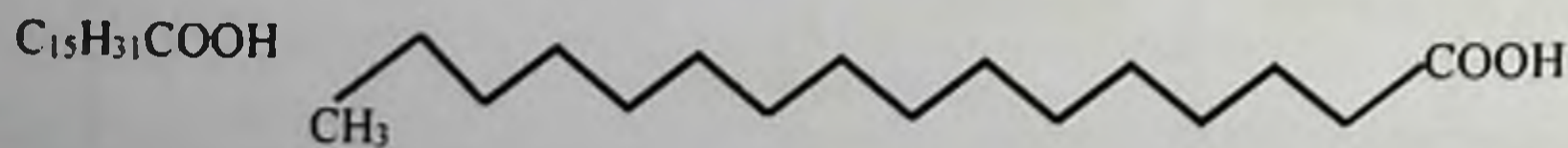
Yog'lar tarkibida, ayniqsa, to'yingan kislotalar – palmitin, stearin; to'yinmagan – olein, linol, linolen, anraxidon va boshqa kislotalar qoldiqlari bo'ladi.

Tuzilishi, nomlanishi, izomeriyasi. Yog'lar ikki xil: trivial hamda IUPACning sistematik nomenklaturalari bo'yicha nomlanadi. Trivial nomenklatura bo'yicha atashda yog' molekulasini tashkil qiluvchi kislotalar qoldiqlarining nomlari bir-biriga qo'shib aytiladi. Bunda avval to'yinmagan kislota, keyin kichik molekulyar og'irlikka ega bo'lgan va, nihoyat, katta molekulyar og'irlikka ega bo'lgan kislota nomi olinadi. Kislota so'zi o'miga *-in* qo'shimchasi qo'shiladi.

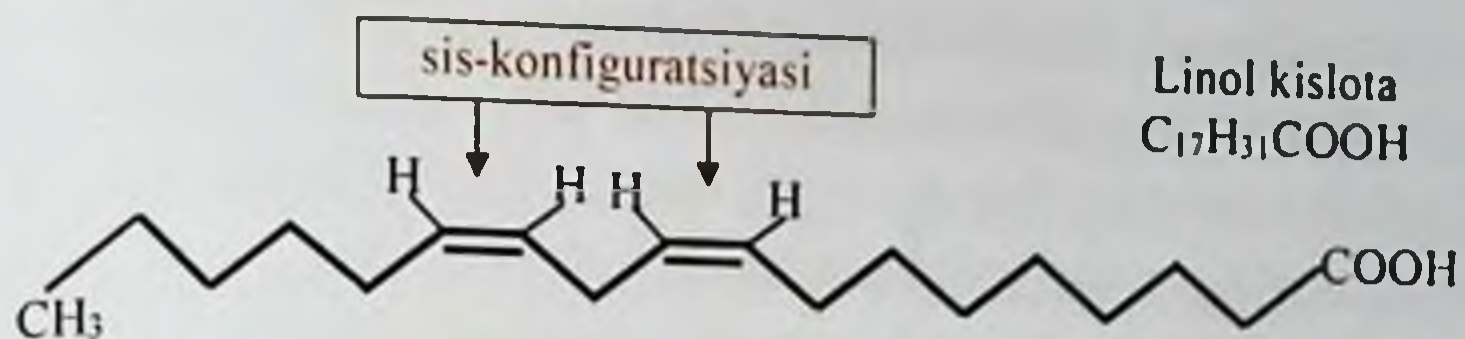
Sistematik nomenklatura bo'yicha nomlashda yog'lar glitserinning hosilasi deb qaraladi va kislota qoldiqlarining trivial nomlari alfavit tartibida olinib *-oil* suffiksdan foydalangan holda nomlanadi. Zaruriy bo'lgan holatda *di-* yoki *tri-* old qo'shimchalari ishlatiladi. Masalan, palmitoil – palmitin kislotalaning qoldig'i, oleoil – olein kislotalaning qoldig'i.



Yog'lar tarkibidagi to'yingan kislotalarning uglevodorod radikalida barcha uglerod atomlari sp^3 -gibridlangan holda bo'lib, tetraedrik konfiguratsiyaga ega. C–C bog'lari atrofida erkin aylanish hisobiga kislotalarning uglerod zanjiri har xil konformatsiyada bo'lishi mumkin, ammo uglerod zanjirlari turg'un bo'lgan zizgazsimon konformatsiyada bo'ladi. Masalan, palmitin kislotalaning zigzagsimon konformatsiyasini quyidagisha tasvirlash mumkin.



Yog'lar molekulasida tarkibiga kirgan karbon kislota qoldiqlarida bir yoki bir necha qo'sh bog'lar bo'ladi va ular uchun geometrik izomeriya xos. Kislota qoldiqlari asosan *uys*-izomer holida bo'ladi, ya'ni qo'sh bog'ning vodorod atomlari qo'sh bog' tekisligining bir tomonida joylashadi. To'yinmagan kislota qoldiqlarining qo'sh bog'lari bir-biridan metilen $-\text{CH}_2-$ guruh orqali ajratilgan, ta'sirlashgan.



Olinishi. Yog'lar tabiiy manba(hayvon va o'simlik)lardan olinadi. Yog'larni sintez qilib olish iqtisodiy jihatdan foydasizdir.

Fizikaviy xossalari. Yog'larning fizikaviy xossalari ular tarkibidagi yog' kislotalarning tuzilishi bilan belgilanadi. Yog'lar qattiq yoki suyuq holda bo'ladi. Suyuq holdagi yog'lar *moylar* deb yuritiladi. Hayvonlardan olinadigan yog'lar (qo'y va mol yog'i) qattiq holda bo'ladi, bunda baliq moyi – mustasno, u suyuq holda bo'ladi. O'simliklardan olinadigan yog'lar (moylar) asosan suyuq bo'ladi (kakao yog'idan boshqa).

Yog'larning qattiq yoki suyuq holda bo'lishi, yog'larning konsistensiyasi ular tarkibida qanday yog' kislotalar borligiga bog'liq. Qattiq yog'larning tarkibida asosan to'yingan kislotalarning (palmitin, stearin) qoldiqlari bo'ladi. Moylar tarkibiga esa to'yinmagan kislotalar (olein, linol, linolen va boshqalar) qoldiqlari kiradi.

Yog' tarkibi faqat to'yingan yoki faqat to'yinmagan qoldiqlaridan iborat bo'lmay, balki aralash bo'ladi, ammo kislotalardan birining miqdori ko'proq bo'ladi. Masalan, kungaboqar moyi tarkibining 50%ni linol kislota tashkil etadi. Bodom va zaytun moylarining tarkibida 80%gacha olein kislota bo'ladi. To'yingan yog' kislotalar organizmga oziq-ovqat bilan kiradi va biosintez yo'li bilan organizmda hosil bo'ladi. To'yinmagan yog' kislotalar esa – olein, linol, linolen va araxidon kislotalar – organizmda hosil bo'lmaydi, faqat oziq moddalar bilan kishi organizmiga kiradi. Shuning uchun ularni *almashtirilmaydigan kislotalar* deb yuritiladi.

Yog'lar triatsilglitserinlar aralashmasi bo'lgani sababli, barcha aralashmalar kabi aniq suyuqlanish haroratiga ega emas. Ko'pgina yog'lar 22-55⁰C harorat oralig'ida suyuqlanadi.

Tarkibida to'yinmagan kislota qoldiqlarini tutgan yog'lar xuddi shunday uglerod atomlari soniga ega bo'lgan qattiq yog'larga nisbatan past haroratda suyuqlanadi. Bundan tashqari, molekulasida uglerod atomlarining soni ortgan sari, suyuqlanish harorati ham orta boradi, yog'ning konsistensiyasi ham o'zgarib boradi.

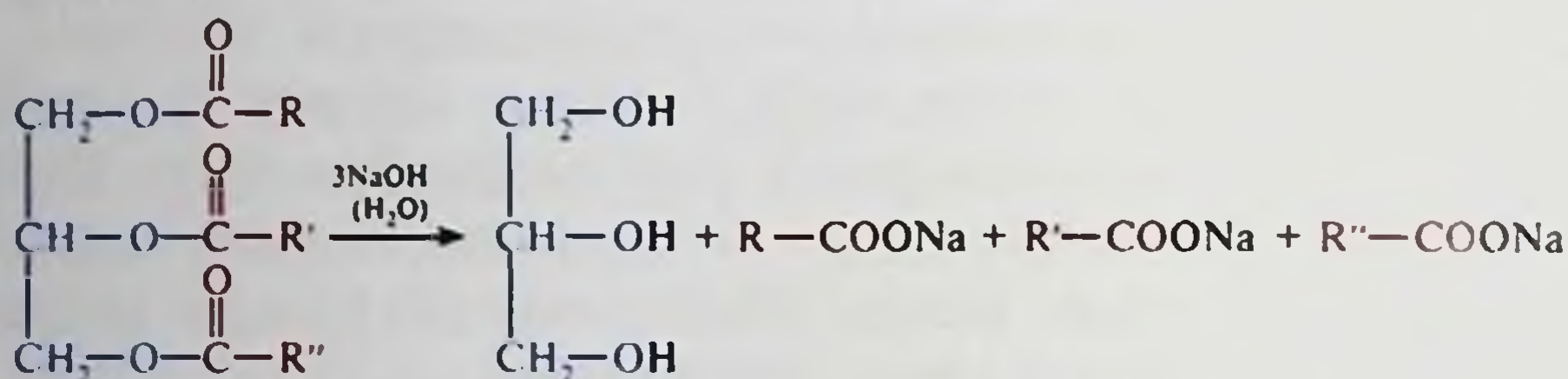
Yog'lar suvda erimaydi, ammo sirt faol moddalar (emulgatorlar) yordamida barqaror emulsiyalar hosil qiladi. Yog'lar spirtida kam, ammo ko'pgina qutbsiz erituvchilarda (efir, benzol, xloroform, benzin, uglevodorodlar) yaxshi eriydi.

Yog'lar suyuqlanish haroratidan tashqari, qotish harorati degan kattalik bilan ham xarakterlanadi. Yog'lar qizdirilganda dastlab yumshaydi. Qotish haroratining qiymati qanchalik katta bo'lsa, yog'dagi to'yingan kislotalarning miqdori shunshalik ko'p bo'ladi.

Kimyoviy xossalari. Yog'lar yoki triatsilglitserinlar kimyoviy jihatdan murakkab efir bo'lgani uchun gidrolizlanadi. Agar yog' tarkibida to'yinmagan kislotalar qoldiqlari bo'lsa, yog' gidrolizlanichidan tashqari, alkenlarga xos bo'lgan biriktirish, oksidlanish reaksiyalariga ham kirishadi.

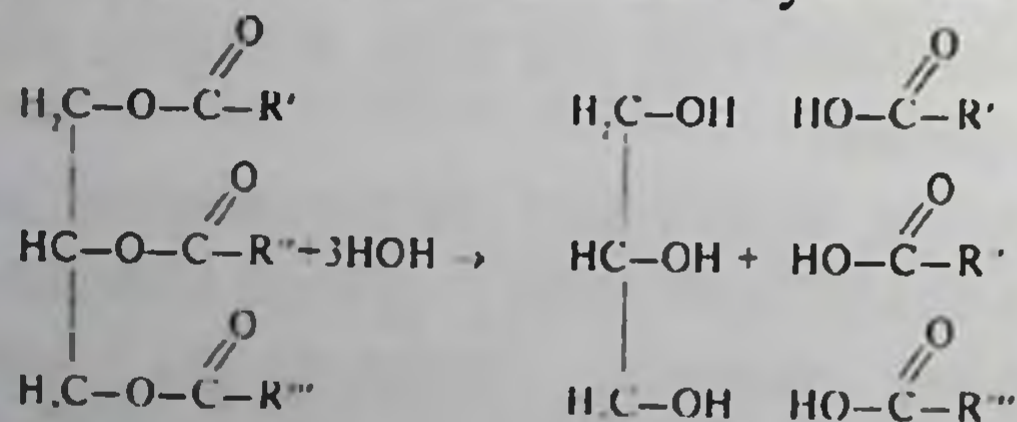
Gidrolizlanish reaksiyalari. Yog'lar to'rt xil sharoitda gidrolizlanadi.

Yog'larning ishqoriy gidrolizi. Yog'larga ishqorlarning suvli eritmalari ta'sir ettirilsa, glitserin va yuqori yog' kislotalarining tuzlari hosil bo'ladi.



Yuqori yog' kislotalarning tuzlari *sovunlar* deb ataladi. Yog'larning ishqoriy gidroliz reaksiyasi *sovunlanish reaksiyasi* deb yuritiladi. Gidroliz spirtli muhitda olib borilsa, ishqoriy gidroliz yanada tezlashadi.

Katalizatorlar ishtirokidagi gidroliz. Yog'lar sanoatda kislota xossasiga ega bo'lgan katalizatorlar ishtirokida suv bilan gidrolizlanadi. Bunda yog'lar katalizator – sulfokislotalar ishtirokida suv bilan oddiy bosim ostida qizdiriladi. Katalizator sifatida rus olimi G.S.Petrov taklif etgan katalizator – bu neft' mahsulotini sulfat kislota bilan qayta ishlash natijasida olingan sulfokislotalar aralashmasi qo'llaniladi. Bunday katalizatorlar *Petrov kontakti* deb yuritiladi.



Katalizatorsiz gidrolizlash. Yog'lar katalizatorlarsiz ham gidroliz qilinadi. Buning uchun yog'lar yuqori haroratda (200-250°C) va yuqori bosimda (2-2,5MPa) suv bug'i bilan gidrolizlanadi va bunda glitserin hamda yuqori molekulyar kislotalar aralashmasi hosil bo'ladi.

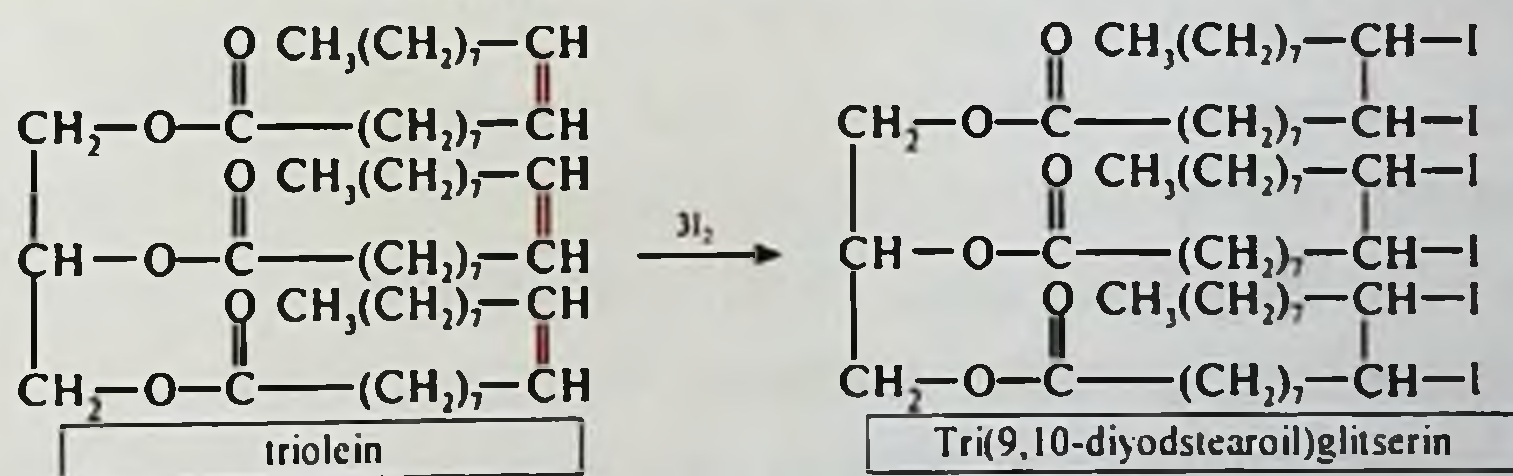
Fermentlar yordamida gidrolizlash. Hayvon va o'simliklar organizmida yog'lar *lipaza* fermenti ta'sirida gidrolizlanadi.

Yog'lar *sovunlanish soni*, *yod soni* va *kislota soni* kabi kattaliklar bilan xarakterlanadi.

1 gramm yog'ni gidroliz qilish uchun sarf bo'lgan kaliy gidroksidning milligrammlardagi miqdori *sovunlanish soni* deyiladi. Sovunlanish sonining qiymati yog' tarkibidagi kislotalarning nisbiy molekulyar massasiga bog'liq. Sovunlanish sonining qiymati qanchalik katta bo'lsa, kislotalar molekulasida kichik, kichikligi esa yuqori molekulyar massali kislotalar yoki sovunlanmaydigan qismlar mavjudligini bildiradi.

Tabiiy yog'lar neytral moddalar bo'lsa, ham uzoq vaqt saqlanganda gidroliz natijasida erkin kislotalar hosil qiladi. Yog'ning 1 gramm miqdordagi erkin kislotalarni neytrallash uchun sarf bo'lgan kaliy gidroksidning milligrammlardagi miqdori *kislota soni* deb ataladi.

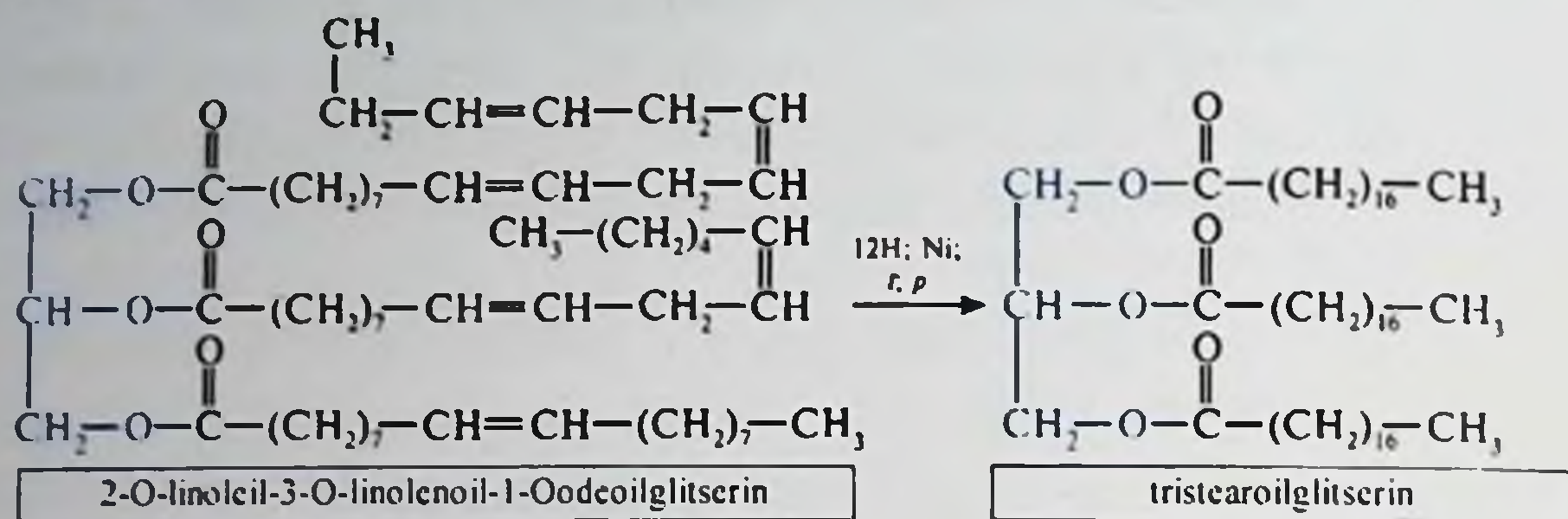
Yog'larning to'yinmaganlik darajasi ularning yod soni kattaligi bilan baholanadi. 100 gramm yog'ga (moyga) birikadigan yodning grammlardagi miqdoriga *yod soni* deb ataladi.



Triatsilglitserinlar tarkibiga kislotalarning to'yinmaganlik darajasi qancha yuqori bo'lsa, yog'ning yod sonining qiymati ham katta bo'ladi. Masalan, sho'shqa yog'ining yod soni – 53-75, kungaboqarniki esa – 119-140.

Yog'larning gidrogenlash. Tarkibida to'yinmagan kislota qoldiqlari saqlagan yog'lar katalitik gidrogenlash reaksiyasiga kirishadi. Gidrogenlanish reaksiyasi natijasida suyuq yog'lar (moylar) qattiq yog'larga aylanadi. Bunday gidrogenlangan yog'lar *solomaslar* deyiladi.

Paxta, kungaboqar va boshqa oʻsimlik moylarining suyuq fazada vodorod bilan 160-200°C harorat va 2-15 atm bosimda nikel katalizatori ishtirokida gidrogenlash reaksiyasi olib boriladi.



Xuddi shu usul bilan olingan yogʻlardan sovun ishlab chiqarishda va oziq-ovqat sanoatida keng foydalaniladi.

Gidrogenlanish yoʻli bilan moylaridan olingan qattiq yogʻlarlar sut, tuxum, vitaminlar va boshqa mahsulotlar bilan aralashtirilib, margarin hosil qilinadi. Margarin oziq-ovqat sanoatida konditer mahsulotlarini ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Yogʻlarning taxirlanishi. Yogʻlar uzoq vaqt saqlanganda yorugʻlik nuri, havo kislorodi va namlik taʼsirida buziladi, yaʼni noxuch hid va taʼmga ega boʻlib qoladi. Bu jarayon *yogʻlarni taxirlanishi* deyiladi.

Yogʻlar ikki jarayon – gidrolizlanish va oksidlanish jarayonlari tufayli taxirlanadi. Avvalo yogʻlar uzoq vaqt saqlanganda namlik taʼsirida gidrolizlanadi. Bunda yogʻlar tarkibiga kirgan yuqori molekulyar karbon kislotalar bilan bir qatorda qisqa zanjirli karbon kislotalar ham erkin holda ajralib shiqadi va yogʻga yoqimsiz hid va oʻzgasha taʼm beradi. Yogʻlarning tarkibidagi toʻyinmagan yogʻ kislotalari havoda qoʻsh bogʻlar hisobiga oksidlanishi va polimerlanishi mumkin. Havo kislorodi ishtirokida oksidlanish qoʻsh bogʻ hisobiga boradi va natijada qoʻshbogʻ uziladi va qisqa zanjirli aldegidlar, karbon kislotalar hosil boʻladi. Demak, yogʻning taʼmi oʻzgaradi.

Mumlar ikki turga bo'linadi: *hayvon mumlari* va *o'simlik mumlari*.

Hayvon mumlariga spermatset, asalari mumi, lanolin va boshqalar kiradi. Mumlarga yana to'yingan uglevodorodlarning aralashmasi bo'lgan mineral ozokerit ham kiritiladi. Yumshoq va qattiq mumlar ham mavjud bo'lib, yumshoq mumlarga lanolin va spermatsetlar misol bo'ladi.

Lanolin – lanolin spirt $C_{12}H_{23}OH$, α, β -alkandiollarning yuqori yog' kislotalari (C_{18} - C_{24}) bilan bergan murakkab efirlar aralashmasidir. Uning tarkibida murakkab efirlardan tashqari, erkin holdagi yuqori spirt va kislotalar (45%) va uglevodorodlar (18%) bo'ladi. Lanolin suvda erimaydi, ammo boshqa mumlardan farq qilib, suv bilan barqaror emulsiyalar hosil qiladi. Uning bu xossasidan mazlar tayyorlashda foydalaniladi.

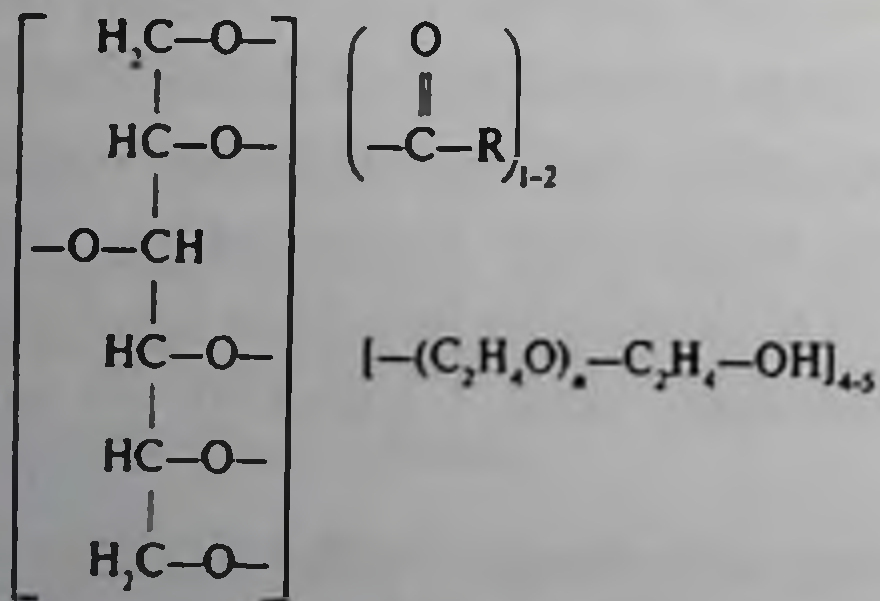
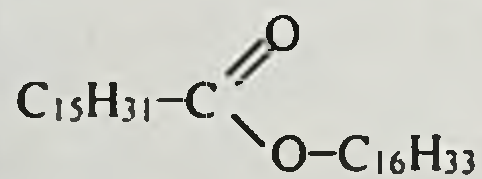
Spermatset – hayvon mumi bo'lib, u dengiz hayvoni kashalotning bosh suyagi bo'shlig'idan olinadi. Uning tarkibida palmitin kislotalarning cetil efiri bo'ladi (98%).

Asalari mumi – palmitin kislotalarning miritsil spirti bilan bergan murakkab efiri $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$ bo'lib (72%), 13,5%gacha erkin holdagi serotin kislota $C_{25}H_{51}COOH$ va 12,5% uglevodorodlardan iborat.

Mumlar galvanoplastikada, krem va malhamlar, surtma moylar tayyorlashda, sovun ishlab chiqarishda qo'shimchalar sifatida ishlatiladi.

Tvinlar

Tvinlar tuzilishi jihatidan glitseridlarga yaqin bo'lgan sintetik mahsulotlardir. Ular olti atomli spirt – sorbitning polietilenglikollar bilan hosil qilgan to'liq bo'lmagan oddiy efirlar. Yuqori yog' kislotalari bilan bergan murakkab efir ham oddiy efirlarining aralashmasidir.



Tvin-40 molekulasida bitta stearin kislota qoldig'i $-COC_{17}H_{35}$ saqlasa, tvin-80da bitta yoki ikkita olein kislota qoldiqlari $-COC_{17}H_{33}$ saqlanadi.

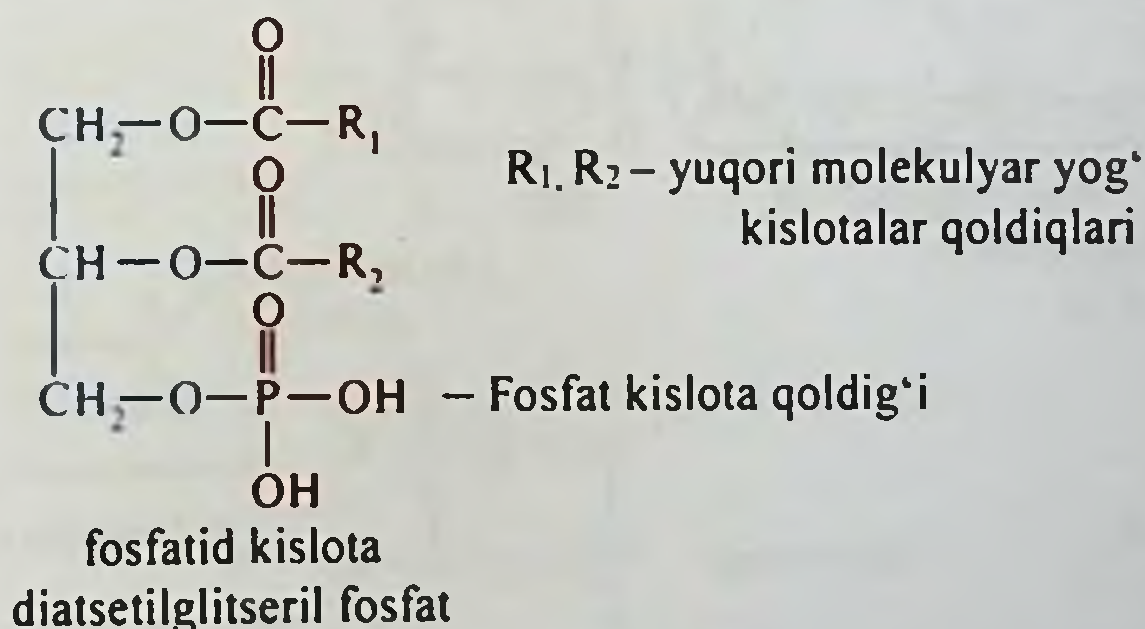
Tvinlar farmatsiyada va texnikada surtma moylarning asosi va emulgator sifatida qo'llaniladi. Yog'lardan farqli ravishda tvinlar gidrofillik xossaga ega, shuning uchun ular asosida tayyorlangan dorilar organizmga yaxshi so'riladi.

14.1.2. Murakkab lipidlar

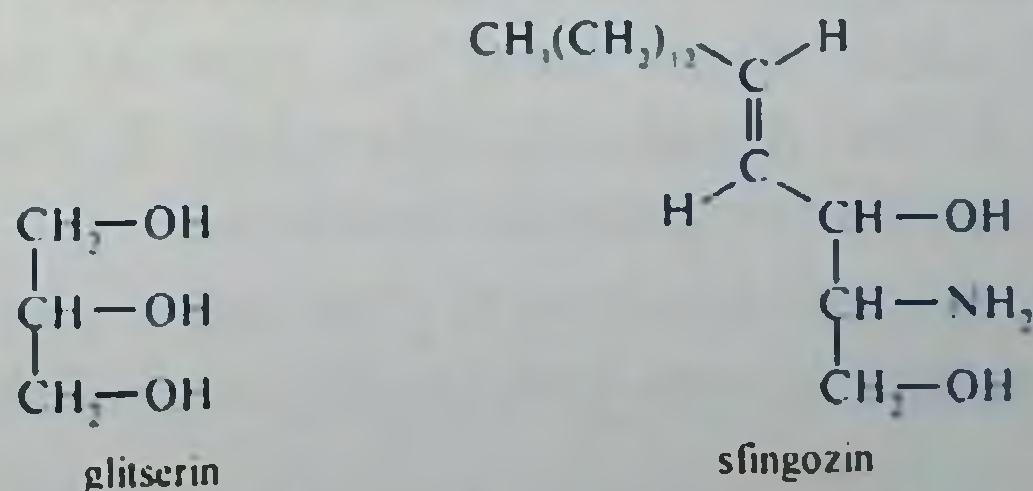
Murakkab lipidlar ham gidrolizlanadigan lipidlarga mansub bo'lib, ular gidrolizlanganda glitserin, yuqori karbon kislotalardan tashqari, boshqa birikmalar – fosfat kislota, aminospirtlar, mono- yoki oligosaxaridlar ham hosil bo'ladi. Murakkab efirlarga *fosfolipidlar* va *glikolipidlar* kiradi.

Fosfolipidlar

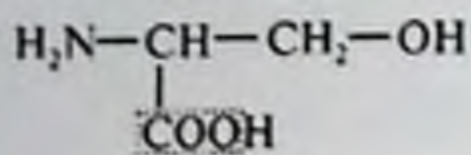
Fosfolipidlar (glitserofosfolipidlar) – fosfatid kislolaning hosilalaridir. Fosfolipidlar triatsilglitserinlar kabi glitserinning murakkab efirlari bo'lib, unda glitserindagi birlamchi gidroksil guruhlardan biri fosfat kislota qoldig'iga, qolgan ikkita gidroksillar esa yuqori molekulyar yog' kislotalar bilan eterifikatsiyalangan bo'ladi.



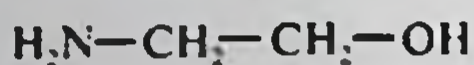
Fosfolipidlar gidrolizlanichidan yuqori yog' kislotalar, spirt – glitserin yoki sfingozin, fosfat kislota, ba'zida azot saqlagan asosli birikmalar (aminospirtlar – kolamin, xolin, aminokislotalar – serin) hosil bo'ladi.



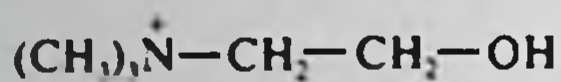
Fosfolipidlar tarkibidagi fosfatid kislota qoldig'i o'z navbatida aminospirtlar, aminokislotalar bilan murakkab efir holida birikkan bo'ladi. Fosfolipidlar molekulasida aminospirtlardan kolamin, xolin shuningdek, aminokislota serin ishtirok etadi.



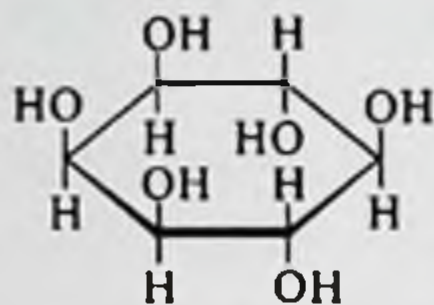
serin



kolamin;
etanolamin



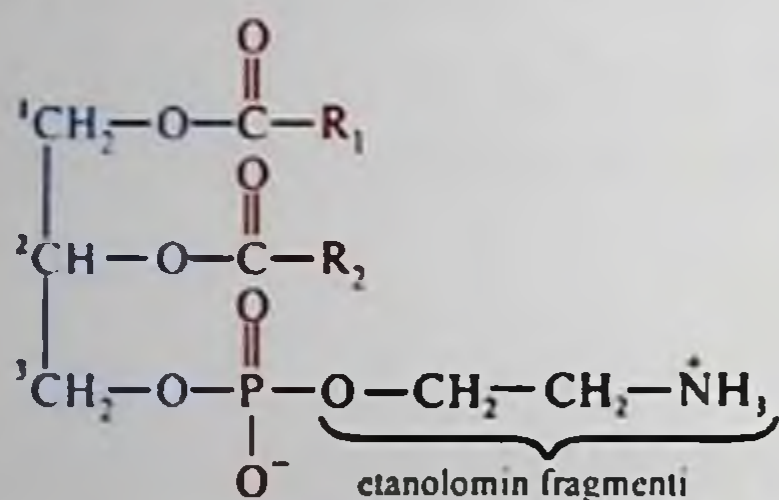
kolin



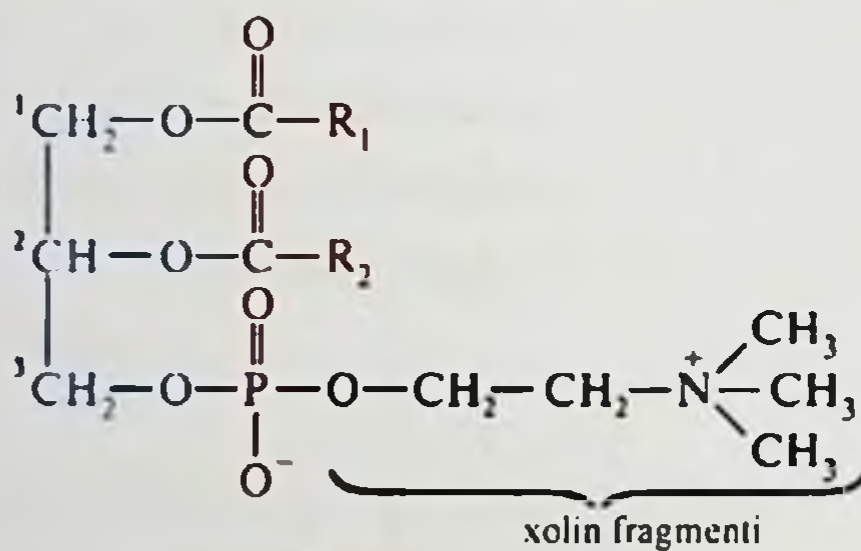
inozatol

Tarkibida kolamin saqlagan fosfolipidlar – *kefalinlar*, xolin saqlagan – *letsitinlar* deyiladi.

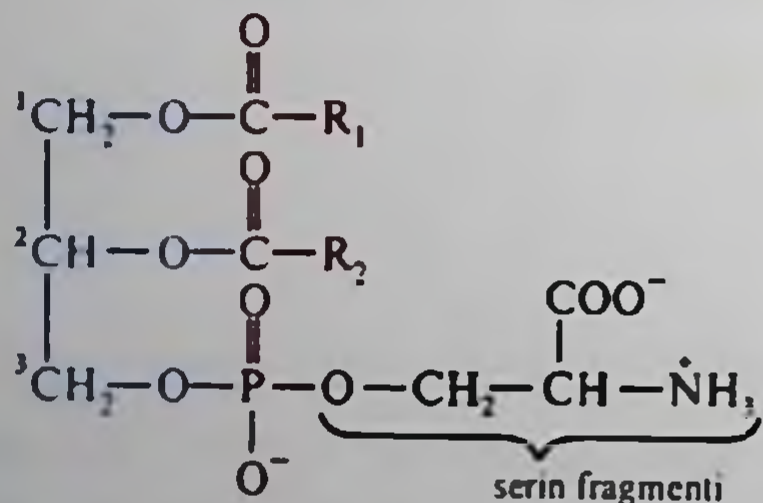
Fosfolipidlar o'z molekulasida kislota qoldig'ini va amin guruhini saqlagani uchun aminokislotalar kabi ichki tuz (bipolyar ion) lar holida bo'ladi.



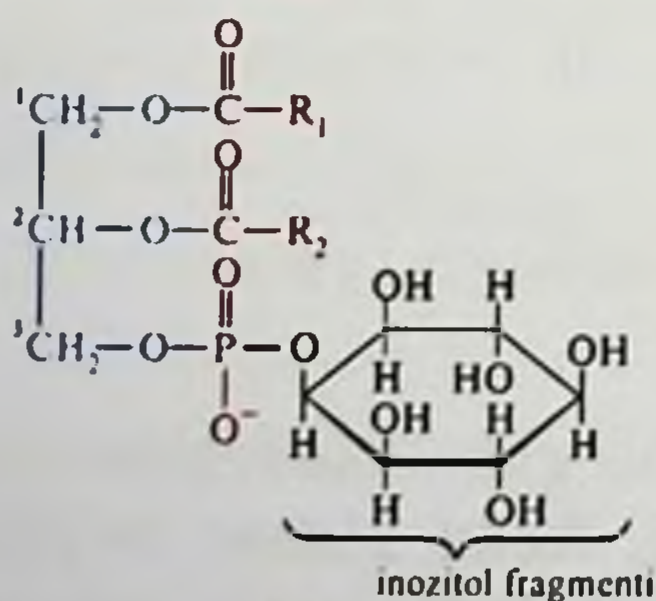
3-fosfatidiletanolamin;
kefolin



3-fosfatidilxolin;
letsitin



3-fosfatidilserin



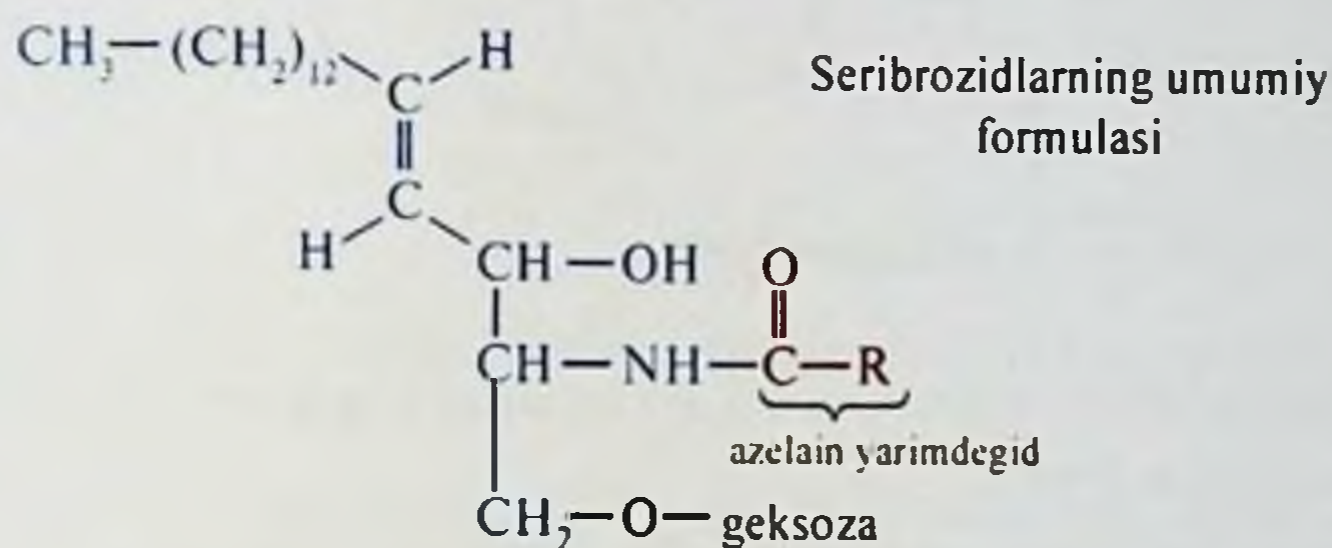
3-fosfatidilinozitetol

Fosfolipidlar sutda, tuxum sarig'ida, miya va nerv to'qimalarida, shuningdek, soya, jo'xori donida, shigitda uchraydi. Fosfolipidlar hujayra membranalarining asosiy komponenti hisoblanadi.

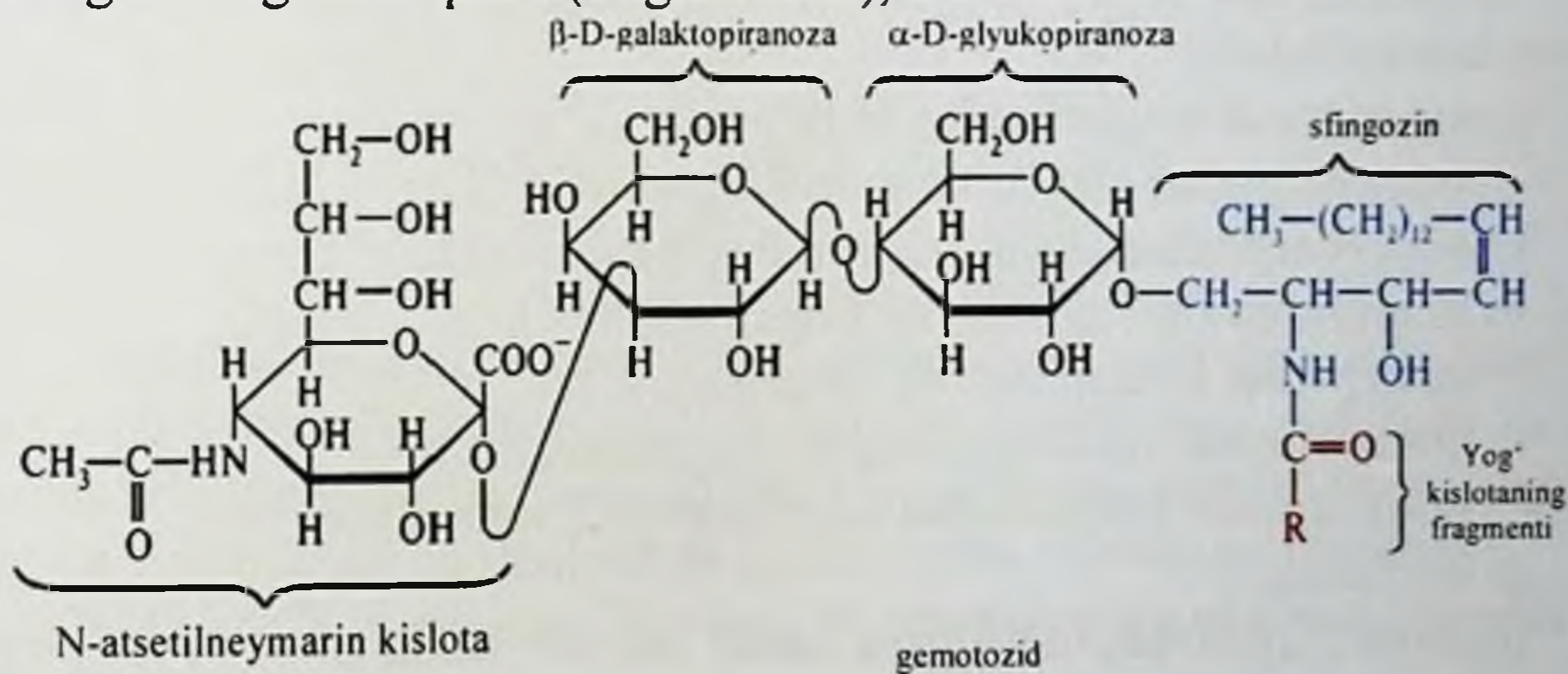
Glikolipidlar

Molekulasi lipid va uglevod fragmentlardan tarkib topgan murakkab lipidlar *glikolipidlar* deyiladi. Glikolipidlar tarkibidagi uglevod qismining tabiatiga ko'ra *serebrozidlar* va *ganglioziidlarga* bo'linadi.

Serebrozidlar tarkibida aminospirt sfingozin, yuqori yog' kislota qoldig'i va monosaxarid geksoza (*D-glyukoza* yoki *D-galaktoza*) bo'ladi, ammo fosfat kislota bo'lmaydi.



Ganglioziidlarda aminospirt sfingozin, yuqori yog' kislota qoldig'i va uglevod qismi (oligosaxarid), aminosaxarlar bo'ladi.



14.2. Sovunlanmaydigan lipidlar

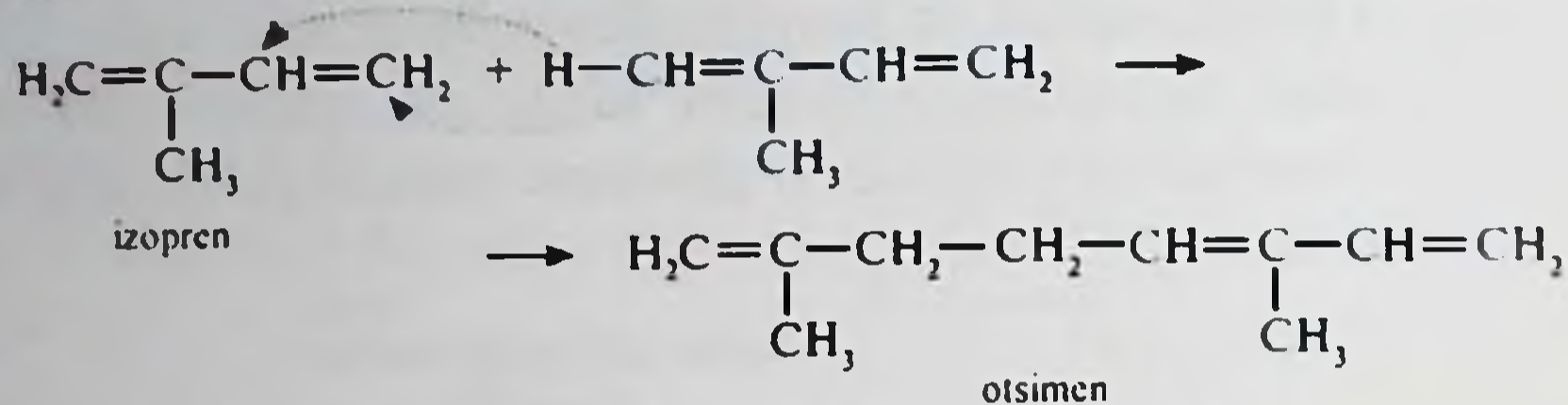
Sovunlanmaydigan lipidlar ishqoriy va kislotali muhitlarda gidrolizlanmaydi. Ularga *izoprenoidlar* va *prostaglandilar* kiradi.

14.2.1. Izoprenoidlar

Tarkibida ikki va undan ortiq izopren qoldiqlari saqlagan, o'simlik va hayvonat dunyosida keng tarqalgan tabiiy organik birikmalar *izoprenoidlar* deb ataladi.

Izoprenoidlarga *terpenlar*, *karotinoidlar* va *steroidlar* kiradi.

Izoprenoidlar izopren molekulalaridan tashkil topgan bo'lib, izopren molekulalari o'zaro "bosh-dum" prinsipi (izopren qoidasi) asosida bog'langan.



Terpenlar

Terpenlar guruhi terpen uglevodorodlari va ularning kislorod saqlagan hosilalari terpenoidlardan iborat.

Tarkibi $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ bo'lgan, *n*ta ($n=2-8$) izopren qoldig'i saqlagan to'yinmagan uglevodorodlar *terpen uglevodorodlar* deyiladi.

Terpenlar tarkibidagi izopren qoldig'i soniga va uglerod skeletiga ko'ra turkumlanadi.

Izopren zvenolari soniga ko'ra terpenlar:

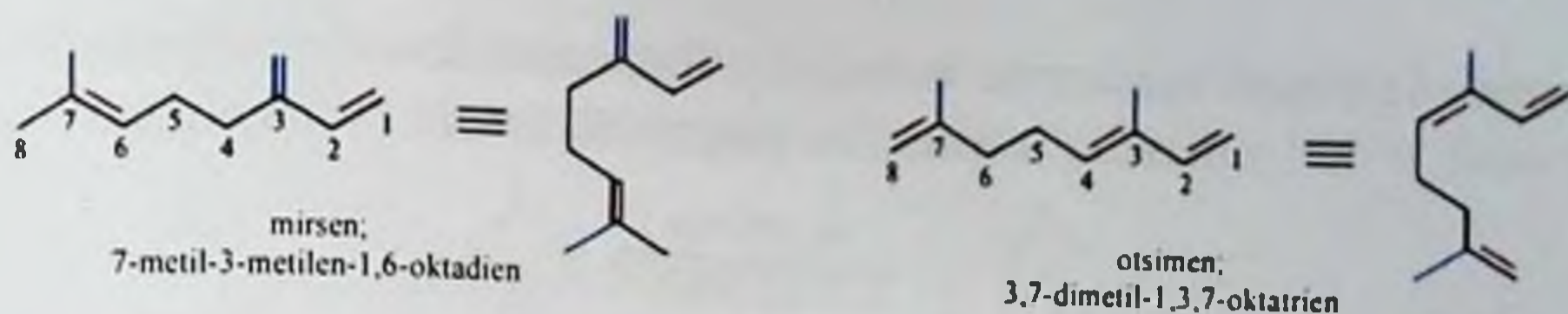
- monoterpenlar (ikkita izopren fragmenti, $n=2$);
- seskviterpenlar (uchta izopren fragmenti, $n=3$);
- diterpenlar (to'rtta izopren fragmenti, $n=4$);
- triterpenlar (oltita izopren fragmenti, $n=6$);
- tetraterpenlar (sakkizta izopren fragmenti, $n=8$);
- politerpenlar (sikkiztadan ko'p izopren fragmenti, $n>8$)

ga bo'linadi.

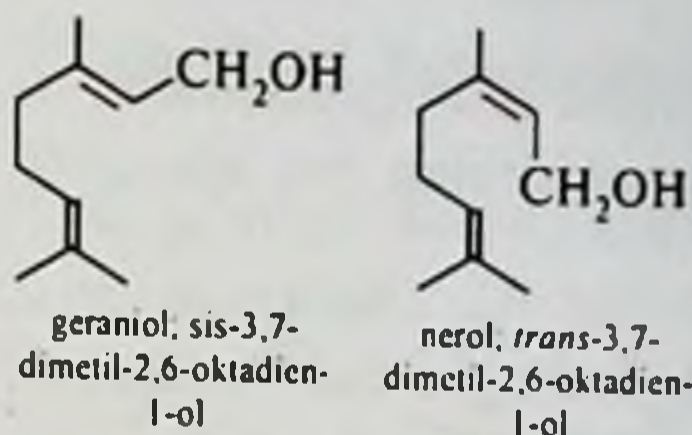
Uglerod zanjirining tuzilishiga qarab, *alifatik* (oshiq zanjirli) va *siklik terpenlarga* turkumlanadi. Siklik terpenlar esa tarkibidagi siklning soniga ko'ra *monotsiklik* (molekulasida bitta sikl va ikkita qo'sh bog' bo'adi), *bitsiklik* (molekulasida ikkita sikl va bitta qo'sh bog' bo'adi), *tritsiklik* (molekulasida uchta sikl bo'adi).

Tabiatda terpenlar efir moylari tarkibida uchraydi. Efir moylari uchuvchan suyuqlar bo'lib, ular o'simliklarga kuchli va yoqimli hid beruvchi manbadir. Aynan shu efir moylari o'simlikning gul va mevalariga yoqimli hid beradi. Ular o'simliklarning o'zini qilish vositasi bo'lib, bakteritsid xossaga ega.

Alifatik terpenlar. Atsiklik terpenlarga mirsen, otsimen va ularning hosilalari – geraniol, qitrallar kiradi.

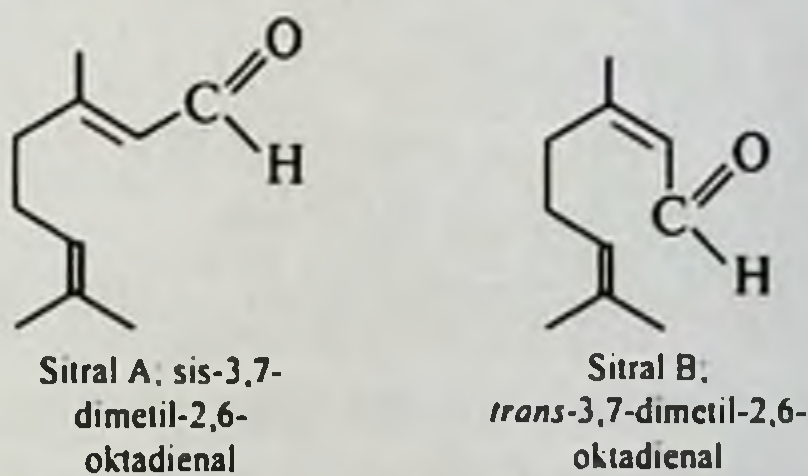


Bu monoterpenlarning hosilalari geraniol va nerol spirtlari geometrik izomerlar.



Bu spirtlar atirgul moyi tarkibida bo'lib, parfyumeriya sanoatida ishlatiladi.

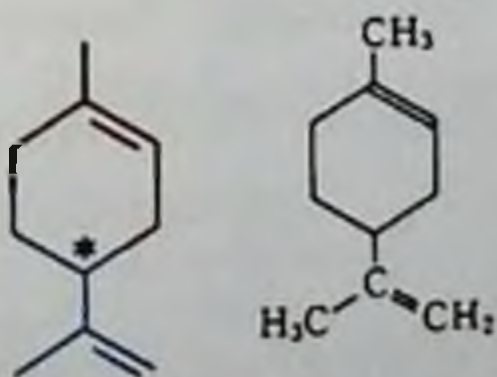
Geraniol va nerollarning oksidlanichidan sitral A va sitral B – aldegidlari hosil bo'ladi.



Tabiatda asosan ikkala citral aralashmasi ko'pgina efir moylari tarkibida ko'p miqdorda bo'ladi. U ayniqsa, limon moyi tarkibida bo'lib, limon hidiga ega. Sitral tibbiyotda ko'z kasalliklarni davolashda antiseptik, og'riq qoldiruvchi, shamollashga qarshi vosita sifatida qo'llaniladi.

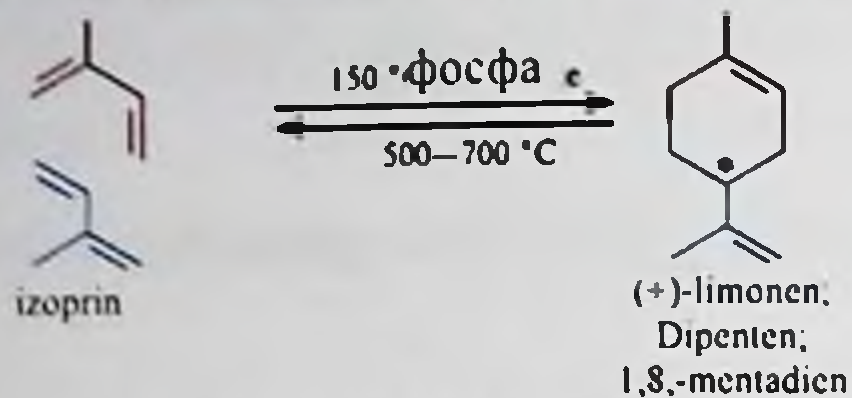
Monosiklik terpenlar. Monosiklik terpenlarning eng muhim vakillari *limonen va mentan*.

Limonen monosiklik terpen bo'lib, molekulasida ikkita qo'sh bog saqlaydi. U ko'pshilik efir moylarida, shunonshi limon moyi tarkibida bo'lib, limonga yoqimli hid beradi. *Limonen* nomi ana shundan kelib shiqqan.

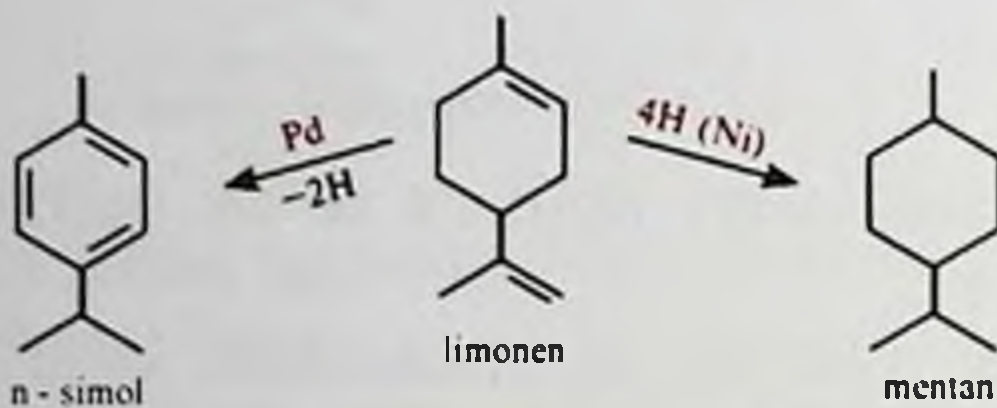


Limonen molekulasida bitta asimmetrik uglerod atomi bo'lgan uchun u ikkita optik izomer ko'rinichida mavjud bo'ladi. (+)-Limonen limon,

apelsin, selderey moylarida uchraydi. Ratsemat limonen dipenten deb yuritilib, u ikki molekula izoprendan yuqori haroratda hosil qilinadi.

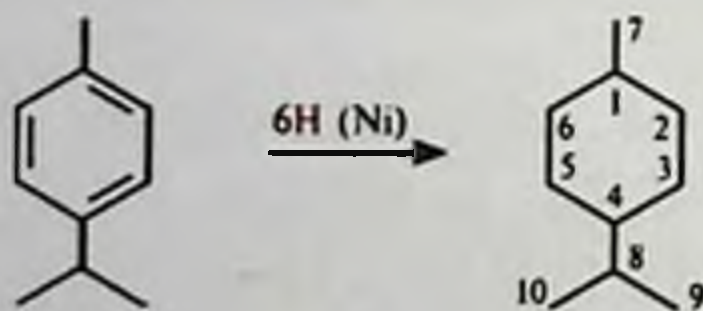


Limonening katalitik gidrogenlashidan monosiklik terpen – mentan hosil bo'lsa, degidrogenlashidan esa aromatik uglevodorod α imol hosil bo'ladi.



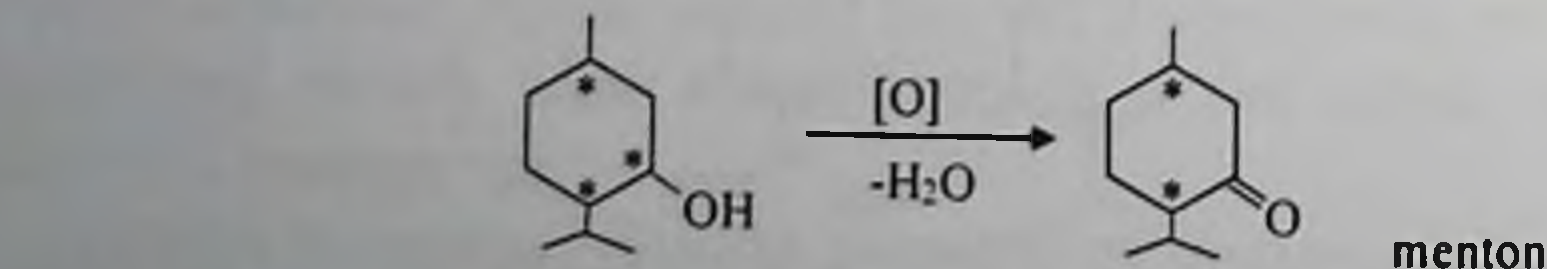
Ko'pgina monosiklik terpenlarning molekulasida mentan halqasi yotadi. Shuning uchun monosiklik terpenlar *mentan qatori terpenlari* deb yuritiladi. Mentan yoki *p*-metilizopropilsiklogeksanni to'liq gidrogenlangan *p*-simol deb qarash mumkin.

Mentan tabiatda sof holda uchramaydi. U α imolni (*p*-izopropilbenzol) gidrogenlab olinadi.

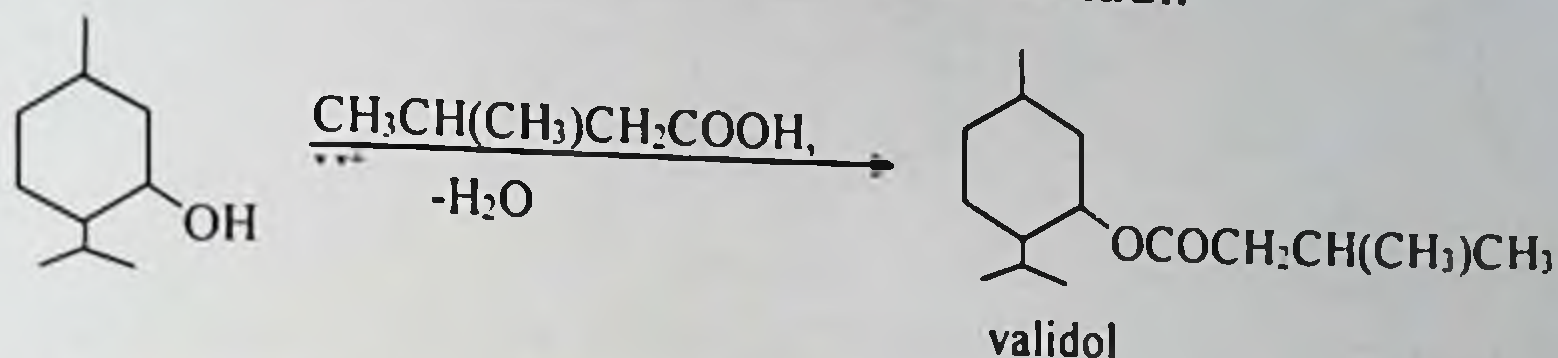


Mentan suvda erimaydigan, spirta eriydigan suyuqlik. Uning gidroksihosilasi mentol (3-mentanol) efir moyining asosiy komponenti bo'lib, uning tarkibida uchta asimmetrik uglerod atomlari mavjud, 8ta optik stereoizomerlarga ega.

Mentol o'tkir yalpiz hidli uchuvchan kristall modda, spirta yaxshi eriydi, suvda kam eruvshan ikkilamchi spirtlarning xossalarini namoyon etadi. Masalan, mentol oksidlanganda keton – *mentonni* hosil qiladi.

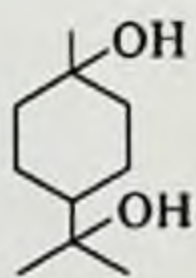


Mentolning izovalerian kislota bilan o'zaro ta'sirlashuvi natijasida mentilizovalerianat dori vositasi *validol* hosil bo'ladi.



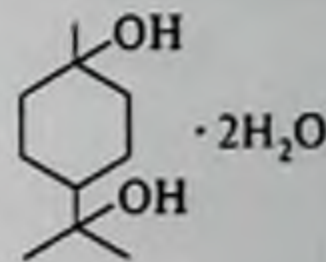
Validol stenokardiyada tomirlarni kengaytiruvchi preparat sifatida qo'llaniladi.

Mentol yoqimli hidi va ta'miga ko'ra, konditer va parfyumer-kosmetika sanoatlarida ko'p ishlatiladi. U bir qator dori vositalari (boromentol, pektusin va boshqalar) tarkibiga antiseptik, tinshlantiruvchi va og'riqni qoldiruvchi vosita sifatida kirgan. Mentol teriga surtilganda terini sovitadi, shu tufayli u bosh og'riganda tinshlantiruvchi vosita sifatida ishlatiladi.

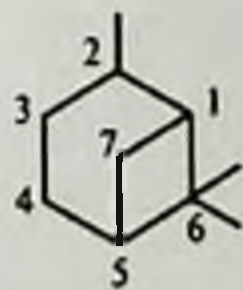


Terpin (1,8-mentandiol) ikki atomli spirt bo'lib, mentan hosilasidir. U sof holda uchramaydi, balki ba'zi efir moylari uzoq vaqt saqlanganda hosil bo'ladi. Terpin sanoatda skipidar tarkibidagi pinendan olinadi. Olingan terpin suv molekullari bilan kristallanib, *terpin gidrat*ni hosil qiladi.

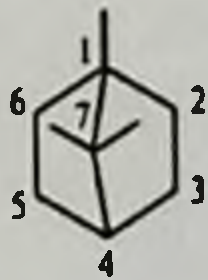
Terpin gidrat (1,8-mentandiol monogidrat) tibbiyotda surunkali bronxit kasalligida balg'am ko'shiruvchi vosita, ba'zi hollarda antiseptik va kuchsiz siydik haydovchi modda sifatida qo'llaniladi.



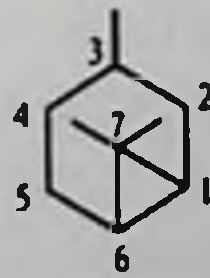
Bisiklik terpenlar. Bisiklik terpenlar molekulasida ikkita sikl bo'ladi. Uglerod skeletining tuzilishiga ko'ra ular uch guruhga bo'linadi: *pinan*, *kamfan* (borman), *karan* guruhlari.



pinan;
2,6,8-trimetilbi-
tsiklo[3.1.1]heptan

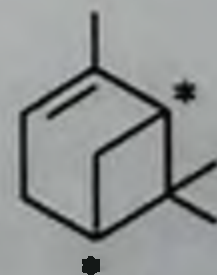


kamfan, borman;
1,7,7-trimetilbi-
tsiklo[2.2.1]heptan

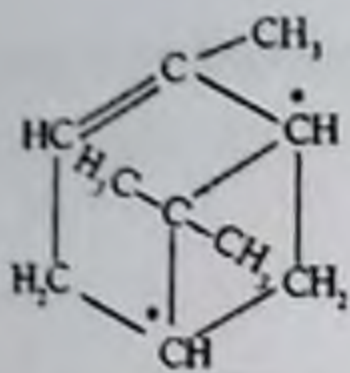


karan;
3,7,7-trimetilbi-
tsiklo[4.1.0]heptan

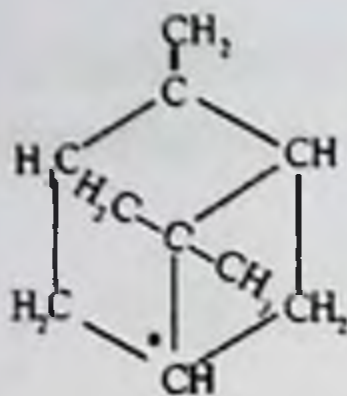
Bu terpenlarning eng muhim hosilalaridan biri – α -pinen. Bisiklik terpenlarning eng ahamiyatlisi – *pinan* guruhiga kiradigan pinendir.



Pinen qo'sh bog'ning joylanishiga ko'ra α - va β -pinenlar mavjud.



α -pinen

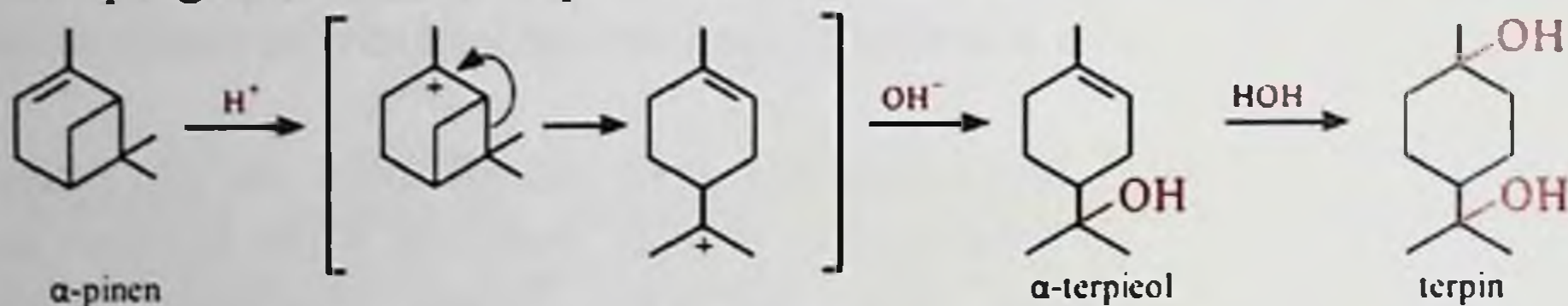


β -pinen

α -Pinen turli xil efir moylari tarkibida uchraydi, ayniqsa, terpentin moyi – skipidar – tarkibida ko'p miqdorda bo'ladi.

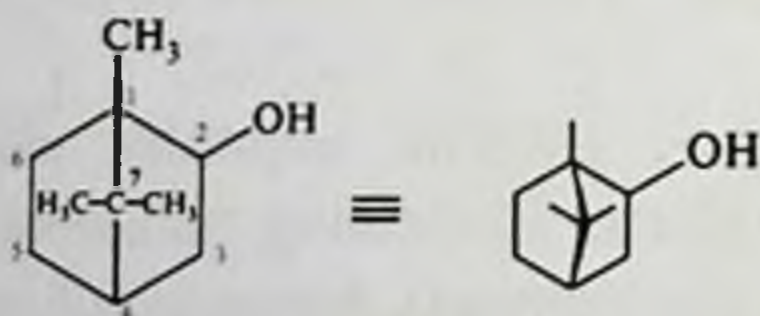
Skipidar yoki terpentin moyi (*Oleum terebinthinoe*) o'ziga xos hidli, suvdan engil, rangsiz suyuqlik. Skipidar suvda erimaydi, organik erituvchilar – efir, xloroform, benzinlarda yaxshi eriydi. Skipidar erituvchi va terpingidrat, kamforalarni olishda xom ashyo sifatida ishlatiladi.

Terpingidrat asosan skipidar tarkibidagi α -pinendan sintez qilinadi.

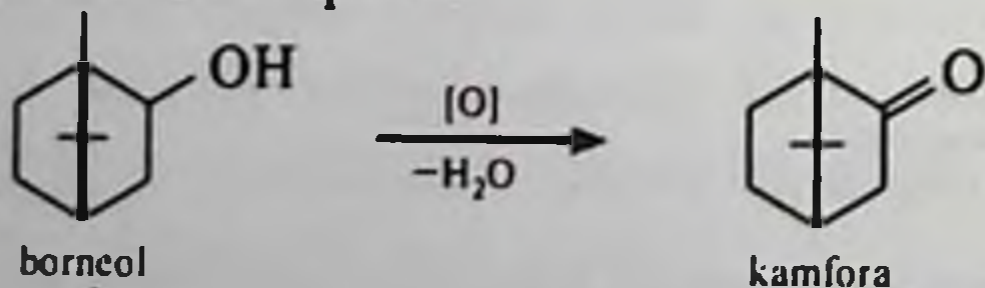


Pinen, skipidar lak-bo'yoq ishlab chiqarishda yaxshi erituvchi sifatida qo'llaniladi. Ba'zi hollarda og'riqni qoldiruvchi, antiseptik vosita sifatida skipidar teriga surtiladi.

Kamfan turidagi bisiklik terpenlarning hosilasi – bu ikkilamchi spirt *borneol*.

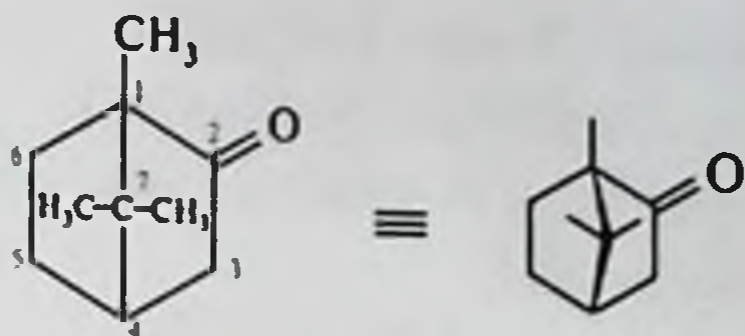


Borneol o'ziga xos kamfora xvoy hidli, spirt va efirda yaxshi eriydigan, suvda erimaydigan kristall modda. Borneol barcha ikkilamchi spirtlarni xos bo'lgan reaksiyalarga kirishadi. Masalan, oksidlanganda siklik keton – kamforani hosil qiladi.

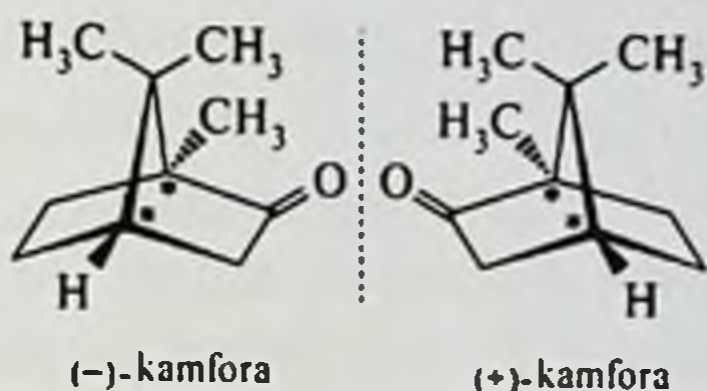


Borneol va uning efirlari parfyumeriyada, sovun ishlab chiqarishda, qandolatshilik sanoatlarida hidli moddalar sifatida ishlatiladi.

Yana bir kamfan turidagi bisiklik terpenlarning hosilasi – *kamfora*.

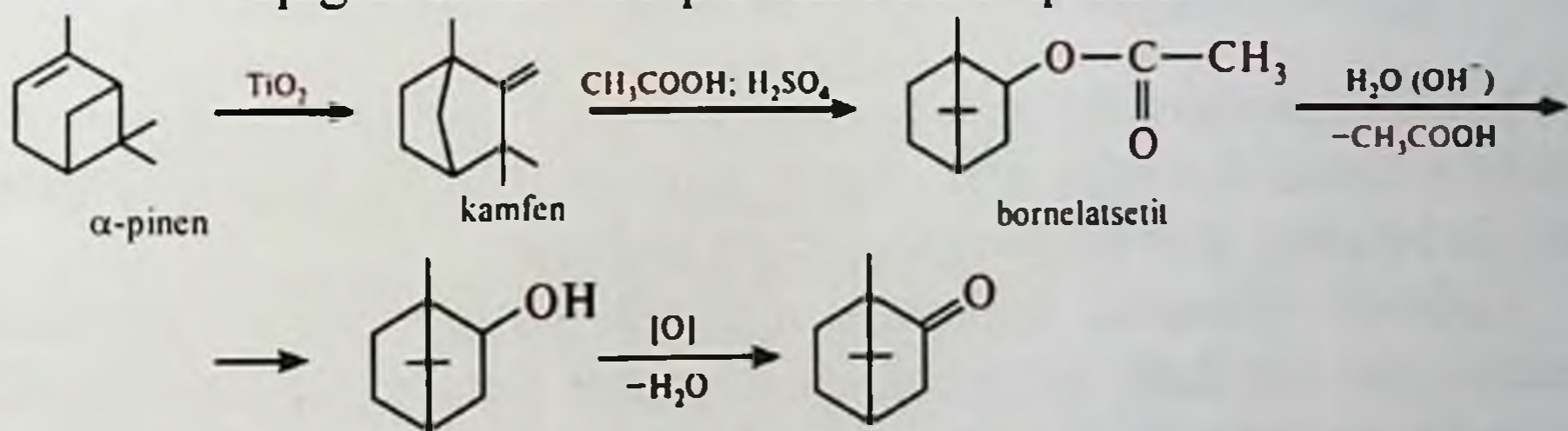


Bisiklik terpenoidlar vakili kamfora qadimdan yurak faoliyatini tiklovchi dori sifatida ishlatib kelingan. Uning tarkibida ikkita asimmetrik uglerod atomi bo'lishiga qaramay, uning faqat ikkita optik faol izomerlari ma'lum.

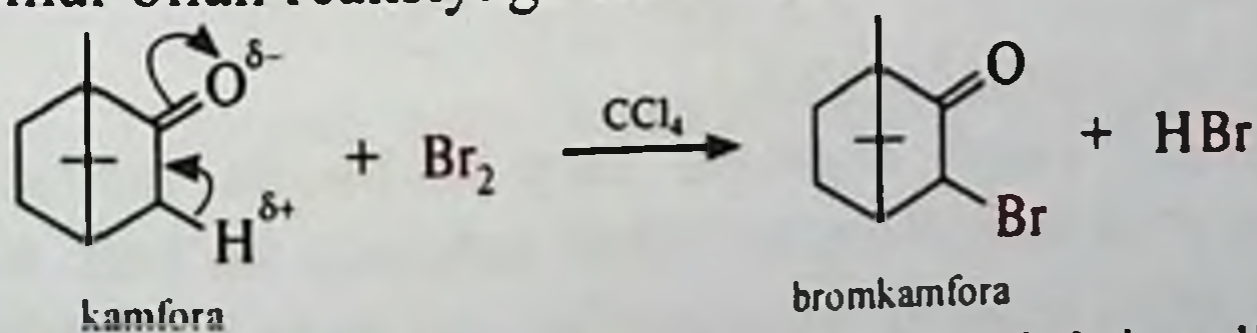


Kamfora o'ziga xos o'tkir hidli, suvda kam eriydigan, organik erituvchilarda yaxshi eriydigan, oson sublimatlanadigan kristall modda. O'ngga buruvchi kamfora V'etnam, Xitoy va Yaponiyada o'sadigan *Sinnamomun Samphora* daraxtining efir moyidan olinadi. Shapga buruvchi kamfora esa paxta moyidan, ya'ni oq qarag'ayning efir moyidan olinadi.

Tabiiy manbalaridan olinayotgan kamfora miqdori kamforaga bo'lgan sanoa ehtiyojini qondira olmaydi. Hozirgi vaqtda kamforani olishning sintetik usuli ishlab shiqilgan. Kamfora α -pinendan sintez qilinadi.



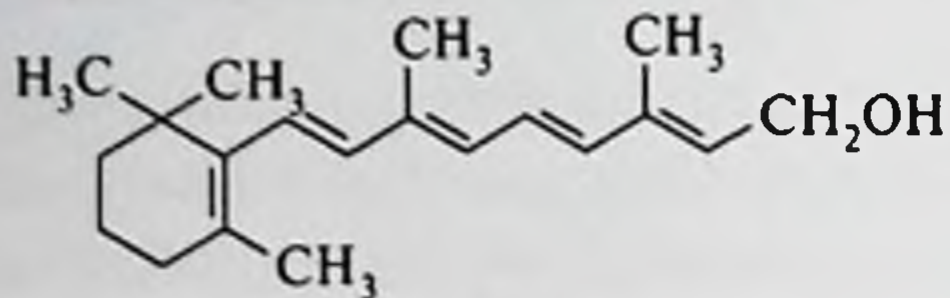
Kamfora ketonlarga xos bo'lgan reaksiyalarga kirishadi. Kamfora molekulasidagi α -holatdagi metilen guruh CH-kislotalikni namoyon qilib, galogenlar bilan reaksiyaga kirishadi.



Bromkamfora markaziy asab sistemasini kasalliklarini davolashda tinshlantiruvchi, yurak faoliyatini tiklovchi vosita sifatida ishlatiladi. Kamforaning o'zi esa tibbiyotda keng qo'llaniladi, uning eritmalari antiseptik xususiyatga ega. Kamfora yurak muskullaridagi almashinuv

jarayonlarini yo'lga soladi. Yurak faoliyatini yaxshilash uchun, ba'zan balg'am ko'shiruvchi vosita sifatida qo'llaniladi.

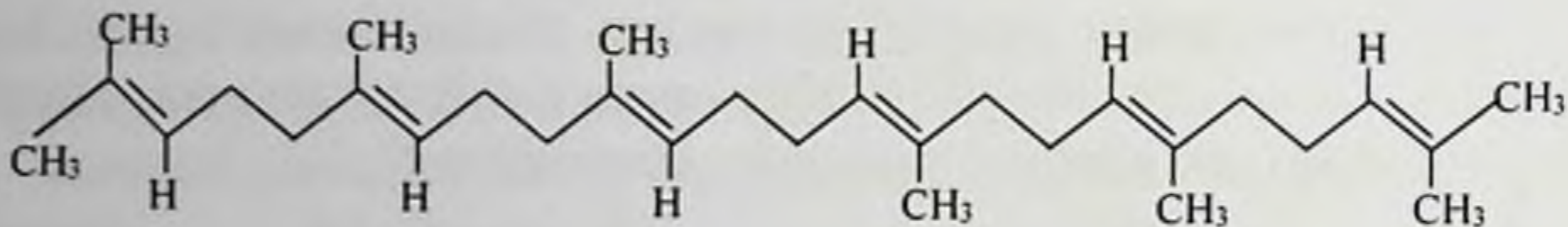
Diterpenlar. Diterpenlarga A vitamini yoki retinol $C_{20}H_{30}O$ kiradi. A vitamini o'sish omili hisoblanadi.



Retinol molekulasida bir necha ko'p qo'sh bog'lar mavjudligi tufayli *cis-trans*-izomeriya kuzatiladi. Tabiiy A vitamini yonaki zanjirning boshidan ohirgasha *trans*-konfiguratsiyaga ega.

Organizmدا A vitamini etishmasa, organizmning o'sishi, rivojlanishi to'xtaydi, kishi vazni kamayib, immuniteti pasayadi, ko'rish qobiliyati kamayadi, ko'zning muguz pardasi quriydi (shabko'rlik vujudga keladi).

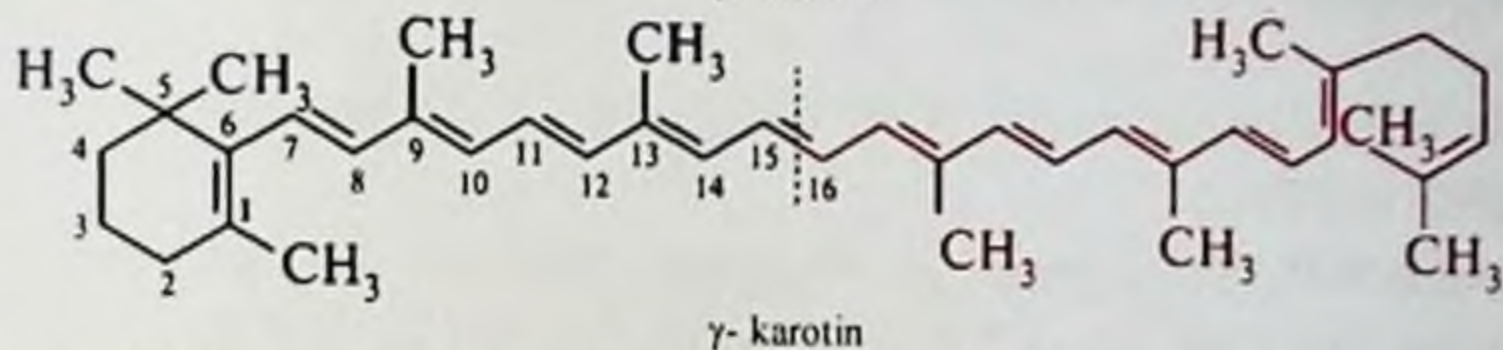
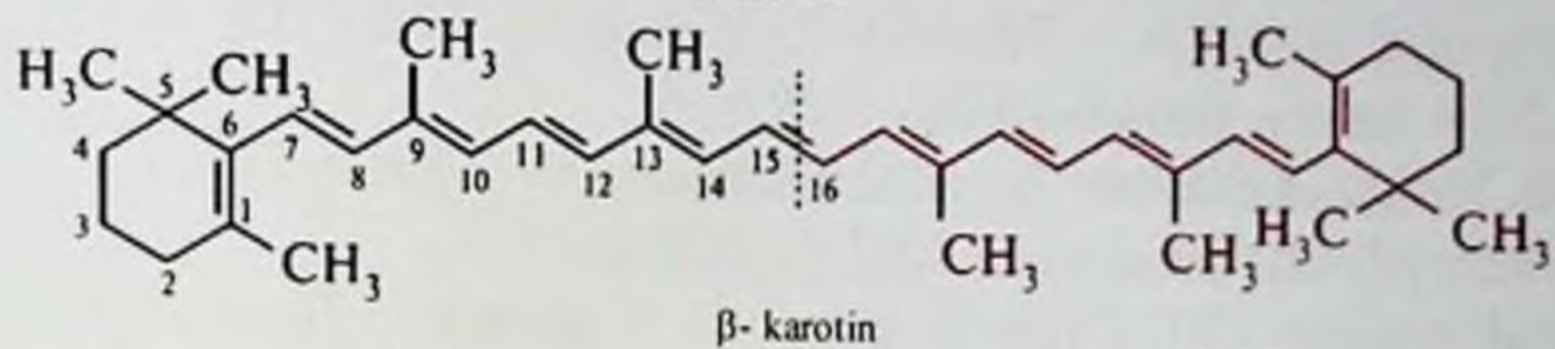
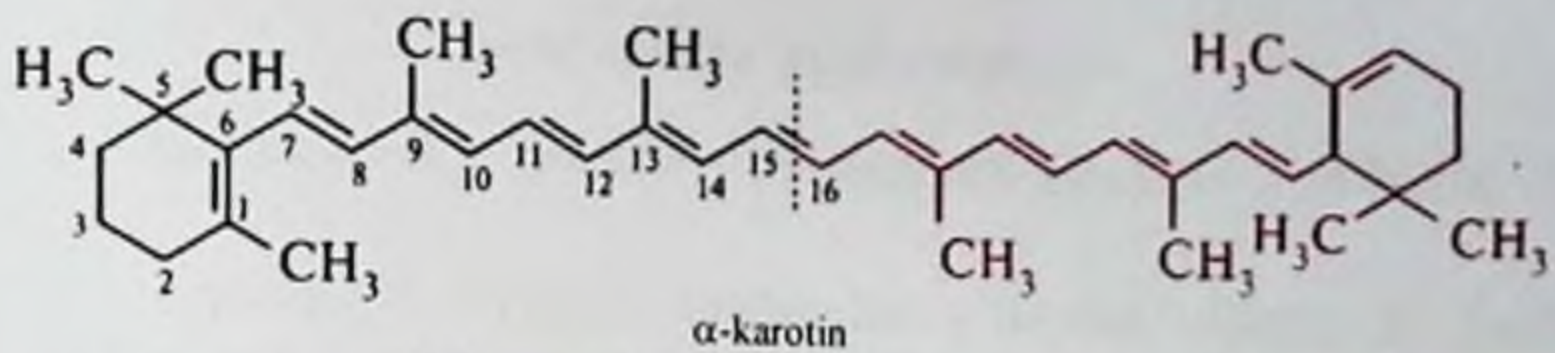
Triterpenlar. Triterpenlarning oddiy vakili skvalendir. U olti molekula izopren qoldig'idan iborat bo'lib, 6ta qo'sh bog' saqlaydi. Tabiiy skvalen baliq jigarining yog'ida, xamirturuch tarkibida bo'ladi. Uning hamma qo'sh bog'lari *trans*-konfiguratsiya ega.



Tetraterpenlar. Bu guruhga *karotinoidlar* deb nomlanuvchi tabiiy moddalar kiradi. Karotinoidlar – tabiiy pigmentlar bo'lib, tuzilishi jihatidan sabzi tarkibidagi qizil pigment karotinga yaqindir.

Tuzilishi jihatidan karotinga o'xshash bo'lgan tabiiy pigmentlar karotinoidlar deyiladi. Ko'pgina karotinoidlar tetraterpenlarga kiradi va ular tarkibida 40ga yaqin uglerod atomlari hamda bir qator oralatma qo'sh bog'lar mavjud. Tarkibida bir qancha kuchsiz xromofor guruhlar ($>C=C<$, etenil) bo'lgani uchun ular rangli bo'ladi. Karotinoidlar o'simlik va hayvon yog'larda eriydi, havo kislorodi ta'sirida oson oksidlanadi. Ko'pgina karotinoidlar vitamin vazifasini bajaradi.

Karotin – sariq-qizil rangli pigment, ko'p miqdorda sabzida, sut, sariyog' va ko'pgina o'simliklarning mevalari tarkibida bo'ladi. Karotin individual modda bo'lmay, balki uchta izomerlar – α -, β - va γ -karotinlarning aralashmasidir.



Bu aralashmada β-karotinning miqdori 85%ni tashkil qiladi.

Karotinlarning ahamiyati juda katta, chunki organizmda karotinaza fermenti ta'sirida ulardan A vitamini hosil bo'ladi.



XIV bob bo'yicha savollar va vazifalar

1. Lipidlar nima? Ular qanday turkumlanadi?
2. Solvunlanadigan lipidlarga ta'rif bering, misollar keltiring.
3. Yog'lar nima? Ularning turkumlanishi?
4. Yog'larni qanday usuli bilan olish mumkin?
5. Yog'larning kimyoviy xossalarini tushuntiring.
6. Yog'larning gidrolizida nima hosil bo'ladi?
7. Sovunlanish jarayoni qanday jarayon?
8. Yog'larning tarkibiga nima kiradi?
9. Mumlar nima?
10. Murakkab lipidlar haqida nimani bilasiz? Ular gidrolizdan keyin nimani hosil qiladi?
11. Sovunlanmaydigan lipidlarga nima kiradi? Misollar keltiring.
12. Terpenlar nima? Ularning turkumlanishi.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. John McMurry. Organic Chemistry. – 9th ed. – Boston, USA, 2016. – 1518 p.
2. Michael B. Smith. March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure. – 7th ed. – Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, Canada. 2013. – 2075 p.
3. Paula Yurkanis Bruice. Organic Chemistry. – Pearson Education, ISBN 13: 978-0-321-69768-4, America, 2011. – 1263 p.
4. Primuhamedov I.M. Organik kimyo. – 2 nashri. – T.: «Fan», 2006. – 640 b.
5. Shernix V.P., Zimenkovskiy B.S., Gritsenko I.S. Organicheskaya ximiya. – Xarkov, 2007. – 776 s.
6. Shemyukh V.P., Shemshuk L.A. Organic Chemistry. Basis lecture source: The study guide for students of higher schools / edited by V.P. Shemyukh. – 4 ed., rev. and enl. – Kharkiv: NUPh; Original, 2011. – 440 p.
7. March D.J. Organicheskaya ximiya: v 4 t. – M.: Mir, 1987. – t. 1. – 381 s.; t. 2. – 504 s.; t. 3. – 459 s.; t. 4. – 486 s.
8. Neyland O. YA. Organicheskaya ximiya. – M.: Vyssh. shk., 1990. – 751 s.
9. N.M. Shohidoyatov, H.O. Xo'janiyazov, H.S. Tojimuhamedov. Organik kimyo. – Toshkent, «Fan va texnologiya», 2014. – 800 b.
10. Organicheskaya ximiya: Ucheb. dlya vuzov: V 2 kn. / V.L. Beloborodov, S.E. Zarubyan, A.P. Luzin, N.A. Tyukavkina; Pod. red. N.A. Tyukavkinoy. – 2-e izd., stereotip. – M.: Drofa, 2003.
11. Organicheskaya ximiya: Ucheb. dlya vuzov: V 2 t. / V.F. Traven'. – M.: IKS «Akademkniga», 2005. – t. 1. – 727 s.
12. Reutov O.A., Kurs A.L., Butin K.P. Organicheskaya ximiya. V 4-x shastyax: Ucheb. dlya stud. vuzov. – 2-e izd. – M.: BINOM – Laboratoriya znaniy, 2004.
13. Sayks P. Mexanizmy reaktsiy v organicheskoy khimii. – M.: Ximiya, 1991. – 447 s.
14. Terney A. Sovremennaya organicheskaya ximiya: V 2 t. – M.: Mir, 1981. – t. 1. – 978 s.; t. 2. – 651 s.
15. Morrison R.T., Boyd R.N. Organic Chemistry. – 5 ed. – Allyn and Bason, Inc., 1987. – 1403 p.
16. SHabarov YU.S. Organicheskaya ximiya: Ucheb. dlya vuzov. – 3-e izd. – M.: ximiya, 2000. – 848 s.
17. Abdusamatov A. «Organik kimyo». Toshkent, 2005.
18. Tyukavkina N.A., Baukov YU.N. Bioorganicheskaya ximiya. M., «Meditsina», 1985.
19. Internet sahifalari.

Karimov Aminjon,
Isomammedova Shoira Zaynutdinovna,
Chinnibekova Nazira Kalmaxanovna.

ORGANIK KIMYO

Darslik

Muharrir: Bashorat Azamova
Dizayner: Oygul Foilova
Sahifalovchi: Umid Raxmatov

Nashr. lits. № AA 0016. 19.08.2019-y.
«EFFECT-D» nashriyoti
100000, Toshkent shahri, Abay ko'chasi, 16-A uy.
email: info@effectnashr.uz

23.05.2021 da nashrga ruxsat etildi. Format 70x100 $\frac{1}{16}$.
Shartli b.t. 39,75. Hisob. b.t. 40,25. Times garniturası.
100 nusxa. 43-buyurtma.

OOO «ZILOL-PRINT» bosmaxonasida chop etildi.
Toshkent shahri, Bunyodkor ko'chasi, 23-A uy.

ILMIY NASHR



ISBN 978-9943-7067-1-2



9 789943 706712