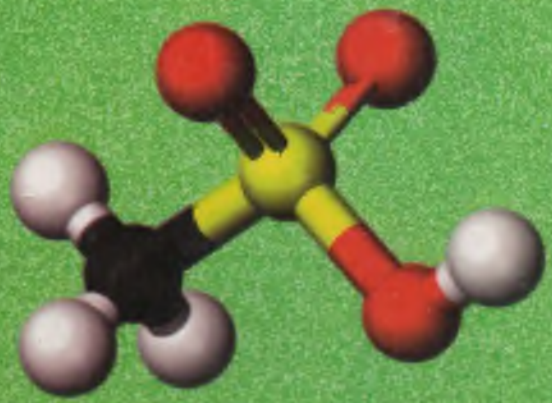
H. M. SHOHIDOYATOV
H. O'. XO'JANIYOZOV
H. S. TOJIMUHAMEDOV

ORGANIK KIMYO



TOSHKENT

24.2
Sh-82

O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O‘RTA MAXSUS TA’LIM VAZIRLIGI

H.M.SHOHIDOYATOV, H.O‘.XO‘JANIYOZOV,
H.S.TOJIMUHAMEDOV

ORGANIK KIMYO

5140500 Kimyo yo‘nalishi
Oliy o‘quv yurtlari uchun darslik

Органик кимё кафедраси га!

TOSHKENT – 2014

UO'K: 547.1 (075)
KBK 24.2
Sh-82

Sh-82 **H.M.Shohidoyatov, H.O'.Xo'janiyozov, H.S.Tojimuhamedov. Organik kimyo. –T.: «Fan va texnologiya», 2014, 800 bet.**

ISBN 978–9943–4497-4-9

Darslik 5140500 Kimyo yo'nalishi bo'yicha Davlat ta'lim standarti va organik kimyo fani dasturi asosida tayyorlangan bo'lib, organik kimyoning barcha bo'limlarini o'z ichiga oladi. Unda organik birikmalarning turli sinflari, ularning nomlanishi, izomeriyasi, olinish usullari, fizikaviy, kimyoviy xossalari va ishlatilishi bayon qilingan. Organik reaksiyalarning mexanizmlari zamonaviy bilimlar asosida talqin etilgan. Unda 150dan ortiq Nobel mukofoti sovrindorlari va o'zbek olimlari ilmiy ishlarining natijalari to'g'risida ma'lumotlar berilgan. Organik birikmalar tuzilishini kimyoviy va spektral usullarda aniqlashga katta e'tibor qaratilgan. Har bir bob oxirida mavzuga oid savol va topshiriqlar berilgan.

Organik kimyo darsligi universitetlar va boshqa oliy o'quv yurtlarining kimyo yo'nalishidagi talabalariga mo'ljallangan. Undan maktab, akademik litsey, kollejlarning iqtidorli o'quvchilari, olimpiada qatnashchilari, yosh o'qituvchilar, hamda ilmiy tadqiqot institutlarining xodimlari ham foydalanishlari mumkin.

UO'K: 547.1 (075)
KBK 24.2

Taqrizchilar: **D.N.Dolimov** – k.f.d., professor.
A.G'.Maxsumov – k.f.d., professor.
N.I.Mukarramov – k.f.n.

O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi Muvofiqlashtiruvchi Kengashining 2014-yil 28-yanvardagi 3-sonli majlis qarori bilan chop etildi.

ISBN 978–9943–4497–4-9

© «Fan va texnologiya» nashriyoti, 2014.

SO‘Z BOSHI

Ma’lumki, kimyo fanida nazariy va amaliy ma’lumotlar uyg‘unlashib ketgan. Eksperimental ma’lumotlar asosida nazariya shakllanishi yoki aksincha, nazariy g‘oyalar asosida tajribalar rejali amalga oshirilishi mumkin. Shularni e’tiborga olib organik kimyoni san’atga qiyoslagan va uni shu maqomga olib chiqqan olimlar bo‘lgan (masalan, K. Veygand, R. Vudvord, R. Xofman).

Mazkur organik kimyo darsligining yozilishi Respublikamizda Istiqlol yillarida olib borilayotgan ijtimoiy, siyosiy, iqtisodiy, ma’naviy sohalardagi islohotlarga hamohangdir. Bu yangi avlod o‘quv adabiyotining yozilishi O‘zbekiston Respublikasining “Ta’lim to‘g‘risida”gi Qonuni va Kadrlar tayyorlash Milliy dasturi, Vazirlar Mahkamasining “Uzluksiz ta’lim tizimini darsliklar va o‘quv adabiyotlari bilan ta’minlashni takomillashtirish to‘g‘risida”gi 4- (1998yil 5 yanvar), “O‘quv dasturlari, darsliklar va o‘quv qo‘llanmalarni qayta ko‘rib chiqish va yangilarini yaratish bo‘yicha Respublika Muvofiqlashtiruvchi komissiyasini tuzish to‘g‘risida”gi 208- (2000yil 29 may), O‘zbekiston Respublikasi Oliy va o‘rta maxsus ta’lim vazirligining “Oliy ta’lim muassasalarini zamonaviy o‘quv adabiyotlari bilan ta’minlashni takomillashtirish to‘g‘risida”gi 278- (2013yil 2 avgust) qarorlari va buyruqlarining bajarilishiga qaratilgan.

Organik kimyo darsligida shu fanning rivojlanish tarixi, dastlabki va zamonaviy nazariyalar, birikmalarni nomlash, olish va identifikatsiya qilish usullari, organik birikmalarning fizikaviy va kimyoviy xossalari, reaksion qobiliyatining turli omillarga bog‘liqligi tushuntirilgan. Darslikda organik birikmalarning xalq xo‘jaligining turli sohalaridagi ishlatilishiga oid muhim ma’lumotlar ham berilgan. Texnika, elektronika, mashinasozlik, neft va gaz sanoati, elektr va issiqbardosh qurilish materiallari, tibbiyot vositalari, biologik faol birikmalar, kundalik turmush jihozlari, oziq-ovqat mahsulotlari shular jumlasidandir. Bunday ma’lumotlar talabalarda nazariy bilimlarni amaliyotga tatbiq etishlariga rag‘bat uyg‘otadi. Har bir bob so‘ngida mavzuga oid topshiriqlar ham berilgan bo‘lib, ular mustaqil yechish va olingan bilimlarni mustahkamlashga qaratilgan.

Talabalarning ko'nikma va malakalarini shakllantirish maqsadida organik kimyoga xos tushunchalar, birikmalarning nomlari va olimlarning familiyalari ingliz (rus) tilida ham berilgan. Istiqlol yillaridagi turli sohalarda erishilayotgan yutuqlar qatorida ilmiy, ilmiy-pedagogik kadrlar tayyorlash sohasidagi o'zgarishlar ham muhim o'rin tutadi. Shu o'rinda darslikdan yosh olimlarning ham manfaat olishlariga umid bildiramiz.

Mazkur darslikning o'ziga xos jihatlariga ayrim misollar keltiramiz:

- XXI asr organik kimyo fani yutuqlari bilan boyitilganligi. Masalan, darslikda 2000 yildan keyingi muddatdagi ilmiy yangiliklar keng yoritilgan. Jumladan, Stille reaksiyasidagi oraliq mahsulotlar tuzilishining 2007yilda mass-spektr yordamida isbotlanishi; degidrobenzolning 8K haroratda IQ-spektrda qayd etilishi va boshqalar.
- Alkanlar sintezida litiy dialkilkupratlarning ishlatilishi. Bu usul Vyurs reaksiyasining imkoniyatlarini yanada kengaytirdi.
- Kaliksarenlar va boshqa supramolekulyar birikmalar haqidagi ma'lumotlarning keltirilishi. Oldingi darsliklarda fenolformaldegid smolalar keltirilgan bo'lsada, ularga o'xshash reaksiyalar asosida olinadigan, tuzilishi va xossalari jihatidan qiziqarli bo'lgan analogik birikmalarga ahamiyat qaratilmagan.
- Tushuncha va ma'lumotlarga yetarlicha izoh berilganligi. Masalan, Reney nikeli, benzinning navlari kabi tushunchalarga izohlar berilgan.
- Nobel mukofoti sovrindorlarining ishlariga katta ahamiyat berilganligi. Bu mukofot sohiblarining erishgan natijalari va ulardan foydalanish nafaqat organik kimyo uchun, balki insoniyatning boshqa hayotiy ehtiyojlari uchun muhim bo'lgan birikmalarni olishga imkon beradi.
- O'zbek olimlarining ilmiy ishlariga e'tibor qaratilganligi. Ushbu ma'lumotlar yoshlarimizning ulug' ustozlar ishlaridan ibrat olishlariga, ularda vatanga muhabbat tuyg'ularining shakllanishiga, el-yurt xizmatiga bel bog'lashlariga ko'maklashadi.
- Ekologiya va atrof muhitni muhofaza qilish, sog'liqni saqlash sohalariga munosib o'rin berilganligi. Ma'lumki kimyoviy birikmalarni ishlatishda me'yorga amal qilmaslik salbiy oqibatlarga olib keladi. Shu munosabat bilan ishlatilishi ta'qiqlangan freonlar, amfetaminlar, pestitsidlar, ularning o'rniga taklif qilingan birikmalar (masalan, tabiiy pestitsidlar) haqida ma'lumotlar berilgan.
- Estetik jihatdan darslikning dizayniga e'tibor qaratilganligi. Modellar, olimlarning foto sur'atlari va rasmlardan keng

foydalanilganligi. Kimyoviy modellarni ko‘rganda har bir kishida hayratlanish, qiziqish paydo bo‘ladi, ularni tasavvur qilish va shunday qiziqarli strukturalarni hosil qilishga bo‘lgan ishtiyoq uyg‘onadi, ularning ijodkorlariga hurmat shakllanadi.

- Predmetlararo munosabatlarga keng o‘rin berilganligi. Zamonaviy texnologiyalar, elektronika, optika, tibbiyot anjomlari va dori-darmonlar, qurilish materiallari haqida ma’lumotlarning berilishi organik kimyo fanini fizika, matematika, biologiya, tarix, geografiya fanlari hamda hayot bilan bevosita yoki bilvosita bog‘laydi.

Ushbu organik kimyo darsligi 5140500 kimyo yo‘nalishidagi o‘quv dasturiga mos holda yozilgan. Uning yoshlarimizning ma’naviy, ilmiy va ma’rifiy jihatdan boyishlariga yordam berishiga ishonamiz.

Darslik kamchiliklardan xoli bo’lmasligi mumkin. Uning haqida bildiriladigan fikr va mulohazalarni mamnuniyat bilan qabul qilamiz.

Mualliflar

BIRINCHI QISM

KIRISH

1. Organik kimyo fani

Barcha organik birikmalar tarkibida uglerod elementi borligini e'tiborga olib nemis kimyogari X.G. Gmelin 1848 yilda: *"Organik kimyo – uglerod birikmalarining kimyosi"* degan dastlabki ta'rifni bergan. Ma'lumki uglerod birikmalarining ayrimlari (CO, CO_2, karbonat va sianid kislota, ularning tuzlari va b.) noorganik moddalar qatoriga kiradi. Shularni hisobga olgan holda K. Shorlemmer organik kimyoni aniqroq holda quyidagicha ta'riflagan: *"Organik kimyo - uglevodorodlar va ularning hosilalari kimyosini o'rganadigan fandir"*. Organik birikmalar tarkibiga uglerod va vodoroddan tashqari kislorod, azot, oltingugurt va boshqa elementlar ham kirishi mumkin.

Organik kimyo darsligi organik kimyoning nazariy va eksperimental asoslarini, tabiiy va ikkilamchi xomashyolardan toza moddalarni ajratish, organik birikmalarni laboratoriya va sanoat sharoitida sintez qilish va tozalash, ularning tuzilishini aniqlash, kimyoviy reaksiyalarning mexanizmlari, organik moddalarning ishlatilishi, organik kimyo sohasidagi mashhur olimlar va ularning ishlari kabi ma'lumotlarni o'z ichiga oladi.

2. Organik kimyoning rivojlanish tarixi va dastlabki nazariyalar

Turli organik birikmalarni olish usullari qadimdan ma'lum bo'lib kelgan. Masalan, qadimgi Misr va Rimda o'simliklardan tarkibida indigo va alizarin birikmalari saqlagan bo'yoqlar olingan. Ko'pgina xalqlar shakar va kraxmal saqlagan xomashyodan spirtli ichimliklar va sirka tayyorlashni bilishgan. Eramizdan oldingi 1300-1000yillarda qadimgi Gretsiyada chiqindilarning o'g'it xossalari, Xitoyda esa porox tayyorlash ma'lum bo'lgan.

Alkimyogar Jobir ibn Hayyonni (Geber, 721-815) ko'pgina olimlar "eksperimental kimyoning otasi" deb atashadi. U eksperimental (tajribaviy) kimyoga asos solgan va ayrim kislotalar (sirka, limon, uzum

kislotalari va b.) haqida ma'lumotlar yozib qoldirgan. U grek va misr alkimyogarlaridan farqli ravishda eksperimental yondashuvni sistemalashtirgan va laboratoriya tajribalariga tayangan. Hayyon o'quvchilari bilan ko'plab preparativ kimyo usullarini ishlab chiqqan: kristallash, filtrlash (moddalarni tozalash) usullari haqida asarlar yozib qoldirgan.

Al-Kindi (Alkindus, 800-870) vino (may)ni haydab toza spirt olish haqida (850yy), Muhammad Ar-Roziy (Rhazes yoki Abubater, 865-925) nazorat qilinadigan distillash va ekstraksiya haqida (900yy) risolalar yozgan. "Sirlar kitobi"da Ar-Roziy birinchi bo'lib barcha moddalarni yer (mineral), o'simlik va hayvondan olinuvchi sinflarga ajratgan; shuningdek, erish, haydash, suyuqlanish, distillash, quyuqlashtirish (сгущение; thickening) usullari va b. haqida asarlar yozib qoldirgan.

Beruniy (973-1048) va Ibn Sino (980-1037) ham o'z ishlari bilan kimyo rivojiga munosib hissa qo'shganlar. At-Tusiy (1201-1274) massalar saqlanish qonunining dastlabki talqinini (1250y) keltirgan. A. de Villanova (1235-1311) efir moylari tayyorlash (1280y) haqida risola yozgan.

XVI asrdan boshlab yatrokimyo deb ataluvchi davrda asosiy izlanishlar dori vositalarini ajratish va ishlatishga qaratilgan: o'simliklardan efir moylari ajratilgan, dietil efir, yog'ochni quruq haydab yog'och spirti (metanol) va qo'rg'oshinli qandni haydab sirka kislota, qahraboni haydab esa qahrabo kislota olingan. Lavuaze kimyoviy birikmalar tarkibini aniqlashning miqdoriy usullarini ishlab chiqqan.

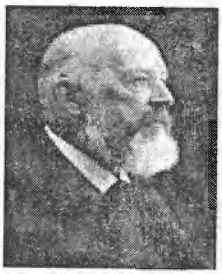
**Haydash – moddalarni qattiq yoki suyuq holatdan gaz holatga o'tkazib, so'ngra qaytadan suyuq holatga keltirish usuli.*

XVI-XVII asrlarda ba'zi o'simlik mahsulotlarini haydash natijasida organik birikmalar olish amalga oshirilgan. Sheele bir necha organik kislotalarni (olma, uzum, limon, gallat, sut, oksalat) ajratib olgan (1769-1785). Ruel inson peshobidan mochevinani ajratgan (1773y).

Berselius o'simlik va hayvonlardan olinadigan moddalarni umumiy nomga birlashtirib *"organik birikma"* deb atadi (1807y). U "organik moddalar faqat tirik organizmda hayotiy kuch (vita – hayot) ta'sirida hosil bo'ladi" degan fikrni ilgari surib, vitalizm nazariyasiga asos soldi. Vyoler ammoniy sianatning (NH_4OCN) suvli eritmasini bug'latish orqali dastlabki sintetik organik modda – mochevinani (1828y), Kolbe sirka kislotasini, Bertlo H_2S va CS_2 dan metanni, Butlerov formalindan qand moddasini sintez qildi. XIX asrning birinchi yarmida katta

eksperimental ma'lumot to'plandi va ular asosida dastlabki umumlashtirishlar qilindi: organik birikmalarni analiz qilish usullari takomillashtirildi (Berselius, Libix, Dyuma, Shevryol), dastlabki moddadan mahsulotgacha o'zgarmasdan o'tib boruvchi atomlar guruhini *radikallar* deb ataldi va bu ma'lumotlar asosida fanga *radikallar nazariyasi* kiritildi (Vyoler, Gey-Lyussak, Libix, Dyuma). Tiplar nazariyasiga (Jerar, 1853y) ko'ra organik birikmalar noorganik birikmalar hosilasi sifatida qaraldi (vodorod, suv, vodorod xlorid, ammiak tiplari), ulardagi vodorod atomlarini organik radikallarga almashtirish natijasida organik moddalar hosil bo'lishi tushuntirildi; fanga izomeriya (Berselius) tushunchasi kiritildi.

Franklend metalorganik birikmalarni o'rgandi va uglerodning IV valentli ekanligini aniqladi (1852y), valentlik tushunchasi takomillashtirildi (Kekule, 1858y), C-C oddiy va C=C qo'sh bog'larining mavjud bo'lishi postulat sifatida kiritildi. Kuper valentlikni chiziq (shtrix) bilan belgilashni (1858y) taklif qildi. Natijada organik birikmalar tuzilish formulalarini yozishda kimyoviy bog'lar chiziqlar bilan ko'rsatiladigan bo'ldi.



A. Bayer
(1835–1917)

Organik kimyo va kimyo sanoatining rivojlanishiga qo'shgan hissasi uchun A. Bayer 1905y Nobel mukofoti sohibi bo'lgan. Organik bo'yoqlar va aromatik birikmalar ustida tadqiqotlar olib borgan. Birinchi kashfiyotini Bayer 12 yoshida mis va natriy karbonati – yangi qo'sh tuzini olishdan boshlagan. Mishyakorganik birikmalar sohasida ishlagan, barbitur kislotasi va barbituratlarni kashf qilgan. Organik kimyo amaliyotiga Zn kukuni bilan qaytarishni olib kirgan (naftalin → tetragidronaftalin, mezitilen → tetragidromezitilen). Indigoni dinitrofenildiatsetilendan sintez qilib, uning tuzilish formulasini taklif qilgan. Bu ishlar sintetik indigoni sanoatda ishlab chiqish imkonini berdi. Uglevodorod halqalarining kuchlanish nazariyasini ilgari surgan. Tuzilish nazariyasiga sis-trans-izomeriya tushunchasini kiritgan. Adolf fon Bayer nemis organik kimyogarlari maktabining asoschisi bo'lib, G. O. Viland, K. Grebe, K. T. Liberman, V. Meyer, E. Fisher, E. Buxner va b. uning o'quvchilaridir.

Organik birikmalarni sanoat miqyosida sintez qilish yo'lga qo'yildi (Gofman, Perkin), sintetik bo'yoqlar: movein, fuksin, sianin va azobo'yoqlar olindi. Zininning anilinni sintez qilish usuli takomillashtirildi va anilin bo'yoqlari sanoati tashkil qilindi (1842y). Bayer

laboratoriyasida tabiiy bo'yoqlarni sintetik usullarda olindi (indigo va uning hosilalari, alizarin, ksanten, antraxinon bo'yoqlari).

Moddaning kimyoviy va fizikaviy xossalari uning tuzilishiga bog'liqligi g'oyasi yuzaga keldi (Butlerov, 1861y), natijada kimyoviy tuzilishning klassik nazariyasi paydo bo'ldi (*murakkab zarrachaning kimyoviy tabiati uning tarkibiga kiruvchi elementar zarrachalar tabiatiga, ularning miqdori va kimyoviy tuzilishiga bog'liq*). Kimyoviy tuzilish nazariyasi organik kimyoning rivojini jadallashtirdi: 1865y Kekule benzolning tuzilish formulasini taklif etdi, so'ngra bog'larning ossillyatsiyasi g'oyasini ilgari surdi; Markovnikov va Zaytsevlar fanga reaksiya yo'nalishi va kimyoviy tuzilish orasidagi bog'liqlikni ifodalovchi qoidalar kiritdilar. Vislitsenusning (+) va (-) sut kislotalarining kimyoviy tuzilishi bir xil ekanligi to'g'risida olgan tajriba ma'lumotlari (1873y) fazoviy tuzilish nazariyasining (Vant-Goff, Le Bel, 1874y) yuzaga kelishiga xizmat qildi, unga ko'ra IV valentli C atomi tetraedrik tuzilishga ega bo'lishi postulati kiritildi, shuningdek, 4 xil o'rinbosar tutgan uglerod atomi mavjud bo'lganida fazoviy - ko'zgu (aks) izomeriya yuzaga kelishi aniqlandi (qo'sh bog'li moddalar uchun geometrik izomeriya). Shular asosida fazoviy kimyo (stereokimyo) - molekuladagi atomlarning uch o'lchamli fazoda joylashishi haqidagi fan yuzaga keldi, fazoviy tuzilishning modda xossasiga ta'sir qilishi ko'rsatildi. Konfiguratsiya, konformatsion analiz, molekulyar mexanika, optik faollik, xirallik tushunchalari paydo bo'ldi.

Bayer, Laar, Klayzen, Knorre ishlarida dinamik izomeriya - tautomeriya tushunchasi rivojlantirildi. Bu ishlarning barchasi sintetik organik kimyoning rivojlanishiga xizmat qildi. XIX asr oxiriga kelib uglevodorodlar, spirtlar, aldegidlar, ketonlar, karbon kislotalar, galogenli va nitrobirikmalar, azot- va oltingugurt saqlagan birikmalar, aromatik tabiatli geterotsiklik birikmalar muhim vakillarining sintezi amalga oshirildi. Dienlar, atsetilen va allenlar olish usullari ishlab chiqildi (Favorskiy), kondensatsiya reaksiyalari ochildi (Vyurs, Borodin, Perkin, Klayzen, Mixael, Fridel, Krafts, Knyovenagel va b.). Uglevodlar, oqsil va purin hosilalarini olish, organik sintezda fermentlarni qo'llash, peptidlar sintezi sohalarida katta yutuqlarga erishildi (Fisher, 1894y). Vallax ishlari bilan terpenlar kimyosi va xushbo'y moddalar sanoatiga asos solindi.

Vilshtetter kokain (1897y) va xlorofill (1907-1911) tuzilishini aniqladi. Magniyorganik birikmalar yordamidagi sintezlar (Grinyar, 1900-1920) va uglevodorodlarning katalitik o'zgarishlari (Zelinskiy,

1910y) organik sintez rivojiga katta hissa bo‘lib qo‘shildi, neft kimyosi rivojlana boshladi. Erkin radikallar kimyosi Gombergning (1900y) trifenilmetil radikalini olishi bilan boshlanib, Chichibabin, Viland va Goldshmidt ishlari bilan davom ettirildi.

1917y Lyuis kimyoviy bog‘ni elektron juftlar yordamida tasvirlash taklifi bilan chiqdi. Xyukkel aromatik uglevodorodlarning xossalarini tushuntirish uchun kvant nazariyani qo‘lladi (1931y), bu bilan organik kimyoda yangi yo‘nalish bo‘lgan kvant kimyoga asos solindi. Ingold to‘yingan uglerod atomidagi almashinish reaksiyasining tezligini o‘rgandi (1933y), bu esa katta ko‘lamdagi organik reaksiyalar mexanizmini o‘rganishga yo‘l ochib berdi.

Keyinchalik kimyogarlar toshko‘mir va koks tarkibini o‘rgana boshladilar, bu esa XIX asr oxirlariga kelib organik sintez sanoatining yuzaga kelishi va rivojlanishiga sabab bo‘ldi. O‘tgan asrning 50-60 yillarida organik sintezning asosiy e’tibori neft asosidagi moddalarga qaratildi. Natijada yangi soha - neftkimyosi yuzaga keldi. Neftkimyoning rivojlanishi esa polimerlar kimyosining shakllanishiga turtki bo‘ldi.

XX asr boshlarida Preglning organik birikmalar mikrotahlili (mikroanaliz) asoslarini ishlab chiqishi tabiiy birikmalar kimyosi rivojlanishiga katta hissa qo‘shdi, Viland (1910y) o‘t kislotalari tabiatini aniqladi, Vindaus (1913-1915) xolesterin, Fisher (1927-1929) porfirin, bilirubin va geminlarni sintez qildi, Xeuors uglevodlar tuzilishini aniqladi, C vitamini sintez qilindi, Karrer va Kunlar (1911-1939) karotinoidlar va B_2, B_6, E, K vitaminlarini olishdi; alkaloidlar, jinsiy gormonlar, terpenlar kimyosi rivojlandi (Butenandt (1929-1961), Rujichka (1920-1924), Orexov va Robinson).

Akademik A.P. Orexov (1881-1939) alkaloid saqlagan 800dan ortiq o‘simliklarni sistematik o‘rganishni yo‘lga qo‘ygan. Uning rahbarligida 100dan ortiq yangi alkaloid saqlovchi o‘simliklar aniqlanib, efedrin, salsolin, anabazin va boshqa alkaloidlarni sanoat miqyosida olish yo‘lga qo‘yilgan. Tibbiyotda qo‘llaniladigan paxikarpin va platifillin alkaloidlari olingan. Anabazin, salsolin, salsolidin, konvolvin, konvolamin tuzilishlarini aniqlagan. U ichkimolekulyar qayta guruhlanish bo‘yicha ham tadqiqotlar olib borgan.

XX asrning 20-30 yillarida Arbuzov fosfororganik birikmalar kimyosiga asos soldi, natijada yangi fiziologik faol birikmalar, kompleksonlar kimyosi rivojlandi.

XX asr o‘rtalarida organik sintez yanada ravnaq topdi. Ilidlar ishtirokida olefinlar olindi (Vittig, 1954y), dien sintezi (Dils, Alder, 1928y), to‘yinmagan birikmalarni gidroborlash (Braun, 1959y), nukleotidlar va gen sintezi amalga oshirildi (Todd, Koran). Metalorganik birikmalar kimyosi rivojlandi (Nesmeyanov, Razuvaev). 1951y ferrotsen sintez qilindi va uning “sendvich” tuzilishi aniqlandi (Vudvord, Uilkinson), bu esa metalotsen birikmalar yoki umuman oraliq metallarning organik birikmalari kimyosiga asos bo‘ldi. 1955y Fisher dibenzolxrom sintez qildi, oraliq metallarning aren hosilalari sintezi usullarini ishlab chiqdi.

XX asrning 60-yillarida Shill “noklassik” birikmalar - katenanlar va rotaksanlar sintezini amalga oshirdi. Kraun-efirlar, kriptandlar va ularga o‘xshash tuzilishdagi birikmalar kimyosi rivojlandi (Pedersen, Kram va Len, 1960-1980), ularning mustahkam molekulyar komplekslar hosil qilishi aniqlandi, bu esa “molekulyar darajada bilish” muammosiga bo‘lgan dastlabki qadamlar edi.

O‘zbekistonda kimyo fanining rivojlanishiga katta hissa qo‘shgan olimlardan biri akademik O.S. Sodiqovdir. U bioorganik kimyo va fiziologik tabiiy faol birikmalar sohasida keng qamrovli faoliyat olib borgan.



Obid Sodiqovich Sodiqov
(1913–1987)

O.S. Sodiqov o‘zbek organik kimyogari, akademik (1947) va O‘zFA prezidenti (1966-1984). O‘rta Osiyoning yovvoyi o‘simliklari va texnik o‘simlik - g‘o‘za tarkibidagi birikmalar sohasida ilmiy izlanishlar olib borgan. Uning rahbarligida tabiiy birikmalar va bioorganik kimyo sohasida spektroskopiya va radiospektroskopiya usullari, kvant kimyosi, konformatsion analiz, nozik organik sintez, kimyoviy struktura va xossalarni matematik modellashtirish keng rivojlandi. Natijada g‘o‘zaning generativ va vegetativ organlaridan 100dan ortiq individual birikmalar ajratildi. G‘o‘zaning maxsus pigmenti gossipol va uning 200dan ortiq hosilalari konformatsiyasi, kimyoviy o‘zgarishlari o‘rganilib, virusga qarshi (3%li gossipol linimenti, 3%li megosin mazi), immunosupressor (batriden tabletkalari) dori vositalari yaratildi. Fungitsid va o‘sishni boshqaruvchi preparatlar qishloq xo‘jaligiga tadbiq etildi.

Akademik S.Yu. Yunusov O‘zbekistonda alkaloidlar kimyosi maktabini tashkil qilgan (1956y). Uning rahbarligida o‘simliklardan mingdan ortiq alkaloidlar ajratib olingan va tuzilishi o‘rganilgan, O‘zbekistondagi tarkibida alkaloid saqlaydigan o‘simliklar aniqlanib, ularning o‘simlikda yig‘ilish qonuniyatlari, tezligi, shart-sharoitlari tadqiq etilgan.



Sobir Yunusovich Yunusov
(1909–1996)

S.Yu. Yunusov - o‘zbek organik kimyogari, akademik (1952). O‘zbekiston FA O‘simlik moddalari kimyosi institutini (1956) va xalqaro "Tabiiy birikmalar kimyosi" (Химия природных соединений; Chemistry Natural Compounds) ilmiy jurnalini (1965) tashkil qilgan. Alkaloidlar kimyosi sohasida ilmiy izlanishlar olib borgan. O‘rta Osiyoning ko‘p sonli o‘simlik oilalari tarkibidagi alkaloidlarni turli vegetatsiya davrlarida o‘rgangan. O‘simliklarning o‘sish joyi va vegetatsiya davrlariga bog‘liq ravishda ularning turli organlarida alkaloidlarning to‘planish qonuniyatlarini o‘rgangan, 300dan ortiq alkaloidning tuzilishini aniqlagan va 700dan ortiq yangi alkaloid birikmalarini ajratib olgan. O‘zbekiston FA kimyo instituti (1950-1952) va O‘simlik moddalari kimyosi instituti (1959-1987) direktori lavozimlarida ishlagan. O‘zFA vitse-prezidenti bo‘lgan (1952-1962). Tibbiyot amaliyotiga 10ta preparat, jumladan, allapinin, galantamin, metilapogalantamin, likorin, dezoksipeganin va boshqa preparatlarini tadbiq qilgan. Taxminan 100 ta qimmatbaho alkaloidning yangi manba'larini topgan. Donli o'simlik ekin maydonlarida yovvoyi holda o'sadigan trixodesma va geliotrop o'simliklari alkaloidlarining zaharliligi inson va hayvonlarda og'ir kasalliklar kelib chiqishiga sabab bo'lishini aniqlagan.

3. Tuzilish nazariyasi

Organik birikmalarning zamonaviy tuzilish nazariyasi Butlerov nazariyasining fazoviy va elektron tuzilish bilan boyitilishiga va kvant kimyo yutuqlarini qo‘llashga asoslanadi. Kimyoviy tuzilish nazariyasining zamonaviy ta’rifi quyidagicha: *"Organik birikmaning fizikaviy va kimyoviy xossalari uning tarkibiga, kimyoviy, fazoviy, elektron tuzilishiga, birikma atrofidagi muhitga hamda sharoitga bog‘liq"*. Bu ta’rif birikma xossalariga ta’sir qiluvchi barcha omillarni o‘z ichiga oladi.

4. Organik birikmalarning tabiiy va ikkilamchi manbalari

Organik birikmalarning tabiiy manbalari o‘simliklar dunyosi va hayvonot olami hisoblanadi. Bu manbalar qatoriga ularning qoldiqlari (tabiiy gaz, neft, toshko‘mir, yonuvchi slanetslar) ham kiradi. Ikkilamchi manbalar esa tabiiy manbalarning, qishloq xo‘jaligi mahsulotlarining qayta ishlanishi hamda organik birikmalarni sanoat miqyosida ishlab chiqarish natijasida yuzaga keladi.

5. Organik birikmalarni ajratish va tozalash usullari

Organik birikmalarni ajratish, tozalash usullari (haydash, qayta kristallash, sublimatsiyalash, xromatografiya) organik kimyodan amaliyot darsliklarida batafsil bayon etiladi. Biz ayrim usullar haqida qisqacha to‘xtalamiz.

Qattiq moddani suyuqlikdan ajratishning eng sodda usuli, idish tagiga cho‘kkan cho‘kma ustidagi suyuq qismni boshqa idishga quyib olishdir. Bu usul *dekantatsiya* deb ataladi. Qattiq modda zarrachalarini markazdan qochma kuch ta’sirida idish tagiga cho‘ktirish *sentrifugalash* deyiladi. Qattiq va suyuq moddalarni bir-biridan ajratishning yana bir usuli *filtrlash* bo‘lib, unda qattiq modda qog‘oz, mato yoki shisha filtrda qoladi, suyuqlik esa filtrdan o‘tib ketadi.

Qattiq moddalarni tozalashning keng tarqalgan usuli *qayta kristallash*dir. Qayta kristallashni amalga oshirish uchun qo‘shimcha komponentlardan tozalash talab qilinayotgan modda biror erituvchi yoki erituvchilar aralashmasida qo‘shimchalarga nisbatan sovuq holda yomon erishi, qizdirilganida yaxshi erishi kerak. Shuningdek, bunga aksincha, qo‘shimchalardan farqli o‘laroq tozalanadigan modda erituvchida umuman erimasligi ham mumkin. “O‘xshash o‘xshashida eriydi” qoidasini ham hisobga olinadi. *Qayta cho‘ktirish* usulida aralashma oldin biror erituvchida eritib olinadi. So‘ngra tozalanadigan modda kam eriydigan erituvchi qo‘shiladi. Natijada kerakli modda cho‘kmaga tushadi, qo‘shimchalar esa eritmada qoladi.

Ayrim qattiq moddalar qizdirilganida suyuqlanmasdan gaz (bug‘) holatga o‘tadi. Bug‘ sovutilganida qaytadan qattiq holatga keladi. Bunday usul *sublimatsiyalash* (возгонка) deb ataladi va organik birikmalarni ajratish va tozalashda ishlatiladi. Beqaror birikmalar

vakuum (yoki past bosim)da sublimatsiyalanishi mumkin. Suyuq va past haroratda suyuqlanadigan qattiq moddalarni ajratish va tozalashda *haydash* usulidan foydalanish mumkin. Buning uchun moddalar yetarlicha uchuvchan va haydash vaqtida parchalanmaydigan bo'lishi zarur. Beqaror birikmalar past bosimda haydaladi, shu holda ularning qaynash temperaturasi pasayadi. Odatda bosimning 2 marta kamayishi qaynash temperaturasini 15°C ga pasaytiradi. Haydashda moddalarning ajralish darajasi ularning qaynash temperaturalari orasidagi farqqa bog'liq. Oddiy usulda haydash bu farq 80°C bo'lganida yaxshi natija beradi. Ajralish darajasini oshirish uchun maxsus kolonkalardan foydalaniladi. Bunda bug'ning asosiy qismi kondensirlanib ko'tarilayotgan bug'ga qarama-qarshi holda pastga tushadi (*qarshi oqim prinsipi*). Kolonkaning ichki ko'lami kattaligi sababli moddalar almashinishi natijasida uning yuqori qismida oson qaynaydigan, pastki qismda esa yuqori temperaturada qaynaydigan komponent yig'iladi. Usul yordamida temperaturani ko'tara borib, moddalarni fraksiyalarga bo'lib (*fraksiyalarga bo'lib haydash*) ajratish mumkin. Ayrim hollarda 2 yoki undan ortiq moddalar *azeotrop* (bitta temperaturada qaynaydigan) aralashma hosil qiladi. Natijada ularni fraksiyalarga bo'lib haydash imkoni yo'qoladi. Ularni ajratish uchun komponentlardan biri bilan boshqa azeotrop aralashma hosil qiladigan modda qo'shiladi va aralashmadagi moddalardan biri ajratib olinadi. Masalan, spirt bilan suvning azeotrop aralashmasi (95.6% spirt - 4.4% suv) benzol qo'shib haydaladi. Bunda benzol suv bilan azeotrop hosil qiladi. Haydashdan keyin suvsiz spirt olinadi.

Qaynash harorati yuqori bo'lgan moddalarni "yumshoq" *haydash (suv bug'i bilan haydash)* usuli bilan past haroratda haydash amalga oshirilishi mumkin. Usul bir-birida erimaydigan (yoki kam eriydigan) moddalarning aralashmasi ustidagi bug' bosimi komponentlarning parsial bosimlari yig'indisiga tengligi qonuniyatiga asoslanadi. Natijada aralashmaning qaynash temperaturasi oson qaynaydigan komponentning qaynash temperaturasidan ham pastda bo'ladi. Aralashma orqali suv bug'i o'tkazilganda modda va suv birgalikda haydaladi va yig'gichda to'planadi. Keyinchalik ular bir-biridan oson ajratiladi.

*Ekstraksiya*da suyuq fazada eritilgan yoki suspenziya hosil qilgan A modda boshqa suyuq fazaga o'tkaziladi. Taqsimlanish qonuniga ko'ra (Nernst) muvozanat o'rnatilganida $[A_1] / [A_2] = n$ nisbat o'rinli bo'ladi. Bu yerda $[A_1]$ A moddaning 1-fazadagi konsentratsiyasi, $[A_2]$ A ning 2-fazadagi konsentratsiyasi, n – taqsimlanish koeffitsienti. Masalan, suvda

eritilgan biror organik birikmaga efir qo'shib chayqatilsa, birikma efir va suv orasida taqsimlanadi. Organik birikmani suvdan efir qismiga to'la o'tkazish uchun bu amaliyotni bir necha marta, har gal toza efir qo'shgan holda takrorlash kerak. Chayqatish to'xtatilib, tindirilganida birikma efir qavatiga o'tgan bo'ladi.

Xromatografiya usullari haqida 3-bobda so'z yuritiladi.

6. Miqdoriy element analizining asosiy prinsiplari

Birikmaning *sifat analizi* uning tarkibiga qaysi elementlar kirishini aniqlaydi. Buning uchun esa organik birikma tarkibidagi elementlar noorganik moddalarga (NaCl, NaBr, NaCN, CO_2, H_2O va b.) o'tkaziladi va noorganik hamda analitik kimyo usullari bilan aniqlanadi.

Miqdoriy element analizida esa har qaysi elementning % miqdori aniqlanadi va molekulyar formula chiqariladi. Molekulyar formulani aniqlash esa modda tuzilishini aniqlashdagi dastlabki qadamdir. Moddaning aniq o'lchangan miqdorini toza kislorodda yondirilganida ajralgan CO_2 va H_2O miqdorlari maxsus jihozlar yordamida aniqlanadi. Masalan, ajralayotgan suv $Mg(ClO_4)_2$ ga, karbonat angidrid esa ishqor eritmasiga ($Ba(OH)_2$) yuttiriladi. Bunda massaning ortishiga ko'ra tegishli moddalar va elementlar miqdori aniqlanadi.

Azotni aniqlash uchun modda toza CO_2 oqimida CuO bilan yondiriladi. Bunda modda tarkibidagi azot erkin holda ajraladi, uning hajmini o'lchash yo'li bilan N miqdori aniqlanadi (Dyuma usuli). Organik birikmaga konsentrlangan H_2SO_4 ta'sir qilinib (ozroq $HgSO_4$ qo'shib) uning tarkibidagi barcha azot to'liq $(NH_4)_2SO_4$ tuziga o'tkaziladi (Keldal usuli). Hosil bo'lgan reaksion aralashmani ishqor bilan ishlab, ammiakni suv bug'ida haydab olinadi va titrlanadi.

C, H, N kabi elementlar miqdorini tez aniqlaydigan uskunalar (*korderlar*) mavjud. Yondirilgan namunadan chiqayotgan gazlar gaz xromatografiyasi usuli bilan sifat va miqdor jihatidan aniqlanadi. Organik birikma tarkibidagi galogenlar (Cl, Br, I) miqdori ularni kumush galogenid AgX holatiga o'tkazilib gravimetrik usulda aniqlanadi. Buning uchun organik birikma namunasi yopiq metall naycha (трубка)da kons. HNO_3 bilan 250-300°C haroratda qizdiriladi (Karius). Bu holda modda tarkibida oltingugurt bor bo'lsa, u sulfatga o'tadi. Uni $BaSO_4$ holatida gravimetrik aniqlash mumkin. Molekulyar massani aniqlash usullaridan biri mass-spektrometriya usulidir.

7. Organik molekulalarni tasvirlash usullari, fazoviy modellar

Organik birikmalarning molekulalari molekulyar formula, tuzilish formulalari, shuningdek, shar-sterjenli (ball-and-stick model) va segmentli (Styuart-Brigleb) modellar orqali tasvirlanadi.

8. Organik birikmalarning nomlanishi

Organik birikmalarni nomlashda amaliy va nazariy kimyoning xalqaro ittifoqi (International Union Practice and Applied Chemistry, IUPAC) nomenklaturasi tarkibiga kiruvchi tarixiy, ratsional, ilmiy va boshqa nomlashlardan foydalaniladi. Ular har bir bobda tegishli sinf moddalari misolida ko'rib chiqiladi.

1. *Trivial (tarixiy) nomenklatura* moddaning kashf etilish tarixi, olingan joyi, manbasi, kashfiyotchi nomi bilan bog'liq bo'ladi. Masalan, chumoli, sirka va sut kislotalari, mochevina, kofein, nikotin, Grinyar reaktivi va h.k. Bu nomenklatura keng tarqalgan bo'lib, zamonaviy organik kimyoda asosan murakkab tuzilishdagi va tuzilishi aniqlanmagan yangi birikmalarni nomlashda ishlatiladi.

2. *Ratsional nomenklatura* asosida moddalarning gomologik qatorlarga bo'linishi yotadi. U ikki turga bo'linadi: a) gomologik qatorning birinchi vakillari nomlari asosidagi nomenklatura. Masalan, tetrametilmetan $(CH_3)_4C$ (asosi - metan), metilatsetilen CH_3-C≡CH (asosi – atsetilen), trimetilsirka kislotasi $(CH_3)_3C$-COOH (asosi - sirka kislota); b) uglevodorod qoldig'i asosidagi nomenklatura. Masalan, C_2H_5Br etilbromid, $(CH_3)_3C$-OH uchlamchibutil spirti, CH_3-NH-C_2H_5 metiletilamin. Ratsional nomenklatura moddalarning kimyoviy tuzilishini ifodalash orqali kelib chiqqan bo'lsa-da, zamonaviy organik kimyoda murakkab tuzilishli birikmalar formulalarini nomlashda qiyinchiliklarga duch keladi yoki umuman nomlashning imkoni bo'lmaydi. Shuning uchun uning ishlatilishi birmuncha cheklangan.

3. *Ilmiy (sistematik, o'rinbosarli) nomenklaturaga* eng uzun, ko'p tarmoqlangan va eng ko'p funksional guruh tutgan uglerod zanjiri asos qilib olinadi. Ilmiy nomenklaturaning qoidalari quyidagicha: a) birikma tarkibidagi bosh funksional guruhni aniqlanadi. Odatda ularning shartli tartibi -COOH > -CN > -CHO > -CRO > -OH > $-NH_2$ > $-NO_2$ qatorga muvofiq keladi; b) bosh va asosiy funksional guruhlarni o'z ichiga oluvchi uglerod zanjirini aniqlab, uni bosh funksional guruh uglerodidan boshlab raqamlanadi; d) zanjirning to'yingan yoki to'yinmaganligi *-an,*

-en, -in qo'shimchalari bilan belgilanadi; e) yon zanjirdagi guruhlar alifbo tartibida nomlanadi. Guruhlar nomidagi *di-, tri-, tetra-, izo-* kabi old qo'shimchalar alifbodagi ketma-ketlik tartibiga ta'sir qilmaydi.

9. Organik birikmalarning klassifikatsiyasi

Organik birikmalar uglerod skeleti tuzilishi va funksional guruhlariga ko'ra klassifikatsiya qilinadi. *Uglerod skeleti tuzilishiga ko'ra* organik birikmalar atsiklik, karbotsiklik (alitsiklik, aromatik) va geterotsiklik qator birikmalariga bo'linadi. *Atsiklik qator birikmalari* - ochiq uglerod zanjiriga ega bo'ladi. *Karbotsiklik qator birikmalari* - yopiq uglerod zanjiriga ega bo'lib, alitsiklik va aromatik birikmalarga bo'linadi. Alitsiklik birikmalarga aromatik birikmalardan tashqari barcha karbotsiklik birikmalar ham kiradi. Aromatik birikmalar halqasi o'ziga xos siklik tutash elektron sistemaga ega bo'ladi.

Geterotsiklik qator birikmalari - halqasida ugleroddan tashqari bir yoki bir necha geteroatom (azot, kislorod, oltingugurt va b.) tutadi.

Organik birikmalar qatorini quyidagicha tasvirlash mumkin:



Funksional guruhlar tabiatiga ko'ra yuqorida keltirilgan organik birikmalarning har bir qatori bir necha sinflarga bo'linadi.

Organik birikmalarning funksional guruhlar tabiatiga ko‘ra sinflarga bo‘linishi

Funksional guruh	Birikma sinfi	Umumiy formulasi
yo‘q	Uglevodorodlar	R-H
Galogen -F, -Cl, -Br, -I (–Hal)	Uglevodorodlarning galogenli hosilalari	R-Hal
Gidroksil –OH	Spirtlar va fenollar	R-OH, Ar-OH
Tiol –SH	Tiollar va tiofenollar	R-SH, Ar-SH
Amino $-NH_2$, >NH, >N-	Aminlar	RNH_2, R_2NH, R_3N
Nitro $-NO_2$	Nitrobirikmalar	RNO_2
Karbonil >C=O	Aldegid va ketonlar	RCHO, RC(O)R
Karboksil -COOH	Karbon kislotalar	RCOOH
Sulfo $-SO_3H$	Sulfokislotalar	$R-SO_3H$
Nitrozo -N=O	Nitrozobirikmalar	R-N=O
X X-metall yoki metalmas	Elementorganik birikmalar	R-X
Bir vaqtda -OH va -Hal -OH va -COOH $-NH_2$ va -COOH va h.k. guruhlar tutuvchi birikmalar	Geterofunksional birikmalar	Galoidspirtlar Oksikislotalar Aminokislotalar
$C_n(H_2O)_m$ tarkibli tabiiy birikmalar	Uglevodlar	Mono-, di- va polisaxaridlar
Bir xil yoki turli xil birikmalarning o‘zaro ta’sirlashishidan hosil bo‘lgan yuqori molekulyar birikmalar	Tabiiy, sun’iy va sintetik yuqori molekulyar birikmalar (polimerlar)	Poliolefinlar, poliamidlar, poliefirlar, oqsillar, polisaxaridlar va h.k.

2006y oxirlariga kelib 18 mln. atrofida individual kimyoviy birikmalar aniqlangan, ularning 80% C ning H, O, N, S, P va galogenlar bilan hosil qilgan birikmalari hisobiga to‘g‘ri keladi. Har yili organik birikmalar soni 300-400 mingtaga ko‘payadi.

I BOB. KIMYOVIY BOG'

Organik birikmalar tarkibida C atomidan tashqari H, N, O, S, P, Se, galogenlar va ba'zi boshqa elementlar ham uchraydi. Organik birikmalarning soni ko'p, bunga ular tarkibidagi elementlarning turli tumanligigina emas, balki, ularning sifat va miqdor tarkibi, atomlarning o'zaro bog'lanish tartiblari (tuzilishi) va tabiati har xil bo'lishi sabab bo'ladi. Atomlar molekula tarkibida kimyoviy bog'lar orqali o'zaro birikadi. Kimyoviy bog' esa atomlarning elektronlari vositasida hosil bo'ladi.

Organik modda molekulalarida odatda qutbsiz C-C hamda qutbli C-H, C-O, C-N, C-Hal kovalent bog'lar uchraydi. Lyuis va Kosselning *oktet nazariyasi*ga ko'ra barcha atomlarning tashqi elektron qavati to'lganda molekula barqaror bo'ladi. C, N, O, galogenlarda tashqi valent orbitallar to'lishi uchun elektronlar soni 8 taga yetishi kerak, vodorod uchun esa 2 elektron yetarli.

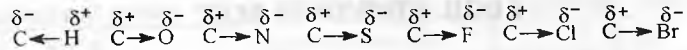
Klassik valent bog'lar nazariyasi organik birikmalardagi barcha bog'larni tushuntirib bera olmaydi, shuning uchun zamonaviy nazariyalarda molekulyar orbitallar va kvant-kimyoviy usullar qo'llaniladi.

1. Elementlarning nisbiy elektromanfiyligi

Atomning bog' elektronlarini o'ziga tortish qobiliyati elektromanfiylik bo'lib, u atomning boshqa atom bilan kimyoviy bog' hosil qilganida elektronlarni kuchliroq yoki sustroq tortishini ifodalaydi. Shuning uchun nisbiy elektromanfiylik (NEM) tushunchasi ishlatiladi. NEM qiymatlarini hisoblashda (Poling) atomning ionlanish energiyasi, elektronga moyilligi kabi bir qator kattaliklar ishlatilgan, ammo gibridlanish va o'zaro bog'lanmagan atomlarning bir-biriga ta'siri kabi omillar hisobga olinmagan.

Elektromanfiyligi C atominikidan kichik bo'lgan atomlar C bilan bog' hosil qilganida ularning elektron uzatishi sababli C atomi atrofidagi elektron zichlikni oshiradi (δ-), aksincha, elektromanfiyligi C atominikidan katta bo'lgan atomlar C atomi atrofidagi elektron zichlikni kamaytiradi (δ+). Natijada C atomida mos ravishda qisman manfiy yoki qisman musbat zaryadlar vujudga keladi. Bog'ning qutbliligi undagi

elektron zichlikning elektromanfiyligi katta atom tomon siljishi bilan tushuntiriladi.



Elektromanfiylikni hisoblashda gibridlanish inobatga olinsa, C atomlarining turli gibridlangan holatlari uchun turlicha qiymatlar chiqadi: 2.5 (sp^3-C), 2.8 (sp^2-C) va 3.2 (sp-C).

Quyidagi jadvalda elementlarning NEM qiymatlari keltirilgan.

Elementlarning elektromanfiyliklari

H 2.1							**He** 0
Li 1.0	**Be** 1.5	**B** 2.04	**C** 2.55	**N** 3.04	**O** 3.44	**F** 3.98	**Ne** 0
Na 0.9	**Mg** 1.2	**Al** 1.61	**Si** 1.9	**P** 2.19	**S** 2.58	**Cl** 3.16	**Ar** 0
K 0.8	**Ca** 0.98	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83 Co 1.88 Ni 1.91
Cu 1.9	Zn 1.6	**Ga** 1.81	**Ge** 2.01	**As** 2.18	**Se** 2.55	**Br** 2.96	**Kr** 0
Rb 0.8	**Sr** 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2 Rh 2.28 Pd 2.2
Ag 1.9	Cd 1.7	**In** 1.78	**Sn** 1.96	**Sb** 2.05	**Te** 2.1	**I** 2.66	**Xe** 2.6
Cs 0.7	**Ba** 0.89	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2 Ir 2.2 Pt 2.28
Au 2.4	Hg 1.9	**Tl** 2.04	**Pb** 2.33	**Bi** 2.02	**Po** 2	**At** 2.2	**Rn** 0
Fr 0.7	**Ra** 0.89	**Ac** 1.1					

Ce 1.12	**Pr** 1.13	**Nd** 1.14	**Pm** 1.13	**Sm** 1.17	**Eu** 1.2	**Gd** 1.2	**Tb** 1.1	**Dy** 1.22	**Ho** 1.23	**Er** 1.24	**Tm** 1.25	**Yb** 1.1	**Lu** 1.27
Th 1.3	**Pa** 1.5	**U** 1.38	**Np** 1.36	**Pu** 1.28	**Am** 1.3	**Cm** 1.3	**Bk** 1.3	**Cf** 1.3	**Es** 1.3	**Fm** 1.3	**Md** 1.3	**No** 1.3	**Lr** 1.3

2. Ion, kovalent va vodorod bog‘lar

Atom musbat zaryadlangan yadro va uning atrofida harakatlanuvchi manfiy zaryadlangan elektronlar majmuasidan iborat. Har qanday sistema kabi atom ham ma’lum energiyaga ega. Kimyoviy o‘zgarishlarda atomning asosan elektronlariga bog‘liq energiyalari namoyon bo‘ladi. Elektronning energiyasi esa uning kinetik va potensial energiyalaridan iborat. Sistemaning energiyasi qanchalik kichik bo‘lsa, u shunchalik barqaror bo‘ladi. Ikkita atomdan barqaror molekulaning yuzaga kelishi uchun molekulaning energiyasi uni hosil qilgan alohida atomlar energiyalaridan kichik bo‘lishi kerak.

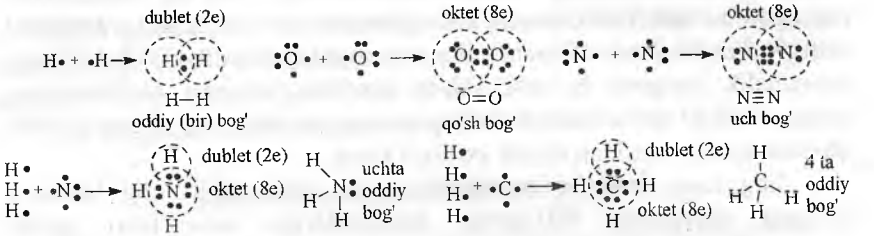
Eng kam reaksion qobiliyatli, ya’ni elektronlari eng barqaror bo‘lgan sistemalar VIII-guruh elementlariga mos inert gazlar hisoblanadi. Ularning tashqi qavatida 8ta elektron mavjud (geliyda 2ta). Boshqa sondagi elektronlarga ega bo‘lgan atomlar nisbatan beqaror bo‘lib, o‘zaro (H_2, N_2, O_2) yoki boshqa atomlar bilan (HCl, H_2O, NH_3, CH_4) birikmalar hosil qiladi. Bu birikmalardagi atomlarning elektron konfiguratsiyalari o‘zgarib, tashqi qavatida 8 elektronga ega bo‘ladi (H da 2ta). Demak, “oktet” (“dublet”) elektronga ega elektron konfiguratsiya energetik barqaror hisoblanadi. Elektron qavatlarning bunday to‘lib borishi “oktet (dublet) qoidasi” deyiladi.

Inert gaz elektron qavati boshqa atomlar uchun 2 xil usulda hosil bo‘ladi. Ulardan birida elektron ko‘chib o‘tadi: bir element atomlari elektron beradi, boshqalari oladi. Bunda ushbu atomlar orasida *ion bog‘* yuzaga keladi. Ion bog‘ odatda elektromanfiyliklari keskin farq qiluvchi atomlar (metall va metallmas) orasida yuzaga keladi. Birikma hosil bo‘lishida elektron bergan atom musbat ion (*kation*), elektron olgani esa manfiy ion (*anion*) hosil qiladi. Ion bog‘ni qarama-qarshi ishorali zarrachalarning elektrostatik tortishishi natijasi deb qarash mumkin. Kation va anionlarning elektr maydonlari barcha yo‘nalishlarda simmetrik bo‘lganligi sababli, ion bog‘ fazoda yo‘nalishga ega bo‘lmaydi.

Ion bog‘li birikmalarda reaksiyalar yuqori tezlikda sodir bo‘ladi, bunday birikmalar suvli eritmalarda ionlarga ajraladi va ionlari solvatlanadi (gidratlanadi), ularning suyuqlanish (suyuq.T.) va qaynash temperaturalari (qayn.T.) yuqori, ular qutbli erituvchilarda eruvchan, ion bog‘li birikmalarning eritma va suyuqlanmalari elektr tokini o‘tkazadi.

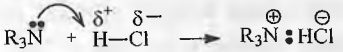
Elektromanfiyliklari o‘zaro teng yoki yaqin bo‘lgan atomlarning o‘zaro ta’sirida elektronning bir atomdan boshqasiga o‘tishi

kuzatilmaydi. Bunday atomlar inert gaz elektron konfiguratsiyasiga o‘zaro ta’sirlashayotgan atomlar bilan umumlashgan elektronlar soni hisobiga erishadi. Har qaysi umumlashgan elektron juft bitta *kovalent bog‘*ni hosil qiladi. Bog‘ni hosil qiluvchi elektron juft bir vaqtning o‘zida har ikki atomga ham, bitta atomga ham tegishli bo‘lishi mumkin:

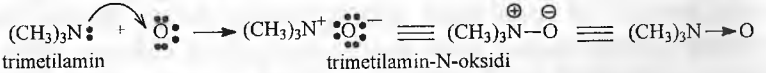


Kovalent bog‘ni hosil qilgan atomlarning elektromanfiyliklari o‘zaro teng bo‘lsa, *qutbsiz kovalent bog‘* (H_2, O_2, N_2); elektromanfiyliklari biroz farq qilganda esa *qutbli kovalent bog‘* (NH_3, CH_4) yuzaga keladi.

Donor-akseptor mexanizmida hosil bo‘ladigan kovalent bog‘ *koordinatsion* va *yarim qutbli* (semipolyar) tabiatga ega bo‘ladi. Bunda bog‘ hosil qiluvchi elektron juft dastlabki atomlardan biriga (donor) tegishli, ikkinchi atomda (akseptor) esa bo‘sh elektron orbital mavjud. Masalan:



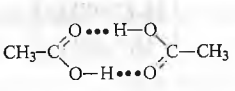
Yarim qutbli koordinatsion bog‘ hosil bo‘lishida donor atom musbat, akseptor atom esa manfiy zaryadga ega bo‘ladi:



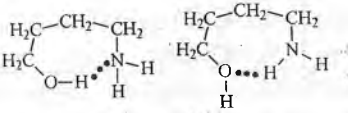
Yarim qutbli bog‘li birikmada kovalent bog‘ bilan birga ion ta’sir mavjud bo‘lsa ham u elektr tokini o‘tkazmaydi. Ammo bunday bog‘li birikmalar odatda suvda yaxshi eriydi, qaynash va suyuqlanish temperaturalari, molekulasining dipol momenti yuqori, vodorod bog‘ hosil qilishga moyil bo‘ladi.

Vodorod atomining elektromanfiyligi katta atomlar bilan (O,N,S,F,Cl,Br,I) hosil qilgan bog‘l kuchli qutblangan, natijada bunday H qisman musbat zaryadlanadi. O‘z elektronini bog‘ hosil qilgan atom tomon siljitgan H atomi juft elektronga ega boshqa atom bilan qo‘shimcha (donor-akseptor) bog‘ hosil qilishga intiladi. Bunday vodorod atomiga ega bo‘lgan molekulalar boshqa guruh yoki molekulalardagi elektron juftga ega va elektromanfiyligi katta bo‘lgan

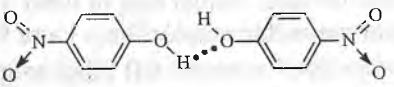
atomlar (O, N, F, Cl, Br, I) bilan *vodorod bog'* hosil qiladi. O'lchami boshqa atomlarga nisbatan ancha kichik bo'lgan H to'sqinlikka uchramasdan juft elektronlarga yaqinlasha oladi. Vodorod bog' elektrostatik tabiatga ega bo'lib, uning energiyasi kovalent bog' energiyasidan ancha kam bo'ladi. Shunga qaramasdan vodorod bog'i moddaning fizikaviy (qayn.T. va suyuq.T., uchuvchanligi, qovush-qoqligi va b.) va kimyoviy xossalariga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Quyida molekulalararo va ichkimolekulyar vodorod bog'li birik-malarga misollar keltirilgan:

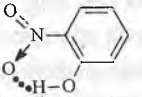


Molekulalararo vodorod bog'i



Ichkimolekulyar vodorod bog'i





Uch markazli bog' haqida bororganik birikmalar bo'limida to'xtalamiz.

3. Bog'ning xususiyatlari

Kimyoviy bog'ning xususiyatlari ko'p bo'lib, bog' uzunligi, energiyasi, qutbliligi, qutblanuvchanligi, valent burchagi shular jumlasidandir.

Molekulani tashkil qilgan atomlar markazlari orasidagi masofa - *bog' uzunligi* rentgen nurlari difraksiyasi (qattiq moddalarda), elektronlar difraksiyasi (gazlar uchun) va spektroskopiya usullari yordamida aniqlanadi. Molekula doimiy tebranishda bo'lishi sababli bog' uzunligi doimiy kattalik emas. Shuning uchun o'lchashlarda uning o'rtacha qiymati olinadi.

Bog' turi	Bog' uzunligi, nm	Birikma
C-C sp^3-sp^3, sp^2-sp^2, sp-sp	0.154; 0.134; 0.120	H_3C-CH_3, H_2C=CH_2, HC≡CH
C-H sp^3-s, sp^2-s, sp-s	0.111; 0.109; 0.106	

Atomlararo bog'ni gomolitik tarzda uzish uchun sarflanishi talab etiladigan energiya shu *bog'ning energiyasi* deb ataladi. Bu miqdor-dagi

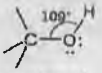
energiya atomlarning ayni shu bog'ni hosil qilganida ham ajralib chiqadi. Bog' energiyasi termokimyoviy yoki spektral usullarda aniqlanadi. Uning qiymati qanchalik yuqori bo'lsa, bog' shunchalik mustahkam, aksincha, bog' energiyasi kichik bo'lganda esa u beqaror bo'ladi.

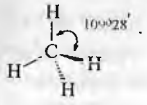
Bog' turi	Bog' energiyasi, kJ/mol	Birikma
C-C	346	H_3C-CH_3
C=C	602	$H_2C=CH_2$
C≡C	835	HC≡CH

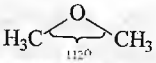
Bog'ni hosil qiluvchi atomlar elektromanfiyliklari farqi qanchalik katta bo'lsa, bog' shunchalik *qutbli* bo'ladi, chunki bog'ni hosil qiluvchi atomlarda qisman hosil bo'ladigan zaryadlar miqdori ham katta bo'ladi. *Bog'ning qutbliligi* miqdor jihatidan *dipol momenti* (μ) bilan belgilanadi va u atomlar orasidagi masofa (l) va zaryad (e) ko'paytmasiga teng ($\mu=l\cdot e$). Bog'ning dipol momenti qanchalik katta bo'lsa, qutbliligi shuncha yuqori bo'ladi.

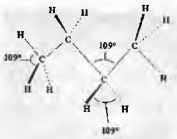
Bog'ning qutblanuvchanligi qutbsiz yoki qutbliligi kichik bo'lgan bog'ning reagent, erituvchi yoki katalizatorning elektr maydoni ta'siri ostida qutbli bog'ga aylanishi yoki qutbliligining ortishidir. Qutblanuvchanlik elektronlarning harakatchanligiga bog'liq. *Yadro-dan uzoqda joylashgan π-bog' elektronlarining harakatchanligi σ-bog' elektronlarinikidan yuqori bo'ladi.* Demak, π-bog'ning qutblanuvchanligi σ-bog' qutblanuvchanligidan yuqori. Bog'ning qutblanuvchanligi μ_α miqdoriy jihatdan tashqi elektr maydonining kuchlanganligiga (H) va molekulaning ichki tuzilishi bilan bog'liq bo'lgan qutblanuvchanlik koeffitsientiga (α) bog'liq ($\mu_\alpha=H\cdot\alpha$). Dipol momenti va qutblanuvchanlik molekulaning elektr xossalariga taalluqli bo'lib, ularning qiymati molekulalarning bir-biriga qanchalik kuchli tortilishini ko'rsatadi.

Bog'ning valent burchagi yoki bog'ning fazoda yo'nalganligi berilgan atomning boshqa atomlar bilan hosil qilgan bog'larining yo'nalishlari orasidagi burchakdir. U atomlarning tabiati, radiusi, gibridlanish turi kabi omillarga bog'liq. Quyida ba'zi kimyoviy bog'larning valent burchaklari berilgan:


metanol

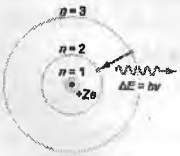

metan


dimetilefir


n-butan

4. Kovalent bog‘ning fizik tabiati
Atom va molekulyar orbitallar. Gibridlanish

Rezerford va Bor tomonlaridan taklif qilingan atomning planetar modeli (XIX asr boshlari) oradan qisqa vaqt o‘tib, spektral ma’lumotlarni tushuntirib bera olmay qoldi. Natijada bu nazariyalarni rivojlantirish zarurati tug‘ildi.



Atom modeli (N. Bor).

Zommerfeld tomonidan ikkinchi kvant son (l) fanga kiritilgan. Unga ko‘ra elektron faqat aylanma orbitalarda emas, balki elliptik orbitalarda ham harakatlanadi. Bor tomonidan kiritilgan n bosh kvant soniga mos holda, orbital kvant son 0 dan boshlab n-1 qiymatlarini qabul qiladi. Uning har qaysi qiymatiga elektron orbitasining ma’lum shakllari mos keladi.

Atom orbitallarining boshqa *atom orbitallari* (AO) bilan o‘zaro qoplanishi natijasida *molekulyar orbitallar* (MO) hosil bo‘ladi va kimyoviy bog‘ yuzaga keladi. Bog‘ hosil bo‘lishida qatnashgan atomlarning elektronlari endilikda molekulyar orbitallarda joylashadi. Bog‘lovchi, bo‘shashtiruvchi, yuqori band va quyi bo‘sh molekulyar orbitallar (YuBMO va QBMO; B3MO, HCMO; HOMO, LUMO) bo‘ladi.

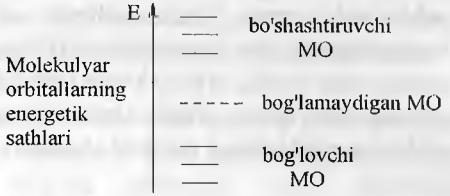
MO nazariyasida molekuladagi elektronlar alohida atom yoki bog‘larga emas, balki butun molekulaga tegishli deb qaraladi. Elektronlar joylashadigan energetik sathlar MO deyiladi. Molekulada uni tashkil qilgan atomlar soni va tabiatidan kelib chiqqan holda ma’lum sondagi *bo‘sh* va *band* MO bo‘ladi. Orbitallarning elektronlar bilan to‘lib borishi eng kichik energiyali MO dan boshlanadi. Har bir MO da qarama-qarshi spinli 2 ta elektron joylashishi mumkin.



R.S. Malliken
(1896-1986)

1966y Nobel mukofoti sohibi R. Malliken (Mulliken) talabalik yillaridayoq organik xloridlarga oid ilmiy ishini chop qilgan. Simob izotoplarini fraksion haydash usulida ajratgan. Ikki atomli molekulalarning chiziqli spektriga izotoplarning ta'siri bilan qiziqqan. Molekulalar va kimyoviy bog'larning elektron tuzilishini tavsiflash uchun F. Xund bilan birga MO usulini ishlab chiqqan. Yangi nisbiy elektromanfiylik qiymatlarini taqdim etgan. Kislota-asos reaksiyalariga kvant mexanikasini qo'llagan.

Bog'lovchi MO - elektronlarning joylashishi molekula umumiy energiyasining kamayishiga olib keluvchi MO. *Bo'shashtiruvchi MO* - elektronlarning joylashishi molekula umumiy energiyasining ortishiga olib keladigan MO. *Bog'lamaydigan MO*ga elektronlarning joylashishida molekula umumiy energiyasi o'zgarishsiz qoladi.

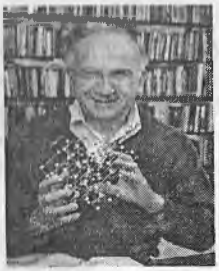


Ko'pgina organik reaksiyalarning tezligi reagentlarning MO qanchalik samarali ta'sirlashishiga, ya'ni o'zaro qoplashishiga bog'liq. Bir xil energiyali AO larning qoplashishidan mustahkam kovalent bog'lar paydo bo'ladi. Masalan, N_2, O_2, F_2 bog'lari NH_3, H_2O, HF bog'lariga nisbatan mustahkam bo'ladi. Shuningdek, ikki orbital o'zaro ta'sirlashishi uchun ular biror simmetriya elementiga nisbatan bir xil simmetriyaga ega bo'lishi shart.



K. Fukui
(1918–1998)

K. Fukui "Kimyoviy reaksiyalar sodir bo'lishi nazariyasi" uchun 1981y Nobel mukofoti sovrindori bo'lgan. Molekulalar elektron tuzilishining reaksiya mexanizmiga ta'sirini o'rgangan. Chegaraviy orbitallar nazariyasini taklif etib, uni katalitik reaksiyalarni o'rganishda qo'llagan. Shved qirolligi Akademiyasi a'zolaridan biri: "Naftalin bo'yoqlar ishlab chiqarishda dastlabki moddalardan biridir. Undagi vodorod atomlarining turli reaksion qobiliyat namoyon qilishini faqatgina Fukui nazariyasi tushuntirib bera oldi" degan edi.



R. Xoffman
(1937y.t.)

R. Xoffman (Hoffmann) 1981y Nobel mukofoti sovrindori. U Fukuidan xabarsiz holda kimyoviy reaksiyalar vaqtida atom va molekulalar to'qna-shuvining birlashgan kvant nazariyasini ishlab chiqqan. Chegaraviy orbitallar konsepsiyasi va orbital simmetriyasining saqlanishi nazariyalari (1965y, "Vudvord-Xoffman qoidasi") molekulalar to'qnashishidagi o'zaro ta'sirni tushunish sohasini kengaytirgan. Ilmiy izlanishlari barqaror va beqaror molekulalar, o'tish holatlarining elektron tuzilishini o'rganishga bag'ishlangan. Kvant-kimyoviy hisoblash usullarini organik birikmalarning tuzilishi va reaksion qobiliyati muammolarini yechishda qo'llagan. U hamkasblari bilan Xyukkel usulida MO sxemasining kengaytirilgan shaklini ishlab chiqqan. Bog'lararo o'zaro ta'sir, orbitallarning giper-kon'yugatsion ta'siri, orbitallarning chegaraviy nazorati umumiy prinsipi shu ishlarning natijalari edi. Metall sirtlarining CH_4, atsetilen va CO bilan ta'siri sohalarida katta yutuqlarga erishgan.

Yadrolararo o'qqa nisbatan silindrik simmetriyaga ega bo'lgan MO σ belgi bilan ifodalanadi (σ - bog'lovchi MO, σ*-bo'shashtiruvchi MO). MO p-orbitallarning yonlama qoplashishidan hosil bo'lsa, π-orbital deyiladi. Unga mos π-bog'lovchi, π*-bo'shashtiruvchi MO deyiladi. Yuqori band va quyi bo'sh MO *chegaraviy molekulyar orbitallar* deb ham ataladi. Organik birikmalarning reaksion qobiliyatini tushuntirishda ularning nisbiy zichligidan foydalaniladi. Masalan, etilen molekulasidan elektron chiqariladigan bo'lsa (*oksidlanish*) u dastlab π-orbitaldan ketadi, elektron olganida esa (*qaytarilish*) π*-orbitalga keladi. Xuddi shunga o'xshash, etilenning elektrofil zarracha (masalan, H^+) bilan ta'sirlashishida YuB π-MO (YuBMO), nukleofil reagent (masalan, OH^-) bilan ta'sirlashishida esa quyi bo'sh π*-MO (QBMO) ishtirok etadi. Zamonaviy organik kimyoda chegaraviy molekulyar orbitallar organik birikmalarning kislota-asosligini baholashda, S_N2 tipidagi, Dils-Alder, 1,3-dipolyar siklobirikish, elektrotsiklik reaksiyalar, aromatik qatordagi elektrofil almashinish reaksiyalarini yoritishda keng ishlatiladi.

Energiyalari o'zaro yaqin bo'lgan atom orbitallari bir-biri bilan ta'sirlashib, shakl va energiyalari bir xil bo'lgan gibrid orbitallarni hosil qilishi *gibridlanish* deb ataladi. Gibrid orbitallarning o'zaro qoplanishi gibridlanmagan orbitallarga nisbatan katta bo'lganligi sababli mustahkam bog'lar hosil qiladi.



J.A. Popl
(1925–2004)

1998y Nobel mukofoti sovrindori J.A. Popl (Pople) nazariyotchi kimyogar. Ko'p ishlatiladigan kvant kimyoviy dastur - Gaussianni ishlab chiqqan. Suv mexanikasi, YaMR, yarim-empirik nazariya (MO ni hisoblash), ab initio kvant kimyo usullari bo'yicha izlanishlar olib borgan.



V. Kohn
(1923y.t.)

1998y Nobel mukofoti sovrindori V. Kohn zichlik funksionali nazariyasini rivojlantirgan.

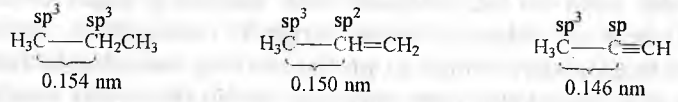
sp^3-gibridlanish. Uglerod atomi kimyoviy reaksiyalarga kirishayotganda asosiy holatdan ($1s^2 2s^2 sp^2$) qo'zg'algan holatga ($1s^2 2s^1 sp^3$) o'tadi. Tashqi pog'onadagi 4ta atom orbitaldan shakl va energiyalari bir xil bo'lgan 4ta gibrid sp^3-orbitallar yuzaga keladi. Ular tetraedr uchlariga yo'nalgan holda 109.5° burchak hosil qilib fazoda joylashadi. Bunday gibridlanish to'yingan uglevodorodlar va ularning hosilalaridagi uglerod atomlariga xos bo'ladi.

sp^2-gibridlanish. Uglerod atomidagi tashqi 1ta s va 2ta p orbitallarning gibridlanishidan 3ta sp^2-gibrid orbitallar yuzaga keladi. Ular tekislikda 120° burchak bilan joylashadi. Gibridlanmagan p orbital ana shu tekislikka perpendikulyar holda bo'ladi. Bunday gibridlanish to'yinmagan uglevodorodlar (alkenlar), karbonil va karboksil funksional guruhlaridagi uglerod atomlariga xos bo'ladi.

sp-gibridlanish. Uglerod atomidagi tashqi 1ta s va 1ta p orbitallarning gibridlanishidan 2ta sp-gibrid orbitallar yuzaga keladi, ular chiziqda 180° burchak hosil qilib joylashadi. Gibridlanmagan 2ta p orbitallar esa o'zaro perpendikulyar tekisliklarda bo'ladi. Bunday gibridlanish alkinlar va nitrillarda kuzatiladi.

C atomining valentliklari yo'nalishi			—C≡	=C=
Gibridlanish turi, gibridlangan va gibridlanmagan orbitallar soni	sp^3 4ta sp^3-gibrid orbitallar	sp^2 3ta sp^2-gibrid orbitallar, 1ta gibridlan-magan p-orbital	sp 2ta sp-gibrid orbitallar, 2ta gibridlan-magan p-orbitallar	sp 2ta sp-gibrid orbitallar, 2ta gibridlan-magan p-orbitallar
Hosil qilinadigan bog' turlari	4ta σ-bog'	3ta σ-bog' 1ta π-bog'	2ta σ-bog' 2ta π-bog'	2ta σ-bog' 2ta π-bog'
O'rtacha valent burchaklar	109°28'	120°	180°	180°

Gibridlanish turiga qarab C-C bog' uzunligi o'zgarishini quyidagi misolda yaqqol ko'rish mumkin:



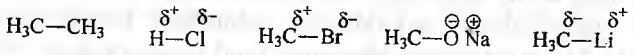
Ugleroddan boshqa element atom orbitallari ham gibridlanishi mumkin. Masalan, ammoniy ioni va unga mos alkilammoniy kationlarida azot atomi elektron orbitallari sp^3, piridinda sp^2, nitril-larda esa sp-gibridlanish holatida bo'ladi.



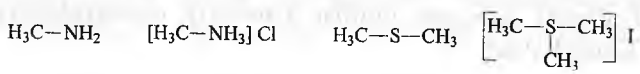
Savol va topshiriqlar

1. Atsetanilid molekulasi tarkibidagi kimyoviy bog'larni hosil qilishda qatnashgan sp^3-, sp^2-gibrid orbitallar sonini aniqlang.

2. Quyida keltirilgan birikmalardagi kimyoviy bog'lar turini tavsiflang. Qisman yoki to'liq zaryadlarning hosil bo'lishini tushuntiring.



3. Keltirilgan formulalarni bog' hosil qilishda qatnashmagan elektron juftlar bilan to'ldiring. Kerakli o'rinlarga zaryadlar qo'ying.



II BOB. ORGANIK BIRIKMA REAKSION QOBILIYATINING ASOSIY PRINSIPLARI

1. Organik reaksiyalar borishining o'ziga xos xususiyatlari

Odatda ionlar ishtirok etadigan noorganik reaksiyalar tez sodir bo'ladi va xona haroratida ham oxirigacha boradi. Organik reaksiyalarda esa ko'pincha eski kovalent bog'larning uzilishi va yangilarining hosil bo'lishi kuzatiladi. Buning uchun maxsus sharoitlar talab qilinadi: ma'lum temperatura, reaksiya sodir bo'lish vaqti, katalizator ishtiroki, erituvchi tabiati va b. Odatda bitta emas, bir vaqtning o'zida bir necha reaksiyalar sodir bo'ladi, natijada olish maqsad qilingan birikmaning unumi kamayadi. Shuning uchun organik reaksiyalarni tasvirlashda reaksiya tenglamalari o'rnida ko'pincha ularning sxemalari keltiriladi.

Organik reaksiyalar juda murakkab bo'lib, bir necha bosqichlarda borishi, hatto sxemadagi tasvirlashga mos kelmasligi mumkin. Oraliq birikmalar sifatida karbokationlar R^+, karboanionlar R^-, erkin radikallar R, karbenlar $:CX_2$, kation-radikallar $R^{+\cdot}$, anion-radikallar $R^{-\cdot}$ va boshqa faol zarrachalar hosil bo'ladi. Ular juda qisqa vaqt yashovchi beqaror zarralardir. Reaksiya vaqtida molekulyar va boshqa zarrachalar darajasida sodir bo'ladigan barcha o'zgarishlarni tasvirlash *reaksiya mexanizmi* deyiladi. Reaksiyalar bog'lar uzilishi va hosil bo'lishi, reaksiyaning boshlanish usuliga ko'ra, uning molekulyarligiga ko'ra klassifikatsiya qilinadi.

Atom va molekulalarning kimyoviy xossalari ulardagi mavjud elektronlar bilan bog'liq. Kimyoviy reaksiyalarda o'zaro ta'sirlashuv-chi atomlarning tashqi qavatdagi valent elektronlari asosiy vazifani bajaradi. O'zaro yaqinlashgan atomlarning orbitallari bog'lovchi MO hosil qilganida ikki atom orasida kimyoviy bog' yuzaga keladi.

Kimyoviy reaksiyaning yo'nalishi ta'sirlashuvchi molekulalardagi elektronlarning qanday taqsimlanganligiga bog'liq. Molekuladagi elektron zichlikning taqsimlanishi va yangi bog' hosil bo'lish imkoniyatlarini jamlagan omillar kimyoviy reaksiyalarning borishiga asosiy sabab bo'ladi.

Organik birikmalarning reaksion qobiliyatiga oid umumiy qoida quyidagicha: ko‘pgina reaksiyalarda funksional guruh va unga yaqin joylashgan qismlar qatnashadi. Bunga C-C va C-H bog‘larining bosh-qa bog‘larga nisbatan mustahkamligi, shuningdek, funksional guruh va uning atrofidagi bog‘larning ko‘proq qutblanishi sabab bo‘ladi.

2. Organik reaksiyalarning turlari

Kimyoviy reaksiyalarda ma’lum bog‘lar uziladi, yangi bog‘lar hosil bo‘ladi. Noorganik reaksiyalardan farqli o‘laroq, organik reaksiyalarda ko‘pincha molekulalar qatnashadi. Nisbatan sekin sodir bo‘luvchi bu reaksiyalar ma’lum sharoit yoki katalizatorlar ishlatilishini talab etadi. Organik reaksiyalarda asosiy mahsulotdan tashqari qo‘shimcha mahsulotlar ham hosil bo‘lganligidan, odatda, ular stexiometrik nisbatlar ko‘rsatilgan kimyoviy tenglama ko‘rinishida emas, balki sxema ko‘rinishida bo‘ladi. Reaksiya sxemasida dastlabki moddalar, reaksiya sharoiti va mahsulotlar ko‘rsatiladi. Strelka ustida reaksiya sharoiti, ta’sir qiluvchi reagent; uning tagida esa ajraladigan qo‘shimcha mahsulotlar beriladi.

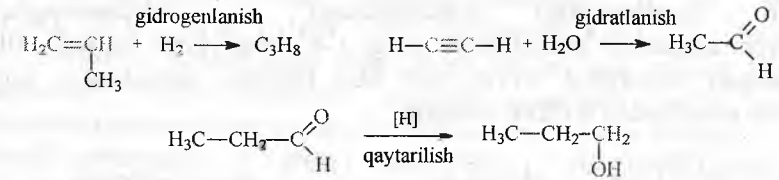
Organik reaksiyalar natijasiga, reaksiyaga kirishayotgan zarrachalar tabiatiga va eng sekin ketadigan bosqichda ishtirok etadigan molekulalar soniga ko‘ra klassifikatsiya qilinadi.

Reaksiya natijasiga qarab organik reaksiyalar quyidagicha klassifikatsiya qilinadi:

1. *Almashinish reaksiyalari (замещение; substitution)*da molekuladagi biror atom (yoki atomlar guruhi) boshqa atom (yoki atomlar guruhi)ga almashinishi natijasida yangi molekula hosil bo‘ladi:

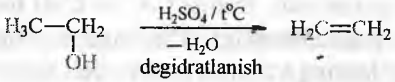


2. *Birikish reaksiyasi (присоединение; addition)*da ikki yoki undan ortiq molekulalardan yagona yangi modda hosil bo‘ladi:

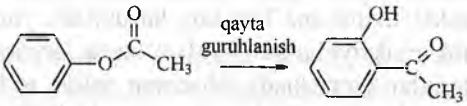


3. *Ajralish (tortib olinish, parchalanish; элиминирование, разложение; elumination, degradation)* reaksiyasida molekula tarkibidan

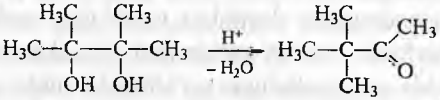
biror atom yoki atomlar guruhi chiqib ketadi va odatda qo‘sh bog‘ tutgan yangi molekula hosil bo‘ladi:



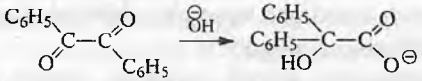
4. *Qayta guruhlanishda (перегруппировка; rearrangement; izomerlanish)* atom yoki guruhlarning ichkimolekulyar ko‘chishlari sodir bo‘ladi. Bu reaksiyalar almashinish reaksiyalariga kiradi:



Qayta guruhlanish reaksiyalari ichkimolekulyar va molekulalararo turlarga bo‘linadi. Ular elektrofil, nukleofil va radikal tabiatli reagentlar ta’sirida va shunday zarrachalar ishtirokida amalga oshadi:

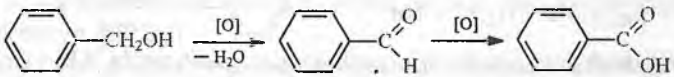


ichkimolekulyar elektrofil qayta guruhlanish

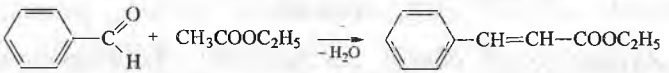


ichkimolekulyar nukleofil qayta guruhlanish

5. *Oksidlanish-qaytarilish (окисление-восстановление; oxidation-reduction)* reaksiyalari ham birikish, ham almashinish, shuningdek, tortib olinish reaksiyalari bo‘lishi mumkin:



6. *Kondensatsiya (condensation) va polikondensatsiya (polycondensation) reaksiyalari* yangi C-C bog‘i hosil bo‘lishi bilan boradigan reaksiyalar bo‘lib, ular ham birikish, almashinish, tortib olinish reaksiyalari bo‘lishi mumkin:





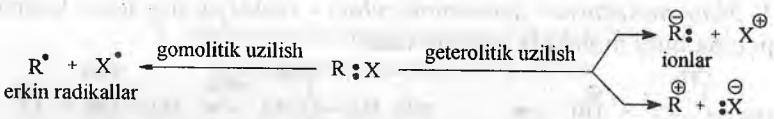
P. J. Flori
(1910–1985)

1974y makromolekulalar fizikaviy kimyosi sohasida erishgan nazariy va amaliy natijalari uchun Nobel mukofoti sohibi bo'lgan P. Flori (Flory) polikondensatsiya nazariyasi asoschilaridan biridir. U polimer eritmalari va makromolekulalari statistik mexanikasi nazariyalariga katta hissa qo'shgan. Uning ishlari asosida qovushqoqlik, sedimentatsiya va diffuziyani o'lchash orqali makromolekula tuzilishi va xossalarini aniqlash usullari ishlab chiqilgan.

Organik reaksiyalarni reaksiyaga kirishayotgan zarrachalar tabiatiga qarab klassifikatsiyalash

Organik birikmalarning molekulasi butunligicha yoki zarrachalarga bo'lingan holda kimyoviy reaksiyaga kirishishi mumkin. Reaksiyaga kirishayotgan asosiy organik modda - *substrat,* unga ta'sir qiluvchi modda *reagent* deyiladi. Reagentning elektron tabiati qanday reaksiya sodir bo'layotganligini ko'rsatadi.

Reaksiya vaqtida molekula tarkibidagi eski bog'ning uzilishi va yangi bog'ning hosil bo'lishi kuzatiladi. Kovalent bog' *geterolitik (ion)* va *gomolitik (radikal)* tarzda uzilishi mumkin:



Bog'ning *geterolitik (ion)* tarzda uzilishi bog'ni hosil qilgan elektron juftning bitta atomda qolishi bilan boradi. Elektron juftga ega atom manfiy ion (*anion*) va elektronsiz qolgani musbat ion (*kation*) hosil qiladi.

Elektronga tanqis bo'lgan reagentlar (*kationlar* - H^+, Br^+, R^+, $R\text{-}^+C{=}O$, $^+NO_2$, $^+SO_3H$, $C_6H_5N_2^+$ yoki molekulalar - SO_3, BF_3, $AlCl_3$, $ZnCl_2$) elektron zichligi katta markazlarga ega bo'lgan substrat bilan ta'sirlashadi. Ushbu reagentlar *elektrofil reagentlar* bo'lib, ular ishtirokida boshlanadigan reaksiyalar *elektrofil reaksiyalar* deyiladi.
Eletrofil zarrachalar: H^+, H_3O^+, $^+NO_2$ (HNO_3), ^+NO (HNO_2), PhN_2^+, R_3C^+, $RC^+{=}O$, SO_3, H_2SO_4, CO_2, BF_3, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, ICl, Br_2, O_3.
Nukleofil zarrachalar: H^-, BF_4^-, HSO_3^-, HO^-, RO^-, RS^-, ^-CN, $RCOO^-$, $RC{\equiv}C^-$, $^-CH(CO_2Et)_2$, H_2O, NH_3, RNH_2, $NaNH_2$, C_6H_6, RLi, RMgX,

$LiAlH_4$ va h.k. Bu zarrachalar ishtirokida boshlanadigan reaksiyalar nukleofil reaksiyalar deyiladi.

Bog'ning *gomolitik (radikal) mexanizm*da uzilishi bog'ni hosil qilgan elektron juftning ikki atom orasida teng taqsimlanishi va erkin radikallar hosil bo'lishi bilan boradi:

$$\underset{\text{molekula}}{Cl:Cl} \longrightarrow \underset{\text{erkin radikallar}}{2\,Cl^{\bullet}}$$

Radikallar ishtirokida boshlanadigan reaksiyalar radikal yoki gomolitik reaksiyalar deyiladi. Shunday qilib, bu klassifikatsiya bo'yicha organik reaksiyalar quyidagi turlarga bo'linadi:

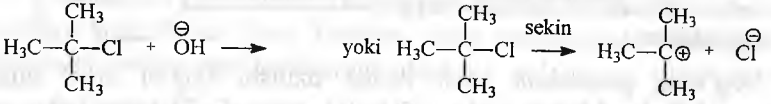
1. *Molekulyar (molecular)* reaksiyalar.
2. *Elektrofil (elecrtophile)* reaksiyalar.
3. *Nukleofil (nucleophile)* reaksiyalar.
4. *Radikal (gomolitik; radical, homolytic)* reaksiyalar.

Birikish, almashinish yoki ajralish reaksiyalari ham molekulyar, elektrofil, nukleofil va radikal mexanizmlarda borishi mumkin.

Organik reaksiyalarni ularning eng sekin ketadigan bosqichida ishtirok etadigan molekulalar soniga ko'ra klassifikatsiyalash

Bu belgiga ko'ra reaksiyalar:

1. *Monomolekulyar (monomolecular)* - reaksiyaning sekin ketuvchi bosqichida bitta molekula ishtirok etadi:



2. *Bimolekulyar (bimolecular)* - reaksiyaning sekin ketuvchi bosqichida ikkita molekula bir vaqtda ishtirok etadi:



3. *Molekulyarligi yuqori bo'lgan (high molecular)* reaksiyalarga bo'linadi.

Reaksiyaning molekulyarligi bitta bosqichda ishtirok etadigan zarrachalar (molekula, ionlar va h.k.) soniga bog'liq. U reaksiya tezligini belgilovchi sekin boruvchi bosqich bilan aniqlanadi va reaksiya mexanizmiga bog'liq bo'ladi.

Molekulyarlikdan farqli o'laroq *reaksiya tartibi* tajriba yo'li bilan aniqlanuvchi kattalikdir. Reaksiyaning umumiy tartibi reaksiya tezligi formulasiga kiruvchi reaksiyada ishtirok etayotgan zarrachalarning

konsentratsiyalariga bog'liq. Konsentratsiyalari reaksiya tezligi tenglamasiga kiritiladigan reagentlarning soni *reaksiya tartibi* deb ataladi. Reaksiya tartibi jarayonni matematik ifodalaydi va u reaksiyaning molekulyarligi bilan mos kelishi shart emas.

Birinchi tartibli reaksiya: $AB \rightarrow A + B \qquad \upsilon = k\,[AB]$

Ikkinchi tartibli reaksiyalar: $A + B \rightarrow AB \quad \upsilon = k_2\,[A]\,[B]$

yoki $2A \rightarrow B \qquad \upsilon = k_2\,[A]^2$.

Uchinchi tartibli reaksiyalar: $A + B + C \rightarrow D \quad \upsilon = k_3\,[A]\,[B]\,[C]$;

$A + 2B \rightarrow AB_2 \quad \upsilon = k_3\,[A]\,[B]^2$; $2A + B \rightarrow A_2B \quad \upsilon = k_3\,[A]^2\,[B]$;

Odatda reaksiyaning reagentlardan biriga nisbatan tartibi muhim hisoblanadi.

Metilbromidning gidrolizi uchun *reaksiya tartibi* va *molekulyarligi* bir-biriga mos keladi:

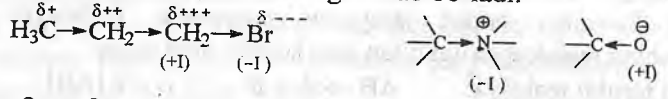
$$CH_3{-}Br + H_2O \longrightarrow CH_3{-}OH + HBr$$

Bu reaksiyaning umumiy tartibi 2 va bimolekulyardir. Ammo reaksiya tartibi va molekulyarligi har doim ham bir-biriga mos kelavermaydi. Masalan, bimolekulyar reaksiyada reagentlardan birining konsentratsiyasi deyarli o'zgarmasa reaksiya birinchi tartibli bo'ladi. Bu reagentlardan biri ortiqcha olinganda yoki u bufer sistemaning komponenti bo'lganida amalga oshadi. Demak, reaksiya tartibi uning molekulyarligidan kam bo'lishi mumkin.

3. Molekulada atomlarning o'zaro ta'siri
Induksion va mezomer ta'sirlar

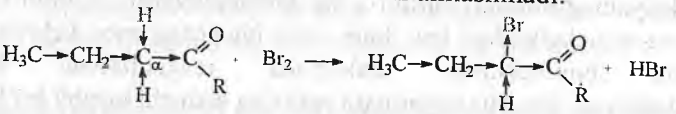
Bir xil atomlardan tuzilgan vodorod molekulasida (H-H) yoki simmetrik molekulalarda (masalan, $H_3C\text{-}CH_3$) kovalent bog'ning elektron jufti (H:H va C:C) ikki atom orasida tekis taqsimlanadi. Bunday bog' *qutbsiz bog' (неполярная связь; nonpolar bond)* deyiladi. Kovalent bog'ni hosil qilgan atomlar bir xil bo'lmasa (H_3C-Br, H_3C-OH) yoki molekula nosimmetrik bo'lsa ($H_3C\text{-}CH{=}CH_2$), bog'ning elektronlari tekis taqsimlanmasdan biror atom tomon siljigan bo'ladi. Bunday bog'ni *qutbli bog' (полярная связь; polar bond)* deb ataladi. Molekulaning biror atomi yoki atomlar guruhidagi elektron juftning σ-bog' bo'ylab siljishiga sabab bo'luvchi ta'siri *induktiv effekt (I)* deyiladi. Induktiv effekt o'zaro to'g'ridan-to'g'ri bog'langan atomlar orasida kuchli ifodalanadi. O'zaro σ-bog'lar orqali bog'langan uglerod atomlari zanjiri mavjud bo'lganda esa, elektron zichlik zanjir bo'ylab uzatiladi,

ammo uning ta'siri masofa ortgan sari kamayib boradi. Bunga σ-bog' elektronlarining harakatchan emasligi sabab bo'ladi.



Bu yerda δ+ < δ++ < δ+++, ya'ni bromga yaqin C atomlarining qisman musbat zaryadi katta va aksincha, uzoqdagi C atomlarining zaryadi kichik bo'ladi. Atom yoki guruhda to'la holda musbat yoki manfiy zaryad bo'lganda induktiv ta'sir eng katta qiymatga ega.

Induktiv ta'sir organik birikma xossalariga va reaksiya yo'nalishiga kuchli ta'sir qiladi. Masalan, karbonil guruh tutgan birikmalarning (aldegidlar, ketonlar, karbon kislota efirlari) bevosita CO guruhga bog'langan C (α-C) atomida elektron zichlik kamayishi undagi H atomining harakatchan bo'lishiga olib keladi. Natijada galogenlar bilan reaksiyada aynan mana shu vodorod atomi almashinadi:

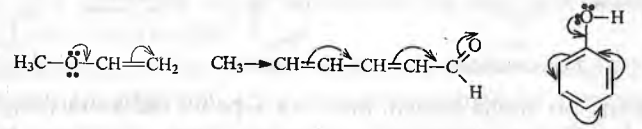


Induktiv effekt additiv xossaga ega. Masalan, CF_3 guruhi juda kuchli -I effektga ega. Bunda 3ta ftor atomining induktiv ta'sirlari qo'shiladi. Uglerod atomining gibridlanish holati ham uning induktiv ta'sirini o'zgartiradi va -C≡CH (sp-) hamda -CH=CH_2 (sp^2-) guruhlari sp^3 gibridlangan uglerod atomidan farqli ravishda -I effekt namoyon qiladi:

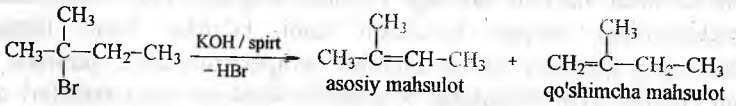
+I effekt (elektron uzatish)	–I effekt (elektronni tortish)
$-C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 > -CH_2CH_3 > -CH_3$ $-B^-(OH)_3 > -COO^- > -B(OH)_2 > -CH_3$ $-Se^- > -S^- > -O^-$	$-I < -Br < -Cl < -F$ $-NH_2 < -OH < -F$ $-NH_2 < -NHCOCH_3 < -NHCOCF_3 < -N(CF_3)_2$ $-NO_2 < -N^+(CH_3)_3 < -N^+{\equiv}N$ $-OH < -OCH_3 < -OCF_3$ $-CH(CF_3)_2 \approx -COOC_2H_5 < -C{\equiv}N$

Molekuladagi atom yoki atomlar guruhi ta'sirining kon'yugirlangan qo'sh yoki uch bog' elektronlarining (*π,π-tutashish*) yoki element atomi bo'linmagan elektronlari orbitallarining qo'sh bog' elektron orbitallari (p,*π-tutashish*) bilan tutashishi orqali uzatilishi *mezomer ta'sir* (yoki *tutashish effekti*, ±M) deb ataladi. Bunda elektron zichlikning siljishi

egilgan strelka bilan ko‘rsatiladi. Kon’yugirlangan qo‘sh bog‘lar zanjiri bo‘ylab mezomer ta’sir kuchi deyarli so‘nmasdan uzatiladi. Masalan:

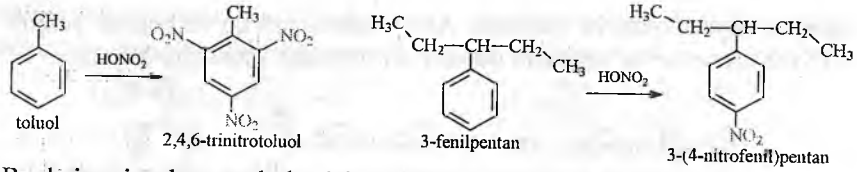


Yuqorida alkil guruhlarining +I ta’siri $-C(CH_3)_3$ > $-CH(CH_3)_2$ > $-CH_2CH_3$ > $-CH_3$ qatorida kamayishi aytib o‘tildi. Ammo bu guruhlar to‘yinmagan sistema (qo‘sh bog‘ yoki aromatik sistema) bilan bog‘langan holatlarda ularning keltirilgan tartibi o‘zgarishi, hatto teskari yo‘nalishda ifodalanishi mumkin. Bu holat alkil guruhlarining ta’siri +I ta’sirdan boshqa mexanizmda ham bo‘lishi mumkinligini ko‘rsatadi. Ushbu ta’sir molekuladagi elektronlarning delokallanishida qo‘shni C-H σ-bog‘ining ishtirok etishi bilan tushuntiriladi va u *giperkon’yugatsiya* deb ataladi. Giperkon’yugatsiya to‘yinmagan bog‘ga qo‘shni α-C dagi vodorod atomlari bilan bog‘liq. Bu ta’sir $-CH_3$ guruhida eng katta qiymatga ega bo‘ladi, $-C(CH_3)_3$ guruhda esa umuman bo‘lmaydi. Giperkon’yugatsiya chetki bo‘lmagan qo‘sh bog‘ga ega birikmalarning termodinamik barqarorligini tushuntirishda ishlatilishi mumkin. Masalan, 2-metilbuten-2 da 9ta α-C-H, 2-metilbuten-1 da 5ta α-C-H bo‘ladi. Shuning uchun 2-brom-2-metilbutanga ishqorning spirtdagi eritmasi ta’sirida HBr tortib olinishida asosan 2-metilbuten-2 hosil bo‘ladi:



4. Fazoviy ta’sir

Organik birikmalar molekulalari ham boshqa har qanday zarracha kabi ma’lum o‘lchamlarga ega. Bu o‘lchamlar molekulaning kimyoviy xossalariga ta’sir qiladi. Misol tariqasida toluol va 3-fenilpentanni aromatik yadro bo‘yicha nitrolash reaksiyalarini ko‘rib chiqamiz. Toluol nitrolanganda 2,4,6-trinitro-, 3-fenilpentan nitrolanganda esa faqat 4-nitromahsulot hosil bo‘ladi:



Reaksiyaning bu tarzda borishi metil va 3-pentil radikallarining induktiv ta'sirlari natijasida aromatik yadroning *orto-* va *para*-holatlarida elektron zichlik ortishi, 3-fenilpentanda esa *orto*-holatlarning hajmi katta bo'lgan ikkilamchi pentil guruhi tomonidan *fazoviy (пространственное экранирование; spatial screening) to'silishi* bilan izohlanadi.

5. Molekulalararo tortishish kuchlari

Gaz fazadagi molekulalararo tortishish kuchlari molekula harakatchanligiga kam ta'sir qiladi. Kristallardagi bu tortishish molekula va ionlar orasida kuchli ifodalanganligi sababli qattiq tuzilishlar yuzaga keladi. Suyuqliklarda esa molekulalarning kinetik energiyasi ularning o'zaro ta'sir potensial energiyalariga yaqin bo'ladi. Molekulalarni birgalikda ushlab turadigan tortishish kuchlari *Van-der-vaals* kuchlari deb ataladi. Ularni 3 guruhga ajratish mumkin:

1. Qutbli molekulalar orasidagi dipol-dipol ta'sir;

2. Dipol va indutsirlangan dipol ta'siri;

3. Dispersion ta'sirlar (indutsirlangan dipol - indutsirlangan dipol ta'siri).

Bu ta'sirlar maxsus holdagi vodorod bog'lari yoki donor-akseptor komplekslaridagi zaryad ko'chishi kabi ta'sirlar bilan birgalikda moddalarning qaynash va suyuqlanish temperaturalarini, gazlarda ideal gazdan chetlanuvchi xossalarni belgilaydi. *Van-der-vaals* kuchlari o'zaro ta'sirlashuvchi dipollar orasidagi masofaning (l) 6-darajasiga proporsional: l^6. Bu esa ularning kichik masofalarda ta'sir qilishi va masofa uzoqlashganida kamayishini ko'rsatadi. Molekulalar o'zaro yaqin kelganida bir-biridan itarilish kuchlari yuzaga keladi. Tortilish va itarilish kuchlari teng bo'lgan masofa *Van-der-vaals masofasi* deyiladi.

6. Organik reaksiyalar vaqtida hosil bo'ladigan oraliq zarrachalar: anionlar, kationlar va erkin radikallar

Molekula tarkibidagi bog' geterolitik uzilganda *anion* va *kation* hosil bo'ladi. Ular: elektron juftga ega bo'lgan alkil guruhi *karbanion* (C

atomida manfiy zaryad mavjud) va musbat zaryadga ega bo'lgan alkil guruhi esa *karbokation* (yoki *karboniy ioni*) deb ataladi.

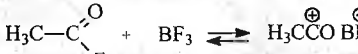
Bog'ning gomolitik tarzda uzilishidan toq elektronli zarrachalar - *erkin radikallar* hosil bo'ladi.

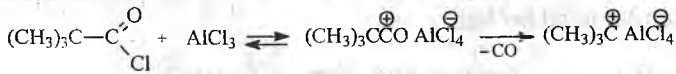
Ko'pgina reaksiyalarda oraliq mahsulotlar (*intermediatlar*) sifatida karbokationlar hosil bo'ladi. Ular ko'pincha eritmalarda barqaror bo'lib, ayrimlarini tuz holida ajratib olish mumkin. Eritmada karbokation erkin holda (qutbli erituvchilar bilan solvatlangan) yoki *ion juft* shaklida mavjud bo'ladi. Ion juftda u manfiy zaryadli *qarshi ion* bilan yaqin joylashadi. Ion juftlar ko'pincha qutbsiz erituvchilarda hosil bo'ladi.

Karbokationlarni hosil qilish usullari:

1. *Neytral molekulalarning geterolitik parchalanishi*:

Karbokationlar hosil bo'lishi uchun odatda kuchli qutbli, ionlarni kuchli solvatlovchi muhit zarur bo'ladi. Ionlanish Lyuis kislotalari ta'sirida amalga oshishi mumkin:

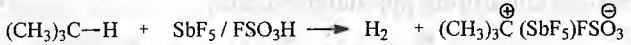




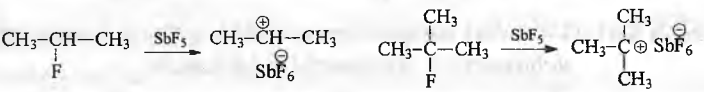
Katalizator sifatida SbF_5 ni suyuq SO_2 eritmasida qo'llanilganda oddiy alkil kationlari olinib, ularning YaMR-spektrlari o'rganilgan.



Superkislotalar ishlatilganda hatto alkanlardan ham karbokationlar olingan.



Ola "Nazariy organik kimyo" kitobi, 4 jildli "Fridel-Krafts reaksiyalari va o'xshash reaksiyalar" monografiyasi va "Karbokationlar" tushunchasining muallifidir. Ola karbokationlarni kuzatishda superkislotalarni ishlatgan:



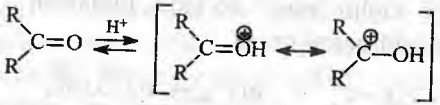


J. Ola (1927y.t.)

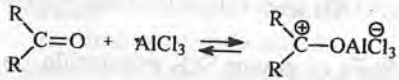
1994y Nobel mukofoti sohibi J.A. Ola (Olah) noklassik gipervalent karbokationlar (masalan, CH_5^+) hosil bo'lishini o'rgangan. Ftorli uglevodlar, Fridel-Krafts bo'yicha, keyinchalik alkil- va atsilftoridlar bilan BF_3 ishtirokida alkillash reaksiyalarini o'rgangan. Alifatik va aromatik qatordagi elektrofil almashinish, nitroniy tetraftor boratini olish, ftororganik birikmalar sohasida tadqiqotlar olib borgan.

2. *Kationlarning neytral molekulalarga birikishi*:

Kislotalar katalizatorligida alkenlarning yoki karbonil birikmalarning gidratlanishi, spirtlarning degidratlanishi jarayonlarida H^+ neytral molekulalarga birikadi va karbokation hosil qiladi:

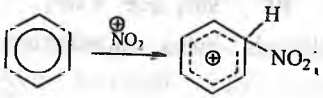


Karbonil birikmalarga Lyuis kislotalarining birikishidan ham karbokationlar hosil bo'ladi:

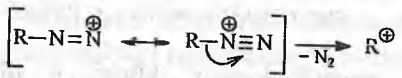


3. *Boshqa kationlardan kationlar hosil qilish*:

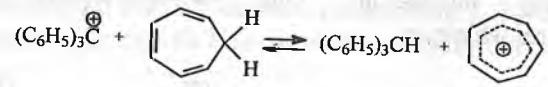
Benzolni nitrolashda delokallangan karbokation hosil bo'ladi:



Diazoniy kationlarining parchalanishidan:

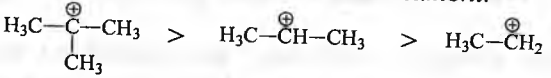


Oson hosil qilinadigan karbokation ishlatib, qiyin olinadigan karbokation hosil qilinadi:



Oddiy alkil karbokationlari barqarorligi quyidagi qatorda kamayadi:

uchlamchi > ikkilamchi > birlamchi.



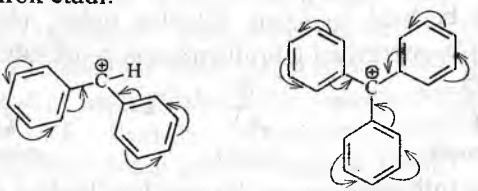
Chunki uchlamchi karbokationning zaryad barqarorligini ta'minlashda 3ta metil guruh, ikkilamchi karbokationda 2ta, birlamchida esa 1ta metil guruh qatnashadi. Reaksiyalar vaqtida birlamchi va ikkilamchi karbokationlarning barqarorligi yuqori bo'lgan uchlamchi karbokationga qayta guruhlanishi ham kuzatiladi.



Musbat zaryadli C atomi qo'sh bog' bilan tutash bo'lganda, shuningdek, juft elektronli geteroatomga qo'shni bo'lganida uning barqarorligi yanada ortadi. Masalan, atsil $RC^{+}=O$ kationi shunday barqaror kationdir:



Aromatik qatordagi diarilmetil- va triarilmetil-kationlari barqaror kationlardir. Ulardagi zaryad barqarorligini ta'minlashda aromatik halqa elektronlari ishtirok etadi:



Karbokationlar tuzilishini aniqlashda musbat zaryadlangan C atomining ^{13}C-YaMR spektridagi kimyoviy siljish qiymatlaridan foydalanish mumkin. Bunda siljish qiymati bilan C atomidagi elektron zichlik orasida bog'lanish kuzatiladi.

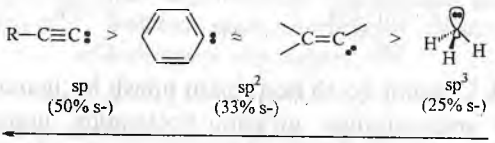
Karbanionlar barqarorligini ularga mos tutash kislotalar kuchini aniqlash bilan solishtirish mumkin. Oddiy karbanionlar eritmada beqarorligi sababli ularni ajratib olishga erishilmagan. Ularning barqarorligini baholash uchun Epplikvist va O'Brayenlar quyidagi reaksiya muvozanatini efir va efir-pentan aralashmasida o'rganishgan.



Bunda Li bilan bog'langan karbanion nisbatan barqaror bo'ladi. Natijada quyidagi qatorda karbanionlar barqarorligi kamayishi aniqlangan: *vinil* > *fenil* > *siklopropil* > *etil* > *n-propil* > *izobutil* > *neopentil* > *siklobutil* > *siklopentil*.

Boshqa usullar yordamida ham karbanionlar barqarorligi o'rganilib (Dessi, Shatenshteyn), ularning barqarorligi *metil* > *birlamchi* > *ikkilamchi* > *uchlamchi* qatorida kamayishi aniqlangan.

Karbanionlardagi elektron juft qo‘sh bog‘ bilan (allil, benzil-karbanionlari, difenilmetil, trifenilmetil-anionlari), C=O va C=N bog‘lari bilan tutashganda, karbanion C atomining s-tabiati ortganida ($RC{\equiv}C^- > R_2C{=}CH^- \approx Ar > R_3C\text{-}CH_2^-$), karbanion markazi S, P atomlari bilan bog‘langan hollarda ham barqarorligi ortadi:



karbanion barqarorligi ortib boradi

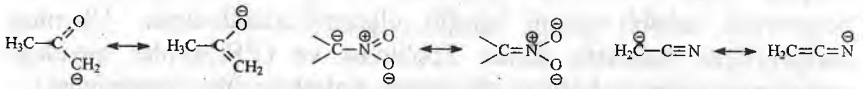
Oddiy alkil karbanionlari, masalan, CH_3^- anioni sp^3-gibridlangan uchburchakli piramida va sp^2-gibridlangan tekislikdagi konfiguratsiya-larga ega. Piramida shaklda manfiy zaryad sp^3-gibrid orbitalda, tekis-lik shaklida esa gibridlanmagan p-orbitalda bo‘ladi. Elektron juftning sp^3-gibrid orbitalda bo‘lishi energetik jihatdan qulay, chunki u 25% s-tabiatga ega bo‘lib, energiyasi gibridlanmagan p-orbitalnikidan kam:



piramida tekislik piramida

Shuningdek, juft elektronning boshqa bog‘lardagi elektronlar bilan o‘zaro ta’siri piramida shaklda tekislik shaklga nisbatan kamligi ham alkil karbanionda piramida shaklning ustunligiga sabab bo‘ladi.

Tarkibida manfiy mezomer (-M) ta’sirga ega bo‘lgan o‘rinbosarlar tutgan karbanionlar manfiy zaryadning delokallanishi hisobiga barqarorlashadi:



O‘rinbosar tarkibida S yoki P atomi bo‘lganida, karbanionning p-orbitali S yoki P atomining 3d-orbitallari bilan tutashadi (p-*d-tutashish*):



Neytral molekuladan radikal hosil qilishning bir necha usullari mavjud. Ulardan muhimlari: fotoliz, termoliz va noorganik ionlar, metallar ishtirokida elektron ko‘chishi bilan boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari yoki elektrolizdir. Erkin radikallarni ularning konsentratsiyalari yuqori bo‘lganida elektron spin rezonansi (ESR) yoki

elektron paramagnit rezonansi (EPR) usulida boshqa modda-larning kristall panjara (matritsa)larida, shuningdek, YaMR usulida o'rganish va ularning tuzilishi haqida ma'lumotlar olish mumkin.

Oddiy alkil radikallari tegishli karbokation va karbanionlar kabi reaksion qobiliyati juda yuqori bo'lgan zarrachalardir. Erkin radikallarning barqarorligi quyidagi qatorda kamayadi:

uchlamchi > *ikkilamchi* > *birlamchi*

7. Organik reaksiyalarning mexanizmlari

Kimyoviy reaksiyalarda o'zaro ta'sirlashuvchi moddalar tarkibidagi atomlar tashqi elektron qavatlaridagi elektronlarning qayta taqsimlanishi sodir bo'ladi. Reaksiyalarni harakatga keltiruvchi kuch moddalarning erkin energiyasi kam va barqarorligi yuqori bo'lgan energetik holatga o'tishga bo'lgan intilishidir. Organik reaksiyalar bosqichlarning batafsil bayon qilinishi, *reaksiya tezligini belgilovchi bosqich*ning (стадия определяющая скорость реакции; rate-determining step), bu bosqichda nechta molekula yoki zarrachaning ishtirok etishi, hamda reagent tabiatining ko'rsatilishi *reaksiyaning mexanizmi* (reaction mechanism) deyiladi. Reaksiya mexanizmi eksperimentda olingan natijalarni tushuntirish uchun taklif etiladigan reaksiyaning yo'lidir. U yangi bilimlar paydo bo'lishi va chuqurlashishi natijasida yanada aniqlashishi mumkin.



N.N. Semyonov
(1896–1986)

N.N. Semyonov (Semenov) "Kimyoviy reaksiyalar mexanizmi sohasidagi izlanishlari uchun" 1956y Nobel mukofoti sovrindori bo'lgan. U shunday degan edi: "Zanjirli reaksiya nazariyasi nazariy kimyoning bosh muammosi - reaksiyaga kirishuvchi zarralar tuzilishi va reaksion qobiliyati orasidagi bog'liqlik masalasiga yaqinlashish imkonini beradi... Bu bilimlarga ega bo'lmasdan turib, kimyoviy texnologiyani boyitish yoki biologiya sohasida hal qiluvchi yutuqlarga erishish mumkin emas..."



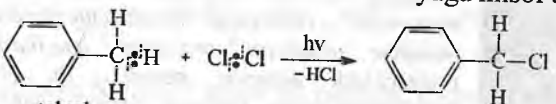
S.N. Xinshelvud
(1897-1967)

1956y Nobel mukofoti sovrindori S.N. Xinshelvud (Hinshelwood)ning asosiy ilmiy ishlari zanjir reaksiyalariga bag'ishlangan, gomogen kataliz va shu turdagi reaksiya mexanizmlarini o'rgangan. N. N. Semyonov bilan birga zanjir reaksiyalar nazariy asoslarini ishlab chiqgan. Xinshelvud aldegid, keton va boshqa organik birikmalarning parchalanish kinetikasini o'rgangan. U hujayraning o'sish tezligi muhitdagi CO_2, aminokislotalar va b. miqdoriga bog'liqligini kashf etgan.

Organik reaksiyalarda bir yoki bir necha kovalent bog'lar uziladi. Bog'larning uzilish tabiatiga ko'ra reaksiya mexanizmlari 3 turga bo'linadi:

1. Agar bog' uzilishida uni hosil qilgan elektron juft atomlardan birida qolsa, *bog'ning geterolitik uzilishi* (гетеролитический разрыв; heterolytic fission), reaksiyani esa *geterolitik reaksiya* deyiladi. Geterolitik reaksiyalardagi elektron juftli yoki manfiy zaryadlangan reagentlar *nukleofil reagentlar*, ularning reaksiyalari esa *nukleofil reaksiyalar* deb ataladi. Qisman yoki to'liq musbat zaryadlangan reagentlar *elektrofil reagentlar* bo'lib, ularning reaksiyalari *elektrofil reaksiyalar* deyiladi. Substrat molekulasining parchalanishida, odatda, uning bir qismi chiqib ketadi. Bu chiqib ketuvchi guruhdir. Chiqib ketuvchi guruh elektron juftga ega bo'lsa - *nukleofug*, juft elektronga ega bo'lmasa - *elektrofug* deb ataladi.

2. Bog' uzilishida ikki qismda ham toq elektronlar bo'lsa, ya'ni erkin radikallar hosil bo'lsa, bog'ning bunday uzilishi *gomolitik (homolytic)* yoki *radikal (radical) uzilish*, reaksiya esa *radikal reaksiya* deyiladi. Toluolni UB-nur ta'sirida xlorlash radikal reaksiyaga misol bo'ladi:



toluol — benzil xlorid

3. Bog' uzilishida elektronlar oraliq yopiq halqada harakatlansa ionlar va erkin radikallar hosil bo'lmaydi, harakatlanayotgan elektronlarning juft yoki toqligini aytish imkoni bo'lmaydi. Bu turdagi reaksiyalar *molekulyar* yoki *peritsiklik mexanizm*da boradi. Masalan, Dils-Alder reaksiyalari peritsiklik reaksiyalarga misol bo'ladi:



Reaksiya mexanizmini o'rganish usullari

Organik reaksiyalarning mexanizmini o'rganish fizikaviy-kimyoning predmetlaridan biridir. Nisbatan sodda reaksiyalarning mexanizmlari ham nihoyatda murakkab hisoblanadi. Chunki buning uchun oraliq bosqichlar va oraliq mahsulotlar haqida to'liq va zamonaviy ma'lumotga ega bo'lish, o'zaro ta'sirlashuvchi zarralar tabiatini bilish, bog'larning uzilishi va hosil bo'lishi, dastlabki moddalardan mahsulotlargacha bo'lgan barcha holatlarning kimyoviy energiyalarini bilish talab etiladi. Taklif etiladigan mexanizm jarayonning fazoviy kimyosi va kinetikasi bilan ham mos kelishi kerak.

Reaksiya mexanizmini o'rganishda mahsulotlarni identifikatsiya qilish, oraliq mahsulotlar borligini va ularning tabiatini aniqlash, reaksiya katalizatorlari va ingibitorlarini, ularning reaksiya tezligiga ta'sirini o'rganish, reaksiya yo'lini izotop belgilari orqali kuzatish, stereokimyoviy va kinetik izlanishlar, izotop effektini aniqlash kabi bir qator tadqiqotlar olib boriladi.

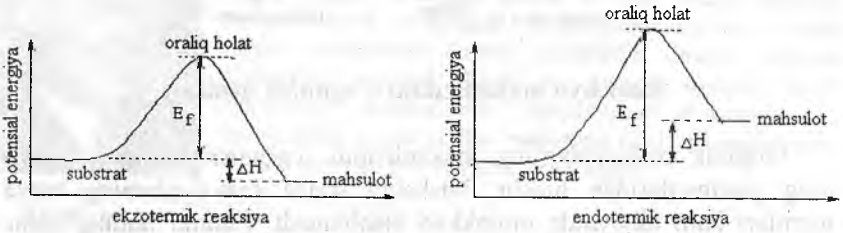
Reaksiya tezligi

Murakkab kimyoviy reaksiyaning umumiy tezligi uning eng sekin boruvchi bosqichi tezligi bilan, har bir elementar reaksiyalar tezligi esa ularning faollanish energiyalari E_f bilan aniqlanadi. Faollanish energiyasi reaksiya sodir bo'lishiga olib keladigan to'qnashuvlarning yuzaga kelishi uchun zarur. Uni sistemaning o'tish holatiga (faollangan kompleks) erishish uchun kerak bo'ladigan energiya deb ham tushunish mumkin, shundan keyin jarayon o'z-o'zidan sodir bo'ladi. Faollanish energiyasi qanchalik kichik bo'lsa, reaksiya tezligi shunchalik yuqori bo'ladi.

Reaksiyaning energetikasi

Katalizatorlar, ya'ni reaksiya borishiga ta'sir etuvchi oz miq-dordagi moddalar qo'llanganida faollanish energiyasi E_f kamayadi, reaksiya tezligi sezilarli darajada ortadi. Katalizator boshlang'ich moddalar va

reaksiya mahsulotlari orasidagi muvozanat holatiga, ya'ni jarayonning erkin energiyasi o'zgarishiga ta'sir qilmaydi:



$\triangle$ H - reaksiya issiqligi

Organizmlarda sodir bo'ladigan reaksiyalarda (*in vivo*) fermentativ kataliz, ya'ni oqsil tabiatli katalizatorlar muhim ahamiyatga ega.

O'tish holati nazariyasi. Xemmond postulati

Kimyoviy reaksiya boshlanishi va tugallanishi oralig'ida *"o'tish holati"*ni bosib o'tishi taklif etilgan (Eyring, Polani, Evans). Bunda *"faollangan kompleks"* hosil bo'ladi. Faollanish energiyasi ayni mana shu holat yuzaga kelishi uchun sarflanadi. Shu holatda reaksiyaning muvaffaqiyatli tugallanish ehtimolligi katta bo'ladi. Shuning uchun ham faollanish energiyasi dastlabki moddalardagi bog'ni uzishga kerak bo'ladigan energiyadan kam bo'lishi mumkin.

*O'tish holati (faollangan kompleks) nazariyasi*ning mohiyati quyidagilardan iborat:

1. Reagentlarning zarrachalari o'zaro ta'sirlashganida ularning kinetik energiyalari potensial energiyalarga aylanadi, reaksiya sodir bo'lishi uchun potensial energiya to'sig'ini yengib o'tish zarur.
2. Zarrachalarning potensial energiyalari va energetik to'siq orasidagi farq faollanish energiyasi deyiladi.
3. O'tish holati reagentlar bilan muvozanatda bo'ladi.
4. Faollanish energiyasi kimyoviy bog'larni uzishga kerak bo'ladigan energiyalardan sezilarli darajada kam bo'lgan reaksiyalarda yangi bog'lar hosil bo'lishi va eski bog'lar uzilishi bir vaqtda sodir bo'lishi mumkin.

Faollangan kompleksning mavjud bo'lish vaqti bitta molekulaning tebranish vaqtiga teng (10^{-13}s), shuning uchun uni tajriba yo'li bilan ajratib olish va o'rganishning imkoni yo'q. O'tish holati nazariyasi to'g'riligini faqatgina hisoblashlar yo'li bilan isbotlanadi. Bu maqsadda

kvant kimyosida o'tish holati energiyasini hisoblaydigan butun bir yo'nalish paydo bo'lgan.



J.Ch. Polani
(1929y.t.)

1986y Nobel mukofoti sovrindori J.Ch. Polani (Polanyi) elementar kimyoviy jarayonlarning dinamikasini o'rgangan. Buning uchun IQ xemilyuminessensiya usulini ishlab chiqqan.



L. Yuan Tseh
(1936y.t.)

1986y Nobel mukofoti sovrindori L. Yuan Tsehning ilmiy izlanishlari reagentlarning energiyasini nazorat qilish, reaksion qobiliyatning molekula orientatsiyasiga bog'liqligini, oraliq zarrachalar, ularning dinamikasini organish bilan reaksiya mexanizmini aniqlashga qaratilgan.

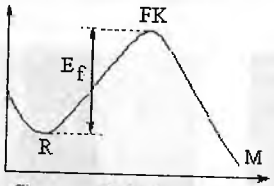


D.R. Xershbax
(1932y.t.)

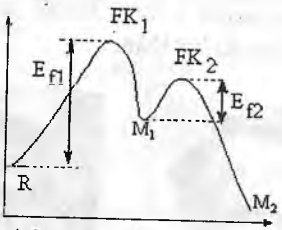
1986y Nobel mukofoti sovrindori D.R. Xershbax (Herschbach) vakuum kamerani kesib o'tuvchi molekulalar oqimi – molekulyar puchkalarni o'rgangan. 400dan ortiq ilmiy maqolalar muallifi. Hozirda u yuqori bosim va haroratda metanning hosil bolishi (masalan, Yer mantiyasida)ni organmoqda.

Ko'p bosqichli reaksiyalarda bir necha o'tish holatlari bo'ladi, bu holda faollanish energiyasi sifatida eng katta energiya qiymati olinadi. O'tish holatidan keyin molekulalarda yangi bog'lar hosil bo'ladi, eski bog'lar ham uziladi yoki qayta hosil bo'ladi.

Eski bog'ning uzilishi va yangisining hosil bo'lishi bir vaqtda sodir bo'ladigan *sinxron reaksiyalar*da oraliq mahsulot (intermediat) hosil bo'lmaydi. *Asinxron reaksiyalar*da esa dastlabki moddalardan oxirgi mahsulot hosil bo'lish oralig'ida intermediat hosil bo'lishi (M_1) kuzatiladi:



Sinxron reaksiya koordinatasi



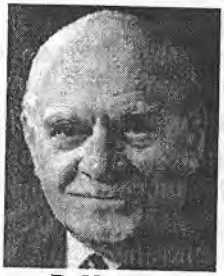
Asinxron reaksiya koordinatasi

Bu yerda R- boshlang'ich moddalar, FK – faollangan kompleks, M – reaksiya mahsuloti, E_f – faollanish energiyasi

Xemmond postulati - o'tish holati geometriyasi (tuzilishi) unga erkin energiyalari yaqin bo'lgan moddalar geometriyasi (tuzilishi) bilan o'xshash bo'ladi, bu holat reaksiyaning har bir bosqichi uchun o'rinli bo'ladi.


M. Eygen
(1927y.t.)

1967y Nobel mukofoti sovrindori M. Eygen (Eigen) kimyoviy reaksiyalar tezligini o'rganish usullari sohasida izlanishlar olib borgan. O'ta tez boruvchi kimyoviy reaksiyalarni o'rganishda relaksatsion usulni taklif etgan. Unga ko'ra kimyoviy muvozanatda turgan sistemaga bir martalik yoki davriy impuls bilan birga temperatura, bosim, elektr maydoni va boshqa omillar ta'sir qiltnadi va yangi muvozanat holatida sistema relaksatsiyasi kuzatiladi. Shu usulda u karbon kislotalar assosiatsiyasi tezligini o'rgangan. Eygenning gipersikllar nazariyasi o'z-o'zini ishlab chiqaruvchi makromolekulalarning yopiq avtokatalitik zanjirga jamlanishini tushuntirib beradi.


R. Norrish
(1897-1978)

Asosiy ilmiy ishlari kimyoviy jarayonlar tezligini o'rganishga bag'ishlangan R. Norrish o'ta tez sodir bo'luvchi kimyoviy reaksiyalar sohasidagi izlanishlari uchun 1967y Nobel mukofoti sovrindori bo'lgan.



J. Porter
(1920-2002)

1967y Nobel mukofoti sovrindori J. Porter inson genomi ketma-ketligini ochib berish (расшифровка) va molekulyar biologiyaning boshqa sohalarida izlanishlar olib borgan.

Ko'p bosqichli jarayonlarning ba'zilarida intermediatlar - beqaror oraliq zarrachalar hosil bo'ladi. Odatda ular organik ionlar yoki radikallar bo'lishi mumkin. Ularning nisbiy barqarorligi va hosil bo'lish ehtimolligi zaryad yoki toq elektronning delokallanishi hisobiga ortadi.



A.H. Zevayl (1946y.t.)

1999y Nobel mukofoti sohibi A.H. Zevayl (Zewail) kimyoviy reaksiyalar vaqtida hosil bo'ladigan oraliq (o'tish) holatlarini femtosoniya usulida o'rgangan, "femtokimyo otasi" nomini olgan. U o'z tadqiqotlarida ultratezkor lazer texnikasi (ultraqisqa lazer chaqnashi)ni qo'llagan.

Kinetik, termodinamik va zaryad bo'yicha nazorat qilinuvchi reaksiyalar

Ko'pincha organik reaksiyalarda bitta mahsulot emas, balki bir necha izomer moddalarning hosil bo'lishi kuzatiladi. Ularning hosil bo'lish tezliklari ham turlicha. Reaksiya nisbatan yumshoq sharoitda, past haroratda olib borilganida hosil bo'lish tezligi katta bo'lgan izomer olinadi, bunda reaksiya *kinetik nazorat qilinuvchi reaksiya* deyiladi. Reaksiya mahsulotlari tarkibi o'zaro raqobatlashadigan elementar bosqichlar (sekin boruvchi) faollanish energiyalariga bog'liq bo'ladi.

Nisbatan qattiq sharoitda (yuqori temperatura, uzoq vaqt) oxirgi mahsulot sifatida boshqalaridan ko'ra termodinamik barqaror bo'lgan izomer hosil bo'ladi, bu holda reaksiya *termodinamik nazorat qilinuvchi reaksiya* deb ataladi. Ushbu reaksiyalar reagentlarning chegaraviy

orbitallari (YuBMO va QBMO) energiyalari va ularning o'zaro qoplanish sharoitlariga bog'liq bo'ladi. Masalan, fenol va natriy etilat orasidagi kislota-asos reaksiyasi muvozanati fenolyat anionining termodinamik barqarorligi sababli o'ngga siljiydi:

$$H_3C{-}CH_2\overset{\ominus\ \oplus}{O}Na + C_6H_5OH \rightleftharpoons H_3C{-}CH_2OH + C_6H_5\overset{\ominus\ \oplus}{O}Na$$

Shuningdek, reagentlarning o'zaro ta'siri atomlardagi zaryadlarga bog'liq bo'lsa *reaksiya zaryad bo'yicha nazorat qilinadigan* turga kiradi.

Reaksiyalarning borishiga erituvchining ta'siri

Reaksiyalar borishi qonuniyatlarining nazariy asoslarini bilish bir-biridan ajralgan amaliy natijalarni umumlashtirish, turli reaksiyalardagi o'xshash va farqli tomonlarni aniqlash, natijada muayyan reaksiyaning borish yo'nalishini boshqarish imkonini beradi.

Organik reaksiyalarda ishlatiladigan erituvchilar turlicha klassifikatsiya qilinadi. Masalan:

1. *Bir vaqtda ham nukleofil, ham elektrofil xossaga ega bo'lgan erituvchilar*: suv, spirtlar, karbon kislotalar, ammiak va aminlar. Bu erituvchilar vodorod bog' hosil qiladi, kation va anionlarni solvatlaydi. Masalan, chumoli kislota nukleofil almashinishning monomolekulyar mexanizmda ketishiga sharoit yaratadi. 1-Fenil-1-xlorpropan suvsiz chumoli kislotada 10 daqiqada ratsematga o'tadi.



R.A. Markus
(1923y.t.)

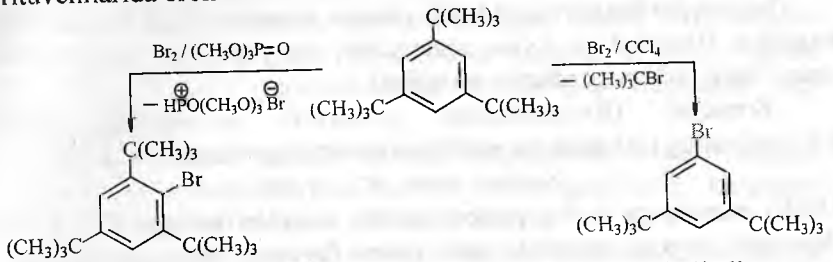
1992y Nobel mukofoti sohibi R.A. Markus (Marcus) kimyoviy tizimlarda (eritmalarda) elektron tashilishi nazariyasining asoschisidir. Eritmalarda Fe^{2+} va Fe^{3+} orasidagi elektron tashilishidagi erituvchi - suvning ahamiyati, energetik to'siqlar, o'tish holati, ion radiusi va zaryadlar kabi omillarni organgan. Asosiy izlanishlari kimyoviy kinetika va fotokimyoga bag'ishlangan. Kimyoviy reaksiyalar tezligiga ionlarning solvatlanish darajasi va erituvchi tabiatining ta'sirini o'rgangan.

2. *Nukleofil erituvchilar*: efir, dioksan, atseton, atsetonitril, nitrometan, glikolkarbonat, DMFA, DMSO. Bu erituvchilar vodorod bog' hosil qilmaydi. Ular kationni solvatlaydi. Masalan, DMFA kuchli qutbli (dielektrik doimiysi 36.7) erituvchi bo'lib, unda S_N1 reaksiyalar deyarli sodir bo'lmaydi. DMFA tarkibidagi O atomi kationlarni solvatlaydi, C

atomi esa metil guruhlari ta'sirida fazoviy to'silganligi sababli anionni kam solvatlaydi. Shuning uchun ham DMFA S_N2 reaksiyalar ketishiga sharoit yaratadi.

3. *Elektrofil erituvchilar.*

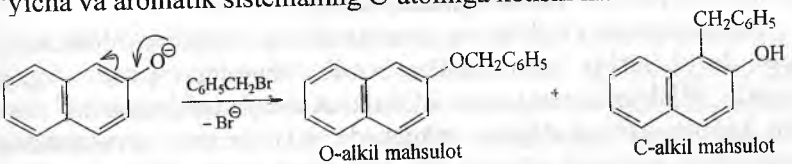
Quyidagi misolda reaksiya yo'nalishiga erituvchining ta'siri yaqqol namoyon bo'lgan. Tris(uchl.-butil)benzolni CCl_4 va trimetilfosfat erituvchilarida bromlashda turli xil mahsulotlar olinadi:



Bunda trimetilfosfat H^+ bilan koordinatsion bog' hosil qiladi.

Galoidalkanlarga ishqorning spirtli eritmasi ta'sirida tortib olinish reaksiyasi sodir bo'lib, tegishli alken olinadi. Ishqorning suvli eritmasi ishlatilganda esa galogenning gidroksil guruhga nukleofil almashinishi natijasida spirt hosil bo'ladi.

Ikki reaksion markazli (*ambident*) anionlardagi reaksion markazlarning nisbiy reaksion qobiliyati erituvchiga bog'liq bo'ladi. Masalan, naftolyat-ionini alkilgalogenidlar ta'sirida alkillash reaksiyasi O-atomi bo'yicha va aromatik sistemaning C-atomiga ketishi mumkin:



Protonli erituvchilar O atomini kuchli solvatlaydi, C atomi esa amalda solvatlanmasdan qoladi. Natijada protonli erituvchilarda C-alkil-mahsulotlarning ulushi katta bo'ladi.

	O-alkilmahsulot	C-alkilmahsulot
DMFA	97%	0%
Metanol	50%	34%
Triftoretanol	7%	85%

Ambident anionlarning reaksion qobiliyati ularning ion yoki ion-juft holatda bo'lishiga ham bog'liq. Enolyat va fenolyat ionlari misolida ionlardan ion-juftlariga o'tilganida C-alkilmahsulotlarning ulushi ortganligi kuzatiladi (erituvchilar haqida ilovaga ham qarang).

8. Organik birikmalarning kislotaliligi va asosliligi nazariyalari

Organik birikmalarning kislota va asos xossalarini baholashda ikkita nazariya: Brensted va Lyuis nazariyalari mavjud. Ular bir-biriga zid emas, faqat turli maqsadlarda ishlatiladi.

Brensted (Bronsted)ning *protolitik nazariyasi*ga ko'ra birikmalarning kislotalik va asoslilik xossalari quyidagicha bog'langan:

$$\text{Кислота} \rightleftharpoons H^+ + \text{Асос}$$

Ushbu nazariyaga ko'ra proton berishi mumkin bo'lgan (H^+ proton donorlari) neytral molekula yoki ionlar *Brensted kislotalari* (protonli kislotalar) deyiladi. Protonni biriktirishi mumkin bo'lgan (H^+ akseptorlari) neytral molekula va ionlar esa *Brensted asoslari* deb ataladi. Kislota va asos tutash kislota-asos juftligini hosil qiladi, bunda kislota qanchalik kuchli bo'lsa, unga mos tutash asos shunchalik kuchsiz asos xossaga ega va aksincha, asos qanchalik kuchli bo'lsa, unga mos tutash kislota shunchalik kuchsiz kislotali xossa namoyon qiladi. Masalan, chumoli kislota HCOOH sirka kislotadan CH_3COOH kuchli kislota xossasiga ega, ya'ni atsetat-ionining (CH_3COO^-) asosliligi formiat-ioni ($HCOO^-$) asosliligidan yuqori.

Birikmalarning kislota va asos xossalari o'zgarmas tushunchalar emas, balki nisbiy tushunchalar bo'lib, sharoitga qarab o'zgarishi mumkin. Kislota xossasi asos ishtirokida aniqlanadi; asoslilik xossasi ham kislota ishtirokidagina aniqlanadi. Kislota-asos muvozanatlarini o'rganishda erituvchi sifatida suv ishlatiladi. Suvni kislota yoki asos sifatida qarab birikmalarning kislota va asos xossalari ham aniqlanadi.

Kuchsiz elektrolitlar uchun kislotalik quyidagi muvozanat konstantasining (K_{muv}) qiymati bilan miqdoriy jihatdan aniqlanadi:

$$\underset{\text{kislota}}{HX} + \underset{\substack{\text{asos}\\(\text{erituvchi})}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{kislota qoldig'i}\\(\text{tutash asos})}}{X^{\ominus}} + \underset{\substack{\text{gidroksoniy kationi}\\(\text{tutash kislota})}}{H_3O^{\oplus}}$$

$$K_{muv} = \frac{[X^-]\,[H_3O^+]}{[HX]\,[H_2O]} \qquad K_a = K \cdot H_2O = \frac{[X^-]\,[H_3O^+]}{[HX]}$$

Suvning konsentratsiyasi amalda o'zgarmas bo'lganligi sababli kislotalik konstantasi (K_a) deb ataladigan $K \cdot [H_2O]$ ko'paytmani aniqlash

mumkin. K_a qiymati qanchalik katta bo'lsa, kislota shunchalik kuchli bo'ladi. Bu qiymatlar juda kichikligi sababli, qulay bo'lishi uchun uning manfiy logarifmi - kislota ko'rsatgichi ishlatiladi: $-lgK_a = pK_a$. Bu holda pK_a qiymati qanchalik kichik bo'lsa, kislota shunchalik kuchli bo'ladi. Juda kuchli va juda kuchsiz kislotalar uchun pK_a qiymatini aniqlash mushkul. Bunday hollarda ularning yaqinlashtirilgan qiymatlaridan foydalaniladi.

Proton bog'langan element tabiatiga ko'ra Brensted kislotalari *OH-kislotalar* (spirtlar, fenollar, karbon kislotalar, H_2O), *SH-kislotalar* (tiollar, tiol kislotalari, H_2S), *NH-kislotalar* (aminlar, amidlar, imidlar, NH_3), *CH-kislotalar* (uglevodorodlar va ularning hosilalari) kabi turlarga bo'linadi.

Karbon kislotalar va ba'zi boshqa birikmalardan tashqari organik birikmalarning kislotaliligi juda kuchsiz ifodalangan bo'lib, ko'pincha ularni indikator orqali aniqlash imkoni bo'lmaydi.

Ko'pgina organik birikmalar uchun kislotalik qiymatlari aniqlangan emas. Shuning uchun tutash asosning (anion) barqarorligini baholash orqali kislota kuchi haqida fikr yuritilishi mumkin. Anion qanchalik barqaror (kuchsiz) bo'lsa, uning tutash kislotasi shunchalik kuchli bo'ladi.

Anionning barqarorligi esa manfiy zaryadning delokallanish (taqsimlanish) darajasi bilan aniqlanadi.

Kislotalikning vodorod bog'langan elementga bog'liqligi:

CH-kislota < NH-kislota < OH-kislota < HF

kislotalik xossasi va anion barqarorligi ortadi
C, N, O, F qatorida elektromanfiylik ortadi

Kislotalilik qutblanuvchanlik bilan ham bog'liq. Atomda elektronlar qanchalik ko'p va ular yadrodan qanchalik uzoq joylashgan bo'lsa (radiusi katta) qutblanuvchanlik shunchalik yuqori bo'ladi. Anionning qutblanuvchanligi ortishi bilan manfiy zaryadning katta hajmda delokallanishi natijasida barqarorligi ortadi va kislotali xossasi kuchli ifodalanadi:

OH-kislota < SH-kislota HF < HCl < HBr < HI

kislotali xossasi va anion barqarorligi, qutblanuvchanligi ortadi

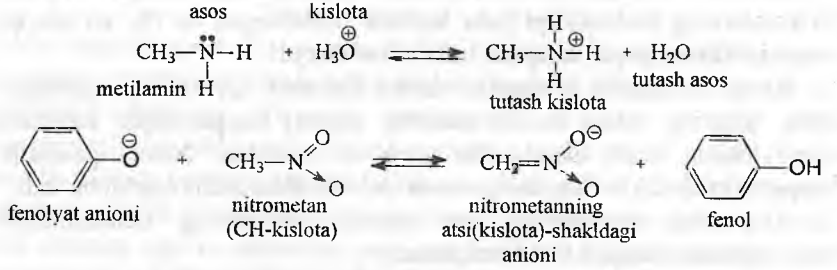
Anionning barqarorligi uning eritmada solvatlanish darajasiga bog'liq. Ion qanchalik ko'p solvatlangan bo'lsa, u shunchalik barqaror. Ion o'lchami kichik va uning zaryadi kam delokallangan (kam tarqalgan) bo'lsa, solvatlanish shunchalik yuqori bo'ladi.

Brensted asoslari proton bilan kovalent bog' hosil qilish uchun taqsimlanmagan elektron juft (p-asoslar) yoki π-bog' elektronlarini (π-asoslar) sarflaydi:

p-asoslar	π-asoslar
NH_2^-, RO^-, RS^-, HO^- (ionlar, nisbatan kuchli asoslar) NH_3, ROH, RSH, H_2O (neytral molekulalar, kuchsiz asoslar)	alkenlar, alkadienlar, arenlar (kuchsiz asoslar)

Bir vaqtning o'zida ham kislota, ham asos xossaga ega bo'lgan moddalar *amfoter birikmalar* deyiladi. Kislota-asos xossalar solvatlanish effekti mavjud bo'lmagan gaz fazada yoki temperatura o'zgarishi bilan boshqacha tartibda o'zgarishi mumkin.

Brensted kislota-asos reaksiyalariga misollar:



*Lyuis nazariyasi*ga ko'ra bog' hosil bo'lishida elektron juftni qabul qiluvchi elektronga taqchil modda, ya'ni elektron juft akseptori – *kislota (Lyuis kislotasi)*; elektron juftni beruvchi elektronga boy modda, ya'ni elektron juft donori – *asos (Lyuis asosi)* hisoblanadi.



J.N. Lyuis
(1875–1946)

J.N. Lyuis (Lewis) umumlashgan elektron juft hisobiga kovalent bog' hosil bo'lishini, kislota va asoslarning elektron nazariyasini taklif etgan. Nurlanish birligini foton deb atagan, og'ir suvni (G.K. Yuri bilan) ajratib olgan, E. Lourens bilan birga siklotron ixtiro qilish ustida ishlagan, elementar zarrachalar to'qnashuvini birinchilardan bo'lib o'rgangan. Lyuis kimyoviy reaksiyalarning erkin energiyalarini hisoblash usullarini ishlab chiqqan. Uning aniqlagan termodinamik kattaliklari (Gibbs energiyalari, standart elektrod potensiallar, o'tkazuvchanlik va b.) hozir ham ishlatiladi. Termodinamikaga oid g'oyasi absolyut entropiyani aniq topish imkonini berdi. Fotokimyo bilan shug'ullandi, organik molekulalar lyuminessensiyasi qo'zg'algan triplet holatni o'z ichiga olishini aniqladi. Triplet holatning magnit xossalarini o'lchadi. Lyuis o'quvchilari orasida 289ta fan doktori va 20ta Nobel mukofoti sovrindorlari bor. Lyuis 30 martadan ortiq Nobel mukofotiga davogarlik qilgan.

Lyuis kislotalari geterolitik reaksiyalarda elektrofil, Lyuis asoslari esa nukleofil reagent sifatida qatnashadi.

Ko'rinib turibdiki, Lyuis asoslari va Brensted asoslari o'xshash, ya'ni ularning har ikkisi elektron juft donorlaridir. Ammo Brensted asoslari bu juft elektronlarni faqat protongagina beradi (ular Lyuis asoslarining xususiy holi deb qaralishi mumkin). Shuningdek, Brensted kislotalari faqat protonli kislotalarni o'z ichiga oladi. Lyuis kislotalari esa har qanday bo'sh orbitalga ega moddalar bo'ladi. Lyuis nazariyasining yutug'i uning keng organik birikmalarga tatbiq etilishidir.

Lyuis nazariyasi har qanday organik birikmani kislota-asos kompleksi sifatida qarash imkonini beradi. Masalan, metil bromid shunday kompleks sifatida qaralganda, metil-kationi CH_3^+ Lyuis kislotasi, brom-anioni Br^- esa Lyuis asosi bo'ladi.

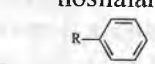
Lyuis kislotalari:

Neytral molekula va zarrachalar: BF_3, BH_3, R_3B, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $FeBr_3$, $HgCl$, $HgCl_2$, $SnCl_4$, $SbCl_5$, Cu_2Cl_2, $RMgX$, R_4Sn, $:CCl_2$ va H^+, Na^+, Al^{3+}, Ag^+, Hg^{2+}, Br^+, ^+NO, $^+NO_2$, H_3C^+, R_3C^+, RC^+O va boshqalar. Ularning kuchi quyidagi qatorda kamayishi aniqlangan:

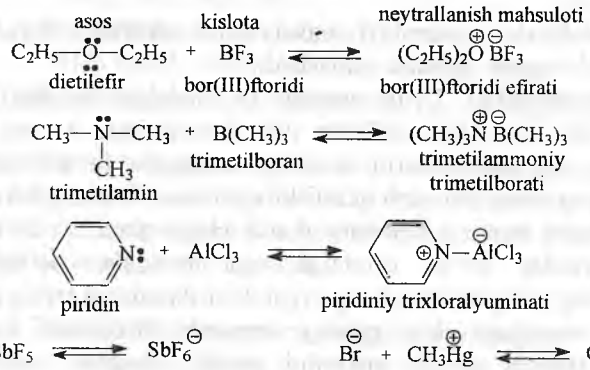
$BX_3 > AlX_3 > FeX_3 > GaX_3 > SbX_5 > SnX_4 > AsX_5 > ZnX_2 > HgX_2$.

Bunda X galogen yoki noorganik radikal (kislota qoldig'i) bo'ladi. Lyuis kislotalari odatda to'lgan elektron qavatga nisbatan 2ta kam elektronga ega bo'ladi (8ta o'rnida 6ta). Shuningdek, kislota sifatida H^+ ni alohida ko'rsatish mumkin. U umuman elektronga ega emas, o'lchami juda kichik va juda tez harakatlana oladi, ya'ni proton ishtirokidagi kislota-asos reaksiyalari juda tez sodir bo'ladi. H^+ kimyoviy reaksiyalarda molekulaning turli qismlariga, boshqa molekula yoki erituvchilarga ko'chib yuradi, ko'plab reaksiyalarda katalizatorlik qiladi.

*Lyuis asoslari*ni uch turga ajratish mumkin:

π-donorlar	p-donorlar	σ-donorlar
Alkenlar R-CH=CH$_2$	H_2O, ROH, ROR, NH_3, RNH_2, $ArNH_2$ RSH, R_2S va OH^-, NH_2^-, CH_3^-, Cl^-, S^{2-} $R_3C^{\ominus}$ $R\ddot{O}^{\ominus}$ $R_2\ddot{N}^{\ominus}$	Alkan va sikloalkanlar o'ta kuchli kislotalar va oraliq metall komplekslari bilan reaksiyalarda
Benzol va uning hosilalari 		
Boshqa arenlar		

Lyuis kislota-asos reaksiyalariga misollar:



Kislotaning kuchi tushunchasi keng qamrovlidir. Turli kislota va asos nazariyalari asosida har qaysi nazariyaning "o'z" kuchli kislotasi bo'ladi. Shuningdek, kislota kuchi uning qaysi erituvchida eriganligiga ham bog'liq. Lyuis nazariyasiga ko'ra (kislota – elektron akseptor) SbF_5 eng kuchli Lyuis kislotasidir. Uni proton kislota bilan birlashtirgan holda, protonli superkislotalar olish mumkin. Masalan, SbF_5-HF, SbF_5-HSO_3F. Noorganik kislotalardan ftorsulfon kislota HSO_3F, organik kislotalardan esa triftormetansulfokislota CF_3SO_3H eng kuchlidir; HF ning SbF_5 dagi konsentrlangan (80%) eritmalari hozirda ma'lum kislotalarning eng kuchlisidir (kompleks birikma).

Superkislota - kislotalik kuchi 100%li sulfat kislotadan ortiq bo'lgan birikma yoki aralashmadir. Superkislotalik - bu ixtiyoriy asosni protonlash xususiyatidir. H_2SO_4 uchun kislotalik parametri H_0=-12,2 ga teng. Triftormetansulfon (CF_3SO_3H) va ftorsulfon (FSO_3H) kislotalarning ikkalasi ham H_2SO_4 dan deyarli 1000 marta kuchli. Superkislota tushunchasi J. Konant tomonidan 1927y ularni oddiy mineral kislotalardan farqlash uchun kiritilgan. Katta oktaedrik anion (SbF_6^-) kuchsiz nukleofil va juda kuchsiz asosdir. Dissotsiatsiyada hosil bo'lgan "erkin" proton H^+ sistemaning superkislotaligini ta'minlaydi. Ftorsurma kislotasi 100%li H_2SO_4 dan $2 \cdot 10^{19}$ marta kuchli.

Suvsiz muhitlarda kislotalik kuchini *Gammet*ning kislotalik funksiyasi H_0 bilan xarakterlanadi. Juda kuchli HNO_3, H_2SO_4 kislotalarning H_0 qiymatlariga nisbatan manfiy ishorali suyuqliklar – superkislotalardir. Masalan: 100%-li H_2SO_4 (H_0= -12), suvsiz ftorsulfon kislota HSO_3F (H_0= -15), HF va SbF_5 aralashmasi (H_0= -17), SbF_5ning 7%li HSO_3F dagi eritmasi (H_0= -19.4). HSO_3F va SbF_5 larning ekvimolyar aralashmasi "sehrli kislota" deb ataladi. Ularning kuchi

HSO_4^-, SbF_6^- anionlarining proton bilan ta'siri juda sust ekanligidadir. Superkislotali muhitda odatda asos xossa namoyon qilmaydigan moddalar ham (masalan, uglevodorodlar) protonlanadi. Bundan organik sintez amaliyotida foydalaniladi (Fridel-Krafts bo'yicha alkillash, neftni gidrogenlash va b.).

Brensted kislota va asoslari kuchini solishtirish uchun asoslarning protonga moyilligini xarakterlovchi yagona shkala (pK_a) mavjud; Lyuis kislota-asoslari uchun esa juda ko'p sondagi shkalalar tuzish mumkin va ular ko'pincha bir-biriga mos kelmaydi.



V.F. Ostvald
(1853-1932)

1909y Nobel mukofoti sohibi V.F. Ostvald (Ostwald) elektrolitik dissotsiatsiya nazariyasini rivojlantirgan. Kislota eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi ularning dissotsiatsiya darajalariga bog'liqligini aniqlagan. Suyultirish qonunini kashf etgan. Ammiakni katalitik oksidlashning asoslarini ishlab chiqqan. Kimyoviy kinetikani o'rgangan. Vant-Goff bilan birga "Fizikaviy kimyo" jurnaliga, shuningdek, "Aniq fanlar klassikasi" nashriga asos solgan.

Qattiq va yumshoq kislota va asoslar (QYuKA) prinsipi

Hamma birikmalarning kislotali yoki asosli xossasini dissotsiatsiyalanish konstantasi orqali ifodalash mumkin bo'lmaganligi sababli R. Pirson (1963y) Lyuisning kislota va asoslarini qattiq va yumshoqqa bo'lishni taklif etdi. Qattiq va yumshoqlikni aniq o'lchash imkoni yo'q, ularni faqat sifat jihatdan tasvirlash mumkin.

Qattiq asoslar – qiyin oksidlanadigan, o'lchami kichik, ionlanish potensiali va elektromanfiyligi yuqori, qutblanuvchanligi kam bo'lgan elektron donor zarralardir. "Qattiq asos" tushunchasi birikmaning o'z elektronlarini mahkam ushlashini bildiradi (elektron qavati qiyin deformatsiyalanadi). Bunda akseptorga beriladigan juft elektronli molekulyar orbital energiyasi kam (yadroga yaqin joylashgan) bo'ladi. Qattiq asoslardagi donor atomlar F, O, N, Cl ($:OH^-$, $:OR$, $:NR_3$) bo'lishi mumkin.

Yumshoq asoslar - oson oksidlanadigan, o'lchami katta, ionlanish potensiali va elektromanfiyligi kichik, qutblanuvchanligi yuqori donor zarralardir. Ular o'z valent elektronlarini sust ushlab turadi (oson

deformatsiyalanadi), ya'ni elektron juftga ega molekulyar orbital (YuBMO) energiyasi yuqori (elektronlar yadrodan uzoqda joylashgan). Yumshoq asoslarga C, P, S, I atomlari (S^{2-}, RS^-, I^-, SCN^-, Et_3P) kiradi.

Qattiq kislotalar - elektron akseptor atomlarining radiuslari kichik, musbat zaryadlari yuqori, ionlanish potensiali va elektromanfiyligi yuqori, qutblanuvchanligi kam bo'lgan Lyuis kislotalaridir (valent qobiqlari qiyin deformatsiyalanadi). Donorning elektronlari qabul qilinadigan qattiq kislotalarning molekulyar orbitallari energiyasi kam bo'ladi (H^+, Li^+, Mg^{2+}, BF_3).

Yumshoq kislotalar - katta o'lchamdagi akseptor atomlar bo'lib, musbat zaryadlari kichik, elektromanfiyligi katta emas, qutblanuvchanligi yuqori bo'lgan Lyuis kislotalaridir. Yumshoq kislotalarda donorning elektronlari qabul qilinadigan molekulyar orbitallar (QBMO) energiyasi kam bo'ladi.

Quyidagi qatorlarda asosning yumshoqligi kamayadi, qattiqligi ortadi:

$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ $\qquad$ $^-CH_3 > ^-NH_2 > ^-OH > F^-$

Kislotaning qattiqligi davriy jadval guruhlarida pastdan yuqoriga tomon ortadi:

$Li^+ > Na^+ > K^+$ $\qquad$ $Zn^{2+} > Cd^{2+} > Hg^{2+}$

Shuni ta'kidlash kerakki, kuchli va kuchsiz kislota va asoslar tushunchalari qattiq va yumshoq kislota va asoslar tushunchalari bilan bir xil emas. Ular kislota va asoslarning o'zaro bog'liq bo'lmagan xossalaridir.

QYuKA prinsipiga ko'ra qattiq kislotalar qattiq asoslar bilan, yumshoq kislotalar esa yumshoq asoslar bilan reaksiyaga kirishishi qulay hisoblanadi. Bu shunday reaksiyalarning tezligi katta bo'lishi va nisbatan barqaror birikmalar hosil qilishida ko'rinadi. Chunki energiyalari yaqin bo'lgan orbitallarning o'zaro ta'siri samarali amalga oshadi. QYuKA prinsipi organik birikmalarning o'zaro ta'sirini tushunishda nazariy asos bo'lib xizmat qiladi. Misollar:

CH_3OH + H—I ⇌ CH_3—I + H—OH

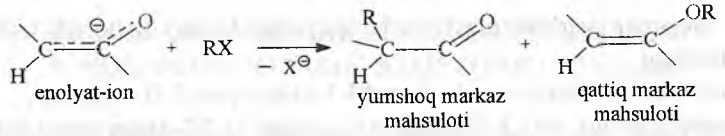
yumshoq-qattiq qattiq-yumshoq yumshoq-yumshoq qattiq-qattiq



qattiq-yumshoq qattiq qattiq-qattiq yumshoq

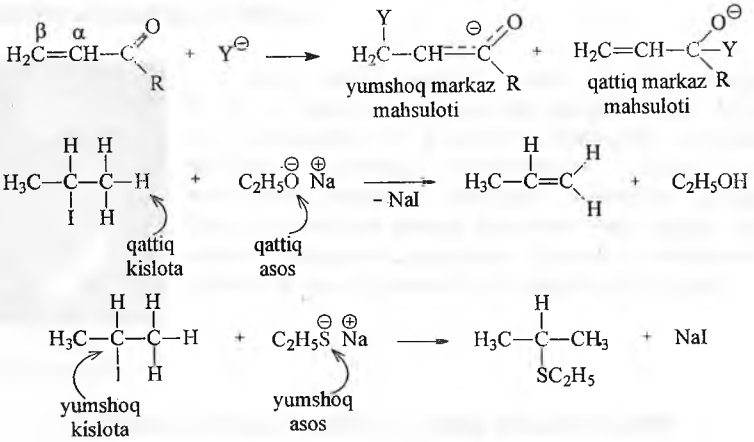
QYuKA prinsipidan foydalanib ikkiyoqlama reaksion qobiliyatli (ambident) nukleofil yoki elektrofil zarrachalarning reaksiyasi asosan qaysi yo'nalishda ketishini aytib berish mumkin. Masalan, enolyat-

ionida O-ga nisbatan C-yumshoq nukleofil markaz bo‘lib, R^+ yumshoq kislota bo‘lganida C-alkil mahsulot unumi yuqori bo‘ladi:



Qattiq kislotalar	O‘rtacha kislotalar	Yumshoq kislotalar
H^+, Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, Cr^{2+}, Fe^{3+}, BF_3, $B(OR)_3$, $Al(CH_3)_3$, $AlCl_3$, SO_3, RCO^+, CO_2, HX (vodorod bog‘li birikmalar)	Fe^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, $B(CH_3)_3$, SO_2, R_3C, NO^+, GaH_3, $C_6H_5^+$	RHal, ROTs, CH_3^+, RCH_2^+, Cu^+, Ag^+, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+}, CH_3Hg^+, BH_3, $GaCl_3$, I_2, Br_2, xinonlar, metallar (0), CH_2 (karbenlar)
Qattiq asoslar	**O‘rtacha asoslar**	**Yumshoq asoslar**
H_2O, OH^-, F^-, CH_3COO^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-, Cl^-, CO_3^{2-}, NO_3^-, ROH, RO^-, R_2O, NH_3, RNH_2, N_2H_4	$ArNH_2$, C_5H_5N, N_3^-, Br^-, SO_3^{2-}, NO_2^-	R_2S, RSH, RS^-, HS^-, I^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, R_3P, $(RO)_3P$, CN^-, RCN, CO, C_2H_4, C_6H_6, H^-, R^-

Shuningdek, α,β-to‘yinmagan karbonil birikmalarga yumshoq nukleofil zarracha hujumi yumshoq β-C atomi bo‘yicha mahsulot unumi yuqori bo‘lishi bilan boradi:





Savol va topshiriqlar

1. Berilgan karbokationlarni barqarorligi kamayib borish tartibida joylashtiring:
a) 1-metilpentil kationi; b) 1-metil-1-etilpropen-2-il kationi; d) 2-metilpentil kationi; e) 1,1-dimetilbutil kationi; f) 2,2-dimetilbutil kationi; g) 1,2,2-trimetilpropil kationi; h) 1-metil-1-etilpropil kationi.

2. "Yugurish musobaqasi. Qisqa masofaga yugurishda A, B, C, D, E, F ishtirokchilardan marraga birinchi bo'lib C etib keldi. Uzoq masofaga yugurishda ham yuqoridagi ishtirokchilar qatnashdilar. Bu safar marraga birinchi bo'lib E yetib keldi. C ishtirokchi marraga yeta olmasdan musobaqani tark etdi". Yuqoridagi satrlarda C va E ishtirokchilarning natijalari kinetik va termodinamik nazorat qilinadigan reaksiyalarga qiyoslanganda qanday xulosa chiqadi? Kimning reaksiyasi kinetik, kimniki termodinamik nazorat qilingan?

III BOB. ORGANIK BIRIKMALAR TUZILISHINI ANIQLASHNING FIZIK-KIMYOVIY USULLARI

Organik birikmalarni ajratish, tozalash, analiz va identifikatsiya qilishda fizikaviy va kimyoviy usullar alohida va birgalikda qo'llaniladi. Bu usullarda olingan natijalar asosida organik birikmalarning tuzilishi aniqlanadi.





Organik birikmalarning tuzilishini aniqlash asosida ularning tarkibiga qanday atomlar kirishi, ularning o'zaro bog'lanish tartiblari va fazoviy joylashishini bilish mumkin. Modda tuzilishini aniqlashning bir necha usullari mavjud.

Element analizi usulida atomlararo bog'lar tartibini aniqlashning imkoni yo'q. Hozirda bu usul ko'pincha taklif etilgan tuzilishni tasdiqlash uchungina ishlatiladi.



F. Pregl
(1869-1930)

1923y Nobel mukofoti sohibi F. Pregl organik birikmalar mikroanalizi sohasida izlanishlar olib borgan. O't kislotalari va proteinlar kimyosini o'rgangan, moddaning qaynash temperaturasi asosida uning molekulyar massasini aniqlash qurilmasini yasagan. Kimyoviy analizda modda miqdorini 3mg gacha, analiz vaqtini 1 soatgacha qisqartirgan. Zardob, o't kislotalari va enzimlar kimyosi sohasida katta yutuqlarga erishgan.

1. Optik spektroskopiya va uning umumiy tavsifi

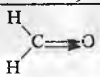
Organik birikmalarning elektromagnit nurlanish bilan o'zaro ta'sirini o'rganishga asoslangan *spektral analiz*ning bir necha turlari

mavjud. Bu o‘zaro ta’sir tabiatini nurlanish energiyasi belgilaydi. Energiyaning nurlanishi (ajralishi) yoki yutilishi kvantlangan holda sodir bo‘ladi. Uning qiymati E=hν ga teng; h - Plank doimiysi, ν - tebranish chastotasi. Elektromagnit nurlanish to‘lqin uzunligi bilan quyidagicha bog‘langan: E=hc/λ; (λ=c/ν), λ - to‘lqin uzunligi, c - yorug‘lik tezligi.

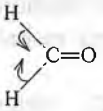
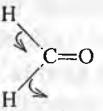
1.1. Infraqizil spektroskopiya

Infraqizil (IQ-, IR) spektroskopiya va kombinatsion sochilish (KS-) spektroskopiyasi. Birikma IQ sohadagi (to‘lqin uzunligi $\lambda = 10^{-4}$-10^{-2}cm, chastotasi ν = 4000-400cm^{-1}, energiyasi ~0.1eV) elektromagnit nurlanish (yorug‘lik) bilan ta’sirlashadi (IQ-spektroskopiyada yutilish, KS-spektroskopiyada esa nurlanishning sochilishi-tarqalishi kuzatiladi). Bu yorug‘likning yutilishi molekuladagi atom va guruhlarning tebranma va aylanma holati energiyalarining o‘zgarishiga olib keladi. Dipol momenti (IQ) yoki qutblanuvchanlikning (KS) o‘zgarishi bilan bog‘liq bo‘lgan molekulalar soni, chastotasi va tebranish intensivligi kabi ma’lumotlar asosida modda tuzilishi aniqlanadi. Usul molekula tarkibidagi ma’lum funksional guruhlar mavjudligini aniqlash, IQ-spektrlarni solishtirish orqali izlanayotgan modda tuzilishlarining o‘zaro mosligini tasdiqlash (masalan, yangi modda tuzilishini oldindan ma’lum moddalarga taqqoslash bilan) imkonini beradi.

Molekulada valent va deformatsion tebranishlar kuzatiladi. Valent tebranish (ν) ikki atom orasidagi bog‘ uzunligi ortishi va qisqarishi bilan sodir bo‘ladi. Valent tebranish barcha bog‘lar uchun bir vaqtda sodir bo‘lganda simmetrik (ν_s) va tebranishlar ketma-ket sodir bo‘lganda asimmetrik (ν_{as}) turlariga bo‘linadi:

C-H bog‘ining simmetrik valent tebranishi, ν_s	C-H bog‘ining asimmetrik valent tebranishi, ν_{as}	C=O bog‘ining valent tebranishi, $\nu_{C=O}$
		

Deformatsion tebranish (δ) valent burchakning o‘zgarishi bilan sodir bo‘ladi. U ham simmetrik (δ_s) va asimmetrik (δ_{as}) turlarga bo‘linadi:

C-H bog‘ining simmetrik deformatsion tebranishi, δ_s	C-H bog‘ining asimmetrik deformatsion tebranishi, δ_{as}
	

Organik birikmalar tarkibidagi C-H, O-H, N-H, S-H bog‘larining valent tebranishlari IQ-spektrning 3700-2800cm^{-1} sohasida; C≡C, C≡N uchbog‘lari va allen tipidagi C=C=C qo‘sh bog‘lar 2500-1900cm^{-1} sohada; C=C, C=O, C=N, NO_2 kabi qo‘sh bog‘lar 1900-1300cm^{-1} sohada; aromatik va geteroaromatik tuzilishdagi molekulalar 1600-1300cm^{-1} sohada yutilish chiziqlariga ega bo‘lib, funksional guruhlar identifikatsiyasi va modda tuzilishini aniqlashda ishlatiladi. Spektrning C-C, C-O, C-N, N-O bog‘lari valent tebranishlari va C-H, O-H, N-H bog‘lari deformatsion tebranishlari kuzatiladigan 1300-900cm^{-1} sohasi juda murakkab bo‘lib, ularning biror tebranishga taalluqli ekanligini ajratish mushkul. Ammo birikma tuzilishidagi qisman o‘zgarish ham bu sohada spektrning katta o‘zgarishiga olib keladi. Bu sohada har bir alohida organik modda o‘ziga xos takrorlanmas yutilish chiziqlariga ega bo‘lganligi uchun *“barmoq izlari”* (отпечатка пальцев, fingerprint region) sohasi deb ataladi va moddaning ayni shu modda ekanligini tasdiqlashda ishlatiladi. Bir xil sharoitda olingan 2ta moddaning IQ-spektri o‘zaro mos tushsa, ular ayni bitta modda ekanligi isbotlanadi. Ammo enantiomerlarda IQ-spektr bir xil bo‘lsada, ular alohida moddalardir. Halqadagi C-H, amin, amid bog‘lari deformatsion tebranishlariga mos yutilish chiziqlari 900-650cm^{-1} sohada kuzatiladi. Ushbu sohada kuchli yutilish chiziqlarining mavjud emasligi analiz qilinayotgan moddaning aromatik emasligini ko‘rsatadi.

Alkanlardagi (sp^3)C-H bog‘i valent tebranishlari 3000cm^{-1} sohadan pastda, (sp^2)C-H va (sp)C-H bog‘i valent tebranishlari 3000cm^{-1} sohadan yuqorida kuzatiladi.

Molekulalararo vodorod bog‘ hosil qilgan spirtlardagi O-H bog‘i valent tebranishlari 3300cm^{-1} sohada kuzatilsa, suyultirilgan eritmalarda vodorod bog‘larning hosil bo‘lmasligi natijasida ozod O-H bog‘i valent tebranishlari ~3600cm^{-1} sohada kuzatiladi.

Karbonil guruhining valent tebranishlariga mos intensiv yutilish chiziqlari 1850-1650cm^{-1} sohada; birlamchi va ikkilamchi aminlardagi N-H bog'i valent tebranishlari 3500-3300cm^{-1} sohada kuzatiladi. Aminlardagi N-H bog'i tebranishlariga mos yutilish chiziqlari intensivligi shu sohadagi O-H bog'i yutilish chiziqlaridan kam bo'ladi. Vodorod bog' hosil qilinishi O-H guruhga nisbatan N-H guruhning yutilish chiziqlariga kam ta'sir qiladi.

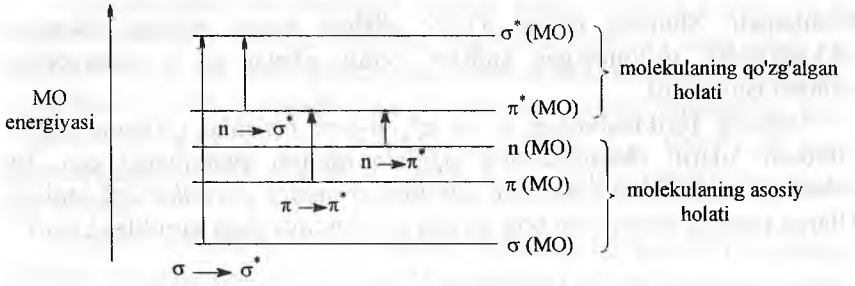
IQ-spektr ma'lumotiga ko'ra organik birikmadagi funksional guruhni aniqlashda dastlab shu guruhning mavjudligini isbotlovchi intensiv yutilish chizig'ini (*xarakteristik chastota*) aniqlash zarur. Chunki har bir funksional guruh bir necha yutilish chiziqlariga ega bo'ladi. Keyingi o'rinda shu funksional guruhga xos boshqa yutilish chiziqlari aniqlanadi.

1.2. Ultrabinafsha va ko'rinadigan nur sohasi spektroskopiyalari

Ultrabinafsha (UB-) spektroskopiya yoki elektron o'tishlar spektroskopiyasi. Molekuladagi yuqori to'lgan elektron pog'onalardan bo'sh pog'onalarga (qo'zg'algan molekulalar) elektronlar o'tishida moddaning UB yoki ko'rinuvchan nur sohalaridagi elektromagnit nurlanishlarini (to'lqin uzunligi $\lambda = 10^{-6}$-10^{-4}cm, chastotasi $\nu = 10^4$-10^6cm^{-1}, energiyasi ~10eV) yutishiga asoslanadi. Odatda UB-spektroskopiya kon'yugirlangan π-bog'lar sistemasi mavjudligi va ularning tafsilotlarini aniqlashda ishlatiladi.

Birikmaga mos UB-spektr yutilishning elektron spektri (YuES, ЭСП) yutilishning molyar koeffitsienti lgε va to'lqin uzunligi λ orasidagi o'zaro bog'liqlikni ifodalovchi grafik tarzida ifodalanadi.

YuES tabiatini tushuntirish molekulyar orbital nazariyasiga asoslanadi. Unga ko'ra molekuladagi elektronlar ma'lum energiyali orbitallarda joylashgan. Oddiy bog'larning elektronlari, ya'ni σ-elektronlar bog'lovchi σ-orbitalda, qo'sh bog'larning π-elektronlari bog'lovchi π-orbitalda joylashadi. Geteroatomlarning bog' hosil qilishda qatnashmagan taqsimlanmagan elektron jufti (n-elektronlar) bog'lamaydigan n-orbitalni egallaydi:



Organik molekulalardagi elektron o'tish turlari va energetik darajalarning joylashishi



G. Xersberg
(1904–1999)

1971y Nobel mukofoti sohibi G. Xersberg (Herzberg) molekulalarning elektron tuzilishi va geometriyasi sohasida izlanishlar olib borgan. U molekula va radikallarning optik spektrlarini to'lqin uzunliklarining keng sohasida (UB-dan IQ-gacha) o'rgangan. Uning ikki atomli kislorodning chiziqli spektrini kashf qilishi (Xersberg chiziqlari) atmosferaning yuqori qatlamlarini o'rganishda katta ahamiyatga ega. Metil va metilen radikallarini spektral o'rganib, molekulyar spektroskopiyaga katta hissa qo'shgan. Ilmiy ishlari atom va molekulyar spektros-kopiyaga bag'ishlangan. Xersberg spektroskopiya sohasida jahonga mashhur monografiyalar va ilmiy maqolalar muallifidir.

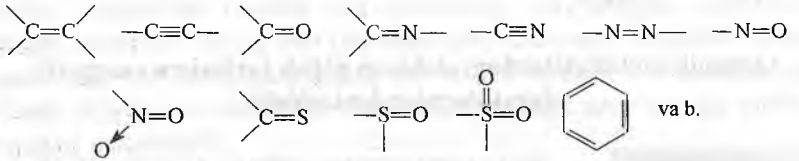
Molekulaning asosiy holatida bog'lovchi va bog'lamaydigan MO band bo'ladi. Nurlanish kvantini yutganda elektronlar bog'lovchi orbitallardan bo'shashtiruvchi σ*-, π*-orbitallarga o'tadi. Organik birikmalar uchun 4 turdagi elektron o'tishlar kuzatiladi:

$$\sigma \rightarrow \sigma^*,\ \pi \rightarrow \pi^*,\ n \rightarrow \sigma^*,\ n \rightarrow \pi^*$$

Masalan, tarkibida faqat oddiy bog'lar tutgan alkan va sikloalkanlarda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ o'tish sodir bo'lishi uchun katta energiyali, to'lqin uzunligi $\lambda < 200$nm (uzoq UB-soha) bo'lgan nurlanishni yutiladi. Geteroatomlar tutgan to'yingan birikmalarda (spirtlar, oddiy efirlar, tiollar, aminlar va b.) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ o'tish bilan birga $n \rightarrow \sigma^*$ o'tish ham kuzatiladi. Uning energiyasi birmuncha kichik bo'lib, to'lqin uzunligi $170\text{nm} < \lambda < 230\text{nm}$ sohada kuzatiladi. Bu sohalardagi yutilishlarni qayd qiladigan spektrofotometrlar vakuum kamerali bo'lishi shart. Ammo oddiy spektrofotometrlarning ishchi diapazoni 200nm dan

boshlanadi. Shuning uchun YuES olishda suyuq holdagi alkanlar, sikloalkanlar, to'yinmagan spirtlar, oddiy efirlar va b. erituvchilar sifatida ishlatiladi.

Organik birikmalardagi $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlar ($200nm < \lambda < 1000nm$) ularni identifikatsiya qilishda muhim ahamiyatga ega. Bu sohadagi nurlanishni yutadigan guruhlar *xromofor guruhlar* deb ataladi. Ularga kamida bitta qo'sh bog'ga ega bo'lgan quyidagi guruhlar kiradi:



Xromofor guruhlarning yutilish maksimumlari molekula tuzilishiga bog'liq holda ma'lum qiymatlarga o'zgarishi mumkin. Yutilish maksimumining to'lqin uzunligi katta spektr sohasiga siljishi *batoxrom siljish*, uning to'lqin uzunligi qisqa bo'lgan sohaga siljishi esa *gipsoxrom siljish* deyiladi. Xromofor guruhlarga *auksoxrom* deb ataluvchi taqsimlanmagan elektron juftga ega bo'lgan ($-NH_2$, -OH, -SH va h.k.) guruhlar qo'shilganida to'lqin uzunligi va yutilish intensivligining ortishi kuzatiladi.

Molekuladagi $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishga mos energiya qiymati $\sigma \rightarrow \sigma^*$ o'tishga nisbatan ancha kamligi sababli yutilish to'lqin uzunligi katta sohada kuzatiladi. Masalan, etandagi $\sigma \rightarrow \sigma^*$ o'tishga mos yutilish 135nm sohada; etilendagi $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishga mos yutilish chizig'i 180nm sohada kuzatiladi.

O'zaro oddiy bog'lar bilan ajratilgan ko'p sonli bir xil xromofor guruhlarga ega molekuladagi yutilish chiziqlari 1ta shunday guruh tutgan molekulaniki bilan deyarli bitta sohada kuzatiladi, yutilishning intensivligi esa xromofor guruhlar soniga bog'liq holda ortadi. Masalan, etilenda 180nm (ε_{max} 10000) sohada yutilish chiziqlari bo'lsa, geksadien-1,5 da 2ta ajratilgan qo'sh bog'lar 185nm (ε_{max} 20000) sohada yutilish chiziqlarini namoyon qiladi.

Xromofor guruhlari tutash bo'lgan molekulalarda yutilish chiziqlarining intensivligi (masalan, butadien-1,3 da 217nm, ε_{max} 21000) ajratilgan xromofor guruhli molekulalarning yutilish chiziqlari intensivligidan (masalan, geksadien-1,5 qiymati 185nm, ε_{max} 20000) katta bo'ladi va to'lqin uzunligi katta sohada kuzatiladi.

Geteroatomning bo'linmagan elektron juftiga tegishli $n \rightarrow \sigma^*$ o'tish boshqa elektron o'tishlarga nisbatan eng kichik energiya talab qiladi va to'lqin uzunligi eng katta sohada, kam intensivlikda kuzatiladi. Masalan, pentadien-1,3 225nm sohada ($\pi \rightarrow \pi^*$) intensiv yutilish chiziqlariga ega. Akrolein esa yuqori (C=C, $\pi \rightarrow \pi^*$, λ_{max}203nm, ε_{max} 10000) va past intensivlikdagi (C=O, $n \rightarrow \pi^*$, λ_{max}345nm, ε_{max} 20) yutilish chiziqlariga ega bo'ladi.

Aytib o'tish lozimki, bir xil simmetriyaga ega bo'lgan MO orasidagi elektron o'tishlar ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ va $\pi \rightarrow \pi^*$) simmetriya bo'yicha ruxsat etilgan o'tish bo'lib yuqori intensivlikda namoyon bo'ladi; simmetriya bo'yicha ruxsat etilmagan $n \rightarrow \sigma^*$ va $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlarning ehtimolligi kam bo'lganligi uchun past intensivlikka ega bo'ladi. Intensivlikning ortishi *giperxrom ta'sir*, intensivlikning kamayishi *gipoxrom ta'sir* deb ataladi.

Tutash elektron sistema yopiq halqa hosil qilgan aromatik birikmalar spektri o'ziga xos bo'ladi. Masalan, benzolning UB-spektrida $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishlarga mos 3ta chiziq (λ_{max}184nm, ε_{max} 60000; λ_{max}204nm, ε_{max}7400; λ_{max}255nm, ε_{max}220) kuzatiladi.

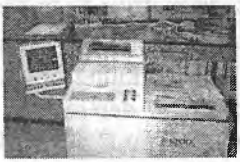
Spektrdagi o'zgarishlar kimyoviy reaksiya vaqtida organik birikma tuzilishidagi o'zgarishlarni nazorat qilish imkonini beradi. Jumladan, funksional guruhning ionlanishi yutilish spektriga sezilarli ta'sir qiladi. Masalan, anilinning kislotali muhitda protonlanishi natijasida azotning juft elektronlari bilan benzol halqasi orasidagi tutashish yo'qoladi. Natijada fenilammoniy-ionining spektrida gip-soxrom siljish kuzatiladi va uning spektri benzolniki bilan mos keladi.

Birikma	λ_{max} nm, (ε_{max})	λ_{max} nm, (ε_{max})
$C_6H_5NH_2$	230 (8600)	280 (1430)
$C_6H_5\overset{\oplus}{N}H_3$	203 (7500)	254 (160)
C_6H_6	204 (7600)	255 (220)

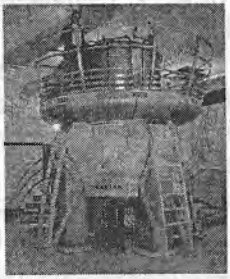
Shuningdek, fenollarning ishqoriy muhitda fenolyatlarga o'tishi natijasida –OH guruhga nisbatan kuchli elektrondonor ta'sirga ega bo'lgan manfiy zaryadli O^- atomi spektrda yutilish to'lqin uzunligining batoxrom siljishiga olib keladi. Demak, elektrondonor yoki elektronakseptor guruhlar ta'sirlarining ortishi spektrdagi batoxrom siljishga, o'rinbosarning ionlashishi natijasida tutash sistemadan chiqishi esa gipsoxrom siljishga sabab bo'ladi.

2. Yadro magnit rezonansi spektroskopiyalari

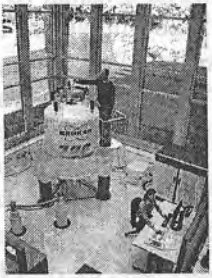
Yadro magnit rezonansi (YaMR, nuclear magnetic resonance - NMR) xususiy magnit momentiga (spinga) ega bo'lgan atom yadrolari saqlagan modda radiochastotali diapazondagi elektromagnit nurlanishni yutish xossasiga asoslanadi. YaMR kimyoviy tuzilishni aniqlashning asosiy usullaridan biri bo'lib, molekulaning fazoviy tuzilishi va o'zgarish dinamikasini o'rganish imkonini ham beradi.



Zamonaviy YaMR qurilmalarining ko'rinishi



Birmingem shahridagi 900 MGts chastotada ishlaydigan YaMR qurilmasi

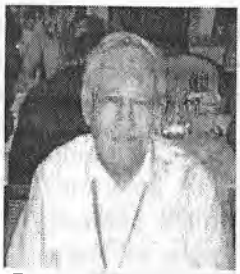


Bruker 700 MGts YaMR spektrometri

Nurlanish bilan ta'sirdagi yadrolarga bog'liq holda YaMRning bir necha turlari bo'ladi. Masalan, *proton magnit rezonansi* (PMR yoki ^{1}H YaMR) molekuladagi ^{1}H atomlarining joylashishini aniqlash imkonini beradi. ^{13}C YaMR molekuladagi uglerod atomlari soni va turini aniqlash, uglerod skeleti shaklini o'rganishda ishlatiladi. ^{19}F YaMR molekulada ftor atomlari mavjudligi va ularning holatini o'rganishda qo'llaniladi. ^{31}P YaMR molekuladagi fosfor atomlarining joylashishi va valent holatlarini aniqlash imkonini beradi. Boshqa izotoplar asosidagi YaMR usullari ham bo'ladi (masalan, ^{15}N, ^{17}O).

Spinlari nolga teng bo'lgan ^{12}C, ^{16}O, ^{32}S kabi izotoplarni YaMR usulida kuzatish imkoni yo'q.

Birikmaning ^{1}H YaMR spektrini olish uchun 0.4ml suyuq modda yoki 0.2mol/l konsentratsiyadagi (~5-10mg modda) eritma yetarli bo'ladi. Ishlatiladigan erituvchi tarkibida protonlar bo'lmasligi kerak. Odatda ^{1}H YaMR spektrda $CDCl_3$, CD_3OD, CD_3COCD_3, C_6D_6, D_2O kabi deyteriyli erituvchilar ishlatiladi.



R.R. Ernst (1933y.t.)

1991y Nobel mukofoti sohibi R.R. Ernst YaMR sohasida izlanishlar olib borgan. Oqsillar, peptidlar, glikozidlar, lipidlar va b. tuzilishini yuqori aniqlikdagi yadro magnit rezonansi usulida o'rgangan.

YaMR spektr olinish usulidan qat'iy nazar u radiochastotali nurlanishning yutilish intensivligi va nurlantiruvchining chastotasi orasidagi bog'liqlik sifatida qayd qilinadi. Zamonaviy organik kimyoda ishchi chastotasi 400 dan 1000MGts gacha bo'lgan spektrometrlar ishlatiladi.

^{1}H YaMR spektr alohida protonlarga tegishli bo'lgan rezonans signallar to'plami shakliga ega. U kimyoviy siljish qiymati, signalning multipletligi va spin-spin o'zaro ta'sir konstantasi, signal intensivligi kabi kattaliklardan tashkil topadi.

Proton atrofidagi elektron tuzilishga ko'ra ularning rezonans signallari siljishi – *kimyoviy siljish* (k.s.) deyiladi. Yagona protonning yutilish chastotasini aniqlashning imkoni yo'q. Shuning uchun k.s.ni baholashda ma'lum protonning yutilish chastotasi *etalon* sifatida olingan modda protoni chastotasi bilan solishtiriladi. Etalon sifatida 12ta kimyoviy ekvivalent (rezonans signallari mos keluvchi) protonlarga ega bo'lgan tetrametilsilan $(CH_3)_4Si$ (TMS) ishlatiladi. Tetrametilsilanning ^{1}H YaMR spektrida 1ta intensiv signal bo'lib, uning *k.s.* qiymati 0 deb olinadi. Kimyoviy siljish δ nisbiy birlik bo'lgan millionlar ulushida (m.u.) quyidagi formula asosida hisoblanadi: $\delta=(\nu_{namuna} - \nu_{TMS}) / \nu_0 \cdot 10^6$. Bunda ν_{namuna} – o'rganilayotgan namunadagi protonning rezonans chastotasi, ν_{TMS} – etalon (TMS) protonlarining rezonans chastotasi, ν_0 – uskunaning ishchi chastotasi. Millionlar ulushidagi k.s. δ qiymati spektrometrning ishchi chastotasiga bog'liq emas, bu turli spektrometrlarda qayd qilingan ma'lumotlarni solishtirish imkoniyatini beradi.

Protonning k.s. qiymatiga qo'shni atom va guruhlar sezilarli ta'sir qiladi. Chunki u proton atrofidagi elektron zichlikka va qo'shni atomlarda yuzaga keladigan ikkilamchi magnit maydonlariga bog'liq. Protonning elektron zichligi elektrondonor o'rinbosarlar ta'sirida ortadi,

bu esa signalning kuchli maydonga siljishiga olib keladi. Elektronakseptor guruhlar qarama-qarshi yo'nalishda ta'sir ko'rsatadi. Masalan, ^1H YaMR spektrda $-CH_3$ guruhi protonlarining k.s. qiymati qo'shni guruhning elektronlarni tortish kuchi kamayganida kuchli maydon tomon siljishi quyidagicha bo'ladi:

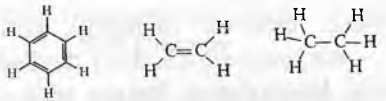
	CH_3F	CH_3OH	CH_3Br	CH_3NH_2	CH_3I	CH_3SH	CH_3H
δ, m.u.	4.3	3.4	2.7	2.5	2.2	2.1	0.23

signal kuchli maydon tomon siljiydi

Proton atrofida bir nechta o'rinbosarlar bo'lsa, ularning k.s. qiymatiga ta'siri additiv ravishda (o'zaro qo'shilib) ortadi. Masalan:

	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$
δ, m.u.	3.05	5.30	7.25

Protonga π-elektron sistemalardagi ikkilamchi magnit maydonining ta'siri natijasida bunday sistema protonlari alkanlarning protonlariga nisbatan kam darajada ekranlanadi va kuchsiz maydonda namoyon bo'ladi:

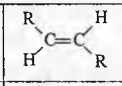
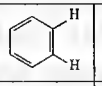
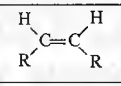
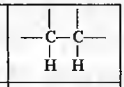
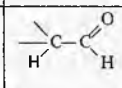
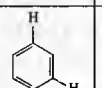
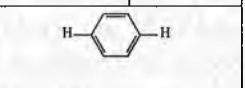


δ, m.u. 7.3 5.3 0.9

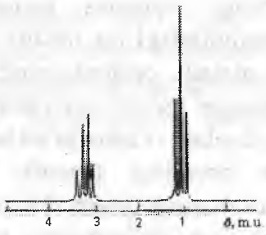
Birikma tuzilishini aniqlashda ^1H YaMR spektrdagi signal intensivligi katta ahamiyatga ega. U rezonans egri chizig'i tagidagi maydon kattaligi bilan aniqlanadi. Bu maydon kattaligi esa bir xil turdagi protonlar soniga proporsional bo'ladi. Signal intensivligi egri chiziq ko'rinishida qayd qilinadi. Har bir signal sohasida balandligi signal maydoniga proporsional bo'lgan bo'lakcha mavjud. Bu bo'lakchalar balandligining egri chiziqqa nisbati turli tipdagi protonlarning miqdorlari nisbatini ko'rsatadi. Shunday qilib, ^1H YaMR spektrdagi signallar soni modda namunasida nechta turdagi ekvivalent protonlar bo'lishini, k.s. protonlarning ma'lum guruhga tegishliligini, signal intensivligi esa har qaysi turdagi protonlar miqdorini ko'rsatadi.

^1H YaMR spektrdagi signalning shakli modda tuzilishini aniqlashda muhimdir. Molekula tarkibidagi boshqa protonlardan yetarlicha uzoqlikdagi bir xil turdagi protonlar yagona maksimumga ega tor cho'qqi ko'rinishidagi rezonans signal hosil qiladi (*singlet signal, s*). Turli tipga kiruvchi protonlar (elektron qurshovi yoki geometrik joylashishi turlicha) 2 yoki 3 kovalent bog' bilan ajralgan bo'lsa,

ularning rezonans signallari bir xil masofada joylashgan turli intensivlikdagi bir nechta chiziqlarga ajraladi. Bunday signal *multiplet* deb ataladi, protonlarning bunday ta'siri esa *spin-spin ta'sir* deyiladi. Spin-spin ta'sir ekvivalent bo'lmagan qo'shni protonlarning magnit maydonlari o'zaro ta'sirlashishi natijasida yuzaga keladi, shuningdek, ular orasidagi masofa 2-3 kovalent bog'dan ortmasligi lozim. Multipletning yaqin chiziqlari orasidagi masofa gerslarda (Gts, Hz) o'lchanadi va *spin-spin ta'sir konstantasi* (J) deb ataladi. Signalning bo'linish darajasi (multipletligi, m) qo'shni protonlar soniga bog'liq bo'lib quyidagi formula asosida topiladi: m = n + 1 (n – qo'shni protonlar soni). Masalan, metilpropionatning $CH_3CH_2COOCH_3$ ^1H YaMR spektrida -OCH_3 guruhi protonlari spin-spin ta'sirga uchramaydi va singlet shaklda namoyon bo'ladi, metil -CH_3 guruhning 3ta ekvivalent protonlari 2ta qo'shni protonga ega (-CH_2-) bo'lib, spin-spin o'zaro ta'sir natijasida (m = n+1 = 2+1= 3) *triplet* (t) shakldagi signal hosil qiladi. Metilen guruhi –CH_2- protonlari esa metil guruhning (-CH_3) 3ta protoni ta'sirida (m = n+1 = 3+1= 4) *kvartet* (*k, q*) shakldagi signalni beradi. Agar signalning ajralishi 2 va undan ortiq guruhlarning ekvivalent bo'lmagan protonlari spin-spin ta'siri natijasi bo'lsa, signal multipletligi har bir guruh alohida ta'sir qilgandagi multipletliklar ko'paytmasi sifatida aniqlanadi. Multipletlik berilgan proton atrofidagi protonlar sonini ko'rsatadi. Spin-spin ta'sir konstantasi J (qiymati 0 dan 20Gts gacha) o'zaro ta'sirlashayotgan protonlarning kimyoviy bog'lari tabiati va fazoviy joylashishiga (*sis-, trans-, ekvatorial, aksial*) bog'liq. Bu ^1H YaMR spektr yordamida molekulaning fazoviy tuzilishini o'rganish imkonini beradi.

Proton turi					
J, Gts	12-16	12-15	7-10	6-8	2-9
Proton turi					
J, Gts	1-3	0-3.5	0-3	0-1	

Dietilefirning ($CH_3CH_2OCH_2CH_3$) ^1H-YaMR-spektri molekula tarkibida ikki xil turdagi protonlar borligini ko‘rsatadi. Triplet (δ = 1.1 m.u.) – metil CH_3-guruhlari protonlarining signallari, kvartet (δ = 3.3 m.u.) – metilen -CH_2-guruhlari protonlarining signallari. Qo‘shni atomlardagi protonlarning spin- spin ta’siri natijasida YaMR-spektr signallari ajraladi, signalning multipletligi o‘zaro ta’sirda qatnashayotgan protonlar soniga bog‘liq.



O‘zbek kimyogar olimi N.J. Abdullaev (1942y.t.) tabiiy siklik peptidlar va depsipeptidlarning eritmalardagi fazoviy tuzilishini YaMR spektroskopiya usulida o‘rgangan. Alkaloidlar, glikozidlar, uglevodlar, polisaxaridlar, seskviterpen laktonlari, terpenoid spirtlari, kumarinlar, ularning hosilalari va sintetik biologik faol birikmalarning molekulyar darajadagi YaMR spektrlarini tadqiq etish sohasida izlanishlar olib borgan. Tabiiy birikmalarning konformatsion analizi bilan shug‘ullangan.

3. Mass-spektrometriya

Yuqorida keltirilgan spektroskopik usullarda modda molekulasi parchalanmaydi. Ulardan farqli o‘laroq *mass-spektrometriya*da ma’lum sharoitlarda (elektron zarba, kimyoviy ionlashtirish va b.) modda ion holatga o‘tadi, natijada hosil bo‘lgan molekulyar ion yoki uning bo‘linishidan hosil bo‘lgan qismlarining massalari qayd qilinadi.

Elektron zarba ta’sirida ionlantirishda gaz fazadagi modda tezlashtirilgan elektronlar oqimi bilan bombardimon qilinadi. Dastlab neytral (M) molekuladan 1ta elektron ajraladi va musbat zaryadlangan ion - molekulyar ion (kation-radikal $M^{+\cdot}$) hosil bo‘ladi. U keyinchalik kichik bo‘laklar (fragment ion yoki molekulalar)ga parchalanadi. Bu vaqtda bog‘lar uzilishi natijasida ichkimolekulyar qayta-guruhlanishlar sodir bo‘ladi. Kuchli elektrostatik maydonda tezlashgan musbat zaryadlangan ionlar o‘zgaruvchan magnit maydonida massaning zaryadga (m/z) nisbati bog‘liqligi sifatida taqsimlanadi va spektr shaklida qayd qilinadi. Odatda zaryad 1 bo‘lganligi sababli m/z kattalik zarrachalarning massa o‘lchovi hisoblanadi. Mass-spektrda har bir musbat zaryadli ion alohida signal (pik) tarzida kuzatiladi, uning holati

ionning massasi bilan aniqlanadi. Signal intensivligi (balandligi) shunday massali ionlar miqdoriga proporsional.



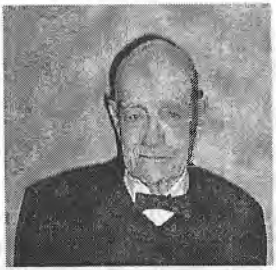
F.U. Aston
(1877-1945)

1922y Nobel mukofoti sohibi F.U. Aston nora-diofaol elementlarning izotoplarini kashf qilgan, mass-spektrometr ixtiro qilgan. Atom fizikasi va radiokimyo sohasida tadqiqotlar olib borgan. Aston 212ta barqaror izotoplarni kashf qilib, ularning qonuniyatlarini o'rgangan, ko'pgina elementlar izotoplar aralashmasidan iboratligini isbotlab bergan. Izotoplarni ajratish uchun gaz diffuziyasi va elektromagnit usulni taklif qilgan. Ikkinchi (1927y) va uchinchi (1937y) marotaba aniqligi yuqori bo'lgan mass-spektrometrlarni ixtiro qilgan. Atom massalarini o'rganib, atom yadrolari orasida bog'liqlik (butun sonlar qoidasi) borligini aniqlagan. U^{238} *izotopini kashf qilgan.*

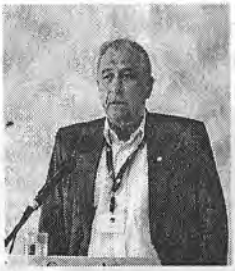
Elektronlar oqimi energiyasi ~10eV bo'lganda intensivligi katta pik molekulyar ionga tegishli bo'ladi. Yuqori energiyali ionlantirishda (odatda 70eV) molekulyar ion bo'linishi hisobiga uning intensivligi kamayadi. Molekulyar ionning parchalanish yo'nalishi molekula tuzilishiga bog'liq. Shuning uchun har qaysi individual moddaga xos mass-spektr bo'ladi. Umuman olganda ionlarning parchalanishi organik reaksiyalar qonuniyatlariga bo'ysunadi, zaryad taqsimlanishi va parchalanishda hosil bo'ladigan zarrachalar barqarorligi bilan aniqlanadi. Molekulyar ion massasining zaryadiga nisbati tekshirilayotgan modda molekulyar massasiga mos keladi.

Mass-spektrometriya organik birikmalar tuzilishini aniqlash, ularni identifikatsiya qilish va moddaning molekulyar massasini, ba'zan esa turli funksional guruhlar mavjudligini aniqlashda ishlatiladi. Usulning sezgirligi juda yuqori, natija olish uchun juda kam miqdordagi (10^{-12}g gacha) namuna yetarli bo'ladi.

O'zbekistonlik olim Ya.V. Rashkes (1932-1993) alkaloidlar, glikoalkaloidlar, kumarinlar, flavanoidlar, sikloartanlar, fitoekdisteroidlarning mass-spektrdagi parchalanish yo'nalishlarini aniqlagan. U seskviterpen laktonlari, geterotsiklik birikmalarda amino-imino-tautomeriyani, 2,3-polimetilenxinazolonlarning mass-spektrdagi parchalanish qonuniyatlarini tadqiq etgan. Poliprenollar, tokoferollar va fitosterollarni miqdoriy aniqlash usullarini ishlab chiqqan.



J.B. Fenn
(1917-2010)



K. Vyutrix
(1938y.t.)

2002y Nobel mukofoti sovrindori J.B. Fenn biologik makromolekulalarni mass-spektrometrik usulda (jumladan, elektrosprey usulida) o'rganish bo'yi-cha izlanishlar olib borgan.

K. Vyutrix (Wüthrich) 2002y Nobel mukofoti sovrindori bo'lgan.



K. Takana
(1959y.t.)

2002y Nobel mukofoti sovrindori K. Takana biologik makromolekulalarni mass-spektrometrik usulda o'rgangan. U ilmiy darajasi bo'lmagan yagona. Nobel mukofoti sovrindoridir. Glitserindagi mayda metall kukuni matriks sifatida ishlatilganda makromolekulalar strukturasi o'zgarmagan holatida mass-spektrda ionlanishini aniqlagan. U kashfiyotini oqsillar mass-spektrometriyasida qo'llagan. Bu usul "yumshoq lazer desorbsiyasi" (soft laser desorption, SLD) nomini oldi. Hozirda bu maqsadda MALDI usuli qo'llaniladi.

4. Rentgen tuzilish tahlili

Rentgen tuzilish tahlili (rentgen-difraksion tahlil, RSA - rentgen structural analysis, X-ray analysis) - modda tuzilishini aniqlashning difraksion usullaridan biri. U uch o'lchamli kristall panjarada rentgen nurlarining difraksiyasiga asoslanadi. Kristallardagi rentgen nurlarining difraksiyasi Laue tomonidan kashf etilgan, bunday difraksiya hodisasi Vulf va Bregglar tomonidan nazariy asoslab berilgan (Vulf-Bregg sharoiti). Rentgen-tuzilish tahlili usuli esa Debay va Sherrerlar tomonidan ishlab chiqilgan.

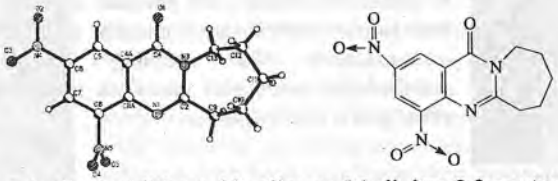
Bu usulda moddaning atom tuzilishi, elementar yacheykalarning fazoviy guruhi, uning o'lchamlari va shakli, kristall simmetriyasi turlari

aniqlanadi. Rentgen tuzilish tahlili modda tuzilishini aniqlashning keng tarqalgan usuli bo'lib, oddiyligi va arzonligi bilan ajralib turadi.



P. Debay
(1884-1966)

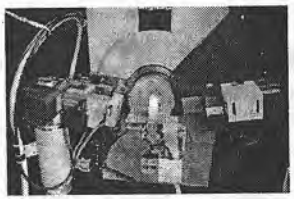
1936y Nobel mukofoti sohibi P. Debay (Debye) quyidagi nazariyalar va tushunchalar muallifi: past haroratdagi qattiq jism issiqlik sig'imi nazariyasi (Debay modeli), dielektrik kristallar issiqlik o'tkazuvchanligi nazariyasi, Debay temperaturasi tushunchasi, elektroliz jarayonini o'rganish natijasida Debay uzunligi tushunchasi, dielektriklarning dipol nazariyasi, kristall kukunlar va suyuqliklarda rentgen nurlari interferensiyasi - Debay – Sherrer usuli.



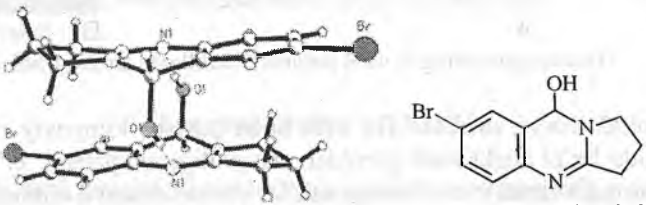
Rentgen tuzilish tahlili asosida olingan 6,8-dinitro-2,3-pentametilen-3,4-digidroxinazolon-4 ning fazoviy tuzilishi



Difraktometr (diffractometer)



Ultima IV Rentgen difraktometri

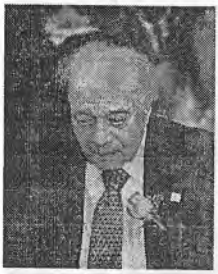


Rentgen tuzilish tahlili asosida aniqlangan 6-brom-4-gidroksidezoksipeganin (brompeganol) kristall tuzilishidagi assotsiatning hosil bo'lishi



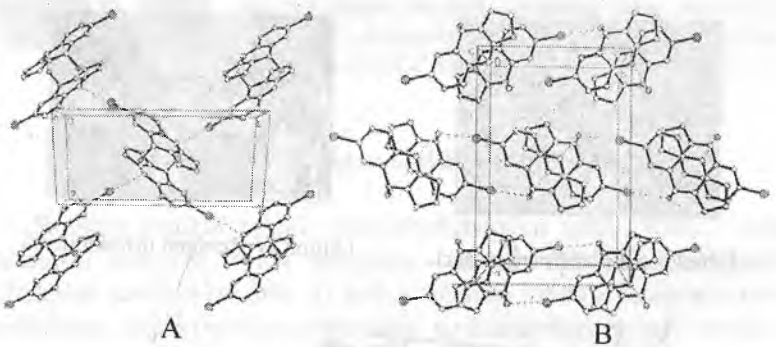
X.A. Xauptman
(1917-2011)

X.A. Xauptman (Hauptman) "Tuzilishni to'g'ridan to'g'ri aniqlash ishlaridagi erishgan olamshumul yutuqlari uchun" 1985y Nobel mukofoti sovrindori bo'lgan. Asosiy ilmiy ishlari rentgen tuzilishi tahlili ma'lumotlarini matematik qayta ishlashga bag'ishlangan. Karle va Xauptmanlar kristaldan o'tayotgan rentgen nurlari oqimining chetlanishini o'lchashga erishganlar.



J. Karle
(1918 y.t.)

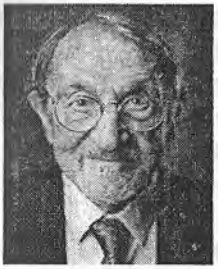
1985y Nobel mukofoti sovrindori J. Karle 1950 yildan Xauptman bilan hamkorlikda rentgen kristallografiyasi usulida molekulaning uch o'lchamli tuzilishini o'rganish bo'yicha izlanishlar olib borgan. J. Karle usulni katta molekulalar tahlilida qo'llagandan so'ng kristallografiya mutaxassislari bu usulning modda tuzilishini aniqlashdagi ahamiyati katta va yuqori aniqlikka ega ekanligini e'tirof qilganlar.



Brompeganolning A va B polimorf shakllarda tartiblanishi

Analitik kimyo usullari. Bu usul bilan maxsus kimyoviy reaksiyalar yordamida ba'zi funksional guruhlar mavjudligi aniqlanadi. O'zgarishlar ko'rish orqali (vizual) yoki boshqa usullar vositasida qayd qilinadi.

Keltirilgan usullar yordamida noma'lum moddaning tuzilishini to'la aniqlash mumkin.



M. Karplus
(1930y.t.)

2013y Nobel mukofoti sovrindori M. Karplus kimyoviy sistemalarni kompyuterda modellashtirish sohasida, fizik-kimyo, YaMR-spektroskopiya, kimyoviy kinetika, kvant kimyo bo'yicha tadqiqotlar olib borgan. Biologik makromolekulalarni modellashtirishda molekulyar dinamika usullarini qo'llagan. Karplus spin-spin ta'sirlar va EPR bo'yicha ham izlanishlar olib borgan. Oqsillarning YaMR-spektroskopiyasida ta'sirlashish doimiysiga va ikkiyoqli burchak korrelyatsiyasi tenglamasiga uning nomi berilgan. U hamkasblari bilan biologik ob'yektlarning xossalarini o'rganib kelmoqda. Ular molekulyar dinamika usulida qo'llaniladigan CHARMM dasturi ustida izlanmoqdalar.



M. Levitt
(1947y.t.)

2013y Nobel mukofoti sovrindori M. Levitt biofizika, tuzilish biologiyasi sohalarida ilmiy izlanishlar olib borgan. Levitt birinchilardan bo'lib klassik molekulyar dinamika usulini DNK va oqsil molekulalariga qo'llagan. Bu maqsadni amalga oshirish uchun u dastlabki dasturlarni ishlab chiqqan. Shuningdek, u CASP dasturini qo'llab makromolekulyar strukturalarni oldindan aytib berish usullarini ham ishlab chiqqan.



A. Varshel
(1940y.t.)

2013y Nobel mukofoti sovrindori A. Varshel (Warshel)ning asosiy ilmiy izlanishlari biologik molekulalarning strukturasi va funksiyalari korrelyatsiyasida hisoblash usullarini qo'llash, fermentativ reaksiyalarni QM/MM usulida modellahstirish, biologik jarayonlarni molekulyar modellashtirish, oqsillarning mikroskopik elektrostatik modellarini ishlab chiqish, oqsillarning erkin energiyalarini hisoblashga bag'ishlangan.

5. Xromatografiya usullari

Organik birikmalarni ajratish va tozalashda xromatografiya usullari (M.S. Svet tomonidan kashf etilgan) yetakchi o'rin tutadi. Xromatografik usul harakatchan (suyuq yoki gaz) va harakatsiz (qattiq yoki suyuq) fazalar orasida moddalarning turlicha taqsimlanishiga

asoslanadi. Moddalarni ajratish qanday fazada olib borilishiga ko‘ra: *gaz, gaz-suyuqlik* va *suyuqlik xromatografiyalari*ga bo‘linadi. Ajratilayotgan moddalarning xromatografiya fazalari bilan qanday ta’sirda bo‘lishiga ko‘ra: *adsorbsion, taqsimlanish, ion-almashinish, gel-xromatografiya* va *elektroforez* kabi turlarga bo‘linadi. Xromatografiya jarayoni kolonkalarda, yupqa qatlamlarda va qog‘ozda amalga oshiriladi.

Adsorbsion xromatografiya ajratilayotgan moddalar aralashmasidagi komponentlarning qattiq adsorbentga (harakatsiz faza) nisbatan har xil darajada adsorbsiyalanishiga asoslanadi. Turli funksional guruhlarga ega bo‘lgan organik birikmalarning adsorbsiyalanish qobiliyati quyidagi qatorda ortadi: *uglevodorodlar < oddiy efirlar < nitrobirikmalar < almashgan aminlar < murakkab efirlar < aminlar < spirtlar < amidlar < karbon kislotalar*. Yuqori alifatik uglevodorodlarga nisbatan aromatik uglevodorodlar kuchli adsorbsiyalanadi; to‘yingan uglevodorodlarga nisbatan to‘yinmagan uglevodorodlar va h.k. Adsorbent sifatida kukun holdagi faol ko‘mir, Al_2O_3, silikagel-SiO_2, kraxmal, seolitlar va b. ishlatiladi. Adsorbsion xromatografiyaning kolonkali va yupqa qatlamdagi turlari keng tarqalgan. Odatda adsorbent bilan to‘ldirilgan, shisha naychadan iborat kolonkaga moddalar aralashmasi eritilgan holda solinadi. Ular kolonka orqali o‘tish jarayonida bir-biridan ajraladi. Kolonkaga quyulib turadigan harakatchan faza – erituvchi (elyuent) yordamida adsorbsiyalangan moddalar turli tezliklarda yuvilib tusha boshlaydi (*suyuqlik adsorbsion xromatografiyasi*). Ajralgan holdagi moddalar eritmasi (elyuat) kolonkadan tushayotganda bir necha fraksiya (qism)larda alohida idishlarga yig‘iladi. Erituvchilarning desorbsiyalash (elyuirlash) qobiliyati ularning *dielektrik singdiruvchanligi* bilan deyarli mos keladi: suv (81), metanol (31.2), etanol (25.8), atseton (21.3), etilatsetat (6.1), xloroform (5.2), dietilefir (4.4), benzol (2.3), uglerodtetraxlorid (2.2), siklogeksan (2), petroley efiri (1.9) va b.

Yupqa qatlam xromatografiyasi (YuQX, тонкослойная хроматография-ТСХ, thin layer chromatography-TLC) organik birikmalar aralashmalarini ajratishning tezkor usullaridan biri. Shisha yoki alyuminiy plastinkaga yotqizilgan sorbentning yupqa qatlamiga ajratiladigan aralashma eritmasidan bir necha nuqtalar ko‘rinishida tomiziladi. Xromatografik kamerada harakatchan faza (elyuent) plastinka bo‘ylab pastdan yuqoriga ko‘tarilganda aralashma tarkibidagi moddalar bir-biridan ajraladi. Rangsiz moddalar plastinkani turli

kimyoviy reagentlar bilan ishlov berish (purkash va ochiltirish) orqali ranglar hosil qilish yo'li bilan aniqlanadi. Lyuminessent indikatorli tayyor "Silufol" plastinkalari ishlatilganida moddalarning dog'larini UB-nur orqali ko'rish mumkin. Xromatogrammadagi modda dog'lari R_f qiymati bilan xarakterlanadi. U moddaning harakat qilgan masofasini erituvchi harakati masofasiga bo'lish orqali hisoblab topiladi.

Taqsimlanish xromatografiyasi ikkita o'zaro aralashmaydigan suyuqlik yoki harakatsiz suyuq va gaz fazalarda turlicha taqsimlanish koeffitsientlariga ega bo'lgan moddalarni ajratishda ishlatiladi. Harakatsiz faza sifatida maxsus suyuqlik bilan bo'ktirilgan qattiq tashuvchi ishlatiladi, harakatchan faza esa erituvchi (suyuqlik taqsimlanish xromatografiyasi) yoki gaz (gaz-suyuqlik xromatografiyasi, GSX, ГЖХ, GLC) bo'lishi mumkin. Taqsimlanish xromatografiyasi kolonkalarda yoki qog'ozda olib boriladi.



Kolonkali xromatografiya usulida moddalarning ajralishi



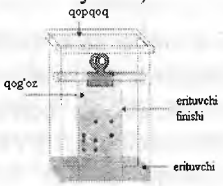
Zamonaviy suv oqimi xromatografi (flush purification system)

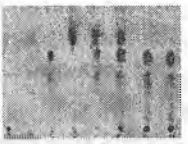


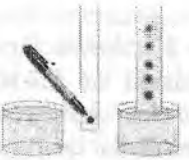
Mass-spektrli gaz xromatografi



Kichik avtomatlashgan tezkor xromatograf







Qog'oz xromatografiyasi namunalari

Amaliyotda ko'pincha harakatsiz fazalar ko'pligi sababli gaz-suyuqlik xromatografiyasi keng ishlatiladi. GSXda namunaning komponentlarga ajralishi harakatlanuvchi gaz faza va harakatsiz suyuq fazalar orasida ko'p takrorlanuvchi jarayon natijasida yuzaga keladi. Komponentlarning harakatlanish tezligi ularning uchuvchanligiga va harakatsiz suyuq fazada erish xususiyatiga bog'liq. Suyuq fazada eruvchanligi kam va yuqori uchuvchanlikka ega komponent berilgan temperaturada kolonkada tezroq harakatlanadi va aksincha, uchuvchanligi kam va eruvchanligi yuqori komponent sekin harakatlanadi. Harakatchanlik qanchalik katta bo'lsa, moddaning kolonkada ushlanish vaqti shunchalik kam bo'ladi.



A. Martin
(1910-2002)

1952y Nobel mukofoti sovrindori A. Martin xromatografiya usullarini ishlab chiqqan. Martin E vitaminini va nikotin kislotani ajratish uchun samarali qarama-qarshi oqimli (противоточный) uskunani ixtiro qilgan. R. Sinj bilan hamkorlikda aminokislotalar analizatori konstruksiyasini tuzgan. Ularning izlanishlari 1944y qog'oz xromatografiyasi usulining kashf qilinishiga olib keldi. Martin penitsillinni ajratish va tozalash, biologik faol birikmalarni ajratish sohasida ishlagan va gaz-suyuqlik xromatografiyasi usulini takomillashtirgan.



R. Sinj
(1914-1994)

1952y Nobel mukofoti sovrindori R. Sinj (Synge) teri sanoati, profilaktik tibbiyot sohasida ishlagan. Taqsimlanish xromatografiyasining nazariy asoslarini ishlab chiqib, uni amaliyotga olib kirgan. U oqsillar analitik kimyosi asoschilaridan biridir.

Harakatsiz faza tashuvchisi sifatida yuzasi 0.5-3.0m^2/g va g'ovaklari o'lchami 0.5-1.5·10^{-18}mm bo'lgan adsorbentlar ishlatiladi. Bu maqsadda diatomitli tashuvchilar, shisha zoldir (sharik)lar, silikagel va politetraftoretilenlar qo'llaniladi. Harakatsiz faza kimyoviy va termik inert bo'lishi, tashuvchini bo'ktiradigan va uning yuzasiga yupqa qatlam bo'lib tushadigan bo'lishi kerak. 1000 dan ortiq harakatsiz suyuq fazalardan

100tachasi ko‘proq ishlatiladi. Kimyoviy tarkibiga ko‘ra harakatsiz fazalar quyidagi sinflarga bo‘linadi: *Uglevodorodlar* (to‘yingan uglevodorodlar, to‘yingan va to‘yinmagan uglevodorodlar aralashmasi, aromatik uglevodorodlar). Masalan: skvalan, parafin moyi, apiezon surkov moyi, alkilnaftalinlar, polifenilefiri. *Siloksanlar* (turli qutblilikdagi radikalli - qutbsiz, o‘rta qutbli va qutbli): metilsiloksan, metilfenilsiloksan, nitrilsiloksan, poliefirsilikonlar. *Oddiy va murakkab efirlar, poliefirlar, poliglikollar, ftalatlar va fosfatlar.*

Turli sinf birikmalarini ajratishda ishlatiladigan harakatsiz fazalar

Birikma sinfi	Harakatsiz faza
Alkaloidlar	E-30, F-1 Silikonlar
Alifatik aminlar	Karbovaks 400+KOH
Aromatik aminlar	Karbovaks 400+KOH
Aminokislotalar	OV-1, OV-101
Yog‘ kislotalari efirlari	Nitrilsilikonlar
Polixlorlangan bifenillar	Metilfenilsilikonlar
Politsiklik aromatik uglevodorodlar	Metilfenilsilikonlar
Gerbitsidlar	Metilsilikonlar
Insektitsidlar	SE-30, SE-54 Silikonlar
C1-C5 spirtlar	Karbovaks 1500
Pestitsidlar	SE-30, SE-50 Silikonlar
Fenollar	SP-1000 Silikonlar
Uglevodorodlar	L, M, Apiezonlar, E-52 Silikon
Efirlar	Silikonlar, karbovaks
Metalorganik birikmalar	Silikonlar

Harakatsiz fazani tanlash ajratilayotgan moddalarning qutbliligi va vodorod bog‘lar hosil qilishiga bog‘liq. Qutbli sorbatlarni ajratish uchun qutbli harakatsiz fazalar, qutbsizlarini ajratish uchun esa qutbsizlari kerak bo‘ladi. Qutblilik tushunchasi funksional guruhlarning fizik o‘zaro ta’sir selektivligi kabi xossalarni ham qamrab oladi. Bunda ta’sirlarning yig‘indisi inobatga olinadi. Masalan, dipollarning o‘zaro orientatsiyasi, induktiv va dispersion kuchlar, vodorod ko‘priklarining hosil bo‘lishi va h.k. Moddalarning GSXda ushlanishidagi farq maxsus va maxsus bo‘lmagan o‘zaro ta’sirlar orqali aniqlanadi. Qutbsiz birikmalar odatda ularning qaynash temperaturalariga mos holda ajraladi. Bir xil temperaturada qaynaydigan qutbli birikmalar qutbsiz harakatsiz fazada qutbsiz birikmalarga nisbatan kam ushlanadi. Qutbli birikmalarning

ushlanish vaqti harakatsiz faza qutbliligi ortib borishi bilan ortadi va aksincha. Moddalarning turiga qarab harakatsiz fazalar o'zgarishi mumkin.

Yuqori bosim suyuqlik xromatografiyasi. Bu usul moddalarni eski analitik ajratish usulining zamonaviy shakllaridan biri bo'lib, kolonkalarda olib boriladi. Usul yuqori bosimga chidamli, diametri 50μm dan kichik bo'lgan bir xil o'lchamdagi zarrachalarni olish imkonini beradi. Bu zarrachalar odatda markaziy qattiq qism (masalan, shisha) va tor g'ovak(pora)li tashqi qism (masalan, kremniy)lardan iborat bo'lib, o'lchami kichik va zarrachalari yuzasi kattaligi sababli, adsorbsion xromatografiyada ishlatilib, yuqori samaradorlikni ta'minlaydi. Agar zarrachalar tegishli harakatsiz faza bilan qoplansa, yuqori bosim suyuqlik xromatografiyasini taqsimlanish xromatografiyasi usuli sifatida ishlatish mumkin.

Tayyorlangan kolonkalarning barqarorligini ta'minlash maqsadida harakatsiz fazani odatda tashuvchi bilan kimyoviy (odatda murakkab yoki oddiy efir yordamida) bog'lanadi. Oddiy efir bog'i murakkab efir bog'iga nisbatan mahsulot barqarorligini ko'proq ta'minlaydi, murakkab efir bog'i qutbli erituvchilar ta'sirida o'zgarishi, masalan gidrolizlanishi mumkin. Masalan, oktadetsilsilan bilan qoplangan faza zarrachalarida uglevodorod zanjiri yupqa kremniy qavatiga ega shisha bilan oddiy efir bog'i yordamida bog'lanadi va bu teskari fazali sistemaning yuqori samaradorligini va mutlaq barqarorligini ta'minlaydi. Xromatografiyani olib borishda bu zarrachalar ingichka kolonkaga joylashtiriladi (ichki diametri 2-4mm). Uzunligi 1m gacha bo'lgan kolonkaga joylashtirilgan bunday mayda material, harakatchan faza oqimiga sezilarli qarshilik hosil qiladi, shuning uchun ham yuqori bosim ishlatiladi. Odatda kolonkalar 20-30cm uzunlikda, miqdoriy analizda oqim tezligi 1-3ml/daqiqa, bosim 28MPa gacha bo'ladi. Hozirda samaradorligi yuqori bo'lgan 5mkm diametrli Si zoldirlari mavjud bo'lib, ularning yuzasi $300m^2/g$ ga yetadi. Katta o'lchamli zarrachalarni kolonkalarga quruq holda, 5mkm diametrli zarrachalarni esa suspenzion usulda to'ldiriladi.

Adsorbsion va taqsimlanish usullaridan tashqari, yuqori bosim prinsipi ion-almashinish xromatografiyasida ham ishlatiladi, buning uchun yetarlicha maydalangan, bosimga chidamli smolalar zarur bo'ladi. Jihozlarning asosiy qismlari: nasos, kolonka, tegishli detektor sistemasi va kuchaytirgich, ular qayd qiluvchi uskunaga bog'langan, bunda lentasimon yozish uskunasi signallarning vaqtga bog'liqlik grafigini tasvirlaydi yoki elektron integratorlardan foydalaniladi. Detektorlar

sifatida sindirish ko‘rsatkichi yoki fluoressensiyaga asoslanib ishlaydigan UB-spektrofotometriya uskunasi ishlatiladi.

Yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi (YuSSX, ВЭЖХ, HPLC-High performance liquid chromatography) - moddalarning murakkab aralashmalarini ajratishning samarali usullaridan biri. Xromatografik ajratish asosida aralashma tarkibidagi komponent-larning fazalar ajralishi chegarasida *Van-der-vaals* (asosan molekulala-raro) kuchlari ta’siriga uchrashi yotadi. YuSSX o‘rganilayotgan aralashma juda murakkab bo‘lgan hollarda uni nisbatan soddaroq aralashma holiga keltirish maqsadida ham qo‘llaniladi. Olingan sodda aralashma keyinchalik boshqa fizik-kimyoviy yoki xromatografiya uchun ishlab chiqilgan maxsus usullarda o‘rganiladi.

Suyuqlik xromatografiyasi prinsipi aralashma komponentlarini o‘zaro aralashmaydigan fazalar orasida muvozanatda bo‘ladigan taqsimlanishiga asoslanadi. Bunda fazalardan biri harakatsiz va ikkinchisi harakatlanadigan bo‘ladi.

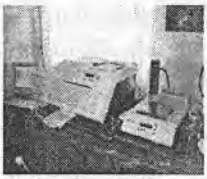
YuSSXda yuqori bosim (~40MPa) va mayda donador (odatda 3-5μm, hozirda 1.8μm gacha) sorbentlar ishlatiladi. Bu moddalarning murakkab aralashmasini tez va to‘liq ajratish imkonini beradi (tahlilning o‘rtacha vaqti 3-30 daq.). YuSSX kimyo, neftkimyosi, biologiya, biotexnologiya, tibbiyot, oziq-ovqat sanoati, atrof muhitni muhofaza qilishda, dori vositalarini tahlil qilish va ishlab chiqarishda va b. sohalarda keng ishlatiladi. Tahlil qilinayotgan yoki ajratilayotgan moddalarning ajralish mexanizmiga ko‘ra YuSSX adsorbsion, taqsimlanish, ion-almashinish, eksklyuzion, ligand-almashinish va b. turlarga bo‘linadi. Amalda esa moddalar aralashmasini ajratish bir vaqtning o‘zida barcha mexanizmlarda sodir bo‘ladi. Masalan, eksklyuzion ajratish adsorbsion ta’sirlar bilan qiyinlashadi, adsorbsion ajratish esa taqsimlanish bilan va aksincha. Namuna tarkibidagi moddalarning ionlanish darajasi, asoslik yoki kislotaliligi, molekulyar massalari, qutblanuvchanligi va boshqa parametrlari orasida farqlar qanchalik katta bo‘lsa, ularni ajratishda boshqa mexanizmning namoyon bo‘lish ehtimolligi yuqori bo‘ladi.

*O‘rtacha fazali YuSSX*da harakatsiz faza harakatlisiga nisbatan qutbliroq, shuning uchun elyuent tarkibida qutbsiz erituvchi ko‘proq bo‘ladi:

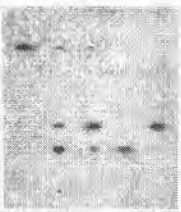
geksan : izopropanol = 95:5 (kam qutbli moddalar uchun)
xloroform : metanol = 95:5 (o‘rtacha qutbli moddalar uchun)
xloroform : metanol = 80:20 (kuchli qutblangan moddalar uchun)

*Teskari fazali YuSSX*da harakatsiz fazaning qutbliligi harakatli fazanikiga nisbatan kam, shuning uchun elyuent tarkibida har doim suv bo'ladi. Bu usulda biologik faol moddani harakatli fazada to'la eritish mumkin, UB-detektorlarini ishlatish imkoniyati mavjud. Barcha harakatli fazalar o'zaro aralashadi, gradient elyuirlashni amalga oshirish, kolonkani tezda regeneratsiya qilish mumkin. YuSSX uchun matritsa sifatida noorganik (SiO_2, Al_2O_3) birikmalar yoki organik polimerlar (divinilbenzol bilan tikilgan polistirol yoki polimetakrilat) ishlatiladi. Silikagel ishlatish keng tarqalgan. YuSSXda go'vaklar o'lchami katta ahamiyatga ega. Ular qanchalik kichik bo'lsa, elyuirlanayotgan modda molekulalarining ular orqali o'tishi shunchalik qiyin bo'ladi, natijada sorbentlarning sorbsion sig'imi kam bo'ladi. G'ovaklar qanchalik katta bo'lsa, sorbent zarrachalarining mexanik mustahkamligi shunchalik kam, sorbsion sirt qanchalik kam bo'lsa, samaradorlik ham shunchalik past bo'ladi.

Yuqori samarali yupqa qatlam xromatografi (YuSYuQX, HPTLC):

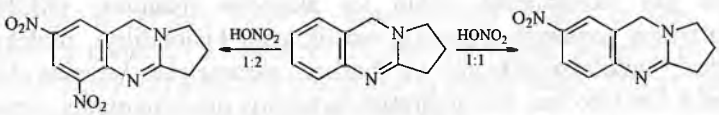


HPTLC Skaner 3 va Linomat 5 uskunalari (chapda)

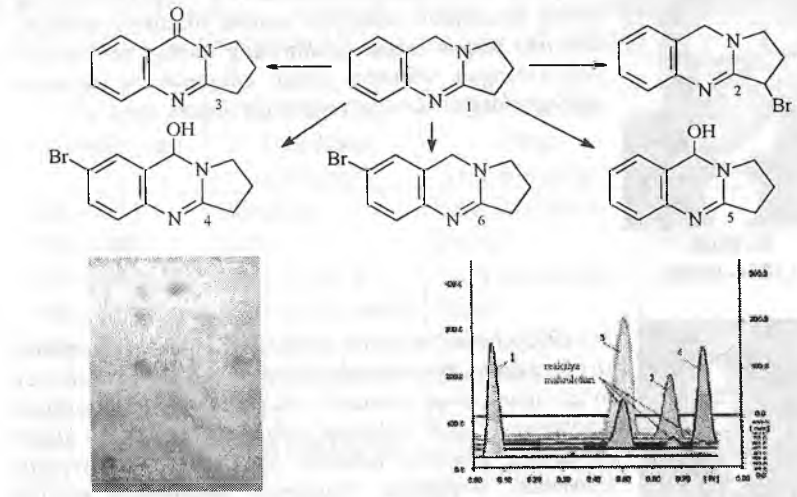


Dezoksipeganinni nitrolash mahsulotlarining YuSYuQXda olingan xromatogrammasi (o'ngda)

YuSYuQX usulida 2,3-trimetilen-3,4-digidroxinazolin (dezoksipeganin, DOP) alkaloidini reagentlarning har xil nisbatlarida nitrolash mahsulotlari o'rganilgan:



Bu usul yordamida DOPni turli sharoitlarda bromlash jarayoni ham o'rganilgan:



Dezoksipeganinni xloroformda bromlash reaksiyasi mahsulotlarining YuSYuQXda olingan xromatogrammasi:
1 – dezoksipeganin; 2 – DOPni N-bromsuksinimid ta'sirida bromlash, reagentlar nisbati 1:1; 3 – dezoksivazitsinon; 4 - 6-brompeganol; 5 – peganol; 6 – 6-brom-dezoxipeganin. Erituvchilar sistemasi: xloroform - metanol - atseton - geksan 4 : 1 : 4 : 4.

Optik faol sorbentlarda ratsematlarni ajratish uchun affin xromatografiyasidan foydalaniladi. *Affin xromatografiyasi* – ajratilayotgan aralashmaning inert tashuvchiga o'rnatilgan ligand bilan o'zaro ta'siriga asoslanadi. Qo'shimcha modda sifatidagi biologik faol birikmalar (oqsillar, fermentlar) organik ligand bilan maxsus biokim-yoviy ta'sirlashadi. Masalan: antitelo-antigen, gormon-retseptor va b. Bu ta'sir o'ta spetsifik bo'lib, affm xromatografiyasining samaradorligini va keng tarqalganligini ta'minlaydi.



F. Bergius
(1884-1949)

1931y Nobel mukofoti sovrindori F. Bergius yuqori bosim ostida boruvchi kimyoviy jarayonlarni kashf etgan va ishlab chiqarishga joriy qilgan. Koks va generator gazi chiqindilaridan motor suyuqligi olish usulini ishlab chiqqan.



K. Bosh
(1874-1940)

1931y Nobel mukofoti sovrindori K. Bosh (Bosch)ning asosiy izlanishlari atmosfera azotini fiksatsiya qilishga, kimyoda yuqori bosim usullarining tadbiqi va rivojiga bag'ishlangan. Metanol ishlab chiqarish va ko'mirni gidrogenlashda katalizatorlarni qo'llagan.



I. Langmyur
(1881-1957)

1932y Nobel mukofoti sohibi I. Langmyur (Langmuir) sirt hodisalari kimyosi sohasida faoliyat olib borgan. Azot to'ldirilgan chiroq vakuumli chiroqdan ravshan bo'lishini isbotlagan. Yuqori vakuumli simob nasosini ixtiro qilgan. Sirtlarning kimyoviy tabiatini ochib bergan. Adsorbsiya izotermasi tenglamasi (Langmyur tenglamasi) muallifi. Suyuqliklar sirtidagi monomolekulyar adsorbsion qatlamlar tuzilishini o'rgangan. Adsorbsiyada to'lgan elektron qavatlarning kulon, molekulalararo dipol va valent, Van-der-vaals, itarilish kuchlari qatnashishini aniqlagan. Suv osti kemalarini aniqlash usulini ishlab chiqqan. Kimyoviy bog' elektron qavatning to'lishiga. bog'liqligini bayon qilgan. Ionlashgan gazlarni "plazma" deb atagan. Elektron harorat nazariyasini ishlab chiqib uni o'lchash usulini (Langmyur zondi) taklif etgan.

6. Moddalarning rangi

Organik birikmalarning rangi ularning molekulasi tuzilishiga bog'liq. Moddaning rangi uning ko'rinuvchan sohadagi (400-760nm) elektromagnit nurlanishni yutish qobiliyati bilan tushuntiriladi. Inson ko'zi jismni yutilganiga nisbatan qo'shimcha rang holatida ko'radi.

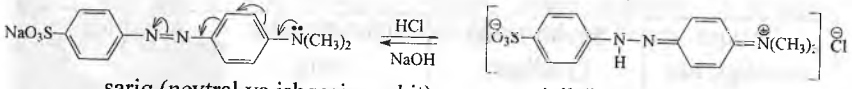
Modda molekulasi to'lqin uzunliklari qisqa bo'lgan sohadagi nurni yutsa ravshan ranglar (qizil, ko'k, yashil va b.), ko'rinuvchan sohaning keng diapazonli sohasidagi nurni yutganida esa yorqin bo'lmagan ranglar (jigar rang, to'q qizil, mosh rang va b.) hosil bo'ladi. Modda ko'rinuvchan sohaning barcha spektrlarini yutsa qora yoki kulrang, bunday nurlanishlarni yutmaydigan moddalar rangsiz bo'ladi. Shu sohadagi energiyani molekula yutganida π-bog' elektronlari qo'zg'algan

holatga, bo‘linmagan elektron juftlar (n-elektronlar) esa yuqori energiyali bo‘shashtiruvchi MO larga o‘tadi (π^*-MO).

To‘lqin uzunligi, nm	Spektr rangi (yutilgan nurlanish)	Qo‘shimcha rang (modda rangi)	Siljish
400—435	Binafsha	Sarg‘ish yashil	
435—480	Ko‘k	Sariq	Batoxrom
480—490	Zangori ko‘k	To‘q mallarang	siljish
490—500	Ko‘kimtir yashil	Qizil	
500—560	Yashil	Qirmizi (pushti)	↓
560—580	Sarg‘ish yashil	Binafsha	
580—595	Sariq	Ko‘k	
595—605	To‘q mallarang	Zangori ko‘k	Gipsoxrom
605—730	Qizil	Ko‘kimtir yashil	siljish
730—760	Qirmizi (pushti)	Yashil	↑

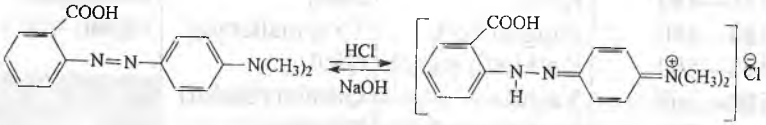
Demak, ko‘rinuvchan sohadagi yutilishlar va unga bog‘liq rang paydo bo‘lishi $\pi \rightarrow \pi^*$ va $n \rightarrow \pi^*$-o‘tishlar bilan bog‘liq. Kon’yugirlangan qo‘sh bog‘li birikmalarda $\pi \rightarrow \pi^*$-o‘tish oson amalga oshadi. Nurlanishni yutadigan molekula qismlari *xromofor guruhlar* deb ataladi (Vitta, 1876y, grek. *xromos* - rang va *foros* - tashuvchi). Asosiy xromoforlar: yetarlicha uzunlikdagi kon’yugirlangan qo‘sh bog‘lar sistemasi, azoguruh -N=N-, xinoid guruh, nitroguruh $-NO_2$, nitrozoguruh -N=O va b. Rang paydo bo‘lishi uchun odatda shunday guruhlarning bittasi yetarli bo‘ladi. Molekula tarkibi tutash holdagi bir necha xromofor guruhlar bo‘lganida rang intensivligi ortadi. Ammo moddalarni bo‘yoq sifatida ishlatish uchun xromofor guruhlardan tashqari ular bilan tutashuvda bo‘ladigan va ularning ranggini ravshanlashtiradigan guruhlar bo‘lishi shart. Bunday guruhlar *“auksoxromlar”* deyiladi (grek. aukseo - oshiraman). Asosiy auksoxromlar: -OH, $-NH_2$, -NHR, $-NR_2$, -OR, -SH va b. Odatda +M-ta’sirga ega bo‘lgan guruhlar auksoxrom xossasiga ega bo‘ladi. Auksoxrom guruhlar bo‘yoqning rangini kuchaytiribgina qolmasdan, uning bo‘yaladigan mato bilan o‘zaro bog‘lanishini ham kuchaytiradi, natijada yuvuvchi vositalar ta’sirida bo‘yoqning yuvilib ketishi kamayadi. Kimyoviy tarkibiga ko‘ra nitro-, nitrozo-, azo-, trifenilmetan, antraxinon, indigoid va b. turlarga kiruvchi bo‘yoqlar bo‘ladi. Ular orasida azobo‘yoqlar ko‘p tarqalgan bo‘lib, ular jun, sun’iy matolar, teri, qog‘oz va b. ni bo‘yashda ishlatiladi. Ayrim azobo‘yoqlar

rangi pH ga bog'liq holda o'zgaradi. Bu ularni indikatorlar sifatida ishlatish imkonini beradi. Masalan, metil pushtisi (metiloranj, geliantin) pH 3.1-4.4 bo'lgan muhitda sariqdan qizil rangga o'zgaradi:



sariq (neytral va ishqoriy muhit) qizil (kislotali muhit)

Metil qizili pH 4,2-6,2 bo'lgan muhitda qizil rangdan sariq rangga o'zgaradi:



Savol va topshiriqlar

1. Nima uchun alkanlar boshqa birikmalarning UB-spektrlarini olishda erituvchi sifatida ishlatiladi?

2. Tetrametilmetan, izobutan va 2,2,4,4-tetrametilpentanning ^1H YaMR-spektrlarini tasvirlang. Ularning intensivliklari, shakli va qaysi sohada kuzatilishini tushuntiring.

3. Izobutilenning quyidagi fragmentlariga mos yutilish chiziqlari IQ-spektrning qaysi sohalarida joylashadi: a) $\nu_{C=C}$ b) $\nu_{C(CH3)2}$ d) $\delta_{C(CH3)2}$ e) ν_{CH2} f) δ_{CH2}?

4. Tarkibi C_9H_{20} formulaga mos keluvchi uglevodorodning ^1H YaMR-spektrida 2ta singlet signallar (δ 0.98 va δ 1.26 m.u.) 9:1 nisbatdagi intensivlik bilan qayd etilgan. Uglevodorodning tuzilishini aniqlang.

IKKINCHI QISM. UGLEVODORODLAR
ALIFATIK QATOR UGLEVODORODLARI

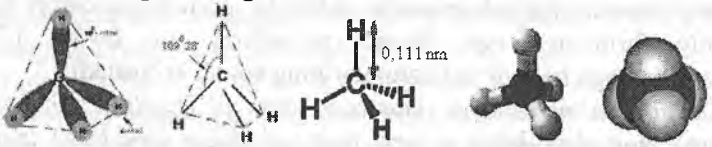
IV BOB. ALKANLAR (TO'YINGAN UGLEVODORODLAR)

Alkanlar (to'yingan uglevodorodlar; алканы, насыщенные углеводороды; alkanes, saturated hydrocarbons) o'zaro oddiy - σ-bog'lar orqali bog'langan uglerod* (C) va vodorod (H) atomlaridan tarkib topgan birikmalar bo'lib, ochiq holdagi to'g'ri va tarmoqlangan zanjirga ega. (Yopiq zanjirli halqa hosil qiluvchi uglevodorodlar alitsiklik qator uglevodorodlari sinfiga kiradi va sikloalkanlar deb ataladi). Alkanlardagi uglerod atomi orbitallari sp^3-gibridlanish holatida bo'lib, har bir C atomi 4ta σ-bog' hosil qiladi.

* *Keyingi o'rinlarda uglerod va vodorod atomlari haqida gap ketganda C va H belgilari keltiriladi.*

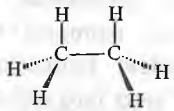
1. Alkanlarning gomologik qatori, izomeriyasi va nomlanishi

Alkanlarning dastlabki vakili metan (methane) CH_4 formulaga ega. Uning tarkibidagi har bir vodorod atomi alohida oddiy - σ-bog' orqali C atomiga bog'langan. Metan gomologlaridagi C-C bog' uzunligi 0.154nm, C-H bog' uzunligi 0.111nm ni tashkil etadi.



Metanning tuzilish formulalari, valent burchaklari, modellari

Keyingi vakil etan C_2H_6 formulaga ega bo'lib, metandan CH_2 guruhiga farq qiladi:



C_2H_6 etan
CH_4 metan
CH_2 gomologik farq



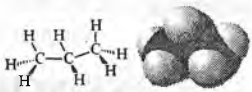
etanning modellari



Alkanlarning uchinchi vakili - propanning C_3H_8 tarkibi etandan bitta CH_2 guruhga, metandan esa ikkita CH_2 guruhga farq qiladi:

C_3H_8 propan
C_2H_6 etan
CH_2 gomologik farq

C_3H_8 propan
CH_4 metan
C_2H_4 yoki 2ta CH_2 gomologik farq



propan

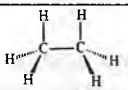
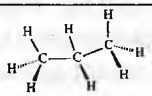
Molekulasining tuzilishi o‘xshash, kimyoviy xossalari bir-biriga yaqin bo‘lgan, vakillari bir-biridan bir yoki bir necha CH_2 guruhga farq qiladigan bitta sinf moddalarining qatori *gomologik qator* (гомологический ряд; homologous series) deb ataladi, CH_2 guruh esa *gomologik farq* deyiladi. Yuqorida biz alkanlarning gomologik qatoridagi dastlabki uch vakilini ko‘rib o‘tdik. Gomologik qator tushunchasi [K.F. Jerar (C.F. Gerhardt) tomonidan kiritilgan] organik kimyo rivojida muhim o‘rin tutadi. Bunga sabab, gomologik qatorning barcha vakillarida ko‘pgina reaksiyalar bir xil kechadi (albatta ba’zi chetlanishlardan tashqari). Bu esa gomologik qatorning biror vakili uchun kimyoviy reaksiyani o‘rgangan holda, boshqa vakillarning ham xossalarini bilib olishga imkon beradi. Bitta gomologik qatorga mansub moddalar o‘zaro *gomologlar* (гомологи; homologues) deyiladi. Gomologlardagi kimyoviy xossalarning deyarli bir xil bo‘lishi *organik birikmalarning asosiy xossalarini funksional guruh belgilaydi* degan xulosaga olib keladi va reaksiyalarni gomologik qatorlarga ko‘ra sinflarga ajratish imkonini beradi. Organik birikma tarkibidagi oson o‘zgarishga uchraydigan, uning asosiy xossalarini ifodalovchi qismi *funksional guruh* (функциональная группа; functional group) deb ataladi.

Gomologik qator uchun C va H atomlari sonini ko‘rsatuvchi umumiy formula kiritish mumkin. Alkanlar gomologik qatori C_nH_{2n+2} umumiy formulaga ega. Bunda n natural son bo‘lib 1,2,3…n qiymatlariga ega bo‘ladi va C atomlarining sonini ko‘rsatadi.

Tarkibi va molekulyar massalari bir xil, tuzilishi, fizikaviy va kimyoviy xossalari bilan o‘zaro farq qiladigan moddalar izomerlar (изомеры; isomers) deb ataladi. Bunday moddalarning mavjudligi esa *izomeriya hodisasi* deyiladi.

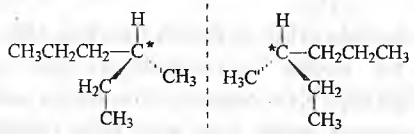
Izomeriyaning bir necha turlari mavjud bo‘lib, alkanlarda C zanjirining *tuzilish* (структурная изомерия; structural isomers) va *fazoviy izomeriyasi* (spatial isomers) kuzatiladi. Tuzilish izomerlari molekuladagi C atomlarining bog‘lanish tartibi bilan o‘zaro farq qiladi. Bu turdagi izomeriya – *uglerod skeleti izomeriyasi* ham deyiladi.

Quyida to‘yingan uglevodorodlarning dastlabki vakillari va ularning ayrim fizik konstantalari keltirilgan:

Molekulyar formulasi	Nomi	Tuzilishi	Suyuq.T., °C	Qayn.T., °C
CH_4	Metan		-184	-162
C_2H_6	Etan		-172	-88
C_3H_8	Propan		-190	-42
C_4H_{10}	n-Butan	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	-135	-0,5
C_4H_{10}	Izobutan	$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_3$	-140	-10
C_5H_{12}	n-Pentan	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	-132	36
C_5H_{12}	Izopentan	$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_2-CH_3$	-161	28
C_5H_{12}	Neopentan	$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$	-20	10
C_6H_{14}	n-Geksan	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	-95	69
C_7H_{16}	n-Geptan	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	-91	98
C_8H_{18}	n-Oktan	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	-57	126
C_9H_{20}	n-Nonan	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	-54	151
$C_{10}H_{22}$	n-Dekan	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	-30	174

Alkanlarning dastlabki uch vakilida izomeriya kuzatilmaydi. Butan esa chiziqli (tarmoqlanmagan, normal) va tarmoqlangan tuzilishdagi 2ta izomerga ega (yuqoridagi jadvalga qarang).

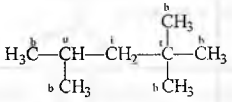
Tarkibida 7ta C atomi bo'lgan to'yingan uglevodorod – geptan va undan keyingi gomologlarning izomerlari tarkibida asimmetrik C atomi (C*) bo'lishi mumkin. Shunday hollarda *optik izomeriya* ham kuzatiladi. Masalan, 3-metilgeksanda optik izomerlar mavjud bo'ladi:



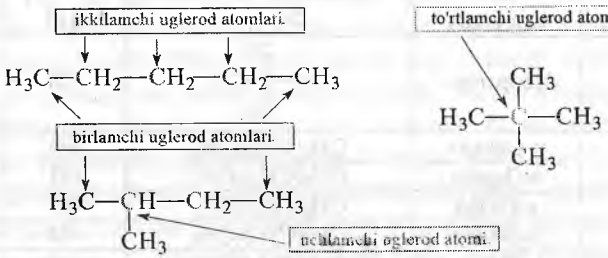
Molekuladagi C atomlarining soni ortishi bilan izomerlar soni keskin ortib boradi. Masalan, alkandagi C atomi soniga ko'ra C_5 - 3ta, C_6 - 5ta,

C_7 - 9ta, C_8 - 18ta, C_9 - 35ta, C_{10} - 75ta, C_{11} - 159ta, C_{20} - 366319ta, C_{30} – 4111846768ta, C_{40} - 62491178805831ta izomerga ega.

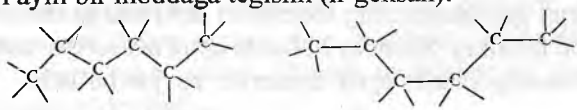
Quyidagi uglevodorod tuzilishiga ahamiyat bering:



Uning tarkibida 4 xil turdagi uglerod atomlari mavjud. Bitta C atomiga bog'langan C atomi *birlamchi* (b, первичный; primary), ikkita C atomi bilan bog'langan C atomi *ikkilamchi* (i, вторичный; secondary), uchta C atomi bilan bog'langan C atomi *uchlamchi* (u, третичный; tertiary) va to'rtta C atomi bilan bog'langan C atomi esa *to'rtlamchi C atomi* (t, четвертичный атом углерода; quaternary carbon atom) deb ataladi. Masalan, pentan izomerlaridagi birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi uglerod atomlari quyidagilardir:



Konformatsiya (conformation). Normal (chiziqli) tuzilishdagi uglevodorodlarda ham aslida C atomlari zanjir bo'ylab to'g'ri chiziqda yotmaydi. Chunki C atomlari orbitallarining gibridlanishi natijasida bog'lararo burchaklar (109°28' atrofida) shuni taqozo qiladi. Quyidagi 2ta C zanjiri ayni bir moddaga tegishli (n-geksan):



Oddiy C-C bog'i atrofida erkin aylanish mavjud, shu sababli C zanjirlari yuqoridagi kabi bir necha ko'rinishlarga ega bo'la oladi – ular *konformerlar* deb ataladi. Konformerlar bir-biriga oson o'tadi va boshqa moddalar hisoblanmaydi, balki, ular ayni bitta moddaning turli fazoviy shakllari – konformatsiyalari xolos. Ularning biri boshqalaridan energetik nuqtai nazardan qulay bo'lishi mumkin.

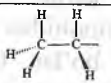
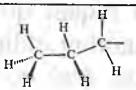


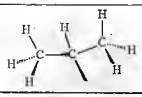
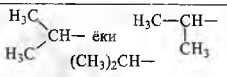
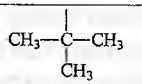
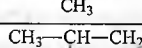
turli konformatsiyadagi butanning modellari

Alkanlarning dastlabki vakillari tarixiy nomenklaturada nomlanadi: metan, etan, propan, butan. Keyingi vakillarni nomlashda C atomlari sonini ifodalovchi grek sonlariga *-an* qo'shimchasi qo'shiladi. Nonan lotin so'zi o'zagi, undekan – lotin va grek so'zlari aralashmasi o'zagi asosida nomlangan.

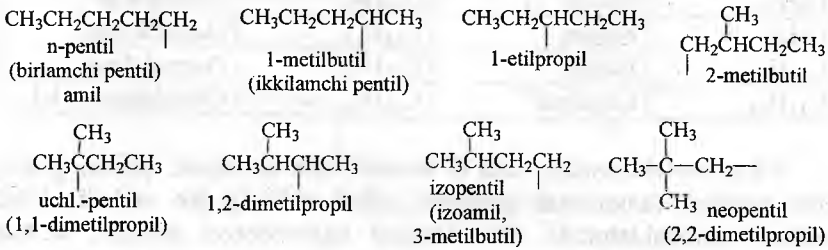
C_5H_{12}	Pentan	$C_{12}H_{26}$	Dodekan
C_6H_{14}	Geksan	$C_{13}H_{28}$	Tridekan
C_7H_{16}	Geptan	$C_{14}H_{30}$	Tetradekan
C_8H_{18}	Oktan	$C_{15}H_{32}$	Pentadekan
C_9H_{20}	Nonan	$C_{16}H_{34}$	Geksadekan
$C_{10}H_{22}$	Dekan	$C_{17}H_{36}$	Geptadekan
$C_{11}H_{24}$	Undekan	$C_{18}H_{38}$	Oktadekan va h.k.

Alkan molekulasidan bitta H atomini olib tashlansa, qolgan qoldiq *alkil radikali* (алкилный радикал; alkyl radical) deb ataladi. Alkil radikali nomenklaturada ishlatiladigan uglevodorod qoldig'i, u toq elektronlarga ega bo'lgan erkin radikal emas. Alkil radikali moddaning bir qismi xolos, ammo u modda emas. Erkin radikal esa mustaqil zarracha. Radikalning nomi tegishli alkan nomidagi *–an* qo'shimcha o'rniga *–il* qo'shimcha qo'yib hosil qilinadi:

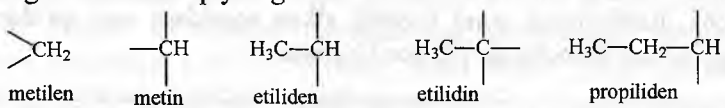
Alkil radikali	Nomi	Tuzilishi	Boshqa ko'rinishi
CH_3	metil		CH_3-
C_2H_5	etil		C_2H_5- yoki CH_3CH_2-
C_3H_7	propil, birlamchi propil		C_3H_7- yoki $CH_3CH_2CH_2$-

C_3H_7	izopropil, ikkilamchi propil		
C_4H_9	n-butil, birlamchi butil	$CH_3CH_2CH_2CH_2$—	$CH_3(CH_2)_3$-
	ikkilamchi butil, 1-metilpropil		$C_2H_5CH(CH_3)$-
	uchlamchi butil, 1,1-dimetiletil		$(CH_3)_3C$-
	izobutil, 2-metilpropil		$(CH_3)_2CHCH_2$-

Uglerod zanjiri oxirida ikkita metil guruhi bo'lganida *izo-* qo'shimchasi, uchta metil guruhi bo'lganida esa *neo-* qo'shimchasi (C_5H_{11} uchun pentil, izopentil, neopentil) ishlatiladi. Masalan, tarkibi C_5H_{11} bo'lgan alkil radikallari quyidagicha nomlanadi:



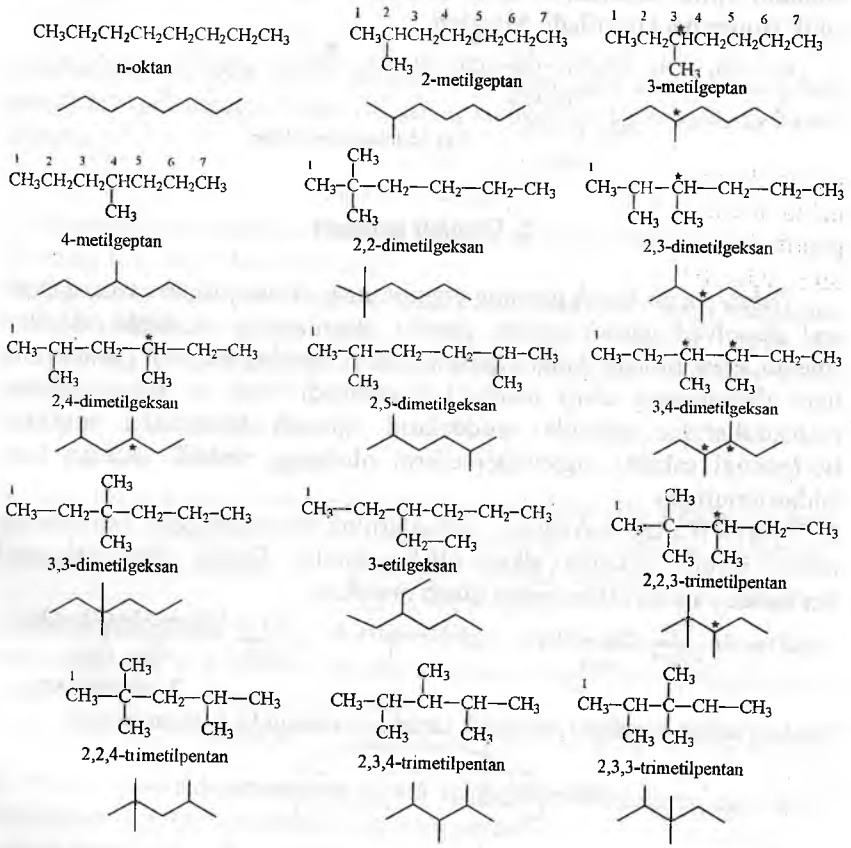
Uglevodorod molekulasidan 2 yoki 3ta H atomi olinganda hosil bo'ladigan radikallar quyidagicha nomlanadi:

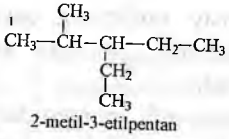


Ilmiy nomenklaturada tarmoqlangan zanjirli uglevodorodlarni nomlash qoidalari: 1. Moddani nomlashda asosiy C zanjiri nomi asos qilib olinadi. Bunda asosiy C zanjiri eng uzun va eng ko'p tarmoqlanishga ega bo'lishi kerak. 2. Asosiy C zanjiri tarmoqlanish yaqin va ko'p bo'lgan tomonidan raqamlanadi. Agar turli alkil radikallari bir xil masofada bo'lsa, C atomlari alifbo bo'yicha oldin turuvchi radikal tomonidan raqam qo'yiladi. Agar bir nechta bir xil radikallar mavjud bo'lsa, ularning oldiga *di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-*, *geksa-* kabi (ya'ni 2ta, 3ta, 4ta, 5ta, 6ta) qo'shimchalar qo'shiladi. Moddani nomlashda dastlab yon zanjirdagi o'rinbosarlar alifbo tartibida sanab

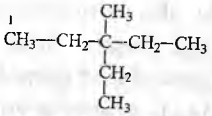
o‘tiladi, ularning oldida shu o‘rinbosarlar asosiy zanjirning qaysi C atomiga tegishli ekanligi raqam bilan ko‘rsatiladi. So‘ngra asosiy uglerod zanjiriga mos uglevodorod nomi keltiriladi.

Quyida oktan (C_8H_{18}) izomerlarining sistematik nomenklaturasi keltirilgan. Chiziqlar shaklida berilayotgan formulalardagi har bir burchakda va chiziq oxirlarida C atomlari bo‘lib, valentligiga mos sondagi H atomlariga ega, ularning ko‘rsatilmagan holda qanday yozilishiga e’tibor bering:

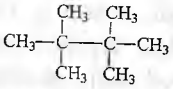




2-metil-3-etilpentan

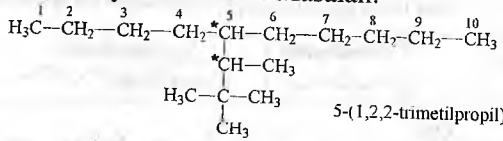


3-metil-3-etilpentan

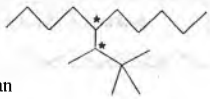


2,2,3,3-tetrametilbutan

Shunday qilib, alkanlarda uglerod zanjirining tuzilish izomeriyasi va optik izomeriya kuzatiladi. Masalan:



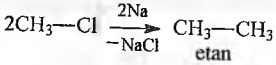
5-(1,2,2-trimetilpropil)dekan



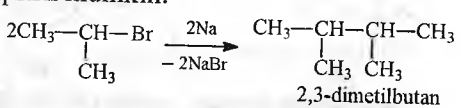
2. Olinish usullari

Tabiiy va *yo'ldosh gaz*ning (природные и попутные газы; natural and dissolved gases) asosiy qismini alkanlarning dastlabki vakillari (metan, etan, propan, butan) tashkil qiladi. Shuningdek, *neft* (petroleum) ham alkanlarning tabiiy manba'i hisoblanadi. Neft va uning krekingi mahsulotlaridan alohida moddalarni ajratish birmuncha mushkul bo'lganligi sababli, uglevodorodlarni olishning sintetik usullari ham ishlab chiqilgan.

1. Vyurs (Wurtz) reaksiyasi - alkanlarning monogalogenli hosilalariga natriy metali ta'sirida alkan olish usulidir. Bunda bitta galogenli hosiladan yagona alkan sintez qilish mumkin.

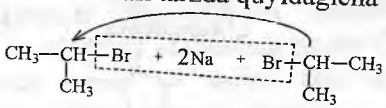


etan

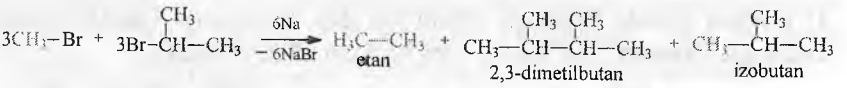


2,3-dimetilbutan

Reaksiyaning borishini sxematik tarzda quyidagicha tushuntiriladi:

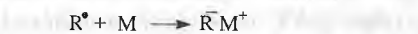


Ikki va undan ortiq galoidalkanlar aralashmasidan esa 3ta va undan ortiq alkanlar aralashmasi hosil bo'ladi. Masalan, reaksiya uchun metilbromid va izopropilbromidlar aralashmasi olinganda yuqoridagi (etan, 2,3-dimetilbutan) mahsulotlar bilan birga yana izobutan ham hosil bo'ladi.



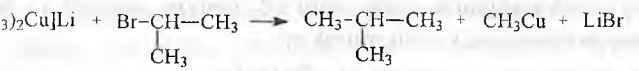
Reaksiya radikal turiga mansub bo'lib galogen-metall almashinishi bilan boradi (oddiy Grinyar reagentlari hosil bo'lishi va nukleofil almashinish reaksiyalarida C-C bog'i hosil bo'lishi kabi). Bitta elektronning metaldan galogenga ko'chib o'tishi natijasida metall galogenidi va alkil radikali hosil bo'ladi.

Alkil radikali boshqa metall atomidan elektron olib anion hosil qiladi, metall kation holatiga o'tadi. Bu oraliq mahsulotni ko'p hollarda ajratib olingan.

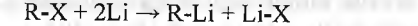


Alkil anionining manfiy zaryadi galogenga ko'chib o'tadi (S_N2 reaksiya) va yangi C-C bog'i hosil bo'ladi.

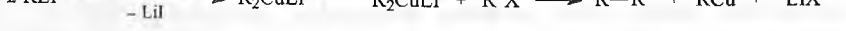
Galogenli hosilalardan alkanlar olishda Li metali va Cu(I) tuzlaridan ham foydalaniladi (Kori–Xaus, Corey–House). Masalan, izopropil-bromidning litiydimetilkuprati bilan o'zaro ta'siridan izobutan sintez qilish mumkin:



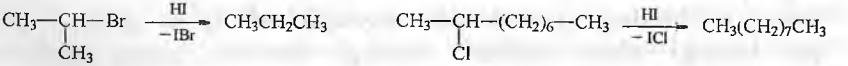
Reaksiyaning birinchi bosqichida alkilgalogeniddan litiyorganik birikma R-Li (efir eritmasida) hosil qilinadi. Dastlabki galoidalkan birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi alkil galogenid bo'lishi mumkin:



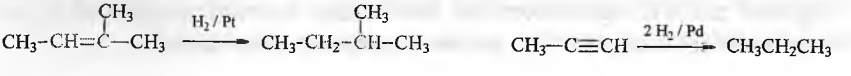
Ikkinchi bosqichda litiyorganik birikmaga mis(I)yodidi ta'sirida hosil bo'ladigan R_2CuLi litiydialkilkuprat (*Gilman reagentlari*) alkilgalogenid bilan reaksiyada alkanni hosil qiladi.



2. Yuqori haroratda vodorod yodid ta'sirida galoidalkanlarni, spirtlar va kislotalarni qaytarib ham alkan olish mumkin.



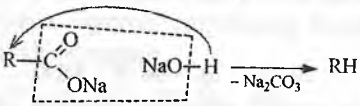
3. Alkanlar alken va alkinlarni katalitik gidrogenlash (Pt, Pd katalizatorlari ishtirokida) natijasida ham olinadi.



4. Karbon kislota tuzlariga ishqor qo'shib suyuqlantirilganida karbon kislotaga nisbatan 1ta C'atomi kam bo'lgan alkan olinadi.

$$CH_3COONa \xrightarrow[-Na_2CO_3]{NaOH} CH_4 \qquad CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-ONa \xrightarrow[-Na_2CO_3]{NaOH} CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

Reaksiyaning borishini sxematik tarzda quyidagicha tushuntirish mumkin:



5. Alyuminiy karbidining suvga ta'siridan metan hosil bo'ladi:

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

6. Sintez gaz asosida uglevodorodlar sintezi. Maydalangan Ni katalizatori ustidan 250°C da is gazi va vodorod aralashmasini o'tkazib, metan olish mumkin.

$$CO + H_2 \xrightarrow{Ni\,/\,250^oC} CH_4 + H_2O$$

Ushbu reaksiya 100-200 atm. bosim va 400°C da olib borilsa kislorodli (asosan spirtlar) organik birikmalar aralashmasi – *sintol* olinadi. Shuningdek, Fe, Co katalizatorlari ishlatib (Fisher, Tropsh), 200°C da reaksiya o'tkazilganda *sintin* (sintetik benzin, normal va tarmoqlangan alkanlar aralashmasi) olish mumkin:

$$n\,CO + (2n+1)\,H_2 \xrightarrow{Fe\,/\,Co\,/\,t^o} \underset{\text{sintin}}{C_nH_{2n+2}} + n\,H_2O$$

Sintol va sintin organik sintezning ko'p ishlab chiqariladigan mahsulotlari bo'lib, kimyo sanoatida xom-ashyo sifatida ishlatiladi.

7. Metalorganik birikmalarni gidroliz qilish orqali ham alkanlar olish mumkin.

3. Fizikaviy xossalari

Moddalarning fizik xossalari ham ularning tarkibi va tuzilishiga bog'liq. Alkanlarning dastlabki 4 vakili gazlar. Pentandan boshlab normal tuzilishdagi uglevodorodlar suyuqliklardir ($\rho < 1$g/ml). $C_{16}H_{34}$ dan keyingi alkan vakillari odatdagi sharoitda qattiq moddalar hisoblanadi. Tarmoqlangan zanjirli alkanlarning qaynash haroratlari normal tuzilishdagi alkanlarga nisbatan past bo'ladi. Tarmoqlanmagan uglerod zanjirli uglevodorodlar tarkibidagi uglerod atomlarining soni oshib borishi bilan ularning qaynash temperaturalari ortadi.

Tarmoqlangan tuzilishdagi uglevodorodlar ularning tarmoqlanma-gan zanjirli izomerlariga nisbatan barqaror bo‘ladi. Masalan, butan va pentan izomerlarining standart hosil bo‘lish entalpiyalari (kJ/mol) quyidagicha:

-126 n-C_4H_{10}, -135 *izo*-C_4H_{10}, -146 n-C_5H_{12}, -154 *izo*-C_5H_{12}, -166 *neo*-C_5H_{12}

Tarmoqlangan zanjirlarning to‘g‘ri zanjirlarga nisbatan barqarorligi to‘g‘ri zanjirlarning zich (kompakt) tuzilishi bilan tushuntiriladi, bunday tuzilish *Van-der-vaals* (o‘zaro bog‘lanmagan atomlarning tortishishi) barqarorlashishiga olib keladi.

Gaz holdagi alkanlar suv bilan *qattiq komplekslar - klatratlar* (~0°C atrofida) hosil qiladi. Gaz molekulasi ishtirokida suv (*mezbon*) qafas hosil qilib kristallanadi. Bu qafaslarda gaz molekulalari (*mehmon*) joylashadi. Masalan, propan 0.4MPa bosim va 2°C temperaturada dengiz suvi bilan $C_3H_8 \cdot 17H_2O$ kristalini hosil qiladi. Dastlabki suvli klatrat (yoki gaz gidrati) - xlorning gaz gidrati ($Cl_2 \cdot 10H_2O$) misolida kashf etilgan (Devi, 1811y). Gaz gidratlari nostexiometrik *kirishish birikmalari* (соединения включения) bo‘lib, $M \cdot nH_2O$ umumiy formulaga ega. Bunda M – gidrat hosil qiluvchi molekula, $n > 5.67$. Bu qattiq kristallarning tashqi ko‘rinishi qor yoki mo‘rt muzni eslatadi. Ularning kristall panjarasi 0°C dan yuqori haroratda ham barqaror bo‘ladi. Gaz klatratlardagi ichki bo‘shliqlarga metan, etan, propan, izobutan, etilen, propilen, atsetilen kabi molekulalar joylashishi mumkin. Neft va gaz quvurlarida gaz klatratlari hosil bo‘lishi hisobiga tiqilishlar paydo bo‘ladi. Ular haroratni oshirish (gazni issiq suv yoki bug‘ bilan qizdirish), bosimni kamaytirish, gazni quritish, muzlatish yoki maxsus qo‘shimchalar (spirtlar, glikollar) qo‘shish kabi usullar bilan bartaraf etiladi.

Tarmoqlanmagan tuzilishdagi alkanlar geptandan boshlab xona haroratida *mochevina* bilan klatratlar hosil qiladi. Bu birikmalarda mochevina molekulalari (*mezbon*) o‘zaro vodorod bog‘lari orqali bog‘lanib spiralsimon geksagonal kanallar hosil qiladi. Geksagonal tuzilishli spiraldagi 6 tomonli to‘g‘ri prizmalarning tugunlarida mochevina molekulalari joylashadi. Spiralning kichik birligida 6ta mochevina molekulasi bir-biridan 0.37nm uzoqlikda parallel joylashib, katakcha (qafas) hosil qiladi. Spiral ichidagi geksagonal kanal diametri 0.49nm. Tarmoqlanmagan alkanlarning ko‘ndalang kesimi (поперечное сечение) 0.38-0.42nm oralig‘ida bo‘lib, ular kanallarga joylasha oladi. Alkanning C zanjiri uzunligi ortishi bilan komplekslarning barqarorligi ortadi. Chunki kanalda joylashgan alkan molekulalari orasida ~0.24nm

masofa saqlanadi (bo'sh qism). Alkanning uglerod zanjiri qanchaliq qisqa bo'lsa kanaldagi bo'sh qismlarning ulushi shunchalik ko'p bo'ladi, bu esa issiqlik ajralishi bilan boradigan mochevina komplekslarining energetik jihatdan noqulay bo'lishiga olib keladi. Masalan, kompleks hosil bo'lish issiqligi geksadekandan oktanga o'tishda 88 dan 33.1kJ/mol gacha kamayadi. Geksan va nisbatan past haroratda qaynaydigan boshqa chiziqli alkanlar bilan adduktlar hosil bo'lishi energetik jihatdan noqulay. Ularni xona harorati va atmosfera bosimida ajratib olishning imkoni yo'q.

Tarmoqlangan alkanlar molekulasining o'lchamlari kattaligi sababli ular mochevina bilan klatratlar hosil qilmaydi. Klatratlar hosil qilish xossalaridan foydalanib tarmoqlanmagan alkanlarni tarmoqlanganlaridan ajratish mumkin. Tarmoqlangan alkanlarning (tarmoqlanmagan qismida 10tadan ortiq C atomi bo'lganida) ham mochevina bilan barqaror komplekslar hosil qilishi aniqlangan.

Neftning faqat o'rta fraksiyalarini (qayn.T. 350°C gacha) karbamidli deparafinlash samarali bo'ladi. Shundan yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarda tarmoqlangan alkanlar ulushi ortadi va ajratish samaradorligi kamayadi.

Tarmoqlangan parafinlar esa *tiomochevina* H_2N-C(S)-NH_2 bilan klatratlar hosil qiladi. Ulardagi geksagonal kanallar diametri 0.60-0.70nm bo'lib, kuchli tarmoqlangan alkanlar ham joylashishi mumkin. Mochevina va tiomochevina bilan uglevodorodlarning hosil qilgan komplekslari *Van-der-vals* kuchlari va kuchsiz vodorod bog'lar hisobiga barqaror bo'ladi. Tiomochevina komplekslarida siklik va tarmoqlangan uglevodorodlar (izooktan, izoprenoidlar, siklogeksan, tarmoqlangan radikalli alkilbenzollar, ayrim alkil o'rinbosarli kondensirlangan arenlar) qafasda joylashishi mumkin. Tarmoqlanmagan 16tadan kam C zanjiriga ega bo'lgan alkanlar tiomochevina bilan komplekslar hosil qilmaydi. Chunki bu molekulalar o'lchami katta kanallarda kuchsiz *Van-der-vals* ta'sirlari sababli ushlab turilmaydi. Uglerod zanjiri katta bo'lgan uglevodorodlar spiral holda o'ralganida tiomochevina bilan komplekslar hosil qilishi mumkin.

Klatratlar (qafasga olingan) - kirishish birikmalari bo'lib, "mezbon" molekulalari hosil qilgan kristall panjara bo'shlig'iga "mehmon" molekulalarning joylashishidan hosil bo'ladi. Ularning *qafassimon* va *molekulyar* guruhlari bo'ladi. Qafassimon klatratlarda bo'shliqning shakliga ko'ra: *to'rsimon* (kriptatoklatratlar, masalan, gidroxinon klatratlari), *gaz gidratlari*, *kanalsimon* (tunnel, tubulatoklatratlar,

masalan, mochevina va tiomochevina klatratlari), *qavatli* (interkalatlar, masalan, grafit birikmalari) turlari bo'ladi. Molekulyar klatratlar: *kavitatlar* (kanal yoki qafas tipidagi bo'shliq, masalan, siklodekstrin yoki amilozaning I_2 bilan birikmasi), *adikulatlar* – savatsimon bo'shliqli turlarga bo'linadi.

Alkanlar qutbsiz va qiyin qutblanuvchan moddalar bo'lib, suvdan yengil va unda amalda erimaydi. Shuningdek, qutbliligi yuqori bo'lgan boshqa erituvchilarda ham erimaydi. Suyuq alkanlar ko'pgina organik moddalar uchun yaxshi erituvchilar hisoblanadi. Ular suv, spirt, efir va boshqa moddalar bilan azeotrop aralashmalar hosil qiladi. Metan, etan va boshqa yuqori alkanlarning hidi yo'q, lekin oson uchuvchan boshqa alkanlar kuchsiz hidga ega bo'ladi.

4. Kimyoviy xossalari

Alkanlar odatdagi sharoitda kimyoviy jihatdan inert moddalardir. Shu sababli ular *parafinlar* (lot. parum affinis – faolligi kam) deb ham ataladi. Bu ularning tarkibidagi C-C va C-H σ-bog'larining mustahkamligi va deyarli qutbsizligi bilan tushuntiriladi. Barcha bog'lari to'yinganligi sababli alkanlar birikish reaksiyalariga kirishmaydi. Ularga xona haroratida ishqor eritmalari, konsentrlangan H_2SO_4 yoki $KMnO_4$ kabi kuchli oksidlovchilar ta'sir qilmaydi.

Past haroratda alkanlar faqat vodorod atomini boshqa atom yoki guruhlarga almashtirish reaksiyalariga kirishishi mumkin. Chunki C-C bog'i 414-420kJ/mol, C-H bog'i esa ~350kJ/mol energiyaga ega bo'lib, reagentlar ta'sirida C-H bog'i nisbatan oson uziladi.

Alkanlar uchun H atomlarining almashinish va C-C, C-H bog'lari uzilishi bilan boradigan parchalanish reaksiyalari xarakterli. Shuningdek, ular havo kislorodi bilan katalizator ishtirokida oksidlanish reaksiyalariga ham kirishadi.

Reaksiyalarda dastlab uchlamchi uglerod atomidagi H atomi, so'ng-ra ikkilamchi va oxirida birlamchi uglerod atomining H atomlari almashinadi.

1. *Galogenlash.* Metan va xlor aralashmasi qorong'i joyda 100°C gacha bo'lgan haroratda saqlansa o'zaro reaksiyaga kirishmaydi. Bu aralashmaga UB-nur tushirilganida esa portlash bilan reaksiya boradi. Reaksiya UB-nur (yoki qizdirish) ta'sirida xlor molekulasining erkin radikallarga gomolitik parchalanishi bilan boshlanadi:

$$Cl_2 \rightarrow 2Cl^{\bullet}$$

So‘ngra hosil bo‘lgan erkin xlor radikallari metan molekulasidan vodorodni tortib oladi va metil radikali hosil bo‘ladi.

$$CH_4 + Cl^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + HCl$$

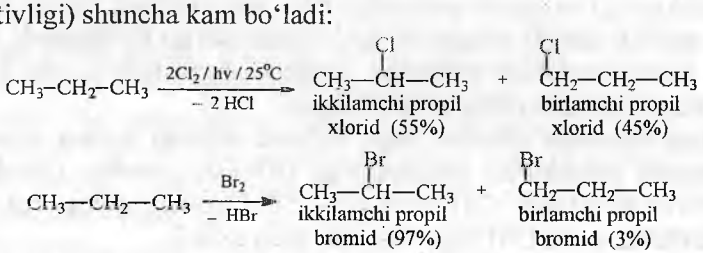
Metil radikali o‘z navbatida boshqa xlor molekulasidan xlorni tortib oladi va yana xlor radikalini hosil qiladi:

$$CH_3^{\bullet} + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl^{\bullet}$$

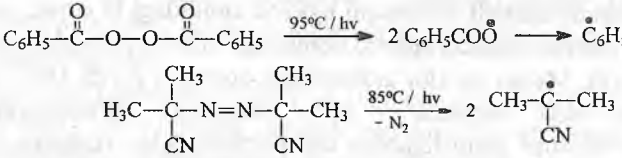
Xlor radikali esa yana metanga yoki metilxloridga ta’sir etadi va h.k.

Reaksiya *radikal-zanjirli mexanizmda* boradi. Bu jarayon radikallar o‘zaro to‘qnashganida (zanjir uzilishi) yoki barcha H atomlari galogenga almashinishi bilan yakunlanadi.

Fotokimyoviy xlorlash reaksiyalariga barcha uglevodorodlar kirishadi. Lekin alkan tuzilishi murakkab bo‘la borishi bilan juda ko‘p xlorli hosilalar aralashmasi hosil bo‘ladi. Uchlamchi ugleroddagi H atomining xlorga almashinish mahsuloti yuqori unumda olinadi. Reaksion qobiliyati juda yuqori bo‘lgan xlor radikalining tanlab ta’sir qilish qobiliyati past. Brom radikali esa xlorga nisbatan reaksiyaga sust kirishadi, uning tanlab ta’sir etish qobiliyati yuqori. Reagentning reaksion qobiliyati qanchalik yuqori bo‘lsa, uning tanlab ta’sir etishi (selektivligi) shuncha kam bo‘ladi:



Sigma σ-bog‘ni gomolitik uzish uchun fotokimyoviy, termik va oksidlanish-qaytarilish (elektron tashish) kabi usullardan foydalaniladi. Radikal reaksiyalarni boshlab beruvchi (initsiator) sifatida *benzoil peroksid* va *azobisizobutironitril*lar ishlatiladi.



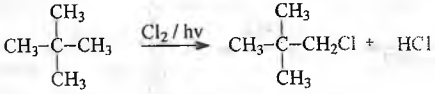
Alkanlarni to‘g‘ridan-to‘g‘ri ftorlashda molekula to‘la parchalanadi. Shuning uchun ftorlash inert gaz atmosferasida, CoF_3 ta’sirida qizdirish yoki alkanni KF·HF bilan birgalikda elektroliz qilish orqali amalga oshiriladi. Monoftorli hosilalarni olishda yodli hosilalarga AgF ta’sir

ettiriladi. Shuningdek, alkanlarni to'g'ridan-to'g'ri yodlab bo'lmaydi. Monoyodalkanlar tegishli xloralkanlarga atseton eritmasida NaI ta'sirida olinadi (Finkelshteyn):

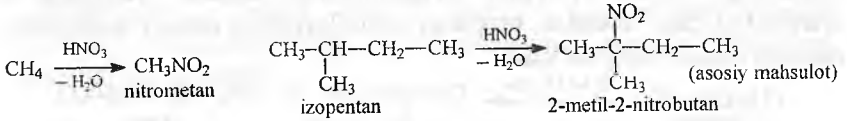
$$R{-}Cl + NaI \xrightarrow{\text{atseton}} R{-}I + NaCl\downarrow$$

Atsetonda NaI yaxshi erigani holda NaCl ning erimasligi o'zgarishni amalga oshirishni osonlashtiradi.

Neopentanni xlorlashning birinchi bosqichida yagona izomer – 2,2-dimetil-1-xlorpropan hosil bo'ladi:



2. *Radikal nitrolash* (нитрование; nitration) - Konovalov reaksiyasi. Odatdagi sharoitda nitrat kislota alkanlarga ta'sir etmaydi. Suyultirilgan (10-20%li) HNO_3 bilan qizdirilganda (ampulada 150°C gacha) alkanlardan C-NO_2 bog'iga ega bo'lgan nitrobirikmalar olinadi. Masalan:



Alkanlarni nitrolash ham radikal mexanizmda boradi. Quyidagi erkin radikallar reaksiyani boshlab beradi:

$$HONO_2 \longrightarrow \dot{H}O + \dot{N}O_2$$

Nitrometan CH_3NO_2 – rangsiz oquvchan suyuqlik, qayn.T. 101°C, erituvchi sifatida ishlatiladi. Uni xlorlab trixlornitrometan (xlorpikrin, CCl_3NO_2) olish mumkin. Xlorpikrin don omborlarida kemiruvchilarga qarshi vosita sifatida ishlatiladi.

Nitroetan $C_2H_5NO_2$ – suyuqlik, qayn.T. 114°C, gidroksilamin olishda ishlatiladi.

3. *Sulfolash* (сульфирование; sulfonation). Tarkibida SO_3 bo'lgan tutovchi sulfat kislota (oleum) yuqori alkanlar bilan sulfokislotalar hosil qiladi.

$$C_{17}H_{36} + H_2SO_4 \longrightarrow C_{17}H_{35}SO_3H + H_2O$$

Bu reaksiyada alkan tarkibidagi vodorod atomi sulfoguruhga (-SO_3H) almashinadi. C_{12}-C_{18} tarkibli sulfokislotalarning tuzlari yuvish vositalari sifatida keng ishlatiladi.

4. *Sulfoxlorlash* (сульфохлорирование; sulfochlorination, Rid reaksiyasi). Yuvish vositalari (sirt faol birikmalar) olishda muhim ahamiyatga

ega bo'lgan yana bir reaksiya – sulfoxlorlash ham radikal-zanjirli mexanizmda boradi. Alkanlarga UB-nur ta'siri ostida xlor va oltingugurt (IV)oksidi aralashmasi ta'sir ettirib *alkilsulfoxloridlar* sintez qilinadi:

$$C_{10}H_{22} + SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_{10}H_{21}SO_2Cl + HCl$$

Zanjirli jarayonning boshlanishi quyidagicha:

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

Zanjirning o'sishi:

$$R{:}H + Cl^{\bullet} \xrightarrow[-HCl]{} R^{\bullet} \xrightarrow{:SO_2} R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}{\bullet} \xrightarrow{Cl_2} R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}{-}Cl + Cl^{\bullet}$$

Qo'shimcha mahsulotlar sifatida hosil bo'ladigan alkilxloridlar miqdorini kamaytirish uchun ortiqcha SO_2 ishlatiladi va u alkil-radikalini "tez ushlab", zanjir o'sishini davom ettiradi.

Reaksiyada olingan alkilsulfoxloridlarning spirtlar bilan ishqoriy sharoitdagi o'zaro ta'siridan alkilsulfonatlar olinadi. Sulfoxlorlash selektivligi kam. Masalan, propanni sulfoxlorlashda izomer mahsulotlar miqdori deyarli teng bo'ladi:

$$\underset{\text{propan}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_3} \xrightarrow{SO_2\,/\,Cl_2\,/\,h\nu} \underset{\underset{SO_2Cl\ (52\%)}{|}}{CH_3{-}CH{-}CH_3} + \underset{(48\%)}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2SO_2Cl}$$

Alifatik uglevodorodlarni *sulfooksidlash* reaksiyasi radikal mexanizmda tegishli sulfokislotalar hosil bo'lishi bilan boradi:

$$RH \xrightarrow{SO_2\,/\,O_2} R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}{-}OH$$

5. *Degidrogenlash* jarayoni vodorod ajralishi bilan boradi (Balandin):

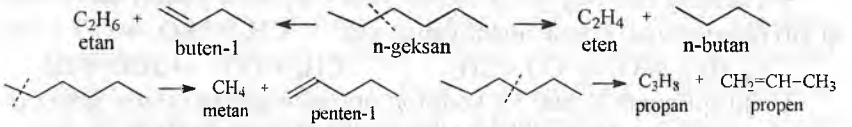
$$\underset{\text{propan}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_3} \xrightarrow[-H_2]{Cr_2O_3\,/\,t^{\circ}} \underset{\text{propilen}}{CH_2{=}CH{-}CH_3}$$

Shu usulda etan, propan, butan va izopentandan mos ravishda, sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan moddalar - etilen, propilen, butadien, izoprenlar olinadi.

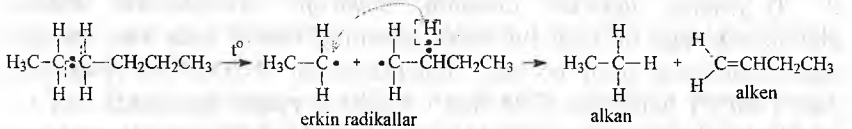
Alkanlarning degidrogenlanishi halqalanish bilan birga ham sodir bo'ladi (8 bob 3-bo'limga qarang).

Tarkibida C_2-C_5 uglerod atomlari tutgan alkanlarni *seolitlar* (Zn, Ga, Pt kabi metallar tutgan pentatsil oilasiga mansub SiO_2 / Al_2O_3 asosidagi "qaynovchi toshlar" – seolitlar (zeolite) nomini olgan tabiiy va sintetik birikmalar) katalizatorligida 400-700°C haroratda aromatik uglevodorodlarga o'tkazish amaliyotlari sanoat miqyosida yo'lga qo'yilgan.

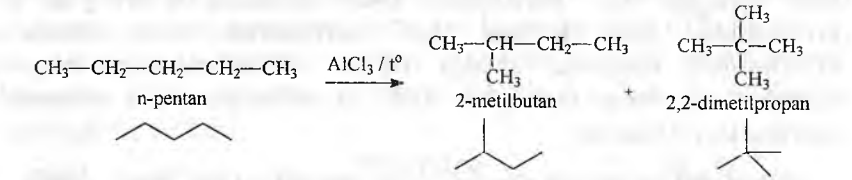
6. *Termik parchalash* (kreking). Alkanlar yuqori bo'lmagan haroratlarda barqaror. Ular katalitik kreking (400-450°C, 10-15atm. bosimda alyumosilikat katalizatori: SiO_2 87% va Al_2O_3 13%) yoki termik kreking (katalizatorsiz 500-900°C gacha qizdirish) natijasida C-C va C-H bog'larining uzilishi hisobiga parchalanadi. Reaksiya natijasida soddaroq tuzilishdagi alkan va alkenlar olinadi. Masalan, geksanning krekingida asosan quyidagi moddalar hosil bo'ladi:



Reaksiya radikal mexanizmda boradi:



7. *Izomerlanish.* Chiziqli uglerod zanjiriga ega bo'lgan alkanlar katalizator ($AlCl_3$) ishtirokida qizdirilganida tarmoqlangan tuzilishdagi alkanlarga izomerlanadi.



8. *Oksidlash.* Normal tuzilishdagi alkanlarga xromli aralashma ($K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$) yoki $KMnO_4$ kabi kuchli oksidlovchilar ham ta'sir qilmaydi. Tarkibida uchlamchi uglerod atomi tutgan alkanlar nisbatan oson oksidlanishga uchraydi.

Harorat 300°C dan yuqori bo'lganda alkanlar alangalanadi, karbonat angidrid va suv hosil qilib yonadi:

$$C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$

Metan havo bilan aralashganda portlash sodir bo'lishi mumkin. Alkanlar yonuvchan moddalardir. Metan rangsiz alanga berib yonadi. Uglevodorod tarkibida uglerod atomlari soni ortib borishi bilan ular yorug' yoki tutovchi alanga berib yonadi. Alkanlar yonishining umumiy tenglamasi:

$$C_nH_{2n+2} + \left(\frac{3n+1}{2}\right)O_2 \longrightarrow n\,CO_2 + (n+1)\,H_2O$$

Havo kislorodi marganetsli katalizatorlar ishtirokida 105-120°C dan yuqori haroratda alkanlarga ta'sir etilsa oksidlanish va uglevodorod molekulasining parchalanishi hisobiga kichik molekulyar massali karbon kislota, keton, aldegid va spirtlar hosil bo'ladi. Masalan, sanoatda butanni oksidlab sirka kislota olinadi:

$$2CH_3CH_2CH_2CH_3 + 5O_2 \xrightarrow{kat.} 4CH_3COOH + 2H_2O$$

Metanning suv bug'lari, kislorod yoki CO_2 bilan yuqori haroratdagi ta'siri (*konversiya*) sanoat ahamiyatiga ega: $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3N_2$

$$CH_4 + ½\ O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \qquad CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$$

Hosil qilingan is gazi va vodorod aralashmasidan (*sintez gazi* yoki *suv gazi*) turli organik moddalar sintez qilishda foydalaniladi.

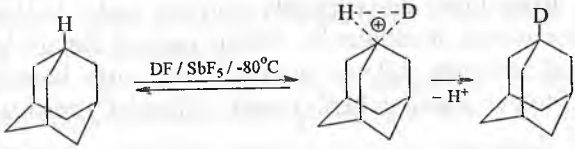
9. *To'yingan uglerod atomida elektrofil almashinish.* Nazariy ahamiyatga ega bo'lgan bu reaksiyalarning unumi juda kam va qiyin sharoitlardagina sodir bo'ladi. Superkislotalar (FSO_3H/SbF_5) muhitida past (-80°C) haroratda C-H bog'i uzilishi, yuqori haroratda esa C-C bog'i uzilishi ustunlik qiladi. Masalan, tri-uchl.-butilmetanda uchlamchi bog' kuchli fazoviy to'silgan, shuning uchun C-CH_3 va birlamchi C-H bog'lari reaksiyada qatnashadi. Alkanlarni elektrofil alkillash dastlab hosil qilingan R_3C^+ karbokation bilan alkanning ta'siri yoki H^+ ko'chishidan hosil bo'lgan R_3C^+ karbokation bilan alkanning ta'sirlashishi natijasida amalga oshadi. Alkanlarlarning barqaror karbokationlar bilan reaksiyasi -78°C da sulfurilftorxlorid eritmasida olib boriladi. Masalan:

$$(CH_3)_3\overset{\oplus}{C}\ \overset{\ominus}{SbF_5} + HC(CH_3)_3 \xrightarrow{SO_2FCl\ /\ -78^\circ C} (CH_3)_3C\text{-}C(CH_3)_3 + HSbF_6$$
(unum 2%)

Fazoviy to'sqinliklar kamaysa, reaksiya unumi ortadi:

$$(CH_3)_2\overset{\oplus}{C}H\ \overset{\ominus}{SbF_5} + HC(CH_3)_3 \xrightarrow{SO_2FCl\ /\ -78^\circ C} (CH_3)_2CH\text{-}C(CH_3)_3 + HSbF_6$$
(unum 12%)

Adamantanning 1-holatdagi H atomi superkislota muhitida *deyteriyga almashinishi* uchburchakli o'tish holati mavjudligini isbotlaydi:



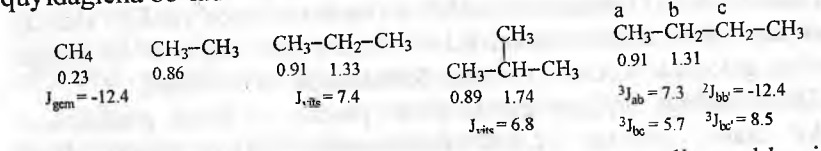
5. Alkanlar tuzilishini aniqlash. Ayrim vakillari

Tarkibida funksional guruhlarning yo'qligi va kimyoviy jihatdan inertlik o'rganilayotgan moddaning alkanlar sinfiga kirishidan dalolat beradi.

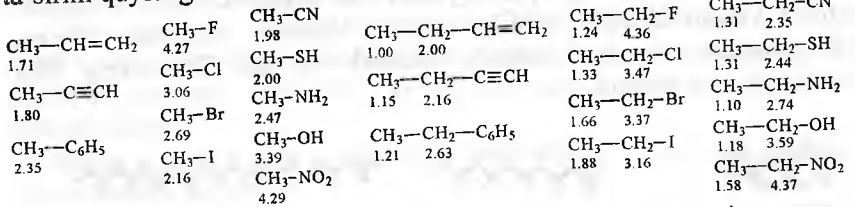
Alkanlar molekulasida faqat σ-bog'lar bo'lib, elektron ajralishi qiyin, molekulaning qo'zg'algan holatga o'tishi uchun katta energiya talab etiladi ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ elektron o'tishlar). Alkanlar faqat vakuum-ultrabinafsha (125-140nm) sohada yutilish chiziqlariga ega. Bundan foydalanib suyuq alkanlarni boshqa moddalarning UB-spektrlarini olishda erituvchilar sifatida ishlatiladi. Alkanlarning IQ-spektri uchun quyidagi valent va deformatsion tebranishlar xarakterlidir: ν_{C-H} = 2800-3000cm^{-1}; metil guruhlaridagi δ_{C-H} = 1380cm^{-1}; metilen (CH_2) guruhdagi δ_{C-H} = 1460-1470cm^{-1}.

^{1}H YaMR-spektrlarida alkan protonlari kuchli maydonlarda namoyon bo'ladi (0.8-1.7m.u.): metil guruh protonlari 0.8-1.4m.u., metilen guruh protonlari 1-1.2m.u., metin guruhi protonlari esa 1.5-1.7m.u. sohalarda kuzatiladi. Alkanlarning PMR-spektrlari murakkab bo'lib, ularni tahlil qilish mushkul, chunki turli o'rinlarda joylashgan protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari bir-biriga yaqin (0.5-2m.u.).

Alkanlarning dastlabki vakillari ^{1}H YaMR spektrida protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari (TMSga nisbatan δ m.u.da; J Gts larda) quyidagicha bo'ladi:

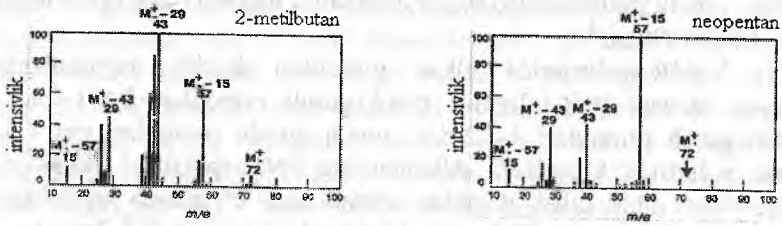


Metil va etil guruhi protonlarining k.s. qiymatlariga turli guruhlarning ta'sirini quyidagi ma'lumotlar asosida kuzatish mumkin:



Yuqori molekulyar massali tarmoqlanmagan alkanlarning mass spektrdagi dastlabki parchalanishida C_4 va undan katta alkil fragmentlari hosil bo'ladi. So'ngra ularning degidrogenlanishi, H atomlarining

migratsiyasi va uglerod skeleti qayta guruhlanishi amalga oshadi. Kattaroq alkil fragmentlarining parchalanishidan kichik o'lchamdagi (C_2-C_4) alkil fragmentlari hosil bo'ladi. Alkanlarning mass spektrida C_nH_{2n+1} fragmentlarga mos keluvchi (m/z 29, 43, 57, 71,...) signallar bilan bir qatorda C_nH_{2n-1} fragmentlarga mos keluvchi (m/z 27, 41, 55, 69,...) kam intensivlikdagi signallar ketma-ketligi kuzatiladi. Spektrda molekulyar ion signalining intensivligi o'rtacha, m/z 43 (C_2H_5) yoki 57 (C_4H_9) fragmentlar eng yuqori intensivlikda, $[M-15]^+$ fragment esa eng kam intensivlikda namoyon bo'ladi. Tarmoqlangan alkanlar asosan tarmoqlanish o'rnidagi C atomlari atrofida parchalanishga uchraydi. Tarmoqlanish darajasining ortishi bilan signal intensivligi kamayadi. Kuchli tarmoqlangan alkanlarda $M^{+\cdot}$ signali kuzatilmaydi. Masalan:



2-Metilbutan va neopentanning mass-spektrlari

Metan CH_4 rangsiz, hidsiz gaz, tabiiy gazning asosiy tarkibini (98%gacha) tashkil qiladi. Shuningdek, neftning yo'ldosh gazlari tarkibida ham bo'ladi. U asosan turmushda va sanoatda arzon yonilg'i sifatida ishlatiladi. Metan kimyo sanoati uchun muhim xom ashyo bo'lib, undan atsetilen, galogenli hosilalar, metanol, formaldegid va b. olinadi.

Ballonlardagi siqilgan gaz tarkibini propan va butan aralashmasi tashkil etadi. *Izooktan* (2,2,4-trimetilpentan, C_8H_{18}) yuqori sifatli benzinning asosiy tarkibiy qismlaridan biri.

n-Dekan $C_{10}H_{22}$ rangsiz, oson yonuvchan suyuqlik. Suvda erimaydi, qutbsiz erituvchilarda yaxshi eriydi. Izomer dekanlar benzin fraksiyalarida va yengil kerosin tarkibida bo'ladi. Dekanning 75ta tuzilish izomeri bo'ladi.



Geksan, dekan va eykozanlarning Styuart-Brigleb va shar-sterjenli modellari

Gomologik qatorning o'rta vakillari (C_7-C_{17}) erituvchilar va motor yonilg'isi sifatida, yuqori vakillari esa (C_{18}-C_{44}) yuqori spirtlar va kislotalar, sintetik yog'lar, surkov moylari, plastifikatorlar va to'yinmagan birikmalar olishda ishlatiladi.

Eykozan $C_{20}H_{42}$ 366319ta tuzilish izomerlariga ega. Ulardan n-eykozan rangsiz, yengil kristall, kimyoviy faol emas, qutbsiz. Suvda erimaydi, etanolda eriydi, dietilefir bilan har qanday nisbatda aralashadi; suyuq.T. 36.4°C, qayn.T. 342.7°C. Yonish harorati yuqoriligi sababli yoqilg'i sifatida ishlatilmaydi. n-Eykozan qattiq parafin tarkibida bo'ladi.

6. Neft va gazni qayta ishlash

To'yingan uglevodorodlarning asosiy tabiiy manbalaridan biri bo'lgan neftning tarkibi uning joylashgan geografik o'rniga bog'liq. Shunday bo'lsada, barcha neftlar oddiy haydashda quyidagi fraksiyalarga ajraladi: gaz fraksiyasi, benzin, reaktiv yonilg'i, kerosin, dizel yonilg'isi, surkov moylari, parafin, gudron.

Gaz fraksiyasi - qaynash harorati 40°C gacha bo'lgan, tarkibida normal va tarmoqlangan C_5 gacha zanjirga ega alkanlar aralashmasi bo'lib, asosan propan va butandan iborat. (Tabiiy gaz manbalarining tarkibi esa asosan metan va etandan tashkil topadi).

Aviatsiya benzini - qaynash harorati 40-180°C gacha bo'lgan C_6-C_{10} tarkibli normal va tarmoqlangan alkanlar, shuningdek, sikloalkanlar va alkilbenzollar aralashmasidan iborat. Benzin tarkibida 100 dan ortiq individual moddalar borligi aniqlangan.

Reaktiv yonilg'i - qaynash harorati 150-280°C bo'lgan uglevodorodlar aralashmasidan tashkil topadi.

Kerosin - qaynash harorati 110-300°C bo'lgan C_7-C_{14} tarkibli uglevodorodlardan iborat.

Dizel yonilg'isi - qaynash harorati 200-330°C bo'lgan C_{13}-C_{18} tarkibli uglevodorodlar aralashmasidir. Odatda katta miqdordagi dizel yonilg'isi krekinga uchratilib, kichik molekulyar massali alkan va alkenlar olinadi.

Surkov moylari – (qayn.T. 340-400°C) C_{18}-C_{25} tarkibli uglevodorodlardan iborat.

Parafin - (qayn.T. 320-500°C) tarkibi C_{18}-C_{25} uglevodorodlaridan iborat bo'lib, ulardan vazelin ajratib olish mumkin.

Neftni haydashdan keyin qolgan qoldiq *asfalt* yoki *gudron* deb ataladi.

Neft tarkibida uglevodorodlardan tashqari tarkibida O-, S-, N-atomlari tutgan boshqa sinf birikmalari ham uchraydi. Hozirda mavjud nazariyaga ko'ra neft o'simlik va hayvon qoldiqlarining o'zgarish mahsulidir. Bu nazariya neft namunalarida porfirin qoldiqlari, o'simlik va hayvon steroidlari, planktonlarda uchraydigan organik birikmalar topilganligi bilan izohlanadi. Neft kimyoviy jihatdan boy tabiiy manba' bo'lishiga qaramasdan, uning asosiy qismi yonilg'i ishlab chiqarishga sarflanadi.

Akademik M.F. Obidova (1931y) organik sintez texnologiyasi, neft mahsulotlarini gidrokrekinglash jarayoni uchun yangi turdagi katalizatorlar olish sohasida ilmiy izlanishlar olib borgan. Bu katalizatorlar askorbin kislotasini gidrogenlash, sorbit, piperidol, izonikotin kislota, n-butilamin, ksilit kabi organik moddalar va dori-darmonlar ishlab chiqarishda qo'llanilgan.

Motor yonilg'isi. Oktan soni. Ichki yonuv dvigatellarining quvvatini oshirish maqsadida silindrdagi yonilg'ining siqilish darajasini oshirishga harakat qilinadi. Odatda, dvigatel ichida yonilg'ining muddatidan oldin alangalanishi – *detonatsiya* kuzatiladi. Bu esa motor quvvatini kamaytiradi va uni tez ishdan chiqaradi. Bu yonilg'i tarkibidagi uglevodorodlar tuzilishining har xil ekanligi bilan izohlanadi. Normal tuzilishdagi uglevodorodlar ichki yonuv dvigatelida yonishi bo'yicha eng past ko'rsatkichga ega.

Izooktan qattiq siqilganida ham qiyin oksidlanadi va uning detonatsiyaga chidamliligi shartli ravishda 100 deb qabul qilingan. *n-Geptan*ning yonishi yuqori darajada siqilmagan holda ham detonatsiya bilan sodir bo'ladi, shuning uchun uning detonatsiyaga chidamliligi 0 ga teng. Detonatsiyaga moyilligi katta bo'lgan geptan past ko'rsatkichli yonilg'i standarti sifatida qabul qilingan. Uglevodorod qanchalik ko'p tarmoqlangan bo'lsa, uning silindr ichida siqilishi (kompakt tuzilishni eslang) yaxshi bo'ladi va detonatsiya bermasdan sekin yonadi. Sifatli motor yonilg'isi standarti sifatida antidetonatsiya xususiyatiga ega bo'lgan 2,2,4-trimetilpentan (izooktan) qabul qilingan. Izooktanning n-geptan bilan turli nisbatlardagi aralashmasi xossalarini o'rgangan holda benzinning sifati baholanadi. Agar aralashma 70% izooktandan iborat bo'lsa, benzinning oktan soni 70 deyiladi.

Antidetonatorlar – benzinning antidetonatsiya (detonatsiyaga chidamlilik) xususiyatlarini oshirish uchun qo'shiladigan moddalardir. Masalan, tetraetilqo'rg'oshin ($Pb(C_2H_5)_4$) samarali antidetonator sifatida

ishlatilgan. U benzinga 3.3mg/kg gacha qo'shiladi. Lekin $Pb(C_2H_5)_4$ qo'shilgan benzin va uning yonish mahsulotlari juda zaharli. U organizmga nafas yo'llari va teri orqali o'tib to'planadi. Uning zaharli ta'siri tez namoyon bo'lmaydi, ammo vaqt o'tib uning og'ir oqibatlari yuzaga chiqadi. O'tkir zaharlanishda ko'rish va eshitish gallyutsinatsiyalari, ishtaha yo'qolishi, uyqusizlik va b., xronik zaharlanish esa og'ir nerv va asabiy holatlarga olib keladi. Hozirda zaharliligi kam bo'lgan yangi antidetonatorlar topilgan (masalan, $C_5H_5Mn(CO)_5$ marganets siklopentadienilpentakarbonili). Ularni qo'llash orqali oktan soni 135 bo'lgan benzin olish mumkin. Tarkibida metall bo'lmagan antidetonatorlar izlash muhim ekologik ahamiyatga ega.

Yonilg'ini sinash. Yonilg'ining detonatsiyaga chidamliligi to'liq o'lchamdagi yoki maxsus bir silindrli avtomobil yurituvchisida sinovdan o'tkaziladi. To'liq o'lchamdagi yurituvchida amaldagi oktan soni (AOS) to'xtab turgan avtomobilda, harakatdagi avtomobil bilan esa yo'ldagi oktan soni (YOS) aniqlanadi. Maxsus bir silindrli uskunalarda oktan sonini aniqlash ikki usulda amalga oshiriladi: 1. Nisbatan qattiq (motor) usuli. 2. Qattiqligi kam (tadqiqot) usuli. Tadqiqot usulida aniqlangan yonilg'ining oktan soni odatda motor usulida aniqlanganidan yuqori bo'ladi. Oktan sonini aniqlashda aniqlik 1ni tashkil qiladi (aniqlikning takrorlanishi). Masalan biror uskunada benzinning oktan soni 93 deb aniqlangan bo'lsa, boshqa uskunada barcha talablarga rioya qilinib aniqlansa ham 92ni tashkil etishi mumkin. Bu qiymatlarning har biri aniq va to'g'ri hisoblanadi.

Oktan sonining turlari. Tadqiqot oktan soni (TOS) bir silindrli uskunada o'zgaruvchan siqilish darajasi bilan tirsakning 600 ayl/daq aylanish chastotasida aniqlanadi. U kichik va o'rta siqilish (нагрузка)da benzin o'zini qanday tutishini ko'rsatadi. *Motor usulida oktan sonini* (MOS) aniqlash ham yuqoridagi kabi amalga oshiriladi, ammo tirsakning chastotasi 900ayl/daq bo'lib, aralashma dastlab qizdiriladi. Uning qiymati TOS qiymatidan kam bo'ladi va benzinning yuqori siqilishdagi o'zini tutishini ko'rsatadi. Zamonaviy etillanmagan benzinlarning (AI-80, AI-91, AI-95 va AI-98) oktan soni faqat TOS usulida aniqlanadi.

A-avtomobil, I-tadqiqot (исследовательский, investigation) usuli. Benzin navida "I" belgi bo'lmasa oktan soni MOS usulida aniqlangan bo'ladi.

A-80 navli benzin - oddiy sifatdagi avtomobil benzini. Detonatsiyaga qarshi qo'shimchalar tutadi, etillanganida Pb miqdori 0.15g/l va etillanmaganida 0.013g/l dan oshmaydi. Oltingugurt miqdori

0.05% gacha bo‘ladi. Zichligi 0.755g/ml. MOS 76, TOS 80. (ilgari A-76 navli benzin bo‘lgan, MOS 76).

A-92 navli benzin - oddiy sifatdagi avtomobil benzini. Detonatsiyaga qarshi qo‘shimchalar tutadi. Etillangan va etillanmagan turlarida Pb, S miqdorlari A-80 bilan bir xil. Zichligi 0.77g/ml dan oshmaydi. MOS 83, TOS 92.



Yashil bo‘yoq (pigment) qo‘shilgan AI-80 benzini shisha idishda.

AI-91 navli benzin - oddiy sifatdagi avtomobil benzini. Detonatsiyaga qarshi qo‘shimchalar tutadi. Etillanmagan (rangsiz) holda ishlab chiqariladi, Pb miqdori 0,013 g/l, S miqdori 0.1% dan oshmaydi. Zichligi meyorlanmaydi. MOS 82.5, TOS 91.

AI-93 navli benzin - oddiy sifatdagi avtomobil benzini. Etillangan AI-93 yumshoq rejimdagi katalitik riforming benzini asosida toloul va alkilbenzollar qo‘shib tayyorlanadi. Bug‘ bosimini oshirish uchun neftni to‘g‘ridan-to‘g‘ri haydash fraksiyasi (qayn.T. 62°C gacha) yoki butan-butilen fraksiyasi qo‘shiladi. Etillanmagan AI-93 neftning qattiq rejimdagi katalitik riformingi benziniga alkilbenzollar, izopentan va butan-butilen fraksiyalari qo‘shib tayyorlanadi. Antidetonatorlar qo‘shiladi. Etillangan (sarg‘ish-qizil tusli) AI-93 tarkibida Pb miqdori 0.37g/l va etillanmaganida Pb miqdori 0.013g/l, S miqdori 0.1% dan oshmaydi. Zichligi meyorlanmaydi. MOS 85, TOS 93.

AI-95 navli benzin – yuqori sifatli avtomobil benzini. Engil distillyat xom-ashyoning katalitik kreking benzini asosida izoparafinlar, aromatik komponentlar va gaz benzini qo‘shib tayyorlanadi. Detonatsiyaga qarshi qo‘shimchalar tutadi. Etillanmagan holda ishlab chiqariladi, Pb miqdori 0.013g/l. Zichligi meyorlanmaydi. MOS 85, TOS 95.

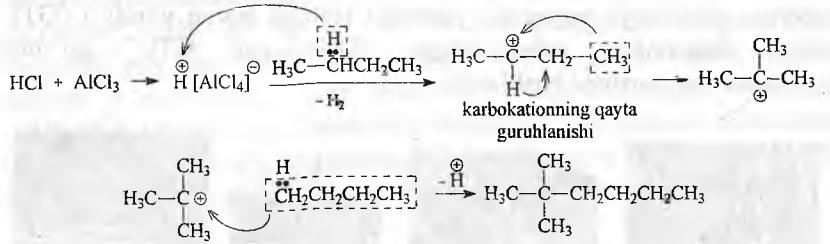
Raketa va dizel dvigatellari uchun normal tuzilishdagi uglevodorodlar qimmatbaho yonilg‘i hisoblanadi. Ular eng kam alangalanish haroratiga ega. Bu sifat *setan soni* bilan tavsiflanadi. n-$C_{16}H_{34}$ uglevodorodi uchun setan soni – 100, 1-metilnaftalinniki esa 0.

Sintin va neftning benzin fraksiyalari tarkibidagi normal va tarmoqlangan tuzilishdagi uglevodorodlarni ajratish usullari taklif etilgan. Ulardan biri *klatrat ajratish usuli* deb ataladi.

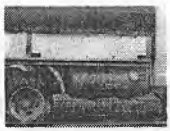
Neft krekingi. Neftni birinchi qayta ishlash usuli uni haydash hisoblanadi. Bunda turli yoqilg‘ilar olinishi yuqorida ko‘rib o‘tildi. Neftni ikkilamchi qayta ishlash usuli – neft yuqori fraksiyalarining krekingi hisoblanadi. Bu usul benzinning unumi va sifatini oshirishda katta ahamiyatga ega. *Katalitik kreking* alyumosilikat katalizatorlari ishtirokida

uzun zanjirli uglevodorodlardan qisqa zanjirli alkan va alkenlar, shuningdek, tarmoqlangan zanjirli alkanlar olish imkonini beradi. Katalitik krekingda dastlab hosil bo'lgan karbokationlar nisbatan barqaror, ko'p tarmoqlangan alkan hosil qiluvchi karbokationlarga qayta guruhlanadi. Bu oktan soni yuqori bo'lgan benzin olish imkonini beradi.

Reaksiya mexanizmi:



Neftni oddiy haydash orqali 20% benzin olinsa, uni katalitik krekinglash orqali 80% benzin olishga erishiladi. Katalitik krekingda etilen, propilen, butilen, benzol, toluol, ksilol kabi kimyo sanoatining muhim xomashyolari ham hosil bo'ladi. O'zbekistonda Sho'rtangaz, Muborak, Uchquduq kabi tabiiy gaz va uni qayta ishlash mahsulotlari olinadigan korxonalar faoliyat ko'rsatmoqda. Avtomobillar yonilg'isi sifatida siqilgan gaz (metan yoki propan) ishlatiladi.



Avtomobilda propan to'ldirilgan yonilg'i baki

Tabiiy gazni katalitik krekinglash ham muhim ahamiyatga ega. Shu usulda metandan (1500°C) asetilen, etandan etilen, propandan esa propen olinadi. Reaksiyalar 400-600°C haroratda, Pt, Ni, Al_2O_3, Cr_2O_3 katalizatorlari ishlatish bilan olib boriladi.

Petroley efiri – (qayn.T. 40-70°C va 70-90°C) pentan, geksan va geptan aralashmasi bo'lib, erituvchi sifatida va kiyimlarni kimyoviy tozalashda ishlatiladi.

Sho'rtangaz kimyo majmuasi

O'zbekiston Milliy Axborot Agentligi (O'zA) ma'lumotiga ko'ra (08.11.2012) Muborak gazni qayta ishlash zavodida tabiiy gazdan propan-butan aralashmasi olish majmuasi barpo etilmoqda. Zavodda yiliga 12 mld. m^3 gaz qayta ishlanib, 258 ming t suyultirilgan gaz va 125 ming t gaz kondensati ishlab chiqarish mo'ljallangan. Zavodda siquv-kompressor stansiyasi, seolit yordamida quritish va propan-butan olish texnologik qurilmalaridan iborat gazni qayta ishlash tizimi

ishlatiladi. Majmuaning 3ta texnologik tizimi bir kecha-kunduzda 705 t propan-butan aralashmasi ishlab chiqarish imkonini beradi. Shunday qurilmalar "Sho'rtanneftgaz" unitar sho'ba korxonasi va "Sho'rtan gaz mahsulot" qo'shma korxonasida ham mavjud. Sho'rtan gaz-kimyo majmuasi (ShGKM) 2001 yil 20 dekabr kuni O'zbekiston Prezidenti I.A. Karimov tomonidan ochilgan. 2012 yilning iyul oyi oxirida Sho'rtan gaz-kimyo majmuasi yaqinida sintetik suyuq yonilg'i (GTL) ishlab chiqarishga ixtisoslashgan "Uzbekistan GTL" qo'shma korxonasining qurilishi boshlandi.



Sho'rtangaz kimyo majmuasining umumiy ko'rinishidan lavhalar

U "O'zbekneftgaz" MXK hamda "Sosol" kompaniyasi (Janubiy Afrika Respublikasi) va "Petronas" korporatsiyasi (Malayziya) hamkorligida bunyod etiladi. Bunday yirik GTL zavodlari sayyoramizdagi atigi 2ta davlatda barpo qilingan bo'lsa, O'zbekiston mazkur ro'yxatdan o'rin olgan uchinchi mamlakat bo'ldi. Bu zamonaviy korxonada har yili 3.5 mld. m^3 hajmdagi metan gazi qayta ishlanib, 1.5 mld. t. dan ortiq sintetik suyuq yonilg'i, shu jumladan, $8.6 \cdot 10^5$ t dizel yonilg'isi, $3 \cdot 10^5$ t aviakerosin, $3.9 \cdot 10^5$ t neft va 11 ming t suyultirilgan gaz kabi mahsulotlar ishlab chiqariladi. Zavodda etilenni fraksiyalash kolonnasi ham qurilgan. Korxona foydalanishga topshirilganidan buyon o'tgan davr ichida 37.5 mln. m^3 xomashyo gazi qayta ishlanib, ~33 mln. m^3 tozalangan gaz, $11.5 \cdot 10^5$ t. polietilen granulasi, 1 mln. t. suyultirilgan gaz, $9.82 \cdot 10^5$ t gaz kondensati va 10 ming. t. oltingugurt granulasi ishlab chiqarishga erishilgan. 2006 yilda Qarshi shahridagi "Qarshitermoplast" zavodi ShGKM balansiga o'tkazilib, uning negizida "Qarshitermoplast" sexi tashkil etildi. U yerda shu kungacha 7446 km uzunlikdagi polietilen quvurlar, $5.8 \cdot 10^5 m^2$ alyumin-kompozitli qoplamalar, 7874 t tomchilab sug'orish tizimi moslamalari va butlovchi qismlari, 159 ming dona kanistr ishlab chiqarilgan. ShGKM tomonidan Yakkabog' tumanida paxta tolasidan yiliga 5000 t ip-kalava ishlab chiqarishga ixtisoslashtirilgan korxona bunyod etish yuzasidan ishlar

olib borilgan. ShGKMda 2012 yilning 9 oyida navbatdagi "Sho'rtanneftgaz" UShK 5-bosqich texnologik qurilmasi barpo qilindi. U bir yilda 3 mld. m^3 hajmdagi tabiiy gazni qayta ishlab, 50 ming t suyultirilgan gaz ishlab chiqarish imkonini beradi. Gazdan propan-butan aralashmasini olish qurilma-sining 5-navbati ishga tushirilishi natijasida mazkur qurilmaning umumiy yillik loyiha quvvati: gazni qayta ishlash bo'yicha 12 mld. m^3 dan 15 mld. m^3 gacha, suyultirilgan gaz ishlab chiqarish bo'yicha esa $1.9 \cdot 10^5$ t dan $2.4 \cdot 10^5$ t gacha oshdi. Mazkur qurilma 5-navbatining ishga tushirilishi "Sho'rtanneftgaz" UShKda "LUKOYL O'zbekiston Opereyting Kompani" kompaniyasi tomonidan Janubi-G'arbiy Hisor mintaqasidagi konlardan qazib olinayotgan tabiiy gazni ham chuqur qayta ishlash uchun zamin hozirladi.

7. Konformatsiya va konfiguratsiya

Molekula butunligiga putur yetmagan holda uning tarkibidagi atomlarning fazodagi nisbiy joylashishi molekula *konformatsiyasi* deyiladi. Molekula konformatsiyalari atom yoki atomlar guruhining oddiy σ-bog' atrofida erkin aylanishi yoki halqasimon birikmalardagi barcha atomlarning bitta tekislikda joylasha olmasligi natijasida hosil bo'ladi va ular oddiy sharoitda bir-biriga oson o'tib turadi. Konformatsion o'tishlar molekulaning stereokimyoviy barqaror emasligidan kelib chiqadi, bunda oddiy bog'lar atrofida aylanish yoki valent burchaklarining deformatsion tebranishi kuzatiladi. Biror konformatsiyaning boshqasiga o'tishida molekuladagi valent bog'lar uzilmaydi. Konformatsiyalarning energiyalari turlicha bo'lsada bir-biridan katta farq qilmaydi. Odatda oddiy bog' atrofida erkin aylanish natijasida energiya to'lqinsimon o'zgaradi: maksimumlar minimumlar bilan ketma-ket keladi. Energiya egri chizig'idagi minimumlar konformerlarga mos keladi. Konformatsiyalar *aylanish (burilish) izomerlari* deb ham ataladi. Birikmalarning mumkin bo'lgan konformer shakllarini o'rganish, ularning qaysilari energetik qulayligini aniqlash, o'tish holatlarining konformatsiyalarini solishtirish, reaksiya yo'nalishini konformatsiya nuqtai nazaridan tushuntirish, konformerlarning fizikaviy va kimyoviy xossalarini o'rganish *konformatsion analiz* deb ataladi.



D. Barton
(1918-1998)

Konformatsion analiz sohasidagi ishlari uchun D. Barton 1969y Nobel mukofoti sovrindori bo'lgan. U uglevodorodlar, steroidlar, alkaloidlarning konformatsiyalarini o'rgangan, shuningdek, fotokimyoviy o'zgarishlar va fiziologik faol birikmalarning biosintezi bilan ham shug'ullangan. Barton kimyoviy reaksiyalarni nur yordamida initsirlash usulini ishlab chiqqan (Barton jarayoni). Aldesteron atsetati va 18-gidroksioestronlar sintezida qo'llaniladigan nitritli fotoliz – Barton reaksiyasi deb ataladi.



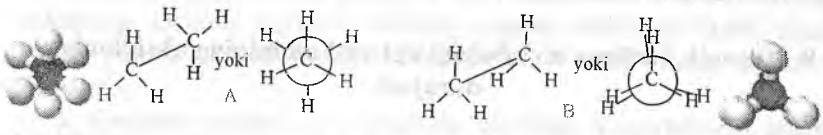
O. Xassel
(1897-1981)

1969y Nobel mukofoti sovrindori O. Xassel (Hassel) konformatsion analiz asoschilaridan biri, stereokimyo va kristalkimyo sohasida bir qancha fundamental ishlar muallifidir. Xassel birinchi bo'lib siklogeksanni rentgenografik usulda o'rgangan va uning 6 a'zoli halqasi kreslo konformatsiyada bo'lishini ko'rsatib bergan; siklogeksan hosilalari va siklogeksan halqasi bilan kondensirlangan birikmalardagi halqa, ayrim uglevodlar (piranozalar) shunday konformatsiyaga ega bo'lishini aniqlagan. Halqaning turli qismlaridagi o'rinbosarlarni nomlash va belgilashlarni taklif qilgan.

Konfiguratsiya (configuration) – bu berilgan molekula atomlarining fazoda ma'lum holatda joylashishidan hosil bo'ladigan *fazoviy izomer*dir (стерический изомер; steric isomers). Bitta stereokimyoviy konfiguratsiya valent va torsion burchaklari bir-biridan farq qiladigan ko'plab konformatsiyalarni o'z ichiga olishi mumkin. Konformatsion o'tishlar stereokimyoviy konfiguratsiyani o'zgartirmaydi. Konfi-guratsion izomerlarga *sis-trans, sin-anti, Z,E-izomerlar*ni hamda *optik antipodlar*ni va *diastereomerlar*ni misol qilib keltirlsh mumkin.

Ilgari oddiy bog' atrofida aylanish erkin deb qaralar edi. Keyinroq bunday aylanish ham qiyinchilikka uchrashi aniqlandi. O'zaro bog'lanmagan atomlar bir-biriga *Van-der-vaals radiuslari*dan ko'ra qisqaroq masofaga yaqinlashganda ularning elektron qobiqlari orasida itarilish kuchlari paydo bo'ladi va atomlar bir-biridan uzoqlashadi. C-C bog' uzunligi *Van-der-vaals* radiuslaridan qisqa bo'lganligi sababli bu atomlarga bog'langan guruhlar ham o'zaro yaqinlashadi va fazoviy ta'sir yuzaga keladi. Masalan, etandagi bitta metil guruhining boshqasiga nisbatan 360° aylanishida molekula quyida keltirilgan A va B shakllarga 3 karra ega bo'ladi. B shaklda H atomlari bir-biriga minimal masofada

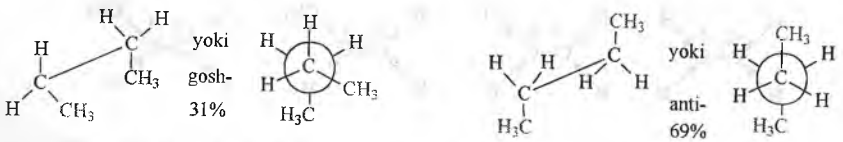
yaqinlashadi va ularning o‘zaro ta’siri maksimal darajada bo‘ladi. Bu molekulaning *to‘silgan (заслаценный) shakl*idir:



Metil guruhlari bir-biriga nisbatan 60° ga burilgan holatda bo‘lganida *qulay energetik shakl* yuzaga keladi (A). To‘silgan va qulay shakllar orasida ~12kJ/mol energiya farqi mavjud. Shuning uchun ham C-C bog‘i atrofida aylanish bir xil (erkin) bo‘lmaydi. Qulay shaklni egallagan molekula shu holatda ko‘proq qoladi, ya’ni tormozlanadi. Shuning uchun energetik qulay shakl *tormozlangan shakl* deb ataladi. Energiya zahirasi kam bo‘lganda (past haroratda) molekula tormoz-langan holatdan chiqa olmaydi. Demak, metil guruhlarining erkin ayla-nishiga imkon yo‘q, ular tormozlangan holatda u yoki bu tomonga bir-oz chetlanadi xolos. Agar molekulaning energiya zahirasi 12kJ/moldan oshsa, molekula bir tormozlangan holatdan ikkinchisiga energetik to‘siqni yengib o‘tadi. Odatdagi haroratda (0-20°C) etan A shakl ulushi ko‘p (A:B = 1000:1) bo‘lgan konformerlar aralashmasidan iborat.

Geksaxloretandagi Cl atomlarining o‘lchami (H atomlariga nisbatan) kattaligi sababli, xona haroratida molekuladagi aylanish yanada tormozlangan bo‘ladi.

Butanda *gosh-* va *anti*-konformatsiyalar nomini olgan ikkita tormozlangan shakl mavjud. Ulardan metil guruhlari uzoq joylashgan *anti*-konformatsiya nisbatan barqaror hisoblanadi:

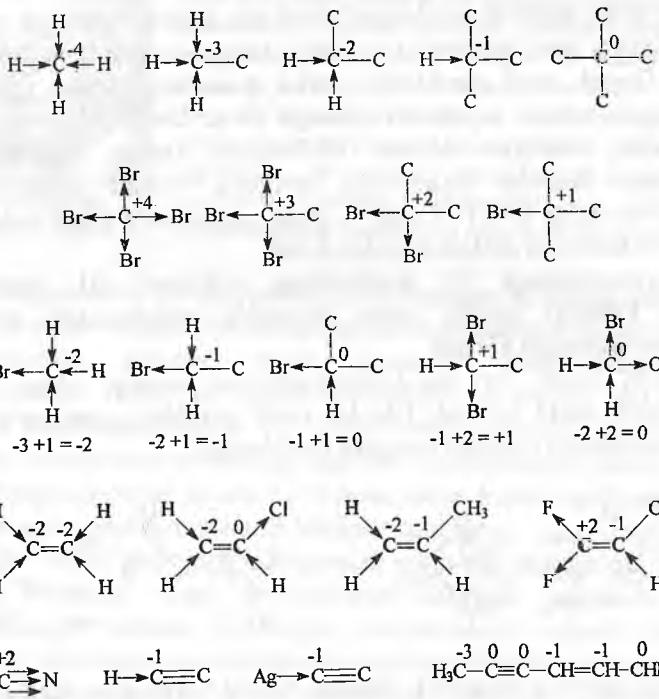


Molekulalarning energetik jihatdan bir xil bo‘lmagan, ammo erkin aylanish (yoki bukilish) natijasida bir-biriga o‘tishi mumkin bo‘lgan shakllari *konformerlar* deyiladi. Molekula uchun juda ko‘p konformerlar mavjud bo‘lsada ularning aksari energetik jihatdan noqulay hisoblanadi. Shuning uchun modda energetik qulay bir necha konformerlarning aralashmasidan iborat bo‘ladi. Molekulaning har qaysi konformatsiyasi

vaqt o'tishi bilan boshqa konformatsiyaga o'tadi. Organik birikma molekulasidagi C atomlari soni ortishi bilan mumkin bo'lgan konformerlar soni ham ortadi.

8. Organik birikma tarkibidagi uglerod atomining oksidlanish darajasi

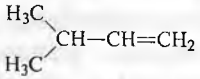
Organik birikma tarkibidagi uglerod atomining oksidlanish darajasini aniqlash uchun dastlab C atomiga bevosita bog'langan atomlarning nisbiy elektromanfiyliklarini bilish talab etiladi. Shunga ko'ra C atomi musbat va manfiy oksidlanish darajasini namoyon qiladi. Quyida C atomining oksidlanish darajalariga misollar keltirilgan:



Savol va topshiriqlar

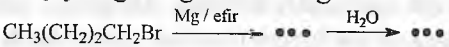
1. C_8H_{18} uglevodorodi yorug‘lik nuri ishtirokida 1 mol xlor bilan reaksiyaga kirishib $C_8H_{17}Cl$ tarkibli yagona birikmani hosil qiladi. Ikkala modda uchun tuzilish formulalarini taklif eting va ularni nomlang.

2. Qanday reaksiyalar yordamida quyidagi o‘zgarishlarni amalga oshirish mumkin:

a)  → 2-brom-2-metilbutan

b) propan → 2,3-dimetilbutan; d) CH_3CH_2COOH → 2-nitrobutan.

3. Quyidagi o‘zgarishlarning mahsulotlarini nomlang:



4. 5,5-Bis(1,2-dimetilpropil)nonanning tuzilishini yozing.

5. Quyidagi nomlarning qay biri to‘g‘ri: 4-metil-5-etilnonan, 4-etil-5-metilnonan? Javobingizni izohlang.

V BOB. TO'YINMAGAN UGLEVODORODLAR. ALKENLAR

Tarkibida C-C, C-H kabi σ-bog'lari bilan birga C-C π-bog'i bo'lgan uglevodorodlar *to'yinmagan uglevodorodlar* (ненасыщенные углеводороды; unsaturated hydrocarbons) deyiladi. A'zolari bir-biridan (2H)n ga farq qiluvchi bir xil sondagi uglerod atomlarini tutuvchi moddalar qatori *izologik qator* deb ataladi. Masalan, geksan, geksen, geksadien, geksin, geksatrienlar va benzol o'zaro *izologlar* hisoblanadi.

Tarkibida 1ta π-bog' (C=C qo'sh bog') bo'lgan ochiq uglerod zanjirli uglevodorodlar *alken*lar (olefinlar; алкены, олефины; alkenes, olefins) yoki *etilen qatori uglevodorodlari* deb ataladi. Alkenlar tegishli alkanlarga nisbatan teng sondagi uglerod atomlari va 2ta kam H atomiga ega bo'ladi. Masalan:

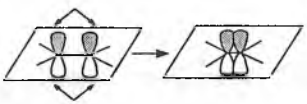
$$\underset{\text{geksan}}{C_6H_{14}} \xrightarrow[-2H]{} \underset{\text{geksen}}{C_6H_{12}}$$

Alkenlarning gomologik qatori C_nH_{2n} umumiy formulaga ega. Ularning dastlabki vakili *etilen*da (eten; ethylene, ethene) C=C qo'sh bog' uzunligi 0.134nm, valent burchaklari 120°ni tashkil etadi (C-H 0.109nm). Molekula tekis tuzilishga ega.

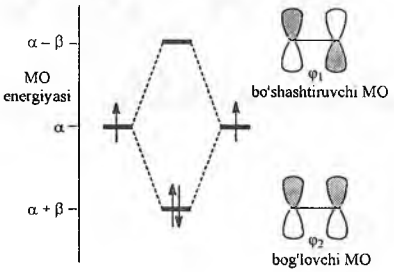


Etilenning tuzilishi va modellari

Gomologik qatorning keyingi vakillarida sp^2 gibridlangan C atomlaridan tashqari C-sp^3 atomlari borligi sababli ular molekulalarining fazoviy tuzilishlari bilan bir-biridan farq qiladi.

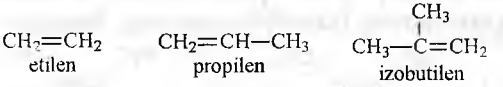


Etilen mlekulasida π-bog'ning hosil bo'lishi

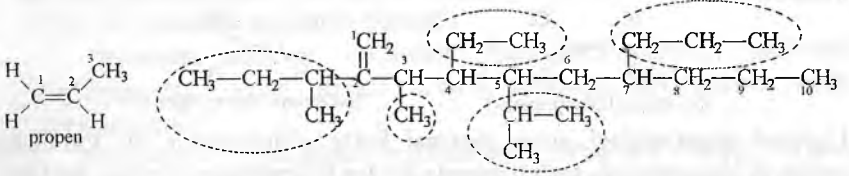


1. Alkenlarning nomlanishi va izomeriyasi

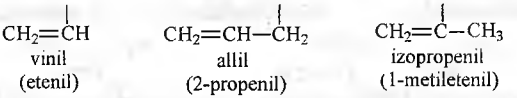
Sodda tuzilishdagi alkenlarda tarixiy nomlar ishlatiladi. Ularning nomi teng sondagi uglerod atomlariga ega bo'lgan to'yingan uglevodorod radikali nomiga *–en* qo'shimcha qo'shib hosil qilinadi:



Alkenlarni o'rinbosarli nomenklatura bo'yicha nomlashda tarkibida C=C qo'sh bog'i bo'lgan eng uzun, eng ko'p tarmoqlangan uglerod zanjiri asos qilib olinadi. Unga mos alkan nomidagi *–an* qo'shimcha o'rniga *–en* qo'shimcha qo'yiladi. Asosiy zanjir qo'sh bog'li uglerod atomlari eng kichik raqam oladigan tartibda raqamlanadi. Radikallar esa xuddi alkanlardagi kabi nomlanadi va raqamlanadi. Masalan:



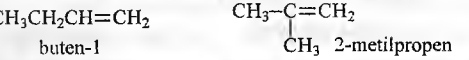
Ratsional nomenklatura bo'yicha murakkabroq tuzilishli alkenlar etilen asosida nomlanadi. Masalan, metiletilen, etiletilen, α,α-dimetiletilen, α,β-dimetiletilen va h.k. Alkenlardan hosil bo'lgan bir valentli uglevodorod qoldiqlari *–enil* qo'shimcha oladi. Radikalda raqamlash bo'sh valentlikka ega bo'lgan uglerod atomidan boshlanadi. Lekin, sodda alkenil radikallarida trivial nomlar ham ishlatiladi:



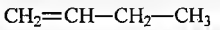
To'yinmagan bog'ga (π-bog') ega uglerod atomlariga bog'langan H atomlari *vinil vodorod atomlari* deb ataladi.

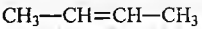
Alkenlarda 4 xil turdagi izomeriya kuzatiladi:

1) *Uglerod skeleti izomeriyasi* – normal va tarmoqlangan C zanjirli izomerlar:



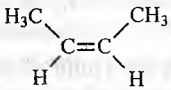
2) *Qo'sh bog'ning holat izomeriyasi* – qo'sh bog'ning o'rni bilan farq qiluvchi izomerlar:

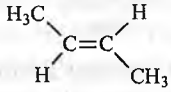

buten-1


buten-2

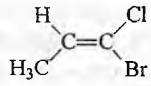
Bu izomeriya turi umumiy holda *funksional guruhning holat izomeriyasi* deb ataladi.

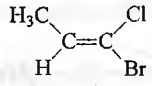
3) *Sis-trans-, Z,E-(geometrik) izomeriya* – qo'sh bog'ga nisbatan bir tomonda (*sis*-izomer) yoki qarama-qarshi tomonda (*trans*-izomer) joylashgan guruhlarning fazoviy izomeriyasi. Masalan:


sis-buten-2

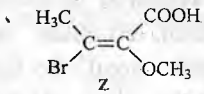

trans-buten-2

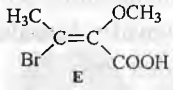
Agar alkenning C=C bog'idagi 1ta uglerod atomida ikkita bir xil radikal mavjud bo'lsa, geometrik izomeriya kuzatilmaydi. Etilendagi uglerod atomlari 4 xil guruh tutgan bo'lsa, ularni *Z,E*-izomerlar deyiladi. Masalan:

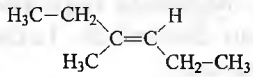

Z-1-brom-1-xlorpropen-1

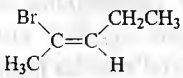

E-1-brom-1-xlorpropen-1

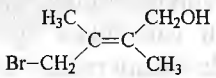
Uglerod atomlaridagi atom massasi katta o'rinbosarlar bir tomonda bo'lsa Z (zusammen), turli tomonda bo'lsa E-(entgegen) izomer bo'ladi. Boshqa misollar:

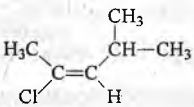

Z

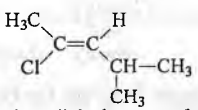

E


E-3-metilgeksen-3


Z-2-brompenten-2


E-4-brom-2,3-dimetilbuten-2-ol-1


E-4-metil-2-xlorpenten-2

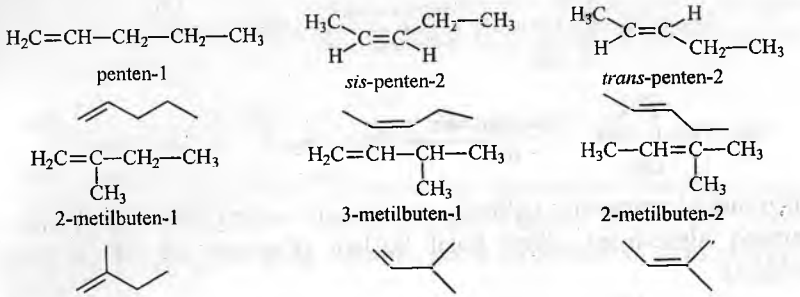

Z-4-metil-2-xlorpenten-2

4) *Sikloalkanlar bilan sinflararo izomeriya.* Alken ochiq, sikloalkan esa yopiq zanjirga ega. Masalan:

C_5H_{10}, penten-1


C_5H_{10}, siklopentan

C_5H_{10} tarkibli alkenning barcha izomerlari va ulardagi uglerod zanjirlarining tuzilishi quyida keltirilgan:

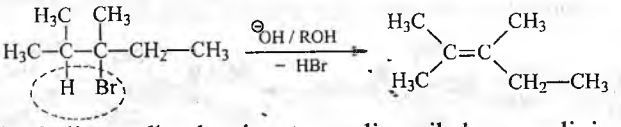


2. Olinish usullari

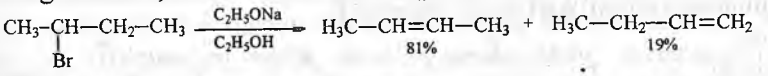
Alkenlar tabiatda kam uchraydi. Gaz holdagi alkenlar neftni qayta ishlash (kreking) jarayonida, neftning yo'ldosh gazlaridan, shuningdek, ko'mirni kokslash natijasida olinadi.

Sanoatda alkenlar alkanlarni katalizator (Cr_2O_3) ishtirokida degidrogenlash orqali olinadi. Ularni olishning laboratoriya usullari quyidagilardir:

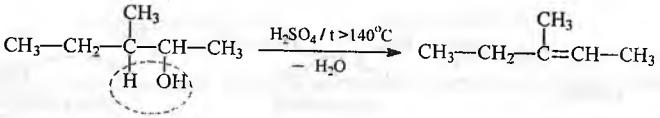
1. Alkanlarning galogenli hosilalariga ishqorning spirtli eritmasi ta'sirida *vodorod galogenidning tortib olinishi*dan alken hosil bo'ladi. Galogenga nisbatan qo'shni bo'lgan (α-C) C atomlari uchlamchi, ikkilamchi va birlamchi bo'lsa, uchlamchi ugleroddagi vodorodning galogen bilan birga chiqib ketish ehtimolligi katta bo'ladi. So'ngra ikkilamchi va birlamchi C atomlaridagi H galogen bilan ajralib chiqadi (*Zaytsev qoidasi*).

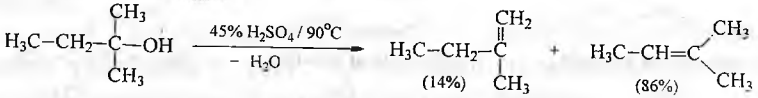


Bu hosil bo'ladigan alkenlarning termodinamik barqarorligiga bog'liq. Qo'sh bog' tutgan uglerodning H atomlari radikallarga qanchalik ko'p almashgan bo'lsa, alken shunchalik barqaror bo'ladi.

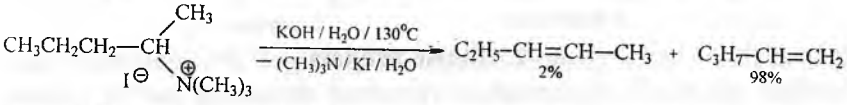


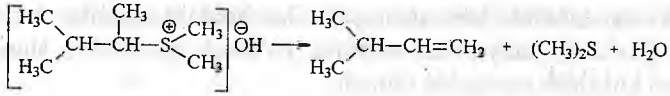
Ushbu reaksiya *β-eliminirlanish* (tortib olinish; элиминирование; elumination) deb ham ataladi. Spirtlarning kislota katalizatorligida ichkimolekulyar degidratlanishi va boshqa eliminirlanish reaksiyalarida asosiy mahsulot sifatida termodinamik barqaror (ko'proq almashgan) alken hosil bo'ladi (*Zaytsev qoidasi*).

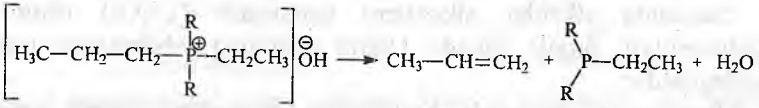




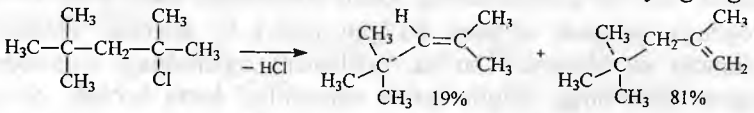
To‘rtlamchi ammoniy, sulfoniy va fosfoniy tuzlari eliminirlanishida esa kamroq almashgan alken hosil bo‘ladi (*Gofman (A. W. Hofmann) qoidasi*):



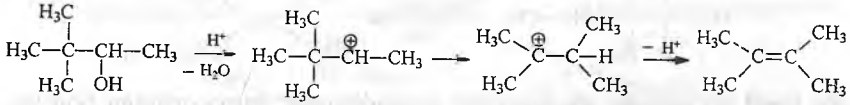




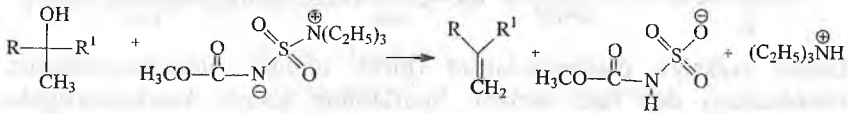
Eliminirlanish reaksiyalarida fazoviy omil ham katta ahamiyatga ega.



Reaksiya jarayonida hosil bo‘ladigan karbokationlarning qayta guruhlanishi natijasida termodinamik barqaror izomer yuqori unumda chiqadi.

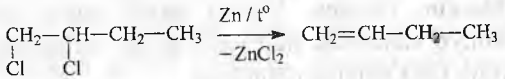


Zamonaviy organik sintezda ikkilamchi va uchlamchi spirtlardan alken olishda *Burgessning degidratlovchi agenti* [metil N-(trietil-diammoniysulfonil)karbamat] ishlatiladi:



Reaksiya stereospetsifik holda *sis*-degidratlanish bilan boradi.

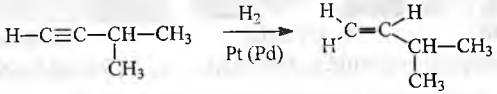
2. Galogenlari o‘zaro qo‘shni uglerod atomlarida bo‘lgan digaloidalkanlarga Zn (yoki Mg) ta’sirida *galogenlar tortib olinadi* va alkenlar hosil bo‘ladi.



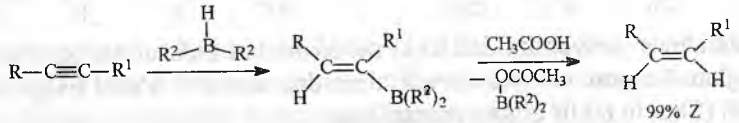
3. Galogen atomini uglevodorod radikaliga almashtirish hisobiga yangi C-C bog‘ini hosil qilish – *kross-birikish* (кросс сочетание; cross coupling) deb ataladi. Reaksiya metalorganik birikmalar ta’sirida amalga oshiriladi:



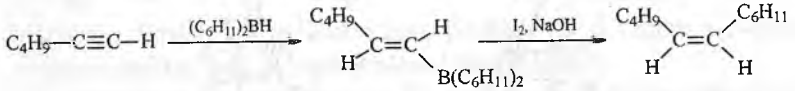
4. *Alkinlarni faolligi kam katalizatorlar ishtirokida gidrogenlash* – H_2 biriktirish:



Alkinlarni *gidroborlab* (qaytarish) ham alkenlar olinadi. Gidroborlashda vodorod va bor atomlari *sin*-holatda birikadi, reaksiyada 1,2-dialmashgan alkinlardan yuqori stereoselektivlikda Z-alkenlar hosil bo‘ladi.



Shuningdek, gidroborlashda yagona *sis-* yoki *trans*-izomerni olishga erishish mumkin.



Alkinlarni gidroborlash reaksiyalari yordamida alkenlardan tashqari vinilgalogenidlar, aldegid va ketonlar sintez qilinadi.

5. *Metatezis* (alkenlar dismutatsiyasi, alkenning umumiy tuzilishi va qo‘sh bog‘i saqlangan holda atomlar almashinishi, metathesis) – olefinlarning katalitik qayta guruhlanishi bo‘lib, nozik organik sintezda katta o‘rin tutadi. Bunday reaksiyalar yordamida ma’lum bog‘larni uzish, boshqalarini hosil qilish mumkin. Ochiq uglerod zanjirlarini halqaga aylantirish va aksincha halqali monomerlarni polimerlash imkoniyatlari mavjud. Metatezisdan foydalanib yangi polimerlar,

yonilg'i qo'shimchalari, biologik faol birikmalar, dorivor moddalar va b. olinadi. Masalan, boshqa usullarda olib bo'lmaydigan feromonlar sintezi metatezis orqali amalga oshirilgan. Nobel mukofotining 2005 yilgi sovrindorlari (Shovin, Grabbs, Shrok) kashf etgan metatezis usuli qo'llanilganda kimyo sanoatida mahsulot ishlab chiqarish arzonlashadi va jarayon ekologik toza amalga oshiriladi.



Iv Shovin
(Chauvin, 1930y.t.)

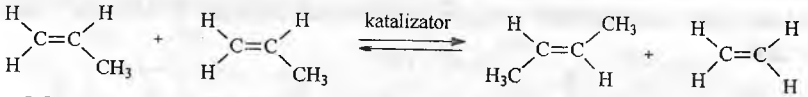


R. Grabbs
(Grubbs, 1942y.t.)

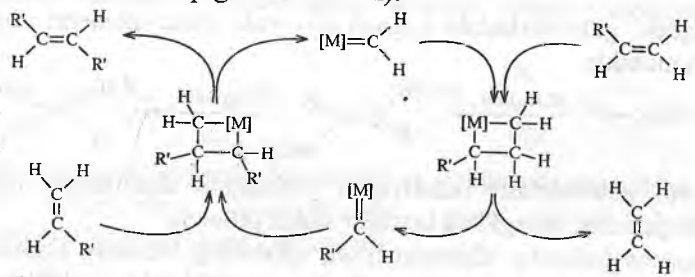


R. Shrok
(Schrock, 1945y.t.)

Olefinlarning katalitik metatezisi yordamida ikki molekula propendan buten va etilen olish mumkin:



Metatezis jarayonida dastlabki moddalardan mahsulotlarga o'tishda 3ta uglerod atomi va bitta metall atomidan iborat 4 a'zoli halqa hosil bo'ladi (Shovin taklif qilgan mexanizm):



Keyinchalik halqa ochiladi va qo'shbog' boshqa uglerod atomlari orasida qayta hosil bo'ladi. Yangi olefin olinadi va biroz o'zgargan katalizator ajraladi. Katalizator (W, Mo va Ru birikmalari) yana dastlabki modda bilan reaksiyaga kirishib jarayonni takrorlaydi.

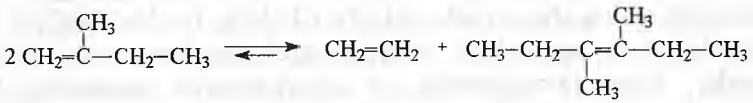
Metatezis reaksiyasi ilk marotaba o'tgan asr o'rtalarida etilenning polimerlanishini o'rganish jarayonida aniqlanib, 1966y buten-2 ni sanoat

miqyosida sintez qilishda ishlatildi. Alkenlar WCl_6 katalizatori ishtirokida metatezisga uchraydi (Kalderon, Chen va Skott, 1967y):

$$R{-}CH{=}CH{-}R^1 + R^2{-}CH{=}CH{-}R^3 \longrightarrow R{-}CH{=}CH{-}R^2 + R^1{-}CH{=}CH{-}R^3$$

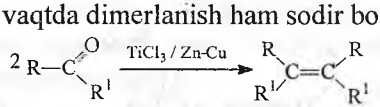
Metatezis preparativ kimyoda juda katta ahamiyatga ega bo'ldi. Grabbsning tadqiqot guruhi olefinlar metatezisida yangi turdagi Ru alkiliden kompleksi katalizatorlarini ishlab chiqdilar. Shrok alkenlar metatezisida birinchi marta metalorganik katalizatorni qo'llagan (1990y). Metatezis Ru li katalizator ishtirokida suvli eritmada ham amalga oshirilgan (2008y).

2-Metilbuten-1 ning metatezisi muvozanatini etilen gazini sistemadan chiqarib yuborish natijasida o'ngga siljitib 95% unumda 3,4-dimetilgeksen-3 olish mumkin.



Reaksiya natijasida *sis-* va *trans*-izomerlar aralashmasi olinsa ham, odatda, termodinamik barqaror *trans*-izomer ulushi ko'proq bo'ladi.

6. *Aldegid yoki ketonlarni qaytarish orqali alken olish.* Bunda qaytarilish bilan bir vaqtda dimerlanish ham sodir bo'ladi.

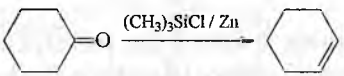


Qaytaruvchilar sifatida $TiCl_3/Zn\text{-}Cu$, $TiCl_3/K/TGF$ yoki $LiAlH_4$ ishlatiladi (Mak-Murri reaksiyasi). Ichkimolekulyar reaksiyalarda asosan E va Z-alken izomerlari aralashmasi hosil bo'ladi.



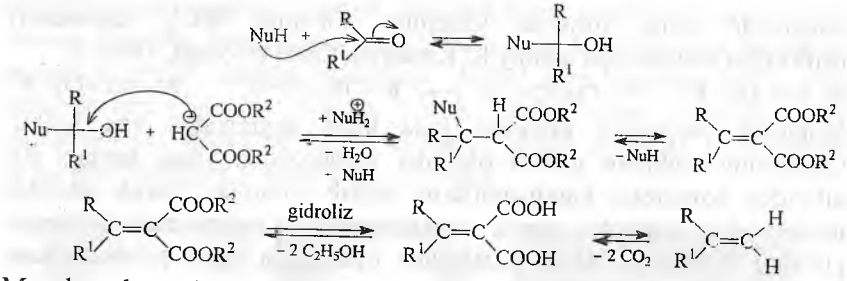
Reaksiyada dastlab 2ta radikal o'zaro birikadi va Ti tutgan 1,2-dioksi-mahsulot hosil bo'ladi, so'ngra kislorod chiqib ketadi.

Siklik ketonlarni xlormetilsilan va Zn yordamida qaytarib sikloalkenlar sintez qilinadi:



7. *Knyovenagel (Knoevenagel) reaksiyasi* – aldegid yoki ketonlarning faol metilen guruhi tutgan birikmalar bilan asoslar ishtirokidagi kondensatsiyasidan etilen hosilalarini olish:



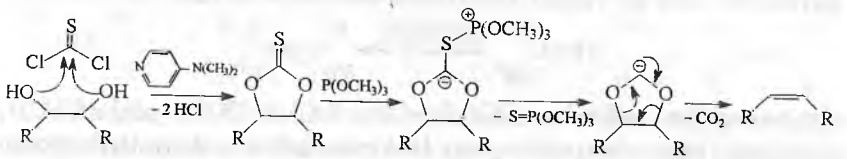


Masalan, benzaldegidning malon kislotasi dietil efiri bilan piperidin ishtirokidagi kondensatsiyasidan dolchin kislotasi hosilalari olinadi. Ularning gidrolizi va dekarboksillanishidan alken sintez qilinadi:

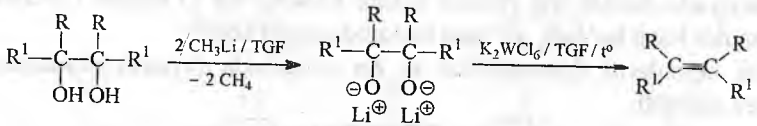
$$C_6H_5CHO + CH_2(COOC_2H_5)_2 \rightarrow C_6H_5CH{=}C(COOC_2H_5)_2 + H_2O$$

Reaksiyada malon efiri o'rnida CH_3CN, CH_3NO_2, $LiCH_2COOC_2H_5$ kabi birikmalar ham qatnashadi. Knyovenagel kondensatsiyasi organik sintezda, kimyo-farmatsevtika va parfyumeriya sanoatida keng ishlatiladi.

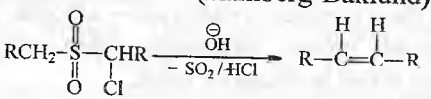
8. *sis*-Alkenlar sintez qilish (Kori-Uinter) usulida vitsinal dioldan tiofosgen ta'sir ettirib olingan tionkarbonat trimetilfosfit bilan qizdirib parchalanadi.



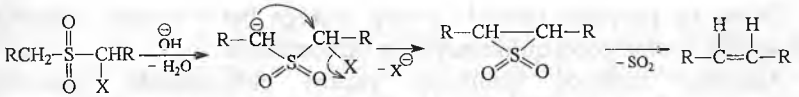
Usul fazoviy noqulay bo'lgan (masalan, *sis*-$C_6H_5CH_2CH{=}CHCH_2C_6H_5$) alkenlarni yuqori unumlarda olish imkonini beradi. Vitsinal diollarni $CH_3Li/K_2WCl_6/TGF$ ta'sirida ham (*sin*-eliminirlanish) alkenlarga o'tkaziladi:



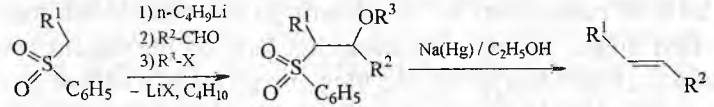
9. α-Galogensulfonlarning asoslar bilan reaksiyasidan *sis*- (ko'proq) va *trans*-olefinlar aralashmasi olinadi (Ramberg-Baklund).



Reaksiya episulfon hosil bo'lishi, so'ngra SO_2 ajralishi bilan boradi:

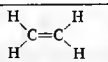
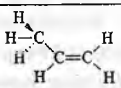
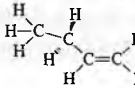
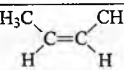
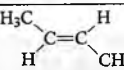
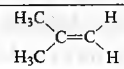


10. Jyulia-Lijo usuli bo'yicha olefinlar sintezida *trans*-alkenlar olinadi:



3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Dastlabki alkenlar (etilen, propilen, butilen) - gazlar, tarkibidagi uglerod atomlari soni C_5 dan boshlab oson qaynaydigan suyuqliklar, C_{18} dan keyingilari esa qattiq moddalardir. Molekulyar massalari ortib borishi bilan suyuqlanish va qaynash temperaturalari ham ortadi. Chiziqli alkenlar tarmoqlangan izomerlariga nisbatan yuqoriroq temperaturalarda qaynaydi. *Sis*-izomerlarning qaynash temperaturalari *trans*-izomerlarnikidan yuqori, suyuqlanish temperaturalari esa aksincha, past bo'ladi. *Trans*-izomerlar *sis*-izomerlarga nisbatan barqarordir. Alkenlar suvda kam eriydi (ularning eruvchanligi tegishli alkanlarnikidan katta) va undan yengil, boshqa organik erituvchilarda yaxshi eriydi (metanoldan tashqari).

Molekulyar formulasi	Nomi	Tuzilishi	Suyuq.T., °C	Qayn.T., °C
C_2H_4	Eten (etilen)		-169	-104
C_3H_6	Propen (propilen)		-186	-47
C_4H_8	Buten-1		-130	-6
C_4H_8	*sis*-Buten-2		-139	4
C_4H_8	*trans*-Buten-2		-105	1
C_4H_8	2-Metilpropen (izobutilen)		-140	-7

Etilen va propilen tutovchi yorug‘ alanga berib yonadi. Alkenlar kam qutbli, ammo oson qutblanuvchan birikmalardir.

Alkenlar reaksion qobiliyati yuqori birikmalardir. Ularning reaksiyalari asosan C=C qo‘sh bog‘i (funksional guruh) bo‘yicha boradi, bu esa birikish reaksiyalari bo‘lib, alkanlarga xos almashinish reaksiyalaridan farq qiladi. π-Bog‘ mustahkamligi kam bo‘lib reagent ta’sirida oson uziladi. (Etilendagi qo‘sh bog‘ning energiyasi 610 kJ/mol ga teng). Birikish reaksiyalarida qo‘sh bog‘dagi σ-bog‘ saqlanib qoladi. Alkenlarga birikish reaksiyalaridan tashqari oksidlanish va polimerlanish reaksiyalari ham xarakterlidir.

Birikish reaksiyalari odatda bog‘ning geterolitik uzilishi bilan borib, *elektrofil birikish* (электрофильное присоединение; electrophilic addition) hisoblanadi.

1. *Gidrogenlash* – vodorodning birikishi. Alkenlarning qo‘sh bog‘iga vodorodning birikishi natijasida alkanlar hosil bo‘ladi. Katalizatorlar ishtirokisiz bu reaksiya yuqori haroratlarda amalga oshadi, lekin bunda alken parchalanishi ham mumkin. Shuning uchun gidrogenlashda HI yoki Pt (Pd, Ni) katalizatorlaridan foydalaniladi. Maydalangan Pt va Pd katalizatorlari ishtirokidagi reaksiya oddiy sharoitda boradi.

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{H_2/Pd} CH_3{-}CH_2{-}CH_3$$

Bu va boshqa turdagi qaytarilish reaksiyalarida Sabate tomonidan kashf etilgan maxsus tayyorlangan universal Ni katalizatori (150-300°C da) katta amaliy ahamiyatga ega.



P. Sabate
(1854-1941)

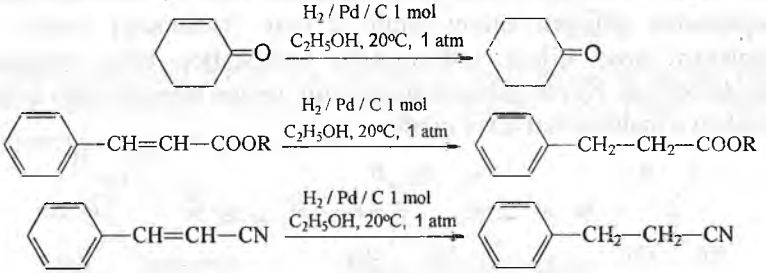
1912y Nobel mukofoti sovrindori P. Sabate (Sabatier)ning ilmiy ishlari metall kukunlari ishtirokida organik birikmalarni (etilenni Ag, Ni kukunlari ishtirokida) gidrogenlashga bag‘ishlangan. Sabate bu reaksiyalarning katalizator yuza qatlamida vaqtinchalik, beqaror, oraliq birikmalar hosil bo‘lishi bilan borish mexanizmini taklif etgan.

Shuningdek, bu maqsadda Reney nikeli ham keng ishlatiladi.

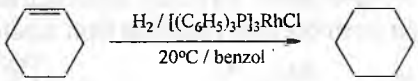
Reney nikeli - qattiq mikrokristall g‘ovak Ni katalizatori bo‘lib ko‘pgina kimyo-texnologiya jarayonlarida ishlatiladi. Kulrang, yuqori darajada maydalangan kukunning tarkibida nikeldan tashqari Al bo‘ladi

va u H_2 bilan to'yintiriladi. Solishtirma yuzasi ~100 m^2/g. Reney nikeli xona haroratida havoda o'z-o'zidan alangalanadi. Shuning uchun suv, spirt yoki benzin tubida saqlanadi. U gidrogenlashdan tashqari ayrim havo kislorodi bilan oksidlash jarayonlarida ham qo'llaniladi. Reney nikeli laboratoriya amaliyotida ko'p karra ishlatilishi mumkin. Uning katalizator sifatida Pt guruhi metallariga nisbatan faolligi kam, ammo ulardan ancha arzon. Reney nikelini olish uchun 1200°Cda Ni va Al aralashmasi suyuqlantiriladi, so'ngra Al ni yo'qotish uchun qotishmaga qaynoq NaOH ning 10-35 %li eritmasi bilan ishlov beriladi. Qoldiq H_2 atmosferasida "yuviladi" (Reney, 1926y). Shu usulda Co, Cu, Fe va boshqa metall katalizatorlari ham tayyorlanadi.

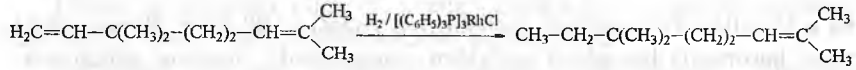
Alkenlardagi C=C qo'sh bog'i boshqa funksional guruhlarga (C=O, COOR, C≡N) nisbatan oson gidrogenlanadi. Masalan, quyidagi sharoitlarda karbonil, sian guruhlar yoki benzol halqa gidrogenlanishga uchramaydi:



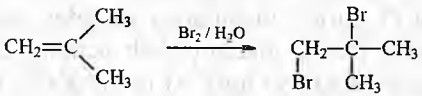
Zamonaviy organik kimyoda metall katalizatorlari sirtida gidrogenlash (*geterogen usul*) o'rnini tobora samarali bo'lgan (*gomogen*) eritmada metall komplekslarini qo'llash bilan gidrogenlash usuli egallamoqda. Geterogen katalizda uchraydigan alkenning izomerlanishi, C-C oddiy bog'larining uzilishi kabi salbiy holatlar gomogen katalizda sodir bo'lmaydi. Shunday katalizatorlardan biri tris-(trifenilfosfin)rodiy xlorid (Uilkinson katalizatori) oddiy sharoitda qo'sh bog'ni gidrogenlashda samarali ishlatiladi.



Mono- va di-almashgan C=C qo'sh bog'larni gidrogenlash tezliklari tri- va tetra-almashgan qo'sh bog'larga nisbatan turlicha bo'lganligi sababli gomogen kataliz selektiv gidrogenlashda ishlatilishi mumkin:

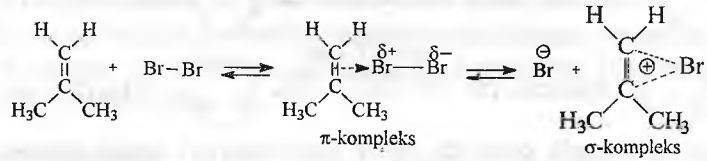


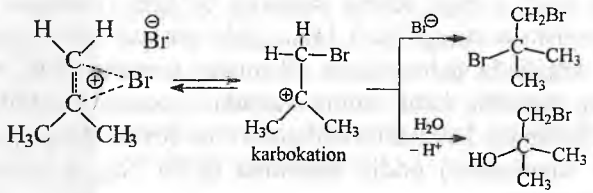
2. Galogenlarning birikishi. Alkenlarga galogenlar birikishidan o‘zaro qo‘shni uglerod atomlarida galogen bo‘lgan digaloidalkanlar hosil bo‘ladi.



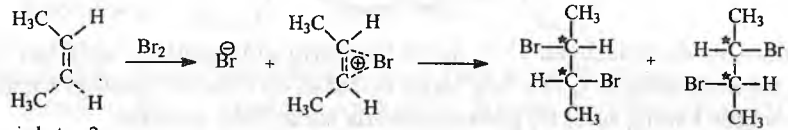
Reaksiyada qo‘shimcha mahsulot sifatida galogen saqlagan spirt $BrCH_2C(OH)(CH_3)_2$ hosil bo‘ladi. Alkenlarga xlor va bromning birikishi oson, yodning birikishi qiyin kechadi. Ftorning birikishi portlash bilan boradi.

Elektrofil birikish mexanizmida boradigan quyidagi reaksiyaning 1-bosqichida galogen molekulasi qo‘sh bog‘ning π–elektronlari bilan o‘zaro ta’sirlashib qutblanadi va π–kompleks hosil bo‘ladi. So‘ngra π–kompleksdan galogen anioni ajrab, u oniy (bromoniy) ionini - σ-kompleksni hosil qiladi. σ-Kompleks karbokation bilan muvozanat holatida bo‘ladi. Keyin galogen anioni oniy ioniga *trans*-holatda birikadi va reaksiya mahsulotini hosil qiladi:

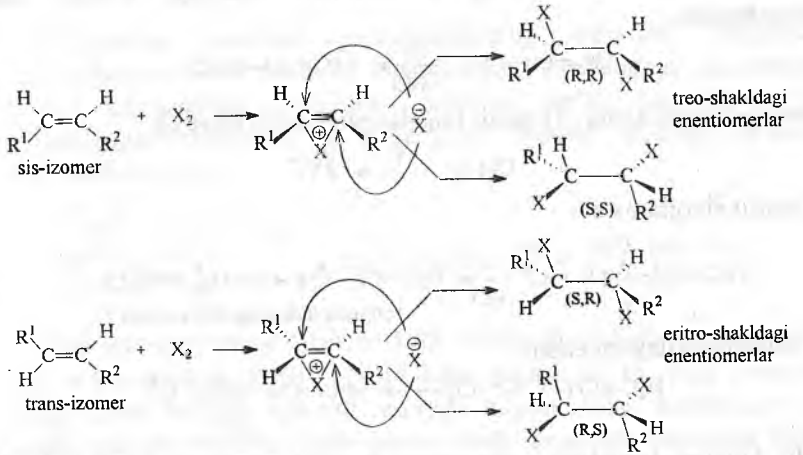




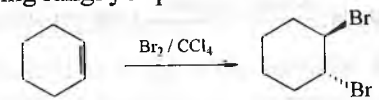
Brom anionining *trans*-holatda birikishi asimmetrik C* atomiga ega bo‘lgan dibromalkan hosil bo‘lishi misolida ham tasdiqlanadi:



Nosimmetrik tuzilishdagi *sis*-alkenlarga galogen birikishida 2ta *treo*-shakldagi, *trans*-izomerdan esa *eritro*-shakldagi 2ta enantiomer hosil bo'ladi:

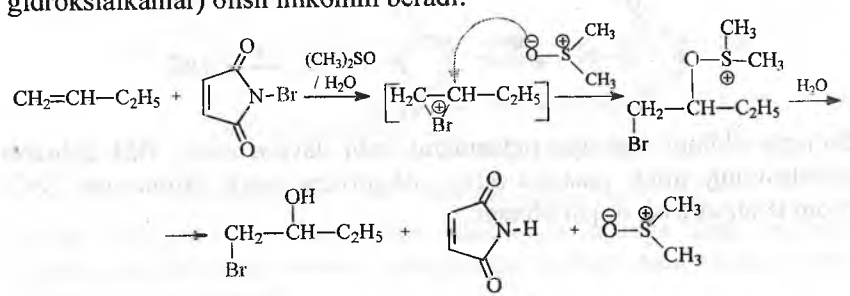


Alkenlarga brom birikishi to'yinmagan uglevodorodlar uchun sifat reaksiya hisoblanadi. Qo'ng'ir rangli bromli suv orqali alken o'tkazilganda uning rangi yo'qoladi:

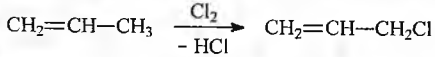


siklogeksen — *trans*-1,2-dibromsiklogeksan

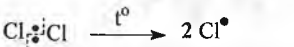
*- *Sifat reaksiya* – biror modda yoki funksional guruhning mavjudligini isbotlash uchun tashqi alomat beruvchi reaksiya. Masalan, rang o'zgarishi, hid yoki gaz chiqishi, cho'kma hosil bo'lishi kabi reaksiyalar. Alkenlarni DMSO va suv aralashmasida N-bromsuksinimid (BSI) ta'sirida bromlash yuqori unumlar bilan *bromgidrinlar* (1-brom-2-gidroksialkanlar) olish imkonini beradi:



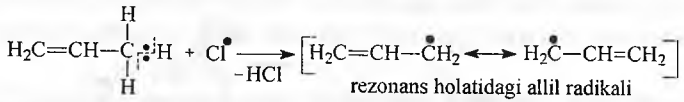
3. *Alkenlarni radikal mexanizmda galogenlash* mumkin. Masalan, gaz fazada, 500°C haroratda propilenga xlor ta'sir qildirilsa, reaksiya to'yingan uglerod atomida almashinish hisobiga boradi (*allil almashinish*).



Reaksiya mexanizmi: 1) zanjir boshlanishi (initsirlanishi):



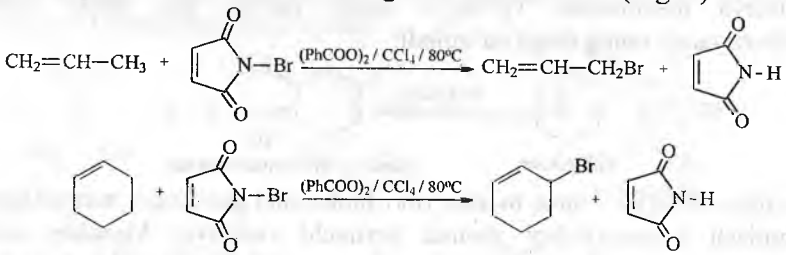
2) zanjir rivojlanishi:



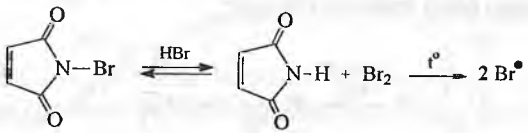
3) zanjirning davom etishi:



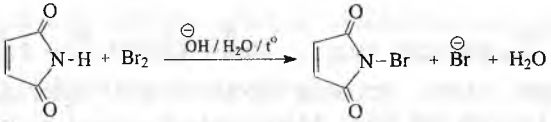
Allil holatga bromlash reaksiyasini benzoil peroksidi ishtirokida N-bromsuksinimid ta'sirida ham amalga oshirish mumkin (Sigler):



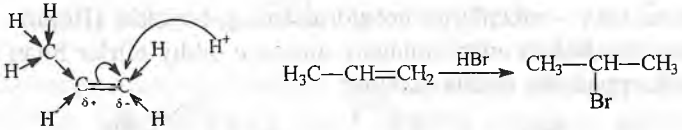
Reaksiya zanjiri dastlab oz miqdordagi HBr ta'sirida Br_2 hosil bo'lishi va uning qizdirish va peroksidlar ta'sirida radikallarga ajralishi bilan boshlanadi:



So'ngra oldingi reaksiya mexanizmi kabi davom etadi. BSI qahrabo kislotasining imidi (*suksinimid*)ga ishqorning suvli eritmasida (5°C) brom ta'sir ettirish orqali olinadi:



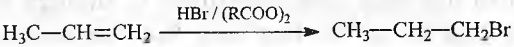
4. Alkenlarga *vodorod galogenidlarning birikishi* natijasida galogenalkanlar hosil bo‘ladi. Nosimmetrik tuzilishdagi alkenlarga vodorod galogenidlar birikishida vodorod qo‘sh bog‘ning ko‘p gidrogenlangan (vodorodi ko‘p bo‘lgan) uglerod atomiga birikadi (*Markovnikov qoidasi*).



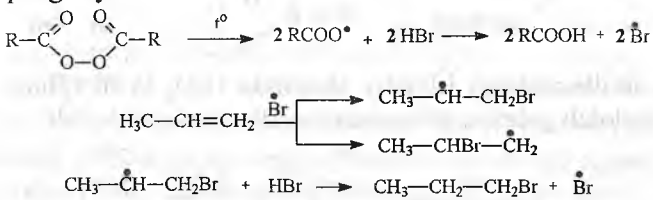
Reaksiya galogenlarning birikishi kabi elektrofil birikish mexanizmida π- va σ-komplekslar hosil bo‘lishi bilan boradi. U H^+ ning elektron zichligi katta bo‘lgan uglerod atomiga hujumi bilan boshlanadi va alkenga galogen birikishi kabi davom etadi. Reaksiya davomida hosil bo‘ladigan birlamchi va ikkilamchi propil kationlaridan ikkilamchisining barqarorligi yuqori. Uning musbat zaryadi qo‘shni radikallar ta’sirida ko‘proq barqarorlashadi.



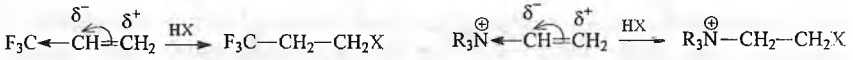
Peroksidlar ishtirokida esa HBr ning birikishi *Markovnikov qoidasiga teskari* yo‘nalishda (*Karashning peroksidli effekti*) va radikal mexanizmda boradi.



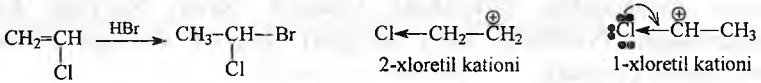
Peroksid radikali ta’sirida initsirlangan brom radikali propilenga birikib, yangi radikallar hosil qiladi. Oraliq reaksiya natijasida barqarorligi katta bo‘lgan ikkilamchi brompropil radikali hosil bo‘ladi va u 1-brompropanga aylanadi.



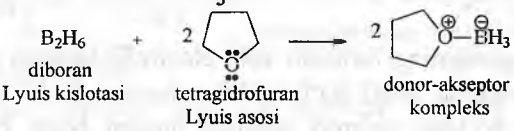
Qo‘sh bog‘iga CF_3-, R_3N^+ kabi kuchli –I ta’sirga ega guruhlar bog‘langan alkenlarga vodorod galogenidlar birikishi ham Markovnikov qoidasiga teskari boradi.



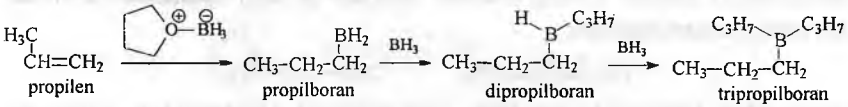
Ammo galogen atomi bevosita qo‘sh bog‘li uglerodda bo‘lgan vinilxloridga birikish har doim Markovnikov qoidasi bo‘yicha boradi. Chunki xlor atomidagi +M ta’sir tufayli 2-xloretil-kationiga nisbatan 1-xloretil-kationining barqarorligi katta bo‘ladi:



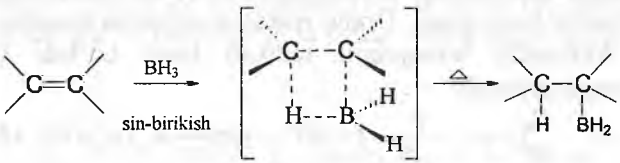
5. *Gidroborlash* – alkenlarga borgidridlarning birikishi (Braun). Boran BH_3 monomer holida aniqlanmagan, ammo u oddiy efirlar bilan donor-akseptor komplekslar holida mavjud:



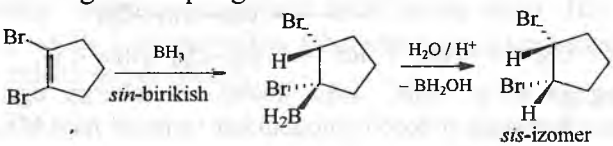
Kompleksdan osonlik bilan ajraladigan BH_3 yumshoq sharoitlarda alkenga deyarli to‘liq birikadi. Reaksiya bosqichma-bosqich mono-, di- va trialkilboranlar hosil bo‘lishi bilan boradi:



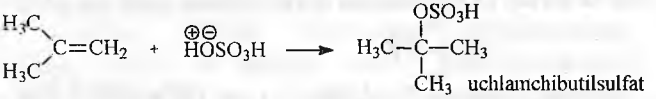
Boranning qo‘sh bog‘ga birikishi regioselektiv (*sin*-birikish; syn addition) ravishda Markovnikov qoidasiga teskari boradi, ya’ni bor atomi C=C qo‘sh bog‘ning kam almashgan C atomiga birikadi. Yangi C–B va C–H bog‘lar qo‘sh bog‘ning bir tomonida hosil bo‘ladi. Reaksiya bir bosqichda 4 markazli o‘tish holati orqali amalga oshadi:



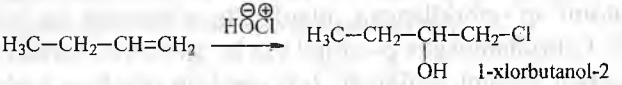
Olingan alkilboranlarga ishqoriy sharoitda H_2O_2 ta’sir qilinsa tegishli spirtlar, kislotali gidroliz qilinganda esa alkanlar hosil bo‘ldi:



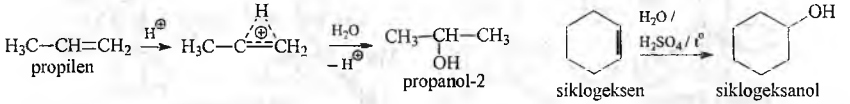
6. *Sulfat kislotaning birikishi* natijasida alkenlardan *monoalkilsulfat*lar - H_2SO_4 ning nordon efirlari hosil bo'ladi. Alkilsulfatlar qaynoq suv ta'sirida gidrolizlanib spirtlarga o'tadi:



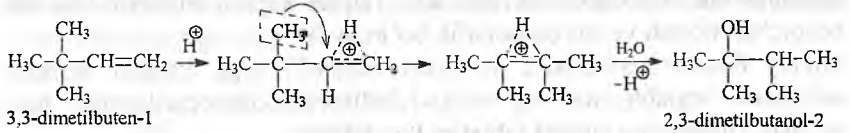
Alkenlarga H_2SO_4, HClO (Cl_2/H_2O), ICl kabi elektrofil reagentlarning birikishi elektrofil mexanizmda boradi:



7. Alkenlarga *suvning birikishi* (*gidratlanish*) kislotalar (masalan, kons.H_2SO_4) katalizatorligida borib tegishli spirtlarni hosil qiladi. Nosimmetrik alkenlarga birikish Markovnikov qoidasi bo'yicha boradi:



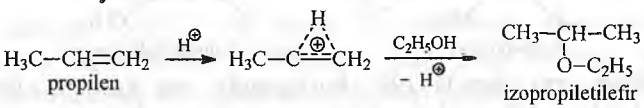
Qo'shbog'i yonida tarmoqlanishga ega bo'lgan alkenlarda oraliq hosil bo'ladigan karbokation nisbatan barqaror karbokationga qayta guruhlanadi, so'ngra tegishli spirt hosil bo'ladi:



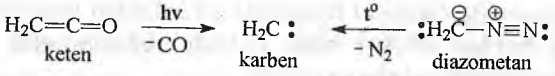
Etilen va propilenni *gidratlash* sanoat ahamiyatiga ega:



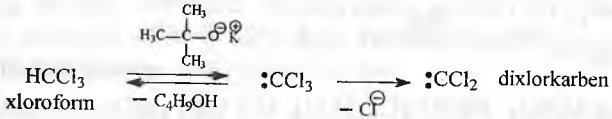
8. *Spirtlarning birikishi.* Mineral kislotalar ishtirokida alkenlarga spirtlar birikishidan oddiy efirlar hosil bo'ldi:



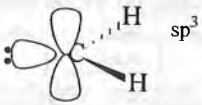
9. *Karbenlar va karbenoidlarning birikishi.* Yuqori reaksion qobiliyatli :CR_2 umumiy formulaga ega neytral zarracha *karben* deb ataladi. Uning C atomi valent qobig'ida 6ta elektron mavjud bo'lib, elektrofil zarracha hisoblanadi. Karben keten va diazometanning termik yoki fotokimyoviy parchalanishidan hosil bo'ladi:

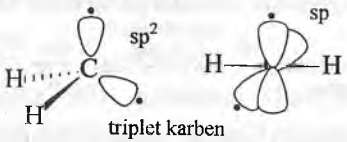


Kuchli asos ta'sirida xloroformdan dixlorkarben olish mumkin:



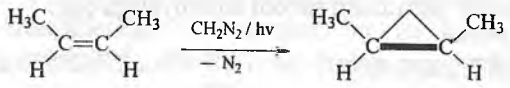
Karbenlar singlet va triplet shakllarda mavjud bo'ladi. Singlet shaklda uglerod atomi sp^2-gibridlangan, ularda 2ta o'rinbosar va juft elektron joylashadi. Gibridlanmagan p-orbital esa bo'sh bo'lib, karben tekisligiga perpendikulyar holatni egallaydi. Juft elektron hisobiga karben asoslik (masalan, kompleks hosil qilishda donor sifatida) xossa, p-orbital hisobiga esa kislota va elektrofil xossalarga ega bo'ladi:



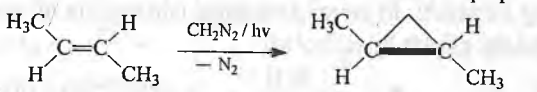


Triplet holatdagi karbenning uglerod atomi sp^3- va sp-gibridlanish holatlarida bo'ladi. Singlet karbenlar siklobirikish reaksiyalarida sinxron mexanizmda stereospetsifik birikadi. Triplet karben birikishi esa ikki bosqichda boradi va stereospetsifik bo'lmaydi.

Suyuq fazada *sis*-buten-2 va *trans*-buten-2 larga karben birikishi natijasida tegishli *sis*- va *trans*-1,2-dimetilsiklopropanlarning hosil bo'lishi karbenning singlet tabiatini ko'rsatadi:



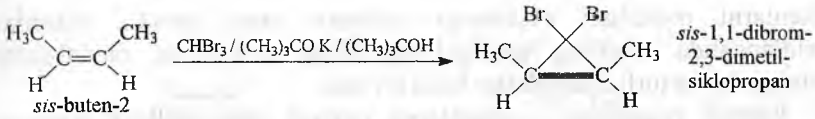
sis-buten-2 — *sis*-1,2-dimetilsiklopropan



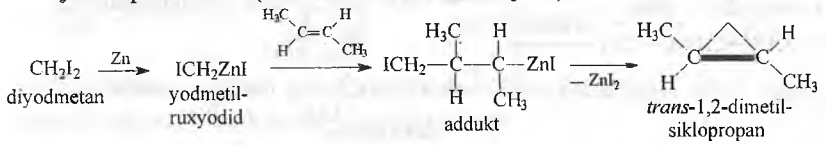
trans-buten-2 — *trans*-1,2-dimetilsiklopropan

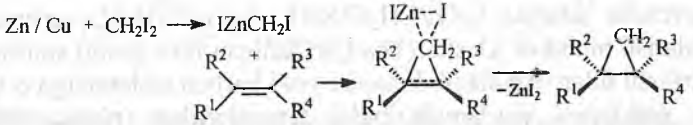
Reaksiya gaz fazada olib borilganida esa karben alken bilan ta'sirlashishdan oldin nisbatan barqaror triplet shaklga o'tadi, natijada reaksiya mahsulotlari sifatida *sis*- va *trans*-1,2-dimetilsiklopropanlar aralashmasi hosil bo'ladi.

Suyuq fazada dixlor va dibromkarbenlarning alkenlarga birikishida ham konfiguratsiya saqlanadi:

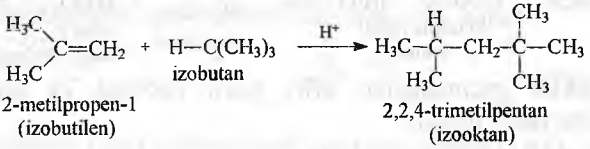


Mustaqil zarracha sifatida mavjudligi isbotlanmagan, ammo reaksiyalardagi hosil bo'ladigan oraliq mahsulotlarining tabiati karbenlarga o'xshash bo'lgan birikmalar *karbenoidlar* deb ataladi. Masalan, alkenlarga Zn va Cu kukunlari ishtirokida diyodmetan ta'sir qilinganida yodmetilruxyodid hosil bo'ladi va u karbenoid sifatida reaksiyada qatnashadi (Simmons-Smit reaksiyasi):

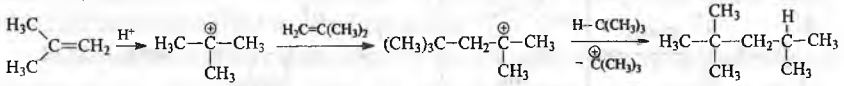




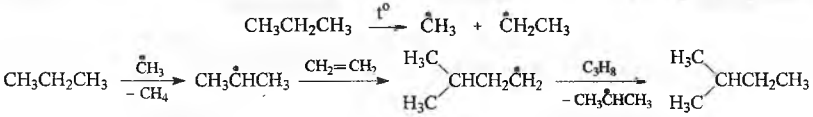
10. Alkenlarni sulfat yoki fosfat kislotasi ishtirokida *alkanlar bilan alkillash* mumkin. Birlamchi C atomi tutgan alkenning qo'sh bog'iga alkan birikishidan yuqori oktan sonli uglevodorodlar olinadi. Reaksiya sanoat ahamiyatiga ega:



Reaksiya mexanizmi quyidagicha:

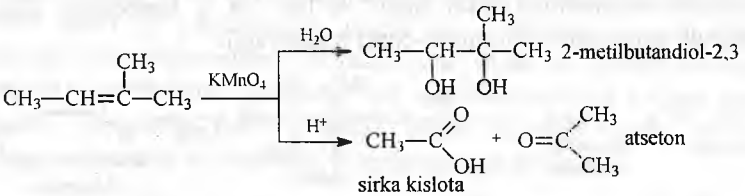


Yuqori harorat (500°C) va bosim (15-30MPa)da reaksiya radikal mexanizmda katalizatorlar ishtirokisiz ham sodir bo'ladi. Masalan, propan va etilenning reaksiyasidan izopentan (asosiy mahsulot), geksan, geptan va alkenlar aralashmasi olinadi. Reaksiya yo'nalishlaridan birining mexanizmi quyidagicha:



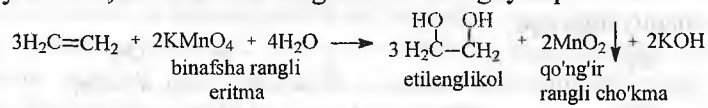
Alkenlarni oksidlash alkanlarga nisbatan oson boradi. Alkenlar oksidlanganda ularning tuzilishi va ta'sir qilayotgan oksidlovchi tabiatiga ko'ra turli mahsulotlar hosil bo'ladi.

11. *Vagner reaksiyasi* – alkenlarga neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitda kaliy permanganat eritmasi ta'sir qilinganida qo'sh bog' o'rnida gidroksil guruhlar tutgan ikki atomli spirtlar (*glikollar*) hosil bo'ladi. Kislotali muhitda $KMnO_4$ bilan oksidlanganida alkenlar qo'sh bog' o'rnidan uzilish evaziga kislota va ketonlar hosil qiladi:

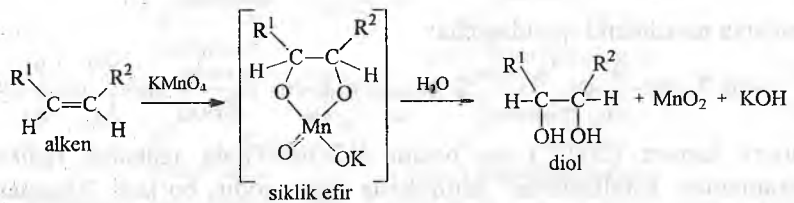


Oksidlovchilar sifatida CrO_3/CH_3COOH, $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ eritmalarini ham ishlatish mumkin. Dastlab hosil bo'ladigan ikki atomli spirtlar C-C bog'i uzilishi bilan oksidlanib ketonlar yoki karbon kislotalarga o'tadi. Vagner reaksiyasi yordamida ba'zi terpenlarning (pinen, limonen, terpineol, terpin) tuzilishi aniqlangan.

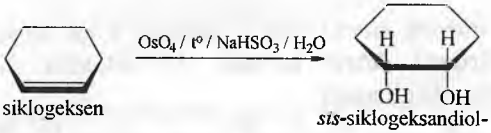
Kaliy permanganatning suvli eritmasi ta'siri alkenlarga sifat reaksiya bo'lib, bunda eritmaning binafsha rangi yo'qoladi:



Reaksiya siklik permanganat efiri hosil bo'lishi va uning tezda gidrolizlanishi bilan boradi:



Alkenlarni gidroksillash reaksiyalaridan yana biri OsO_4 ta'sirida turli erituvchilarda (efir, benzol, siklogeksan, xloroform, piridin) olib boriladi (Krige reaksiyasi):



siklogeksen *sis*-siklogeksandiol-1,2

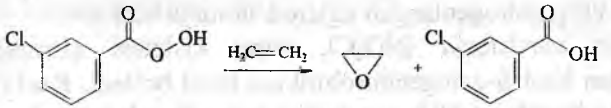
Reaksiyada oraliq modda sifatida hosil bo'ladigan Os tutgan siklik efir tuzilishi $KMnO_4$ bilan hosil qilingan efir tuzilishiga o'xshash bo'ladi.

Etilenni Ag katalizatorligida havo kislorodi ta'sirida oksidlab, etilenoksid sintez qilinadi (Lefort, 1931y). Boshqa alkenlar ham shu tarzda oksidlanganda *epoksidlar* hosil bo'ladi:

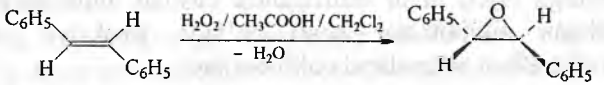


etilen oksidi

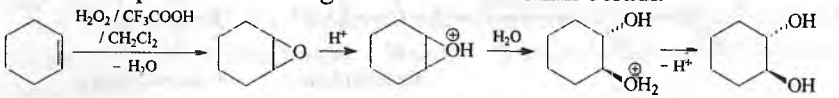
Oksidlovchilar sifatida peroksikislotalar (peroksibenzoy yoki *meta*-xlorperoksibenzoy kislotalar) ham ishlatiladi.



Peroksikislotalar reaksion aralashmada H_2O_2 va karbon kislotadan hosil qilinishi mumkin:

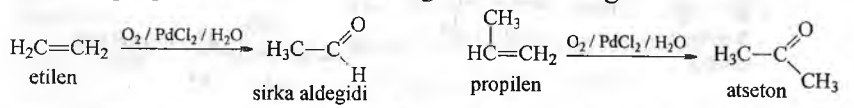


Alkenlarni epoksidlash *anti*-gidroksillash imkonini beradi.

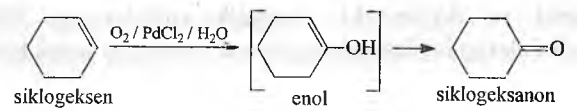


Vodorod peroksid bilan gidroksillash kam miqdordagi OsO_4 ishtirokida olib borilganda *sin*-gidroksillash, V_2O_5, WO_3, MoO_3 ishtirokida *anti*-gidroksillash mahsulotlari hosil bo'ladi.

Alkenlarni kislotali sharoitda Pd tuzlari ishtirokida oksidlash sanoat ahamiyatiga ega bo'lib, uglerod atomlari soni o'zgarmagan holda aldegid va ketonlar olish imkonini beradi. Shu usulda etilendan sirka aldegidi, propendan atseton va siklogeksendan siklogeksanon olinadi:

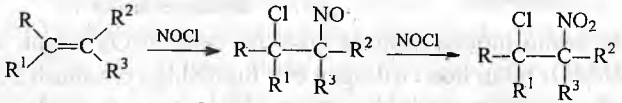


etilen sirka aldegidi propilen atseton



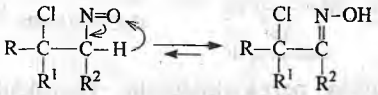
siklogeksen enol siklogeksanon

12. *Alkenlarga nitrozil xlorid* NOCl *birikishi* 3 xil bo'ladi. Dastlab β-galogennitrozobirikma hosil bo'ladi. U ortiqcha NOCl ta'sirida nitrobirikmagacha oksidlanadi:



β-galogen-nitrozoalkan β-galogen-nitroalkan

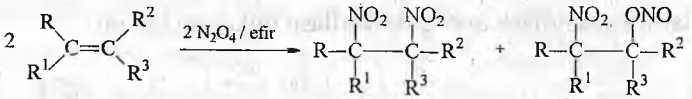
β-Galogennitrozobirikma azot atomiga bog'langan CH guruh bo'lmaganda barqaror, aks holda u oksimga tautomerlanadi.



Reaksiya elektrofil mexanizmda Markovnikov qoidasi bo'yicha boradi, ya'ni NO ko'p gidrogenlangan uglerod atomiga birikadi.

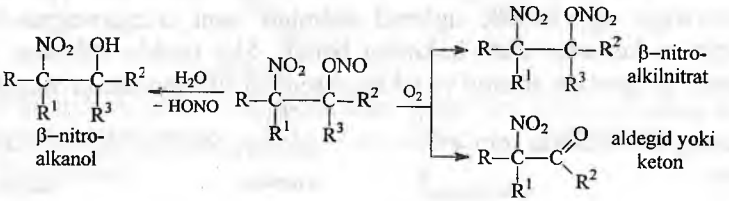
Alkenlarga *nitrilxlorid* (NO_2Cl, nitrat kislotasi xlorangidridi)ning birikishidan ham β-galogennitrobirikma hosil bo'ladi. Reaksiya radikal mexanizda boradi va NO_2 guruhning kam almashgan uglerod atomiga birikish mahsuloti olinadi.

13. Olefinlarga N_2O_4 ta'sir ettirilganda vitsinal dinitrobirikma va β-nitroalmashgan alkilnitritlar hosil bo'ladi. Reaksiya oddiy yoki murakkab efir, alkan eritmalarida olib boriladi:

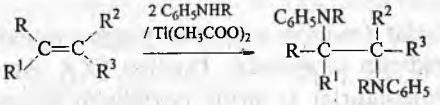


dinitrobirikma β-nitro-alkilnitrit

Reaksiya radikal mexanizmda $^{\bullet}NO_2$ hujumi bilan boshlanadi. Reaksiya mahsulotlaridan dinitrobirikma barqaror, alkilnitrit esa reaksion qobiliyati yuqori birikmadir. U suv yoki spirt ta'sirida gidrolizlanadi, kislorod ta'sirida oksidlanadi:

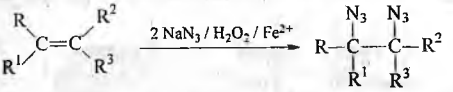


14. Birlamchi va ikkilamchi aromatik aminlarning $Tl(CH_3COO)_2$ ishtirokida alkenlarga birikishidan *vitsinal diaminlar* hosil bo'ladi.

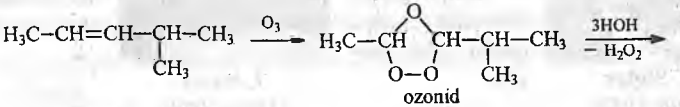


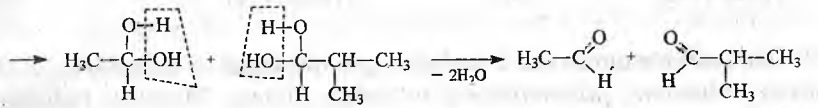
Birlamchi alifatik aminlar bunday reaksiyaga kirishmaydi.

Alkenlarning natriy azidi va H_2O_2 bilan Fe^{2+} ishtirokidagi reaksiyasidan foydalanib C=C qo'sh bog'iga 2ta azid guruhini biriktirish mumkin.

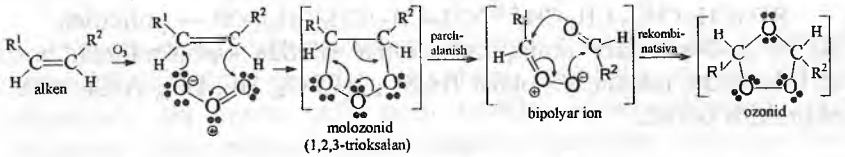


15. Alkenlar ozon ta'sirida kuchli portlovchi kristall moddalar – *ozonid*larni hosil qiladi. Ularning gidrolizidan aldegid va ketonlar olinadi. Reaksiya mahsulotlari asosida dastlabki alkenning tuzilishini aniqlash mumkin. Masalan:



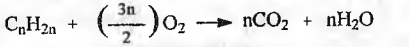


$KMnO_4$ va O_3 ta'siridagi reaksiyalar *sis-birikish* hisobiga oraliq mahsulotlar hosil bo'lishi bilan boradi. Alkenga dastlab O_3 birikishidan molozonid (1,2,3-trioksolan) hosil bo'ladi (Krige). U beqaror bo'lib, halqa parchalanadi va bipolyar ion (karboniloksid) orqali normal ozonidga (1,2,4-trioksolan) o'tadi (*parchalanish-rekombinatsiya* mexanizmi):



Sarflangan O_3 hajmini o'lchab (1mol O_3 – 1 mol qo'sh bog'ga) molekula tarkibidagi C=C qo'sh bog'lar sonini miqdoriy aniqlash mumkin.

Alkenlar yonishining umumiy tenglamasi quyidagicha:



16. *Alkenlarning polimerlanishi. Polimerlanish* (полимеризация; polymerization) – yangi C-C bog'larining hosil bo'lishi hisobiga kichik

molekulali birikmalar (*monomerlar*)dan yuqori molekulyar birikmalar olinishi bilan boradigan jarayondir. Dastlab (XX asr o'rtalari) radikal, kation va anion initsiatorlar ta'sirida boradigan etilen va propilenning polimerlanishi amalga oshirilgan. Keyinroq stereoregulyar – muntazam fazoviy tuzilishga ega bo'lgan polimerlar olish usuli – *koordinatsion polimerlanish* Sigler va Nattalar tomonidan yo'lga qo'yildi.



K. Sigler
(1898-1973)

1963y. Nobel mukofoti sovrindori K. Sigler (Ziegler) yuqori molekulyar polimerlar kimyosi va texnologiyasi sohasida tadqiqotlar olib borgan.



J. Natta
(1903-1979)

1963y. Nobel mukofoti sovrindori J. Natta yuqori molekulyar polimerlar kimyosi va texnologiyasi sohasida ishlagan.

Radikal mexanizmda boradigan polimerlanish yordamida *yuqori bosim polietileni, polivinilxlorid* va *teflon* olinadi. Masalan, polietilen olish mexanizmi quyidagicha:

1) zanjirning boshlanishi (initsirlanish): $ROOR \rightarrow 2\,RO^{\bullet}$

2) zanjirning o'sishi: $H_2C{=}CH_2 + RO^{\bullet} \rightarrow RO\text{-}CH_2\text{-}CH_2^{\bullet}$

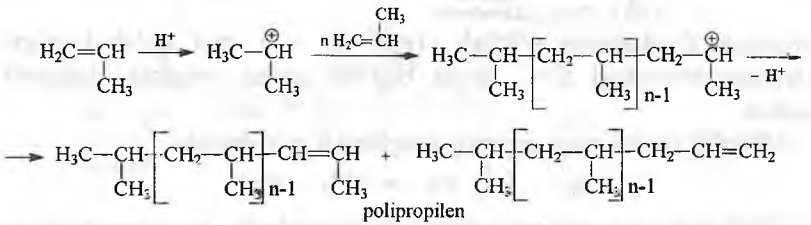
3) zanjirning rivojlanishi:

$$RO\text{-}CH_2\text{-}CH_2^{\bullet} + n\,H_2C{=}CH_2 \rightarrow RO\text{-}(CH_2\text{-}CH_2)_n\text{-}CH_2\text{-}CH_2^{\bullet}$$

4) zanjirning uzilishi:

$$RO\text{-}(CH_2\text{-}CH_2)_n\text{-}CH_2\text{-}CH_2^{\bullet} + {}^{\bullet}CH_2\text{-}CH_2\text{-}(CH_2\text{-}CH_2)_n\text{-}OR \rightarrow \text{polietilen}$$

Kation polimerlanish oraliq mahsulotlar sifatida karbokationlar hosil bo'lishi bilan, odatda, kislotalar (H_2SO_4, H_3PO_4, HF, BF_3, $AlCl_3$ va b.) ishtirokida boradi:

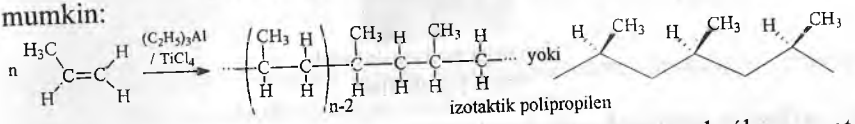


Radikal va ion polimerlanishda yon zanjirlar betartib joylashgan (*nostereoregulyar, ataktik*) polimerlar olinadi. Ularning mustahkamligi kam va saqlanish muddati qisqa.

Alkenlarning *anion polimerlanishi* kuchli nukleofil reagentlar (masalan, uchl.butillitiy) ta'sirida amalga oshadi.

$$H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{(CH_3)_3CLi} (CH_3)_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}Li \xrightarrow{n\,C_2H_4} (CH_3)_3C{-}\left[CH_2{-}CH_2\right]_n{-}CH_2CH_2Li$$

Koordinatsion polimerlanish usulida izotaktik (fazoviy tartiblangan – stereoregulyar) polipropilen – barcha CH_3 guruhlari bir xil fazoviy holatni egallagan, yuqori mustahkamlikka ega bo'lgan polimer olish mumkin:



izotaktik polipropilen

Ushbu usulda yuqori zichlik va suyuqlanish haroratiga ega bo'lgan *past bosim polietileni* olinadi.

Etilenning uglerodto'rtxlorid bilan birgalikda polimerlanishi (*sopolimerlanish*) *telomerlanish* deyiladi. Bunda initsiator ta'sirida CCl_4 dan hosil bo'lgan $^{\bullet}CCl_3$ radikallari etilenning zanjirli polimerlanishini boshlab beradi.

$$\dot{R} + CCl_4 \xrightarrow{-RCl} \dot{C}Cl_3 \xrightarrow{C_2H_4} CCl_3{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 \xrightarrow{C_2H_4} CCl_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\dot{C}H_2$$

Polimer radikali boshqa CCl_4 molekulasi bilan to'qnashganida zanjir uziladi.

$$CCl_3{-}\left(CH_2{-}CH_2\right)^{\bullet}_n + CCl_4 \longrightarrow CCl_3{-}\left(CH_2{-}CH_2\right)_n{-}Cl + \dot{C}Cl_3$$

Bunday polimerlanishda olinadigan molekulyar massasi katta bo'lmagan mahsulotlar *telomerlar* deb ataladi. Ular gidroliz qilinganda xlor tutgan karbon kislotalar hosil bo'ladi.

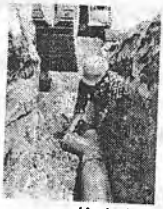
$$CCl_3{-}\left(CH_2{-}CH_2\right)_n{-}Cl \xrightarrow{NaOH\,/\,H_2O} HO{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\left(CH_2{-}CH_2\right)_n{-}Cl$$

Navoiy azot. O'zbekistonning "Navoiy" erkin iqtisodiy industrial zonasida polietilen quvurlar va ularni butlovchi qismlar ishlab chiqariladi. Bu yerda optik tolali kabellar ishlab chiqariladi. O'z faoliyatini 1964y mineral o'g'itlar ishlab chiqarishdan boshlagan OAJ "Navoiyazot" (Navoiy sh.) korxonasida 2012 yili polivinilxlorid (50 ming.t), poliakrilonitril tolasidan eshilgan bog'ich (jgut), shtapel, sirka kislotasi (99.5% va 70%), atsetilen (23 ming t), karbamid (1 mln.t), tiomochevina (1400 t), poliakrilamid-gel (1000 t), polipropilen xaltalari (20 mln.dona) ishlab chiqarilgan. Rejaga ko'ra korxonada metanol, dimetilefir, siqilgan gaz, olefinlar va ularni qayta ishlash mahsulotlari (umumiy 0.5 mln. t/y), monoxlorsirka kislotasi (2500 t/y) ishlab

chiqarish mo'ljallangan. Hozirda korxonada 130dan ortiq turdagi mahsulot ishlab chiqarilmoqda.



Polietilen modeli

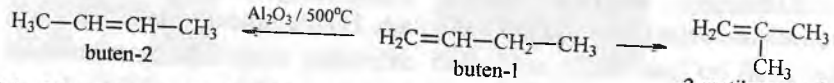


Quvurga polivinilxlorid truba yotqizilishi

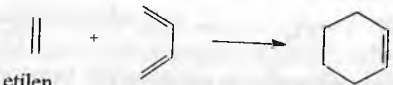


Polivinilxlorid modeli

13. *Alkenlar qizdirish yoki katalizatorlar ta'sirida izomerlanadi.* Bunda qo'sh bog' o'rnining o'zgarishi yoki uglerod zanjirining tarmoqlanishi kuzatiladi:

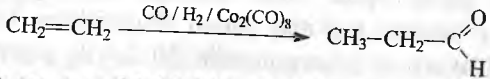


14. *Dien sintezi.* Tarkibida etilen fragmenti (*dienofil*) tutgan molekulalar *sis*-1,3-butadien fragmentiga ega molekulalar bilan siklobirikish (Dils-Alder, *[4π+2π] siklobirikish*) reaksiyasiga kirishadi. Reaksiya natijasida 6 a'zoli halqa hosil bo'ladi:

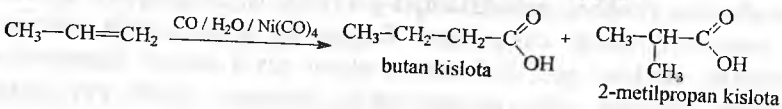


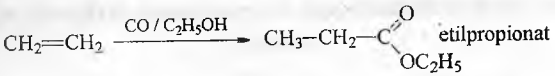
Dils-Alder reaksiyasida alken (dienofil) elektron akseptor, dien esa elektron donor sifatida qatnashadi. Reaksiya inert erituvchilarda yoki erituvchilarsiz, 100-120°C haroratda olib boriladi.

15. *Karbonillash (oksosintez, gidroformillash).* Alkenlarning katalizator, yuqori harorat va bosim ta'sirida CO va H_2 ni biriktirishidan aldegidlar hosil bo'ladi (Roylen):

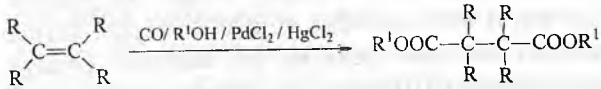


Alkenlarga CO va suv birikishidan karbon kislotalar, CO va spirt birikishidan esa murakkab efirlar sintez qilinadi (Reppe):



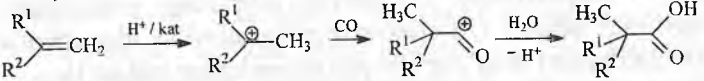


Sin-birikish bilan boradigan ushbu reaksiyalarda $PdCl_2/HgCl_2$ katalizatorlarini qo'llab qahrabo kislotasining murakkab efirlari sintez qilinadi.



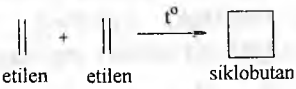
Shunga o'xshash reaksiya yordamida alkinlardan almashgan malein kislotasining murakkab efirlarini olish mumkin.

Kox (Koch) reaksiyasi – ayrim uchlamchi alkil guruhini tutuvchi karbon kislotalarni alken, CO va suvdan sintez qilish usulidir (gidroformillash va gidroliz):

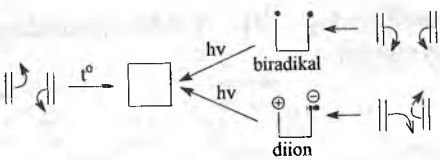


Reaksiya yuqori bosim va 0-50°C temperaturada, H_3PO_4 yoki BF_3 katalizatori ishtirokida boradi. Shu usulda sanoatda 2,2-dimetilpropan-,-butan- va –pentan kislotalari olinadi.

16. *Siklodimerlanish reaksiyasi.* Siklobirikish reaksiyasi siklik birikmalar hosil bo'lishi bilan boradi, bunda biror atom yoki guruhning ajralib chiqishi sodir bo'lmaydi. Ushbu turdagi reaksiyalar har bir reagentdagi π-elektronlar soni bo'yicha klassifikatsiya qilinadi. Masalan, etilenning dimerlanishi *[2π+2π] siklobirikish* turiga kiradi:



Bu turdagi reaksiyalarga asosan $F_2C{=}CHal_2$, allen, keten, degidrobenzol, enaminlar kirishadi. Reaksiya erituvchisiz amalga oshiriladi. Reaksiya uchun peritsiklik (termik), biradikal va diion (fotokimyoviy) hosil bo'lishi bilan boradigan 3 xil mexanizm taklif etilgan:

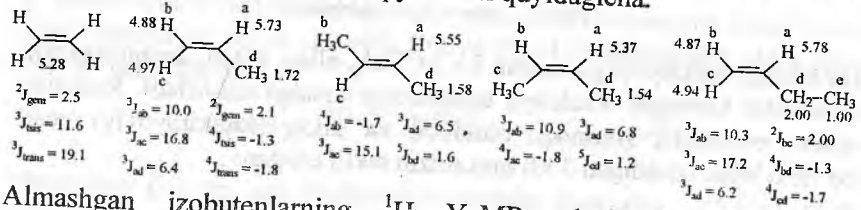


4. Qo‘sh bog‘ning mavjudligini aniqlashning fizikaviy va kimyoviy usullari

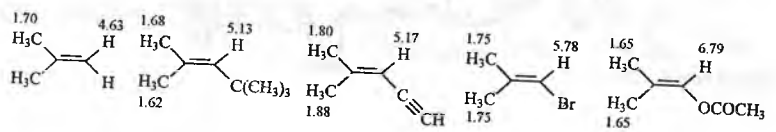
Odatda qo‘sh bog‘ning mavjudligi bromli suvning rangsizlanishi yoki $KMnO_4$ eritmasining binafsha rangi o‘chib, qo‘ng‘ir (MnO_2) cho‘kmaga o‘tishi bilan isbot qilinadi. Ammo bu usullar alkenlarni boshqa qo‘sh bog‘li birikmalardan ajratish imkonini bermaydi. Qo‘sh bog‘ mavjudligini isbotlash spektroskopik usullarda amalga oshiriladi. To‘yinmagan birikmalar UB-nurni 165-200nm sohada yutadi. Masalan, etilen molekulasi yorug‘lik kvanti energiyasini yutganida bitta elektron YuBMOdan QBMOga o‘tadi. Alkenlarda bu o‘tish bog‘lovchi π-orbitaldan bo‘shashtiruvchi π^*-orbitalga o‘tishga mos keladi. Etilendagi $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron o‘tishda UB-spektrning 180nm sohasida yutilish kuzatiladi. UB-spektrining 171-200nm sohasidagi yutilishlarni qayd qilish qiyinligi sababli UB-spektroskopiya alkenlar identifikatsiyasida deyarli ishlatilmaydi (kon’yugirlangan polienlardan tashqari).

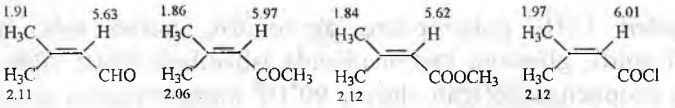
Alkenlarning IQ-spektri 1670-1640cm^{-1} sohada C=C bog‘ning valent tebranishlariga tegishli yutilish chiziqlari borligi bilan xarakterlanadi. Shuningdek, spektrda sp^2-C-H bog‘ining valent tebranishlari 3090-3010cm^{-1}, sp^2-C-H bog‘ining deformatsion tebranishlariga mos yutilish chiziqlari *sis*-alkenlarda 720-650cm^{-1}, *trans*-alkenlarda 980-960cm^{-1} sohalarda kuzatiladi.

^1H YaMR-spektrida vinil guruhi protonlarining signallari 4.5-6.5m.u. sohasida kuzatiladi. Vinil guruhga qo‘shni CH_3-, CH_2- va CH-guruhlarining protonlari signallari kuchsiz maydon tomon 1m.u. gacha siljiydi. Alkenlarning dastlabki vakillari ^1H YaMR-spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari quyidagicha:



Almashgan izobutenlarning ^1H YaMR-spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari:

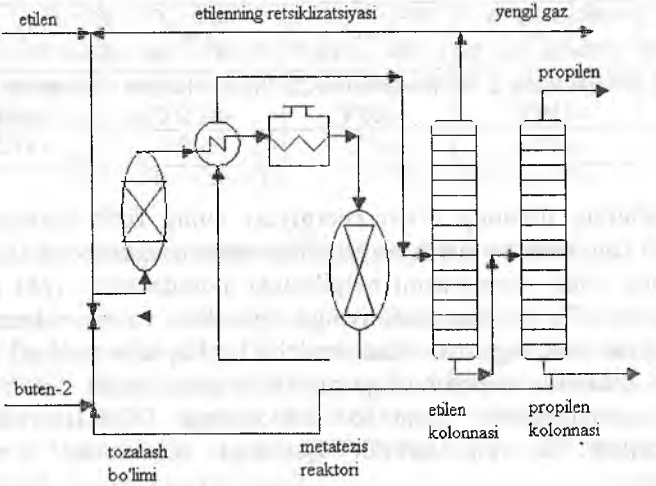




Alkenlarning mass-spektrida molekulyar M^+ ionlarning intensivligi alkanlarnikiga nisbatan yuqori bo'ldi. Alkenlar tuzilishini aniqlashning mass-spektrometrik tezkor-usuli mavjud. Bunda alkenning vodorod oqimida (kat. Pt, Pd) tegishli alkanga o'tishi gaz xromatografi va mass-spektrometr orasiga o'rnatilgan mikroreaktorda amalga oshiriladi.

5. Alkenlarning ayrim vakillari va ularning ishlatilishi

Alkenlar organik sintezning muhim xom ashyolaridan biri hisoblanadi. *Etilen* C_2H_4 rangsiz, hidsiz gaz, suvda kam eriydi. U polietilen, etil spirti, etilenglikol, vinilxlorid, dixloretan, stirol, etilen oksidi, etanolamin, dioksan, sirka aldegidi va sirka kislotasi ishlab chiqarishda, shuningdek, issiqxonalarda meva etilishini tezlashtirish maqsadlarida ishlatiladi. Etilen o'simliklar gormoni bo'lib, ularda oz miqdorda sintez qilinadi. Hozirda etilen dunyo bo'yicha $100 \cdot 10^6$ tonna atrofida ishlab chiqariladi. Uning asosiy qismi polietilen olish uchun sarflanadi.



Etilen va buten-2 metatezisidan propilen sintez qilishning texnologik sxemasi

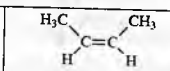
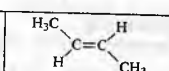
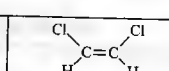
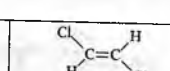
Propilen C_3H_6 polipropilen, akrilonitril, nitron tola, atseton, izopropil spirti, glitserin, kumol olishda ishlatiladi. 2010 yilda dunyo bo'yicha propilenga bo'lgan ehtiyoj $90^{\bullet}10^6$ tonnani tashkil qilgan. Uni etilen (ortiqcha olinadi) va buten-2 ning metatezis reaksiyasidan sintez qilish yo'lga qo'yilgan (1985y).

Buten-1 divinil va izooktan olishda, buten-2 esa divinil polimerlanishida muhit sifatida ishlatiladi. Izobutilendan izooktan va poliizobutilen olinadi.

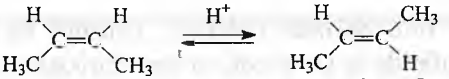
Alkenlar *sis-trans*-izomerlarining xossalaridagi farqlar

Oddiy C-C bog'i atrofidagi aylanish katta energiya talab qilmaydi. Masalan, etanda bu qiymat ~12kJ/molga tengligi aytib o'tildi. Bunday aylanish uchun esa molekulaning issiqlik harakati yetarlidir.

Etilendagi $=CH_2$ qismlarning aylanishi uchun esa π-bog'ni uzish va 272kJ/mol energiya sarflash kerak. Shuning uchun ham C=C qo'sh bog'ning uglerod atomlarining har birida kamida bitta bir xil yoki har xil o'rinbosarlar tutgan alkenlarda *sis-trans-izomeriya* kuzatiladi. Bu izomerlar o'rinbosarlarning fazoviy joylashishi bo'yicha bir-biridan farq qiladi.

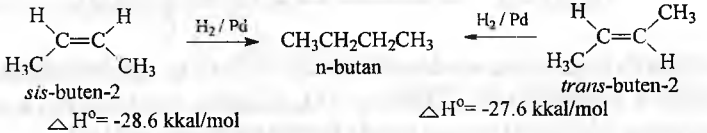
				
suyuq.T	*sis*-buten-2 -139°C	*trans*-buten-2 -105°C	*sis*-dixloreten -80.5°C	*trans*-dixloreten -49.4°C
qayn.T	+4°C	+1°C	+60°C	+47.5°C

Moddaning umumiy erkin energiyasi uning fizik konstantalarini belgilaydi (qaynash va suyuqlanish temperaturalari, eruvchanligi va b.). Moddaning ichki energiyasini belgilashda alohida atom yoki guruhlar orasidagi masofa muhim ahamiyatga ega. *Sis-* va *trans*-izomerlarda o'rinbosarlar orasidagi masofalar turlicha bo'lib, ular turli xil xossalar namoyon qiluvchi boshqa-boshqa moddalar hisoblanadi. *Sis-* va *trans*-buten-2 moddalarini katalitik miqdordagi H_2SO_4 ishtirokida qizdirilganida bir xil tarkibli quyidagi muvozanat o'rnatilishi aniqlangan:



Trans-buten-2 *sis*-buten-2 ga nisbatan 1kkal/mol ga termodinamik barqaror hisoblanadi. Bu qonuniyat boshqa ochiq zanjirli alkenlarda ham kuzatiladi, ya'ni *trans*-izomer nisbatan barqaror bo'ladi. *Sis*-izomerning nisbatan beqaror bo'lishi fazoviy sabablar tufayli yuzaga keladi. Qo'sh bog'ga nisbatan bir tomonda joylashgan alkil guruhlar bir-biridan uzoqlashishga harakat qiladi.

Sis- va *trans*-izomerlarning nisbiy barqarorligini katalitik gidrogenlash reaksiyalarining issiqlik effekti (ΔH^o) orqali ham aniqlash mumkin. Bunda izomer alkenlardan yagona alkan hosil bo'ladi va reaksiyalarning ΔH^o qiymati ikkala izomerning barqarorligini solishtirish imkonini beradi:



Shu o'rinda qo'sh bog'larining o'rni bilan farq qiluvchi buten-1 va buten-2 kabi izomerlarning barqarorligini ham solishtirish o'rinli bo'ladi. Bu holda sp^3C-Csp^2 bog'i sp^3C-Csp^3 bog'iga nisbatan ko'proq qoplashish evaziga mustahkam bo'lishi, ikkita sp^3C-Csp^2 bog'lariga ega buten-2 ning bitta sp^3C-Csp^2 bog'i tutgan buten-1 ga nisbatan barqaror bo'lishiga olib keladi.

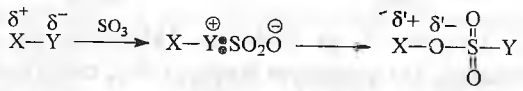


Reagent elektrofilligini oshirish usullari

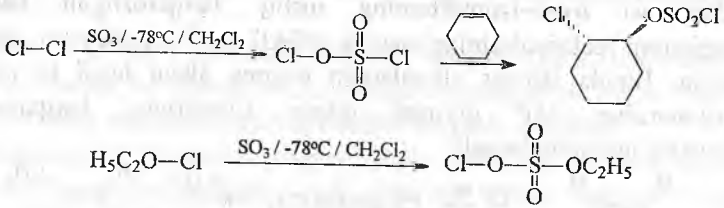
Alkenga ion mexanizmda birikadigan X^+Y^- reagentning elektrofilligini reagentdagi Y^- zarrachani barqaror anionlarga (BF_4^-, SbF_6^-, ClO_4^-, FSO_3^-) almashtirish orqali oshirish mumkin. Masalan, sulfenxloridni RSCl tegishli $RS^+BF_4^-$ yoki $RS^+SbF_6^-$ larga, simob atsetatni $(CH_3COO)_2Hg$ tegishli $(CF_3COO)_2Hg$ va $(CF_3SO_3)_2Hg$ larga almashtirish shunday natija beradi.

Boshqa usulda Lyuis kislotasi ishtirokida *elektrofil katalizdan* foydalaniladi. Masalan, shu maqsadda alkenga elektrofil birikish SO_3

katalizatorligida olib boriladi (Zefirov, Kozmin va b.). Dastlab SO_3 Lyuis kislotasi sifatida ta'sir qiladi, so'ngra birikish mahsulotining qayta guruhlanishidan yangi reagent hosil bo'ladi:



Yangi reagent – sulfonat tarkibidagi X-O bog'i qutbliligi X-Y bog'i qutbliligidan SO_3Y zarracha Y ga nisbatan barqarorligi tufayli katta va u kuchli elektrofildir. Cl_2 va C_2H_5OCl lardagi elektrofil zarrachalarning faolligini oshirish ham shunday sodir bo'ladi:



N,N-Dialkilxloraminlar va disulfidlar qo'sh bog'ga radikal mexanizmda birikadigan reagentlardir. Ularning SO_3 ta'sirida modifikatsiya qilinishi reaksiyaning elektrofil mexanizmda borishiga sabab bo'ladi.

Regioselektivlik (regioselective) – biror mahsulotning boshqalariga nisbatan ko'p miqdorda hosil bo'lishi. *Stereoselektivlik* (stereoselective) – fazoviy izomerlardan birining yuqori unumda hosil bo'lishi.



Savol va topshiriqlar

1. Butin-2 dan *sis*-buten-2 olish uchun qanday reagentlar ishlatish talab etiladi?

2. Quyidagi radikallarni ularning barqarorligi ortib borish tartibida joylashtiring:

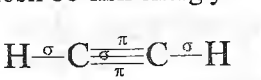
a) 1-etilpropil; b) 1,1-dimetilpropil; d) 3-metilbutil; e) 1,1-dimetilpropen-2-il.

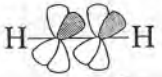
3. Reaksiya: a) to'rtxlorli uglerodda; b) metanolda; d) LiCl ishtirokida olib borilganda 2-metilbuten-2 ning brom bilan reaksiyasidan qanday mahsulotlar hosil bo'ladi?

4. Qizdirilgan Al_2O_3 ustidan 2,5-dimetilgeksandiol-2,5 bug'lari o'tkazilganda asosan qaysi uglevodorod hosil bo'ladi? Reaksiya tenglamasini yozing.

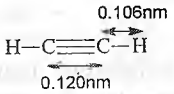
VI BOB. ALKINLAR

Tarkibida bitta uch bog‘ tutgan uglevodorodlar *alkin*lar (atsetilen qatori uglevodorodlari; алкины, углеводороды ацетиленового ряда; alkynes) deb ataladi, umumiy formulasi C_nH_{2n-2} ($n \geq 2$). Ularning dastlabki vakili – *atsetilen* C_2H_2 ning molekulasi chiziqli tuzilishga ega, undagi C≡C bog‘ uzunligi 0.120nm, C-H bog‘ uzunligi esa 0.106nm. Uch bog‘ tutgan C atomi 2ta sp-gibridlangan va 2ta gibridlanmagan p-orbitallarga ega. Gibridlanmagan 2ta p-orbital boshqa uglerod atomining shunday orbitallari bilan o‘zaro perpendikulyar tekisliklarda 2ta π-bog‘ hosil qiladi. Atsetilendagi valent burchaklar 180° ga teng, uch bog‘ning hosil bo‘lish energiyasi 833kJ/mol.











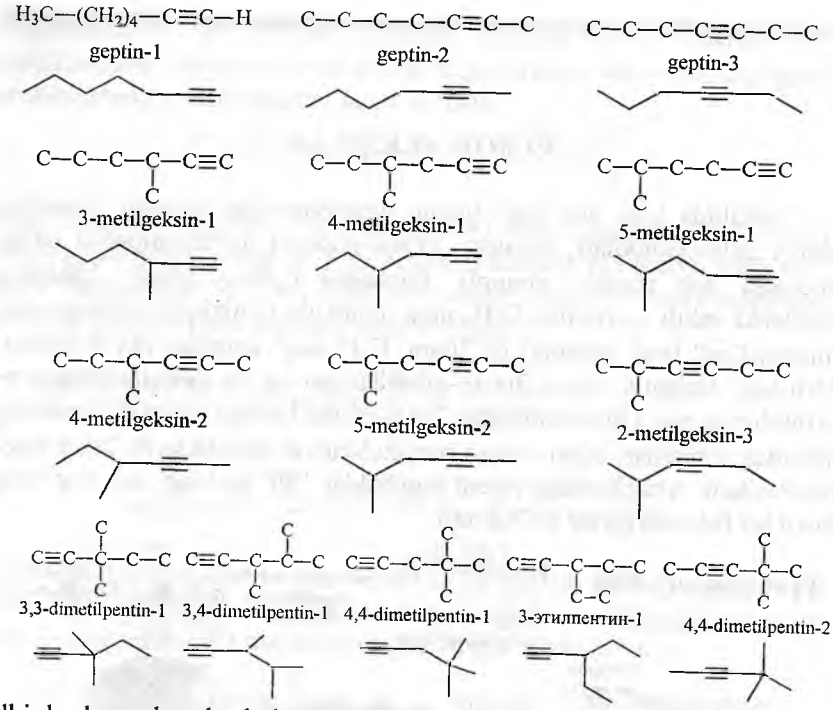
Atsetilen tarkibida 2ta H-C (s-sp) va 1ta C-C (sp-sp) turidagi σ-bog‘lar, 2ta C-C (p-p) turidagi π-bog‘lar mavjud, σ-bog‘lar molekula yotadigan chiziq bo‘ylab joylashadi.

1. Alkinlarning nomlanishi va olinish usullari

Atsetilen uglevodorodlari sistematik va ratsional nomenklaturalarda nomlanadi, masalan:

$H_3C—C\equiv CH$	$H_3C—CH_2—C\equiv CH$	$H_3C—C\equiv C—CH_3$
propin	butin-1	butin-2
(metilatsetilen)	(etilatsetilen)	(dimetilatsetilen)

Sistematik nomenklaturaga ko‘ra alkinlarni nomlashda tegishli alkanlardagi *–an* qo‘shimcha o‘rniga *–in* qo‘shimcha ishlatiladi. Uch bog‘ga ega bo‘lgan asosiy zanjir unga yaqin va tarmoqlanish ko‘p tomonidan raqamlanadi. Quyida C_7H_{12} tarkibli alkin izomerlari uglerod skeletining tuzilishi va sistematik nomenklatura bo‘yicha nomlanishi keltirilgan:



Alkinlarda uglerod skeletining va uch bog‘ holatining izomeriyasi kuzatiladi. Ular C_nH_{2n-2} tarkibga ega bo‘lgan dien hamda bitta qo‘sh bog‘ tutgan alitsiklik uglevodorodlarga ham izomer bo‘ladi.

Uch bog‘lari ko‘p bo‘lgan uglevodorodlar bu bog‘lar soniga ko‘ra *alkadiinlar, alkatriinlar* va b. deb nomlanadi:

uglerod skeletlarining tuzilishi

$C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{-}C{-}C$ — geptadiin-1,3

$C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C$ — geptatriin-1,3,5

Tarkibida bir vaqtning o‘zida qo‘sh va uch bog‘lari bo‘lgan uglevodorodlar tegishlicha *alkeninlar, alkendiinlar, alkadieninlar* va h. deb nomlanadi. Ularni nomlashda qo‘sh bog‘li C atomlari eng kichik raqamga ega bo‘lishi kerak:

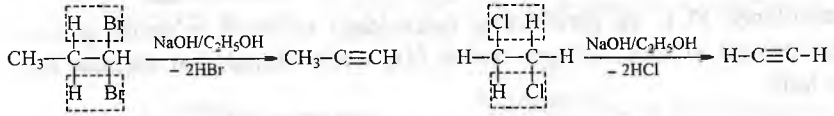
$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$ buten-1-in-3 — $C{\equiv}C{-}C{=}C{-}C{\equiv}C$ geksen-3-diin-1,5 — $C{=}C{=}C{-}C{\equiv}C$ pentadien-1,2-in-4 — $H_3C{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}CH$ penten-2-in-4

Alkinlardan hosil bo‘lgan uglevodorod radikallari *alkinil guruhlar* deyiladi. Sodda alkinil guruhlar trivial nomenklatura bilan ham nomlanadi:

$HC\equiv C-$ etinil $HC\equiv C-CH_2-$ propargil

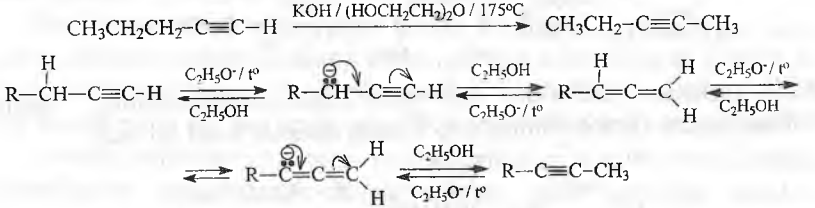
Olinishi:

1. Atsetilen uglevodorodlarini olishning umumiy usullaridan biri tarkibidagi bitta uglerod atomida (*geminal, gem-*) yoki o'zaro qo'shni uglerod atomlarida (*vitsinal*) galogenlar bo'lgan digaloidalkanlardan ishqorning spirtli eritmasini ta'sir etish orqali vodorod galogenidlarni tortib olish hisoblanadi (laboratoriya usuli).

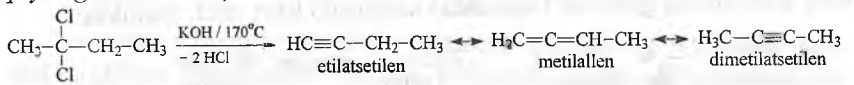


Vodorod galogenidlarni tortib oluvchi sifatida KOH ning etanol, dietilenglikol va trietilenglikollardagi eritmasi ham ishlatiladi. Oxirgi ikki erituvchi yuqori harorat (~290°C) hosil qilish uchun zarur bo'lib, bu reaksiya vaqtini kamaytirish imkonini beradi.

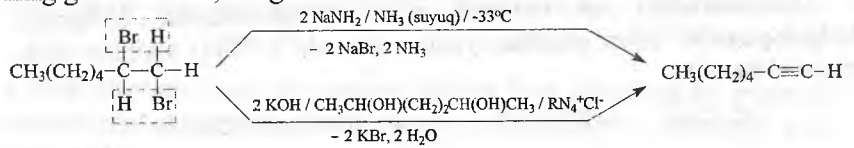
Spirtli eritmalarda 150°C dan yuqori haroratda hosil bo'ladigan alkinlar termodinamik barqaror holatga izomerlanishi kuzatiladi (Favorskiy, 1888y):



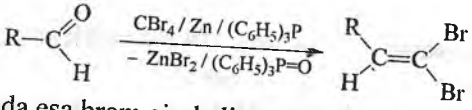
Reaksiyada oraliq mahsulot sifatida allen hosil bo'ladi (*atsetilen-allen qayta guruhlanishi*):



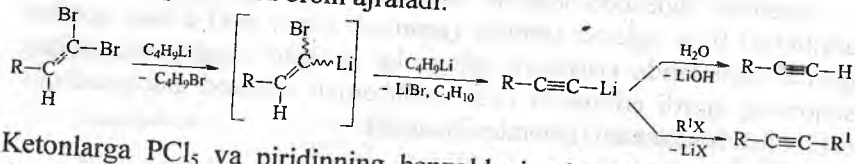
Chetki (*terminal*) uch bog'li alkinlar olish uchun reaksiyani suyuq ammiakdagi natriy amid ta'sirida yoki 1,2-digalogenalkanlarga KOH ning geksandiol-2,5 dagi eritmasi ta'sirida olib boriladi:



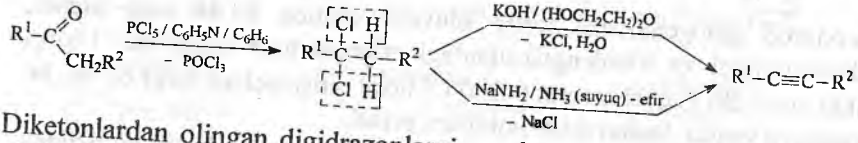
Aldegidlardan alkinlar sintez qilish mumkin (Kori-Fuks). Reaksiyaning birinchi bosqichida dibromalken hosil bo'ladi:



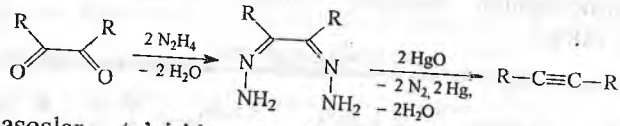
Ikkinchi bosqichda esa brom ajraladi:



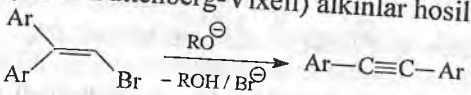
Ketonlarga PCl_5 va piridinning benzoldagi eritmasi ta'sirida *geminal* digalogenid olinadi, so'ngra undan HX tortib olinishidan alkinlar hosil bo'ladi:



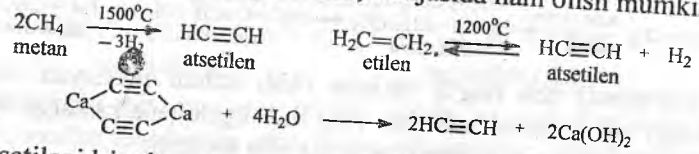
Diketonlardan olingan digidrazonlarni parchalash orqali laboratoriyada alkin olish mumkin:



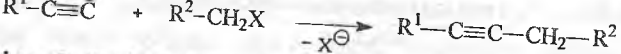
Kuchli asoslar ta'sirida 1,1-diaril-2-galogenetilenlarning qayta guruhlanishidan (Frich-Buttenberg-Vixell) alkinlar hosil bo'ladi:



2. Atsetilenni metan va etilenning yuqori haroratdagi krekinggi yoki kalsiy karbidning gidrolizi (sanoatda) natijasida ham olish mumkin:

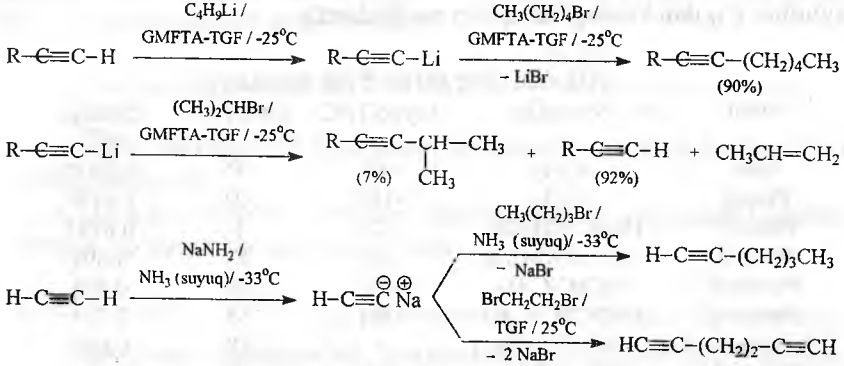


3. Atsetilenid-ioni va terminal alkin karbanionlarini birlamchi alkilgalogenidlar bilan alkillash yuqori unumda (>70%) alkinlar olish imkonini beradi.



Reaksiya S_N2 tipida boradi, bunda karbanion nukleofil sifatida qatnashadi. Atsetilen va uning gomologlarining karbanionlari kuchli

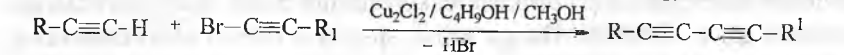
nukleofil va kuchli asos bo'lganliklari sababli alkillovchi agent sifatida birlamchi tarmoqlanmagan alkilgalogenidlar ishlatilgandagina yuqori unumlarga erishish mumkin.



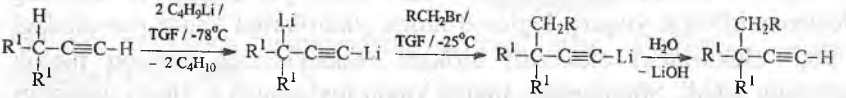
Ikkilamchi alkilgalogenidlarda qo'shimcha tortib olinish reaksiyalari borishi sababli alkinlar kam miqdorda (10% gacha) hosil bo'ladi. Uchlamchi alkilgalogenidlar esa karbanion ta'sirida to'la eliminirlanadi, ya'ni ulardan foydalanib alkin olish imkoni bo'lmaydi.

Yuqori unumlarda alkin olish uchun, boshqa S_N2 reaksiyalar kabi, ushbu alkillash reaksiyalarini *dipolyar aproton erituvchi*larda (GMFTA-geksametilfosfortriamid, N-metilpirrolidon va DMSO-dimetilsulfoksid) olib borish zarur. Ba'zan reaksiyalar TGF va DMEda ham o'tkaziladi.

Terminal alkinlarning brom- yoki yodalkinlar bilan o'zaro ta'siridan diatsetilenlar (nosimmetrik diinlar) sintez qilish *atsetilen kondensatsiyasi* (Kadio-Xodkevich, Cadio-Chodkiewicz coupling) deb ataladi:



Terminal uchbog'ga qo'shni uchlamchi uglerodning H atomini ham alkil radikaliga almashtirish mumkin. Birlamchi alkilgalogenidlar ta'sirida almashinish selektiv ravishda propargil uglerod atomida sodir bo'ladi:



4. Uch bog'lari chetki bo'lmagan alkinlar ham alkenlar kabi *metatezis* reaksiyasiga kirishadi. Ammo terminal alkinlarda metatezis sodir bo'lmaydi.

2. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Alkinlarning dastlabki vakillari (C_2-C_4) gazlar, C_5 dan boshlab suyuqlik, C_{16} dan keyingilari qattiq moddalardir.

Alkinlarning ayrim fizik xossalari

Nomi	Formulasi	suyuq.T,°C	qayn.T,°C	Zichligi, d^{20}_4
Etin	C_2H_2	-82	-75	0.565*
Propin	C_3H_4	-102	-23	0.670*
Butin-1	$HC{\equiv}C\text{-}CH_2CH_3$	-126	8	0.678*
Butin-2	$CH_3\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH_3$	-32	27	0.694
Pentin-1	$HC{\equiv}C\text{-}C_3H_7$	-90	39	0.695
Pentin-2	$CH_3\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_2H_5$	-101	55	0.714
3-Metilbutin-1	$HC{\equiv}C\text{-}CH(CH_3)_2$	-	28	0.665
Geksin-1	$HC{\equiv}C\text{-}C_4H_9$	-132	72	0.719

*- zichlik qayn.T da o'lchangan.

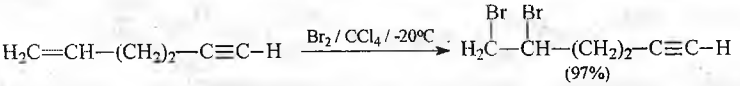
Alkinlarning kimyoviy xossalarini uch bog' va uning o'ziga xos tuzilishi belgilaydi. Ular birikish, almashinish, polimerlanish va oksidlanish reaksiyalariga kirishadi.

Uch bog'da katta hajmdagi elektron bulutlarning bir joyga to'planishi π-bog'larning mustahkamligini kamaytirib, reaksion qobiliyatining oshishiga olib kelishi kerak edi. C-C bog' energiyasi 339kJ/mol, C≡C bog'niki 833kJ/mol, bundan π-bog'ning energiyasini hisoblash mumkin: (833-339)/2=247kJ/mol. Shunga qaramasdan atsetilen uglevodorodlari birikish reaksiyalariga etilen uglevodorodlariga nisbatan qiyin kirishadi. Bunga sabab sp-gibrid orbital elektronlarining yadroga yaqin joylashishidir.

Alkenlarga xos barcha birikish reaksiyalari alkinlarda ham kuzatiladi. Alkinlardagi sp gibridlangan uglerod atomlari alkenlardagi sp^2 uglerod atomlariga nisbatan o'zaro yaqin joylashgan va ularning elektromanfiyligi yuqori. Uglerod atomi yadrolariga yaqin masofadagi π-bog' elektronlari elektrofil birikish reaksiyalarida kamroq faollik namoyon qiladi. Shuningdek, ularga yaqin joylashgan C atomi yadrolari yaqinlashayotgan elektrofil reagentlarga (kationlarga) qisman to'sqinlik qiladi. Alkinlar nukleofil reagentlar (spirtlar, ammiak va b.) bilan ham birikish reaksiyalariga kirishadi.

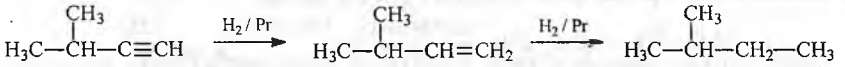
Alkinlarning ionlanish potensiallari qiymati alkenlarnikidan katta, bu esa atsetilenning YuBMOdagi elektroni etilenning shunday

elektroniga nisbatan mustahkam bog'langanligini ko'rsatadi. Natijada alkenlarning nukleofilligi alkinlarnikidan yuqori bo'ladi. Masalan, qo'sh va uch bog'lari o'zaro tutashmagan birikmaga birikish reaksiyasi qo'sh bog' bo'yicha selektiv sodir bo'ladi:

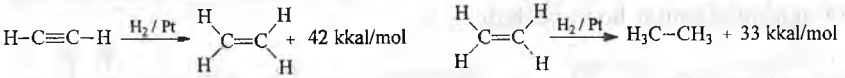


Alkinlar tarkibiga alkil guruhlar kiritilganida ionlanish potensiallari keskin kamayadi.

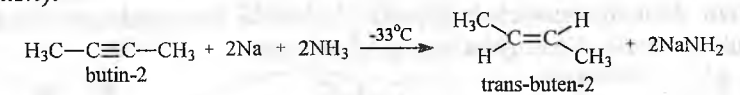
1. Alkinlarga *vodorod birikishi* (gidrogenlanish) natijasida dastlab alkenlar, so'ngra alkanlar hosil bo'ladi.



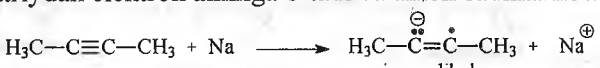
Atsetilenni gidrogenlash reaksiyasining ekzotermikligi etilenni gidrogenlashga nisbatan yuqori ekanligi reaksiyani alken hosil bo'lish bosqichida to'xtatish mumkinligini ko'rsatadi.



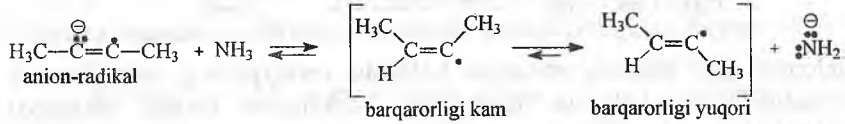
Shuningdek, qaytaruvchilar sifatida turli moddalarni qo'llagan holda jarayonning stereoselektiv ketishiga erishish mumkin. Masalan, alkinlarni past haroratda suyuq ammiakdagi natriy (litiy) metali bilan yoki $LiAlH_4$ / TGF / t^0 ta'sirida qaytarib, *trans*-alkenlar olinadi (*anti-birikish*):



Reaksiya mexanizmi *anti*-birikish stereokimyosini tushuntirib beradi. Dastlab natriydan elektron alkinga o'tadi va anion-radikal hosil bo'ladi:



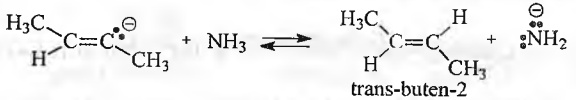
Keyingi bosqichda anion-radikal ammiak bilan ta'sirlashib, oraliq radikalni hosil qiladi:



3-Bosqichda oraliq radikal Na ta'sirida aniongacha qaytariladi:

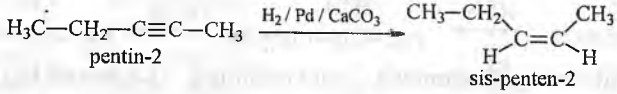


So‘ngi bosqichda anion ammiak ta’sirida protonlanadi:



trans-buten-2

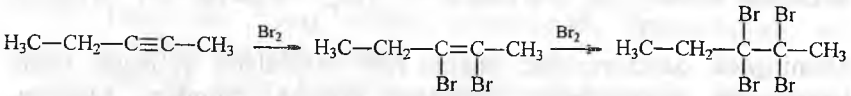
Lindlar katalizatori (maxsus tayyorlangan Pd, PdO yoki $(CH_3COO)_2Pb$ va $CaCO_3$ dan iborat) yordamida alkin qaytarilganida *sis*-alkenlar (96% gacha) olinadi. Bunda geterogen jarayon katalizator yuzasida sodir bo‘ladi (stereoselektiv *sin-birikish*):



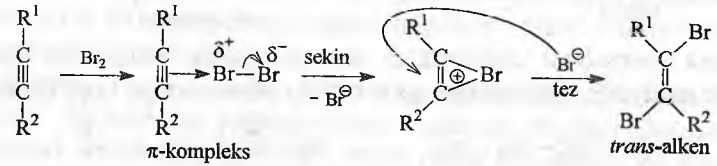
pentin-2 — sis-penten-2

Alkinlarni gidroborlash reaksiyalari oldingi bobda keltirilgan.

2. Alkinlarga galogenlar birikishida dastlab digaloidalkenlar, so‘ngra tetragaloidalkanlar hosil bo‘ladi.

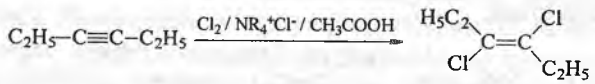


Alkinlarga galogenlar birikishi *elektrofil mexanizm*da boradi. Reaksiyaning birinchi bosqichida π-kompleks, so‘ngra uning qayta-guruhlanishidan karbokation hosil bo‘ladi. Reaksiya tezligini sekin boruvchi ikkinchi bosqich belgilaydi. Uchinchi bosqichda *anti*-birikish mahsuloti – *trans*-digalogenalken hosil bo‘ladi:



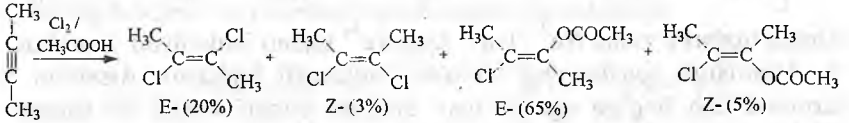
π-kompleks — *trans*-alken

Ba’zan qo‘shimcha reaksiyalarning oldini olish maqsadida LiBr, NR_4Hal qo‘shiladi.

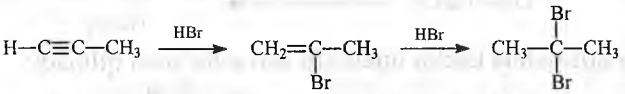


Galogen ioni ishtirok etmagan hollarda reaksiyaning aniq fazoviy yo‘nalishi yo‘qoladi va qo‘shimcha reaksiyalar ketishi natijasida mahsulotlar izomerlarining aralashmasi, shuningdek, erituvchining

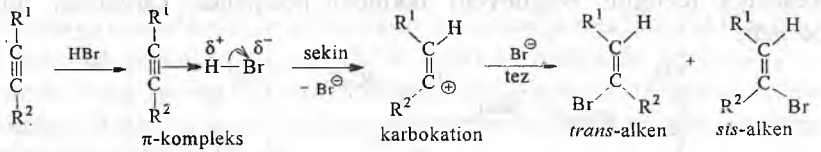
(masalan, CH_3COOH) birikish mahsulotlari ham hosil bo'ladi (keyinroqqa qarang):



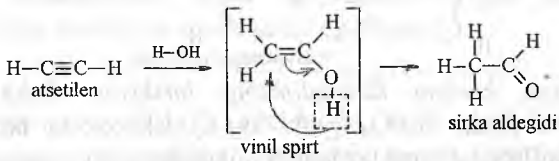
3. Alkinlarga *vodorodgalogenidlar birikishi* natijasida dastlab alkenlarning monogalogenli hosilalari, so'ngra *gem*-digaloidalkanlar hosil bo'ladi.



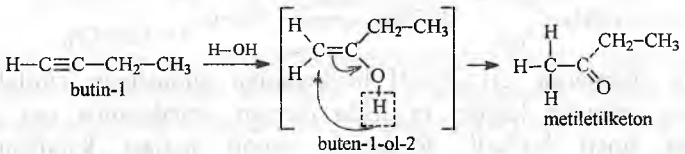
Alkinlarga vodorodgalogenid birikishida selektivlik kam bo'lib, *trans*- va *sis*-alkenlar aralashmasi hosil bo'lishi kuzatiladi:



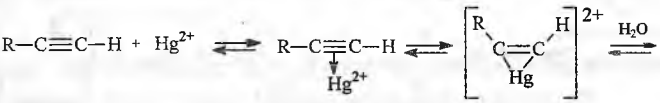
4. Alkinlarga *suvning birikishi* (Kucherov reaksiyasi, 1881y) simob(II)tuzlari katalizatorligida H_2SO_4 eritmasida boradi. Bunda atsetilendan sirka aldegid, boshqa alkinlardan esa ketonlar hosil bo'ladi:

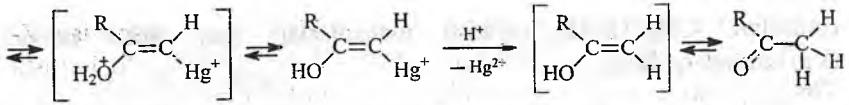


Oraliq mahsulot bo'lgan to'yinmagan spirtlar (C=C-OH) beqaror bo'lib, aldegid yoki ketonga qayta guruhlanadi (*Eltekov qoidasi*):



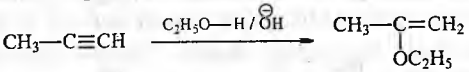
Reaksiya mexanizmi quyidagi bosqichlar ketma-ketligidan iborat:





Simob tuzlari o'rnida Au^{3+}, Cu^{+}, Ag^{+}, Re^{3+} tuzlari ishlatilishi mumkin.

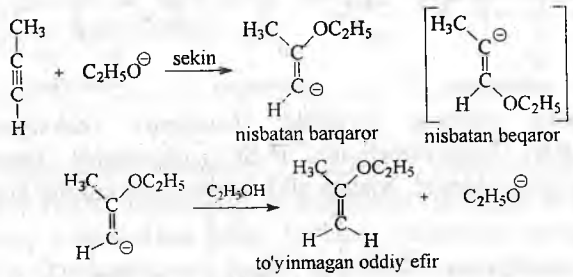
5. Alkinlarga *spirtlarning birikishi* (nukleofil birikish). Atsetilen va terminal uch bog'ga ega bo'lgan alkinlar yuqori bosim va ishqorlar ta'sirida spirtlar bilan birikib, to'yinmagan oddiy efirlar (*alkilvinilefirlar*) hosil qiladi (Favorskiy reaksiyasi).



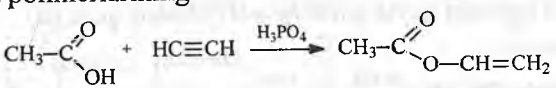
Dastlabki bosqichda kuchli nukleofil zarracha hosil qilinadi:



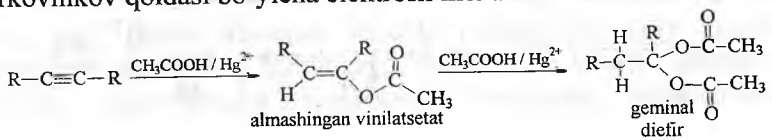
Reaksiya tezligini belgilovchi ikkinchi bosqichda karbanion hosil bo'ladi:



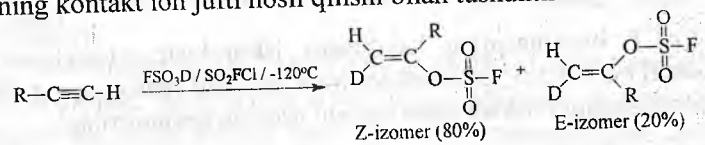
6. Alkinlarga *karbon kislotalarning birikishi.* Sirka kislotaning atsetilenga birikishi H_3PO_4 (yoki B_2O_3) ishtirokida borib, reaksiya natijasida vinilatsetat hosil bo'ladi. Vinilatsetat polivinilatsetat (PVA) va polivinilspirt polimerlarining monomeridir.



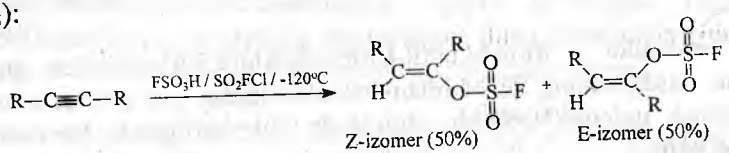
Boshqa alkinlarga CH_3COOH birikishidan almashgan vinilatsetatlar, reaksiya ortiqcha kislota ta'sirida davom ettirilganida esa geminal diefirlar hosil bo'ladi. Reaksiya simob tuzlari katalizatorligida Markovnikov qoidasi bo'yicha elektrofil mexanizmda boradi:



Kuchli kislotalarning terminal alkinlarga birikishidan 4:1 nisbatdagi Z- va E-izomerlar hosil bo'ladi. *Sis*-birikish mahsulotining ko'p bo'lishi anionning kontakt ion jufti hosil qilishi bilan tushuntiriladi:



Terminal bo'lmagan alkinlarga birikishda deyarli teng miqdorlarda Z- va E-izomerlar olinadi (masalan, geksin-3 ga CF_3COOH ning birikishi, R = C_2H_5):



Alkinlarga *sianid kislotaning birikishi.* Atsetilenga mis(I)xlorid (Cu_2Cl_2) va ammiak katalizatorligida HCN birikishi natijasida *akrilonitril* – sintetik tola (poliakrilonitril) olishda ishlatiladigan monomer olish mumkin. Reaksiya sianid ionining uchbog'ga nukleofil birikishi (spirtlar birikishi kabi) bilan boradi:

$$HC{\equiv}CH + HCN \longrightarrow \underset{\text{akrilonitril}}{H_2C{=}CH{-}C{\equiv}N}$$

Hozirda bu usul o'rnini arzon va xavfsiz bo'lgan propilenning oksidlanish bilan boradigan ammonolizi egallagan:

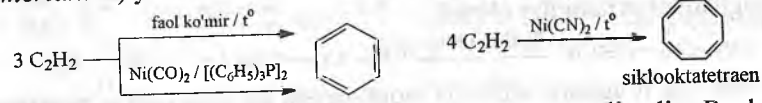
$$2\,H_2C{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow[-\,6\,H_2O]{3\,O_2\,/\,2\,NH_3\,/\,450^oC} 2\,H_2C{=}CH{-}CN$$

7. Mis(I)tuzlari va NH_4Cl ishtirokida suvli muhitda atsetilen *dimerlanadi* va vinilatsetilen, reaksiya davom ettirilganida esa divinilatsetilen hosil bo'ladi (Nyulend):

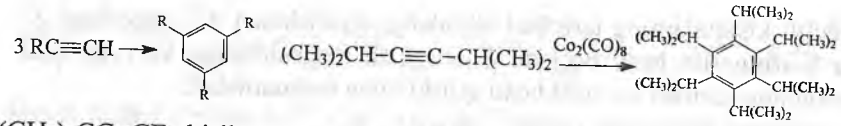
$$HC{\equiv}CH + H{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{Cu^+\,/\,NH_4Cl\,/\,H_2O} \underset{\text{vinilatsetilen}}{H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH} \xrightarrow{C_2H_2} \underset{\text{divinilatsetilen}}{H_2C{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2}$$

Ushbu usul *xlorpren* monomerini olishda dastlabki bosqich hisoblanadi.

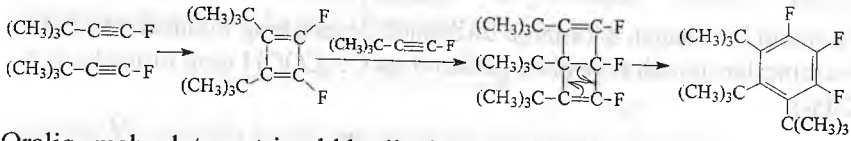
8. *Atsetilen katalizatorlar ta'sirida oson halqalanadi,* bunda benzol (*trimerlanish*) yoki siklooktatetraen (*tetramerlanish*) hosil bo'ladi:



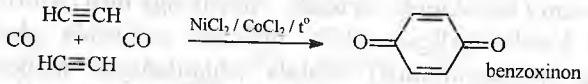
Almashgan atsetilenlardan almashgan benzollar olinadi. Reaksiya fazoviy to'silgan molekulalarni sintez qilish imkonini beradi:



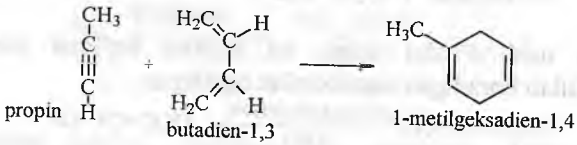
$(CH_3)_3CC{\equiv}CF$ birikmasining katalizator ishtirokisiz trimerlanishidan 1,2,3-tri-uchl.butil-4,5,6-triftorbenzol hosil bo'lishi reaksiyaning "bosh-bosh" yo'nalishdagi birikish bilan borishi asosida tushuntiriladi:



Oraliq mahsulot – tri-uchl.butil-triftorbitsiklo[2.2.0]geksadien ajratib olingan. Atsetilenning HCN bilan halqalanishidan esa piridin olinadi. Halqalanish uglerod(II)oksidi ishtirokida olib borilganda benzoxinon hosil bo'ladi:

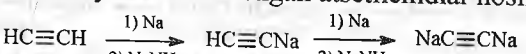


Alkinlar *Dils-Alder reaksiyasi*ga ham kirishadi. Masalan, propinning butadien-1,3 bilan halqalanishidan 1-metilsiklogeksadien-1,4 hosil bo'ladi:

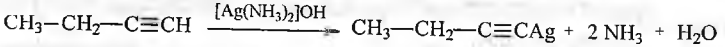


Alkinlarning o'ziga xos reaksiyasi – uch bog'li uglerod atomidagi vodorodning metalga almashinishi hisoblanadi.

9. *Atsetilenidlarning hosil bo'lishi.* Atsetilenga natriy metali yoki natriy amidi ta'sirida mono- yoki di-almashgan atsetilenidlar hosil bo'ladi.



Atsetilen (yoki boshqa ≡C-H turdagi alkinlar) kumush yoki mis(I)oksidlarining ammiakdagi eritmasi bilan o'zaro ta'sirlashganida ham tegishli atsetilenidlar olinadi.

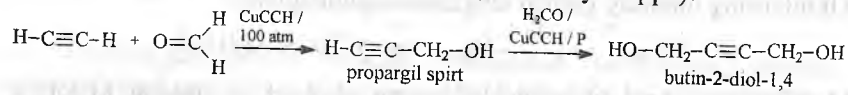


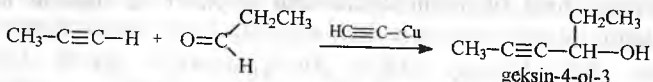
Agar uch bog'li uglerod atomi H atomiga ega bo'lmasa alkin atsetilenid hosil qilish imkoniyatini yo'qotadi.

Kumush va mis(I) atsetilenidlar (odatda mos ravishda sariq va qizil rangli) quruq holatida turtki, zarba, uchqun va boshqa ta'sirlar natijasida oson portlovchi moddalardir, ammo ular nam holatda bunday xossaga ega emas.

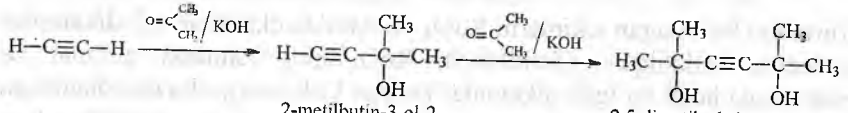
Atsetilenidlarga HCl ta'sir ettirib dastlabki alkinlarni qayta hosil qilish mumkin. Bu reaksiya ≡C-H turdagi alkinlarni boshqa alkinlardan farqlash va ularni boshqa uglevodorodlar aralashmasidan ajratib olish imkonini beradi.

10. *Alkinollar sintezi* – terminal alkinlarning aldegid va ketonlarga nukleofil birikishi. Atsetilenning yuqori bo'lmagan bosim va mis(I)atsetilenidi ishtirokida formaldegid bilan birikishidan propargil spirti va butin-2-diol-1,4 sintez qilinadi (Favorskiy-Reppe):

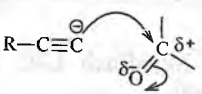




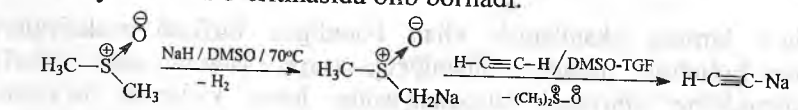
Ketonlarga birikish kukun holidagi KOH ta'sirida efirda boradi (Favorskiy):

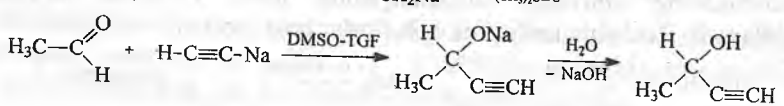


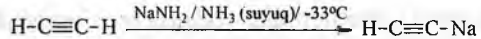
Bunda mis(I)atsetilenid yoki ishqor ta'sirida alkindan hosil bo'lgan karbanion aldegid va ketonlardagi karbonil guruhning uglerod atomiga hujum qiladi:



Zamonaviy organik kimyoda atsetilenning natriyli tuzini olish va uning aldegid va ketonlarning karbonil guruhiga birikish reaksiyalari suyuq ammiak yoki DMSO eritmasida olib boriladi:









Etinil (-C≡CH) guruhini kiritish biologik faol birikmalar sintezida muhim ahamiyatga ega. Tabiatda mono-, diatsetilen fragmenti saqlovchi birikmalar ko'p uchraydi. Hasharot feromonlarining ko'pchiligi molekulasi tarkibida C≡C bog' saqlaydi.

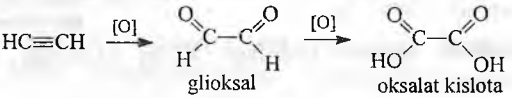
11. Atsetilen oson oksidlanadi, bunda uch bog' to'la uziladi. Uni $KMnO_4$ eritmasidan o'tkazilganda eritma rangsizlanadi:

$$3\,HC{\equiv}CH + 10\,KMnO_4 + 2\,H_2O \longrightarrow 6\,CO_2 + 10\,MnO_2 + 10\,KOH$$

Alkinlarning umumiy yonish tenglamasi quyidagicha:

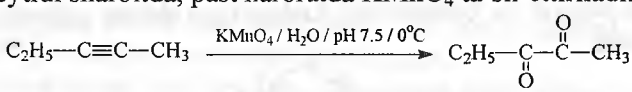
$$C_nH_{2n-2} + \left(\frac{3n-1}{2}\right)O_2 \longrightarrow n\,CO_2 + (n-1)\,H_2O$$

Atsetilenning chala oksidlanishidan esa glioksal va oksalat kislotalar hosil bo'ladi:

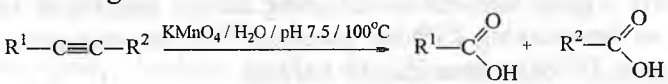


glioksal oksalat kislota

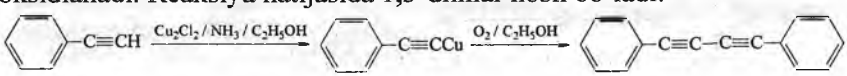
Terminal bo'lmagan alkinlarni RuO_4 yordamida oksidlash 1,2-diketonlar sintezida ishlatilgan. Oksidlovchi RuO_4 ning tannarxi qimmat va reaksiyada hosil bo'lgan diketonlar karbon kislotalargacha oksidlanishga uchraydi. Reaksiyani α-diketon hosil bo'lish bosqichida to'xtatish uchun deyarli neytral sharoitda, past haroratda $KMnO_4$ ta'sir ettiriladi.



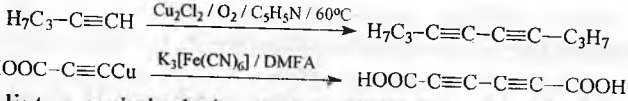
Nisbatan yuqori haroratda oksidlash C-C bog'i uzilishi bilan borib, karbon kislotalarga olib keladi:



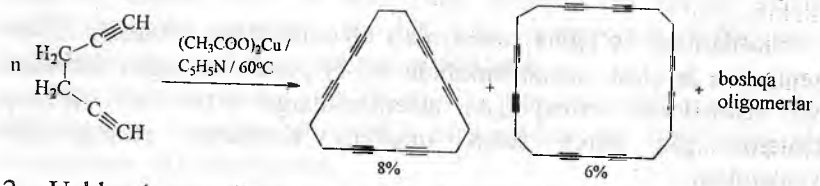
Alkin-1 larning oksidlanish bilan boradigan birikish reaksiyalari (Glazer-Eglinton) muhim ahamiyatga ega. Bunda ular mis(I) atsetilenidning spirtdagi suspenziyasida havo kislorodi ta'sirida oksidlanadi. Reaksiya natijasida 1,3-diinlar hosil bo'ladi:



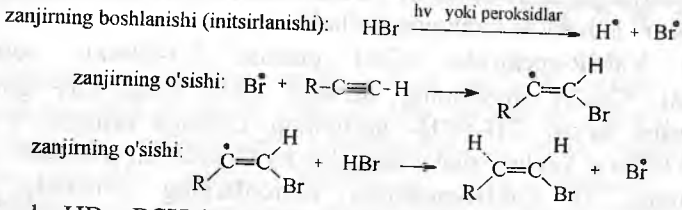
Reaksiyalarda boshqa erituvchi va reagentlar ham ishlatilgan:



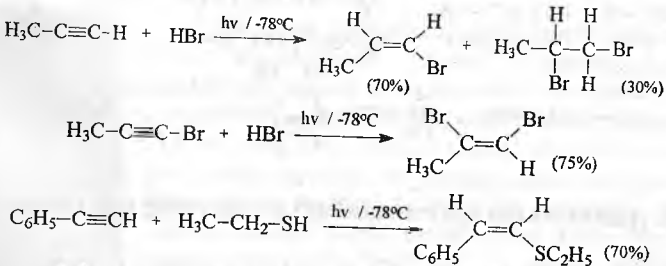
Glazer-Eglinton reaksiyalari terminal alkinga asos ta'sirida karbanion hosil bo'lishi, uning radikalgacha oksidlanishi va 2ta erkin radikalning birikishi hisobiga amalga oshadi. Bunday oksidlash usullari takomillashtirilib turli *siklopoliinlar* olingan (Zondxeymer). Masalan, geksadiin-1,5 ning siklizatsiyasida quyidagi birikmalar hosil bo'ladi:



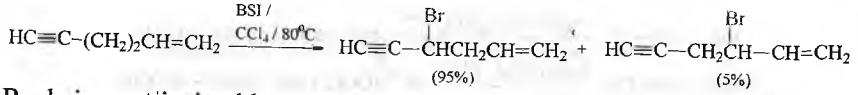
12. Uchbog'ga radikal birikish reaksiyalari peroksidlar, azo-bis-izobutironitril yoki UB-nur ta'sirida HBr, RSH, CCl_3Br, CF_3I, R_3SiH va boshqa reagentlardan hosil qilingan radikallarning alkinga hujumi bilan boshlanadi. Bunda alkindan vinil radikali hosil bo'ladi, unga esa stereoselektiv *anti*-birikish xarakterlidir:



Reaksiyada HBr, RSH kabi reagentlar Markovnikov qoidasiga teskari birikish mahsulotlarini beradi:



N-Bromsuksinimid ta'sirida boradigan geksen-1-in-5 ni radikal bromlash reaksiyasida allil va propargil uglerod atomlaridagi vodorodlarning reaksion qobiliyatini solishtirish mumkin:



Reaksiya natijasi uchbog'ga yaqin metilen guruhining H atomlari radikal bromlashda faol ekanligini ko'rsatadi. Alkinlarga NO_2Cl, N_2O_4 birikishi alkenlarga o'xshash tarzda sodir bo'ladi.

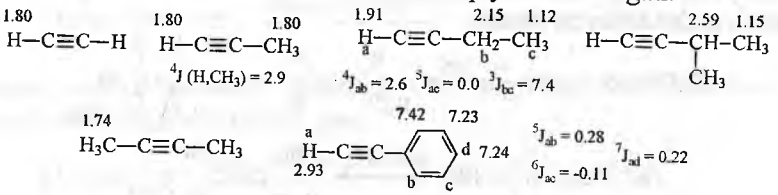
3. Alkinlar tuzilishini aniqlash

Alkinlarning ko'pgina reaksiyalari alkenlarnikiga o'xshash. Ularni alkenlardan farqlash uchun tarkibida ≡C-H guruhi saqlagan alkinlarni suvli eritmalarda erimaydigan atsetilenidlarga o'tkaziladi. Boshqa alkinlarda esa keton hosil qiluvchi Kucherov reaksiyasidan foydalaniladi.

Alkan va alkenlar kabi alkinlar ham UB-spektrning aniqlanishi qiyin sohasi (170-180nm)da kuzatiladi. Bu $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishga mos keladi.

IQ-spektrida ≡C-H guruhidagi ν_{C-H} bog' tebranishlari 3270-3330cm^{-1} sohalarda, nosimmetrik alkinlar uchun uch bog'ning valent tebranishlari $\nu_{C\equiv C}$ 2100-2260cm^{-1}, deformatsion C-H bog'i tebranishlari 610-700cm^{-1} sohalarda namoyon bo'ladi.

^1H YaMR-spektrida ≡C-H protoni 2.3-2.9m.u. sohalarda kuzatiladi. C≡CH guruhining qo'shni CH_3, CH_2, CH guruhlari protonlariga ta'siri CH_2=CH- guruhning ta'siriga (alifatik C-H ga nisbatan 0.3m.u. kuchsiz maydonga siljish) nisbatan ko'p bo'ladi. Ayrim alkinlarning ^1H YaMR-spektrida protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari va spin-spin ta'sir konstantalari quyida keltirilgan:



4. Alkinlarning ayrim vakillari va ularning ishlatilishi

Atsetilen (etin) HC≡CH rangsiz, hidsiz gaz. Suvda kam, atsetonda yaxshi eriydi. Siqilgan atsetilenning atsetonda eruvchanligi yanada ortadi, shu holatda ballonlarda saqlanadi. Atsetilendan sintetik kauchuklar, sirka aldegid va sirka kislota, etil spirti va b. olinadi.

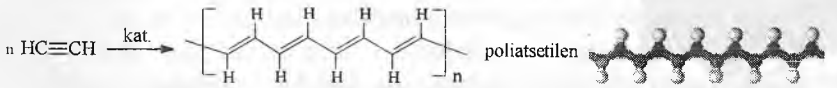
Yonganda metan va vodorodning yonishiga nisbatan yuqori harorat (2800°C gacha) hosil qiladi va payvandlashda keng ishlatiladi. Bunga sabab CO_2 ning issiqlik sig'imi suvnikidan kichik, shuningdek, atsetilen yonishida kamroq suv hosil bo'ladi.

$$2C_2H_6 + 7O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 6H_2O \qquad 2C_2H_2 + 5O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 2H_2O$$

Kalsiy karbiddan olinadigan atsetilenga PH_3 va AsH_3 aralashganligi sababli u noxush hidli bo'ladi. Toza atsetilen esa barcha kichik molekulali uglevodorodlar (benzin) kabi o'ziga xos hidga ega. Atsetilenning havo bilan aralashmalari portlaydi.

Vinilatsetilen (buten-1-in-3) $HC{\equiv}C\text{-}CH{=}CH_2$ noxush hidli gaz. Qaytarilganda butadien-1,3ni, HCl birikishidan esa xlorprenni (2-xlorbutadien-1,3) hosil qiladi.

Atsetilenning polimerlanishini dastlab 1957y J. Natta amalga oshirgan. Buning uchun atsetilen gazi $Al(C_2H_5)_3$-$Ti(OC_4H_9)_4$ katalizatori eritmasi orqali o'tkazilgan va yarim kristall poliatsetilen olingan.

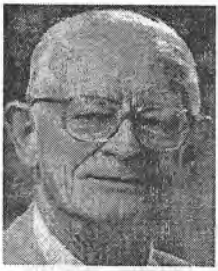


Poliatsetilenga ma'lum qo'shimchalar qo'shish orqali metall xossasiga ega *yuqori elektr o'tkazuvchan polimer*lar olinadi. Elektr o'tkazuvchanligi metallarning o'tkazuvchanligi bilan raqobatlasha oladigan organik polimer materiallar olish usullarini ishlab chiqganliklari uchun Shirakava, Makdiarmid, Xigerlar 2000y Nobel mukofoti sovrindorlari bo'lishgan.



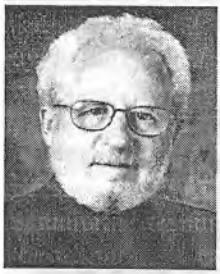
X. Shirakava
(1936y.t.)

X. Shirakava (Shirakawa) atsetilenning polimerlanishi bilan shug'ullangan. Uning o'quvchisi bexosdan atsetilenning kumush tuzini olishda ko'p miqdordagi metalni ishlatadi va suyuqlik sirtida ajoyib kumushli parda hosil bo'ladi, uning tok o'tkazish xossasi o'rganiladi, ammo bu ijobiy natija bermaydi. Bu pardaga brom yoki yod bug'lari bilan ishlov berilganda atsetilen polimerining elektr o'tkazuvchanligi 10 mln. marta oshgan. Ammo bu polimerni amalda ishlatib bo'lmas edi. U havoda o'z xossasini yo'qotadi. Tadqiqotchilar polimerning kamchiligini yo'qotish maqsadida polipirrol, polianilin va politiofenlarni sintez qildilar.



A. Makdiarmid
(1927-2007)

A.G. Makdiarmid (MacDiarmid) sianid komplekslaridagi ligandlar almashinishi tezligini, silanlar kimyosini o'rgangan. Noorganik asosdagi metall bo'lmagan elektr toki o'tkazuvchi birikmalar sintez qilish ustida ishlanishlar olib borgan. S_4N_4 birikmasini sintez qilgan.



A. Xiger
(1936y.t.)

A. Xiger (Heeger) qattiq moddalar fizikasi sohasida tetratsianxinodimetanning xossalarini o'rgangan. Makdiarmid unga kimyoni, u esa fizikani o'rgatgan. 1990y Xiger o'tkazuvchi polimerlar sohasida "UNIAX" korporatsiyasini tashkil etgan.

Ayrim kon'yugirlangan polimerlar orqali elektr toki o'tkazilganda ular charaqlaydi - *elektrolyuminessent* xossa namoyon qiladi. Ulardan qo'l telefonlari va televizor ekranlari, reklama taxtalari yasalishi mumkin. Elektrolyuminessensiyaga sabab bo'luvchi jarayon nurni yutishda ishlatilishi, ya'ni zaryad (tok) hosil qilishi mumkin. Quyosh batareyalari shu prinsipda ishlaydi. Bu polimerlarning lyuminessent bo'lishiga sabab polimerga yod bilan ishlov berilganida poliatsetilenning π-elektronlari bilan bog'langan karbokationlar hosil bo'lishidir.

Savol va topshiriqlar

1. Berilgan alkinlardagi $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishga mos yutilish chiziqlari UB-spektrning qanday sohasida kuzatiladi: a) atsetilen, b) izopropilatsetilen, d) uchl.butil-metilatsetilen, e) vinilatsetilen.

2. Qaysi reagentlar bilan butin-1 kislota sifatida reaksiyaga kirishadi: a) NaH, b) KOH, d) KNH_2, e) n-C_4H_9Li, f) LiCl?

3. Pentin-2 ning B_2H_6, so'ngra CH_3COOH bilan reaksiyalarining stereokimyoviy natijasini tushuntiring.

VII BOB. DIENLAR

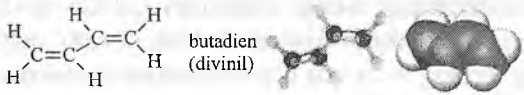
1. Dienlarning tuzilishi va nomlanishi

Tarkibida ikkita qo‘sh bog‘ bo‘lgan *dien uglevodorodlari*ning umumiy formulasi C_nH_{2n-2} ($n \geq 3$) bo‘lib, ular uch turga bo‘linadi.

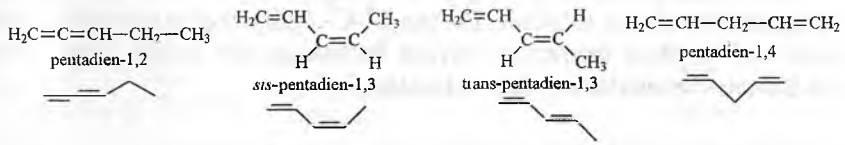
1. Qo‘sh bog‘lari o‘zaro qo‘shni uglerod atomlarida bo‘lgan dienlar *allen* (allene) yoki *kumulen*lar deyiladi. Ular beqaror bo‘lib, osonlik bilan alkinlarga qayta guruhlanadi. Ularning dastlabki vakili $CH_2=C=CH_2$ allen (propadien) hisoblanadi.

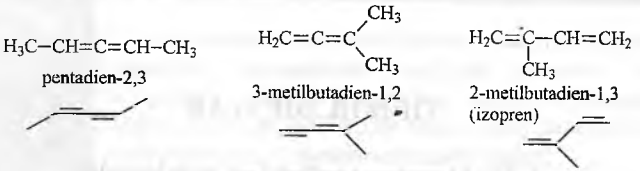
2. Qo‘sh bog‘lari orasida 1tadan ortiq oddiy bog‘ bo‘lgan dienlar *qo‘shbog‘lari ajratilgan dien*lar deb ataladi. Ularning kimyoviy xossalari alkenlarnikidan deyarli farq qilmaydi, faqat reaksiyada bir yoki ikkala qo‘sh bog‘ ham qatnashishi mumkin. Diallil $H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ qo‘sh bog‘lari ajratilgan dienlarga misol bo‘ladi.

3. Qo‘sh bog‘lari o‘zaro 1,3-holatda bo‘lgan dienlar (C=C-C=C) kimyoviy xossalari jihatidan alkenlardan birmuncha farq qiladi va bitta oddiy bog‘ bilan ajratilgan qo‘shbog‘li (*kon’yugirlangan*, conjugated) dienlar deb ataladi. Odatda dien deyilganda aynan mana shu turdagi dien uglevodorodlari ko‘proq nazarda tutiladi. Ularning dastlabki vakili butadien-1,3:

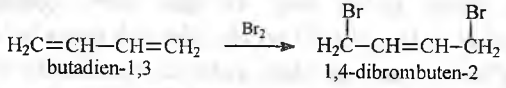


Ularni nomlashda ikkala qo‘sh bog‘ni o‘z ichiga oluvchi asosiy uglerod zanjiri qo‘sh bog‘li uglerod atomlari eng kichik raqamga ega bo‘ladigan tartibda raqamlanadi. Quyida tarkibi C_5H_8 bo‘lgan dien uglevodorodi izomerlarining nomlari va uglerod zanjirining tuzilishi keltirilgan:

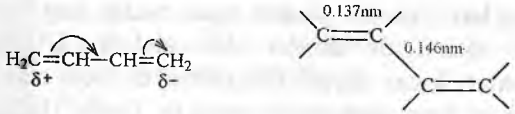




Kon'yugirlangan dienlar 1,4-holatga biriktirish va 2,3-holatda yangi qo'sh bog' hosil qilish xossasiga ega:

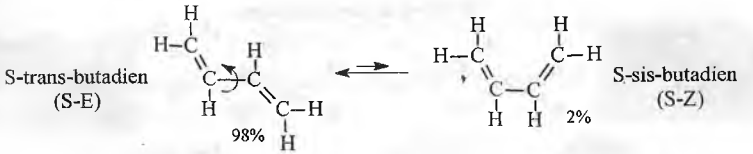


Ularning bu xossasi 2ta qo'shbog' π-elektronlarining o'zaro mezomer ta'siri sababli molekuladagi elektron zichlikning qayta taqsimlanishiga bog'liq.



Elektron difraksiya usuli yordamida butadien-1,3 .ning C=C bog'lari orasidagi masofa (0.137nm) etilendagiga (0.134nm) nisbatan biroz katta, markaziy C-C bog' uzunligi (0.146nm) esa alkanlardagi C-C bog'i uzunligidan (0.154nm) qisqa bo'lishi aniqlangan. Demak, markaziy C-C bog'ining tabiati qo'sh bog'ga yaqinlashib, butadienning barcha C atomlari bitta tekislikda joylashgan, valent burchaklar 120° ga teng. Shu sababli molekulaning barcha C atomlari joylashgan tekislikka nisbatan perpendikulyar holatdagi π-bog' orbitallari C1-C2 va C3-C4 atomlaridan tashqari C2-C3 atomlari orasida ham o'zaro qoplanadi. O'zaro qo'shni π-bog'larning bu tarzda o'zaro ta'siri *mezomeriya* (сопряжение) deb ataladi. Elektronlarning tutashishi natijasida molekulaning ichki energiyasi tutashmagan holatga nisbatan 16.7kJ/molga kamayadi. Kon'yugirlangan sistemalarda π-elektronlar molekula uchun umumiy bo'lgan π-elektron bulutini hosil qiladi. Bu ularning xossalarida namoyon bo'ladi.

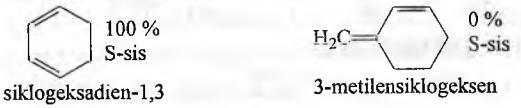
p-Orbitallarning qisman qoplanishi hisobiga C^2-C^3 bog'i atrofida aylanish birmuncha to'siladi. Bu esa C^2-C^3 oddiy bog'iga nisbatan ham *sis-trans-* tipidagi izomeriya mavjud bo'lishiga olib keladi. Ular S-*sis-* va S-*trans-* izomerlar deyiladi. Masalan:



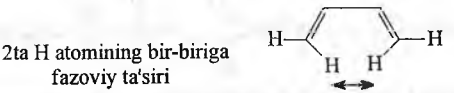
Kon'yugirlangan dienlardagi konformatsiya. Kon'yugirlangan sistema hosil bo'lishi uchun 4ta uglerod atomining AO lari (masalan, $2p_z$ AO) parallel bo'lishi va molekula koplanar bo'lishi kerak. Bunday holda dien uchun S-*trans*- va S-*sis*- deb nomlanuvchi konformatsiyalar yuzaga keladi:



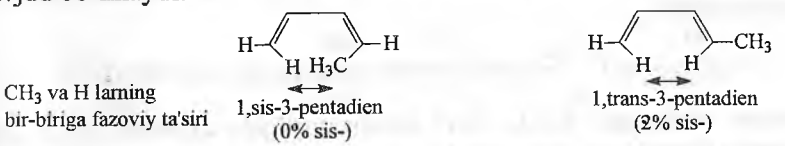
S-*trans*-konfomatsiya termodinamik barqaror bo'ladi. Chunki S-*sis*-konformatsiyada 2ta vodorod atomi bir-biriga fazoviy to'sqinlik (itarishish) qiladi. Ammo, 2ta konformerning ham mavjudligi aniqlangan. Ayrim reaksiyalarda S-*sis*-konformatsiya muhim ahamiyat kasb etadi. Siklik dienlarda H atomlarining o'zaro itarishish ta'siri yo'qoladi va molekula majburan S-*sis*-konformatsiyaga ega bo'ladi (boshqa konformatsiya mavjud bo'lmaydi). Ba'zan esa S-*sis*-konformatsiyaning hosil bo'lish imkoniyati yo'qoladi:



Molekula faqat tekislikdagi tuzilishga ega bo'lgan holatlarda C2 va C3 atomlaridagi 2p AO parallel bo'lib, maksimal qoplanishi va barqarorlikni ta'minlashi mumkin:



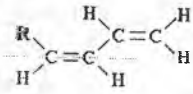
Kon'yugirlangan dienning terminal uglerod atomida *sis*- yoki Z o'rinbosar bo'lsa S-*sis* konformatsiya energiyasi juda yuqoriligi sababli mavjud bo'lmaydi:

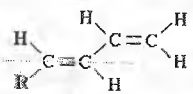


Yuqoridagi misollarda S-*trans* konformatsiya ulushi ko'p, birinchisida u yagona konformerdir:

dienlardagi geometrik izomeriya:









sis-izomer

trans-izomer

2. Dienlarning olinishi

Butadien-1,3 C_4H_6 olishning bir necha usullari bor.

1. Butanni bosqichli degidrogenlash.

$$H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[-2H_2]{Cu/Cr_2O_3/400^oC} H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

Sanoatda butadienni neftning krekinggidan olingan butan-buten fraksiyasini katalitik degidrogenlash usulida olinadi. Shuningdek, ekstraksion haydash usulida butadien, buten va butan arlashmasidan butadienni ajratib olish mumkin. Bunda butadienni "tanlab yutuvchi" erituvchilar – DMFA, N-metilpirrolidon, furfuroldan foydalanib, vakuumda haydab olinadi.

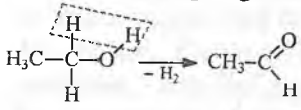
2. Butin-2-diol-1,4 ni qaytarish va degidratlash.

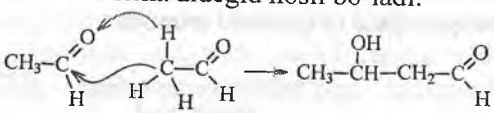
$$\underset{HO}{\overset{|}{CH_2}}{-}C{\equiv}C{-}\underset{OH}{\overset{|}{CH_2}} \xrightarrow[Ni]{2H_2} \underset{HO}{\overset{|}{CH_2}}{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{OH}{\overset{|}{CH_2}} \xrightarrow[-2H_2O]{H_3PO_4} H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

3. Vinilatsetilenni gidrogenlash.

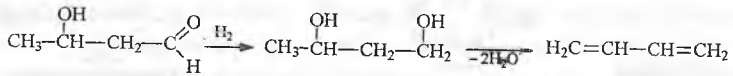
$$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{H_2/Fe} H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

4. Lebedev usulida etanoldan bir necha bosqichlarda butadien olinadi. Dastlab spirtning degidrogenlanishidan sirka aldegid hosil bo'ladi:





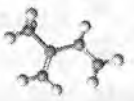
So'ngra sirka aldegid molekulalarining o'zaro kondensatsiyasidan aldol sintez qilinadi. Aldolning birinchi bosqichda ajralgan H_2 ta'sirida qaytarilishidan esa butandiol-1,3 olinadi. Oxirgi bosqichda diol degidratlanadi.



Lebedev reaksiyasi Al_2O_3, ZnO katalizatorligida qizdirish bilan olib boriladi. Reaksiyani 2 molekula etil spirtining degidratlanishi va bir vaqtning o'zida molekulalararo degidrogenlanish deb qarash mumkin.

$$2\,C_2H_5OH \xrightarrow[-\,2\,H_2O,\,H_2]{Al_2O_3\,/\,ZnO\,/\,450^\circ C} H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

Izopren yoki 2-metilbutadien-1,3 C_5H_8 suvda erimaydi, spirt va efirda yaxshi eriydi, qayn.T= 34°C:

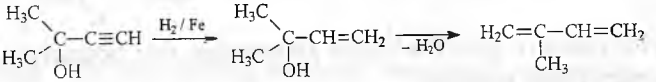


izopren modellari



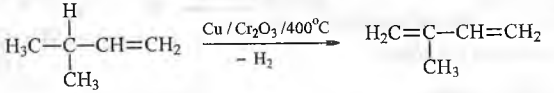
Uni quyidagi usullarda olish mumkin:

1. 2-Metilbutin-3-ol-2 ni qaytarish va degidratlash.



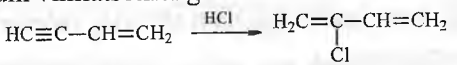
Dastlabki spirt atsetilen va atsetonning reaksiyasidan hosil bo'ladi.

2. 3-Metilbuten-1 ni degidrogenlash:

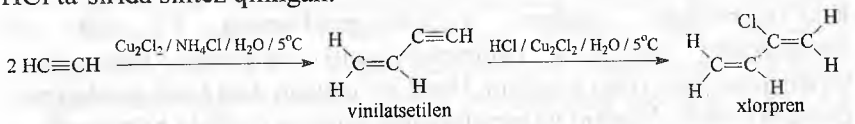


3. Sanoatda izopren neftning krekinggidan olingan pentan-penten fraksiyasini katalitik degidrogenlash usulida olinadi.

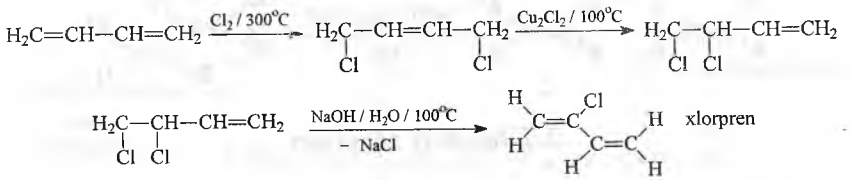
Xlorpren yoki 2-xlorbutadien-1,3 rangsiz, zaharli suyuqlik (qayn.T=59°C), uni vinilatsetilenga vodorod xlorid biriktirib olinadi.



Xlorpren ilgari atsetilenning dimerlanishidan olingan vinilatsetilenga HCl ta'sirida sintez qilingan:

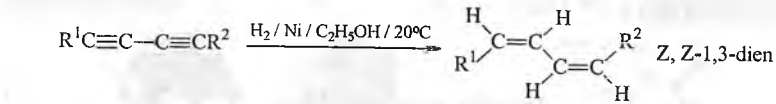


Hozirda esa butadienni xlorlash usuli ishlatiladi:

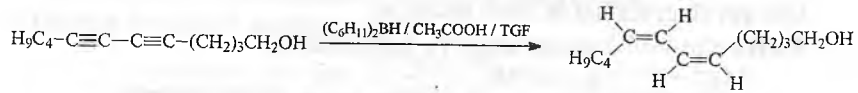


Xlorprenning polimerlanishidan sintetik xlorpren kauchuk olinadi.

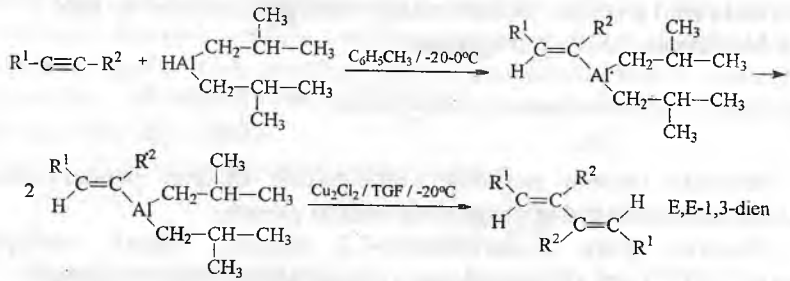
1,3-Dienlar olishning zamonaviy usullaridan biri 1,3-diinlarni stereoselektiv qaytarishga asoslangan. Reaksiya *sin*-birikish mexanizmida borib, *sis*-olefinlarni yuqori unumlarda sintez qilish imkonini beradi:



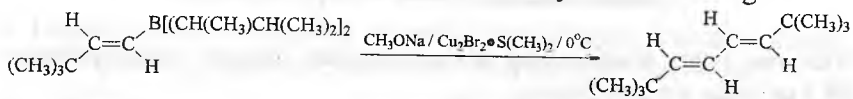
Qaytaruvchi sifatida boranlar ham ishlatiladi. Masalan, ipak qurti jinsiy feromoni shu usulda olinadi:



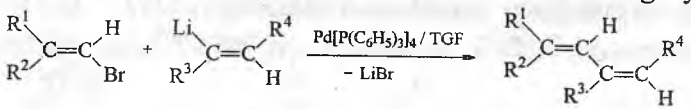
Diizobutilalyuminiy gidrid ta'sirida alkinlardan ikki bosqichda E,E-1,3-dienlar sintez qilish mumkin:



Vinilboranlarning dimerlanishidan ham shunday izomerlar olingan:



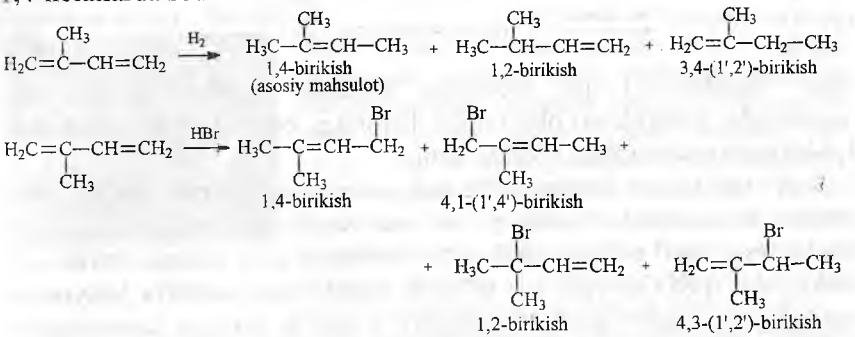
Kon'yugirlangan dienlarni vinilgalogenidlarning Pd yoki Ni komplekslari ishtirokida vinilmetalorganik birikmalar bilan *kross*-birikishidan ham olish mumkin. Hosil bo'ladigan dien konfiguratsiyasini dastlabki vinilgalogenid va metalorganik birikma tuzilishi belgilaydi:



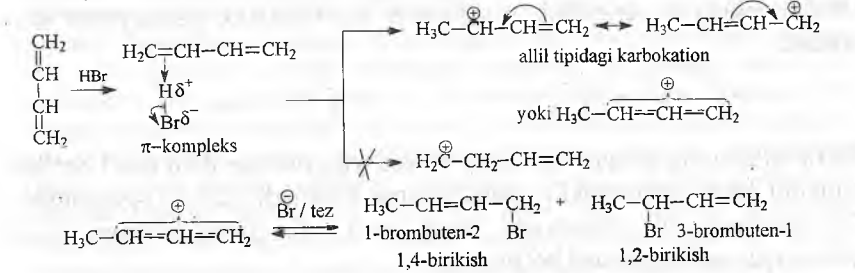
3. Kimyoviy xossalari

Alkadienlar alkenlarga xos bo'lgan reaksiyalarga kirishadi. Shu bilan birga 1,3-dienlarning o'ziga xos reaksiyalari ham mavjud.

1. *1,3-Alkadienlarga birikish* reaksiya sharoitiga bog'liq holda 1,2- va 1,4-holatlarda sodir bo'ladi. Masalan:

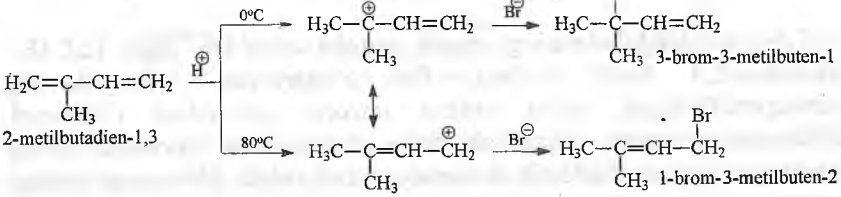


Butadienga HBr birikishining dastlabki bosqichida π-kompleks, so'ngra sekin boruvchi bosqichda *allil tipidagi karbokation* hosil bo'ladi. Reaksiya Br^- birikishi bilan yakunlanadi:



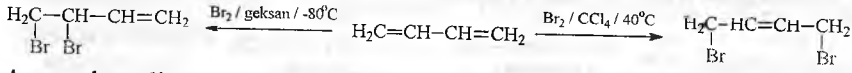
Allil tipidagi karbokationlar o'ziga xos barqarorlikka ega. Masalan, ularning barqarorligi uchlamchi karbokationlarnikidan ham yuqori.

Kon'yugirlangan dienlarga vodorodgalogenidlar birikishi past haroratda olib borilsa, reaksiya *kinetik nazorat qilinadi* va *1,2-birikish* mahsulotlari hosil bo'ladi. Yuqori haroratda esa *termodinamik barqaror* bo'lgan *1,4-birikish* mahsuloti olinadi. Nosimmetrik dienlarga HBr ning birikishi Markovnikov qoidasi bo'yicha boradi:



Butadien-1,3 ga bromning birikishi CCl_4, geksan kabi erituvchilarda past haroratda olib borilsa asosiy mahsulot sifatida 3,4-dibrombuten-1,

yuqori haroratda esa 1,4-dibrombuten-2 hosil bo'lishiga olib keladi (elektrofil birikish):



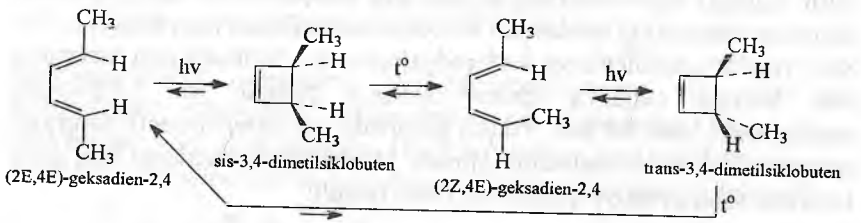
Agar butadien-1,3 ga bromning birikishi radikal mexanizmda (peroksidlar ishtirokida) olib borilsa haroratga bog'liq bo'lmagan holda 1,4-birikish mahsulotlari hosil bo'ladi.

2. Kon'yugirlangan dienlar *peritsiklik reaksiya*larga kirishadi. Reaksiya *sinxron mexanizm*da boradi, ya'ni eski bog'larning uzilishi va yangi bog'larning hosil bo'lishi siklik o'tish holatida sodir bo'ladi. Peritsiklik reaksiyalar qizdirish yoki nur ta'sirida boshlanishi, reaksiya jarayonida radikal yoki ionlar hosil bo'lmasligi, mumkin bo'lgan izomerlardan faqat bittasi hosil bo'lishi (stereospetsifik) bilan ajralib turadi.

Kon'yugirlangan chiziqli molekula qismlari orasida yangi σ-bog' hosil bo'lishi, π-bog'lar sonining 1taga kamayishi bilan boradigan ichkimolekulyar peritsiklik reaksiyalar *elektrotsiklik reaksiyalar* deb ataladi.

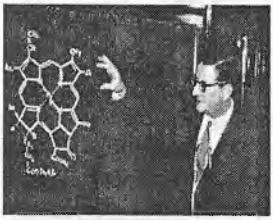


Siklik alkenning halqasi ochilishi va kon'yugirlangan dien hosil bo'lish jarayoni ham elektrotsiklik reaksiyalarga kiritiladi. (2E,4E)-geksadien-2,4 fotokimyoviy reaksiyada faqat *sis*-3,4-dimetilsiklobutenni hosil qiladi, *trans*-izomer hosil bo'lmaydi:



Sis-3,4-dimetilsiklobutenning termik parchalanishidan faqat (2Z,4E)-geksadien-2,4 hosil bo'ladi. Bu o'zgarishlar reaksiyalarning stereospetsifikligini, ya'ni *orbital nazorat qilinishi*ni (Vudvord, Xoffman) ko'rsatadi. Qizdirish bilan reaksiyaning borishini asosiy holatdagi dienning YuBMO simmetriyasi belgilaydi. UB-nur ta'siridagi halqalanish stereokimyosini dienning qo'zg'algan holatga o'tgan

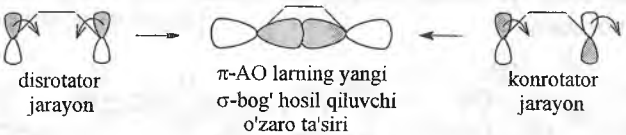
YuBMO* simmetriyasi belgilaydi (uning simmetriyasi QBMO bilan teng).



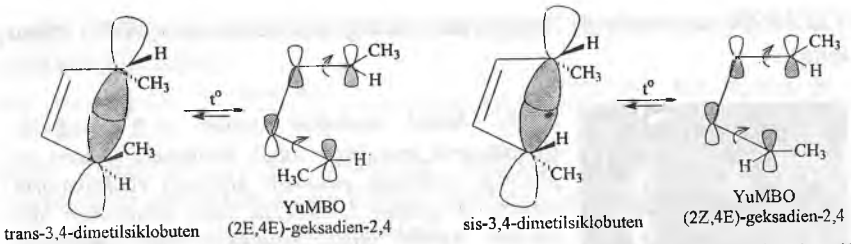
R.B. Vudvord
(1917-1979)

1965y Nobel mukofoti sohibi R.B. Vudvord (Woodward) murakkab tabiiy birikmalar sintezi va ularning tuzilishini aniqlash, kimyoviy reaksiyalarni nazariy o'rganish sohalarida ilmiy izlanishlar olib borgan. Ayollar jinsiy gormonini, xinin alkaloidini sintez qilgan. "Vudvord qoidalari" tabiiy birikmalar va sintetik molekulalar tuzilishini aniqlashga katta xizmat qildi. Vudvord kortizon, rezerpin, xlorofill, tetratsiklin, xolesterin, lizergin kislotasi, sefalosporin va kolxitsinni sintez qilgan. Strixnin, terramitsin, aureomitsin, magnamitsinlar tuzilishini aniqlagan. Fizikaviy organik kimyo prinsiplarini saqlagan holda tabiiy birikmalarni sintez qilish mumkinligini ko'rsatib bergan. U stereokimyoga katta e'tibor qaratgan. Tibbiyotda ishlatiladigan vositalardagi ta'sir qiluvchi modda faolligi uning toza enantiomer holida bo'lishiga bog'liqligi "stereomaxsus sintez"ga zarurat uyg'otdi. Vudvord stereomaxsus sintezni bajarishdan oldin puxta tayyorgarlik va aniq reja bo'lishini amalda ko'rsatgan (rezerpin va strixnin sintezi). U hamkasblari va o'quvchilari bilan B_{12} vitaminini sintez qilgan. Vudvord MO larning simmetriklik xossasiga asoslangan g'oyasini shakllantirib, uni tasdiqlash uchun Xoffmandan nazariy hisoblashlar o'tkazishni so'raydi. Hisoblashlar Xyukkel usulida amalga oshirilgan. Qoidaning to'g'riligi ko'plab tajribalarda tasdig'ini topgan. Vudvord R. Robinson bilan birga organik kimyoning "Tetrahedron" va "Tetrahedron Letters" jurnallariga asos solgan. D. Barton "Vudvord biz - kimyogar-organiklarni o'ylash san'atiga o'rgatdi" degan edi.

Orbital nazoratga ko'ra elektrotsiklik reaksiyalar o'tish holatida dienning π-AO maksimal qoplanib σ-bog'lanish hosil bo'lishini ta'minlaydigan yo'nalishda sodir bo'ladi. Ularning simmetriyasiga bog'liq holda reaksiya *disrotator* yoki *konrotator* jarayonlar orqali boradi:

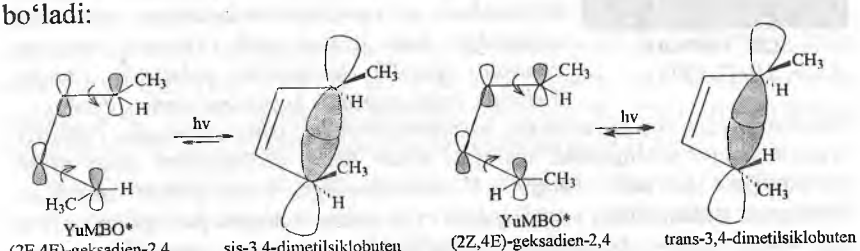


(2E,4E)- va (2Z,4E)-geksadien-2,4 lar termik usulda elektrotsiklik reaksiyaga kirishganida faqat konrotator jarayonda yangi bog' hosil bo'ladi:



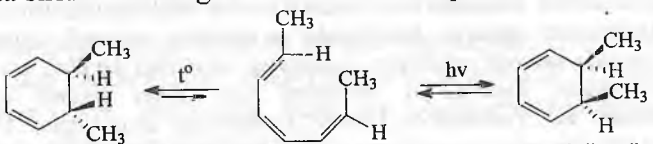
trans-3,4-dimetilsiklobuten sis-3,4-dimetilsiklobuten

Fotokimyoviy reaksiyada esa yangi bog‘ disrotator jarayonda hosil bo‘ladi:



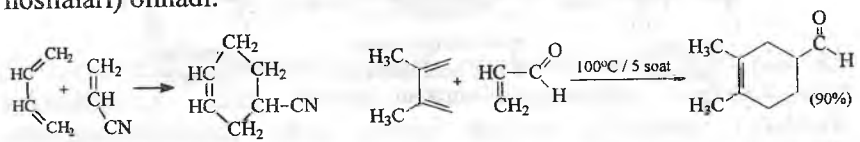
sis-3,4-dimetilsiklobuten trans-3,4-dimetilsiklobuten

Boshqa polienlarning halqalanishi ham orbital nazorat qilinadi. Masalan, (2E,4Z,6Z)-oktatrien qizdirilganda *trans*-5,6-dimetilsiklogeksadien-1,3, UB-nur ta’sirida esa uning *sis*-izomerini hosil qiladi:



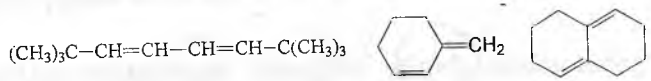
trans-5,6-dimetil-siklogeksadien-1,3 (2E,4Z,6Z)-oktatrien-2,4,6 sis-5,6-dimetil-siklogeksadien-1,3

3. Tabiiy politsiklik birikmalarning analoglarini sintez qilishda muhim ahamiyatga ega bo‘lgan dien sintezi (Dils-Alder reaksiyasi, 1928y) peritsiklik reaksiyalarning *siklobirikish* turiga kiradi. Bunda 1,3-dienlarning 1,4-holatda faol qo‘sh bog‘li alkenlarga birikishi natijasida olti a’zoli, bitta qo‘shbog‘ saqlovchi halqali birikmalar (siklogeksen hosilalari) olinadi:

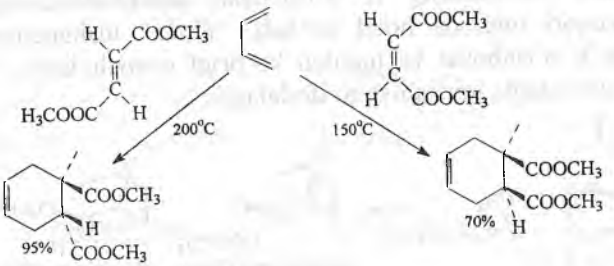


Dils-Alder reaksiyasida dienning 4π-sistemasi dienofilning 2π-elektron sistemasi bilan o‘zaro ta’sirlashadi. Reaksiya mahsuloti – *addukt* (addition – birikish) deb ataladi. π-Bog‘ga nisbatan hosil bo‘ladigan σ-bog‘ mustahkamligi sababli, reaksiya ekzotermik bo‘ladi. Reaksiya-

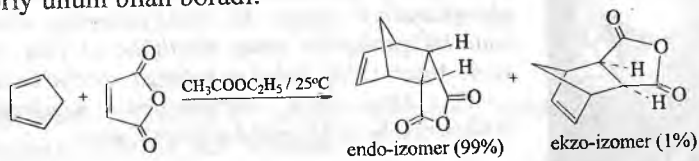
arning ko'pchiligi qaytar bo'lib, yuqori temperaturalarda addukt astlabki mahsulotlarga parchalanadi (*retrodien parchalanish*). Reaksion qobiliyati yuqori dienofil sifatida elektronakseptor guruhlar CN, COOR, COR, CHO kabi) tutgan alkenlar qatnashadi. Shuningdek, C≡C- bog'li birikmalar, p-benzoxinon, azodikarbon efiridagi –N=N- bog'i, nitrozobirikmalardagi nitrozoguruh ham faol dienofil sifatida reaksiyaga kirishadi. Dils-Alder reaksiyasida atsiklik va siklik dienlar qatnashsa ham, ular sisoid S-*sis*-konformatsiyaga o'ta oladigan bo'lishi kerak. Masalan, quyidagi dienlar S-*trans*-konformatsiyadan chiqa olmasligi sababli Dils-Alder reaksiyasida qatnasha olmaydi:



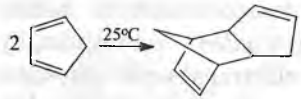
Dils-Alder reaksiyasi sinxron bo'lib, qo'sh bog'ga nisbatan stereospetsifik *sin*-birikish bilan boradi, ya'ni addukt hosil bo'lishida dien va dienofil konfiguratsiyasi saqlanadi. Masalan, butadienning malein va fumar kislotalari efirlari bilan o'zaro ta'sir mahsulotlarida konformatsiyaning saqlanganligini ko'rish mumkin:

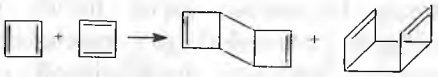


Siklik dien ishtirokidagi Dils-Alder reaksiyasi yanada oson borib, bitsiklik birikma hosil bo'ladi. Masalan, siklopentadienning malein angidridi yoki akril kislotasi efiri bilan reaksiyalari xona haroratida miqdoriy unum bilan boradi:

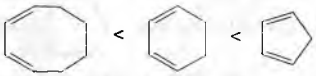


Steroeselektiv Dils-Alder reaksiyasida asosiy mahsulot sifatida *endo*-izomer olinadi. Siklopentadienning reaksion qobiliyati yuqori bo'lib, uzoq saqlanganida ditsiklopentadien hosil qilib dimerlanadi:



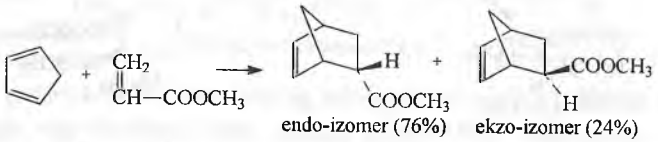


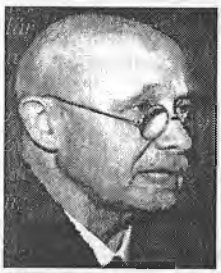
Shuningdek, siklobutadienning reaksion qobiliyati juda yuqoriligi sababli uni ajratib olishning imkoni bo'lmaydi. U juda past haroratlarda ham dimerlanadi. Bu holat siklobutadienda YuBMO va QBMO energiyalarining juda yaqinligi bilan tushuntiriladi. Siklik dienlarning Dils-Alder reaksiyasidagi reaksion qobiliyati quyidagi qatorda ortadi, chunki siklopentadienda 1,4-holatlar orasidagi masofa dienofildagi qo'sh bog' uzunligiga mos kelishi yuqori darajada bo'ladi:



Dienning YuBMO va dienofilning QBMO energiyalari va bir vaqtning o'zida dienofilning YuBMO va dienning QBMO energiyalari yaqin bo'lsa, Dils-Alder reaksiyasi tezligi katta bo'ladi.

Alderning empirik stereokimyoviy qoidasi: kinetik nazorat qilinadigan jarayonlarda dienofilning X o'rinbosari *endo*-holatni egallaydigan izomer yuqori unumda hosil bo'ladi. *"Endo"* tushunchasi bitsiklik sistemada X o'rinbosar va metilen ko'prigi *trans*-holatda, *"ekzo"* esa ularning *sis*-holatda joylashishini ifodalaydi:





O. Dils
(1876-1954)

Alitsiklik birikmalar (dorivor moddalar, vitaminlar, gormonlar, steroidlar, sintetik kauchuklar va plastmassalar) olishda bu reaksiyalarning ahamiyati katta bo'lganligidan uning mualliflari O. Dils (Diels) va K. Alder 1950y Nobel mukofotiga sazovor bo'lishdi.

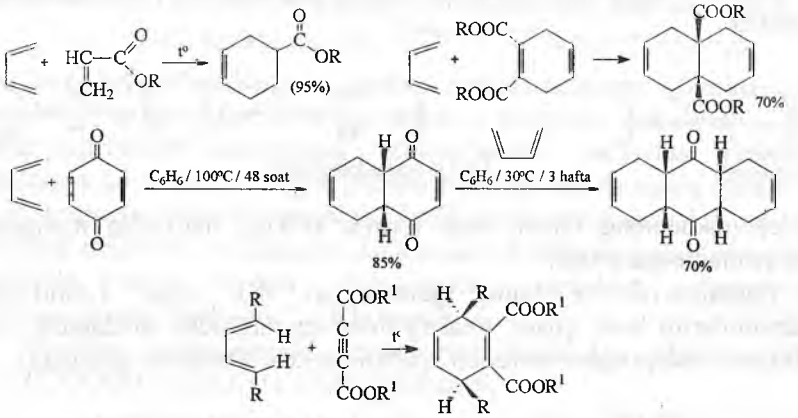
O. Dils turli birikmalarni degidratlashda (xolesterin) Se ni birinchi bo'lib qo'llagan.



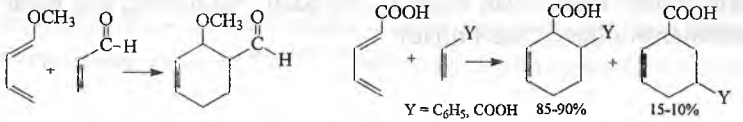
K. Alder
(1902-1958)

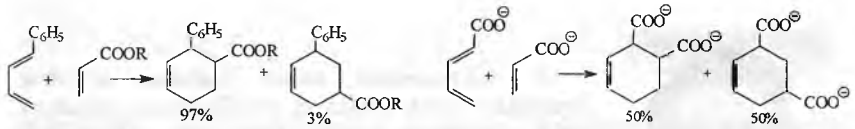
K. Alder sanoatda sintetik butadien va stirol kauchuklari olish usullarini rivojlantirgan (butadien-stirol sopolimerini olgan). Asosiy ilmiy ishlari dien sintezi bilan bog'liq. O. Dils va K. Alder reaksiyaning umumiy xarakterga ega ekanligini kashf qilishdi. Dien sintezi terpenlar kimyosini tushinish imkonini berdi.

Dils-Alder reaksiyasida dienofillar sifatida barcha π-bog' tutgan birikmalar (alken, alkin, azometin, nitril, karbonil, tiokarbonil, azobirikmalar, nitrozobirikmalar) qatnashishi mumkin. Dienlar va ularning N, O, S atomi tutgan analoglari reaksiyada dien sifatida qatnashadi (XX-bobga qarang). Dils-Alder reaksiyasi sharoiti reagentlar tuzilishiga bog'liq bo'lib, turli temperaturalarda, har xil erituvchilarda va gaz fazada ham olib boriladi:

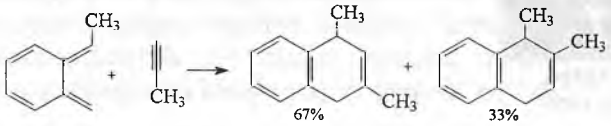


Dils-Alder reaksiyasi ko'pincha "bosh-bosh" orientatsiyasi bo'yicha regioselektiv sodir bo'ladi. Masalan:



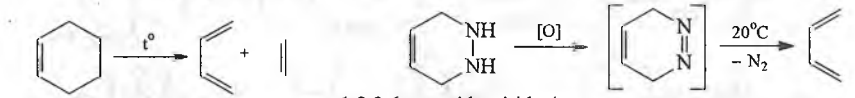


"Bosh-dum" orientatsiyasi bo'yicha mahsulot hosil bo'lishi juda kam uchraydi. Nazariy jihatdan bunday mahsulotlar dien va dienofil tarkibida donor guruhlar bo'lganida hosil bo'ladi:



Dils-Alder reaksiyasi sintetik imkoniyatlaridan tashqari kon'yugirlangan qo'sh bog'larni aniqlash imkonini ham beradi. Reaksiya bo'yoqlar, dori vositalari, insektitsidlar (dildrin, aldrin, xlordan), surkov moylari, plastmassalar olishda ishlatiladi.

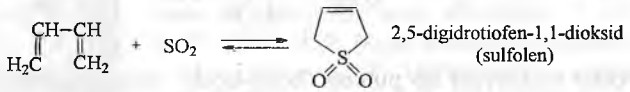
Retro-dien reaksiyalari – Dils-Alder reaksiyasi mahsulotlarining dastlabki moddalarga parchalanishi. Dils-Alder reaksiyasi mahsuloti oson hosil bo'lsa, retro-reaksiya qiyin, aksincha, Dils-Alder reaksiyasi mahsuloti qiyin hosil bo'lsa, retro-reaksiya oson boradi. Siklogeksenning termik parchalanishidan laboratoriyada butadien olish mumkin:



siklogeksen 1,2,3,6-tetragidropiridazin

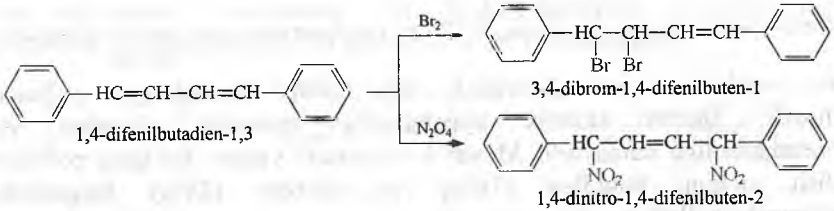
Siklopentadienning dimeri ham termik kreking natijasida monomer siklopentadienga o'tadi.

Butadien-1,3 va uning gomologlari SO_2 bilan 1,4-birikish mahsulotlarini hosil qiladi. Reaksiyaning qaytarligidan foydalanib, uni dienlarni boshqa uglevodorodlar aralashmasidan ajratishda ishlatiladi:



2,5-digidrotiofen-1,1-dioksid (sulfolen)

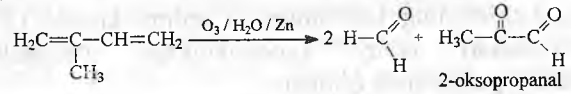
Difenilbutadien brom bilan faqat 1,2-birikish, N_2O_4 bilan esa faqat 1,4-birikish mahsulotlarini hosil qiladi:



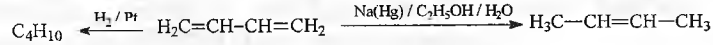
Karbenlar, peroksikarbon kislotalar va sulfenilgalogenidlar RSX 1,3-dienlar bilan faqat 1,2-birikish mahsulotlarini hosil qiladi.

4. Oksidlovchilar tabiati va reaksiya sharoitiga bog'liq holda 1,3-dienlarni oksidlashda turli xil kislorodli birikmalar olinadi. Masalan, butadien-1,3 $KMnO_4$ ta'sirida qizdirilganda dastlab oksalat kislotaga, so'ngra CO_2 gacha to'liq oksidlanadi. Qo'shbog'lari ajratilgan dienlar esa past haroratda $KMnO_4$ ta'sirida tetraollar hosil qiladi.

Izoprenning ozon ta'sirida oksidlanishi quyidagi sxema bo'yicha boradi:



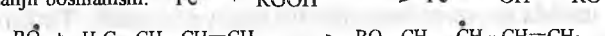
5. Dienlarni geterogen kataliz sharoitida gidrogenlashda tegishli alkanlar hosil bo'ldi. Natriy amalgamasining suv-spirtli eritmasida 1,3-dienga ta'siri selektiv ravishda 1,4-holatda borib, alken olish imkonini beradi:



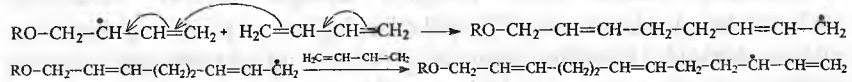
6. Dien uglevodorodlarining muhim xossalaridan biri ularning turli katalizatorlar yoki nur ta'sirida, ba'zan o'z-o'zidan polimerlanishidir. Kon'yugirlangan dienlarning polimerlanishi natijasida tarkibida ajratilgan qo'sh bog'lar tutgan polimer hosil bo'ladi. Reaksiya radikal va ion mexanizmda borishi mumkin. Radikal polimerlanishda 1,4- va 1,2-birikish mahsulotlari olinsa-da, ko'pincha 1,4-birikish mahsuloti yuqori unumda hosil bo'ladi. Shuningdek, almashgan dienlarning polimerlanishi "bosh-dum" tipida boradi.

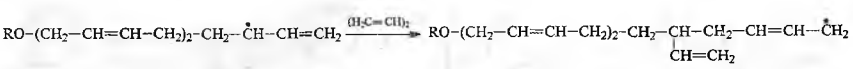
Radikal polimerlanish peroksidlar (Fe^{2+}/H_2O_2, $(CH_3)_3COOH$, C_6H_5COOOH, $K_2S_2O_8$) ta'sirida boshlanadi:



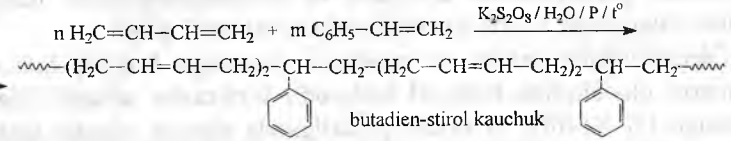


zanjir o'sishi:

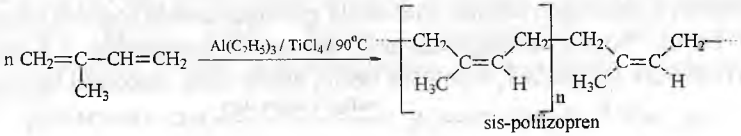




Bir vaqtda 1,4- va 1,2-birikish sodir bo‘lib tarmoqlangan polimer olinadi. Bunda sintetik kauchukning mexanik xossalari va mustahkamligi kamayadi. Mexanik xossalari yuqori bo‘lgan polimer olish uchun butadien (76%) va stirolni (24%) birgalikda polimerlantiriladi (*sopolimerlanish*):

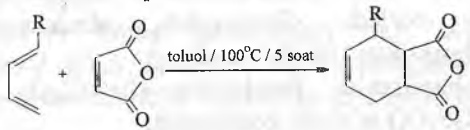


Anion polimerlanish maydalangan Na va K metallari ta’sirida (Lebedev usuli) borib, ko‘p tarmoqlangan polimerlar hosil bo‘lishiga olib keladi. Shuning uchun ularni sintetik kauchuk sifatida keng ishlatilmaydi. Izoprenning koordinatsion polimerlanishi (Sigler-Natta) natijasida xossalari tabiiy kauchuknikiga o‘xshash bo‘lgan stereoregulyar *sis*-poliizopren olingan:



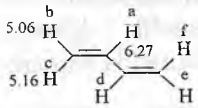
4. Dienlar tuzilishini aniqlash. Ayrim vakillari

1,3-Dienlar malein angidridi bilan Dils-Alder reaksiyasiga kirishib kristall moddalarni hosil qiladi. Ularning fizikaviy xossalaridan foydalanib, dien tuzilishi haqida ma’lumot olinadi.

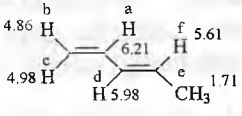


UB-spektrlarida 200-220cm^{-1} sohada yutilish kuzatiladigan 1,3-dienlar bu usulda oson va aniq identifikatsiya qilinadi. Tutash sistemada qo‘sh bog‘larning ortishi natijasida har bir qo‘sh bog‘ hisobiga yutilish chiziqlarining 20nm uzun to‘lqinli sohaga siljishi kuzatiladi. Kon’yugirlangan dienlarning IQ-spektrlaridagi $\nu_{C=C}$ qo‘sh bog‘larga xos yutilish chiziqlari tutashish mavjudligi sababli alkenlardagiga nisbatan kichik chastotalar tomon siljigan (1620-1600cm^{-1}) bo‘ladi. Ayrim

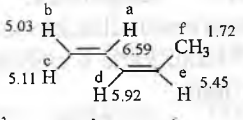
kon'yugirlangan dienlarning ^1H YaMR-spektrida protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari va spin-spin ta'sir konstantalari:



$^3J_{ab} = 10.2$ $^2J_{bc} = 1.8$
$^3J_{ac} = 17.1$ $^3J_{be} = 1.3$
$^3J_{ad} = 10.4$ $^3J_{bf} = 0.6$
$^4J_{ae} = -0.9$ $^5J_{ef} = 0.7$
$^4J_{af} = -0.8$



$^3J_{ab} = 10.2$ $^2J_{bc} = 1.9$ $^6J_{ce} = -0.7$
$^3J_{ac} = 16.9$ $^4J_{bd} = -0.8$ $^5J_{ef} = 0.7$
$^3J_{ad} = 10.3$ $^6J_{be} = -0.7$ $^4J_{de} = -1.6$
$^5J_{ae} = 0.4$ $^5J_{bf} = 0.7$ $^3J_{df} = 15.1$
$^4J_{af} = -0.8$ $^4J_{cd} = -0.8$ $^3J_{ef} = 6.6$



$^3J_{ab} = 10.2$ $^2J_{bc} = 2.1$ $^5J_{ce} = 0.7$
$^3J_{ac} = 16.9$ $^4J_{bd} = -0.8$ $^6J_{cf} = -0.6$
$^3J_{ad} = 10.9$ $^5J_{be} = -0.7$ $^3J_{de} = 10.8$
$^4J_{ae} = -1.1$ $^6J_{bf} = 0.7$ $^4J_{df} = -1.8$
$^5J_{af} = 0.2$ $^4J_{cd} = -0.8$ $^3J_{ef} = 7.0$

Divinil (butadien-1,3) $CH_2=CH-CH=CH_2$ o'tkir yoqimsiz hidli rangsiz gaz, qayn.T. -4.5°C, suyuq.T. -108.9°C. Suvda kam eriydi, spirt va kerosinda yaxshi eriydi. U sintetik kauchuklar, rezinalar, lateks, plastmassalar va b. olishda muhim monomerlardan biri.

Izopren (2-metil-butadien-1,3; isoprene) $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ rangsiz suyuqlik, qayn.T. 34.1°C. Suvda erimaydi, uglevodorodlarda yaxshi eriydi. Yuqori konsentratsiyalarda narkotik ta'sirga ega. Kam miqdorlarda nafas organlari va ko'zning shilliq pardalarini achishtiradi. Izopren qoldig'i tabiiy kauchuk va boshqa tabiiy birikmalar (terpenlar, karotinoidlar, steroidlar) tarkibiga kiradi. Izopren kauchuk, dori vositalari, oshlovchi moddalar olishda ishlatiladi.

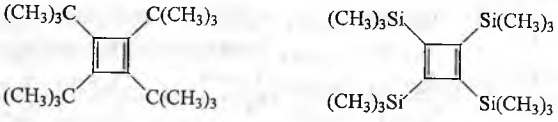
Siklobutadien C_4H_4 erkin holda beqaror. Molekulasi cho'zilgan to'g'ri to'rtburchak. Xyukkel qoidasiga ko'ra uning yopiq π-sistemali halqasi *antiaromatik,* ya'ni 4n π-elektronlarga ega (n=1):



siklobutadien 

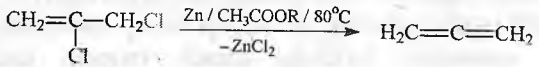
Kon'yugirlangan π-sistema hosil bo'lishi tufayli siklobutadien molekulasining umumiy energiyasi yuqori bo'ladi. Agar siklobutadien uchun Frost *aylana (diagramma)si* chizilsa kon'yugirlangan sistema biradikal ekanligi ko'rinadi. IQ- va EPR-spektroskopiya ma'lumotlari ham buni tasdiqlaydi. Siklobutadienning dianioni va dikationi aromatiklik xossasiga ega. Ular siklobutadienga nisbatan barqaror bo'lib, ajratib olinishi mumkin. Siklobutadienni birinchi bo'lib Texas universiteti studenti R. Petit (1965y) siklobutadientemirtrikarbonilni $C_4H_4Fe(CO)_3$ seriy(IV)-ammoniy nitrati $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ bilan oksidlab olgan, ammo erkin holda uni ajratmagan (dimerlanadi!). Hozirda uni Ar matritsasida sintez qilinadi. Harorat −150°C gacha "ko'tarilganda"

siklobutadien sekin dimerlana boshlaydi. Almashgan siklobutadienlar biroz barqarordir. Masalan, tetra-uchl.-butilsiklobutadien va tetratrimetilsililsiklobutadienlar dimerlanishga to'sqinlik qiluvchi o'lchami katta o'rinbosarlar mavjudligi sababli xona haroratida barqaror bo'ladi:

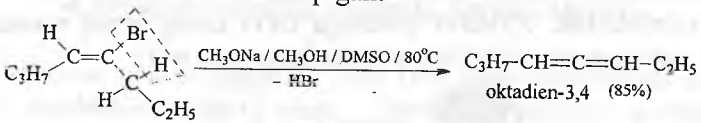


5. Allenlar

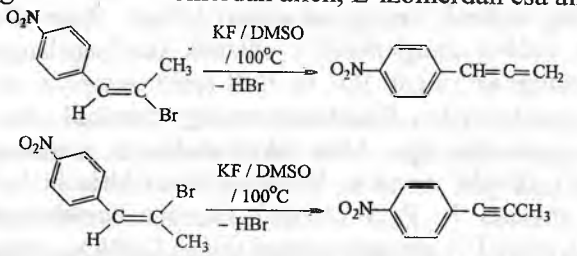
Allenlar yoki *1,2-dienlar* $RR^1C{=}C{=}CR^2R^3$ umumiy formulaga ega. Ulardagi radikallar sifatida H, alkil, aril, geteroaril o'rinbosarlari yoki har qanday funksional guruh qatnashishi mumkin. Allenlarning dastlabki vakili - *propadien (allen)* rangsiz gaz, suyuq.T. –136.2°C, qayn.T. –34.5°C. Propadienni 2,3-dixlorpropenga Zn ta'sir ettirib miqdoriy unumda (98%) sintez qilish mumkin:



Sis-vinilgalogenidlarni kuchli asos ta'sirida degidrogalogenlash orqali allen olish usuli ishlab chiqilgan:

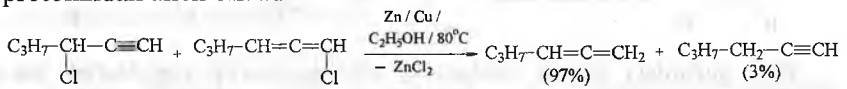


Shu usulda 2-brom-1-p-nitrofenilpropenni KF/DMSO ta'sirida degidrogalogenlashda Z-izomerdan allen, E-izomerdan esa alkin olinadi:

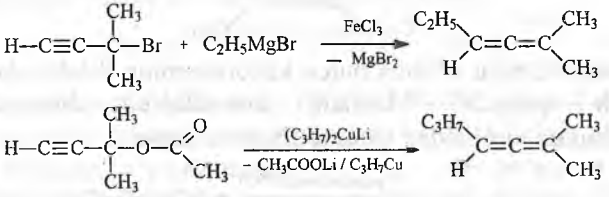


Alkinning α-uglerod atomidagi galogen yoki sulfonat guruhlarini Zn/Cu ta'sirida tortib olinishidan allen olish keng tarqalgan usuldir. Reaksiyada

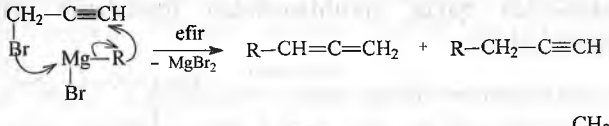
ruxorganik birikma hosil bo'ladi, intermediatning spirt ta'sirida protolizidan allen olinadi:

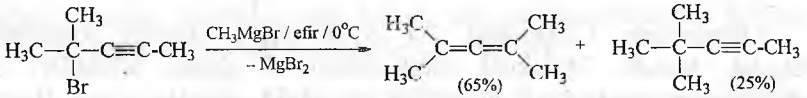


Allenlarni elementorganik birikmalar (Grinyar reaktivlari, litiy dialkilkupratlar) ta'sirida propargilgalogenid, propargilatsetatlardan ham sintez qilish mumkin:

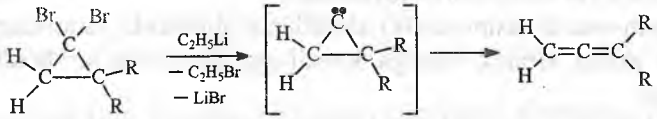


Bu S_N2 reaksiya *atsetilen-allen qayta guruhlanishi* bilan bir vaqtda sodir bo'ladi (*kross-birikish*):

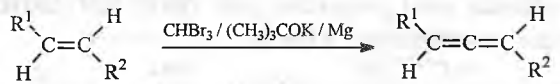




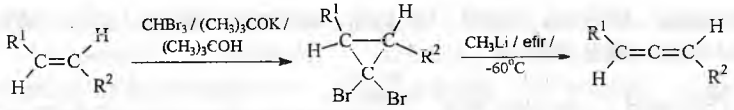
gem-Digalogensiklopropanlarga Mg metali yoki alkil (CH_3-, C_4H_9-) litiylar ta'siri natijasida hosil bo'lgan karbenlarning qayta guruhlanishidan ham allenlar sintez qilinadi:



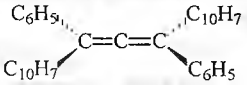
Alkenning kuchli asos (kaliy uchl.-butilati) ishtirokida bromoform bilan reaksiyasidan olingan dibromsiklopropanga Mg ta'sir ettirilganda ham allen olinadi. Bu olefinlardagi qo'sh bog'ga uglerod atomini kiritish usulidir:



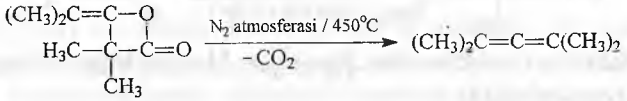
Ayrim hollarda reaksiyani bir bosqichda amalga oshirish mumkin, bunda bir ekvivalent bromoform va 2 ekvivalent asos ishlatiladi.



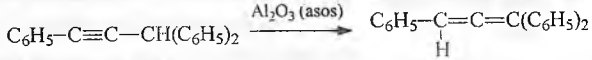
Aril guruhlari tutgan uchlamchi allil spirtlarini degidratlab ham allenlar olinadi. Masalan, 1,3-difenil-1,3-di(α-naftil)allen shu usulda sintez qilingan:



Tetraalkilallenlar olishda buten kislotalarining β-laktonlarini termik parchalash qulaydir. Masalan, dimetilketen dimerining azot atmosferasidagi pirolizidan tetrametilallen olingan:

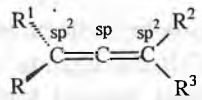


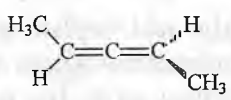
Atsetilen-allen qayta guruhlanishdan foydalanib arilalmashgan allenlar sintez qilinadi:

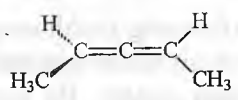


Allenlarning 1,2-tipidagi 2ta qo‘sh bog‘i ularning xossalarini belgilab beradi. Molekula markazidagi C atomi orbitallari sp-gibridlangan, chetki 2ta C atomi esa sp^2-gibrid orbitallarga ega. Buning natijasi o‘laroq kumulen qo‘sh bog‘lari atrofida molekula chiziqli tuzilishga ega bo‘ladi. π-Bog‘lar va chetki o‘rinbosarlar o‘zaro perpendikulyar tekisliklarda joylashadi.

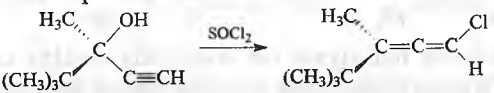
Nosimmetrik (asimmetrik) almashgan allenlarda yuqoridagi tuzilish sababli aksial xirallik yuzaga keladi va enantiomerlar hosil bo‘ladi. Masalan:


allenlarning tuzilishi


(S)-1,3-dimetilallen


(R)-1,3-dimetilallen

Optik faol allenlar xiral reagentlar yoki optik faol dastlabki moddalar ishlatish orqali sintez qilinadi. Masalan:



Allenlarni Ni, Pt, Pd ishtirokida katalitik gidrogenlab to'yingan uglevodorodlargacha qaytarish mumkin. Tetraarilallenlarni gidrogenlash qiyin sharoitlarda amalga oshadi.

$$RCH{=}C{=}CH_2 \xrightarrow{2\,H_2\,/\,Pt\,/\,C_2H_5OH} RCH_2CH_2CH_3$$

Ayrim hollarda qo'sh bog'lardan birini qaytarishga erishish mumkin. Masalan, 2,3-butadien kislotasini Pd katalizatorligida gidrogenlash vodorodning kam almashgan qo'sh bog'ga *sin*-birikishi hisobiga *sis*-kroton kislota hosil bo'lishiga olib keladi.

$$H_2C{=}C{=}CHCOOH \xrightarrow{H_2\,/\,Pd\,/\,CaCO_3\,/\,C_2H_5OH} \underset{H}{\overset{H_3C}{\diagdown}}C{=}C\underset{H}{\overset{COOH}{\diagup}}$$

Katalitik gidrogenlashdan farqli ravishda allenlarni suyuq ammiakda Na bilan qaytarish nostereoselektiv boradi, bunda ko'proq almashgan qo'sh bog' nisbatan ko'p qaytariladi:

$$(CH_3)_2C{=}C{=}CHCH_3 \xrightarrow{Na\,/\,NH_3\,/\,-78^oC} \underset{\text{trans- (48\%), sis- (34\%)}}{(CH_3)_2CH{-}CH{=}CHCH_3} + \underset{\text{(18\%)}}{(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2CH_3}$$

Allenilgalogenidlar, ketonlar va b. hosilalardan allenlar sintezida foydalanish mumkin. Chunki allenlar $LiAlH_4$ va Zn-Cu ta'sirida qaytarilmaydi.

Allenlar oson oksidlanadi. Ularni suvli eritmada neytral yoki kuchsiz kislotali muhitda, sirka kislota yoki piridin eritmasida $KMnO_4$ bilan oksidlashda karbonil birikmalar hosil bo'ladi:

$$(CH_3)_2C{=}C{=}CHCH_3 \xrightarrow[/\,H_2O]{KMnO_4} \left[(CH_3)_2\underset{OH}{\overset{}{C}}{-}\underset{OH}{\overset{}{C}}{=}CHCH_3\right] \longrightarrow (CH_3)_2C{=}O + CO_2 + \underset{OH}{\overset{O{=}C{-}CH_3}{}}$$

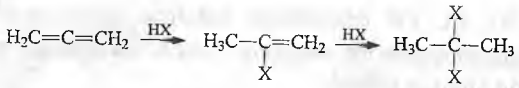
Allenlarni ozon ta'sirida oksidlash usuli ularni identifikatsiya qilishda ishlatiladi.

$$(CH_3)_2C{=}C{=}CHCH_3 \xrightarrow[-\,(C_6H_5)_3PO]{\substack{1)\,O_3\,/\,CH_2Cl_2\,/\,-78^oC \\ 2)\,(C_6H_5)_3P}} (CH_3)_2C{=}O + CO_2 + CH_3{-}\overset{O}{\overset{\diagup}{C}}\underset{H}{\diagdown}$$

Allenlarga elektrofil va radikal birikish reaksiyalari olefinlarga nisbatan oson boradi, bunga qo'sh bog'larning ketma-ket joylashishi sabab bo'ladi. Masalan, allenga vodorod galogenid birikishida elektrofil H^+ zarracha terminal uglerod atomiga birikadi va oraliq mahsulot sifatida vinil karbokationi hosil bo'ladi:

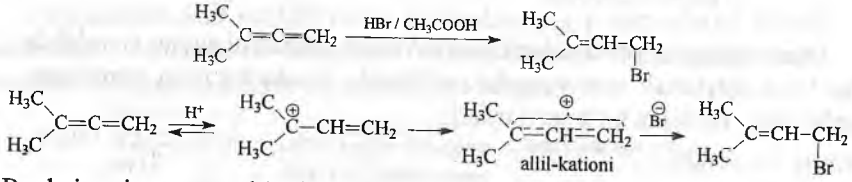
$$H_2C{=}C{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} \underset{\text{vinil-kationi}}{H_3C{-}\overset{\oplus}{C}{=}CH_2}$$

Shuning uchun allenga HCl, HBr, HI birikishi regioselektiv borib, markaziy uglerod atomida galogen saqlovchi mahsulotlar olinadi:



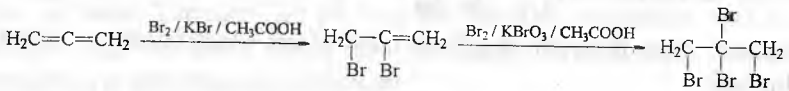
Allenga DX birikkanda deyteriy faqat metil guruhida bo‘ladi. Bu esa vinil-kationi hosil bo‘lishi bilan boradigan mexanizmni tasdiqlaydi. Butadien-1,2 va pentadien-2,3 larga HCl ning birikishi propadienga nisbatan 200 va 4000 marta tez sodir bo‘ladi. Bu ham birikishning elektrofil tabiatini isbotlaydi.

Almashgan allenlarga vodorod galogenidlarning birikishida regioselektivlik o‘zgarishi kuzatiladi. Masalan:

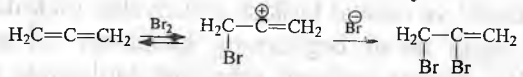


Reaksiyaning yuqoridagi mexanizmda borishi 1,1-dimetilallen, 1,3-dimetilallen va 1,1,3,3-tetrametilallenlar superkislota (masalan, FSO_3H-SbF_5) muhitida past haroratda markaziy atomga protonlanishi bilan isbotlangan.

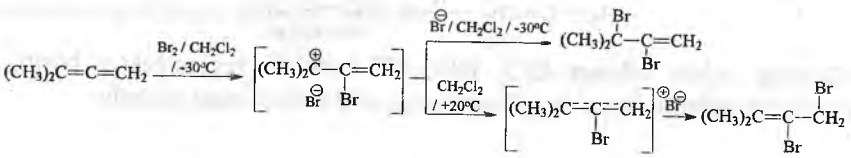
Propadien brom yoki xlorni yumshoq sharoitlarda oson biriktiradi. Birinchi bosqich tez sodir bo‘lib, 2,3-digalogenpropen hosil bo‘ladi. Ikkinchi molekula galogenning birikishi sekin boradi va 1,2,2,3-tetragalogenpropan olinadi.



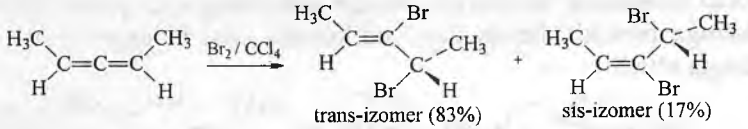
Allenlarga xlor, brom, ClBr, ICl birikish reaksiyalari uchun vinil- yoki allil-karbokationlar hosil bo‘lishi bilan boradigan mexanizmlar taklif etilgan. Propadienga birikish quyidagi sxema bo‘yicha boradi:



Almashgan allenlar past haroratda 2,3-dibrom mahsulotlar hosil qilsa-da, ular xona haroratida termodinamik barqaror 1,2-dibrommahsulotlarga izomerlanadi:



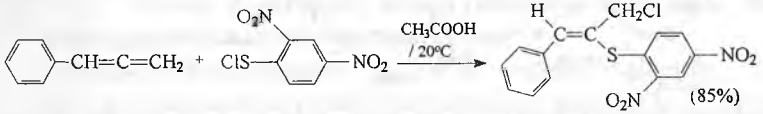
(R)-1,3-dimetilallenga brom ta'sirida hosil bo'ladigan izomerlar nisbati quyidagicha:

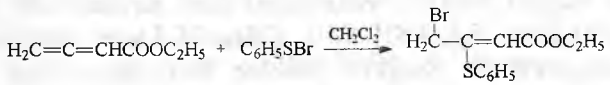


Allenlardagi markaziy sp-gibridlangan uglerod atomi elektrofil markaz bo'lib, yumshoq nukleofillar ta'sirida vinil va allil hosilalarga o'tadi:

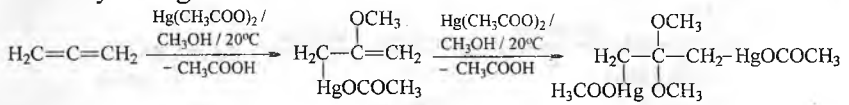
$$CH_2{=}C{=}CH_2 + C_6H_5SH \rightarrow CH_2{=}C(S\text{-}C_6H_5)\text{-}CH_3 + CH_2{=}CH\text{-}CH_2S\text{-}C_6H_5$$

Bu markazning elektrofilligi elektronakseptor guruhlar ta'sirida ortadi, natijada nukleofil reagent faqat shu markazga birikadi:

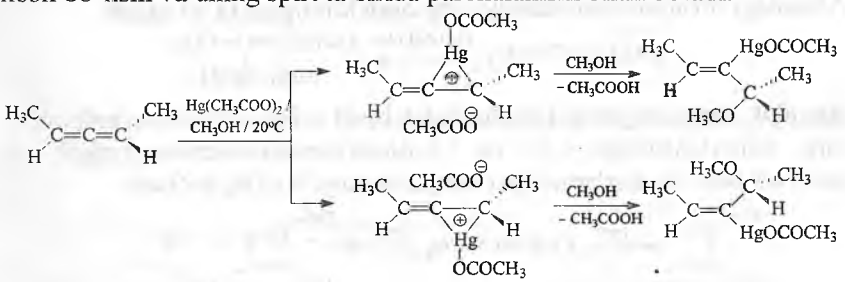




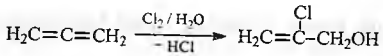
Allenlarni *gidromerkurlash* vodorod galogenidlar birikishiga o'xshash tarzda boradi. Elektrofil $^{+}Hg(OOCCH_3)$ zarracha propadienning terminal uglerod atomiga hujum qiladi. Muhitdagi CH_3O^{-} markaziy atomga birikadi:



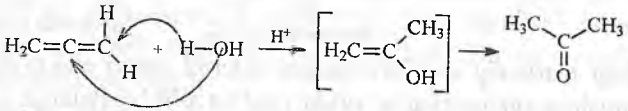
Almashgan allenlarda esa $^{+}Hg(OOCCH_3)$ zarrachaning markaziy atomga birikish mahsuloti hosil bo'ladi. Reaksiya ko'priksimon merkuriniy ioni hosil bo'lishi va uning spirt ta'sirida parchalanishi bilan boradi.



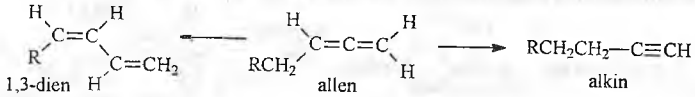
Allenlarga elektrofil birikish reaksiyalarining yo'nalishi reagentlar tabiatiga bog'liqligi aytib o'tildi. Masalan, propadienga xlorli suv ta'sir qilinganda xlor markaziy C atomiga birikadi:



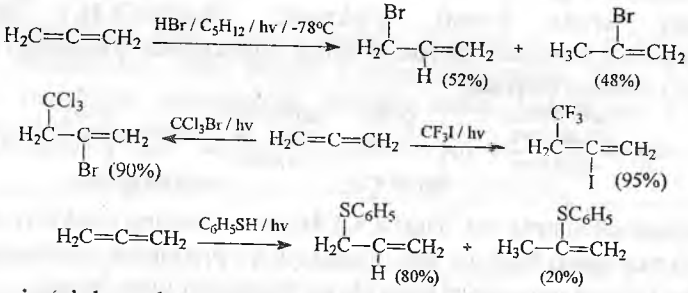
Kislotali katalizator ishtirokida allenlar gidratlanganida proton terminal C atomiga birikadi, bunda hosil bo'ladigan enol barqaror tautomer – atsetonga o'tadi:



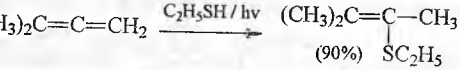
Kislota va ishqorlar ta'sirida allenlarning *prototrop qayta guruhlanishi* natijasida 1,3-dienlar, *allen-atsetilen qayta guruhlanishi* natijasida esa alkinlar hosil bo'ladi:



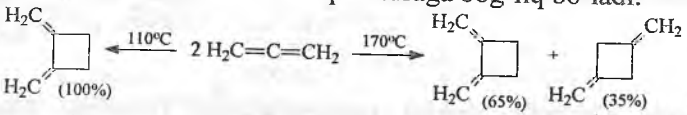
Allenlarga radikal birikish reaksiyalari ham xarakterlidir. Allenning qo'sh bog'iga HBr, H_2S, RSH, CCl_4, CBr_4, CF_3I kabi reagentlar radikal mexanizmda birikadi. Zanjirni boshlab beruvchi radikal allenning terminal uglerod atomiga hujum qiladi:



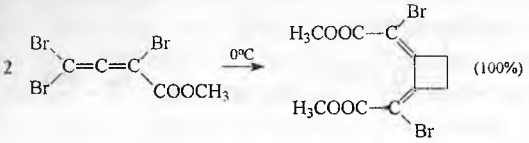
Allendagi o'rinbosarlar reaksiya regioselektivligiga ta'sir qiladi.

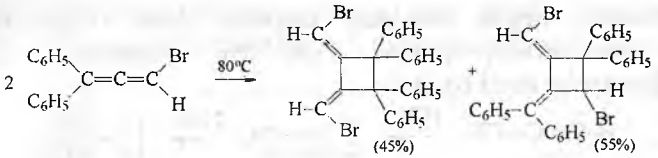


Allenlar dimerlanganda siklobutanlar hosil qiladi. Masalan, propadienning dimerlanishidan 1,2- va 1,3-dimetilensiklobutanlar aralashmasi hosil bo'ladi. Izomerlar nisbati temperaturaga bog'liq bo'ladi:



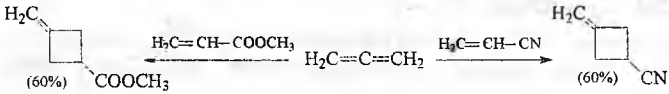
Almashgan allenlardan faqat 1,2-dimetilensiklobutanlar hosil bo'ladi:



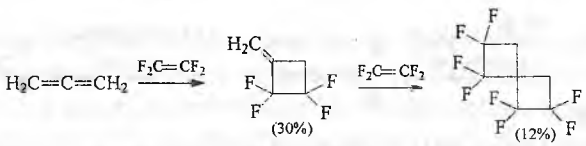


Allen tarkibida alkil guruhlari va galogenli o‘rinbosarlar bo‘lganida “bosh-bosh” turidagi dimerlanish, aril- o‘rinbosarlar bo‘lganida “bosh-dum” turidagi dimerlanish mahsulotlari olinadi.

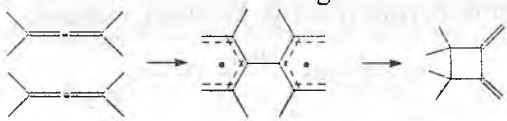
Allenlar elektronakseptor guruhlar tutgan alkenlar bilan siklobirikish reaksiyalariga kirishib metilensiklobutanlarni hosil qiladi:



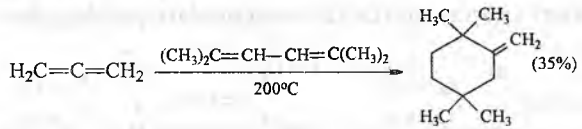
Tetraftoretilenning propadienga birikishidan dastlab metilen-tetraftorsiklobutan, so‘ngra ikkinchi molekulaning birikishidan bitsiklik oktaftoralkan hosil bo‘ladi:



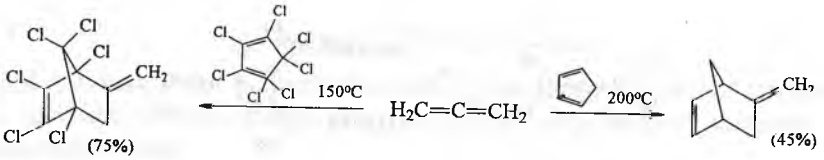
Allenlarning dimerlanish va siklobirikish reaksiyalari uchun biradikal intermediantlar hosil bo‘lishi bilan boradigan mexanizm taklif etilgan:



Allenlar kon’yugirlangan dienlar bilan birikib metilensiklogeksenlar hosil qiladi:



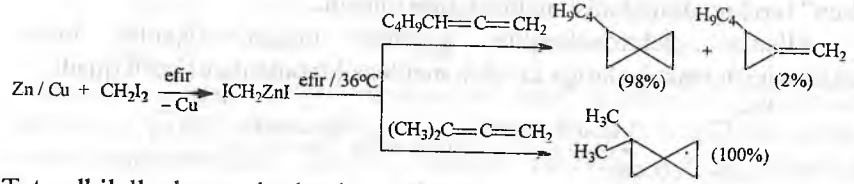
Allenlar Dils-Alder reaksiyalarida dienofil sifatida qatnashadi. Masalan, propadienning siklopentadien va geksaxlorsiklopentadien bilan o‘zaro ta’siridan tegishli *metilennorbornenlar* olingan:



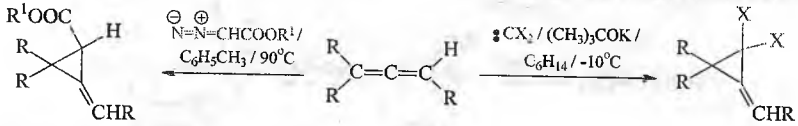
Kumulenlarning singlet shakldagi karbenlar bilan o'zaro ta'sirida dastlab *metilensiklopropanlar* (60-70% unumda), so'ngra spiro[2,2]pentanlar hosil bo'ladi:



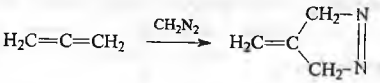
Reaksiyada karbenoid ICH_2ZnI qo'llanilganida to'g'ridan-to'g'ri spiropentanlar yuqori unumlarda hosil bo'ladi:



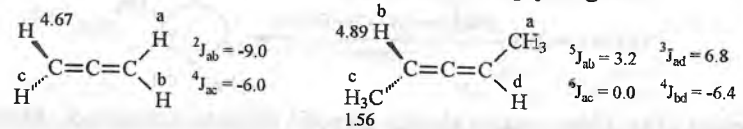
Tetraalkilallenlarga karbenlar birikishi metilensiklopropanlar hosil bo'lishi bosqichida tugallanadi. Shuningdek, karben dastlab allenning ko'p almashgan qo'sh bog'iga birikishi isbotlangan:



Allenlar polimerlanishida oligomerlar aralashmasi hosil bo'ladi (dimerdan geksamergacha). Ular qo'sh bog' tutgan boshqa birikmalar bilan ham siklobirikish reaksiyalariga kirishadi, masalan:

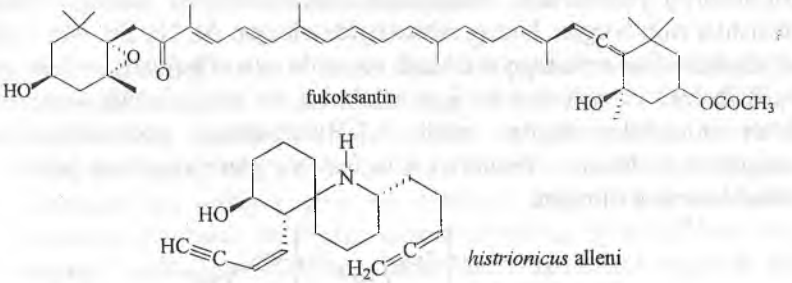


Allenlarga xos yutilish chiziqlari IQ-spektrning 1950cm^{-1} sohasida kuzatiladi. Allenlarning ^{1}H YaMR-spektrida protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari va spin-spin ta'sir konstantalari quyidagicha:



Allenlar quyi zamburug'lar, yuqori o'simliklar metabolitlarida, dengiz gidrobiontlari va hasharotlarning faoliyati mahsulotlarida aniqlangan.

Tabiatda eng ko‘p tarqalgan allen birikmasi *fukoksantin* pigmenti bo‘lib, u oddiy dengiz suvo‘tlari va diatomeyalarida topilgan. Allen baqa (histrionicus) teri qoplamasi ekstraktidan ajratilgan bo‘lib, o‘q zahari sifatida ishlatiladi. So’ya qurti jinsiy feromoni tarkibida, yuqori o‘simliklarning urug‘i moyida (masalan, Compositae oilasi) allenlar uchraydi. Allenlarni mikroorganizmlar ham ishlab chiqaradi. Allen fragmenti saqlovchi birikmalar hayvon alkaloidlarida ham topilgan:

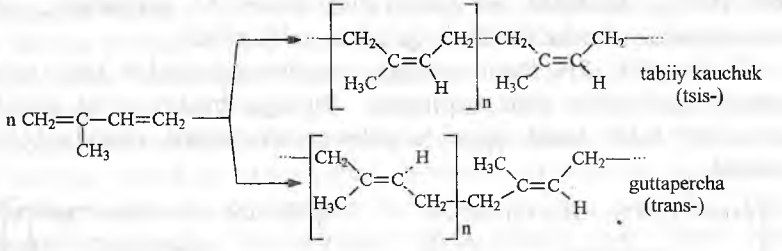


histrionicus alleni

Allenlar organik sintezda keng ishlatiladi. Ular prostaglandinlar, feromonlar, vitaminlar, dori preparatlari olishda oraliq mahsulotlar sifatida qatnashadi.

6. Kauchuklar

Ayrim o‘simliklar (tropik daraxtlar, ko‘ksag‘iz, tousag‘iz, гвайюла) ishlab chiqaradigan elastik yuqori molekulyar birikmalar *kauchuk* deb ataladi. Tabiiy kauchuk izoprenning 1,4-holatda polimerlanish mahsuloti bo‘lib, u benzol, CS_2 va xloroformda oson eriydi. Tabiiy kauchuk *sis*-tuzilishga ega. Boshqa turdagi o‘simliklar ishlab chiqaradigan kauchuksimon *guttapercha* ham izoprenning polimeri bo‘lib, uning makromolekulalarida izopren qismlari *trans*-konfiguratsiyada bo‘ladi:

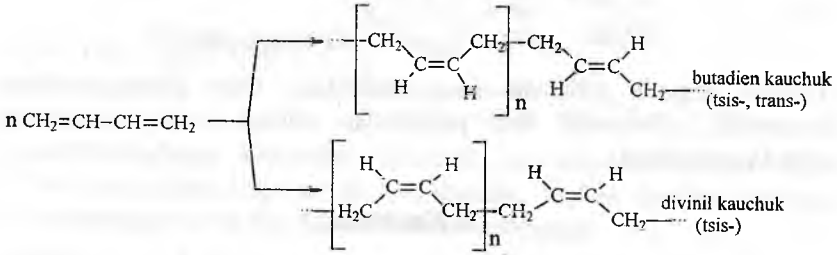


Oltingugurt, oltingugurt(I)xloridi bilan kauchukka ishlov berish *vulkanlash* deyiladi. Vulkanlangan kauchuk – *rezina* (0.5-5% S saqlaydi) tarkibida ko‘priksimon sulfid -S- yoki disulfid –S-S-

bog‘larining mavjudligi sababli kauchukdagi plastiklik yo‘qolib, mustahkamlik va elastiklik ortadi. Oltingugurt miqdori 30-50% ga yetkazilsa qattiq *ebonit* hosil bo‘ladi.

Akademik A.S. Sultonov (1913-1983), organik reaksiyalarning katalizi sohasidagi yirik olim, karbon kislotalarini dekarboksillash, furfurolni qaytarish, uglevodorodlar tarkibidagi oltingugurtni yo‘qotish, furan birikmalarini polimerlash, kauchuklar vulkanizatsiyasi katalizi sohasida izlanishlar olib borgan. Uning rahbarligida olingan Al, Ni, Zn, Mo saqlovchi katalizatorlar neftni qayta ishlash sohasida muvaffaqiyatli qo‘llanilgan.

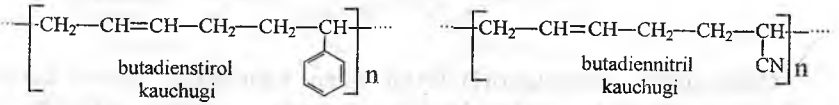
Kauchuk va rezinaga bo‘lgan talabning ko‘pligi sintetik kauchuklar ishlab chiqarishni taqozo etadi. 1,3-Butadienning polimerlanishidan noregulyar polimer – *butadien kauchuk* va stereoregulyar polimer – *divinil kauchuk* olingan:



Butadien kauchuk yemirilish, sovuq va deformatsiyaga chidamli. Rezina holida boshqa kauchuklar bilan birga shina, poyafzal ishlab chiqarishda va b. sohalarda ishlatiladi.

Xlorprenning suvli emulsiya holatida 40°C da kaliy persulfat $K_2S_2O_8$ ishtirokida radikal polimerlanishidan xlorpren kauchuk olinadi. *Xlorpren kauchuk* (neopren) yorug‘lik, ozon, issiqlik, moylar, neft mahsulotlari, organik erituvchilar, kislota va ishqorlar ta’siriga chidamli. Yemirilishga bardoshli va yonuvchan emas. U izolyatsiya, rezina mahsulotlari, yelimlar ishlab chiqarishda qo‘llaniladi.

Shuningdek, 2ta monomerning *sopolimerlanish*idan ham ko‘plab turdagi kauchuklar sintez qilingan. Bularga butadienning stirol va akrilonitril bilan hosil qilgan sopolimerlarini misol sifatida keltirish mumkin:



Butadienstirol kauchugi mustahkamligi bilan ajralib turadi, avtomobil shinasi protektorlari, poyafzal sanoati, sanitariya va gigiena

jihozlari sohasida ishlatiladi. U moy va organik erituvchilarga nisbatan chidamsiz.

Butadiennitril kauchugi esa surkov moylari va benzin, yuqori harorat, kislotalar ta'siriga chidamliligi bilan ajralib turadi. Lateks holida qog'oz va tekstil sanoatida ishlatiladi.

7. Plastmassalar

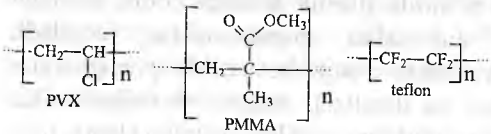
Tabiiy va sintetik yuqori molekulyar birikmalar asosida olinadigan, yuqori temperatura va bosim ta'sirida plastik holatga o'tib, berilgan shaklni saqlab qoladigan materiallar *plastmassalar* deyiladi. Plastmassalar metall, yog'och va shisha o'rnini bosa olishi evaziga avia- va mashinasozlik (ehtiyot qism va detallar), elektr- va radiotexnika, kimyo sanoati (trubalar, shlanglar, idishlar), qishloq xo'jaligi (lenta, to'r, plyonkalar) kabi sohalarda keng ishlatiladi. Plastmassa yog'och kabi yengil, po'lat kabi mustahkam va shisha kabi shaffof xususiyatlarni o'zida mujassam etadi. Ularga mexanik ishlov berish oson, kislota va ishqor kabi yemiruvchi moddalar ta'siriga esa barqarordir. Monomerdan yuqori molekulyar birikmalar hosil bo'lishida yangi C-C bog'i hosil bo'lishi bilan birga kichik molekulyar birikmalar ham (H_2O, HCl, NH_3 kabi) ajralib chiqsa – *polikondensatsiya* reaksiyalari deyiladi. Polimerlanishda olingan polimerning massasi dastlabki monomerlarnikiga teng, polikondensatsiyada esa monomerlar massasi yig'indisidan kichik bo'ladi. Shuningdek, har qaysi polimer makromolekulasi tarkibidagi monomer qismlarining soni turlicha bo'lishi sababli, polimerlarda *o'rtacha molekulyar massa* tushunchasi ishlatiladi. Ayrim plastmassalarning faqat polimerlardan (polietilen, poliamidlar) tashkil topsa, boshqalarida polimerning hissasi 20-60% dan oshmagani holda to'ldiruvchilar (yog'och uni, shisha tola, asbest kabi) qo'shilgan bo'ladi. Fenolformaldegid, mochevinaformaldegid, epoksid, rezinalardan olinadigan plastmassalarga to'ldiruvchilar plastmassa xossalarini ma'lum tomonga yo'naltirish (mexanik mustahkamlik, qattiqlik, olovbardoshlik kabi) maqsadida qo'shiladi. *Plastifikatorlar* – polimerga plastiklik xususiyatini beruvchi qo'shimcha moddalardir. Ularning miqdorini boshqargan holda egiluvchan, elastikligi yuqori materiallar olinadi. *Stabilizatorlar* qayta ishlash yoki ishlov berish jarayonida polimer materialining parchalanishini kamaytirish, issiqlik va nur ta'siriga chidamliligini oshirish, shuningdek rang berish maqsadlarida qo'shiladi.

Polivinilxlorid (PVX, PVC) vinilxloridning nur yoki qizdirish ta'sirida polimerlanishidan olinadi. U o'tkazgichlarni himoyalashda, sun'iy teri, linoleum, truba va nasoslar ishlab chiqarishda ishlatiladi.



PVX plastinka

Metilmetakrilatning polimerlanishidan organik shisha – *polimetilmetakrilat* (PMMA) hosil bo'ladi. Yelimlash va shaklini 100°C atrofida o'zgartirishi mumkin bo'lgan ushbu polimer muvaffaqiyat bilan silikat shisha o'rnida ishlatiladi:





PMMA – akvarium oynasi



organik shisha ichida bromli ampula

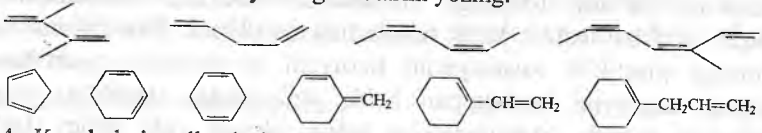
Ftorli polimerlar muhim ahamiyatga ega. Politetraftoretilen asosida olingan plastmassa – *teflon* yuqori darajada (-183°C dan +300°C gacha) issiqbardosh hisoblanadi, erituvchilarda erimaydi. Unga tutovchi qaynoq nitrat kislota, zar suvi, kontsentrlangan sulfat kislota, suyuqlantirilgan natriy ishqori, oksidlovchilar ta'sir qilmaydi. Faqat suyuqlantirilgan natriy metaligina uni sekinlik bilan yemiradi. Teflon qiyin sharoitlarda ishlovchi asbob va uskunalarning jihozlarini tayyorlashda tengsiz hisoblanadi.

Savol va topshiriqlar

1. Geksadien-2,4 va bromlarning ekvimolyar miqdorlardagi reaksiyasi: a) +40°C da; b) -80°C da olib borilganda qaysi mahsulotlar ko'proq hosil bo'ladi?

2. Tarkibi C_6H_{10} bo'lgan dien uglevodorodlarining fazoviy izomerlari formulalarini yozing va nomlang.

3. Quyida berilgan qaysi birikmalar Dils-Alder reaksiyasida dien sifatida qatnashishi mumkin? Reaksiya tenglamalarini yozing.



4. Kauchukni vulkanlash reaksiyasi tenglamasini yozing. Yangi bog'larni tushuntiring.

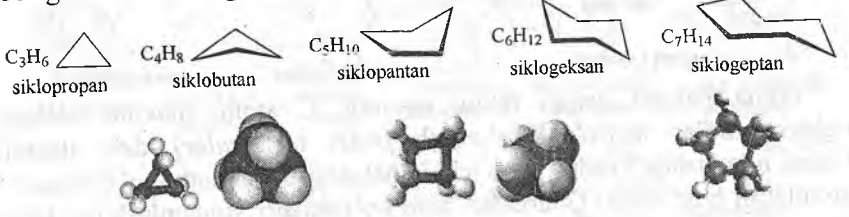
ALITSIKLIK QATOR UGLEVODORODLARI

VIII BOB. ALITSIKLIK UGLEVODORODLAR (SIKLOALKANLAR)

Aromatik tabiatga ega bo'lmagan halqali to'yingan va to'yinmagan uglevodorodlar *alitsiklik uglevodorodlar* (alicyclic hydrocarbons) hisoblanadi.

1. Tuzilishi, nomlanishi va izomeriyasi. Konformatsion analiz asoslari

Alitsiklik uglevodorodlarning tuzilishi har xil bo'lib, eng soddalari *polimetilen uglevodorodlari* - halqa hosil qiluvchi bir nechta CH_2-guruhlardan iborat. Ularning umumiy formulasi etilen qatori uglevodorodlariniki bilan bir xil C_nH_{2n}, ammo barcha C atomlari oddiy σ-bog' orqali bog'langan. Shunga ko'ra ular *sikloalkanlar* deyiladi. Etilen uglevodorodlari va sikloalkanlarning kimyoviy xossalari bir-biridan keskin farq qiladi, shu sababli ular bir-biriga gomolog bo'la olmaydilar. Sikloalkanlarni nomlashda uglerod atomlari soni mos bo'lgan alkan nomiga *siklo-* old qo'shimcha qo'shiladi:



siklopropan, siklobutan va siklopentan modellari

Sikloalkanlar (asosan siklopentan va siklogeksan) neft tarkibida uchraganligi sababli ularni *naftenlar* (yoki kimyoviy inertligi tufayli *sikloparafinlar*) ham deyiladi. Halqada to'yinmagan bog'lar bo'lganida tegishli sinf birikmalariga xos qo'shimchalar ham qo'llaniladi:



siklopropen

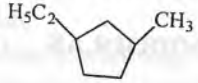


siklobutadien

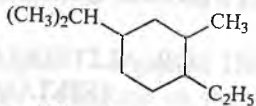


siklopentin

Halqadagi o‘rinbosarlar o‘rnini ko‘rsatuvchi raqamlar yig‘indisi minimal bo‘lgani holda, alifbo tartibida raqamlanadi:



1-etil-3-metilsiklopentan
(1-etil-4-metilsiklopentan emas)



1-etil-2-metil-4-izopropilsiklogeksan
(1-izopropil-3-metil-4-etilsiklogeksan emas)

Sikloalkanlardan hosil qilingan radikallarni nomlashda tegishli uglevodorod nomidagi *–an* qo‘shimcha *–il* qo‘shimchaga almashtiriladi:



$C_3H_5–$
siklopropil



$C_4H_7–$
siklobutil



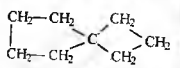
$C_5H_9–$
siklopentil



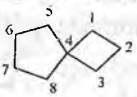
$C_6H_{11}–$
siklogeksil

Shuningdek, halqalari soniga ko‘ra *bi-* va *politsiklik uglevodorodlar* ham bo‘ladi. Agar uglevodorod tarkibida ikkita halqa uchun umumiy bo‘lgan bitta C atomi (tugun C atomi) mavjud bo‘lsa, ular *spirouglevodorodlar (spiroalkanlar)* deyiladi.

Spiroalkanlarning nomi tegishli alkan nomidan hosil qilinadi. Kvadrat qavs ichida tugun C atomining har qaysi tomonida nechta C atomi borligi ko‘rsatiladi. Tugun atomga qo‘shni bo‘lgan kichik halqadagi C atomidan raqamlash boshlanadi:

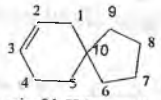


spiro[3,4]oktan



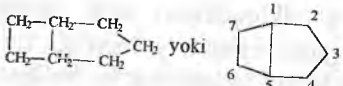


spiro[2,5]oktan

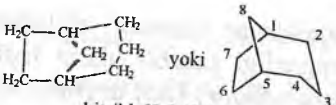


spiro[4,5]detsen-2

Ikkita halqasi uchun ikkita umumiy C atomi mavjud bo‘lgan uglevodorodlar *bitsikloalkanlar (ko‘prikli birikmalar)* deb ataladi. Ularni nomlashda kvadrat qavs ichida halqalar uchun umumiy bo‘lgan C atomlarini bog‘lovchi C atomlari soni ko‘rsatiladi. Raqamlash esa katta halqaning umumiy uglerod atomidan ikkinchi umumiy C atomi tomon boshlanadi:



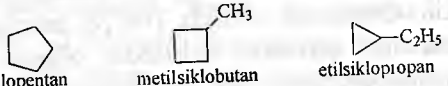
bitsiklo[3,2,0]geptan



bitsiklo[3,2,1]oktan

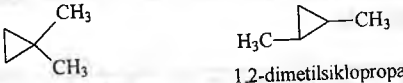
Bir halqali sikloalkanlarda to‘rt xil izomeriya kuzatiladi.

1. *Halqaning o'lchamiga ko'ra izomeriya.* Masalan, quyidagi C_5H_{10} tarkibli sikloalkan izomerlarida halqadagi uglerod atomlari soni kamayib borgan:



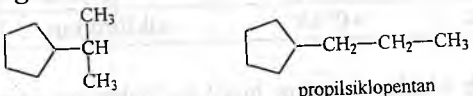
siklopentan metilsiklobutan etilsiklopropan

2. *Halqadagi o'rinbosarlar holati izomeriyasi.* Masalan:



1,1-dimetilsiklopropan 1,2-dimetilsiklopropan

3. *Yon zanjirdagi uglerod skeleti izomeriyasi.* Masalan:



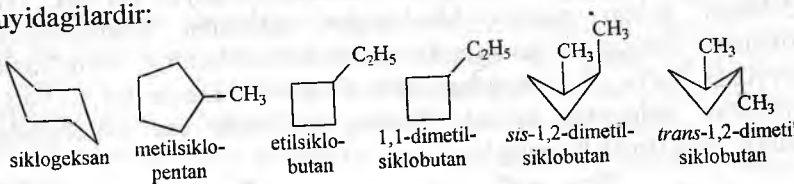
izopropilsiklopentan propilsiklopentan

4. *Sis-trans-izomeriya* – halqadagi C-C bog'lari atrofida erkin aylanish imkoni bo'lmaganligi sababli yuzaga keladigan izomeriya. Masalan:

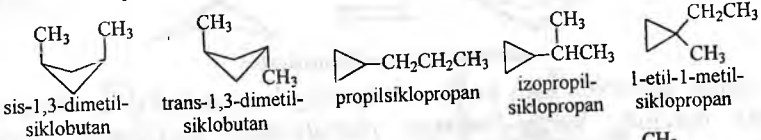


sis-1,2-dimeilsiklobutan *trans*-1,2-dimetilsiklobutan

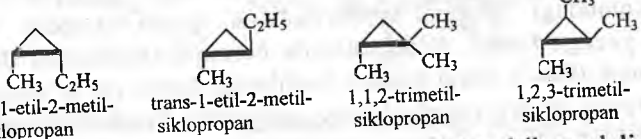
Tarkibi C_6H_{12} formulaga mos keluvchi sikloalkanlarning izomerlari quyidagilardir:



siklogeksan metilsiklo-pentan etilsiklo-butan 1,1-dimetil-siklobutan *sis*-1,2-dimetil-siklobutan *trans*-1,2-dimetil-siklobutan



sis-1,3-dimetil-siklobutan trans-1,3-dimetil-siklobutan propilsiklopropan izopropil-siklopropan 1-etil-1-metil-siklopropan



sis-1-etil-2-metil-siklopropan trans-1-etil-2-metil-siklopropan 1,1,2-trimetil-siklopropan 1,2,3-trimetil-siklopropan

Vant-Goff taklif qilgan uglerod atomining tetraedrik modeli asosida Bayer *halqaning barqarorligi haqida* shunday fikrni ilgari surdi:

birinchidan, *halqali tuzilishlar tekis bo'lishi* kerak, ikkinchidan, *valent burchaklarning* $109°28'$ *burchakdan chetlanishi halqaning kuchlanganlik o'lchovi sifatida olinadi*. Bunday chetlanishlarni esa hisoblash mumkin. Chetlanish sifatida $109°28'$ burchakdan mos to'g'ri ko'pyoq ichki burchagi qiymatini ayirishdan olingan natijaning yarmi olinadi. Masalan, siklopropanga mos teng tomonli uchburchakning ichki burchagi $60°$. Bundan: $(109°28' - 60°)/2 = 24°44'$. Boshqa halqalar uchun bu qiymat quyidagicha:

siklopropan	$+24°44'$	siklogeksan	$-5°16'$
siklobutan	$+9°44'$	siklogeptan	$-9°33'$
siklopentan	$+0°44'$	siklooktan	$-12°51'$

Kuchlanish o'lchami halqa hosil bo'lishining oson yoki qiyinligini va ularning nisbiy barqarorligini baholab beradi. Demak, *Bayer nazariyasi*ga ko'ra eng barqaror halqa siklopentanda, so'ngra siklogeksanda, eng beqarori esa siklopropanda bo'ladi. Bayerning gipotezalari keyinchalik o'z tasdig'ini topmadi, chunki 4tadan ortiq a'zoli halqalar tekis emas va ularda kuchlanish deyarli yo'q. Shunga qaramasdan bu nazariya tabiatda uchraydigan besh va olti a'zoli halqalarning boshqalardan ko'ra barqaror bo'lishini isbotladi.

Siklopropandagi uglerod zanjiri kuchlanishidan farq qilib, siklobutanda H atomlari tufayli ham kuchlanish paydo bo'ladi. Tekis siklobutan uchun nazariy hisoblangan qiymatlar termokimyoviy tajribalarda olingan ma'lumotlardan ancha katta. Shuning uchun hozirgi tasavvurga ko'ra siklobutandagi bitta C atomi boshqa 3ta C yotgan tekislikdan tashqarida bo'ladi. Buning natijasida esa molekuladagi umumiy kuchlanish kamayadi:



siklobutanning konformatsiyalari

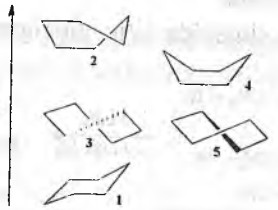
Qulay tormozlangan konformerlarning ham mumkin bo'lmaydigan holati mavjud, bunga *torsion (buraluvchi) kuchlanish* deyiladi. Siklopentandagi notekis konformatsiya aynan shunday kuchlanish tufayli yuzaga keladi. Siklopentanda burchak kuchlanishi deyarli yo'q (chetlanish $0°44'$), lekin torsion kuchlanish katta. Bu to'silgan 5 juft H atomlarining o'zaro itarishishining natijasidir. Bunda C atomlaridan biri halqa tekisligidan ~0.05nm masofaga tashqariga chiqadi. Halqaning bunday buralishi burchak kuchlanishini birmuncha oshiradi.

Siklopentandagi atomlarning notekis joylashishi elektron difraksiyasi usulida tasdiqlangan.

Siklogeksandagi mavjud *"kreslo"* va *"vanna"* konformerlarining erkin energiyalari ~33kJ/molga farq qiladi, bu ularni alohida modda sifatida ajratib olish uchun yetarli emas. Lekin siklogeksan asosan torsion kuchlanishga ega bo'lmagan *"kreslo"* shaklda bo'ladi, deb aytish mumkin:

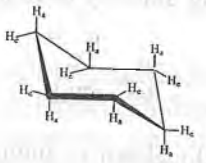


kreslo-konformatsiya vanna-konformatsiya tvist-konformatsiya



siklogeksan konformerlarining energiyasi bo'yicha joylashishi:
1 – "kreslo"; 3, 5 – "tvist"-konformatsiya; 4 – "vanna"; 2 – "yarim-kreslo" yoki "konvert"

Siklogeksanning C-H bog'lari yo'nalishlarini *"kreslo"* shakli misolida ko'rib chiqamiz. Buning uchun molekulaning barcha uglerod atomlariga yaqin bo'ladigan holatda tekislik o'tkaziladi; oltita H atomi ana shu tekislik bo'ylab yotadi (yoki shunga yaqin holda) va *ekvatorial H atomlari* (H_e) deyiladi, boshqa oltitasi esa shu tekislikka nisbatan perpendikulyar joylashadi, ular *aksial H atomlari* (H_a) deyiladi. Har bir uglerod atomida bitta ekvatorial va bitta aksial H atomlari mavjud bo'ladi:



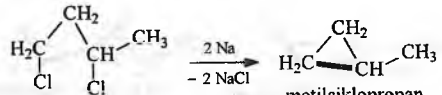
siklogeksan 

Katta hajmli o'rinbosarlar siklogeksanda ekvatorial holatni egallashga harakat qiladi, chunki shu holatda fazoviy to'sqinlik kamayadi va bu omil halqaning konformatsiyasini belgilaydi. Ekvatorial va aksial H atomlari ^{1}H YaMR-spektrida turli xil kimyoviy siljish va spin-spin ta'sir

konstantalariga ega. Shu sababli bu spektroskopiya usuli konformatsion analizda muhim ahamiyat kasb etadi.

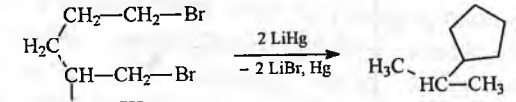
2. Olinish usullari

1. Ichkimolekulyar Vyurs reaksiyasi 3, 4 va 5 a'zoli halqalarni sintez qilish imkonini beradi (Freynd):



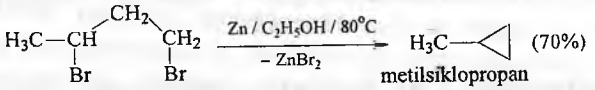
1,3-dixlorbutan — metilsiklopropan

4 va 5 a'zoli halqalar sintezida litiy amalgamasi ishlatiladi (Konnor, Uilson).



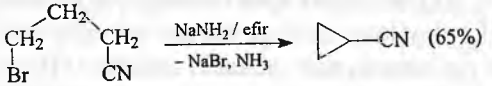
1,5-dibrom-3-izopropilpentan — izopropilsiklopentan

1,3-Digalogenalkanlardan galogenlarni tortib olish (Gustavson):

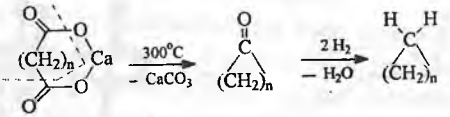


1,3-dibrombutan — metilsiklopropan

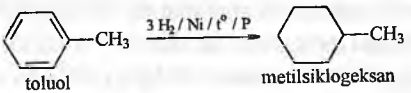
2. 1,3-Holatda elektronakseptor guruhlar tutgan uglevodorod hosilasidan vodorodgalogenidni tortib olish siklopropan hosilalarini beradi:



3. Ikki asosli karbon kislotalarning Ca (yoki Th)li tuzlarini piroliz qilib (quruq haydash) olingan siklik ketonlarni qaytarish. Bu usul besh va undan ortiq a'zoli sikloalkanlarni olishning umumiy usuli hisoblanadi.

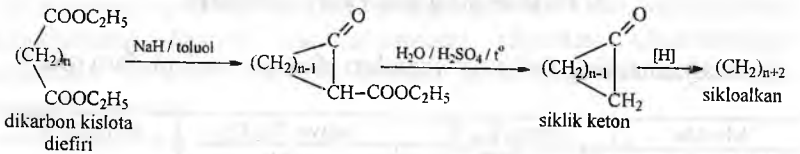


4. Benzol gomologlarini gidrogenlab siklogeksan va uning gomologlari olinadi:

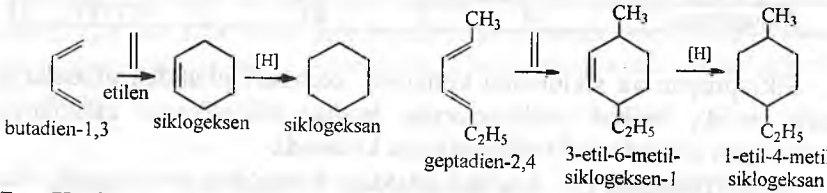


toluol — metilsiklogeksan

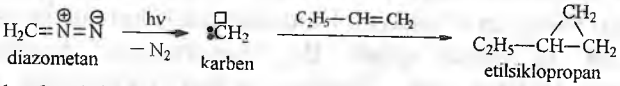
5. Dikman kondensatsiyasi - dikarbon kislota murakkab efirining *ichki molekulyar kondensatsiyasi* bo'lib, murakkab efir kondensatsiyasining xususiy holi hisoblanadi. Reaksiyada 5 va 6 a'zoli halqalar (ya'ni n = 4 va 5) 70-80% unumda hosil bo'ladi. Shuningdek, ushbu reaksiya yuqori texnologiyalar qo'llagan holda makrotsikllar (n ≥ 12) sintezida ham ishlatiladi:



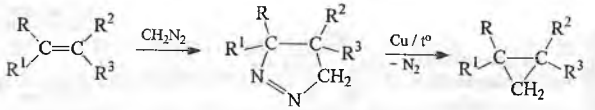
6. Dien sintezi (Dils-Alder reaksiyasi)da olingan siklogeksen va uning hosilalarini qaytarish tegishli sikloalkanlarga olib keladi:



7. Karben yordamida olish. Organik radikallar hisoblanuvchi karbenlarning alkenlar bilan ta'siridan siklopropan hosilalari sintez qilinadi:

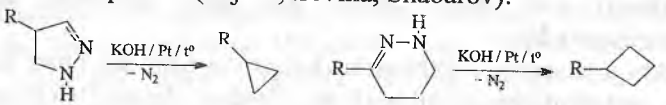


Reaksiyada dastlab geterotsiklik birikma hosil bo'ladi, u Cu ishtirokida qizdirilgandan N_2 ajralib siklopropan halqasiga olib keladi (Byuxner, Kursius):

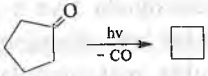


8. Etilen uglevodorodlaridan olish. Etilenning UB-nur ta'sirida dimerlanishi (siklobirikish)dan siklobutan hosil bo'ladi.

9. Siklik gidrazonlarni katalitik parchalashda siklopropan va siklobutan hosilalari sintez qilinadi (Kijner, Levina, Shabarov):



10. Siklopentanonning fotolizi mahsulotlari orasida siklobutan ham bo‘ladi (Benson, Kistyakovskiy):



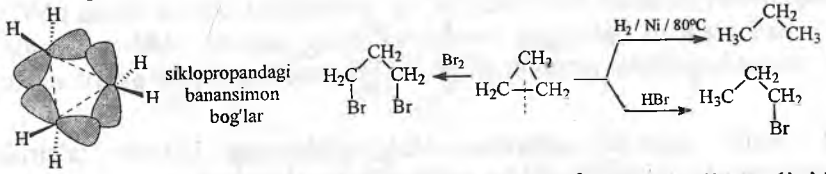
3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Sikloalkanlarning fizikaviy xossalari alkanlardan kam farq qiladi.

Modda	suyuq.T., °C	qayn.T., °C	zichligi, d^{20}
Siklopropan	-127	-34	-
Siklobutan	-50	-13	-
Siklopentan	-93	49	0.7512
Siklogeksan	-7	81	0.7793

Siklopropan va siklobutan kimyoviy xossalari jihatidan alkenlarga yaqin bo‘lib, *birikish reaksiyalari*ga, boshqa sikloalkanlar alkanlarga xos bo‘lgan *almashinish reaksiyalari*ga kirishadi.

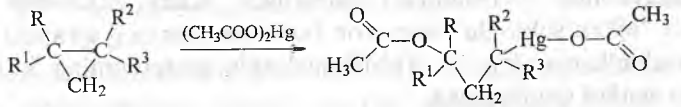
Siklopropandagi C-C bog‘lari odatdagi σ-bog‘dan, shuningdek, ular atom orbitallarining gibridlanishi ham odatdagi sp^3-gibridlanishdan birmuncha farq qiladi. Bu bog‘larni hosil qilgan elektron bulutlar qoplanishi atomlarni bog‘lovchi to‘g‘ri chiziqdan tashqarida bo‘lib, alkenlardagi π-bog‘ga o‘xshaydi. Halqadagi ichki burchaklar nazariy 60° o‘rniga 106° ni tashkil qiladi. Bu *“banansimon” bog‘*lar qisman to‘yinmagan tabiatga ega. Shuning uchun siklopropan halqaning ochilishi bilan boradigan gidrogenlanish, galogenlar va vodorodgalogenidlarni biriktirish reaksiyalariga oson kirishadi.



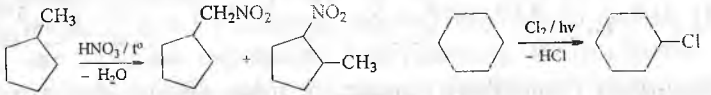
Siklobutan nisbatan yuqoriroq haroratda (120°C) Pt katalizatorligida gidrogenlanadi. Bulardan farq qilib katta o‘lchamdagi halqalarning (siklogeksan) C-C bog‘i 200°C dan past haroratda uzilmaydi (gidrogenlanmaydi).

Elektron akseptor o‘rinbosarlar halqaning ochilishi bilan boradigan birikish reaksiyalarini qiyinlashtiradi, elektron donor o‘rinbosarlar esa

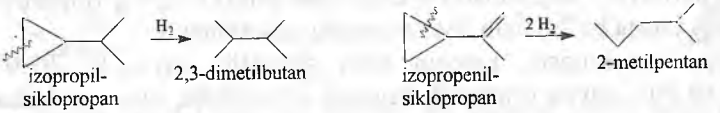
osonlashtiradi. Masalan, alkilalmashgan siklopropanlar simob atsetatini oson biriktiradi:



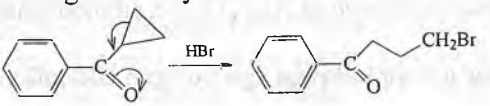
Siklopentan va siklogeksanlarni galogenlash, nitrolash, sulfoxlorlash reaksiyalarining sharoiti va mexanizmi jihatidan alkanlarnikiga o'xshashdir. Masalan, metilsiklopentan yon zanjirga va halqaga nitrolanishi mumkin:



Izopropilsiklopropan va izopropenilsiklopropanlarni gidrogenlashda turli mahsulotlar hosil bo'lishi izopropenilsiklopropanda qo'sh bog' bilan siklopropan halqasining 1,3-dienlardagi kabi tutashishda qatnashishini ko'rsatadi:

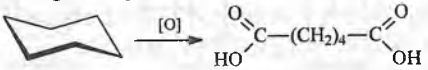


Benzoiltsiklopropanning siklopropan halqasiga HBr birikishi Markovnikov qoidasiga teskari yo'nalishda boradi:



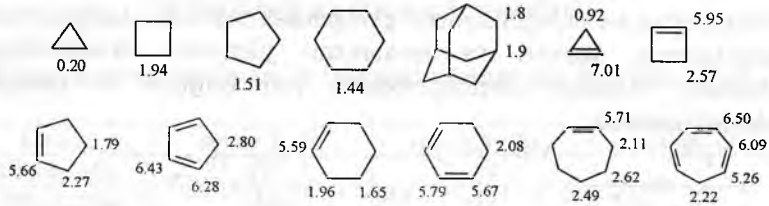
4. Sikloalkanlarning tuzilishini aniqlash. Ayrim vakillari

Sikloalkanlar tuzilishini aniqlashda odatda kimyoviy usullar qo'llanilmaydi. Ba'zan kuchli oksidlovchi ta'sirida ularni oksidlashda uglerod atomlari soni o'zgarmagan tegishli dikarbon kislotalar olinadi.



Sikloalkanlarning IQ-spektrlari alkanlarnikiga o'xshash, ammo alkanlardagi kabi CH_3 guruhga xos 1380cm^{-1} sohadagi yutilish chiziqlari bo'lmaydi. Sikloalkanlarning UB-spektri ham 200nm dan yuqorida yutilish chiziqlari hosil qilmaydi, shuning uchun ular boshqa moddalarning UB-spektrlarini olishda erituvchi sifatida ishlatiladi.

^{1}H YaMR-spekrida o‘ziga xos bo‘lgan siklopropan halqasi protonlari oson aniqlanadi. Halqaga bevosita bog‘langan protonlar kuchli maydonda (0.1-0.6m.u.) kuzatiladi. Katta o‘lchamli halqa protonlari “alkan sohasida” namoyon bo‘lsada, ularning ajralishi qiyin. Ayrim sikloalkanlarning ^{1}H YaMR-spektrida protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari quyidagicha:

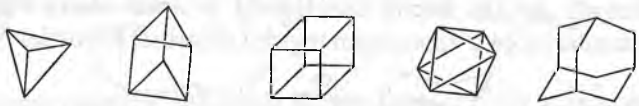


Siklopropan (trimetilen) rangsiz, petroley efiriga o‘xshash hidli, o‘tkir ta’mli, yonuvchan gaz. Suvda kam eriydi (+20°C da 2.85 hajm suvda 1 hajm gaz eriydi). Spirt, petroley efiri, xloroform va moylarda (suyuq yog‘larda) eriydi. Uning havo bilan aralashmasi elektr uchquni ta’sirida portlaydi. Shu sababli siklopropan yaxshi og‘riq qoldiruvchi (anestezik) vosita bo‘lsa ham, bu maqsadda ishlatilmaydi.

Siklopentan rangsiz, kerosin hidli suyuqlik, suyuq.T. -93.9°C, qayn.T. 49.3°C, suvda erimaydi, organik erituvchilar bilan aralashadi. Neft tarkibida uchraydi. Siklopentanonni qaytarib olinadi. *Siklogeksan* rangsiz suyuqlik, neftni haydab olinadi, erituvchi sifatida keng qo‘llaniladi. *Oktaftorsiklobutan* (C_4F_8) freon sifatida ishlatilgan.

5. Ko‘pyoqli halqaga ega bo‘lgan sikloalkanlar

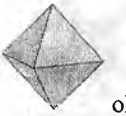
Nazariy va amaliy ahamiyatga ega bo‘lgan ko‘pyoqli halqaga ega sikloalkanlarni sintez qilish va kimyoviy xossalarini o‘rganish so‘nggi yillarda katta qiziqish uyg‘otmoqda. Bunday sikloalkanlarga quyidagilar misol bo‘ladi:



Ular kristallarda yuqori tartibli joylashish qobiliyatiga ega bo‘lib, yonganda hajm birligida yuqori darajadagi issiqlik hosil qila oladi. Shuning uchun ular istiqbolli yonilg‘i aralashmalari sifatida qaralishi mumkin:

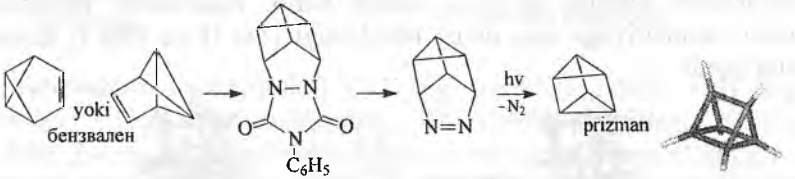


tetraedran (hozirda sintez qilinmagan)



oktaedran

Prizman C_6H_6 tarkibli politsiklik uglevodorod, benzolning izomeri. Uning molekulasidagi uglerod atomlari uchburchakli prizma shaklida fazoviy joylashgan. Prizman rangsiz, portlash xavfi bor suyuqlik, xona haroratida barqaror. U 90°Cda 11 soat davomida 50% benzolga izomerlanadi. Uning nisbatan barqaror hosilalari sintez qilingan. Ladenburg benzolga prizmanning tuzilishini taklif etgan, shuning uchun uning ikkinchi nomi "*Ladenburg benzoli*" deyiladi. U dastlab 1973 yil Kats va Ektonlar tomonidan benzvalenning azohosilasidan 1.8% unumda sintez qilingan. Prizman (prismane) sintezi quyidagi bosqichlarni o'z ichiga oladi:

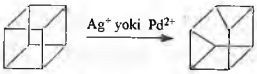


Kuban (C_8H_8) kub tugunlarida 8ta uglerod atomi tutgan sintetik uglevodorod, har bir C atomiga bittadan H atomlari bog'lagan. U qattiq kristall modda, organik erituvchilarda eriydi, hozirda zichligi eng katta bo'lgan uglevodorod hisoblanadi (d=1.29g/ml), suyuq.T. 131°C. Kuban dastlab 1964y Iton (Eaton) tomonidan sintez qilingan. Uning molekulasida C-C-C bog'lari orasidagi burchak 90° bo'lib, o'ta yuqori kuchlanishga ega. Shuning uchun kuban birikmalari yuqori reaksion qobiliyatga ega, ular yuqori energiyali yoqilg'i va portlovchi (masalan, oktanitrokuban va geptanitrokuban) moddalardir. Kuban va unga o'xshash birikmalar tibbiyot va nanotexnologiya sohalarida ishlatish istiqbollariga ega. Kubanni 2-siklopentenondan sintez qilingan. Unga o'xshash tuzilishdagi kubsimon birikmalar proteinlar qatorida ham topilgan ($[Fe_4\text{-}S_4]$ klasterlari). Ko'pgina metalorganik birikmalar kubsimon tuzilishga ega. Masalan, $(Ph_3PAg)_4I_4$ va $(CH_3Li)_4$.

Kunean C_8H_8 karkas (3 o'lchamli) tuzilishdagi to'yingan uglevodorod. U kubanning nodir metall ionlari katalizatorligidagi σ-bog'ning qayta guruhlanishidan sintez qilinadi:



kuban



kunean

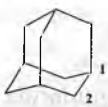


Kunean molekulasida 3 turdagi ekvivalent uglerod atomlari borligi YaMR spektrida aniqlangan. Kuneandagi uglerod skeletining molekulyar grafi muntazam noekvivalent cho'qqilarga ega graf, shuning uchun u kompyuter kimyosi algoritmlarida muhim test ob'yekti sifatida qo'llanilishi mumkin. Kuneanning ayrim hosilalari suyuq kristall xossalarini namoyon qiladi.

Adamantan (tritsiklo[3.3.1.$1^{3,7}$]dekan, adamantane) $C_{10}H_{16}$ to'yingan ko'priksimon tritsiklik uglevodorod, molekulasi "kreslo" konformatsiyasidagi 3ta siklogeksan fragmentidan iborat. Kristall panjarasi olmosnikiga o'xshash. Adamantan molekulasida burchak kuchlanishlari yo'q. Uning kashf etilishi zamonaviy organik kimyoda yangi bo'lim – *poliedranlar kimyosi* bo'limini ochib berdi. Adamantan molekulasi yuqori simmetriyaga ega, uning tarkibidagi 16ta H va 10ta C atomi 2 turga kiradi.



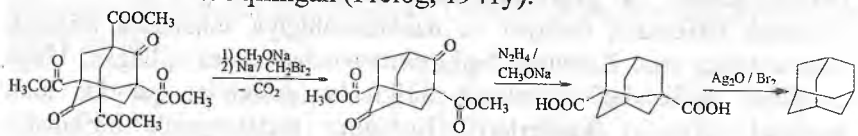
adamantan



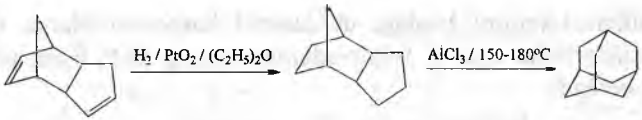


Birinchi turga *tugunlardagi* (4ta, 1,3,5,7-C atomlari), ikkinchisiga *ko'priksimon* (6ta, 2,4,6,8,9,10-C atomlari) holatlarda joylashgan atomlar kiradi. Adamantan uglevodorodlar orasida eng yuqori suyuqlanish temperaturasiga ega (269°C), zichligi 1.07g/ml. Kamfora hidli. U kislorodsiz sharoitda 660°C gacha qizdirishga ham chidamli.

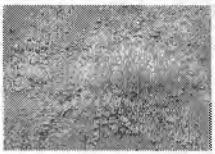
Adamantan va uning hosilalari neft tarkibida (0.0001-0.03%) uchraydi. Adamantan dastlab Meerveyn efiridan bir necha bosqichlarda kam unumda sintez qilingan (Prelog, 1941y).



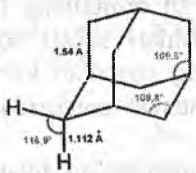
Hozirda bu usul adamantan olishda ishlatilmasa ham, undan 1,3-adamantandikarbon kislotalari sintezida foydalaniladi. Adamantan olishning boshqa usulida siklopentadien dimeri dastlab katalitik gidrogenlanadi, so'ngra mahsulot Lyuis kislotalari ($AlCl_3$ yoki $AlBr_3$) ishtirokida adamantanga izomerlanadi.

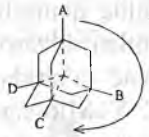


1960y "Dyupon" firmasi 42% unumda adamantan sinteziga patent olgan va uning kimyoviy o'zgarishlarini o'rganish rivojlangan. Adamantan suvda erimaydi, qutbsiz organik erituvchilarda eriydi. Xona haroratida sekin sublimatsiyalanadi. Suv bug'i bilan haydaladi.



Adamantan kristallari



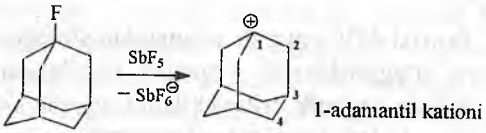


Adamantanning optik faol R-izomeri (guruhlar kattaligi A-B-C-D tartibida kamayadi)

Adamantan molekulasida C-C bog' uzunligi 1.54Å, C-H bog' uzunligi 1.112Å. Adamantanning ^1H YaMR-spektridagi ($CDCl_3$) kuchsiz 2ta signal ko'prikdagi (1.8m.u.) va tugunlardagi (1.9m.u.) C atomlari protonlariga mos keladi. ^{13}C-YaMR spektrida tugunlardagi C atomlari 28.46m.u. va ko'prikdagi C atomlari 37.85m.u. sohada kuzatiladi. Adamantanning mass-spektrlarida asosiy cho'qqi molekulyar m/z = 136 ioniga mos keladi. Uning fragmentlarga bo'linishidan m/z qiymatlari 93, 80, 79, 67, 41, 39 bo'lgan bo'laklar qayd qilinadi. Tugunlaridagi C atomlarida to'rt xil o'rinbosar tutgan adamantan molekulalari xiral va optik faol bo'ladi. Masalan, H, Br, CH_3– va –COOH guruhlari tutgan adamantanda optik faollik aniqlanib, ularning enantiomerlari ajratilgan. Bu enantiomerlarning solishtirma burish burchagi juda kam farq qiladi (odatda 1° gacha). Bu holat o'rinbosarning odatdagi asimmetrik C atomiga nisbatan xiral markazdan uzoq joylashganligi bilan tushuntiriladi.

Adamantan yuqori bosim va 480°C haroratda grafitga aylana boshlaydi. Ma'lumki, tarkibida faqat σ-bog' tutgan uglevodorodlar kimyoviy jihatdan inert bo'ladi. Ammo adamantan va uning hosilalari reaksion qobiliyati yuqori birikmalardir. Bu asosan oraliq mahsulot sifatida karbokation hosil bo'lishi bilan boruvchi ion reaksiyalarda kuzatiladi.

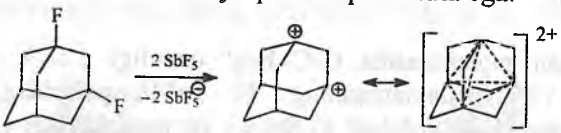
1-Adamantil-kationi boshqa uchlamchi karbokationlarga nisbatan yuqori barqarorlikka ega. U 1-ftor-adamantanning SbF_5 bilan ta'siridan oson hosil bo'ladi:



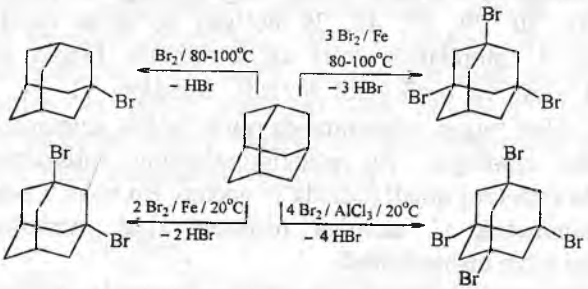
1-adamantil kationi

Kationning barqarorligiga uzoqdagi markazlarning zaryad taqsimlanishida qatnashishi va bo'sh orbitalning C(β)-C(γ) bog'lar σ-orbitallari bilan o'zaro ta'sirlashishlari sabab bo'ladi. Molekuladagi musbat zaryad ta'sirida atomlarning signallari kuchsiz maydon tomon siljiydi. ^{13}C YaMR signallarida musbat markazdan uzoq bo'lgan γ-C atomlari ko'proq dezekranlanadi.

Superkislotalar eritmasida adamantanning dikationi olingan. U "uch o'lchamli aromatiklik" sababli yuqori barqarorlikka ega:



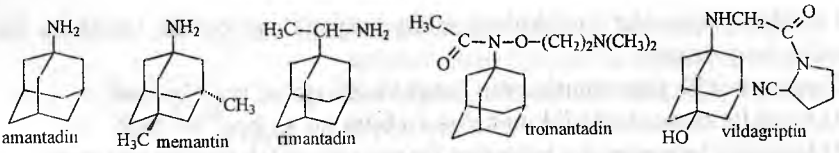
Adamantan tugunlaridagi atomlarning reaksion qobiliyati yuqori bo'ladi. Masalan, uni brom bilan qaynatilganda 1-bromadamantan hosil bo'ladi. Lyuis kislotalari katalizatorligida ikki, uch va to'rt almashgan bromadamantanlar sintez qilish mumkin.



Reaksiya oraliq mahsulot sifatida adamantil karbokationi hosil bo'lishi bilan (ion mexanizmda) boradi.

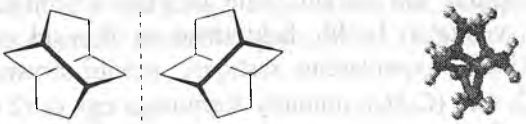
Adamantan molekulasidagi ko'prik holatlarning reaksion qobiliyati tugunlardagi holatlarga nisbatan kam bo'ladi. U konsentrlangan H_2SO_4 ta'sirida oksidlanib adamantanonni hosil qiladi.

Adamantanning quyidagi hosilalari tibbiyotda ishlatiladi:



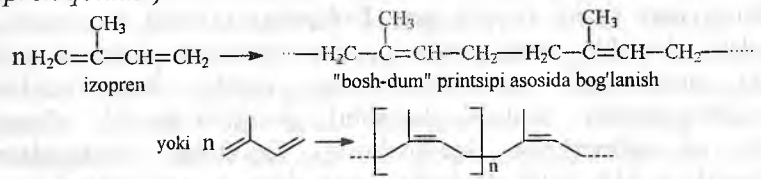
Adamantan hosilalari shuningdek, parfyumeriya, texnika, nanotexnologiya sohalarida ham qo'llaniladi.

Tvistan (tritsiklo[4.4.0.0^{3,8}]dekan, twistane) $C_{10}H_{16}$ tarkibli karkas uglevodorod. Adamantanning izomeri. Uning 6 a'zoli halqasi tvist konformatsiyada bo'ladi (nomi shundan kelib chiqqan). Tvistan 2ta stereoizomer holida mavjud:

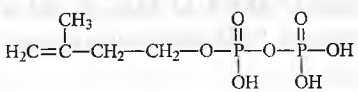


6. Izoprenoidlarning turlari va tabiiy manbalari

Tarkibida dimer, trimer, tetramer va h.k. holdagi izopren qoldig'i saqlagan, o'simlik va hayvonot olamida keng tarqalgan birikmalar *izoprenoidlar* (isoprenoids) deb ataladi. Izoprenoidlar tarkibidagi izopren molekulalari o'zaro "bosh-dum" prinsipi asosida bog'langan (*izopren qoidasi*) bo'ladi:



Ammo, bu birikmalarni tirik organizmdagi biosintez jarayonida izoprendan hosil bo'ladi deyish noto'g'ri. Izoprenoidlarning hosil bo'lishida shu qatordagi spirtlar va ularning birikmalari, masalan, 3-metilbutenilpirofosfat (izopentilpirofosfat) dastlabki modda vazifasini bajaradi.



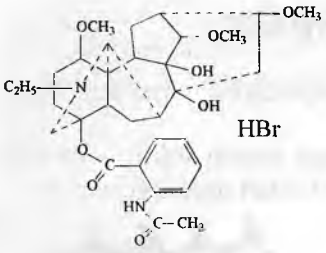
$C_{10}H_{16}$ yoki $(C_5H_8)_2$ tarkibga ega bo'lgan, izopren qoldig'i saqlagan uglevodorodlar *terpen*lar (terpenes)dir. Ular 4 guruhga bo'linadi:

1) alifatik terpenlar molekulasi ochiq zanjirga ega bo‘lib, tarkibida 3ta qo‘sh bog‘ tutadi;
2) monotsiklik terpenlarda bitta halqa va 2ta qo‘sh bog‘ bo‘ladi;
3) bitsiklik terpenlarda ikkita halqa va bitta qo‘sh bog‘ bo‘ladi;
4) tritsiklik terpenlar 3ta halqadan iborat, ular qo‘sh bog‘ga ega emas.

Ayrim o‘simliklarning maydalangan barg yoki urug‘larini suv bug‘i yordamida haydalganida efir moylari ajralib chiqadi. Efir moylari kuchli va yoqimli hid taratuvchi suyuqliklar bo‘lib, ko‘pchiligi parfyumeriya, farmatsiya, qandolatchilik sanoatida ishlatiladi. Ularning tarkibi terpenlar yoki ularning kislorodli hosilalari – *terpenoidlar* (terpenoids)dan iborat. Aynan shu moddalar o‘simlikning gul va mevalariga yoqimli hid beradi. Efir moylari o‘simliklarning o‘zini himoya qilish vositalari bo‘lib, bakteritsid va fitonsid xossalarga ega. Ularning tarkibida terpenlardan tashqari, tarkibi o‘xshash moddalar borligi sababli, ular $(C_5H_8)_n$ umumiy formulaga ega (n=2 terpenlar, n>2 politerpenlar). Politerpenlar *seksviterpenlar* $C_{15}H_{24}$ (n=3), *diterpenlar* $C_{20}H_{32}$ (n=4), *triterpenlar* $C_{30}H_{48}$ (n=6) va h. turlarga bo‘linadi.

Diterpen alkaloidlari qatoriga kiruvchi lappakonitin gidrobromidi asosidagi yangi yuqori samarali antiaritmik *allapinin* dori vositasi zamonaviy tibbiyot talablariga to‘la javob beradi.

F.S. Sadriddinov (1932-1987) tibbiyot amaliyotiga mahalliy mushaklarni bo‘shashtiruvchi (kurarepodobniy) vosita – *kvalidil*ni olib kirgan. Pirrolidin, tetragidroizoxinolin, xinolin alkaloidlari va ularning hosilalari farmakologiyasini o‘rgangan. U farmakologik vositalarni markaziy nerv tizimi va oliy nerv faoliyatiga ta’sirini o‘rgangan. Bu sohadagi izlanishlar yangi psixotrop, antixolinesteraz (dezoksipeganin), og‘riq qoldiruvchi va shamollashga qarshi, trankvilizirlovchi (tetragidropalmatin, skulerin, kanadin), ganglioto‘suvchi, alkogolga qarshi va antinarkotik (izoxinokorin) faollikdagi birikmalarning aniqlanishiga olib keldi. Birinchi marta diterpen alkaloidlari orasida antiaritmik xususiyatlarga ega birikmalar topildi. Sadriddinov antiaritmik *allapinin* va boshqa bir qator preparatlarni ishlab chiqqan. Ushbu ishlarni o‘quvchilari va hamkasblari davom ettirib, *allapinin*ni tibbiyotda keng ishlatishga muyassar bo‘ldilar. Hozir bu preparatning ta'sir etuvchi moddasi O‘zRFA O‘MKI da bir necha yuz kg. miqdorida ishlab chiqarilib, Rossiya Federatsiyasiga eksport qilinmoqda:



Lappakonitin gidrobromidi

Lappakonitin alkaloidi beloust va shimol ayiqtovonlari (борца белоустого, борца северного) Aconitum leucostomum va septentrionale o‘simliklaridan ajratib olinadi. Uning spektr ma’lumotlari quyidagicha: IQ: 3560, 3540, 3295, 3265, 1700, 1686, 1588, 1527, 1518, 1445, 1380, 1320, 1290, 1270, 1235, 1140, 1130, 1090, 950, 897, 880, 770. ^{1}H YaMR: 1.10 (3H, t, J=7, NCH_2CH_3), 2.12 (3H, s, $NCOCH_3$), 3.19, 3.29 (6H, 3H, s, $3xOCH_3$), 6.83-7.60 (H-C_6H_5), 10.85 (1H, s, $NHCOCH_3$). Mass-spektr: 583 (M^+, 3), 553 (18), 523 (5), 405 (100), 390 (86), 374 (36), 360 (21), 345 (43), 178 (29), 160 (20).

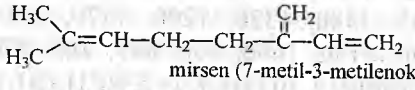
O‘zbekiston respublikasi Fan va texnika sohasidagi birinchi darajali Davlat mukofoti laureati va “Shuhrat” medali sohibi Sh.Sh. Sagdullaev (1951y.t.)ning ilmiy izlanishlari o‘simliklar tarkibidagi alkaloidlar, izoprenoidlar va boshqa sinf birikmalarini ekstraksiya qilish va fraksiyalarga ajratish jarayonlari texnologiyalarini o‘rganishga bag‘ishlangan. U dorivor o‘simlik xomashyosini qayta ishlashning yangi texnologiyalarini ishlab chiqish, ma’lum texnologik sxemalarni takomillashtirish va modifikatsiyalash bilan shug‘ullangan. G’o‘za chigitining shroti tarkibidagi fitin va ozuqa oqsilini ekstraksiya qilishning muqobil sharoitlarini aniqlagan va gossipol miqdori kam bo‘lgan ozuqa oqsilini olgan. Hamkasblari bilan birgalikda ikki turdagi xom ashyodan kompleks qayta ishlash asosida antiaritmik allapinin preparati, aklezin va lipid konsentratlarini olishning sanoat texnologiyalarini ishlab chiqqan. Uning rahbarligida *Ungernia victoris* barglaridan galantamin gidrobromid, na’matakning *Rosa canina* navidan safro haydovchi “Xolosas” va “na’matakning quruq ekstrakti” preparatlari va boshqa bir qator vositalarni olishning yangi texnologiyalari ishlab chiqilgan.

Turli tuzilishdagi terpenlar aralashmasidan iborat *skipidar* o‘simlik xomashyosini suv bug‘i bilan haydash natijasida olinadi. Suv bug‘i bilan haydalmaydigan qattiq smola esa *kanifol* deyiladi, uning tarkibi murakkab organik (abietin, levopimar) kislotalarning aralashmasidan iborat.

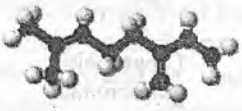
6.1. Oddiy terpenlar va terpenoidlar

Terpenlarda *sis-trans*-izomeriya mavjudligini dastlab Bayer aniqlagan (1896y).

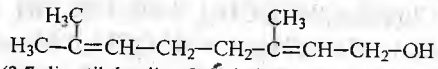
Efir moylari tarkibida bo'ladigan *alifatik terpen* vakili – *mirtsen*, alifatik terpenoid - spirt vakili - *geraniol* tuzilishlari quyidagicha:



mirsen (7-metil-3-metilenoktadien-1,6)

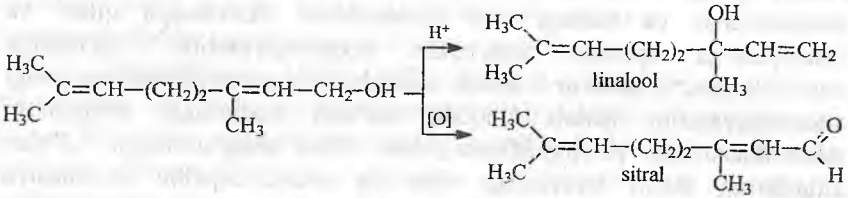


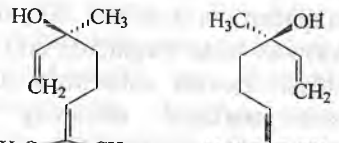




geraniol (3,7-dimetiloktadien-2,6-ol-1)

Mirsen (myrcene, qayn.T. 166-168°C) va *geraniol* (qayn.T. 229-230°C) suyuqliklar bo'lib, suvda erimaydi, spirtda eriydi. Ikkala modda ham parfyumeriyada xushbo'y aralashmalar olishda ishlatiladi. Geraniolning kislota ta'sirida izomerlanishidan – *linalool* (3,7-dimetiloktadien-1,6-ol-3). oksidlanishidan esa aldegid – *sitral* olinadi:

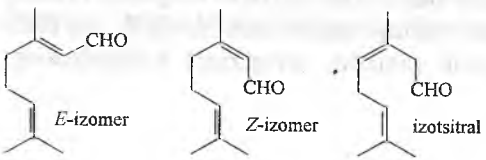




(*S*)-(+)-linalool (*R*)-(-)-linalool

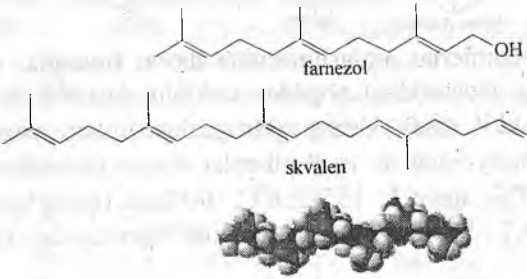


Sitral (3,7-dimetiloktadien-2,6-al, citral) evkalipt moyida bo'ladi, limon hidli suyuqlik, qayn.T. 228-229°C (*E*-izomer). Spirtda eriydi, suvda erimaydi. Parfyumeriya va oziq-ovqat sanoatida ishlatiladi. Antiseptik ta'sirga ega. Vitamin A sintezida qo'llaniladi. Sitralning tabiiy uchta izomeri mavjud:

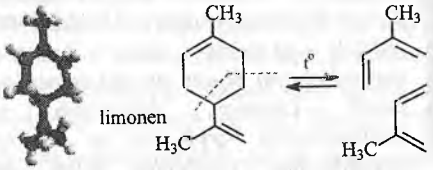


E-izomer *Z*-izomer izotsitral

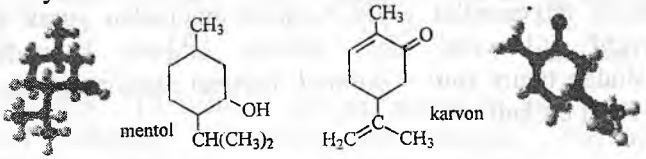
Moychechak (romashka, camomile) gulining moyi tarkibida seskviterpenlar vakili *farnezol*, baliq yog'ida *diterpen*lar vakili vitamin A, akula jigarining moyida *triterpen*lar vakili *skvalen* (squalene) mavjud:



Limon moyi va skipidar tarkibida *monotsiklik terpenlar*ning sodda vakili – *limonen* (limonene, 1-metil-4-(1-metiletenil)-siklogeksen) bo'ladi. Uning pirolizidan osonlik bilan ikki molekula izopren, ularning qayta birikishidan (Dils-Alder) esa yana limonen (dipenten) hosil bo'ladi.

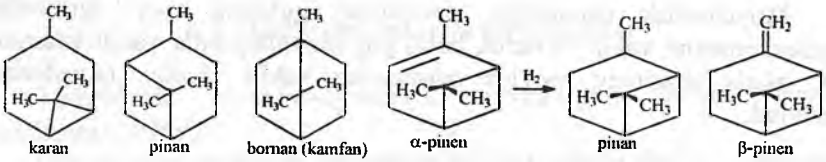


Limonenning uglerod skeletiga ega bo'lgan kislorodli hosilalardan *mentol* – shirin ta'mli efir moyi asosini tashkil etadi, u kuchsiz antiseptik xossaga ega. Shu guruhga kiruvchi keton - *karvon* (carvone) esa zig'ir va ukrop moylarida bo'ladi:

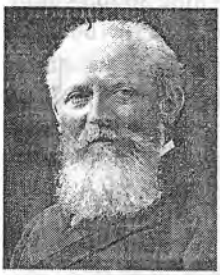


Mentol ((1*R*,2*S*,5*R*)-5-metil-2-izopropilsiklogeksanol, menthol) kristall, suyuq.T. 41-43°C, qayn.T. 216°C. Spirtda yaxshi eriydi, suvda kam eriydi. Uning 8ta stereoizomeri mavjud. Parfyumeriya, qandolatchilik, oziq-ovqat sanoatida ishlatiladi, validol va boromentol kabi dori vositalari tarkibiga kiradi.

Bitsiklik terpenlar *karan, pinan* va *bornan* guruhlariga bo'linadi:



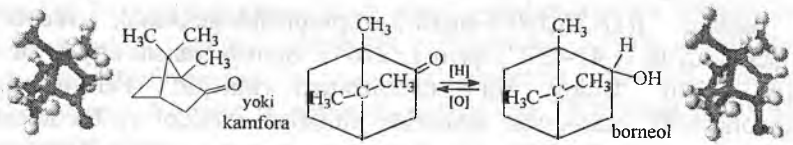
Pinan sis- va *trans*-izomerlar aralashmasidan iborat suyuqlik, qayn.T. 162-168°C. Qarag'ay (sosna)dagi *skipidar* tarkibini *bitsiklik terpenlar* vakili - *α-pinen* tashkil etadi. Uning gidrogenlanishidan *pinan* hosil bo'ladi. Tabiatda uchraydigan α- va β-pinenlar o'zaro izomerlardir. *α-Pinen* – suyuq.T.-57°C, qayn.T. 155-156°C. *β-Pinen* (qarag'ay moyi) suyuq.T.-50°C, qayn.T. 162-166°C. Bu terpenlar ham suvda erimaydi, spirtda eriydi.



O. Vallax
(1847-1931)

1910y Nobel mukofoti sohibi O. Vallax (Wallach) organik kimyo va kimyo sanoati sohasida katta yutuqlarga erishgan. Alitsiklik birikmalar ustida tadqiqotlar olib borgan. U terpenlar kimyosi boshlovchilaridan biridir. Tabiiy terpenlarga turli reaktivlar (HCl, HBr, N_2O_3, N_2O_4, NOCl) ta'sirida oson kristallanadigan birikish mahsulotlarini olgan, bu esa terpenlarni ajratish imkonini berdi. Limonen, fellandren, terpineol, fenxon, metilgeptanon, terpinolen va b. terpenlarni o'rgangan, terpenlarning izoprenlar bilan genetik bog'lanishda bo'lishini ko'rsatib bergan. Birlamchi, ikkilamchi aminlar va chumoli kislotasi bilan aldegid va ketonlarni qaytarib aminlash reaksiyasini kashf etgan.

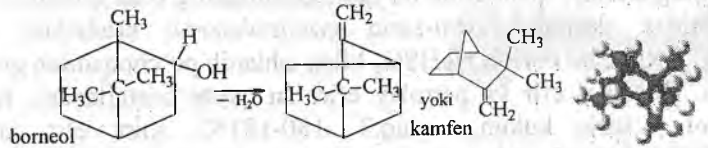
Bitsiklik terpenoidlar vakili *kamfora* qadimdan yurak faoliyatini yaxshilovchi (tiklovchi) dori sifatida ishlatib kelinadi. Uning qaytarilishidan tabiiy spirt – *borneol,* borneol oksidlanganida esa yana kamfora hosil bo'ladi.



Kamfora (1,7,7-trimetilbitsiklo[2,2,1]geptan-2-on) kristall modda, oson sublimatsiyalanadi, suyuq.T. 178.5-179.5°C, qayn.T. 207-209°C, d=0.99. Organik erituvchilarda yaxshi, suvda kam (0.1%) eriydi. Kamfora ketonlarga xos ko'pgina reaksiyalarga kirishadi. Uni $NaBH_4$

ta'sirida izoborneolgacha qaytarish mumkin. Kamfora sellyuloza nitratining plastifikatori, pashsha va kuyaga qarshi dori - repellent, antiseptik xossaga ega bo'lgan vositadir. Kamfora sanoat miqyosida ishlab chiqariladi va tibbiyotda ishlatiladi.

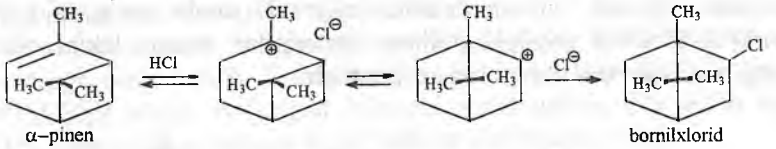
Borneol (endo-1,7,7-trimetilbitsiklo[1,2,2]geptanol-2) kristall modda, suyuq.T. 204-208.5°C, qayn.T. 212°C. Borneolning degidratlanishida izomerlanish ham sodir bo'lib *(birinchi tartibli Vagner yoki kamfen qayta guruhlanishi) kamfen* olinadi:



Izoborneol (ekzo-1,7,7-trimetilbitsiklo[1,2,2]geptanol-2) borneoldan OH guruhning ekvatorial joylashishi bilan farq qiladi, qayn.T. 214°C.

Kamfen (camphene, 2,2-dimetil-3-metilenbitsiklo[2,2,1]geptan) oson suyuqlanadigan kristallar (suyuq.T. 51-52°C, qayn.T. 159-160°C), zichligi 0.845g/ml. Uning oksidlanishidan ham kamfora hosil bo'ladi.

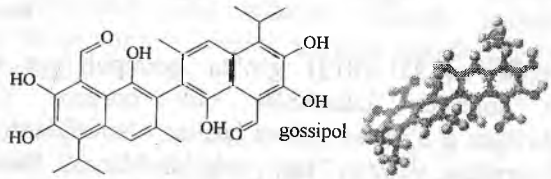
Sodda terpenlarning kimyoviy reaksiyalari ancha murakkab bo'lib, odatda qayta guruhlanishlar hisobiga uglerod skeleti o'zgaradi. Masalan, α-pinenga HCl ta'sirida bornilxlorid hosil bo'ladi. Ushbu reaksiyalarda karbokationlar *Vagner-Meerveyn qayta guruhlanishiga* uchraydi:



A.I. Ismoilov (1931-2013) g'o'za gossipoli va flavanoidlari (polifenollar) sohasida izlanishlar olib borgan. Yovvoyi va madaniylashtirilgan g'o'za navlari va boshqa o'simliklardan 25ta fenol birikmalarini ajratgan, ulardan 7tasi yangi hisoblanadi. Bundan tashqari g'o'zada triterpenlar, karotinoidlar, yuqori molekulyar uglevodorodlar, spirtlar, kislotalar va V guruhi vitaminlariga mansub 50ta birikma topgan. Vilt bilan kasallangan g'o'zadan antifitopatogenlar – fitoaleksinlarni ajratib olgan. Gossipol va unga yo'ldosh birikmalarda atropoizomerlar (aldegid-laktol dinamik muvozanati va tautomer o'zgarishlar) bo'lishini ko'rsatib bergan. Gossipol va uning hosilalaridan virusga qarshi, immunosupressiv, interferon indutsirlovchi,

to‘qimalarning reparativ regeneratsiyasini stimullovchi dori vositalarini olish mumkinligini ko‘rsatib bergan. 50dan ortiq o‘simlik gul va mevalaridagi antotsian bo‘yoqlari tarkibi o‘rganilgan va 60ta antotsian ajratib olingan.

Gossipol (1,6,7,1’,6’,7’-geksagidroksi-8,8’-diformil-3,3’-dimetil-5,5’-diizopropil-2,2’-dinaftil; 2,2-bis-1,6,7-trioksi-3-metil-5-izopropil-8-aldegidonaftil, gossypol) g‘o‘za (Gossypium)ning asosiy pigmentlaridan biri bo‘lgan zaharli terpenoid. Chigit tarkibida (o‘rtacha 1%) va g‘o‘zaning boshqa qismlarida bo‘ladi. Quritilgan g‘o‘za ildizining efirli ekstraktidan dastlab yashil-sariq *gossipolatsetat* kristallari, uning efirdagi eritmasini 0.4%li $NaHSO_3$ bilan ishlanib po‘choqsimon *gossipol* olinadi. Gossipol efir va petroley efiridan qayta kristallanadi. Kristall gossipol - sariq kukun, suyuq.T. 180-181°C, spirt, efir, atseton, xloroform, piridinda eriydi, suvda erimaydi. Gossipolning 3ta tautomer shakli mavjud. Funksional guruhlari ko‘pligi sababli u yuqori reaksion qobiliyatga ega. Antioksidantlik xossasi bor. Ishqoriy eritmalari havodagi erkin kislorodni yutadi. Paxta yog‘i ishlab chiqarish jarayonida gossipol zaharsiz birikmaga o‘tadi, ammo o’tkir rangliligi sababli yog‘ni rafinatsiyalashni qiyinlashtiradi. Gossipol kristallariga soat shishasida kons. H_2SO_4 ta’sir qilinganida qizil-qirmizi rangga kiradi. Gossipol ikkita aldegid guruhi hisobiga anilin bilan kondensatsiyada dianilingossipolni hosil qiladi. Gossipolning gidroksilamin gidroxloridi bilan piridin ishtirokida absolyut spirt eritmasidagi reaksiyasidan uning dioksimi olinadi. Gossipolatsetat qaynoq suvda oson gidrolizga uchraydi. Hozirda gossipol polimer materiallar, asosan laklar olishda, uning hosilalari esa tibbiyotda qo‘llaniladi:

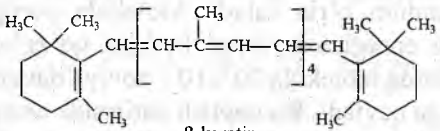


gossipol

U.N. Zaynutdinov (1938y.t.) Lagochylus turkumiga kiruvchi o‘simliklardan 20dan ortiq yangi labdan guruhi diterpenoidlarini ajratib olgan, ularning kimyoviy va fazoviy tuzilishlarini aniqlagan. Olingan birikmalar asosida biologik faolligi yuqori va iqtisodiy samarador qon to‘xtatuvchi “Lagoden” va “Inebrin” dori vositalari tayyorlangan.

6.2. Karotinoidlar

Sabzi tarkibidagi *karotin* (carotene) unga sariq-qizil rang beradi. Karotin gul, barg va mevalarda (sabzida), qon zardobida bo'ladi. Uning 3ta (α-, β-, γ-) izomeri ma'lum bo'lib, ulardan β-karotin ko'proq ahamiyatga ega:

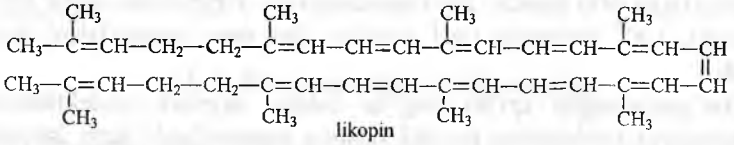


β-karotin



Tuzilishi karotinga o'xshash bo'lgan tabiiy rangli pigmentlar *karotinoidlar* (carotenoids) deb ataladi. Ularning rangi tarkibidagi ko'p sonli kon'yugirlangan qo'sh bog'lar borligi sabablidir. Qo'sh bog'lar soni ortishi bilan UB-spektrda yutilish maksimumlari to'lqin uzunligi katta sohaga (masalan, β-karotinda 447nm) siljiydi. Qo'sh bog'lari yettitadan ortgan polienlarning tutash sistemasi o'ziga xos xromofor guruhlar bo'lib, ko'rinuvchan sohada yutilish spektrlariga ega. Karotinoidlar o'simlik va hayvon yog'larida eriydi, havo kislorodi ta'sirida oson oksidlanadi. Hayvon organizmi karotinoidlarni sintez qila olmasligi sababli ularni o'simlik ozuqasidan oladi. Ko'pchilik karotinoidlar vitamin vazifasini bajaradi.

Karotin izomeri bo'lgan *likopin* ($C_{40}H_{56}$) na'matak mevasi va pomidorga rang beradi. Uning prizma shaklidagi kristallari (suyuq.T. 169°C) qizil rangga bo'yalgan. Likopin molekulasida 13ta qo'sh bog' bo'lib, simmetrik joylashgan 8 juft izopren skeletidan iborat.

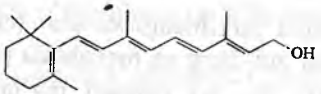


likopin

Qoramol suti, yog'i, tuxum sarig'i, baliq yog'i, meva va sabzavotlar tarkibida molekulyar formulasi $C_{20}H_{29}OH$ bo'lgan *vitamin A*, och-sariq rangli moysimon suyuqlik bo'ladi. U yog'larda yaxshi eriydi, yuqori vakuumda haydaladi. Uning tarkibidagi barcha qo'sh bog'lar *trans*-konfiguratsiyaga ega. Vitamin A *o'sish omili* bo'lib, uning yetishmasligi natijasida keskin ozish kuzatiladi, organizmning infeksiyalarga qarshiligi kamayadi, ko'z qorachig'i quriydi. Vitamin A ko'rish

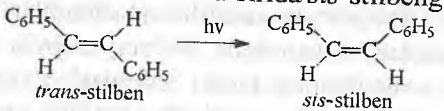
organlaridagi yorug‘lik sezuvchan pigment rodopsin bilan getenik bog‘langan.





retinol (vitamin A)

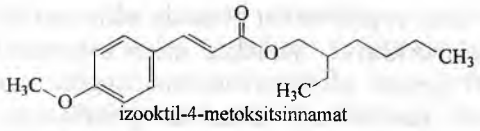
Fotokimyo. Ko‘rish mexanizmi. Ko‘zning ko‘rishi asosida fotokimyoviy jarayonlar yotishi Uald tomonidan aniqlangan. Bu jarayonlar organik birikmalarning o‘zgarishida muhim o‘rin tutadi. Molekula yorug‘lik kvantini yutib asosiy holatdan energiyasi yuqori bo‘lgan qo‘zg‘algan holatga o‘tadi. Qo‘zg‘algan holatda molekula 10^{-6}-10^{-12} soniya davomida mavjud bo‘ladi va asosiy holatga qaytadi. Bu qaytish natijasida energiya ajraladi, kimyoviy reaksiya sodir bo‘ladi. Qo‘zg‘algan holatning elektron energiyasi, boshqa turdagi energiyalarga, masalan, tebranish energiyasiga aylanadi, natijada kovalent bog‘ uzilishi, erkin radikallar hosil bo‘lishi, izomerlanish va qayta guruhlanish kabi jarayonlar sodir bo‘ladi. Masalan, *trans*-stilben nur ta’sirida *sis*-stilbenga izomerlanadi:



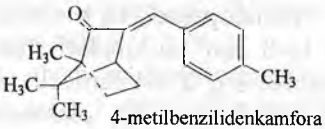
trans-stilben *sis*-stilben

Shunga o‘xshash o‘zgarishlar inson ko‘zining ko‘rishi asosida yotadi. Tarkibida ko‘plab qo‘sh bog‘lar tutgan β-karotin retinol (vitamin A)ga parchalanadi. Retinolning oksidlanishidan to‘yinmagan aldegid *trans*-retinal hosil bo‘ladi. U esa retinal-izomeraza fermenti ta’sirida *sis*-retinalga o‘tadi. *Sis*-retinal oqsil imini holida rodopsin tarkibiga kiradi. Rodopsin ko‘z pardasi tayoqchalarida bo‘lib, u yorug‘lik ta’sirida ko‘rish nervining uyg‘otilishiga mas’uldir. Ko‘zga nur tushganida tegishli fermentlardagi *sis*-, *trans*-izomerlanish retinaldagi shunday o‘zgarishlarga olib keladi. Turli biokimyoviy o‘zgarishlar sodir bo‘ladi. Jumladan, Ca^{2+} ionlariga yo‘l ochilib, ular nerv impulslarini miyaga uzatadi.

Kon’yugirlangan qo‘sh bog‘lar tutgan organik molekulalarning elektromagnit nurlanishni yutishi boshqa maqsadlarda ham ishlatiladi. Masalan, UB-nurni yutib, to‘plangan energiyani issiqlik holida ajratadigan birikma vakillari - izooktil-4-metoksitsinnamat va 4-metil-benzilidenkamforalar quyoshdan himoya ekranlari tayyorlashda qo‘llaniladi:

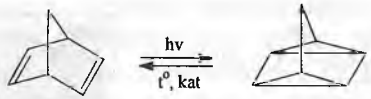


izooktil-4-metoksitsinnamat



4-metilbenzilidenkamfora

Ayrim dienlar kimyoviy bog'larda quyosh energiyasini zahira holatida "ushlab turish" xususiyatiga ega. Masalan, norbornadienga quyosh nuri ta'sir qilinganida u kvadritsiklanga izomerlanadi:



norbornadien kvadritsiklan

Bu izomerlanish natijasida molekulaning ichki energiyasi sezilari darajada oshadi (1207kJ/g). 50°Cgacha qizdirilgan 1g suv 200kJ energiyani zahira qilishini inobatga olsak bu qiymat juda katta ekanligi ko'rinadi. To'plangan energiya ma'lum sharoitlarda qayta ajralishi mumkin.

Oziq tarkibidagi vitamin A meyorini ta'minlash uchun uning o'rniga provitamin A - *karotin* ishlatiladi, u organizmda vitamin A ga aylanadi.



R. Kun
(1900-1967)

1938y Nobel mukofoti sohibi R. Kun (Kuhn) tabiiy birikmalar (karotinoidlar va vitaminlar) sohasida izlanib, 300dan ortiq o'simlik pigmentlari tuzilishini o'rgangan va sintezini amalga oshirgan. To'yinmagan birikmalarning kimyoviy tuzilishi bilan fizikaviy xossalari (optik, magnit va dielektrik) orasidagi bog'liqlikni topgan, jangovar zaharlovchi vosita zomanni sintez qilgan.

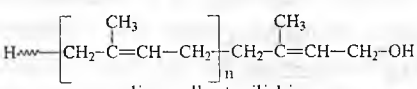
6.3. Poliizoprenoidlar. Poliprenollar

Poliizoprenoidlar – tabiiy quyi molekulyar bioregulyatorlar bo'lib, hujayra membranalari tarkibiga kiradi. Ular membranada "lipid langari" vazifasida molekulaning lokallanishi (harakati)ni ta'minlaydi.

Membrana – parda (plyonka) bo'lib, odatda muhitlarni ajratib turuvchi yarimo'tkazgich sirt (qobiq) yoki tebranuvchi yuzadan iborat. Tirqish (pora)li va tirqishsiz membranalar bo'ladi.

Poliizoprenoidlar o‘simlik va sut emizuvchilar tanasida erkin spirtlar va turli sinf birikmalari shaklida uchraydi. Masalan, inson organizmi oqsillarning 5 %i farnezil yoki geranil poliizoprenoidlari fragmentiga ega. Koferment Q, plastoxinon, menaxinon, xlorofillar prenillangan aromatik birikmalardir.

Poliprenollar (polyprenols) – poliizoprenoid spirtlari bo‘lib, terpenoidlar sinfiga kiradi:



poliprenollar tuzilishi



Poliprenol asosidagi tibbiy vosita

Poliprenollar o‘simliklarning yashil qismida bo‘ladi. Ular ignabargli, bargli, mevali daraxtlar (qarag‘ay, archa, pixta, ginko), butalar va o‘tlarning tarkibida quruq vazniga nisbatan 0.01-4.0% gacha uchraydi. O‘simlik poliprenollarining C zanjiri uzunligi C_{30}-C_{300} gacha bo‘ladi. Ayrim daraxt poliprenollari C zanjiri uzunligi (C_{55}-C_{110}) inson va hayvon organizmidagi dolixollar C zanjiri uzunligiga yaqin bo‘ladi. *Poliprenollar* dolixollarning dastlabki moddalaridir. *Dolixollar* inson organizmida hujayra membranasini himoyalaydi, oqsillarni barqarorlashtiradi va organizmning immun tizimini quvvatlaydi. Dolixollar oqsil-uglevod metabolizmida polisaxaridlar sintezining kofermentlari bo‘lsa, poliprenollar o‘simlik hujayrasida shunday vazifani bajaradi. Poliprenollar dolixol yetishmovchiligida ularning o‘rnini bosishi mumkin. Dolixol yetishmovchiligi surunkali shamollashlarda, nasl buzilishi (degeneratsiya) va onkologik kasalliklarda kuzatiladi. Poliprenollarning immunomodullovchi, shamollashga qarshi, yaraga qarshi, gepatoprotektor va o‘smaga qarshi xossalari aniqlangan. Ularning zaharliligi juda kam (LD_{50} > 4000 mg/kg).

Poliprenollardagi allil qo‘sh bog‘ini tanlab qaytarish va karbonil birikmalarni metallarning kompleks gidridlari bilan Lyuis kislotalari katalizatorligida qaytarish reaksiyalarida dolixollar sintez qilingan.

O‘zbekiston Fanlar Akademiyasi O‘simlik moddalari kimyosi institutida mahalliy o‘simlik (chinor, anjir, tut, uzum, g‘o‘za, gulxayri va b.) manbalari tarkibidagi deka-, undeka- va dodekaprenollarni (n=10-12) ajratish, ularning kimyoviy o‘zgarishlarini va biologik faolligini o‘rganish bo‘yicha tadqiqotlar olib boriladi (H.M. Shohidoyatov, N.Q. Xidirova). O‘simlik tarkibidagi poliprenollar erkin yoki bog‘langan (yuqori molekulali yog‘ kislotalari bilan) holda bo‘lishi aniqlangan.

Poliprenollar asosida o‘simliklar o‘sishini jadallashtiruvchi “Uchqun” preparati qishloq xo‘jaligida ishlatishga tavsiya etilgan.

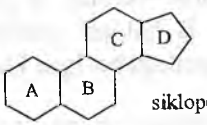
Dolixollar va poliprenollar tuzilishidagi o‘xshashlik poliprenollarni turli kasalliklarda qo‘llash mumkinligini asoslab beradi. Poliprenollar (C_{35}-C_{50}) yordamida kasallikni davolash va uning oldini olish bo‘yicha Yaponiya, AQSh va boshqa yetakchi davlatlarda keng miqyosli izlanishlar olib borilgan. Ularning oshqozon yarasida, gipertoniya, podagra, diabet, immun tizimini mustahkamlashda samarali ta’siri isbotlangan. Latviyada poliprenollarni ozuqa boyituvchilar sifatida qo‘llashga ruxsat etilgan. Ular kosmetologiya va farmatsevtika sanoati uchun zarur xomashyo sifatida ishlatiladi.

Izoprenoidlardan geranilgeraniol va farnezilpirofosfatlar shamollashga qarshi samarali ta’sirga ega.

Fosforillangan poliprenollar – hujayra membranasi tarkibida bo‘lib, uning oquvchanligi, o‘tkazuvchanligiga ta’sir qiladi. Ular oqsillar biosintezida asparagin qoldig‘iga oligosaxaridlar tashilishini ta’minlaydi. Bu jarayonda chiziqli polipeptid zanjiri globulyar oqsil – glikoproteinga aylanadi. Poliprenollar va ularning fosforillangan hosilalari aterosklerozni davolashda immunomodulyator bo‘lib xizmat qiladi.

7. Steroidlar

To‘la gidrogenlangan siklopentanfenantren halqasiga ega tabiiy birikmalar *steroidlar* (steroids) deyiladi. Sterollar, o‘t kislotalari, jinsiy gormonlar, digitalis (naperstyanka) o‘simligining yurak zaharlari, strofanta (tropik o‘simlik)ning turli navlari tarkibidagi birikmalar steroidlar sinfiga kiradi.



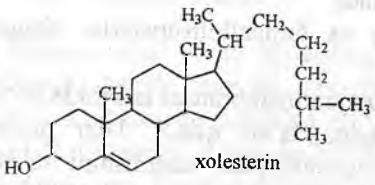
siklopentanfenantren

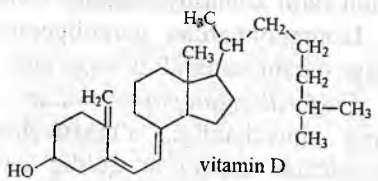
Shunday skeletga ega bo‘lgan politsiklik bir atomli spirtlar *sterollar* deb ataladi. Ularning halqalari aromatik tabiatli emas. Sterollar o‘simlik va hayvonot olamida keng tarqalgan. Sterollar (fitosterinlar) vakili *xolesterin* $C_{27}H_{45}OH$ qisman efirlar ko‘rinishida inson organizmining deyarli barcha a’zolarida uchraydi, uning miqdori asosan miya, nerv moddalari va hujayra membranalarida ko‘p. Xolesterin bitta qo‘sh bog‘li ikkilamchi spirt tuzilishiga ega.



D. K. Xojkin
(1910-1994)

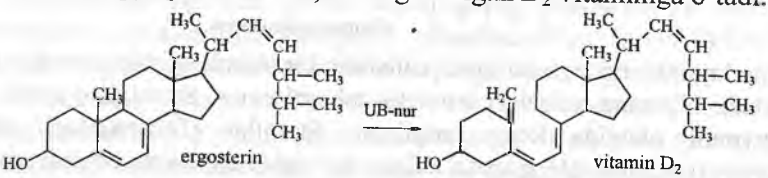
1964y Nobel mukofoti sohibasi D. K. Xojkin (Hodgkin) biologik faol birikmalarning tuzilishini rentgen nurlari yordamida aniqlagan. Sterinlar, sterollar (xolesterin yodidi), peptidlar va amino-kislotalar tuzilishini o'rgangan. Penitsillin, vitamin B_{12} tuzilishlarini rentgen tuzilish tahlili usulida aniqlagan. Birinchilardan bo'lib metalorganik birikmada (B_{12}-kofermentlaridan biri) metall-uglerod bog'i (C-Co) mavjudligini aniqlagan.





*Fitosterin*lar – o'simlik tarkibidagi steroid birikmalaridir. Ularning tuzilishi steroid gormonlari, D guruhi vitaminlari, o't kislotalari tuzilishiga yaqin bo'ladi va ularning sintezi uchun dastlabki moddalar vazifasini bajaradi. Fitosterinlar hujayra membranasining oquvchanligini o'zgartirish, immunokorrektor, shamollashga qarshi, endokrin va nerv tizimiga, gipoglikemik ta'sirlarga ega. Karotinoid va tokoferollar, A va E vitaminlari fitosterinlarning ta'sirini, fitosterinlar esa poliprenollar bilan birga organizmning turli yuqumli kasalliklarga chidamliligini oshiradi. Ular tibbiyotning proktologiya, urologiya, ginekologiya sohalarida qo'llaniladi.

Ergosterin $C_{28}H_{43}OH$ o'simlik steroidi, u achitqilardan ajratiladi. UB-nur ta'sirida ergosterinning B halqasi ochilib, antiraxit ta'sirli D vitamini (baliq yog'ida bo'ladi) analogi bo'lgan D_2 vitaminiga o'tadi:



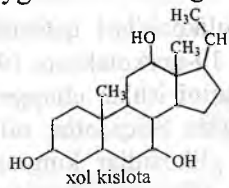
Jigar ishlab chiqaradigan o't kislotalari yog'larni emulgirlashi tufayli ovqat hazm bo'lishida muhim ahamiyatga ega. Ular tabiiy yog' kislotalari bilan barqaror *klatratlar* hosil qiladi. *Xol* va *dezoksixol* kislotalari o't kislotalarining vakillaridir.



A. Vindaus
(1876-1959)

1928y Nobel mukofoti sohibi A. Vindaus (Windaus) D vitamini tuzilishi va xossalarini, sterinlar kimyosini o'rgangan. Ergosterindan UB-nur ta'sirida D vitaminini hosil qilgan. Gistaminni sintetik usulda olgan, B_1 vitamini tarkibida S borligini aniqlagan, raxitga qarshi vositalarni, kolxitsin tuzilishini, yurak glikozidlari, imidazollar va boshqa tabiiy biologik faol birikmalarni o'rgangan.

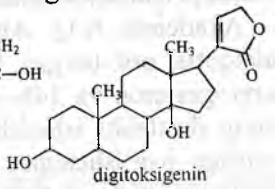
Yurak zaharlari kuchli zaharlar bo'lish bilan birga yurak faoliyatini uyg'otish xossasiga ham ega. *Digitoksigenin* ularning vakilidir:



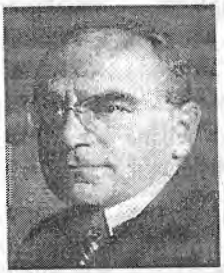
xol kislota



dezoksixol kislota



digitoksigenin

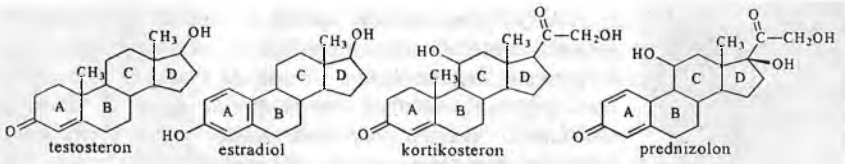


G.O. Viland
(1877-1957)

1927y Nobel mukofoti sohibi Viland (Wieland) o't kislotalari va unga o'xshash birikmalar ustida tadqiqotlar olib borgan. Ilmiy ishlari gormonlar, steroidlar, alkaloidlar, o't kislotalari, xlorofill va gemoglobinga bag'ishlangan. Degidrogenlash (Palladin bilan bir vaqtda) nazariyasini taklif etib, oksidlanish reaksiyalarining (jumladan, biologik oksidlanish) mexanizmini tushuntirgan.

Steroid gormonlarni jinsiy bezlar va buyrak ustki qoplamalari ajratadi. Ular organizmda moddalar almashinishi, o'sish, ko'payish va qarish jarayonlarini boshqaradi. Steroid gormonlar biologik ta'siriga ko'ra ikkiga bo'linadi.

1) *Jinsiy gormonlar* gipofiz va jinsiy bezlar tomonidan ajratiladi, er va ayolga xos maxsus beglilar rivoji va ko'payish a'zolarining muqobil faoliyati shu gormonlar bilan bog'liq. Eng kuchli erkaklik jinsiy gormoni *testosteron,* asosiy ayollik jinsiy gormoni esa *estradiol* hisoblanadi:



2) Odamdagi buyrak usti qoplamalari 40ga yaqin *kortikoid gormonlar* ishlab chiqaradi. Ulardan birortasining yetishmasligi modda almashinishining jiddiy buzilishiga olib keladi. Ularning vakili *kortikosteron* tuzilishi yuqorida keltirilgan.

Steroidlar kimyosi rivojlanishi natijasida ularni sanoat miqyosida ham ishlab chiqarish yo'lga qo'yilgan. Bunday sintetik steroidlar vakili sifatida *prednizolon*ni keltirish mumkin.

Akademik N.Q. Abubakirov (1909y) yurak glikozidlari qatorida tadqiqotlar olib borgan. Steroid gormonlari asosida 19-norkotekson, 19-norprogesteron va 14b-oksiesteronlarni olish usullarini ishlab chiqqan. Uning dastlabki izlanishlari akonit alkaloidlari ustida tadqiqotlar olib borishga bag'ishlangan. Keyinchalik triterpenlar, glikozidlar kimyosi sohalarida katta yutuqlarga erishgan. Sikloartran, spirostan, furostan steroidlari qatorida biologik faol moddalarni aniqlagan. Fitoekdisteroidlar, vitasteroidlar, rotenoidlar va furokumarinlarning amaliy ahamiyatini ochib bergan.

R.Sh. Shakirov (1933y.t.) *Petilium eduardi, Veratrum lobelianum, Buxus sempervirens* o'simliklarining steroid alkaloidlarini (veralozin, veralozinin, veralodizin, veralodinin, edpetin, verdin, petizidinin, radpetin) o'rgangan.



A.F.I. Butenandt
(1903-1995)

1939y Nobel mukofoti sovrindori A.F.I. Butenandtning ilmiy ishlari jinsiy gormonlar kimyosiga bag'ishlangan. Peshobdan androsteron va degidroepiandrosteron ajratib, ularning tuzilishini o'rgangan, erkak jinsiy gormoni testosteronni sintez qilgan, sariq tana gormoni - progesteronni toza holda olgan. Hasharotlardagi gormonal birikmalar biokimyosini o'rgangan.



L. Rujichka
(1887-1976)

1939y Nobel mukofoti sovrindori L. Rujichka (Ružička)ning ilmiy ishlari iron, farnezol va b. tuzilishi va biogenez yo'llarini o'rganishga bag'ishlangan ("izopren qoidasi"), terpenoid birikmalar, steroidlar sintezi (androsteron va testosteron gormonlari) va makrotsiklik birikmalarni (muskon va b.) o'rgangan.

Analog – tuzilishi va bog' tabiati jihatidan o'xshash, ammo atom yoki atomlar guruhi bilan farq qiladigan birikmalar. Masalan, R_2CO va R_2CS.

Savol va topshiriqlar

1. Tarkibi C_5H_{10} va C_6H_{12} formulalarga ega bo'lgan uglevodorodlar radikal almashinish reaksiyasida bromlanganda yagona monobrom mahsulotlar hosil qilsa, ularning tuzilish formulalarini yozing.

2. Penten-1 va siklopentanni bir-biridan sifat jihatidan farqlash imkonini beradigan usul(lar)ni taklif eting. Ularning aralashmasi bitta idishda berilganda ularning har birini miqdoriy aniqlash imkonini beradigan usul(lar)ni taklif eting.

3. Sianid ioni va *sis*-1-brom-2-metilsiklopentan orasidagi S_N2 reaksiya mahsulotining tuzilishini taklif eting.

4. 1-Azidoadamantanning siklogeksandagi eritmasi fotoliz qilinganida $C_{20}H_{30}N_2$ tarkibli birikma yuqori unumda hosil bo'ladi. Mahsu-lotning tuzilishini va uning hosil bo'lish mexanizmini taklif eting.

5. Skvalen biogenezi boshlanishida izopentilpirofosfat ferment ta'sirida dimetilallil[$(CH_3)_2C{=}CHCH_2$-]pirofosfatga izomerlanadi. So'ngra bu ikki birikma bir biri bilan reaksiyaga kirishib geranilpirofosfatni hosil qiladi [tarkibida $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2C(CH_3){=}CHCH_2$- guruhi tutadi]. Pirofosfat anioni kuchsiz asoslik xossaga egaligini hisobga olib, geranilfosfatning hosil bo'lish sxemasini taklif eting.

6. Geranilfosfat izopentilpirofosfat bilan reaksiyaga kirishib fernazil-pirofosfatni hosil qiladi. Reaksiya tenglamasini yozing. Fernazilpirofosfat bilan skvalen orasida qanday bog'liqlik bor?

AROMATIK QATOR UGLEVODORODLARI

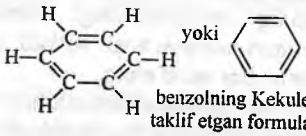
IX BOB. AROMATIK UGLEVODORODLAR (ARENLAR)

Aromatik birikmalarning dastlabki ajratib olingan tabiiy vakillari o'ziga xos, yoqimli hidga ega bo'lganligidan ularga shunday nom berilgan. Lekin hozirgi kunda aromatiklik tushunchasi umuman boshqa ma'noda talqin qilinadi, chunki aromatik birikmalar ichida yoqimsiz hidga ega bo'lgan moddalar ham bor.

1. Aromatiklik

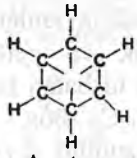
Aromatiklik (ароматичность; aromaticity) – *delokallangan 4n+2 ta (Xyukkel qoidasi) π-elektronga ega bo'lgan siklik birikmaning birikish reaksiyasiga emas, balki almashinish reaksiyasiga oson kirishishi, shuningdek, oksidlovchilar, temperatura ta'siriga chidamli, o'ziga xos barqarorlikka ega bo'lish xossasidir.*

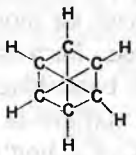
Umumiy formulasi C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$) bo'lgan aromatik uglevodorodlarning dastlabki vakili *benzol* uchun 3ta qo'sh bog'li tuzilish formulasi taklif etilgan (Kekule). Lekin u benzolning tuzilishini to'la aks ettira olmaydi:



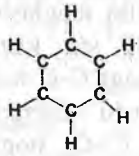
benzolning Kekule taklif etgan formulasi

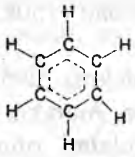
Benzolning o'ziga xosligini tushuntirish uchun dastlab ko'pchilik olimlar tomonidan bir necha tuzilish formulalari taklif etilgan. Masalan, Armstrong, Bayer va Klaus 6ta C atomining bittadan valentliklari markazga yo'nalgan va ular bir-birini to'yintiradi deb hisoblaganlar. Bayer benzol molekulasidagi barcha C atomlarining bir xil ekanligini eksperiment yo'li bilan isbotlab sentrik formula taklif etgan. Ladenburg formulasida uglerod skeletlari prizmadan iborat. Chichibabinga ko'ra benzoldagi C atomlari III valentli. Tile – benzoldagi qo'sh bog'lar doimiy ko'chib yuradi – "ossillyatsiya"da bo'ladi. Dyuar va Xyukkel formulalarida qo'sh bog'lar va kichik halqalar bor edi:

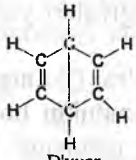

Armstrong, Bayer

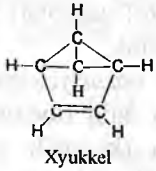

Klaus


Ladenburg

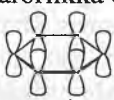

Chichibabin


Tile

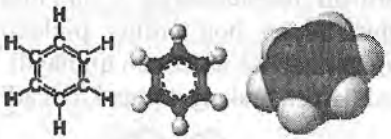

D'yuar


Xyukkel

Benzoldagi 6ta C atomi o‘zaro bir xil uzunlikdagi (0.140nm) bog‘lar orqali bog‘langan. Bu masofa oddiy (0.154nm) va qo‘sh bog‘ (0.134nm) uzunliklari oralig‘iga to‘g‘ri keladi. Orbitallari sp^2-gibridlangan 6ta C atomi (ularga bog‘langan H atomlari ham) bitta tekislikda yotadi va muntazam oltiburchak hosil qiladi, valent burchaklar 120^0. Gibridlanmagan p-orbitallarning o‘zaro qoplashishi evaziga esa molekula tekisligining pastki va yuqori tomonlari bo‘ylab yagona π-elektronlar sistemasi vujudga keladi. π-Bog‘larning tutashishi evaziga yuzaga kelgan benzol yadrosi to‘la simmetrik bo‘lib, o‘ziga xos barqarorlikka ega bo‘ladi:


o'zaro qoplanuvchi (π–bog'lar hosil qiluvchi) p-orbitallar


benzoldagi tutashgan π–bog'lar halqasi va C-C bog'lari zanjiri



Agar benzol tarkibida uchtadan oddiy C-C va qo‘sh C=C bog‘lari, oltita C-H bog‘i mavjud bo‘lganida molekulaning hosil bo‘lish energiyasi 3x339 + 3x616 + 6x415 = 5355kJ/molni tashkil qilar edi. Ammo, benzolning hosil bo‘lish issiqligi 5505kJ/molga teng. Bu qiymatlar orasidagi 150kJ/mol farq *π-elektronlarning tutashish (rezonans, delokallanish energiyasi)* deyiladi. Benzoldagi tutashishni buzish uchun aynan shunga teng energiya sarflash kerak. Aromatik halqaning barqarorligi shu bilan tushuntiriladi. π-Elektronlarning delokallanishi hisobiga energiya yutug‘ining paydo bo‘lishi aromatiklikni va halqa mustahkamligini miqdoriy baholaydi.

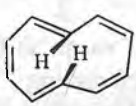
Molekulaning geometrik o‘lchamlari tajribada (rentgen tuzilish tahlili, elektronlar va neytronlar difraksiyasi) aniqlanadi. Bog‘ uzunlik-

larining to‘liq tenglashishi faqat benzol va monotsiklik ionlar ($C_3H_3^+$, $C_5H_5^-$, $C_7H_7^+$)da kuzatiladi. Boshqa karbotsiklik va geterotsiklik birikmalardagi C-C bog‘lari uzunligi benzoldagiga nisbatan uzun yoki qisqa bo‘lishi mumkin. Masalan, naftalinda C_1-C_2 bog‘ uzunligi 0.1375nm, C_2-C_3 bog‘i 0.141nm, C_1-C_9 bog‘i uzunligi 0.142nm ni tashkil etadi. Naftalindagi delokallanish energiyasi 255kJ/mol bo‘lib, 2ta ajratilgan benzol yadrolari energiyalari yig‘indisidan (150kJ/mol x 2 = 300kJ/mol) kichik.

*Rezonans nazariyasi*ga ko‘ra (Poling) molekula tuzilishini bitta formula orqali aniq ifodalash mumkin bo‘lmasa, mumkin bo‘lgan bir necha tuzilish (kanonik yoki rezonans) formulalari olinadi. Ushbu rezonans shakllarning superpozitsiyasi molekulaning haqiqiy elektron tuzilishini aks ettiradi. Rezonans nazariyasida atomlarning yadrolari o‘z o‘rnida qoladi. Masalan, benzol molekulasi uchun rezonans shakllar (Kekule va Dyuar formulalari) quyidagilardir:



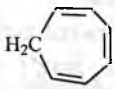
p-Elektron orbitallarining o‘zaro parallel joylashishi π-bog‘lar tutashishining zaruriy sharti hisoblanadi. Aks holda tutashish buziladi va sistema aromatiklik xususiyatini yo‘qotadi. Masalan, siklodekapentaen – [10]-annulen ko‘rsatilgan H atomlarining yaqin joylashganligi va o‘zaro itarilishi (*transannulyar ta'sir*) tufayli tekis tuzilishga ega emas, shuning uchun qo‘sh bog‘larning p-elektronlari tutasha olmaydi. Bu modda aromatik xossa namoyon qilmaydi, balki oddiy polienlar kabi birikish va oksidlanish reaksiyalariga kirishadi:



[10]-annulen



[18]-annulen



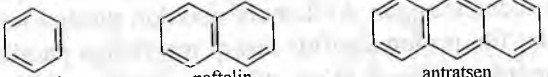
siklogeptatrien

O‘lchami kattaligi sababli transannulyar ta’sir kamayishi hisobiga [18]-annulen aromatik birikma bo‘lib, sezilarli barqarorlikka ega, uning molekulasi bitta tekislikda yotadi.

Aromatik halqada tutashish uzilishlarsiz bo‘lishi kerak, aks holda aromatiklik (masalan, siklogeptatrienda) yo‘qoladi.

Kvant-mexanik hisoblashlar asosida *Xyukkel aromatiklik uchun quyidagi qoidani* taklif qilgan: *modda molekulasi (4n+2)ta delokallangan π-elektronlarga (n = 0,1,2,3...) ega tekis halqa shaklida bo‘lsa aromatik xossa namoyon qiladi.* Benzol (n=1), naftalin (n=2) va

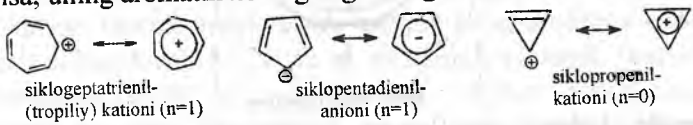
antratsen (n=3) mos ravishda 6,10,14ta delokallangan π-elektronlarga ega bo'lgan aromatik uglevodorodlardir:



Neytral molekulalar aromatik bo'lmagani holda, ularga mos ionlar (siklopropenil; cyclopropenyl va siklogeptatrienil kationlari, siklopentadienil anioni; cyclopentadienyl anion) aromatik xossa namoyon qilishi mumkin:

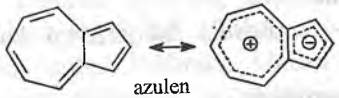


Siklopentadienga ksilol eritmasida Na yoki K metali qo'shib qizdirilsa, uning aromatik xossaga ega bo'lgan anioni hosil bo'ladi:



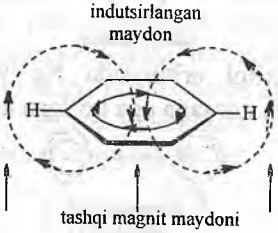
Bu ionlardagi tutash elektronlar sistemaning hosil bo'lishida π-elektronlardan tashqari *taqsimlanmagan elektron juft* (anionda) yoki *bo'sh p-orbital* (kationda) ham qatnashadi. Demak, neytral zarrachalardan tashqari, kation va anionlar ham aromatik bo'lishi mumkin.

Kondensirlangan (umumiy tomon bilan birlashgan) 5- va 7-a'zoli 2ta halqaga ega azulen 10ta delokallangan π-elektronli aromatik birikmadir:



Benzolning aromatik xossasi yopiq halqali elektronlar – *aromatik sekstet* mavjudligiga bog'lik ekanligi 1925y Armit va Robinsonlar tomonidan aniqlangan. Keyinchalik YaMR usulida molekulada yopiq halqali elektronlar mavjudligini aniqlashning eksperimental imkoni paydo bo'ldi. Natijada *aromatiklik moddaning indutsirlangan halqali tokni saqlab qolish qobiliyati* sifatida ta'riflandi. Bunday xossali birikmalar *diatrop* deyiladi. Diatroplikni YaMR-spektrdagi kimyoviy siljishlar qiymatiga asosan aniqlash mumkin. Spektrdagi protonning k.s. qiymati u hosil qilgan bog'ning elektron zichligiga bog'liq. Proton atrofidagi elektron bulutning zichligi qanchalik katta bo'lsa, k.s. kuchli maydonga siljiydi (δ qiymati shunchalik kichik bo'ladi). Tashqi magnit

maydoni ta'sirida aromatik molekulalarda π-elektronlarning halqali toki paydo bo'ladi. Aromatik halqa magnit maydonga perpendikulyar joylashganda indutsirlangan ikkilamchi maydon yuzaga keladi. U halqa shakliga ega bo'lib, proton atrofida tashqi maydonga parallel joylashadi. Natijada aromatik protonga ta'sir qiluvchi maydon ikki marta ortadi. Aromatik halqadagi protonlar dezekranlanadi va ularning signallari ^1H YaMR-spektrda kuchsiz tomon siljiydi (δ qiymati katta bo'ladi). Bunday holat halqali tok mavjud bo'lmaganda kuzatilmaydi. Masalan, olefinlarning protonlari 5-6δ sohada bo'lsa, benzol yadrosiga bog'langan protonlar 7-8δ sohada kuzatiladi:



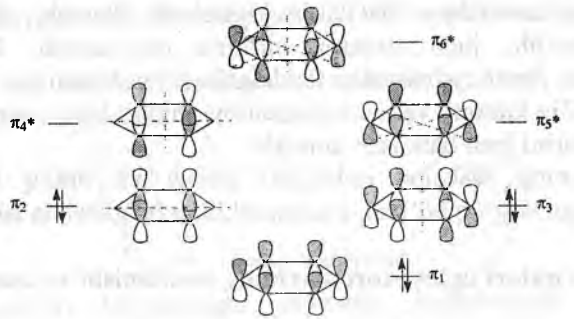
Demak, halqaga bog'langan proton signallari olefinlardagiga nisbatan kuchsiz maydon tomon siljiganda molekula *diatrop*, ya'ni *aromatik* bo'ladi. Halqaning bunday *diamagnit anizotropiyasi* aromatiklikni sifat jihatdan baholaydi.

Siklooktatetraendagi protonlarning 5.6δ sohada namoyon bo'lishi uning aromatik emasligini isbotlaydi.

Yuqoridagilardan xulosa qilgan holda, *birikmaning aromatik bo'lish shartlari* quyidagilardir:

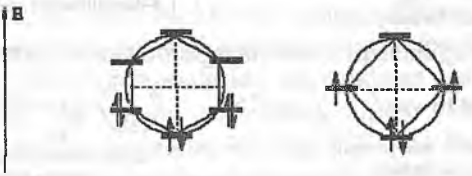
1. Koplanarlik – molekula halqasidagi barcha atomlarning bir tekislikda yotishi;
2. Kimyoviy barqarorligi;
3. Diamagnit halqali tokka ega bo'lishi;
4. Aromatik halqadagi atomlararo masofa teng (yoki deyarli teng) bo'lishi (geteroatom yoki boshqa sabablar bo'lganda);
5. Elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishishi;
6. Xyukkel qoidasiga bo'ysunishi.

Benzol molekulasida oltita C atomining p-orbitallaridan 6ta π-MO hosil bo'ladi. Ulardan uchtasi bog'lovchi, uchtasi bo'shashtiruvchi MOdir:



Rasmda benzoldagi MOlarning simmetriyasi va tugun (uzel) xossalari tasvirlangan. Bog'lovchi π_1 MO energiyasi eng kam bo'lib, tugunlari yo'q va oltita C atomini qamrab olgan. Energiyalari o'zaro teng bo'lgan ikkita π_2 va π_3 MOlarda bittadan tugun bor va ular o'zaro perpendikulyar. Benzol molekulasida mavjud bo'lgan oltita π-elektronning barchasi bog'lovchi π_1, π_2 va π_3 MOlarda joylashadi. Benzolning uchta bo'shashtiruvchi π_4^*, π_5^* va π_6^* MOlari asosiy holatda elektronlarga ega emas. Shulardan π_4^* va π_5^* orbitallarda ikkitadan, π_6^* MOda 3ta tugun mavjud.

To'la tutashishga ega bo'lgan siklik polienlarning barqarorligini baholashda *Frost aylanasi*dan foydalaniladi. Bunda halqadagi C atomlari soniga teng bo'lgan ko'pyoq uchlaridan biri aylananing eng pastki qismida bo'ladigan holatda aylana bo'ylab joylashtiriladi. Ko'pyoqning uchlari aylanaga tegib turgan nuqtalar π-MOlarning energetik sathlari deb olinadi. Ularning sathlarini baholash sodda geometrik masalani yechish orqali hal qilinadi. Aylananing gorizontal diametri bog'lamaydigan sathni bildiradi. Undan pastda joylashgan orbitallar bog'lovchi, yuqoridagilari bo'shashtiruvchi orbitallardir. Masalan, benzol va siklobutadien uchun *Frost aylanasi*dagi π-MO sathlari quyidagi ko'rinishga ega:



Rasmdan benzoldagi 6ta π-elektronlarning barchasi 3ta bog'lovchi MOlarda joylashganligi, 3ta bo'shashtiruvchi MO bo'sh turganligi ko'rinadi. Bunday sistema barqarordir. Siklobutadienda mavjud to'rtta elektronning ikkitasi bog'lovchi MOlarda, ikkitasi alohida holda (*Gund*

qoidasi) bog'lamaydigan MOlarda joylashadi. Demak, siklobutadien biradikal bo'lib, juda beqaror birikma hisoblanadi. Bu amalda tasdiqlangan. *Frost aylanasi*dan foydalanib siklooktatetraen molekulasi, siklopropeniliy-kationi va siklopropeniliy-anioni kabi zarrachalarning barqarorliklarini ham baholash mumkin.

Birikmaning reaksion qobiliyati asosiy va oraliq holatlarning energiyalariga bog'liq bo'ladi, u aromatiklikni belgilashda ishlatilmaydi.

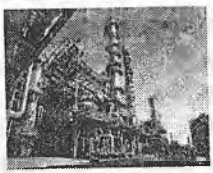
2. Benzol qatori uglevodorodlarining nomlanishi va izomeriyasi

Umumiy formulasi C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$) bo'lgan benzol qatori aromatik uglevodorodlarining *yon zanjirida C skeleti izomeriyasi, ayrim hollarda optik izomeriya* va *halqada holat izomeriyasi* kuzatiladi.

Benzol C_6H_6 va toluol (metilbenzol) $C_6H_5CH_3$ ning aromatik izomerlari yo'q:

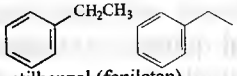


toluol modeli

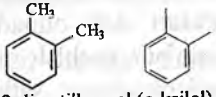


kimyo sanoati korxonasining ko'rinishi

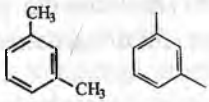
C_8H_{10} tarkibli aromatik uglevodorodlarda to'rtta izomer (holat izomerlari – o-*orto*, m-*meta*, p-*para*) mavjud bo'ladi:



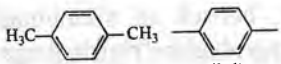
etilbenzol (feniletan)



1,2-dimetilbenzol (o-ksilol)

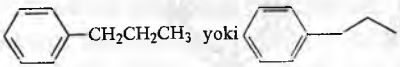


1,3-dimetilbenzol (m-ksilol)

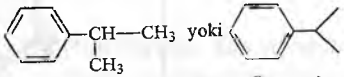


1,4-dimetilbenzol (p-ksilol)

Propil- va izopropilbenzol misolida uglerod skeleti izomeriyasi:



propilbenzol (1-fenilpropan), birlamchipropilbenzol

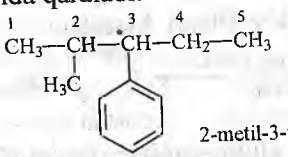


izopropilbenzol (kumol, 2-fenilpropan), ikkilamchipropilbenzol

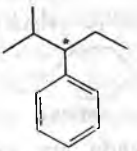
Yuqoridagi nomlashlarda benzoldan hosil bo'lgan C_6H_5- tarkibli radikal *fenil* deb nomlanishi ko'rsatib o'tildi. Umuman aromatik

radikallar aril (Ar) radikallari deyiladi. $C_6H_5CH_2$- radikali esa *benzil* deb nomlanadi.

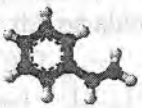
Benzolning yuqori gomologlarini nomlashda ularga alkanlarning hosilalari sifatida qaraladi:

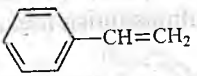


2-metil-3-fenilpentan

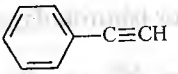


Yon zanjiri to'yinmagan aromatik birikmalarga stirol va fenilatsetilen misol bo'ladi:





stirol (vinilbenzol, feniletilen)



fenilatsetilen (etinilbenzol)

3. Olinish usullari

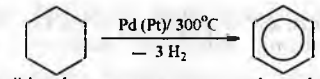
Neftni qayta ishlash jarayonida uning tarkibida mavjud bo'lgan benzol va uning gomologlari ajratib olinadi. Shuningdek, neftni katalitik va termik krekinglash jarayonida, toshko'mirni qayta ishlab koks olish jarayonida ham aromatik uglevodorodlar hosil bo'ladi.

Toshko'mirni kokslash yoki quruq haydash (piroliz), havosiz joyda 1000°C da qizdirish bilan olib boriladi va bunda quyidagi mahsulotlar olinadi:

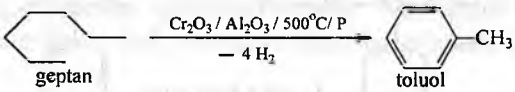
1. *Koks* (kokslanadigan ko'mirning 75-80%i) – metallurgiyada cho'yan va po'latni eritishda ishlatiladi.
2. *Koks gazi* – aromatik uglevodorodlar (benzol, toluol va ksilol bug'lari) va yengil gazlardan (H_2, CH_4, CO, N_2, C_2H_2, C_2H_4 va b.) iborat.
3. *Toshko'mir smolasi* tarkibida a) 160°C gacha qaynaydigan piroliz mahsulotlari: benzol, toluol va ksilollar, stirol, etilbenzol va b. bo'ladi; b) 160-230°C oralig'ida qaynaydigan mahsulotlar (fenollar, geterotsiklik birikmalar); d) 230-270°C oralig'ida qaynaydigan mahsulotlar bo'lib, ulardan naftalin va uning hosilalari ajratib olinadi; e) *pek*, uglevodorodlar ajratib olingandan keyingi qoldiq bo'lib, yo'l qurilishida ishlatiladi, tarkibi yuqori molekulyar aromatik birikmalardan iborat.

Aromatik uglevodorodlarni olishning sintetik usullari:

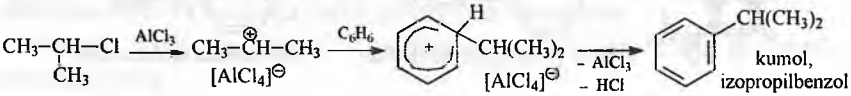
1. *Siklogeksan va uning hosilalarini degidrogenlash* (Zelinskiy):



2. *Alkanlarni* yuqori bosim va temperaturada katalitik *degidrotsiklizatsiya qilish* (Kazanskiy, Plate). Masalan:

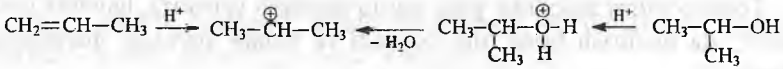


3. Laboratoriyada va sanoatda alkilbenzollar Fridel-Krafts usulida benzol yoki boshqa aromatik birikmani galogenalkillar ta'sirida alkillab olinadi. Reaksiya karbokation hosil qiluvchi $AlCl_3$ yoki boshqa kislotali katalizator ishtirokida, elektrofil almashinish mexanizmida boradi:

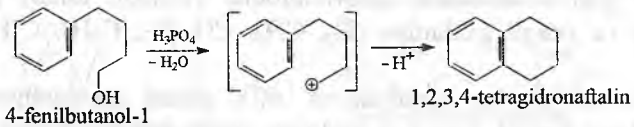


Benzol halqasidagi H atomlaridan biri alkil (izopropil) radikaliga (elektrofil H^+ ioni elektrofil $(CH_3)_2CH^+$ ioniga) almashadi.

Alkillovchi agentlar sifatida kuchli mineral kislotalar ishtirokida to'yinmagan uglevodorodlar, spirtlar, oddiy va murakkab efirlar ham ishlatiladi. Kislota tegishli alken yoki spirt bilan ta'sirlashib karbokation hosil qiladi:



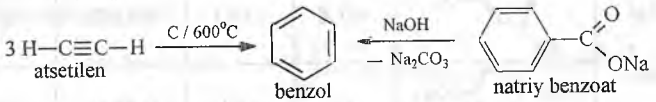
Karbokation yuqorida keltirilgan sxema bo'yicha reaksiyaga kirishadi. Fridel-Krafts bo'yicha alkillash *ichkimolekulyar* holda ham sodir bo'lishi mumkin. Masalan, 4-fenilbutanol-1 H_3PO_4 ta'sirida halqalanadi:



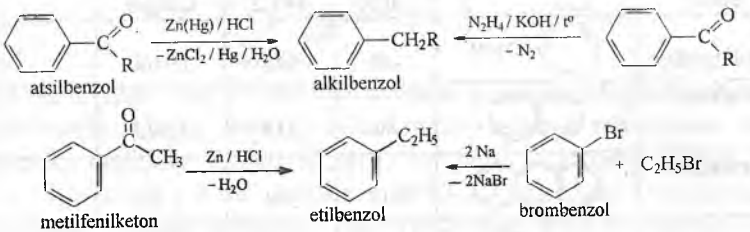
O'zbekistonda organik kimyo fanini rivojlantirishda katta hissa qo'shgan olim I.P. Sukervanikdir (1901-1968). U O'zbekiston Milliy universiteti organik kimyo kafedrasida faoliyat ko'rsatgan, aromatik birikmalarni alkillash va atsillash sohasida o'z ilmiy maktabini yaratgan. Spirtlar bilan $AlCl_3$ ishtirokida alkillashning mexanizmini taklif etib, anomal alkillash ham borishini ko'rsatgan, tadqiqotlarining natijalarini ishlab chiqarishga joriy qilgan. Fridel-Krafts reaksiyasi sharoitida radikallar hosil bo'lishi mumkinligi HBr ning stirolga Markovnikov

qoidasiga teskari birikishi ($AlCl_3$ ishtirokida UB-nur ta'siri) bilan tushuntirib berilgan. Galogen-, oksi-, karboksi-, alkoksi-, sian-, nitro-alkillashlarning preparativ usullari ishlab chiqilgan. Aromatik halqani alkilalyuminiygalogenidlar bilan alkillash amalga oshirilgan. U pestitsidlar sintezi (g'o'za defolianti - endotal, desikantlari) sohasida ham izlanishlar olib borgan. Kimyo fanlari doktorlari N.G. Sidorova, H.Y. Yo'ldoshev va Q.N. Axmedovlar ham alkillash, atsillash reaksiyalari sohasida ilmiy izlanishlar olib borishgan va ushbu reaksiyalarning qoquniyatlarini aniqlaganlar.

4. Benzol atsetilenning faollantirilgan ko'mir ishtirokidagi trimerlanishidan (Zelinskiy, Kazanskiy) va benzoy kislota tuzlarini ishqor bilan suyuqlantirish orqali ham olinadi:

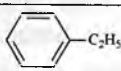
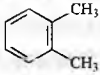
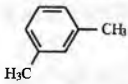
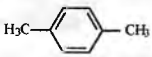
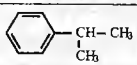
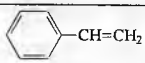
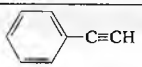
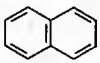
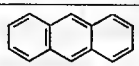
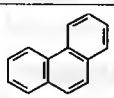


5. Aromatik ketonlarni qaytarib (Klemmensen va Kijner-Volf reaksiyalari), shuningdek, aromatik va alifatik galogenli hosilalardan Vyurs-Fittig reaksiyasi yordamida benzol gomologlarini olish mumkin:



4. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

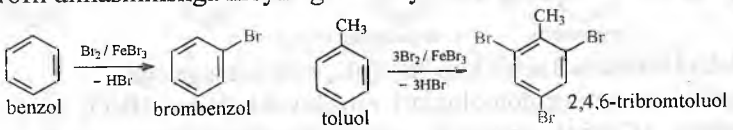
Benzol qatori uglevodorodlarining dastlabki vakillari o'ziga xos hidli rangsiz suyuqliklardir. Ularning suyuqlanish temperaturalari, zichligi va nurni sindirish ko'rsatkichlari alkan va alkenlarga nisbatan ancha yuqori. Tarkibida uglerod atomlari ko'pligi sababli aromatik uglevodorodlar dudli (tutovchi) alanga berib yonadi. Barcha aromatik uglevodorodlar suvda erimaydi, ko'pchilik organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Aromatik uglevodorodlar suv bug'i bilan azeotrop aralashma hosil qilib haydalishi mumkin. Ba'zi aromatik uglevodorodlarning fizik konstantalari quyida berilgan:

Uglevodorod	Tuzilishi	Suyuq.T., °C	Qayn.T., °C	Zichligi, d^{20}_4	Sindirish ko'rsatgichi, n^{20}_D
Benzol		5.5	80.1	0.8791	1.5017
Toluol		-95	110.6	0.8669	1.4968
Etilbenzol		-95	136.2	0.8670	
o-Ksilol		-25.2	144.4	0.8802	1.5056
m-Ksilol		-47.8	139.1	0.8642	1.4972
p-Ksilol		13	138	0.8610	1.4959
Kumol		-99	159.2	0.8610	
Stirol		-30.6	145.2	0.9060	
Fenilatsetilen		-45	142	0.9300	
Naftalin		80	218	1.145	
Antratsen		217	354	1.25	
Fenantren		101	340	1.063 (T=100°C)	

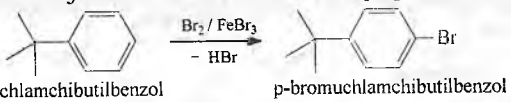
Tarkibi C_nH_{2n-6} formulaga ega aromatik uglevodorodlar to'yinmagan uglevodorodlarga xos reaksiyalarga kirishmaydi. Masalan, benzol oddiy sharoitda bromli suv va $KMnO_4$ eritmalarini rangsizlantirmaydi. Bu xususiyat uning elektron tuzilishi (aromatikligi) bilan tushuntiriladi.

1. Benzol Lyuis kislotalari ($FeBr_3$, $AlCl_3$) katalizatorligida Cl_2 va Br_2 bilan *almashinish reaksiyalari*ga kirishadi. Elektrofil mexanizmda boradigan ushbu reaksiyada benzol halqasidagi H atomi Cl (Br) atomiga o'rnini beradi. Elektrofil almashinish reaksiyasi benzol gomologlarida benzolga nisbatan (ancha) oson boradi. Bunga sabab, alkil guruhlarning

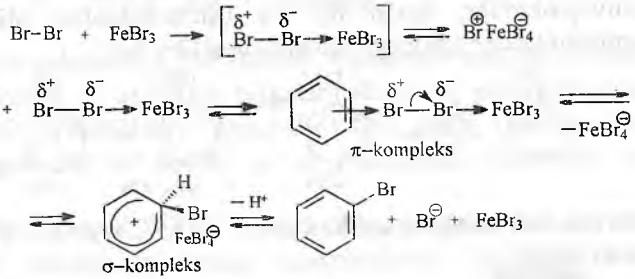
elektron donorligi ta'sirida benzol yadrosining elektron zichligi ortadi va elektrofil almashinishga moyilligi kuchayadi:



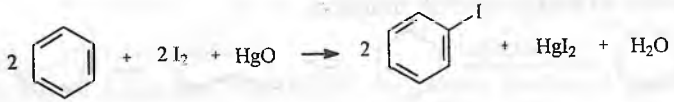
Toluolda *orto*-, *para*- hamda uchchala markaz bo'yicha almashinish mahsulotlari hosil bo'ladi. Uchlamchi butilbenzoldagi *orto*-holatlarning fazoviy to'silishi natijasida esa almashinish faqat *para*-holatda boradi:



Reaksiya mexanizmi:



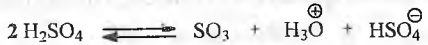
Yod molekulasi xlor va bromga nisbatan kuchsiz galogenlovchi agent hisoblanadi. Uning benzol bilan reaksiyasining muvozanati to'liq dastlabki moddalar tomon siljigan. Aromatik uglevodorodlarga yodni to'g'ridan-to'g'ri ta'sir qilishda HNO_3, HgO kabi oksidlovchilar katalizator sifatida ishlatiladi, ular reaksiyada hosil bo'ladigan HI ni bog'laydi.

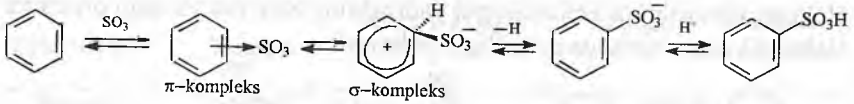


2. Benzolga konsentrlangan H_2SO_4 ta'sir ettirilsa benzolsulfokislota hosil bo'ladi (alkadienlar bunday sharoitda polimerlanadi):



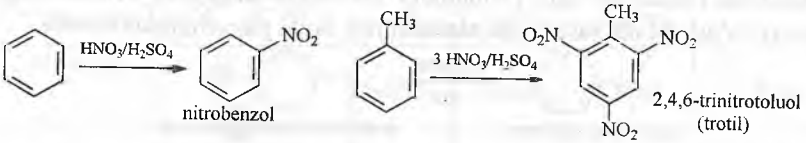
Reaksiya mexanizmi:



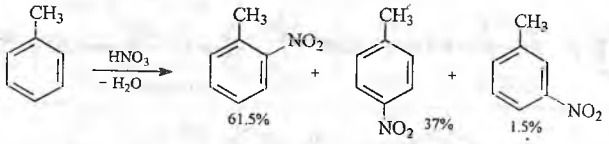


Benzolsulfokislota kuchli kislotali ($pK_a < 0$) xossaga ega.

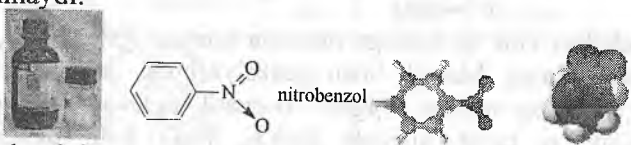
3. Benzol va uning gomologlari nitrolovchi (kons. HNO_3 va H_2SO_4) aralashma ta'sirida aromatik nitrobirikmalarni hosil qiladi. Bunda aromatik halqadagi H^+ elektrofil NO_2^+ zarrachaga almashinadi:



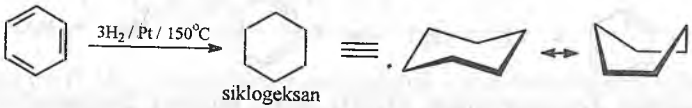
Toluolni nitrolashda nitrolovchi aralashmaning miqdoriga qarab avval o- va p-nitrotoluollar, keyin di- va trinitrotoluollar olish mumkin. Mononitrotoluollar quyidagi nisbatda hosil bo'ladi:



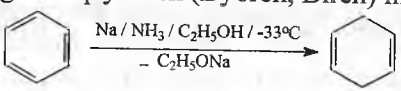
Nitrobenzol och sariq suyuqlik, qayn.T. 211°C; suyuq.T. 6°C; d=1.204. Suvda erimaydi:



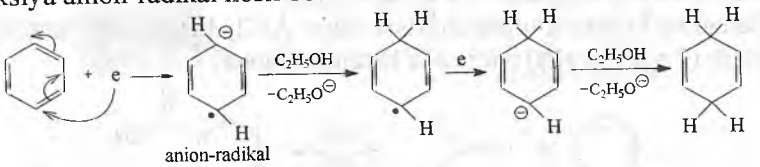
4. Benzol qiyin sharoitlardagina birikish reaksiyalariga kirishadi. Masalan, metall (Ni, Pt, Pd) katalizatorlari ishtirokida benzolni gidrogenlab siklogeksan olish mumkin.



Odatda reaksiyani siklogeksadien yoki siklogeksen hosil bo'lish bosqichida to'xtatishning imkoni bo'lmaydi. Chunki bu uglevodorodlar benzolga nisbatan oson qaytariladi. Benzoldagi aromatik halqani suyuq ammiakdagi ishqoriy metall bilan spirt (protonlovchi agent) ishtirokida siklogeksadien-1,4 gacha qaytarish (Byorch, Birch) mumkin:

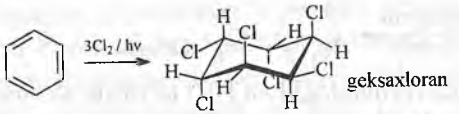


Reaksiya anion-radikal hosil bo'lishi bilan boradi:

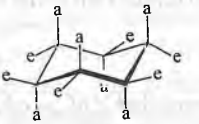


anion-radikal

5. Xlorning benzoldagi eritmasiga quyosh nuri yoki UB-nur tushirilsa, radikal mexanizmda boradigan birikish reaksiyasi natijasida geksaxlorsiklogeksanning (geksaxloran) fazoviy izomerlari aralashmasi hosil bo'ladi:

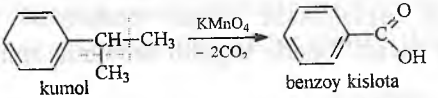


geksaxloran

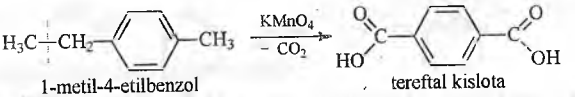


Geksaxlorsiklogeksanning 8ta fazoviy izomerlari ma'lum bo'lib, ular xlor atomlarining C skeletiga nisbatan aksial (a, perpendikulyar) va ekvatorial (e) joylashishlari bilan o'zaro farq qiladi. Ularning biologik faolliklari ham har xil bo'lib, α- va γ-izomerlar insektitsid sifatida ishlatiladi.

6. Benzolning aromatik yadrosi oksidlanishga nisbatan barqaror. Ammo toluol yoki benzolning boshqa gomologlarini oksidlash aromatik yadroga nisbatan α-C atomida boradi va tegishli aromatik kislotalar hosil bo'ladi. Masalan:



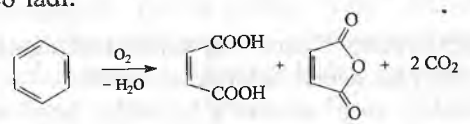
kumol benzoy kislota



1-metil-4-etilbenzol tereftal kislota

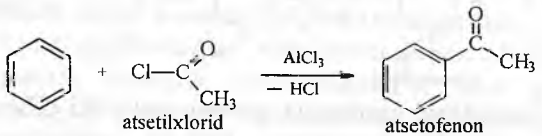
Bunda benzol halqasiga bog'langan α-C atomi karboksil guruhgacha, yon zanjirdagi aromatik yadroga bog'lanmagan C atomlari esa CO_2 gacha oksidlanadi.

Havo kislorodi ta'sirida V_2O_5 katalizatorligida 400°Cgacha qizdirilganda benzolning oksidlanishidan malein kislota va uning angidridi hosil bo'ladi:



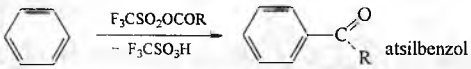
Sanoatda malein angidridi shu usulda olinadi.

7. Benzolni kislota xlorangidridlari bilan $AlCl_3$ katalizatori ishtirokida atsillash (Fridel-Krafts) natijasida ketonlar olinadi:



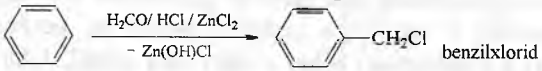
atsetilxlorid atsetofenon

Atsiltriflatlar – triftormetansulfokislotasining atsil hosilalari yangi avlod atsillovchi agentlari bo'lib, yuqori faollikka egaligi sababli katalizatorlar ishtirokisiz benzolni atsillaydi:



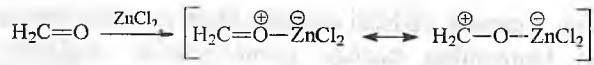
atsilbenzol

8. Benzolni $ZnCl_2$ ishtirokida formaldegid va HCl ta'sirida *xlormetillash* (Blank, 1923y) orqali benzilxlorid sintez qilinadi:



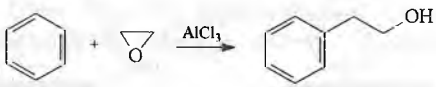
benzilxlorid

Ushbu reaksiyada formaldegidning $ZnCl_2$ bilan kompleks hosil qilishidan elektrofil zarracha hosil bo'ladi va u benzolni xlormetillaydi:



9. Aromatik uglevodorodlarga bosim ostida CO va HCl ta'sir qilinganda aromatik aldegidlar olinadi (Gatterman-Kox reaksiyasi).

10. Benzolning etilenoksid bilan reaksiyasi Lyuis kislotalari katalizatorligida boradi, bunda tegishli aromatik spirt (β-feniletil spirti) hosil bo'ladi:



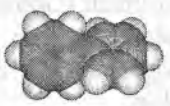
Shu usulda reaksiya sharoitini o'zgartirib (315-440°C, 0.35-0.7MPa bosim, alyumosilikat katalizatori) bir bosqichda stirol olish mumkin.

11. Benzol reaksion qobiliyati yuqori bo'lgan arinlar va ayrim almashgan atsetilenlar bilan Dils-Alder reaksiyasiga kirishadi.

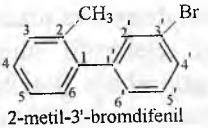
5. Ko'p yadroli aromatik uglevodorodlar

Benzol halqalarining o'zaro bog'lanish tartibiga ko'ra ko'p halqali aromatik birikmalar bir necha turlarga bo'linadi.

1. *Benzol yadrolari to'g'ridan-to'g'ri oddiy bog' orqali bog'langan birikmalar* (masalan, bi- va terfenillar):



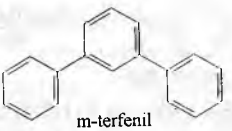
bifenil



2-metil-3'-bromdifenil



o-terfenil



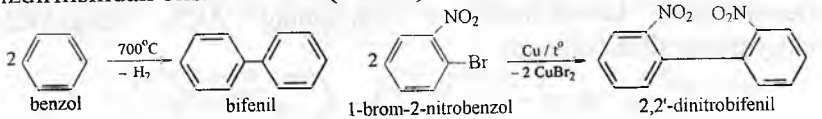
m-terfenil



p-terfenil

Kristall holatda bifenilning ikkita benzol halqasi bitta tekislikda yotadi. Ikki halqani birlashtirgan C-C bog' uzunligi 0.148nm, bu ularning p-orbitallari qisman qoplashishini ko'rsatadi. Eritmada va gazsimon holatda halqalar bir-biriga 45° burchak bilan joylashadi. Bunga *orto-* va orto'-holatlardagi H atomlarining van-der-vaals ta'sirlari sabab bo'ladi. Shu holatlarda hajmdor o'rinbosarlarning bo'lishi C-C bog'i atrofidagi aylanishni cheklaydi va bunday hosilalarni enantiomerlarga ajratish mumkin bo'ladi.

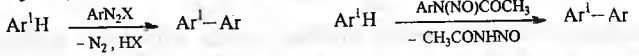
Sanoat miqyosida bifenil benzolning pirolizidan olinadi. Simmetrik almashgan bifenillarni arilgalogenidlarning Cu kukuni ishtirokida qizdirilishidan olish mumkin (Ulman):



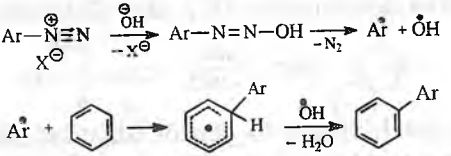
benzol — bifenil — 1-brom-2-nitrobenzol — 2,2'-dinitrobifenil

Bifenillar sintezida metalorganik birikmalar ham ishlatiladi.

Aromatik birikmalarni diazobirikmalar yoki N-nitrozoatsetilaminlar bilan arillashda *nosimmetrik diarillar* sintez qilinadi (Gomberg-Baxman-Xey reaksiyasi):



Reaksiya radikal mexanizmda boradi:

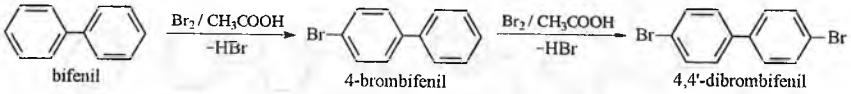


Diazobirikmalar sifatida diazoniy tuzlari (X=Cl, Br), diazogidroksidlar (X=OH), diazoatsetatlar (X=$OCOCH_3$) yoki diazoaminobirikmalar (X=NR_2) ishlatiladi. Benzol halqasida o'rinbosarlar bo'lganda arillash *orto-* yoki *para*-holatga ketadi. Reaksiya tezligi quyidagi qatorda ortadi:

$O_2NC_6H_5 > ClC_6H_5 > BrC_6H_5 > > C_6H_6 > CH_3C_6H_5$.

Terfenil difenil va diazoniy tuzlaridan sintez qilinadi (Gomberg).

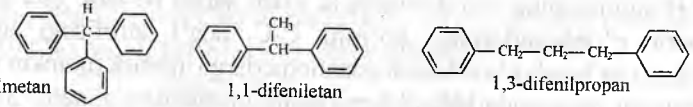
Bifenil elektrofil almashinish reaksiyalarida benzolga nisbatan qiyinroq qatnashadi (keyingi bobga qarang!). Masalan, uni bromning sirka kislotadagi eritmasi ta'sirida bromlash mumkin:



bifenil 4-brombifenil 4,4'-dibrombifenil

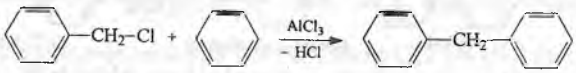
Bifenil o'ziga xos hidli, rangsiz yoki oq kristall modda. Suvda erimaydi, organik erituvchilarda eriydi, suyuq.T. 68.9°C, qayn.T. 254-255°C. Bifenilning muhim hosilasi *benzidin* (p,p'-diaminodifenil) gidrazobenzolning qayta guruhlanishidan yoki p,p'-dinitrodifenilni qaytarib olinadi.

2. *Benzol yadrolari bir yoki bir necha metilen (metin) guruhlari bilan ajralgan birikmalar.* Masalan:

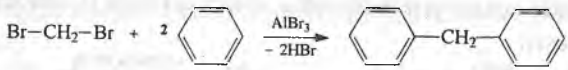


trifenilmetan 1,1-difeniletan 1,3-difenilpropan

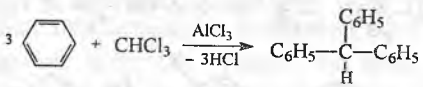
Difenilmetan metandagi 2ta H atomi fenil radikaliga almashgan uglevodorod. Difenilmetil radikali $(C_6H_5)_2CH$- *benzgidril* deb ataladi. Difenilmetanni benzilxlorid va benzolning $AlCl_3$ ishtirokidagi reaksiyasidan sintez qilinadi:



Uni dibrommetan va benzolning $AlBr_3$ ishtirokida o'zaro ta'siridan ham olish mumkin:



Trifenilmetan rangsiz qattiq modda, suvda erimaydi, qutbsiz organik erituvchilarda eriydi. Trifenilmetil radikali $(C_6H_5)_3C$- tritil deb ataladi. Trifenilmetanni benzol va xloroformdan $AlCl_3$ ishtirokida sintez qilish mumkin:

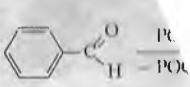


Boshqa usulda tetraxlormetan va benzol ishlatiladi, birikish mahsuloti suyultirilgan HCl ta'sirida parchalanadi:

$$3C_6H_6 + CCl_4 + AlCl_3 \rightarrow Ph_3CCl \cdot AlCl_3 + 3HCl$$

$$Ph_3CCl \cdot AlCl_3 + HCl \rightarrow Ph_3CH + Cl_2 + AlCl_3$$

Benzilidenxlorid va benzolning $AlCl_3$ ishtirokida o'zaro ta'siridan (benzilidenxlorid benzaldegidga RCl_5 ta'sirida olinadi) ham trifenilmetan olish mumkin.

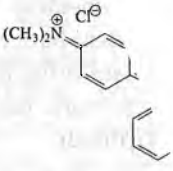


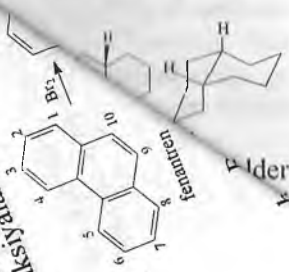
...n, pergidronaftalin) rangsiz, o'tkir hidli ...lotin, metil- va etilspirtlarida oz eriydi, ... Nisbatan barqaror *trans*-shakli ...akli uchun qayn.T. 194.6°C,

Trifenilmetan boshqa u... hisoblanadi (pKa=31), ... delokallanishi hisobiga barq... Trifenilmetilnatriyni tritilxlo... mumkin. U organik sintezda ... Trifenilmetan fragmenti bo'yoq... va malaxit yashillari.



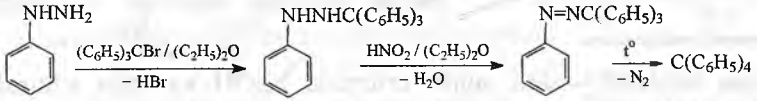
Bromkrezol yashili



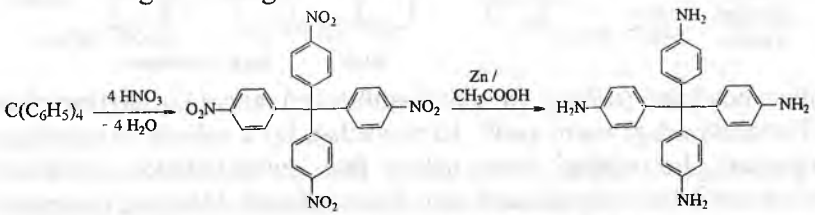


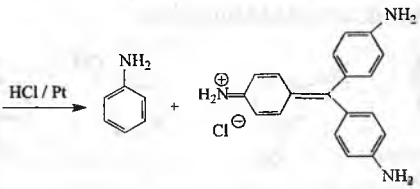
...ilmetan modeli

Tetrafenilmetan quyidagi sxema asosida s... ...gan (Gomberg):



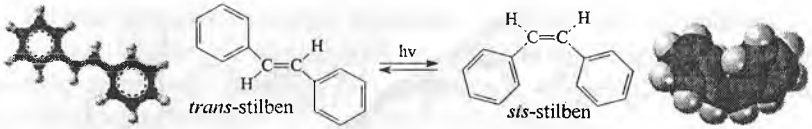
So'ngra uning nitro- va aminohosilalari olingan. Aminohosila pararozanilinga o'tkazilgan.





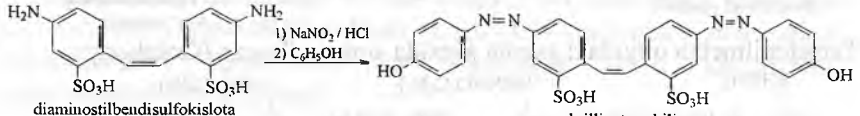
3. *To'yinmagan bog'lar orqali ajralgan aromatik birikmalar.* Masalan:

Bu birikmalarda elektrofil almashinish reaksiyalarida ham faol bo'ladi. Shuningdek, ... sharoitlarda ...

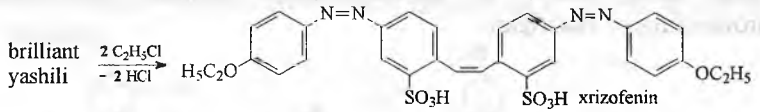


Bu birikmalarda *sis*-izomer fenil guruhlari o'zaro yaqin joylashganligi sababli yuzaga keladigan fazoviy ta'sirlar natijasida *trans*-izomerga nisbatan beqaror bo'ladi. *trans-Stilben* (E-stilben) oddiy sharoitda kristall, *sis-stilben* esa suyuqlik. Nur ta'sirida bu izomerlar bir-biriga o'tadi. Stilben (1,2-difeniletilen) bo'yoqlar ishlab chiqarishda (brilliant sarig'i yoki xrizofenin) ishlatiladi.

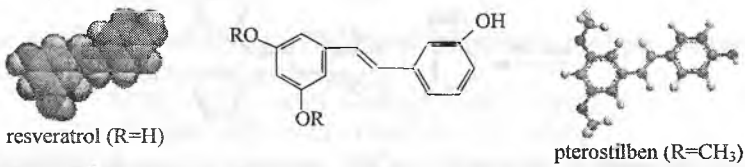
Xrizofenin ($C_{30}H_{23}N_4Na_2O_8S_2$ sulfoguruhlar bo'yicha dinatriyli tuz) stilben asosidagi azobo'yoq. Sellyuloza materiallariga (zig'ir, paxta, qog'oz, viskoza va b.) yorqin oltin-sariq rang beradi. Tarkibida sulfoguruhlar borligi uchun jun va ipakni ham bo'yaydi. Uni olish uchun 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfokislotani ortiqcha HCl ishtirokida $NaNO_2$ ta'sirida diazotirlanadi (20-25°C), so'ngra past haroratda (10°C) soda ishtirokida fenol bilan reaksiyaga kiritiladi.



Olingan brilliant yashili spirtli eritmada NaOH va soda ishtirokida etilxlorid bilan ta'sir ettiriladi (3 soat, 120-125°C, 1.1-1.3 MPa bosim):



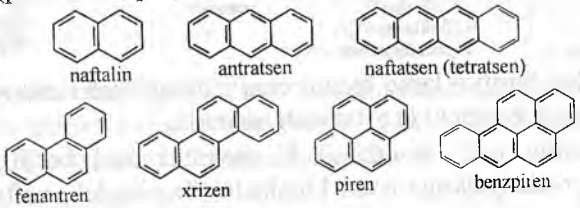
Stilben hosilalari (triazin- va difenil-stilbenlar) rangni kuchaytiruvchilar (UB-diapazondagi nurni yutib, ko'rinuvchan ko'k sohada chiqaradigan bo'yoqlar), bo'yoqdagi lazer uchun faol muhit sifatida ishlatiladi. Stilben hosilalari o'simliklarda ham sintez qilinadi. Masalan, resveratrol va pterostilben o'simlik antioksidantlaridir:



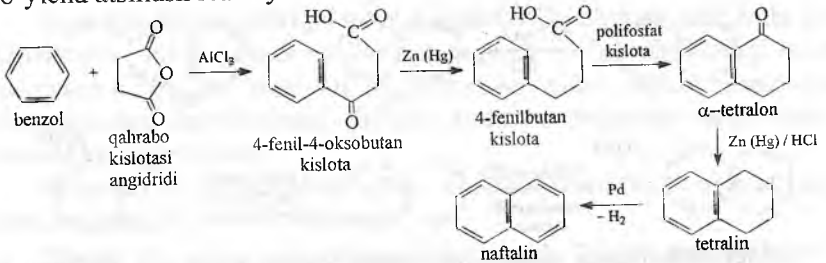
*Resveratrol*ning (qora uzumda bo'ladi) rak hujayralarini o'sishdan to'xtatishi, neyroprotektor, shamollashga qarshi, kardioprotektor,

antidiabet, virusga qarshi ta'sirlari aniqlangan. *Pterostilben* qora navli uzum va chernika mevalarida bo'ladi. Qondagi xolesterin va lipidlar miqdorini kamaytiradi, rakka qarshi faollikka ega. Yorug'lik ta'sirida havo kislorodi ishtirokida parchalanadi.

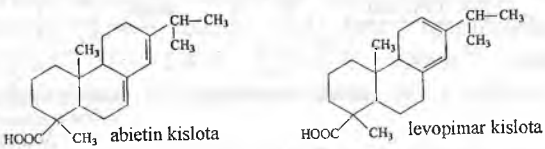
4. *Benzol halqalari kondensirlangan*, ya'ni 2 va undan ortiq uglerod atomlari bir vaqtning o'zida qo'shni benzol halqalariga ham tegishli bo'ladigan (politsiklik, polycyclics) birikmalar. Masalan:



Naftalin (naphthalene), antratsen (anthracene), fenantren, xrizen, piren toshko'mir smolasi tarkibida bo'ladi. Bu politsiklik birikmalarda benzoldagi kabi π-elektron zichlikning molekula bo'ylab tekis taqsimlanishi kuzatilmaydi va ularning termodinamik barqarorligi benzolga nisbatan kam bo'ladi. Aromatiklik *benzol* > *fenantren* > *naftalin* > *antratsen* qatorida kamayadi. Naftalinni Fridel-Krafts bo'yicha atsillash reaksiyasi asosida olish mumkin:

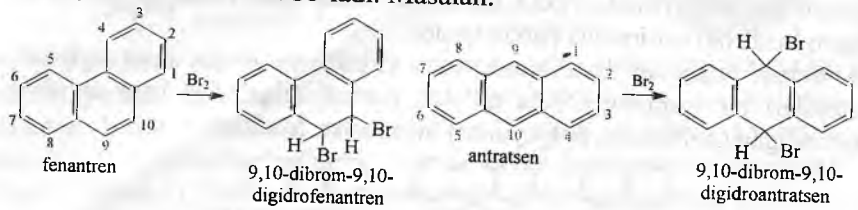


Fenantren skeleti o'simlik va hayvonot olamida keng tarqalgan. Masalan, *kanifol* tarkibiga kiruvchi *smolasimon* (abietin va levopimar) kislotalar:



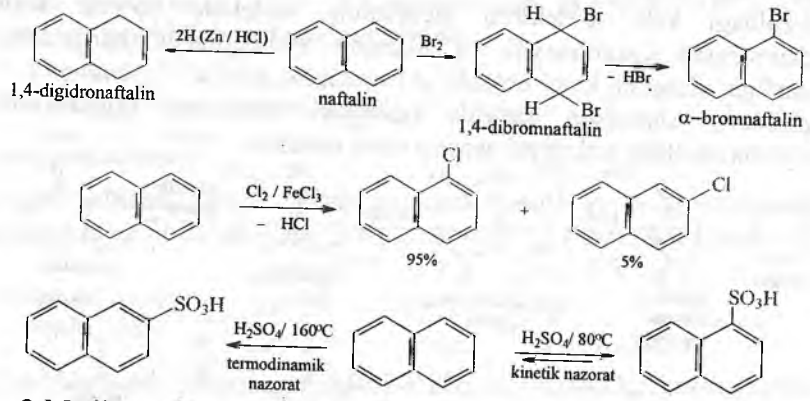
Stilben cho'g'lantirilgan nay orqali o'tkazilganda fenantren hosil bo'ladi. Reaksiyani UB-nur ta'sirida yodning geksandagi eritmasida ham amalga oshirish mumkin.

Bu birikmalarda elektrofil almashinish benzolga nisbatan yumshoq sharoitlarda boradi. Shuningdek, ular birikish va oksidlanish reaksiyalarida ham faol bo'ladi. Masalan:

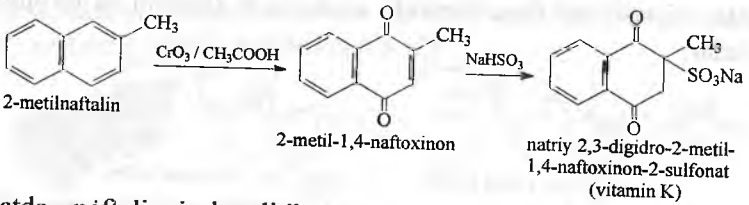


Benzoldan farqli o'laroq fenantrenni gidrogenlash reaksiyasini 9,10-bog'ni qaytarish bosqichida to'xtatish mumkin.

Naftalinning α-C atomidagi H atomlari faol bo'lib, elektrofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi. Shuningdek, naftalin dienlar kabi birikish reaksiyalariga kirishib, 1,4-dialmashgan mahsulotlar hosil qiladi:

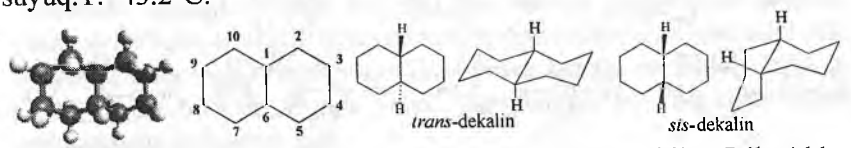


2-Metilnaftalindan qonni suyultirish xususiyatiga ega bo'lgan K vitamini quyidagi sintetik usulda olinadi:

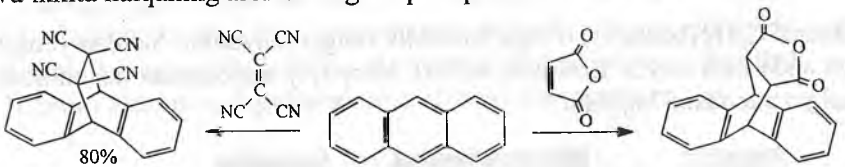


Sanoatda naftalinni katalitik gidrogenlanganda dekalin izomerlari aralashmasi (60% *sis*- va 40% *trans*-) hosil bo'ladi. Dekalin ko'p organik birikmalar va polimerlar uchun yaxshi erituvchidir.

Dekalin (dekagidronaftalin, pergidronaftalin) rangsiz, o'tkir hidli suyuqlik, suvda erimaydi, sirka kislota, metil- va etilspirtlarida oz eriydi, efir va xloroform bilan aralashadi. Nisbatan barqaror *trans*-shakli qayn.T. 186°C, suyuq.T. -31.5°C, *sis*-shakli uchun qayn.T. 194.6°C, suyuq.T. -43.2°C:



Naftalin va antratsen faolligi kam bo'lgan dienofillar bilan Dils-Alder reaksiyasida qatnasha oladi. Antratsenda reaksiya 9,10-holatlarda boradi va ikkita halqaning aromatikligi saqlab qolinadi:



6. Arenlar tuzilishini aniqlash. Ayrim vakillari

Agar uglevodorod tarkibi to'yinmagan bo'lib, birikish reaksiyalariga kirishmasa, uning benzol hosilalariga tegishli bo'lish ehtimolligi katta hisoblanadi. Ba'zan arenlarni identifikatsiya qilish uchun nitrolovchi aralashmadan foydalaniladi. Odatda reaksiya natijasida sariq rangli *nitrobirikmalar* olinadi.

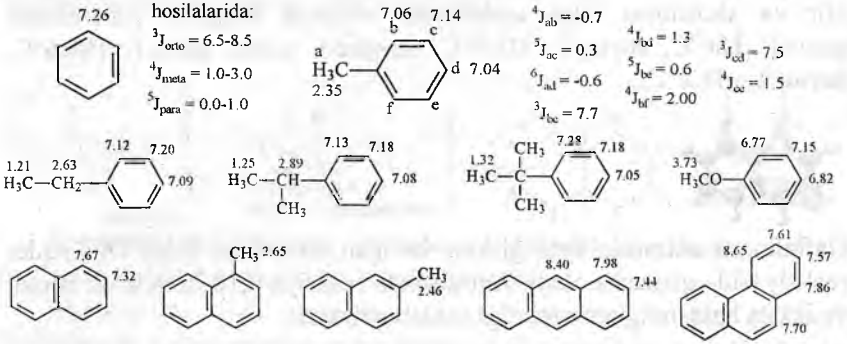
Aromatik uglevodorodlar uchun sindirish ko'rsatkichi qiymatining katta bo'lishi (1.49-1.51) xarakterli.

Benzol va uning gomologlari UB-spekrida 200nm atrofida π-π*-o'tishga oid yuqori intensivlikdagi chiziqlari va 250nmda benzol yadrosiga xos bir necha tor chiziqlar bo'ladi.

IQ-spektrida aromatik halqadagi C-C bog'lariga mos yutilish chiziqlari 1600-1500cm^{-1} sohada, C-H bog'i tebranishlari 3030cm^{-1} sohada kuzatiladi. 1650-2000, 1225-950, 900cm^{-1} va undan kam sohalarda kuzatiladigan chiziqlar esa yadrodagi o'rinbosarlar soni va holatini ko'rsatadi.

Aromatik halqa protonlari ^{1}H YaMR-spektrning kuchsiz maydonida (6.5-8.0m.u.) signallar beradi. Aromatik halqa ta'sirida qo'shni alkil guruhlardagi protonlarning signallari kuchsiz maydon tomon 1m.u.

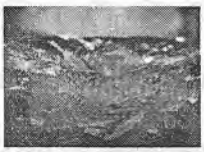
miqdorida siljishi mumkin. Aromatik uglevodorodlarning ^{1}H YaMR-spektrida protonlarning k.s. qiymatlari quyidagicha bo‘ladi:



Benzol C_6H_6 (benzene) o‘ziga xos hidli, rangsiz suyuqlik. Suvdan yengil va unda kam eriydi. Erituvchi va turli kimyoviy mahsulotlar uchun xom ashyo vazifasini bajaradi.



Benzol solingan idish



Muzlagan benzol ko‘rinishi



Benzol qavatida (yuqori) yorug‘likning sinishi, pastki qatlamda suv

Benzolning kanserogen ta’sirini tushuntirishda biologik oksidlanishga uchragan mahsulotlar tahlil qilinadi. Organizmdagi toza benzol epoksid (benzol oksidi) hosil qilib oksidlanadi. Uning organizmdan chiqib ketishi qiyin bo‘lib, DNK bilan zararli mutagenlar hosil qiladi. Benzol oksidi oksepin bilan dinamik muvozanatda bo‘ladi:



Toluol $C_6H_5CH_3$ (toluene) rangsiz suyuqlik. Dastlab toluan balzami – sarg‘ish-jigarrang, xushbo‘y hidli toluifera balsamum daraxti smolasidan ajratilgan. Nomi ham shundan kelib chiqqan. Bu balzam yo‘talga qarshi va parfyumeriyada ishlatilgan. Toluol bo‘yoqlar, dori vositalari, sintetik yuvish vositalari, kaprolaktam ishlab chiqarishda ishlatiladi. Polimerlar uchun erituvchi. Toluolning gidrodealkillanishi natijasida benzol hosil bo‘ladi. Jarayon toluol va vodorod aralashmasini

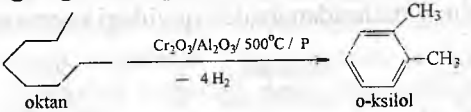
Cr, Mo yoki Pd oksidlari ustidan 500-600°C va 40-60atm bosimda o'tkazish natijasida amalga oshiriladi. Reaksiya katalizatorlarsiz qizdirilganda ham boradi:

$$C_6H_5CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4$$

Qo'shimcha mahsulotlar sifatida bifenil (difenil) hosil bo'lishi kuzatiladi. Toluol o'rnida ksilollar va boshqa molekulyar massasi kattaroq bo'lgan aromatik uglevodorodlar ham ishlatilishi mumkin. Ikki molekula toluolning disproporsiyalanishidan benzol va ksilol (90% p-ksilol) hosil bo'ladi. Bunda metil guruhlardan biri ikkinchi toluol molekulasiga ko'chib o'tadi:

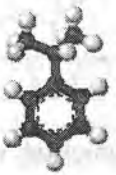


Ksilollar $C_6H_4(CH_3)_2$ aralashmasi erituvchi sifatida ishlatiladi. o-Ksilol ftal angidridi, p-ksilol esa tereftal kislota olishda ishlatiladi. o-Ksilolni oktanning degidrohalqalanishidan olish mumkin:

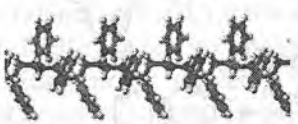


Etilbenzol $C_6H_5C_2H_5$ rangsiz suyuqlik. Stirol olishda, motor yonilg'isining oktan sonini oshiruvchi qo'shimcha sifatida ishlatiladi.

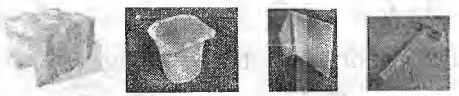
Kumol $C_6H_5CH(CH_3)_2$ rangsiz suyuqlik. Fenol va atsetonni bir vaqtda olishda, bo'yoqlar erituvchisi sifatida qo'llaniladi.



Stirol $C_6H_5CH{=}CH_2$ yoqimli hidli, rangsiz, suvda erimaydigan suyuqlik. Oson polimerlanadi. Polimer va sopolimerlar olishda ishlatiladi.

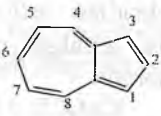


Polistirol

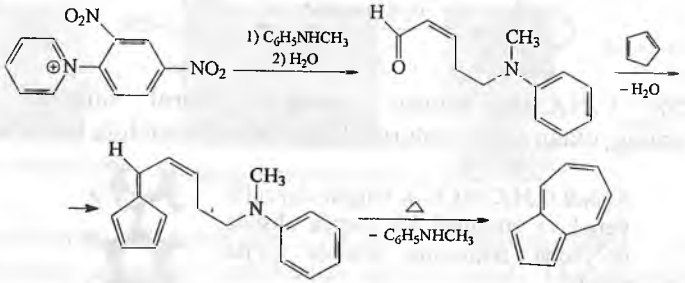


Polistirol asosida tayyorlangan buyumlar (o'rtada yogurt idishi).

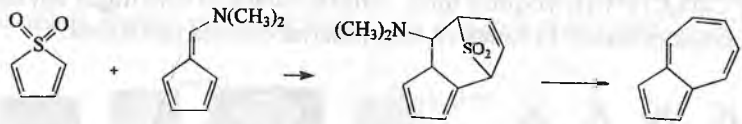
Azulen $C_{10}H_8$ (bitsiklo[5.3.0]dekapentaen) benzoid bo'lmagan aromatik birikma, o'zaro kondensirlangan 5- va 7-a'zoli halqalardan iborat. Naftalinning izomeri bo'lib, molekulasi dipol momentiga ega.


azulen


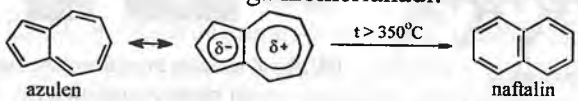
Dastlab azulen ko'k bo'yoq sifatida romashkaning efir moyidan ajratilgan. Uni birinchi bo'lib Rujichka sintez qilgan va tuzilishini o'rgangan (1937y). Azulen hosilalari tabiiy efir moylari tarkibida keng tarqalgan. Masalan, *xamazulen* (1,4-dimetil-7-etilazulen) – moychechak (*Matricaria chamomilla L. syn. Matricaria recutita*) va bo'yimodaron (mingyaproq, тысячелистник, *Achillea millifolium L.*), *gvayazulen* (1,4-dimetil-7-izopropilazulen) ayrim evkalipt, *izogvayzulen* (2,4-dimetil-7-izopropilazulen) mingyaproqning efir moylari tarkibida bo'ladi. *Azulen* moviy yoki ko'k-binafsha rangli kristall modda. Suvda erimaydi, uglevodorodlar, dietil efiri, etanolda eriydi. Suv bug'i bilan haydaladi. Tuz hosil qilgan holda H_2SO_4 va H_3PO_4 kislotalarida erib, rangsiz eritmalar beradi. Pikrin kislotasi va trinitrobenzol bilan π-komplekslar hosil qiladi. Piridiniy tuzlaridan azulen quyidagi sxema asosida olinadi:



Uni 1,1-tiofendioksid va dimetilaminofulven reaksiyasidan ham olish mumkin:

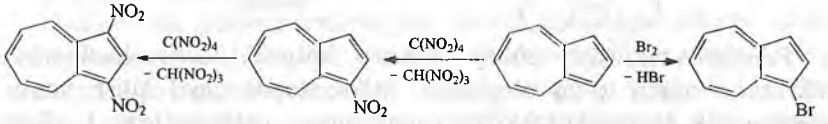


Azulen yuqori haroratda naftalinga izomerlanadi:



Azulen havo kislorodi ta'sirida sekin oksidlanadi, kislotali muhitda $KMnO_4$ ta'sirida suyuq va gazsimon mahsulotlarga parchalanadi. Elektrofil va radikal almashinish reaksiyalarida besh a'zoli geterotsiklik birikmalar kabi faol qatnashadi. Besh a'zoli halqasida elektron

zichlikning kattaligi sababli azulenning reaksion qobiliyati yuqori, elektrofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirishadi. Piridin eritmasida tetranitrometan ta'sirida oson nitrolanadi:

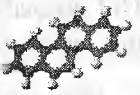


Galogenlash, atsillash, azobirikish va boshqa almashinish reaksiyalari dastlab 1-holatida, so'ngra 3-holatida ketadi. Nukleofillar bilan reaksiyalarda azulenning faolligi kam, almashinish 4-, 8- va so'ngra 6-holatda sodir bo'ladi. Ko'pgina tabiiy seskviterpenlar osonlik bilan azulen hosilalariga o'tadi. Azulen va uning tabiiy hosilalari parfyumeriya va kosmetikada keng ishlatiladi: tish pastalari, kremlar, shampunlar va b. tana parvarishi vositalariga qo'shiladi. Azulenlar shamollashga, allergiyaga qarshi va bakteriostatik faollikka ega.

Naftalin $C_{10}H_8$ o'ziga xos hidli qattiq modda, yuqori uchuvchanlikka ega. Organik erituvchilarda yaxshi, suvda kam eriydi. Kuyaga qarshi vosita sifatida, organik birikmalar (ftal angidridi, tetralin, dekalin) va bo'yoqlar ishlab chiqarishda ishlatiladi. Insektitsid faolligiga ega.


Naftalin


Fenantren


Xrizen

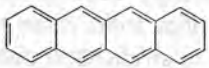
Fenantren $C_{14}H_{12}$ (phenanthrene) rangsiz, yaltiraydigan kristallar bo'lib suvda erimaydi, organik erituvchilarda eriydi. Fenantren eritmalari moviy rangli fluoressensiya beradi. Fenantren bo'yoqlar olishda ishlatiladi. Fenantren skeleti terpenlar, alkaloidlar (morfin), steroidlar tarkibiga kiradi. Ayrim ko'pyadroli aromatik birikmalar (xrizen) yuqori darajada zaharli – kantserogen bo'lib, zararli o'smalar paydo bo'lishiga olib keladi.

Trifenilen $C_{18}H_{12}$ toshko'mir smolasida bo'ladi. Uning molekulasi tekis tuzilishga ega bo'lib, 18ta delokallangan π-elektronlardan iborat.

Atsenlarning dastlabki vakili antratsen bo'lsa, ikkinchisi *tetratsen (naftatsen)* och-pushti rangli kukun. Tetratsen organik yarim o'tkazgich bo'lib, dala tranzistorlari va svetodiodlarida ishlatiladi. 2007y uning bitta kristalidan bipolyar yorug'lik tarqatuvchi tranzistor kashf qilindi. Bipolyar deyilishiga sabab elektr toki musbat zaryadli teshikchalar va manfiy zaryadli elektron yordamida uzatiladi. Tetratsen bo'yoqlardagi lazerlarda faol muhit va xemolyuminessensiya fotosensibilizatori sifatida ishlatilishi mumkin:

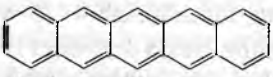


trifenilen



tetratsen

Pentatsen tuzilishi 2005y skaner qiluvchi atom-kuchlanishli mikroskop orqali to'liq o'rganildi. Mikroskopda qayd qilish vaqtida pentatsen 5K haroratda (-268°C) yuqori bosim ostida bo'lgan. U plastik mikrosxemalarda yarim o'tkazgich sifatida ishlatiladi:

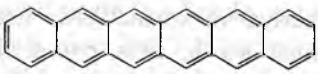


pentatsen

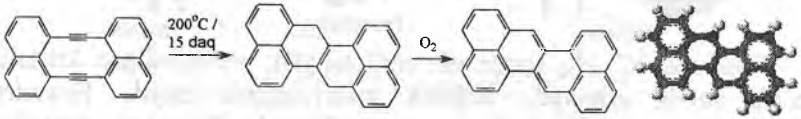




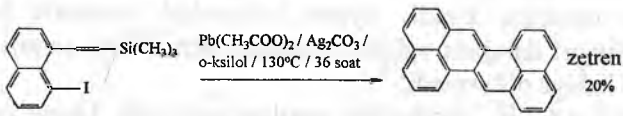
geksatsen



Dibenzonaftatsen (zetren) ikkitadan naftalin halqalari o'zaro bog'langan aromatik uglevodorod. Uning markazidagi qo'sh bog'li qismi aromatik emas. Zetren qizil rangli modda, u havo va yorug'likka sezgir bo'lib, 12 soat quyosh nuri ta'sirida to'liq parachalanadi, suyuq.T. 262°C. Uni atsenaften, xrizen va benzol halqasi bilan kondensirlangan annulendan sintez qilish mumkin.



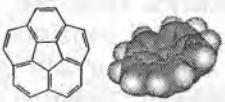
2010 yili zetren dimerlanish-desilillanish reaksiyasida olingan:



Koronen (superbenzol) sariq rangli modda, benzol, toluol va dixlormetanda eriydi. Uning eritmalari UB-nur ta'sirida moviy-ko'k yorug'lik tarqatadi.



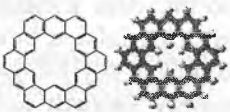
Koronen



Koranulen



Ovalen



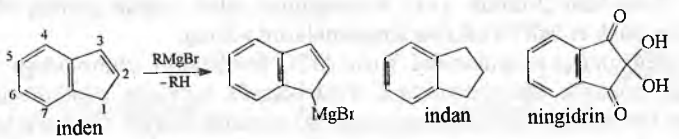
Kekulen

Koranulen ([5]sirkulen) molekulasi markazida siklopentan halqasi bo'lib, u atrofidagi benzol halqalari bilan birgalikda futbol koptogining bir qismiga o'xshash tuzilish hosil qiladi.

Ovalen 10ta polikondensirlangan benzol halqasidan iborat, qizil-apelsin rangli modda. Benzol, toluol va dixlormetanda oz eriydi. Uning eritmalari UB-nur ta'sirida yashil rangli yorug'lik tarqatadi. Ovalen chuqur suv ostidan olinadigan neft manba'larida va neftni gidrokrekinglashda hosil bo'ladi. Zamonaviy texnologiyalarni qo'llab sintez qilingan *kekulen* mashhur olim sharafiga shunday nomlangan.

7. Aralash halqali uglevodorodlar

Inden rangsiz suyuqlik, suyuq.T. 1.8°C, qayn.T. 182.8°C, suvda erimaydi, etanol va dietilefir bilan aralashadi, piridin, CCl_4 va sirka kislotada eriydi. Inden toshko'mir smolasida, neft va efir moylari tarkibida bo'ladi. Inden atsetilenni 630°C da piroliz qilish, toluol va atsetilenning past bosimda 825-900°Cdagi o'zaro ta'siridan olinadi. Bayer o-di(brommetil)benzol va natriymalon efiridan inden sintez qilgan. Inden odatdagi temperaturada va qorong'uda oson polimerlanib *poliinden* hosil qiladi. Qizdirilganda, mineral va Lyuis kislotalari ishtirokida reaksiya tezligi ortadi. Inden 2,3-qo'sh bog'i bo'yicha Br_2 ni biriktiradi, Ni ishtirokida gidrogenlanganda (200°C) yoki Na etilati ta'sirida indangacha qaytariladi. Metilen guruhi hisobiga aldegid va ketonlar bilan kondensatsiyaga uchraydi. Magniy organik birikma hosil qiladi:



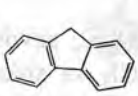
Indenning spirtli eritmasi kons. H_2SO_4 qo'shilganida qizil-binafsha rang hosil qiladi. Inden smolalar olishda ishlatiladi.

Bir vaqtda sikloalkanlar hamda arenlarga mansub *indan* (2,3-digidroinden, gidrinden) rangsiz moysimon suyuqlik, suyuq.T. -51°C, qayn.T. 176°C. Suvda erimaydi, etanol va dietilefiri bilan aralashadi. Indan toshko'mir smolasida (0.1%), neftning naftalin fraksiyasida (0.9%) uchraydi. Indan ishqoriy muhitda $KMnO_4$ bilan oksidlanganda ftal kislotani, xrom oksidi ta'sirida degidrogenlanib (470-530°C) indenni hosil qiladi. U ko'mirdagi Pt ishtirokida gidrogenlanganda 1-metil-2-etilbenzolga o'tadi. Sirka kislota eritmasida brom ta'sir qilinganida 4-va

5-bromindanlar aralashmasini, konsentrlangan H_2SO_4 ta'sirida indan-5-sulfokislotani, xlorsulfon kislota ta'sirida esa indan-4- va indan-5-sulfoxloridlar aralashmasini hosil qiladi. Indan katalizatorlar ta'sirida ksilolga o'tishi mumkin. 2-, 4- va 5-Indanollar dori vositalari olishda ishlatiladi.

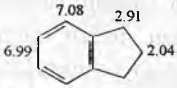
Ningidrin (2,2-digidroksi-1,3-indandion) ketonlar va spirtlar sinfiga mansub kondensirlangan karbotsiklik birikma. Oq yoki sariq rangli prizmasimon kristallar hosil qiladi, qayn.T. 242°C. Qizdirilganda suvda eriydi. Ningidrin birlamchi aminlar va aminokislotalarni sifat va miqdoriy aniqlashda ishlatiladi.

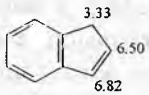
Aralash halqali uglevodorodlarga *fluoren* va *fenalen*larni ham misol keltirish mumkin:

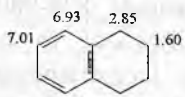

fluoren

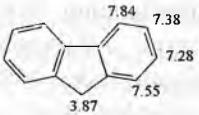
fenalen

Quyida ayrim aralash halqali uglevodorodlarning ^1H YaMR-spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari berilgan:











Savol va topshiriqlar

1. Tarkibi $C_7H_6Br_2$ formulaga mos keluvchi aromatik dibromuglevodorodlarning barcha izomerlarini yozing, ularni nomlang.

2. Toluoldan 2-brom- yoki 4-bromtoluol olish uchun qanday sharoit va reagentlar talab etiladi? Reaksiya tenglamalarini yozing.

3. Benzolning propilbromid bilan $AlCl_3$ katalizatori ishtirokidagi reaksiyasi misolida aromatik uglevodorodlarni Fridel-Krafts bo'yicha alkillashning o'ziga xosligini ko'rsating. Katalizatorning vazifasi nimadan iborat? Nega alkilgalogenidlarning reaksion qobiliyati quyidagi qatorda o'zgarishini tushuntiring:

$$RF > RCl > RBr > RI.$$

4. Stirolni sirka kislotasi muhitida bromlash reaksiyasining natijalarini izohlang.

$$C_6H_5CH{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2\,/\,CH_3COOH} \underset{\displaystyle Br\quad Br\ 80\%}{C_6H_5\overset{\displaystyle |}{C}H{-}\overset{\displaystyle |}{C}H_2} + \underset{\displaystyle OCOCH_3\ 20\%}{C_6H_5\overset{\displaystyle |}{C}H{-}CH_2Br}$$

Asosiy va qo'shimcha mahsulotlarning hosil bo'lish mexanizmini taklif eting.

5. Aromatik uglevodorod (C_8H_{10}) ozonolizda glioksal, metilglioksal va diatsetillarni hosil qiladi. Uning tuzilishini aniqlang.

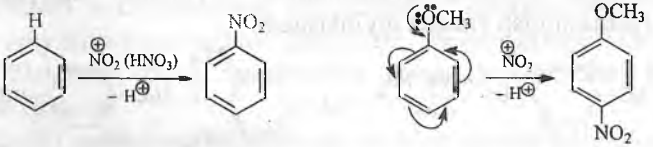
6. 2-Metil-3-fenilpentanning *R*- va *S*-izomerlari tuzilishini yozing.

X BOB. AROMATIK HALQADAGI ALMASHINISH REAKSIYALARI

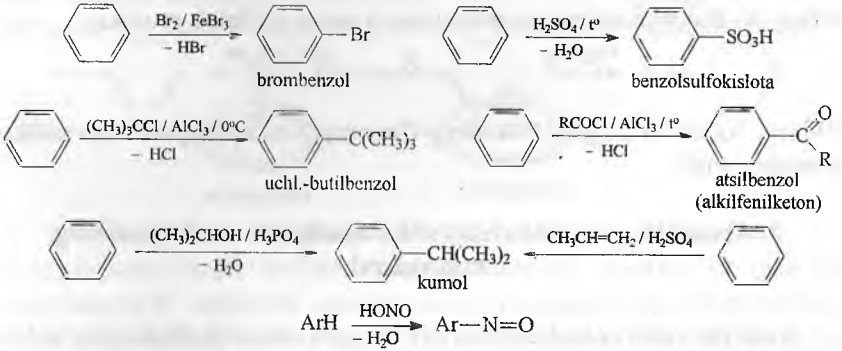
1. Almashinish reaksiyasining turlari

Benzol halqasida almashinish reagent tabiatiga ko'ra 3 xil bo'ladi:

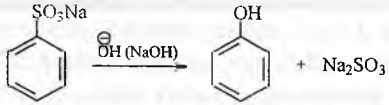
1. *Elektrofil almashinish* (электрофильное замещение; electrophylic substitution). Bunda reagent musbat zaryadga yoki qisman musbat zaryadga ega bo'ladi. Unga almashinayotgan vodorod esa proton H^+ holida ajraladi.



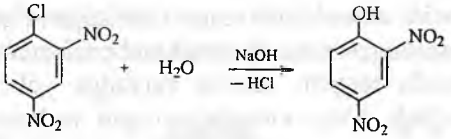
Benzol halqasidagi elektrofil almashinish katta nazariy va amaliy ahamiyatga ega. Aromatik halqadagi π-elektron bulutlarning mavjudligi elektrofil zarrachalar hujumiga moyillik tug'diradi. Misollar:



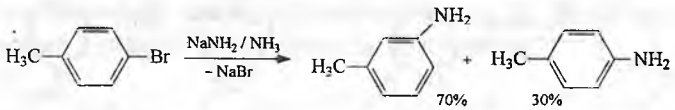
2. *Nukleofil almashinish.* Manfiy yoki qisman manfiy zaryadga ega bo'lgan hamda elektronga boy nukleofil zarracha ta'sirida aromatik halqadagi o'rinbosar juft elektron bilan birga ajraladi. Masalan, benzolsulfokislotaning natriyli tuziga ishqor ta'sirida sulfoguruhning – OH ga nukleofil almashinishidan sanoat miqyosida fenol olinadi.



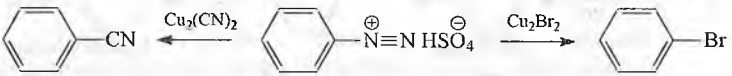
Bu reaksiya qiyin sharoit (yuqori harorat va bosim)da ketadi. Aromatik halqada nukleofil almashinish oddiy sharoitda va oson borishi uchun yadroda, almashinayotgan guruhga nisbatan o- va p-holatlarda bir yoki bir nechta elektronakseptor guruh (-NO_2, -SO_3H, -CF_3 kabi) bo'lishi kerak. Masalan:



Agar aromatik yadroda elektrondonor o'rinbosar mavjud bo'lsa, nukleofil almashinish yanada qiyinlashadi.



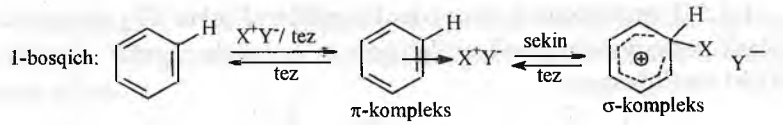
3. *Radikal almashinish.* Toq elektronli $R^{\bullet}$ radikalning hujumi ta'sirida yadroga bog'langan H ham toq elektron bilan ajralib chiqadi. Bu radikal almashinish deb ataladi. Aromatik yadroda radikal almashinish kam uchraydi. Bunga Zandmeyer reaksiyasini misol keltirish mumkin:



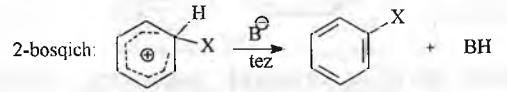
Oldingi bobda keltirilgan Gomberg-Baxman-Xey reaksiyasi ham radikal almashinishdir.

2. Aromatik yadroda elektrofil almashinish reaksiyasining mexanizmi

Yopiq π-elektronli sistemaga ega bo'lgan aromatik birikmalar uchun elektrofil almashinish reaksiyalari xos bo'ladi. Kinetik usuldagi tadqiqotlarda bunday reaksiyalarning ko'pchiligi ikki bosqichli mexanizmda borishi aniqlangan. *Birinchi,* sekin boruvchi bosqichda elektrofil zarracha aromatik yadroga bog'lanadi, bunda aromatik elektron sistemaga putur yetadi va yadrodagi hujumga uchragan S atomi orbitallari sp^3-gibridlanish holatiga o'tadi:



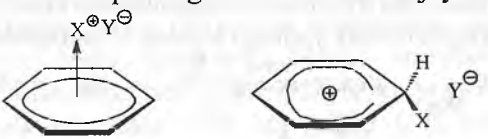
Aromatik sistema qayta tiklanishi va energiya yutug'i hisobiga *ikkinchi* bosqich oson va tez sodir bo'ladi:



Reaksiya tezligi $\upsilon = d[ArE] / d\tau = k_2 [E^+] [ArH]$ formula bilan ifodalanadi.

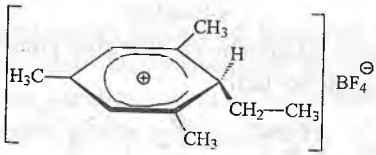
Birinchi bosqichda oraliq holat - π-kompleks tez hosil bo'ladi. π-Kompleks koordinatsion birikma bo'lib, uning tarkibidagi oson qutblanuvchan π-elektronlarga ega aromatik birikma donor, yuqori elektron moyillikka ega bo'lgan galogenlar, vodorodgalogenidlar, kuchli mineral kislotalar, ba'zi metallarning suvsiz galogenidlari akseptor vazifasini bajaradi.

Elektrofil zarracha ta'sirlashuvchi moddaning aniq biror atomi bilan kovalent bog' hosil qilmagan π-komplekslar haqiqiy kimyoviy birikma emas. Benzol yadrosi hosil qilgan π-komplekslar katta hajmiy tuzilishga ega, chunki, aromatik birikmaning π-elektronlari zichligi eng katta bo'lgan qismi benzol halqasining har ikki tomonida joylashgan bo'ladi.



π-Komplekslar tuzilishi spektral usullarda o'rganilgan. π-Kompleksdan farqli ravishda haqiqiy kimyoviy birikma bo'lgan σ-kompleksda X^+ elektrofil zarracha benzol halqasining 2ta π-elektronlari bilan kovalent bog' hosil qiladi. Ya'ni σ-kompleksda elektrofil zarracha π-kompleksga nisbatan aromatik molekula tarkibiga chuqurroq kirib boradi. Bunda aromatik halqadagi C atomlaridan biri sp^3-gibridlangan holatga o'tadi. Natijada benzol halqasidagi molekula simmetriyasi buziladi, X^+ va H atomi halqa tekisligidan tashqarida yotadi. Benzol halqasining bog' hosil qilishda qatnashmagan 4ta π-elektroni 5ta C atomi bo'ylab tekis taqsimlanadi. Bunday tuzilish aromatik halqaga nisbatan ancha beqaror (~84kJ/mol) hisoblanadi.

1,3,5-Trimetilbenzol (mezitilen)ni etilftorid bilan BF_3 ishtirokidagi alkillash reaksiyasida hosil bo'ladigan σ-kompleks ajratib olingan va tuzilishi tasdiqlangan.



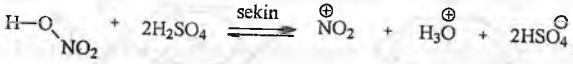
Elektrondonor guruhlar aromatik yadroning elektron zichligini, shuningdek, elektrofil almashinishdagi π- hamda σ-komplekslarning barqarorligini oshiradi.

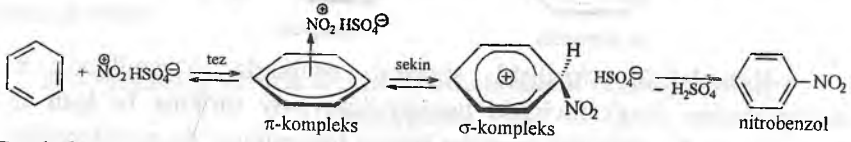
Elektrofil almashinish reaksiyasi σ-kompleksdan protonning ajralishi va aromatik sistemaning qayta tiklanishi bilan yakunlanadi. Bu jarayonda reaksion muhitda mavjud bo'lgan asos tabiatli B^- anion ham qatnashadi va natijada katta energiya ajralib chiqadi.



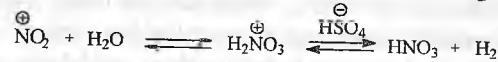
Elektrofil almashinish reaksiyalariga misol qilib nitrolash, nitrozolash, sulfolash, galogenlash, alkillash, atsillash, deyteriylash, xlormetillash, amino- va amidoalkillash, azobirikmalar olish, merkurlash va boshqa reaksiyalarni keltirish mumkin.

Nitrolash reaksiyasi nitrolovchi aralashmadan hosil bo'lgan nitroniy (NO_2^+) kationining aromatik yadroga hujumi bilan boshlanadi:



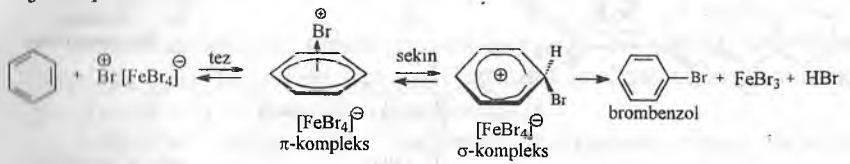


Reaksion aralashmada suv miqdorining ko'payishi nitroniy kationi konsentratsiyasini kamaytiradi, natijada reaksiya tezligi ham kamayadi:



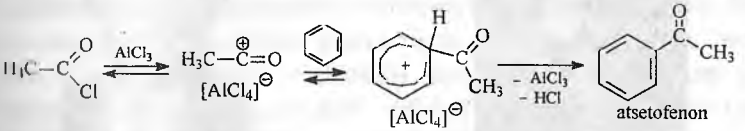
Nitrolovchi agentlar sifatida nitroniy tuzi $NO_2^+BF_4^-$, atsilnitratlar, kislotali katalizatorlar ishtirokida N_2O_5, suyultirilgan nitrat kislota kabi birikmalar ham ishlatilishi mumkin.

Galogenlash – suvsiz metall galogenidlar ta'sirida hosil qilingan qutblangan galogen molekulalari musbat qutbi bilan aromatik birikmaga hujum qiladi:



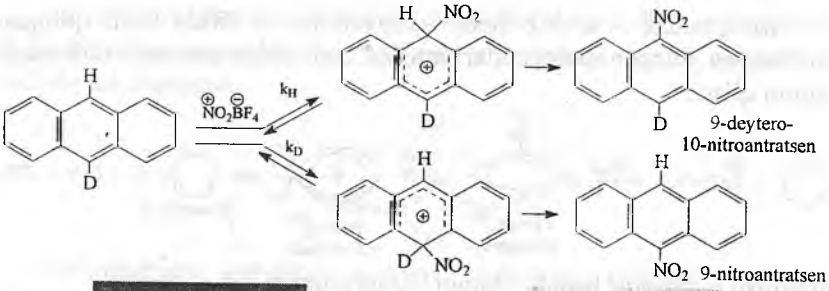
Alkillash reaksiyasi haqida oldingi bobga qarang.

Atsillash – aromatik halqaga RCO- atsilguruhini kiritish jarayoni bo'lib, u odatda $AlCl_3$ katalizatorligida kislota galogenangidridlari va angidridlari ta'sirida amalga oshiriladi:



Kislota katalizatorligida karbon kislotalar va ularning tuzlari ham atsillovchi agentlar bo'lishi mumkin.

Kinetik izotop effekti (KIE) odatdagi birikma qatnashgan reaksiya tezligi konstantasining (k_H) tarkibida boshqa izotop saqlagan o'xshash birikma reaksiya tezligi konstantasiga (k_D, k_T) nisbati sifatida o'lchanadi. Masalan: k_H/k_D, k_H/k_T, $k_{C(12)}/k_{C(14)}$. Tarkibida deyteriy (D) yoki tritiy (T) tutgan birikmalarning protiy (H) tutgan birikmalarga nisbatan reaksiya tezliklarida katta farqlar kuzatiladi. Chunki vodorod izotoplarining massalari bir-biridan katta farq qiladi. KIE k_H/k_D yoki k_H/k_T qiymatlari 10-20 bo'lganida kuzatiladi. KIE mavjudligi C-H bog'ining uzilish bosqichi reaksiya tezligiga ta'sir qilishini bildiradi. k_H/k_D yoki k_H/k_T qiymatlari 1 ga teng bo'lganida KIE kuzatilmaydi. Bunday reaksiyalarda σ-kompleks hosil bo'lishi reaksiya tezligini belgilovchi bosqich hisoblanadi. Aromatik qatordagi ko'pgina elektrofil almashinish reaksiyalarida KIE kuzatilmaydi. Ammo antratsenni $^+NO_2BF_4$ kompleksi bilan nitrolashda KIE kuzatiladi, uning qiymati erituvchiga bog'liq. DMSOda olib borilgan reaksiya uchun $k_H/k_D = 2.6$, atsetonitrildagi reaksiya uchun esa $k_H/k_D = 6.1$ bo'ladi. DMSO atsetonitrilga nisbatan kuchli asoslik xossalariga ega erituvchi bo'lib, protonning ajralish bosqichi tezligini oshiradi. Natijada KIE qiymati kichik (2.6) bo'ladi. Kuchsiz asoslik xossalariga ega bo'lgan atsetonitril σ-kompleksdan protonning ajralishini tezlashtira olmaydi. Bu esa ushbu bosqichning reaksiya tezligini belgilashda qatnashishiga olib keladi va KIE qiymati ortadi (6.1):





G.Ch. Xeveshi (1885-1966)

1943y Nobel mukofoti sohibi G.Ch. Xeveshi (Hevesy) gafniy kashfiyotchilaridan biri. Oltindan yasalgan medallarni zar suvida eritib, ularni fashistlardan himoya qilgan. Biologik sinovlar va kimyoviy jarayonlarda izotop indikatorlarini (nishonlangan atomlar) qo'llash usulini taklif etgan.



V.F. Libbi (1908-1980)

1960y Nobel mukofoti sohibi V.F. Libbi (Libby) C^{14} radiofaol izotopini arxeologik qazilmalar yoshini aniqlashda qo'llashni kashf etgan. Tritiydan foydalanib suv va vinoning muddatini aniqlagan. Tabiiy urandan U^{235} izotopini gaz-diffuziyasi usulida ajratishda qatnashgan.

Aromatik uglevodorodlarni Fridel-Krafts reaksiyasi bo'yicha alkillash va atsillash reaksiyalarida quyidagi cheklanish holatlari mavjud:

1. Alkillash reaksiyalarida qo'shimcha reaksiya sifatida elektrofil agentning izomerlanishi va polialkillanish kuzatiladi.
2. Halqasida kuchli elektronakseptor guruh tutgan birikmalar alkillash va atsillash reaksiyalariga kirishmaydi. Bunday o'rinbosarlar benzol halqasiga elektrofil hujumini sustlashtirish bilan birga $AlCl_3$ bilan kompleks hosil qiladi. Shuning uchun Fridel-Krafts reaksiyasi nitrofenol, anilin kabi (Lyuis asoslari) birikmalarga qo'llanilmaydi.
3. Arilgalogenidlar karbokation hosil qila olmasligi sababli Fridel-Krafts reaksiyasida ishlatilmaydi.

3. Elektrofil almashinishda aromatik birikmalarning reaksion qobiliyati. Orientatsiya qoidasi. Kelishilgan va kelishilmagan orientatsiya

Benzol molekulasi simmetrik tuzilishga ega bo'lganligi sababli σ-kompleks hosil bo'lishida elektrofil zarracha istalgan uglerod atomiga bir xil ehtimollik bilan hujum qilishi mumkin.

Aromatik halqada bitta o'rinbosar bo'lganida uning ta'sirida aromatik halqa elektron zichligi qayta taqsimlanadi. O'rinbosar ta'siridagi elektron zichlikning qayta taqsimlanishi elektrofil almashinish reaksiyasi yo'nalishi (*orientatsiya*)ni belgilaydi. Elektrondonor o'rinbosarlar elektrofil almashinish reaksiyasini osonlashtiradi, elektronakseptor o'rinbosarlar esa qiyinlashtiradi. Benzol halqasidagi π-elektron bulut simmetriyasi o'rinbosar ta'sirida buziladi, elektrofil zarracha elektron zichligi katta C atomiga hujum qiladi. O'rinbosarlarning tabiatiga qarab elektrofil almashinish reaksiyalarida *mono*-almashgan aromatik uglevodorodlarda *orto-*, *meta-*, *para*-holatlarda almashinish sodir bo'ladi.

Benzol halqasidagi o'rinbosarlar hujum qilayotgan elektrofil zarrachani qaysi holatga yo'naltirishiga ko'ra ikkiga bo'linadi:

1. *I-tur o'rinbosarlar* yoki *orto-para-orientantlar* – elektrofil zarrachani *orto-* va *para-* holatlarga yo'naltiruvchi ta'sirga ega:

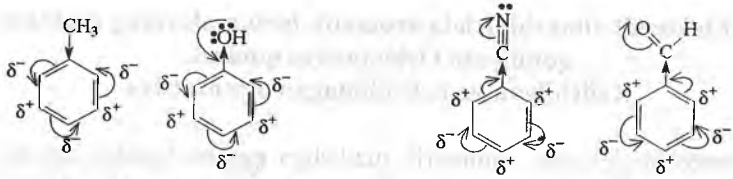
-OH, $-NH_2$, -NHR, $-NR_2$, -OR, $-CH_3$ (alkil guruhlar), -SH, -SR, -NHCOR, -Hal;

2. *II-tur o'rinbosarlar* yoki *meta-orientantlar* – elektrofil zarrachani *meta-* holatga yo'naltiruvchi ta'sirga ega:

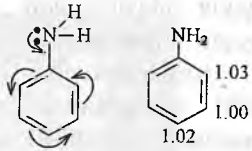
$-{}^{+}NH_3$, $-NO_2$, $-SO_3H$, $-CHal_3$, -CHO, -COR, -COOH, -COOR, -CN.

Keltirilgan qatorlarda o'rinbosarlarning yo'naltiruvchi ta'siri joylashish o'rniga ko'ra chapdan o'ngga kamayib boradi.

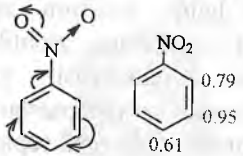
Benzol yadrosida I-tur o'rinbosarlar bo'lganida (galogenlardan tashqari) almashinish benzolga nisbatan oson, II-tur o'rinbosarlar hamda galogenlar bo'lganida esa almashinish benzolga nisbatan qiyin kechadi. Bu keltirilgan o'rinbosarlar ta'sirida benzol halqasidagi elektron zichlikning qayta taqsimlanishi bilan tushuntiriladi. Masalan:



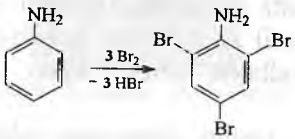
Molekulalaridagi elektron zichlikning taqsimlanishi anilinda elektrofil almashinish *orto- va para-* holatlarda, nitrobenzolda esa *meta-* holatga ketishini ko'rsatadi:

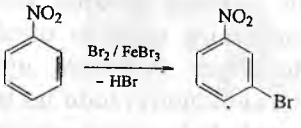


Anilinda elektron zichlikning taqsimlanishi

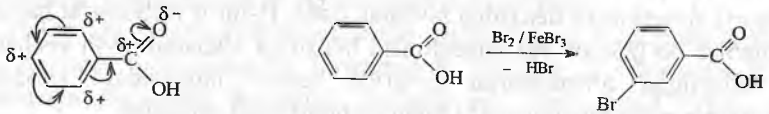


Nitrobenzolda elektron zichlikning taqsimlanishi



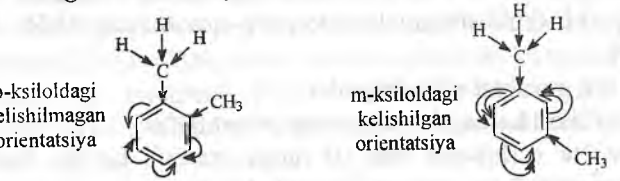


Har qanday o'rinbosar benzol yadrosi bilan ikki xil ta'sirlashadi: induktiv ta'sir (±I-effekt) va mezomer ta'sir (±M-effekt). Bu ta'sirlar natijasida benzol halqasida elektron zichlikning sezilarli darajada o'zgarishi (ortishi yoki kamayishi) kuzatiladi. Masalan, benzoy kislotaning karbonil guruhidagi qutblanish sababli uning yadroga bog'langan uglerod atomida elektron zichlik kamayadi (δ+). Bu esa yadrodagi σ-bog' elektronlarining karboksil guruh tomon siljishiga (-I ta'sir) va yadroning nisbatan elektron "tanqisligiga" olib keladi. Shuningdek, mezomer ta'sir tufayli *orto-* va *para-* holatlarda elektron tanqisligi ko'proq bo'ladi. Karboksil guruh qo'sh bog'i elektronlarining yadrodagi π-elektronlar bilan tutashishi (mezomer ta'sir) quyidagicha ko'rsatilishi mumkin:

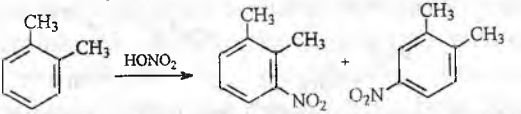


Karboksil guruh ta'sirida aromatik yadroning umumiy elektron zichligi kamaysa va elektrofil almashinish reaksiyalari qiyinlashsa ham reaksiyaning *meta-* holatda ketishi kuzatiladi, chunki m-holatda elektron zichlik o- va p-holatlardagiga nisbatan ko'proq bo'ladi.

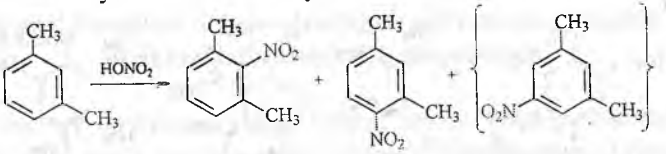
Aromatik halqada ikki va undan ortiq o‘rinbosarlar bo‘lganda ularning yadrodagi elektron zichlikka ta’siri o‘zaro mos kelishi yoki mos kelmasligi mumkin. Benzol halqasida ikkita o‘rinbosar bo‘lganida kelishilgan va kelishilmagan orientatsiya kelib chiqadi. Masalan, o- va p-ksilollarda har ikki metil guruhlari ta’sirida halqadagi elektron zichliklar har xil o‘rinlarda ortadi (*kelishilmagan orientatsiya*). m-Ksilolda esa metil guruhlari bir xil o‘rinlardagi elektron zichliklarni oshiradi (*kelishilgan orientatsiya*):



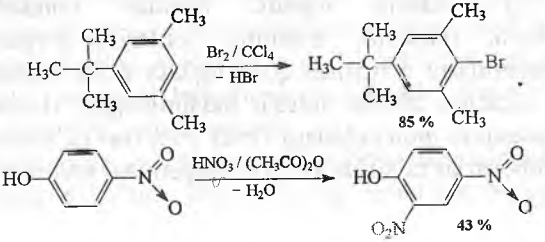
o-Ksilolning ekvimolyar nisbatdagi nitrolovchi agent bilan ta’siridan olinadigan ikki xil izomer *mono*-nitrohosilalarning miqdori *kelishilmagan orientatsiya* tufayli deyarli teng bo‘ladi.



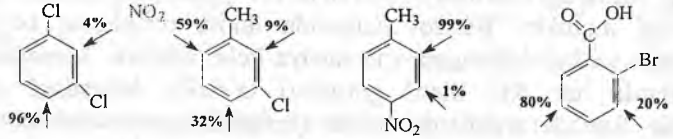
m-Ksilolni mononitrolashda esa *kelishilgan orientatsiya* tufayli 5-nitromahsulot deyarli hosil bo‘lmaydi.



Kelishilgan orientatsiya ikkita I-guruh o‘ribosari yoki ikkita II-guruh o‘rinbosari o‘zaro *meta*-holatda joylashganida kuzatiladi. Shuningdek, kelishilgan orientatsiya o‘zaro *para*- yoki *orto*-holatlarda joylashgan bitta I- va bitta II-guruh o‘rinbosari bo‘lganida ham kuzatiladi. Masalan:



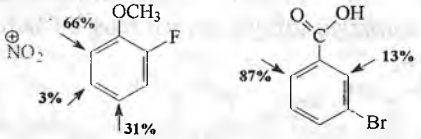
Quyida ikkita vodorodi almashgan benzolda nitrolash mahsulotlarining *kelishilgan orientatsiya* natijasida hosil bo'lish foizlari keltirilgan:



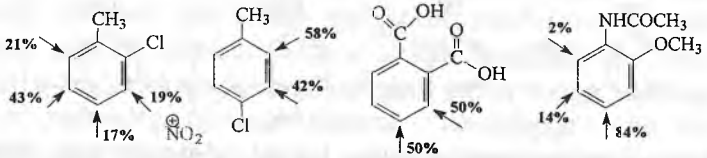
Agar ikkita o'rinbosar turli xil yo'naltiruvchi ta'sirga ega bo'lsa (*kelishilmagan orientatsiya*), ularni 3 turga bo'lish mumkin:

1. Kuchli faollashtiruvchi *orto-para-orientantlar* (NR_2, NHR, NH_2, OH, OR).
2. Alkil guruhlar va galogenlar.
3. Faollikni kamaytiruvchi *meta-orientantlar*.

Agar 2ta o'rinbosar har xil turga mansub bo'lsa, faollantiruvchi o'rinbosarning (*orto-para-orientant*) ta'siri *meta-orientant* ta'siridan ustunlik qiladi. Masalan, nitrolash:



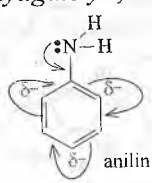
Kelishilmagan orientatsiyada bitta sinfga mansub 2ta o'rinbosar *orto-* va *para*-holatlarda qatnashsa izomer mahsulotlar aralashmasi hosil bo'ladi:

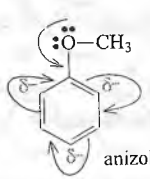


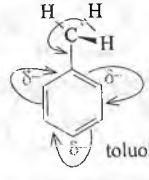
Oxirgi misol elektrondonor $NHCOOCH_3$ guruh metoksil (OCH_3) guruhga nisbatan kuchli yo'naltiruvchi ta'sirga ega ekanligini ko'rsatadi.

Orientatsiya dastlabki arenning o'z xossalarini namoyon qilishidir. Reaksion qobiliyat qisman bo'lsada dastlabki reagentlarning elektron tuzilishida o'z aksini topadi. Bunday yondashuv beqaror intermediatlarni, masalan, arenoniy ionlarini o'rganishdan ko'ra dastlabki reagentlarni o'rganish qulayligidan kelib chiqadi. Almashgan benzollarda elektron zichlik notekis taqsimlangan. Boshqa omillarning ta'siri bo'lmaganda molekuladagi *statik elektron ta'sirlar* 2 xil bo'ladi. I-guruh o'rinbosarlar ta'sirida benzol halqasidagi elektron zichlik ortadi,

bu *orto*- va *para*-holatlarda *p,π-tutashish* (NH_2, OCH_3) va *σ,π-tutashish* (*giperkonyugatsiya*, toluolda $-CH_3$) hisobiga amalga oshadi:

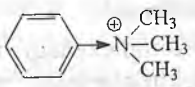

anilin

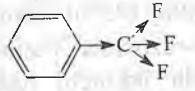

anizol

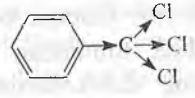

toluol

Benzol halqasi II-guruh o'rinbosarlari ($-NO_2$, -COOH va h.k.) saqlaganda ularning (-M)- va (-I)-ta'sirlari tufayli halqaning elektron zichligi kamayadi, bu ayniqsa, *orto*- va *para*-holatlarda kuzatiladi.

O'rinbosarning mezomer ta'siri trimetilfenilammoniy kationi, triftormetil- va trixlormetilbenzol kabi molekulalarda sodir bo'lmaydi.







Bu birikmalardagi o'rinbosarlar benzol halqasiga faqat (-I)-ta'sir ko'rsatadi. Natijada *orto*-holatlarda musbat zaryadlar ko'proq to'planadi, *meta*-holatda kamroq, *para*-holatga esa ta'sir deyarli sezilmaydi. Ammo eksperimental ma'lumotlar bu guruhlarning *meta*-orientantligini ko'rsatgan, ya'ni bu hollarda *statik omillar* emas, balki *dinamik omillar* asosiy vazifani bajaradi.

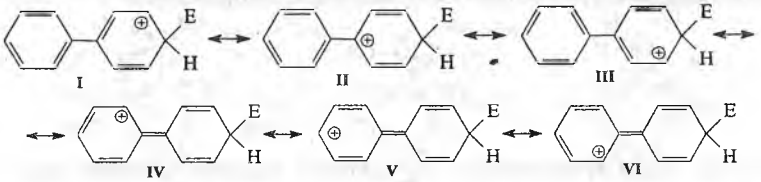
Benzol halqalari o'zaro ajratilgan poliyadroli aromatik birikmalarda elektrofil almashinish

Bu turdagi birikmalar vakili bifenil asosiy holatda molekulaning markaziy C-C bog'i atrofida erkin aylanish imkoniga ega. Eritmalarda uning benzol halqalari bir-biriga 45^0 burchak ostida joylashadi. Bifenilning stabillanish energiyasi benzolnikidan ikki marta katta, ya'ni 2ta benzol halqasi mustaqil (avtonom) xossalar namoyon qiladi.

Bifenilning elektrofil almashinish reaksiyalarida benzolga nisbatan faol bo'lmasligi tajribalarda ko'rsatilgan. Elektrofil reagentlar fenil halqalarining asosan *orto*- va *para*-holatlariga hujum qiladi, bunda *para*-holatdagi hujum hissasi katta bo'ladi. Chunki bir halqaning *orto*-vodorod atomlari ikkinchi halqaning *orto*-holatini fazoviy to'sadi va elektrofilning hujumini qiyinlashtiradi.

Elektrofil almashinish reaksiyalarida bifenil monoalmashgan benzol sifatida qaralishi mumkin. Elektrofilning bifenilga hujumidan hosil

bo‘ladigan σ-kompleks tuzilishi quyidagi chegaraviy tuzilishlar shaklida bo‘ladi:

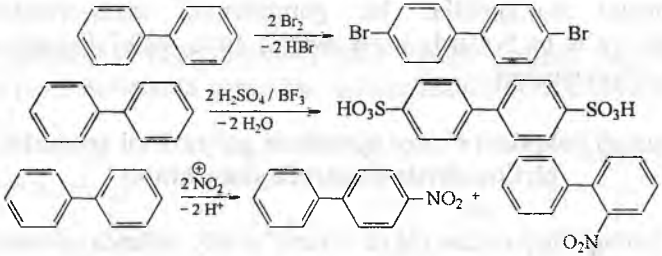


Quyidagi sabablarga ko‘ra benzol halqalari o‘zaro mezomer ta’sirda bo‘lgan IV, V va VI rezonans shakllarning hosil bo‘lishi qiyin:

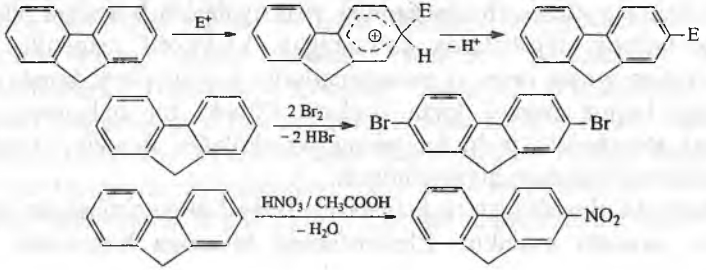
1. Ikki halqa o‘zaro koplanar (bir tekislikda yotadigan) bo‘la olmaydi, chunki *orto*-vodorod atomlari bir-biriga fazoviy ta’sir qiladi.

2. Ikkinchi benzol halqasiga birinchi halqa elektronlarining +M ta’siri fazoviy jihatdan noqulay (45°ni eslang) hisoblanadi.

Boshqa tomondan II-rezonans tuzilish σ-kompleksdagi musbat zaryadning delokallanishida ikkinchi halqa elektronlarining ma’lum darajada ishtirok etishini belgilashi va musbat mezomer ta’sir (+M) namoyon qilishi kerak edi. Ammo dibromlash, disulfolash va b. reaksiyalar bitta halqada emas, balki ikkala halqada boradi.



Bifenildan farqli o‘laroq benzol halqalari doimiy koplanar bo‘lgan, ularning o‘zaro ta’siri yaqqol namoyon bo‘ladigan *fluoren*ga o‘tishda elektrofil almashinish reaksiyasi tezligi keskin ortadi. Bunda odatda 2-almashgan fluorenlar hosil bo‘ladi.



Di- va trifenilmetanlardagi benzol halqalari bir-biridan ajratilganligi sababli ular hajmdor alkil guruhlar tutgan monoalmashgan benzollar kabi elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishadi.

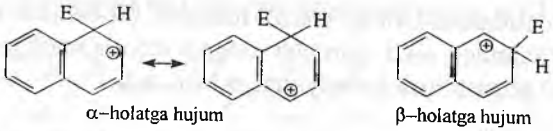
Kondensirlangan halqali aromatik birikmalarda elektrofil almashinish

Bu turdagi elektrofil almashinish reaksiyalari ham σ-kompleks hosil bo'lish bosqichida aromatiklikning qisman buzilishi bilan boradi. Bunda *stabillanish energiyasining yo'qotishi* benzol yoki ajratilgan benzol halqali birikmalarnikidan sezilarli darajada kam bo'ladi. Stabillanish energiyasi (kJ/mol): benzolda 150, naftalinda 255, bifenilda 300, antratsenda 350, fenantren 385 ni tashkil etadi. σ-Kompleks hosil bo'lishi va aromatiklikning buzilishida stabillanish energiyasining yo'qotishi (kJ/mol): benzolda 150, bifenilda 150, naftalinda 105 ni tashkil etadi. Markaziy yadrolarda: antratsen 50, fenantren 50kJ/mol. Chetki (периферийные, peripherical) yadrolarda: antratsen 95, fenantren 130kJ/mol. Bu qiymatlarni quyidagicha hisoblanadi: masalan, fenantrenning stabillanish energiyasi 385kJ/mol ga teng, markaziy halqada aromatiklik buzilganidan keyin bifenilning aromatik sistemasi saqlanadi, uning stabillanish energiyasi 300kJ/mol. Demak, stabillanish energiyasining yo'qotishi bu holda (385-300)=85kJ/molni tashkil etadi. Fenantrenning chetki halqasida aromatiklikning buzilishida naftalin aromatik sistemasi saqlanadi, uning stabillanish energiyasi 255kJ/mol. Stabillanish energiyasining yo'qotishi bu holda (385-255)=130kJ/mol ga teng. Yuqoridagilardan quyidagi xulosa kelib chiqadi:

1. Benzol va ajratilgan benzol halqali birikmalarga nisbatan naftalin, antratsen va fenantren elektrofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi.

2. Antratsen va fenantrenlardagi markaziy halqalarning reaksion qobiliyati chetki halqalarga nisbatan yuqori bo'ladi. Elektrofil almashinish bu birikmalarda asosan 9,10-holatlarda sodir bo'ladi.

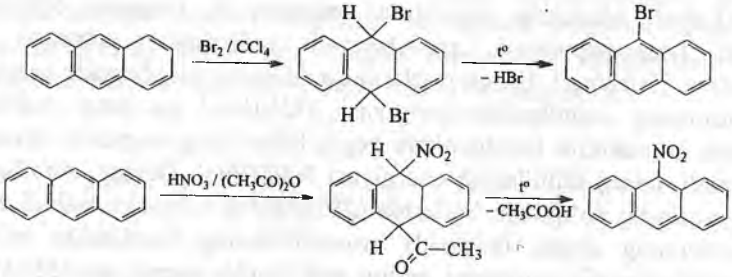
Naftalindagi elektrofil almashinish α- va β-holatlarda borganida σ-kompleks hosil bo'lish bosqichida bir xildagi energiya yo'qotishiga olib keladi. Reaksiyaning α- holatda oson sodir bo'lishini arenoniy ioni uchun 2 xil, β-holatda reaksiya ketganida esa faqat bitta rezonans tuzilishning hosil bo'lishi bilan tushuntirish mumkin:



Bu yerda ikkita halqaning ham aromatikligi buzilgan, energetik noqulay bo'lgan rezonans strukturalar keltirilmadi. Ammo ikkinchi halqa σ-kompleksdagi zaryadning delokallanishida ishtirok etmaydi deyish noto'g'ri bo'ladi.

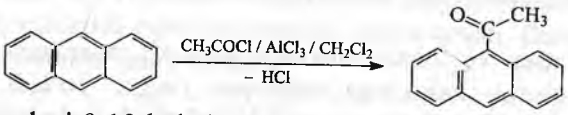
Kondensirlangan sistemalardagi elektrofil almashinish arenoniy ioni hosil bo'lishi bilan boradigan $S_E(Ar)$ mexanizmda va birikish-ajralish ion mexanizmida borishi mumkin.

Antratsenni yumshoq sharoitlarda galogenlash va nitrolash oraliq 9,10-birikish mahsulotlari hosil bo'lishi bilan boradi, so'ngra u antratsenning 9-holatda almashgan hosilasiga o'tadi. Elektrofil reagent ortiqcha olinganida 9,10-dialmashgan mahsulot ham hosil bo'ladi:

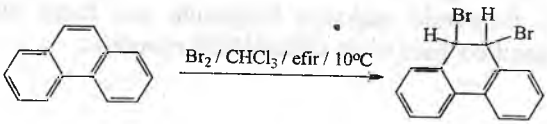


Yuqoridagi misollar antratsenning "dien" tabiatini ko'rsatadi, ya'ni u kon'yugirlangan dienlarga xos 1,4-birikish reaksiyalariga kirishadi.

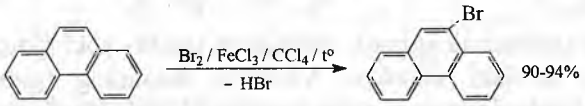
Antratsenni atsillash (S_EAr) shu reaksiyalarga xos sharoitlarda olib boriladi:



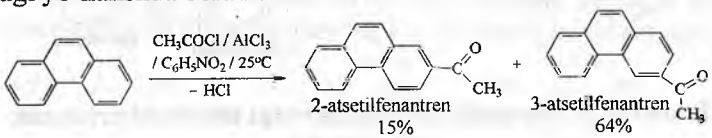
Fenantrendagi 9-10 holatlardagi C-C bog'i alkenlardagi C=C qo'sh bog' kabi xossalar namoyon qiladi (gidrogenlash, ozonoliz, galogenlash). Masalan, fenantrenni CCl_4 eritmasida past haroratda bromlashda asosan 9,10-birikish mahsuloti hosil bo'ladi:



Yuqori haroratda Lyuis kislotalari ishtirokida bromlanganida esa faqat 9-bromfenantren olinadi.



Eksperimental ma'lumotlar kondensirlangan sistemalardagi elektrofil almashinish reaksiyasi natijasini har doim ham oldindan aytib berish mumkin emasligini ko'rsatgan. Bunda yuqorida keltirilgan umumiy qonuniyatlardan tashqari har qaysi birikmaning xususiy xossalari ham namoyon bo'ladi. Masalan, fenantrenni nitrolash bir xil bormaydi, 9-nitrofenantren unumi 35%dan oshmaydi, reaksiyada 9,10-dinitrofenantren, 1-, 2-, 3- va 4-mononitrofenantrenlar ham hosil bo'ladi. Fenantrenni atsillashda 9-atsetilfenantren hosil bo'lmasdan reaksiya quyidagi yo'nalishda boradi:

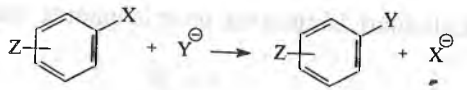


Bu sistemalarni sulfolash qaytar jarayon bo'lib, yanada murakkabdir. Chunki dastlab hosil bo'lgan mahsulotlar (kinetik nazorat mahsulotlari) reaksiya sharoitida termodinamik barqaror bo'lgan izomer mahsulotlarga o'tishi mumkin (termodinamik nazorat mahsulotlari).

4. Aromatik yadroda nukleofil almashinish reaksiyasi va uning mexanizmi

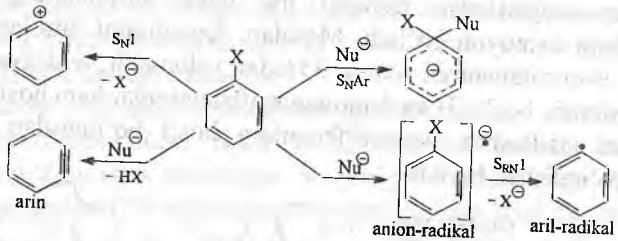
Elektrondonor o'rinbosari bo'lgan benzol yadrosi uchun elektrofil almashinish reaksiyalari xos bo'lib, nukleofil almashinish xos emas.

Almashmagan benzol yadrosiga nukleofilning hujumi elektrofilga nisbatan juda qiyin sodir bo'ladi. Chunki yaqinlashayotgan nukleofil va yadrodagi π-elektron bulut orasida o'zaro itarishish kuchlari yuzaga keladi. Shuningdek, ikkita ortiqcha elektronga ega bo'lgan benzol yadrosidagi π-sistemaning delokallanishi σ-kompleksdagi musbat zaryadning delokallanishiga nisbatan qiyin bo'ladi. Halqada kuchli elektronakseptor o'rinbosarlarning mavjudligi nukleofil almashinishni osonlashtiradi. Elektrofil almashinishni qiyinlashtiradigan o'rinbosarlar nukleofil almashinishni osonlashtiradi. X chiqib ketuvchi guruh 2ta elektron bilan birga ajraladi:



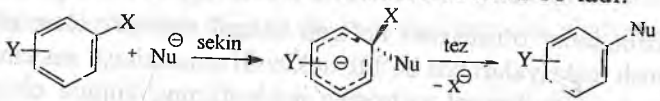
X - galogen (galogenid anioni), sulfoguruh (sulfit- yoki gidrosulfit-ion), diazo-guruh bo'lishi mumkin. Vodorod atomining (gidrid anioni) nukleofil almashinishi qiyin sodir bo'ladi. U reaksiya sharoitida H_2 ga oksidlanadi.

Aromatik nukleofil almashinishning asosiy mexanizmlari quyidagilardir:



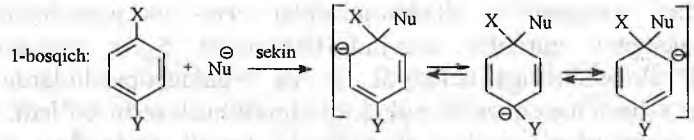
Faollangan aromatik birikmalardagi nukleofil aromatik almashinish (S_NAr mexanizm)

-M va -I-ta'sirga ega bo'lgan o'rinbosarlar elektrofil almashinishni qiyinlashtiradi, nukleofil almashinishni osonlashtiradi. Nukleofil zarracha aromatik halqaning almashinuvchi guruhiga bog'langan uglerod atomiga hujum qiladi. Bu turdagi arenlarda nukleofil almashinish *birikish-tortib olinish mexanizmi*da sodir bo'ladi:

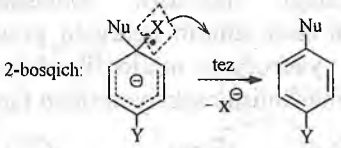


Bu yerda Y -M va -I-ta'sirga ega bo'lgan o'rinbosar.

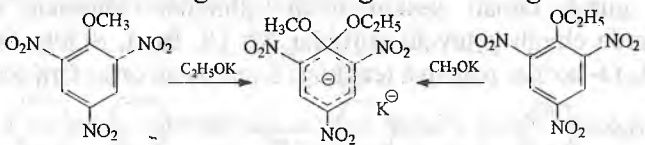
Almashinayotgan X guruhga nisbatan o- yoki p-holatda kuchli elektronakseptor Y o'rinbosarlar (masalan, $-NO_2$) mavjud bo'lganda aromatik halqada nukleofil almashinish reaksiyalarini oson amalga oshirish mumkin. Reaksiyaning birinchi sekin boruvchi bosqichida nukleofil zarracha aromatik halqaga bog'lanadi, oraliq mahsulot – intermediat hosil bo'ladi, u delokallanish hisobiga barqarorlashadi:



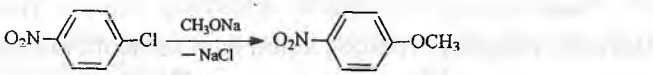
Ikkinchi bosqichda almashtirilayotgan nukleofil guruhning chiqib ketishi hisobiga almashinish mahsuloti hosil bo'ladi:

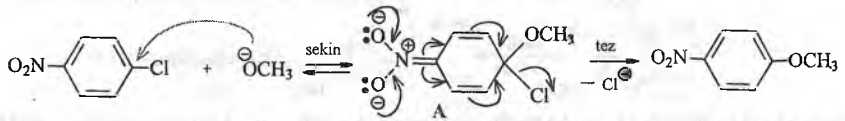


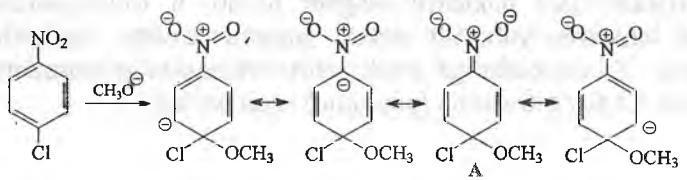
Reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda hosil bo'ladigan anion σ-komplekslar *Meyzengeymer komplekslari* deb ataladi. (Meyzengeymer pikrin kislotasining metil va etil efirlariga kaliy etilat va metilat ta'sirida birikish mahsulotlarini olgan va ularning bir xil ekanligini isbotlagan):



Manfiy zaryadning delokallanishida chiqib ketuvchi guruhga nisbatan *orto*- yoki *para*-holatdagi elektronakseptor guruh bevosita ishtirok etadi. *Meta*-holatda joylashgan guruhda A ga o'xshash (pastdagi sxema) tuzilish mavjud bo'lmaydi. Demak, elektronoakseptor guruhlar aromatik nukleofil almashinishda *orto*-, *para*-orientant bo'ladi (elektrofil almashinishda ular *meta*-orientant). Masalan, 1-nitro-4-xlorbenzolga natriy metilat ta'sirida xlor atomi metoksi (metiloksi, oksimetil) guruhga nukleofil almashinadi:

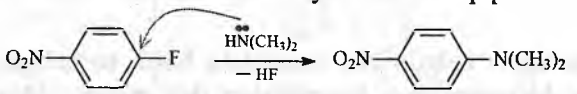




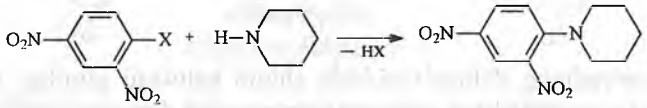


Arenlardagi galogen va alkoksi-guruhlar *orto-* va *para*-holatlarida elektronakseptor guruhlar mavjud bo'lganida S_NAr mexanizmda nukleofil almashinishga uchraydi. 2- va 4-galogenpiridinlarda ham shunga o'xshash mexanizmda nukleofil almashinish sodir bo'ladi. Aytib o'tilgan reaksiyalar yumshoq sharoitlarda, kuchli qizdirishsiz amalga oshiriladi.

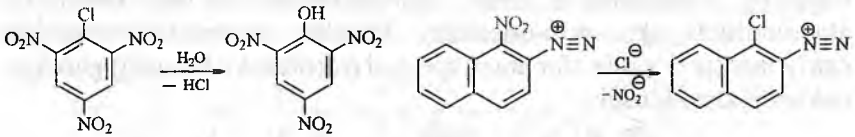
Aromatik yadrodagi nukleofil almashinish reaksiyalarida galogenlardan F atomi oson chiqib ketuvchi guruh hisoblanadi va bu holat bilan aromatik yadrodagi nukleofil almashinish to'yingan C atomidagi nukleofil almashinish reaksiyalaridan farq qilishini ko'rsatadi.



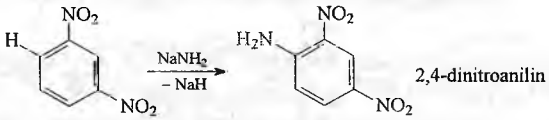
Nukleofil almashinish aromatik halqadagi elektronakseptor o'rinbosarlar soni ortganda osonlashadi. Shuningdek, reaksiya tezligiga chiqib ketuvchi guruh tabiati keskin ta'sir qilmaydi. Masalan, quyidagi reaksiyalarda chiqib ketuvchi guruhlar X= Cl, Br, I, SOPh, SO_2Ph, p-O_2N-C_6H_4-O- bo'lsa, reaksiya tezliklari 5 martadan ortiq farq qilmaydi.



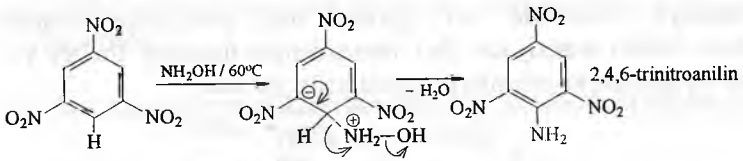
2,4,6-Trinitroxlorbenzoldagi xlor atomining nukleofil almashinishi yanada osonlashadi. Nitro $-NO_2$ guruh ham chiqib ketuvchi guruh bo'lishi mumkin:



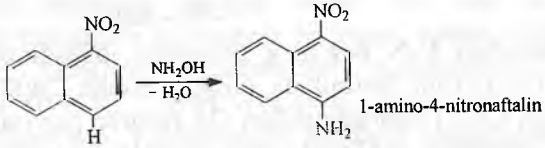
Aromatik halqadagi vodorod atomi ham nukleofil almashadi. Masalan:



Gidroksilamin faol nukleofil reagent bo'lib, u ishlatilganida $-OH$ anionini chiqarib yuborish uchun maxsus amallar bajarish talab etilmaydi. Trinitrobenzolga suvli spirt eritmasida gidroksilaminning ta'siridan 2,4,6-trinitroanilin (pikramid) hosil bo'ladi:

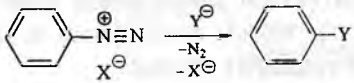


Shu usulda α-nitronaftalindan 1-amino-4-nitronaftalin sintez qilinadi:

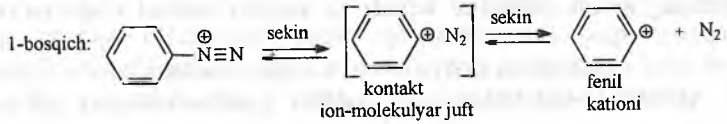


Diazoguruhning nukleofil almashinishi (S_N1 mexanizm)

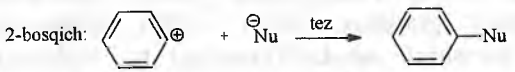
Diazoniy tuzlaridagi N_2 guruhning boshqa guruhlarga almashinish (Zandmeyer) reaksiyalari ko'p uchraydi:



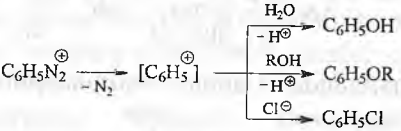
Reaksiya yumshoq sharoitlarda amalga oshadi, chunki kimyoviy inert, energiyasi kam bo'lgan N_2 molekulasi ajraladi. Reaksiya sharoitiga bog'liq holda kovalent C-N (benzol halqa C atomi va diazoguruhning N atomi) bog'i *geterolitik* yoki *gomolitik* uzilishi mumkin. Birinchi holda elektron juft azot atomida qoladi – bu *diazoguruhning nukleofil almashinishi*dir. Reaksiyada o'ta beqaror, reaksion qobiliyati yuqori bo'lgan fenil-kationi hosil bo'ladi (sekin boruvchi bosqich), u tezda nukleofil reagent bilan ta'sirlashadi. Aromatik halqadagi diazoguruhning nukleofil almashinishi S_N1 mexanizmda boradi. Masalan, yuqori haroratda diazoniy kationi geterolitik dissotsiatsiyalanishidan N_2 va musbat zaryadi aromatik halqa C atomida bo'lgan karboniy ioni (fenil yoki aril kationi) hosil bo'ladi:



Hosil bo'lgan aril kationining reaksion muhitda mavjud bo'lgan nukleofil agent bilan ta'sirlashishi tez sodir bo'ladi:



Bu reaksiya yordamida $-N_2^+$ guruhni turli guruhlarga almashtirish mumkin. Ushbu reaksiyalar S_N1 mexanizmda diazoniy tuzlari va suv, spirtlar va galogenid-anionlari orasida sodir bo'ladi:



Diazoniy tuzlaridagi C-N bog'ning gomolitik uzilishi odatda mis(I) tuzlari yoki Cu kukuni ishtirokida boradi. Bunda Cu(0) yoki Cu(I) elektron donori, Cu(II) oson qaytariladi (3d elektron pog'ona to'ladi). C-N bog'ning gomolitik uzilishida mis musbat zaryadlangan azotga elektron beradi. Reaksiya oxirida Cu^+ qayta hosil bo'ladi:

$$C_6H_5\text{-}N^+{\equiv}N + Cu^+ \rightarrow {\cdot}C_6H_5 + N_2 + Cu^{2+}$$

$${\cdot}C_6H_5 + X^- + Cu^{2+} \rightarrow C_6H_5\text{-}X + Cu^+$$

Ushbu reaksiyada rasman nukleofil almashinish mahsulotlari olinsa ham, amalda reaksiya radikal mexanizmda sodir bo'ladi. Zandmeyer reaksiyasida arildiazoniy xloridi mis(I)xloridi ta'sirida parchalanadi va arilxloridlar (yoki arilbromidlar) olinadi.

Aromatik $S_{RN}1$ nukleofil almashinish

Faollantirilmagan (masalan, galogentrimetilbenzol) arilgalogenid suyuq ammiakda natriy amidi bilan reaksiyaga kirishadi. Oson chiqib ketuvchi xlor yoki brom ajralishi *arin mexanizmi*da boradi. Agar yod chiqib ketuvchi guruh bo'lsa, reaksiya boshqa yo'nalishda, oraliq radikallar va anion-radikallar (EPR-spektrda qayd qilingan) hosil bo'lishi bilan boradi. Birinchi bosqichda arilyodid elektron biriktiradi. Hosil bo'lgan anion-radikal aril-radikali va yodid-anioniga dissotsiatsiyalanadi. So'ngra aril-radikali amid-ioni bilan ta'sirlashib yangi anion-radikalni hosil qiladi. U ArI bilan reaksiyada oxirgi amin va substratning anion-radikalini beradi va zanjirli radikal reaksiya davom etadi.

$$ArI + e^- \rightarrow (ArI)^{\cdot-} \qquad (ArI)^{\cdot-} \rightarrow Ar^{\cdot} + I^-$$

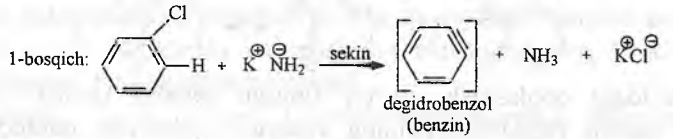
$$Ar^{\cdot} + NH_2^- \rightarrow (ArNH_2)^{\cdot-} \qquad (ArNH_2)^{\cdot-} + ArI \rightarrow ArNH_2 + (ArI)^{\cdot-}$$

Erkin radikallarni "ushlaydigan" qo'shimcha moddalar (ingibitorlar) qo'shilishi bu turdagi reaksiyalarni yanada sekinlashtiradi. Kuchli elektronoakseptor guruhlar ($-NO_2$, $-CF_3$) reaksiyalarning $S_{RN}Ar$ mexanizmda borishini osonlashtirmasligi bu reaksiyalarning o'ziga xosligidir. Aminoguruh (elektron donor) aksincha, reaksiyaning bu

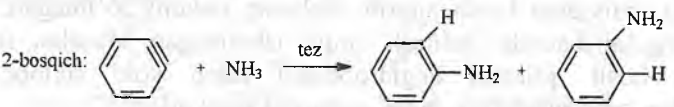
mexanizmda borishiga to'sqinlik qilmaydi. Reaksiya fazoviy to'siqlarga ham sezgir emas.

Faollanmagan aromatik birikmalardagi nukleofil almashinish (arin mexanizmi)

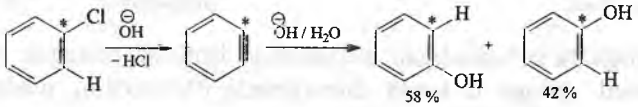
Aromatik halqadagi galogen atomi -M yoki -I-ta'sirga ega o'rinbosarlar yordamida faollashgan bo'lmasa, odatda, -OH, $-NH_2$, -CN guruhlariga yumshoq sharoitlarda almashinmaydi. Masalan, xlorbenzolni 10-15%li NaOH eritmasida gidroliz qilish uchun 350°C gacha qizdirish zarur. Faollanmagan arenlarda almashinish reaksiyalari *tortib olinish-birikish mexanizmida - benzin (arin) mexanizmida* sodir bo'ladi. Dastlab HCl tortib olinganida benzolning 3 bog'li oraliq birikmasi – *"degidrobenzol" ("arin", "benzin")* hosil bo'ladi:



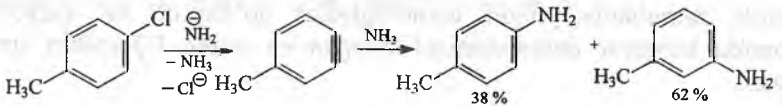
Unga nukleofil birikishi tez sodir bo'ladi:



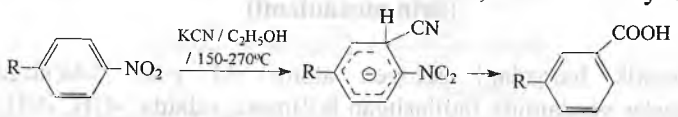
Bu mexanizmning o'ziga xos tomoni shundaki kirib keluvchi guruh chiqib ketuvchi guruhning o'rnini har doim ham egallamaydi. Bu ma'lumotlar C^{14} izotopli xlorbenzolning gidrolizi misolidagi tajribalarda isbotlangan.



Biror boshqa o'rinbosar tutgan galogenbenzollardagi galogenning nukleofil almashinishidan izomer mahsulotlar aralashmasi hosil bo'ladi. Masalan, p-xlortoluolning suyuq ammiakda $NaNH_2$ bilan o'zaro ta'siridan *para-* va *meta*-toluidinlar olinadi:



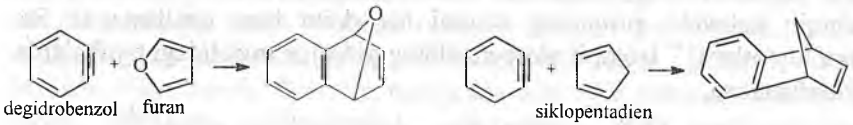
Yangi kirib kelgan guruhning aromatik yadrodagi chiqib ketuvchi guruhga nisbatan qo'shni holatni egallashi *kine-almashinish* deb ataladi. Kine-almashinish ko'pincha oraliq mahsulot sifatida anion σ-komplekslar hosil bo'lishi bilan boradi. Masalan, Rixter reaksiyasi:



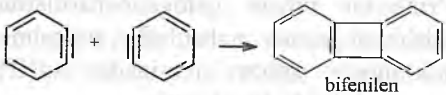
Degidrobenzoldagi uch bog' atsetilendagi uchbog'dan keskin farq qiladi. Aks holda benzol halqasidagi C atomlarining 180° burchak bilan joylashishi uchun juda kuchli deformatsiyalanish zarur bo'lar edi. Degidrobenzol hosil bo'lishida aromatik halqaning delokallangan π-orbitallari ishtirok etmaydi, ikkita elektron dastlabki sp^2-gibrid orbitallarda joylashadi:



Ular orasidagi qoplashish fazoviy omillar sababli kuchsiz bo'ladi, shuning uchun degidrobenzolning reaksion qobiliyati nukleofil (va elektrofil)larga nisbatan juda katta bo'ladi. Ilgari degidrobenzolni oddiy sharoitda individual holda ajratib olishning imkoni bo'lmagan. Uning mavjudligi tajribalarda "ushlash" orqali isbotlangan. Masalan, reaksion muhitda hosil qilingan degidrobenzol furan yoki siklopentadien tomonidan "ushlanib" *Dils-Alder adduktini* hosil qiladi:



Agar boshqa ta'sirlashadigan zarrachalar ishtirok etmagan sharoitda benzin hosil qilinsa u tezda dimerlanadi ("o'z-o'zini ushlash") va bifenilen hosil bo'ladi:



Hozirda zamonaviy yuqori texnologiyalar qo'llanilib 8K (-265°C) haroratda barqaror degidrobenzol olingan va uning IQ-spektri qayd etilgan.



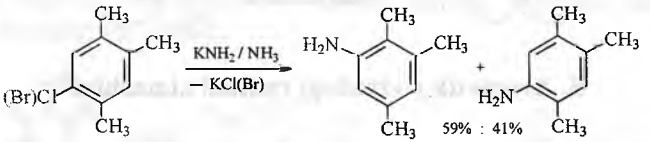
V.F. Jiok
(1895-1982)

1949y Nobel mukofoti sohibi V.F. Jiok (Giauque) moddalarning xossalarini absolyut nolga yaqin (-272.15°C) haroratlarda o'rgangan. Adiabatik magnitlanish hisobiga past haroratlarga erishish usulini ishlab chiqqan. Termodinamikaning 3-qonuni, glitserin kristallari va shishaning nisbiy entropiyalari bilan qiziqqan. Kislorodning O^{17} va O^{18} izotoplari mavjudligini isbotlab bergan.

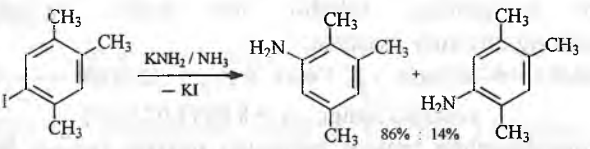
Aromatik halqadagi chiqib ketuvchi galogenga nisbatan *orto*-holatda elektrondonor o'rinbosar mavjud bo'lsa, galogenning almashinish reaksiyasi sodir bo'lmaydi yoki juda qiyin boradi.

Benzin mexanizmida boradigan reaksiyalarda chiqib ketuvchi guruh bo'lgan galogenlarning reaksion qobiliyati quyidagi qatorda kamayadi: Br > I > Cl >> F. Bu esa reaksiya mexanizmining bimolekulyar mexanizmdan farq qilishini ko'rsatadi.

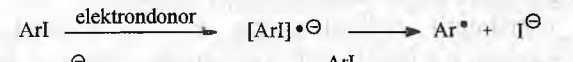
5-Brom- yoki 5-xlor-1,2,4-trimetilbenzollardagi galogenlarning almashinishi ham benzin mexanizmida borib, ikki xil almashinish mahsulotlarini beradi.



Ammo, yuqoridagilardan farqli o'laroq, 5–yod- va 6-yod-1,2,4-trimetilbenzollar bilan olib borilgan tajribalarda izomerlar nisbati keskin o'zgaradi.



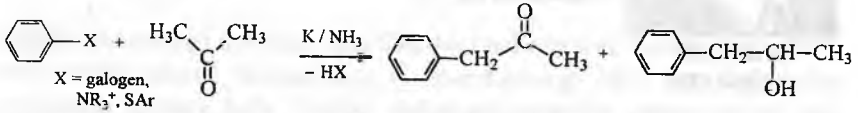
Shuning uchun yodli hosila reaksiyasiga *erkin radikalli ($S_{RN}1$) mexanizm* taklif etilgan:



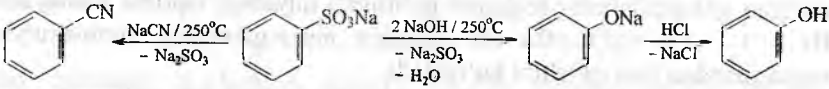
Yadrosi faollanmagan arilyodidlarning ammiak eritmasida ariltiotuzlari bilan reaksiyasi UB-nurlari ta'sirida diarilsulfidlar hosil qilib $S_{RN}1$ mexanizmda boradi.

$$ArI + ArSK \xrightarrow{NH_3 / hv} ArSAr + KI$$

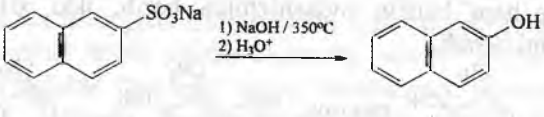
$S_{RN}1$ mexanizmda boradigan reaksiyalar yordamida faollashgan H atomiga ega birikmalarni C-arillash mumkin:



Faollashtiruvchi o'rinbosarlari bo'lmagan aromatik halqadagi elektron-akseptor sulfoguruhning nukleofil almashinishi katta ahamiyatga ega. Sulfokislotalarning ishqoriy metall tuzlarini ishqorlar va NaCN (KCN) bilan suyuqlantirish orqali fenollar va arilsianidlar olinadi.



Shu usulda β-naftol ham sintez qilinadi:



5. Aromatik yadrodagi radikal almashinish

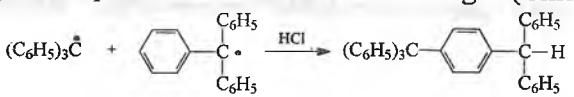
Radikal reaksiyalar qutbsiz erituvchilarda nur yoki organik peroksidlar ta'sirida boradi. Eritmada hosil bo'ladigan radikallar tanlab ta'sir qilmaydi. Radikal reaksiyalar kam energiya talab qiluvchi zanjir reaksiyalar bo'lganligi sababli tez sodir bo'ladi. Radikal almashinishning umumiy sxemasi:

$$R^{\bullet} + H{:}C_6H_4X \longrightarrow RC_6H_4X + H^{\bullet} \quad \text{yoki} \quad R{:}Y + H{:}C_6H_4X \longrightarrow RC_6H_4X + HY$$

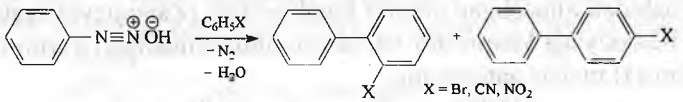
reaksiya tezligi: $v = k\,[RY]\,[C_6H_5X]$

Radikal almashinishda benzol halqasiga neytral radikal hujum qiladi. Ushbu radikal reaksiya tezligiga ta'sir qilmaydi yoki radikal reaksiyaning o'tish bosqichidagina hosil bo'ladi.

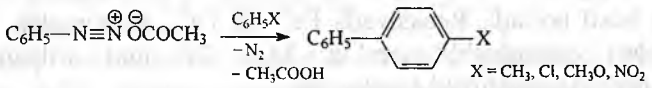
Erkin triarilmetil radikallarining HCl ta'siridagi *avtokatalitik* kondensatsiyasidan p-trifenilmetiltrifenilmetan olingan (Chichibabin):



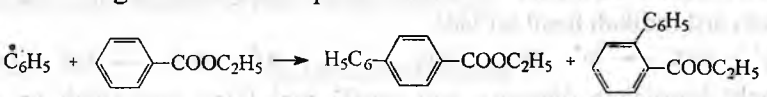
Aromatik radikal almashinish bifenillar sintezida muvaffaqiyatli qo'llanilishi mumkin. Masalan, benzol hosilalarini arildiazogidratlar bilan arillashda (Gomberg) o'rinbosar tabiatidan qat'iy nazar o- va p-almashgan birikmalar olinadi:



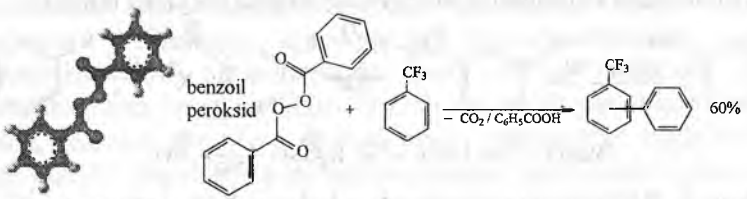
Fenildiazoatsetatning almashgan benzol muhitida parchalanishidan p-almashgan difenil hosil bo'ladi:



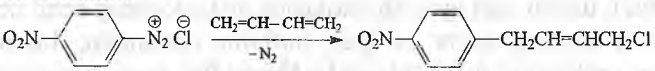
Etilbenzoat eritmasida Cu kukuni ta'sirida yodbenzoldan hosil bo'lgan fenil radikali erituvchi bilan difenil-2- va difenil-4-karbon kislotalarining efirlarini hosil qiladi:



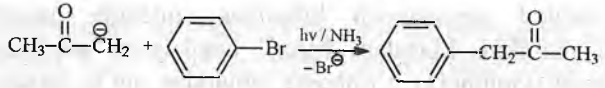
O'rinbosarlarning yo'naltiruvchi ta'siri radikal almashinishda kam bo'ladi. Chunki ular o'tish holati barqarorligiga kam ta'sir qiladi. Aromatik radikal almashinishda odatda barcha mumkin bo'lgan izomerlar aralashmasi olinadi:



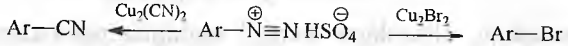
Alkenlarni arillash:



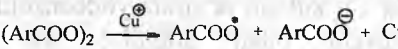
Gomolitik aromatik almashinish elektron ko'chish reaksiyasi sifatida oraliq metall katalizatorlari ishtirokisiz ham sodir bo'ladi. Masalan, atseton enolyatining ammiakdagi eritmasiga nur ta'sirida har qanday galogenbenzol bilan fenilatseton olish mumkin. Taklif qilingan mexanizm elektron ko'chish, hosil bo'lgan aromatik radikal-anionning parchalanishi va fenil radikalining enolyat bilan kombinatsiyasini o'z ichiga oladi:



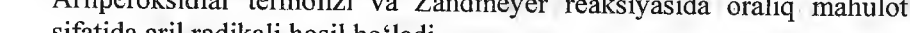
Aromatik halqaga bog'langan diazoniy guruhining galogen anioniga almashinishidan almashgan arenlar hosil bo'ladi (Zandmeyer reaksiyasi, 1884y). Reaksiyada katalizator va ba'zan almashinadigan guruh manbai sifatida mis(I) tuzlari qatnashadi.



Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida radikal bir elektronli ko'chish natijasida hosil bo'ladi. Reaksiyada Fe^{2+} va Fe^{3+}, shuningdek, Cu^{+} va Cu^{2+} ionlari qatnashishi mumkin. Mis Cu^{+} ioni arilperoksidlar parchalanishini tezlashtirishi aniqlangan:

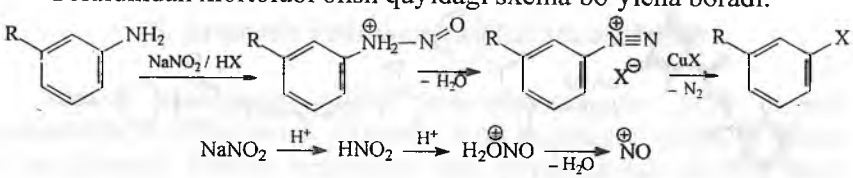


Arilperoksidlar termolizi va Zandmeyer reaksiyasida oraliq mahulot sifatida aril radikali hosil bo'ladi.



Birinchi bosqichda diazoniy ioni mis(I) ioni bilan qaytariladi va aril radikali hosil bo'ladi. Ikkinchi bosqichda bu radikal CuX_2 dan galogenni tortib oladi va uni CuX gacha qaytaradi. Mis(I)galogenidi CuX misning bo'sh orbitali hisobiga elektron tashuvchi vazifasini bajaradi.

Toluidindan xlortoluol olish quyidagi sxema bo'yicha boradi:



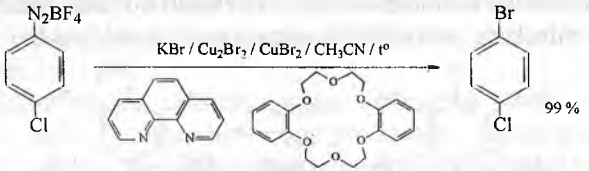
Reaksiyada ^{+}NO kationi aminoguruhga hujum qiladi, so'ngra suv ajralib diazoniy tuzi, undan azot ajralish natijasida arilgalogenid hosil bo'ladi.

Elektron zichligi katta bo'lgan naftalin, fenantren, bifenillardan Zandmeyer reaksiyasi sharoitida arilgalogenidlar kam unumda olingan. Zandmeyer reaksiyasining boshqa variantlari ham bor. Masalan, Shvexten reaksiyasida mis(I)tuzlari o'rnida arildiazoniy va simob qo'sh galogenidlarini $Ar\text{-}N{\equiv}N^{+}$ $[HgHal_3]^{-}$ termik parchalashdan foydalaniladi. Shiman reaksiyasida arildiazoniy tetraftorborat tuzlarini nokatalitik (mis tuzi ishlatmasdan) parchalash $Ar\text{-}N{\equiv}N^{+}$ BF_4^{-} orqali ftorarenlar sintez qilinadi.

Aromatik (yoki geterotsiklik) amin tezda nitrit kislota tuzi bilan arildiazoniy tuzini hosil qiladi, u mis(I) tuzi ta'sirida arilgalogenidga

o‘tadi. Bu reaksiya aromatik radikal-nukleofil almashinishdir. Mis sianidi ishlatilganda benzonitrillar olinadi. Mis tuzlarini tiollarga yoki suvga almashtirilganda tioefirlar yoki fenollar hosil bo‘ladi.

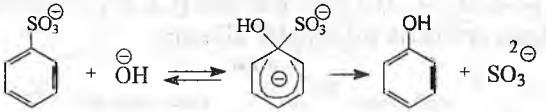
Quyidagi radikal bromlash reaksiyasida fenantrolin – bidentant ligandi va fazalararo katalizator sifatida dibenzo-18-kraun-6 ishlatilgan:



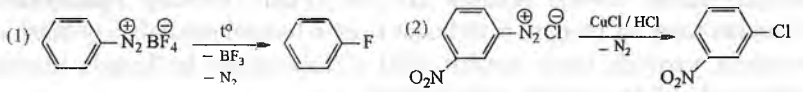
Zandmeyer reaksiyasida reagentlar sifatida amilnitritlar ishlatilishi mumkin. Alkil nitritning aromatik amin bilan galogenli erituvchidagi reaksiyasi aromatik radikal almashinish turiga kiradi, erituvchi tarkibidagi galogen reaksiyada qatnashadi. Arilyodidlar olishda CH_2I_2, arilbromidlar olishda $CHBr_3$ erituvchi bo‘ladi.

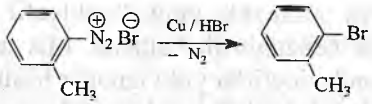
6. Ipso-almashinish

Ipso-almashinish (lot. ipse – o‘zi) – aromatik qatordagi almashinishning bir turi bo‘lib, bunda molekulada mavjud bo‘lgan o‘rinbosar boshqa guruhga almashinadi. Vodorod atomining almashinishi ipso-almashinish sifatida qaralmaydi. Ammo boshqa guruhning vodorodga almashinishi *ipso-almashinish*dir. Ipso-almashinish turli mexanizmlarda sodir bo‘lishi mumkin. Ipso-almashinishning keng tarqalgan turi bu nukleofil almashinish bo‘lib, odatda, reaksiya anion σ-kompleks oraliq mahsulotlari hosil bo‘lishi bilan boradi. Masalan, benzolsulfokislotadan fenol sintez qilish yoki *Smayls qayta guruhlanishida* ipso-almashinish kuzatiladi:

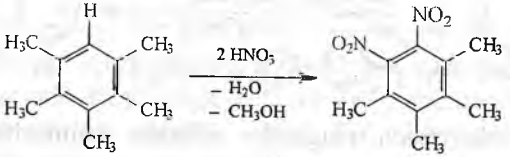


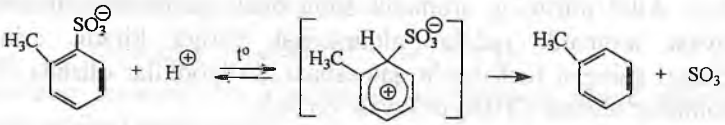
Ipso-almashinish oniy (diazoniy, galogenoniy va b.) guruhlarida oson sodir bo‘ladi, chunki bunda chiqib ketuvchi guruh sifatida neytral molekula qatnashadi. Masalan, Balts-Shiman (1), Zandmeyer (2) va Gatterman (3) reaksiyalari:



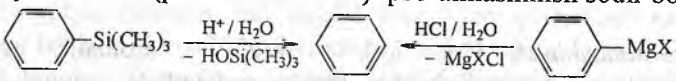
(3) 

Ipso-almashinish ba'zan elektrofil almashinishda ham kuzatiladi, oraliq mahsulotlar sifatida kation σ-komplekslar hosil bo'ladi. Masalan, benzol hosilalarini nitrolash, arilsulfokislotalarni protodesulfolash:

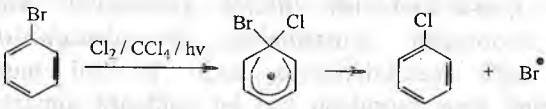




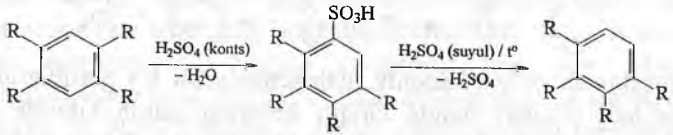
Elementorganik birikmalar qatoridagi proton ishtirokida elementni chiqarib yuborishda (protodemetallash) ipso-almashinish sodir bo'ladi:



Aromatik birikmaga erkin radikallarning ta'siri ham ipso-almashinish bilan boradi:



Polialkil- yoki poligalogenbenzollarga H_2SO_4 ta'sirida aromatik halqa sulfolanadi va bir vaqtning o'zida qayta guruhlanish sodir bo'ladi (Yakobsen reaksiyasi). Sulfoguruhni molekuladan chiqarib yuborish hisobiga alkil- ($-CH_3$, $-C_2H_5$) yoki galogen (Cl, Br, I) guruhlari bir-biriga yaqin joylashgan aromatik birikmalar olinadi:



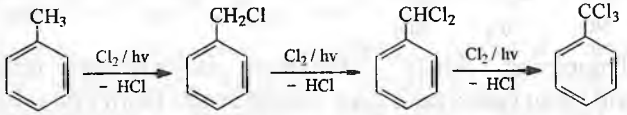
Reaksiyada sulfoguruh alkil- guruhlardan biriga ipso-almashinadi, ajralgan guruh boshqa holatga ko'chib o'tadi. Bunday reaksiyalarda to'rttadan kam bo'lmagan o'rinbosar tutgan benzol hosilalari qatnashadi. Aromatik yadroda uzun zanjirli alkil o'rinbosarlari bo'lganda ularning olefinlar shaklida ajralishi sodir bo'ladi.

Ipso-almashinish geterotsiklik birikmalar qatorida ko‘p uchraydi.

7. Yon zanjirdagi almashinish reaksiyalari

Benzol alkan va sikloalkanlarga xos bo‘lgan Cl_2 yoki Br_2 ta’siridagi radikal almashinishga uchramaydi. Benzolga xlorning radikal birikishi energetik jihatdan qulay hisoblanadi. Reaksiyada geksaxlorsiklogeksan hosil bo‘ladi.

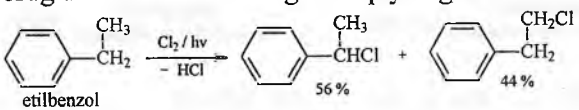
Benzoldan farqli o‘laroq, toluol yorug‘lik yoki peroksidlar ishtirokida metil guruhi bo‘yicha xlorlanadi. Reaksiyada dastlab benzilxlorid, so‘ngra benzalxlorid va benzotrixloridlar hosil bo‘ladi:



Benzol va toluolning reaksiyalaridagi keskin farq benzil $C_6H_5CH_2^{\bullet}$ radikalining fenil $^{\bullet}C_6H_5$ radikaliga nisbatan yuqori barqarorlikka ega ekanligi bilan tushuntiriladi. Benzil radikalining p-orbitalidagi toq elektron benzol halqasidagi π-elektronlar bilan tutashishda qatnashadi. Benzil radikalining barqarorligi allil radikaliga o‘xshash bo‘ladi.

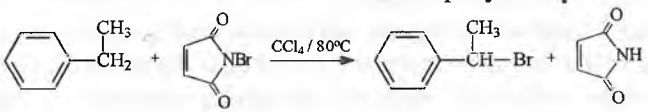
Yon zanjirda sodir bo‘ladigan vodorodning almashinish reaksiyalari radikal almashinish reaksiyalari bo‘lib, aromatik halqaga nisbatan α-C atomida oson amalga oshadi. Organik peroksidlar ishtirokida va UB-nur ta’sirida reaksiya tezligi ortadi. Reaksiyaning keyingi bosqichlarida yon zanjirning α-holatidagi boshqa vodorod atomlari ham xlorga almashinishini amalga oshirish mumkin.

Yuqori molekulyar alkilbenzollarni radikal xlorlash keng ishlatilmaydi, chunki bu jarayonlarning selektivligi kam. Masalan, etilbenzol yorug‘lik ta’sirida xlorlanganda quyidagi mahsulotlar olinadi:



etilbenzol

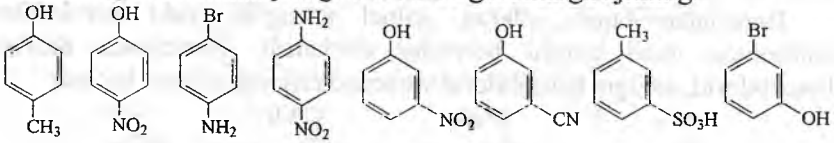
Xlorlashdan farqli ravishda bromlash faqat α-holatda sodir bo‘ladi. Preparativ usulda N-bromsuksinimid ishlatish qulay hisoblanadi:



Xlorlash va bromlash selektivligining farqi atomar xlor va bromlarning reaksion qobiliyati har xilligi bilan tushuntiriladi.

Savol va topshiriqlar

1. Quyidagi birikmalarni o'rinbosarlarining kelishilgan va kelishilmagan orientatsiyasiga asoslanib guruhlarga ajrating:



2. Toluolning $AlCl_3$ katalizatori ishtirokidagi etilxlorid va atsetilxlorid bilan reaksiyalarining mexanizmini taklif eting. Nima uchun birinchi reaksiyada di- va trietiltoluollar ham hosil bo'ladi, ikkinchi reaksiya esa monoatsetiltoluol hosil bo'lish bosqichida tugallanadi?

3. Etilbenzolni berilgan sharoitlarda nitrolash reaksiyalarining tenglamalarini yozing:

a) 63% HNO_3 + H_2SO_4 (kons.) b) 10% HNO_3 qizdirish, bosim. Ularning mexanizmlarini keltiring.

UCHINCHI QISM
UGLEVODORODLARNING HOSILALARI

XI BOB. UGLEVODORODLARNING GALOGENLI HOSILALARI

To'yingan uglevodorodlarning galogenli hosilalari

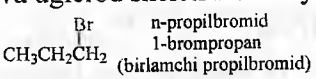
To'yingan uglevodorod tarkibidagi vodorod atom(lar)ining galogenga almashinishi natijasida olinadigan birikmalar *to'yingan uglevodorodlarning galogenli (galoidli) hosilalari* deyiladi. Molekuladagi galogenlar soniga ko'ra mono-, di-, tri- va h. galogenli birikmalar bo'ladi. Masalan:

CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
metilxlorid, (mono)xlormetan	metilenxlorid, dixlormetan	xloroform, trixlormetan	uglerod to'rt-xlorid

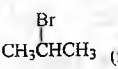


1. Tuzilishi, izomeriyasi va nomlanishi

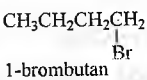
Monogalogenli to'yingan uglevodorod hosilalari *alkilgalogenidlar (galoidalkanlar, alkylhalides)* ham deyiladi. Ularning umumiy formulasi $C_nH_{2n+1}X$ (X=F,Cl,Br,I). Alkilgalogenid gomologik qatorining uchinchi vakilidan boshlab izomeriya vujudga keladi. Ularga galogen atomining holati va uglerod skeleti izomeriyalari xos:



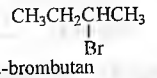
n-propilbromid
1-brompropan
(birlamchi propilbromid)



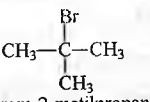
izopropilbromid
2-brompropan
(ikkilamchi propilbromid)



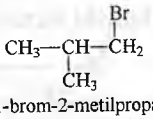
1-brombutan
(birlamchi butilbromid)



2-brombutan
(ikkilamchi butilbromid)



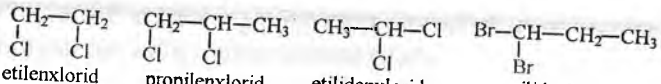
2-brom-2-metilpropan
(uchlamchi butilbromid)



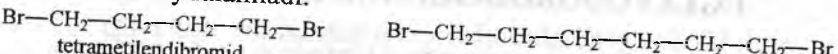
1-brom-2-metilpropan
(izobutilbromid)

Vitsinal (qo'shni) uglerod atomlarida galogenlar bo'lgan II valentli alkil radikallarini nomlashda tegishli alkil nomiga *–en* qo'shimcha qo'shiladi. Terminal C atomida galogenlar bo'lgan digalogen uglevodorodlar nomida esa *–iden* qo'shimchasi ishlatiladi:

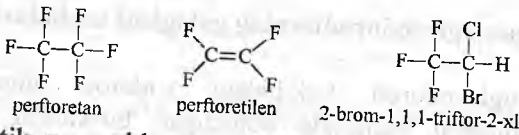




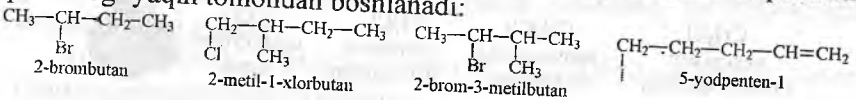
Metilen guruhlaridan iborat uglerod zanjirining oxirlarida galogenlar bo'lgan digalogenli hosilalarni nomlashda metilen guruhlar sonidan ham foydalaniladi:



Barcha H atomlari galogenlarga almashgan uglevodorodlar *pergalogenhosilalar* deyiladi:

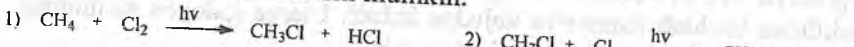


Sistematik nomenklaturaga ko'ra galogenli hosilalarni nomlashda uglevodorod nomi oldidan galogen va uning o'rni keltiriladi. Uglevodorod tarkibida qo'sh bog' bo'lsa, asosiy zanjirni raqamlash qo'sh bog' yaqin tomondan boshlanadi:



2. Olinish usullari

1. Yorug'lik nuri ta'sirida to'yingan uglevodorodlarning galogenlar bilan reaksiyasi. Reagentlar nisbatiga bog'liq holda bu reaksiya bir va bir necha bosqichlarda borishi mumkin.

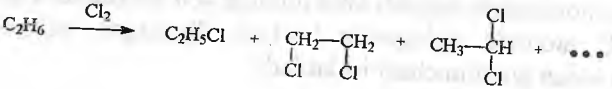




Qo'shimcha reaksiyalarda zanjir uzilishi va hosil bo'lgan birikmaning xlorlanishi kuzatiladi.



Uglevodorod tuzilishi murakkablashib borganda hosil bo'ladigan galogenli hosilalar ham ko'payadi, reaksiya natijasida bir necha moddalarning aralashmasi hosil bo'ladi.



Ftor ushbu reaksiyalarga shiddatli kirishib, portlash va moddalarning ko'mirlanishi kuzatiladi. Shu sababli ftorning uglevodorodga bevosita ta'siridan preparativ maqsadlarda foydalanilmaydi. Uglevodorodga xlor faol, brom unga nisbatan sustroq ta'sir qiladi. Yodli hosilalarni bu usulda olib bo'lmaydi, chunki reaksiyada hosil bo'ladigan HI kuchli qaytaruvchi bo'lib, yodli hosilani yana uglevodorodgacha qaytaradi. Quyida metanni galogenlash bosqichlarining entalpiyalari keltirilgan:

Bosqich	Reaksiya	ΔH°, kkal/mol			
		F_2	Cl_2	Br_2	I_2
1. Zanjirning boshlanishi	$Hal_2 \longrightarrow 2\,Hal^\bullet$	+37	+58	+46	+36
2. Zanjirning o'sishi	$Hal^\bullet + CH_4 \longrightarrow CH_3^\bullet + HHal$	-33	+1	+16	+33
	$CH_3^\bullet + Hal_2 \longrightarrow CH_3Hal + Hal^\bullet$	-71	-26	-24	-20
3. Zanjirning uzilishi	$Hal^\bullet + Hal^\bullet \longrightarrow Hal_2$	-37	-58	-46	-36
$CH_4 + Hal_2 \longrightarrow CH_3Hal + HHal$ Reaksiyaning umumiy entalpiyasi		-104	-25	-8	+13

"Xlorning etanga ta'siri nega vodorodning almashinishi bilan sodir bo'ladi, bunda C-C bog'i uzilmaydimi?" degan savol tug'iladi. Chunki C-H va C-C bog'lari energiyasi mos ravishda 414kJ/mol, 339kJ/mol. Bunda jarayonning umumiy energetik effektini baholash kerak bo'ladi. Cl-Cl bog'ining gomolitik uzilish energiyasi 243kJ/molni tashkil qiladi,

$$C_2H_6 \xrightarrow{Cl_2} C_2H_5Cl + HCl \qquad \left[H_3C{-}CH_3 \xrightarrow{Cl_2} 2CH_3Cl\right] ?$$

C-H bog'ning uzilish energiyasi 414kJ/mol, mahsulotlarda H-Cl va C-Cl bog'lari hosil bo'lish energiyalari 431 va 326kJ/mol. Reaksiyaning energetik effekti: (431+326) – (243+414) = +100kJ/mol. O'ngdagi reaksiya uchun bu qiymat:

$$\Delta E_{reaksiya} = \Delta E_{mahsulot} - \Delta E_{\substack{dastlabki \\ moddalar}} = (2E_{C-Cl}) - (E_{Cl-Cl} + E_{C-C}) =$$

$$= (2x326) - (243+339) = 70kJ/mol$$

Demak, energetik effekti yuqori bo'lgan chapdagi reaksiya amalga oshadi.

2. Galogenli hosilalarni spirtlarga fosfor yoki oltingugurt galogenidlari, vodorod galogenidlar ta'sirida ham olish mumkin:

$$C_nH_{2n+1}OH + PCl_5 \rightarrow C_nH_{2n+1}Cl + HCl + POCl_3$$

fosfor(V) xloridi — fosfor(V) oksixloridi

Hosil bo'ladigan qo'shimcha moddalarning gaz holda bo'lishi va ularning reaksiya jarayonidan oson chiqib ketishi sababli spirtlarning tionilxlorid $SOCl_2$ bilan reaksiyasini olib borish qulaydir.

$$C_nH_{2n+1}OH + SOCl_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}Cl + HCl + SO_2$$

Spirtning vodorodgalogenid (yuqori konsentratsiyali) bilan ta'siri suv tortib oluvchi moddalar ($ZnCl_2$ yoki H_2SO_4) ishtirokida oson boradi.

$$C_nH_{2n+1}OH + HBr \xrightarrow[-\ HOH]{H_2SO_4} C_nH_{2n+1}Br$$

3. Alkenlarga vodorodgalogenidlarning birikishi. Nosimmetrik alkenlarga birikish Markovnikov qoidasiga bo'ysunadi.

$$H_3C-CH=CH_2 \xrightarrow{HBr} H_3C-\underset{Br}{CH}-CH_3$$

Alkenlarga HF ning birikish reaksiyasi amalda sodir bo'lmaydi, balki alkenning polimerlanishi kuzatiladi.

4. Alkilftoridlarni olishda yodli hosilalarga kumush ftorid ta'sir ettiriladi.

$$CH_3-CH_2I \xrightarrow{AgF} H_3C-CH_2F + AgI\downarrow$$

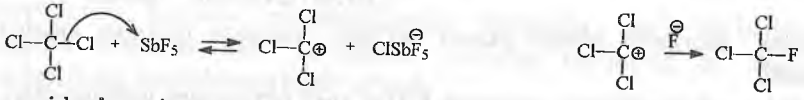
Sovutish moslamalarida ishlatiladigan xlordiftormetan (*freon*) va dixlordiftormetanlarni (*freon-12*) olish quyidagi reaksiyalarga asoslanadi:

$$CHCl_3 + 2\,HF \rightarrow CHClF_2 + 2\,HCl \qquad CCl_4 + 2\,HF \rightarrow CCl_2F_2 + 2\,HCl$$

Perftoralkanlarni olishda CoF_3 dan foydalaniladi:

$$C_2H_6 + 12CoF_3 \xrightarrow{t^\circ} \underset{\text{perftoretan}}{C_2F_6} + 6HF + 12CoF_2$$

Ma'lumki alkilgalogenidlardan alkilftoridlarni odatdagi reaksiyalarda olishda qiyinchiliklar yuzaga keladi. Chunki ftorid ioni boshqa galogenid ionlariga nisbatan katta elektron zichlikka ega. Ammo katalizator sifatida SbF_5 ishlatib buni bartaraf etish mumkin. Bu kuchli elektrofil katalizator ftordan tashqari galogenlar bilan kuchli ta'sirlashadi.



Yuqoridagi prinsip asosida toluolsulfokislotaning alkil efirlariga ishqoriy metall ftoridlarining glikol (dielektrik doimiysi 41.2) eritmasidagi (150-200°C) ta'siridan laboratoriyada alkilftoridlar olinadi.

3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

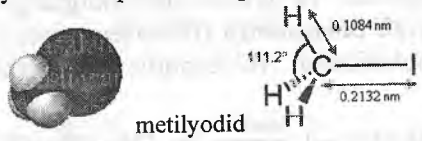
Molekulyar massasi kichik bo'lgan gomologik qatordagi dastlabki alkilgalogenidlar gaz moddalardir. Keyingi vakillari esa suyuq va qattiq agregat holatlarda bo'ladi. Galogenli hosilalardagi galogenning atom massasi ortishi bilan ularning nisbiy zichligi ham ortadi. Organik birikmalar ichida zichligi eng katta bo'lganlari CH_2I_2 (3.325g/ml), CHI_3, (4.008g/ml), CCl_4 (4.32g/ml) lardir. Uglerod zanjirining uzunligi ortishi bilan esa galogenli hosilalarning nisbiy zichligi kamayadi, qaynash harorati ortadi. Alkilgalogenidlar suvda deyarli erimaydi, organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

Metilxlorid CH_3Cl o'ziga xos hidli gaz, qayn.T. -23°C, suyuq.T. -97°C. Suvda eruvchanligi 3.4l/l (0°C). U odam va hayvonlar uchun kuchli zahar hisoblanadi. Sanoatda tabiiy gazdagi metanni xlorlash orqali olinadi. Organik sintezda metillovchi agent, erituvchi, kremniyorganik birikmalar olishda, aerozol ballonlarida insektitsidlarning (ipak qurtiga qarshi) erituvchisi sifatida ishlatiladi:


metilxlorid

Metil bromid CH_3Br rangsiz suyuqlik, qayn.T. 3.6°C, suyuq.T. -93.7°C. Suvda eruvchanligi 1.83g (17°C). Kuchli zahar. Metilxloridga nisbatan almashinish reaksiyalariga oson kirishadi. Metanolga sulfat kislota ishtirokida bromid tuzlari ta'sirida yuqori unum bilan olinadi. Don omborlarida donni zararkunandalardan himoya qilishda ishlatiladi.

Metil yodid CH_3I (*yodmetan*) og'ir uchuvchan suyuqlik, uzoq saqlanganida yoki yorug'lik ta'sirida sarg'ayadi, I_2 ajraladi. Buning oldini olish uchun mis sim solingan qoramtir idishlarda saqlanadi. Organik sintezda metillovchi agent sifatida keng ishlatiladi. Guruchning oz miqdorda metilyodid chiqarishi aniqlangan.



metilyodid

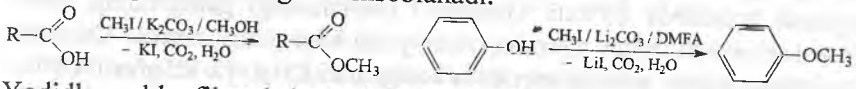
Metanolning PI_3 fosfortriyodid yoki HI bilan, dimetilsulfatning KI bilan $CaCO_3$ ishtirokidagi reaksiyasidan, metiltozilatga KI ta'siri reaksiyalari yordamida metilyodid sintez qilish mumkin:

$$3\ CH_3OH + PI_3 \rightarrow 3\ CH_3I + H_3PO_3 + Q \qquad CH_3OH + HI \rightarrow CH_3I + H_2O$$

$$(CH_3)_2SO_4 + KI \rightarrow K_2SO_4 + 2\ CH_3I$$

$$KI + CH_3OSO_2C_6H_4CH_3 \rightarrow CH_3I + KOSO_2C_6H_4CH_3$$

Qo‘shimcha yodni yo‘qotish maqsadida CH_3I ni $Na_2S_2O_3$ bilan ishlanadi. Yodmetan S_N2 reaksiyalarida qo‘llaniladi, chunki hajmi katta bo‘lganligi sababli nukleofil tomonidan oson hujumga uchraydi, yod esa yaxshi chiqib ketuvchi guruh hisoblanadi.



Yodidlar nukleofil reaksiyalarda “yumshoq” reagentdir. Ulardagi radikal yod bilan zaif bog‘langan, C-I bog‘i oson qutblanadi. Masalan, tiotsianatni CH_3I ta’sirida alkillash S atomiga ketib CH_3SCN hosil bo‘ladi, bunda N atomining alkillanish mahsuloti CH_3NCS hosil bo‘lmaydi. 1,3-Dikarbonil birikmalarning enolyatlarini metillash zaryadning O atomida to‘plangan bo‘lishiga qaramasdan C atomida sodir bo‘ladi. Metil yodid osonlik bilan metilmagniy yodidni hosil qiladi; CH_3I sezilarli kanserogen ta’sirga ega, u sichqon jigarida tezda S-metilglutationni hosil qiladi. CH_3I bilan nafas olish ayniqsa xavfli: o‘pka, jigar, buyrak va markaziy nerv tizimi zararlanadi. Teriga davomiy tegishi natijasida uni kuydiradi.

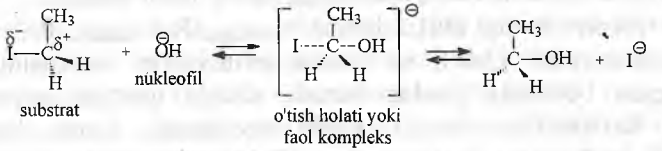
Galogen atomining –I induktiv ta’siri natijasida alkilgalogeniddagi uglerod atomining elektron zichligi kamayadi. Bu esa alkilgalogenidlarning reaksion qobiliyatini belgilaydi. Alkilgalogenidlar odatda qutbli molekulalardir. Ma’lumki bog‘ni hosil qilgan atomlarning o‘lchami katta bo‘lib, ularning elektron qavatlari harakatchan bo‘lsa, *bog‘ning qutblanuvchanligi* yuqori bo‘ladi. Ushbu C-F, C-Cl, C-Br, C-I bog‘lardagi qutblilik farqi kam bo‘lsada, C-I bog‘i qutblanuvchanligi C-F nikidan keskin farq qiladi. Shunga muqobil ravishda barcha nukleofil almashinish reaksiyalarida yodli hosilalar faol bo‘ladi, ftorli hosilalar esa amalda reaksiyaga kirishmaydi. Maxsus sharoitlar yuqorida aytib o‘tildi.

1. Ishqorli suv ta’sirida alkilgalogenidlarning gidrolizidan spirtlar hosil bo‘ladi. Birlamchi va ikkilamchi alkilgalogenidlarda reaksiya *bimolekulyar nukleofil almashinish* (бимолекулярное нуклеофильное замещение, S_N2 Substitution Nucleophilic Bimolecular) mexanizmida boradi.

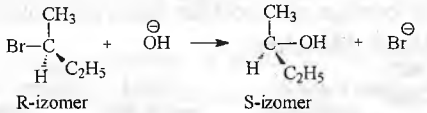
$$CH_3—CH_2—I \xrightarrow[-\ NaI]{NaOH\ /\ H_2O} CH_3—CH_2—OH$$

Manfiy zaryadlangan gidroksil guruh HO^- (nukleofil) qisman musbat zaryadlangan C atomiga chiqib ketuvchi yodga nisbatan qarama-qarshi tomondan hujum qiladi. Hujumga uchragan C atomi sp^3 dan sp^2-

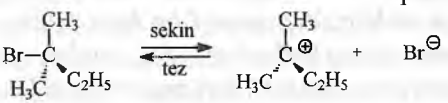
gibridlangan holatga o‘tadi. Gidroksil guruh yaqinlashib, bog‘ hosil qilishi va yodning ajralishi (*o‘tish holati* yoki *faol kompleks*) bir vaqtda sodir bo‘ladi. Ya’ni reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda ikki molekula (substrat va nukleofil) o‘zaro ta’sirlashadi. Reaksiya tezligi substrat (yuqoridagi misolda etilyodid) va nukleofil (ishqor) konsentratsiyalariga bog‘liq bo‘ladi $\upsilon = k[C_2H_5I][^-OH]$:



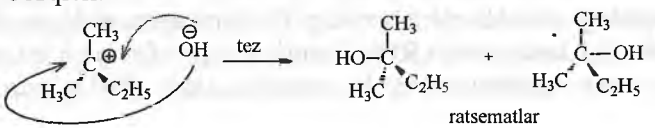
Reaksiyaning aynan shunday tarzda borishini stereokimyoviy (fazoviy) o‘zgarish bilan isbotlanadi. Masalan, substrat sifatida optik faol R-fazoviy izomer galogenid olinsa, gidrolizdan keyin konfiguratsiyaning qarama-qarshisiga aylanishi (*Valden aylanishi, Вальденовское обращение, Valden inversion*) hisobiga S-fazoviy izomer spirt hosil bo‘ladi:



Uchlamchi alkilgalogenidlarda nukleofilning hujumiga o‘lchami katta bo‘lgan guruhlar to‘sqinlik qiladi. Natijada jarayon boshqa mexanizmda boradi. Dastlab uchlamchi galogenli hosila qisman, sekinlik bilan dissotsiatsiyalanadi. Hosil bo‘lgan tekis butil-kationi nukleofil zarracha bilan tezda reaksiyaga kirishadi. Bu holda reaksiya tezligi faqat dissotsiatsiyalanish jarayoniga, ya’ni reaksion muhitdagi butil-kationining hosil bo‘lish tezligiga bog‘liq bo‘ladi. Reaksiya *monomolekulyar nukleofil almashinish* (мономолекулярное нуклеофильное замещение, S_N1 Substitution Nucleophilic Monomolecular) mexanizmida boradi. Birinchi bosqich:



Ikkinchi bosqich:



Xulosa: alkilgalogenidlarning S_N1 yoki S_N2 mexanizmda reaksiyaga kirishishi molekuladagi radikal tabiatiga hamda reaksiya sharoitiga bog'liq. S_N2 reaksiya uchun tezlik ifodasi: $\upsilon = k \cdot [substrat] \cdot [nukleofil]$.

S_N2 reaksiya tezligi $_{birlamchi}R > _{ikkilamchi}R > _{uchlamchi}R$ qatorida kamayadi. Nukleofilning kuchli bo'lishi va uning konsentratsiyasining yuqoriligi ham S_N2 mexanizmda reaksiya borishiga ijobiy ta'sir qiladi.

S_N1 reaksiya tezligi allil ≥ benzil > $_{uchlamchi}R > _{ikkilamchi}R > _{birlamchi}R$ qatorida kamayadi. Qutbli va proton erituvchilar reaksiyaning S_N1 mexanizmda borishiga yordam beradi, chunki ularning solvatlovchi ta'sirida karbokation hosil bo'lishi tezlashadi. Lyuis kislotalari (elektrofil birikmalar) katalizatorlar sifatida S_N1 reaksiyalarga qulay sharoit tug'diradi. Ular anionning barqarorlashishi va oson ajralishiga xizmat qiladi. S_N1 reaksiyasi uchun tezlik ifodasi: $\upsilon = k \cdot [substrat]$

Alkilgalogenidlarga (RCl, RBr, RI) yangi tayyorlangan AgOH ta'sirida ham spirtlar hosil bo'ladi.

$$C_2H_5I + AgOH \longrightarrow C_2H_5OH + AgI$$

2. Alkilgalogenidlar boshqa nukleofillar bilan ham nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishadi. Masalan:

$$\underset{\text{etilbromid}}{C_2H_5Br} \xrightarrow[-NaBr]{NaCN} \underset{\text{propionitril}}{C_2H_5CN} \qquad \underset{\text{propilyodid}}{C_3H_7I} \xrightarrow[-NaI]{NaSH} \underset{\text{propilmerkaptan}}{C_3H_7SH}$$

$$C_4H_9I \xrightarrow[-AgI]{CH_3COOAg} \underset{\text{murakkab efir (butilatsetat)}}{CH_3COOC_4H_9} \qquad C_3H_7I \xrightarrow{NH_3} \underset{\text{propilamin tuzi (propilamin gidroyodidi)}}{C_3H_7NH_2 \cdot HI}$$

Sianid, nitrit kabi ikki markazli (*ambident*) nukleofillar bilan reaksiyalar sharoitga bog'liq holda turlicha sodir bo'ladi. Masalan, alkilgalogenidlarning nitrit-anioni bilan reaksiyasidan nitrobirikma yoki nitrit kislotasi efirlari olinadi:

$$R{-}X + \overset{\ominus}{N}O_2 \begin{cases} \xrightarrow{S_N2} R{-}NO_2 & \text{nitrobirikma} \\ \xrightarrow{S_N1} R{-}O{-}N{=}O & \text{nitrit kislota efiri} \end{cases}$$

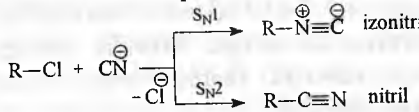
Kornblyum qoidasi: *S_N1 reaksiyalarda karbokation bilan ambident anionning elektron zichligi eng yuqori bo'lgan (elektromanfiyligi katta atom) reaksion markazi ta'sirlashadi. S_N2 reaksiyalarda karbokation bilan ambident anionning nukleofilligi yuqori (qutblanuvchanligi katta) reaksion markazi ta'sirlashadi.*

Yuqoridagi misolda nitrit-ionidagi O atomi katta elektron zichlikka ega bo'lib, S_N1 reaksiyadan RONO nitrit kislota efiri hosil bo'ladi. S_N2 reaksiya oson qutblanuvchan N atomida ketib RNO_2 nitrobirikma olinadi.

Demak, reaksiya mexanizmini o'zgartirgan holda 2ta reaksion markazning nisbiy reaksion qobiliyatini o'zgartirish mumkin bo'ladi.

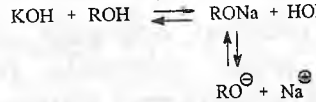
Tarmoqlanmagan uglerod zanjirli alkilgalogenidlarning $NaNO_2$ bilan DMFA (DMSO) eritmasidagi reaksiyasida (S_N2) asosan nitrobirikma hosil bo'ladi. Uchlamchi alkilgalogenidlarning $AgNO_2$ bilan protonli erituvchilardagi reaksiyasida (S_N1) asosan nitrit kislota efirlari olinadi. Bu reaksiyalarning yo'nalishlari quyidagicha tushuntiriladi: Substratning reaksion markazida musbat zaryad ortganida reaksiya zaryad bo'yicha nazorat qilinadi va jarayonlarning nisbiy tezliklari atomlardagi yig'indi zaryadlarga bog'liq bo'ladi.

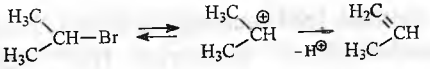
Ikkiyoqlama reaksion qobiliyatga ega sianid-anioni alkilxloridlar bilan nitril va izonitrillarni hosil qiladi:



Bu anionning radiusi nisbatan katta bo'lgan uglerod atomida nukleofillik yuqori, elektromanfiyligi katta azot atomida esa elektron zichlik yuqori bo'ladi.

3. Ishqorlarning spirtli eritmalari ta'sirida C_2 va yuqori alkilgalogenidlar *β-eliminirlanish (tortib olinish) reaksiyasi*ga kirishadi, natijada alkenlar hosil bo'ladi. Bunda hosil bo'ladigan karbokation gidroksil guruh birikishi evaziga emas, balki qo'shni ugleroddagi H^+ ning ajralishi evaziga barqarorlashadi, uni reaksiya muhitidagi asosliligi yuqori alkoksil-ioni (RO^-) tortib oladi.

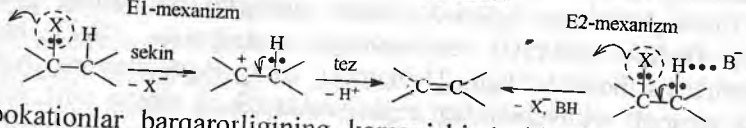




Alkilgalogenidlarning tuzilishiga bog'liq ravishda vodorod va galogenning chiqib ketishi bir vaqtda ham, ketma-ket bosqichlarda ham sodir bo'lishi mumkin.

4. Sharoitga bog'liq holda alkilgalogenidlar (shuningdek, spirtlar ham) almashinish yoki β-eliminirlanish reaksiyalariga kirishadi. Spirtlardan faqat kuchli kislotali muhitda (H_2SO_4, H_3PO_4) suv ajraladi, alkilgalogenidlardan vodorod galogenid ajralishi esa ishqoriy muhitda ham, kislotali muhitda ham sodir bo'ladi. Almashinish reaksiyalari kabi (S_N1 va S_N2) β-elimirlanishda ham reaksiya *monomolekulyar* (E1) yoki *bimolekulyar* (E2) mexanizmda boradi. E1 mexanizmda karbokation

hosil bo'lishi reaksiya tezligini belgilovchi bosqich hisoblanadi, undan tezda proton ajralib, kerakli alken hosil bo'ladi:



Karbokationlar barqarorligining kamayishi (uchlami > ikkilamchi > birlamchi qatorida) bilan ularning E1-mexanizmdagi reaksion qobiliyati ham kamayadi. E2-mexanizmdagi reaksiya esa bir bosqichda boradi. Bunda H^+ ning asos bilan ajralishi va chiqib ketuvchi X guruhning ajralishi bir vaqtda sodir bo'ladi.

Birlamchi alkilgalogenid va spirtlar uchun almashinish, uchlamchilari uchun esa β-elimirlanish xos bo'lib, mahsulotlarning asosiy qismini ko'proq almashgan alkenlar tashkil qiladi. Substrat tuzilishi bilan birga reaksiya sharoiti ham mexanizm va reaksiya yo'nalishiga kuchli ta'sir qiladi.

S_N1, S_N2, E1, E2 reaksiyalarning ketish sharoitlari quyidagicha:

S_N1	S_N2	E1	E2
Uchlamchi alkilgalogenid	Birlamchi alkilgalogenid	Uchlamchi alkilgalogenid	Birlamchi alkilgalogenid
Kuchsiz nukleofil	Kuchli nukleofil	Kuchsiz asos	Kuchli asos
Qutbli protonli erituvchi	Qutbsiz aproton erituvchi	Qutbli erituvchi	Qutbsiz erituvchi

Asoslilik birikmaning protonni biriktirish qobiliyati, *nukleofillik* esa karbokationni biriktirish (juft elektronni berish) qobiliyatidir. Bu tushunchalar o'xshash bo'lsa ham aynan bitta tushuncha emas. Masalan:

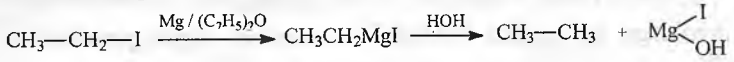
asoslilik qatori: $RO^- > HO^- > C_6H_5O^- > CH_3COO^- > Br^-$

nukleofillik qatori: $RO^- > HO^- \geq Br^- > C_6H_5O^- > CH_3COO^-$

Asoslilik elektron juftni H^+ ga berish bilan, *nukleofillik* esa elektron juftni boshqa atomga (ko'pincha C atomiga) berish bilan aniqlanadi. Asoslilik termodinamik, nukleofillik esa kinetik kattalikdir. Asoslilik fazoviy omillarga unchalik bog'liq emas, nukleofillik esa fazoviy omillarga nisbatan juda ta'sirchan bo'ladi.

5. Vyurs reaksiyasida dastlabki alkilgalogenidga Na ta'siri nisbatan ikki marta ko'p sondagi uglerod atomlariga ega alkan hosil bo'lishiga olib keladi.

6. Grinyar reaktivi (magniyorganik birikmalar) alkilgalogenidlarga absolyut etil efiri (yoki TGF) eritmasida Mg ta'sir ettirib olinadi. Metalorganik birikmalar yuqori reaksion qobiliyatga ega bo'lib, ko'pgina sintezlarda ishlatiladi. Masalan, ularni suv yoki faol vodorodli birikmalar bilan parchalanganda uglevodorodlar olinadi.



4. Galogenli hosilalarning tuzilishini aniqlash

Galogenli birikmalarga sifat reaksiyasi: rangsiz alanga beruvchi Cu sim (olovda cho'g'languncha qizdirib sovutilgan) yordamida modda olovga tutiladi, bunda alangada yashil rang paydo bo'lishi uning tarkibida galogen borligini isbotlaydi (Beylshteyn reaksiyasi). Modda spirtli eritmada Na metali bilan qaytariladi, hosil qilingan galogen anioni (F dan tashqari) kislotali muhitda $AgNO_3$ bilan cho'kma (AgCl, AgBr, AgI) hosil qiladi.

IQ-spektrida C-F bog'i 1350-1000cm^{-1}, C-Cl bog'i 800-600cm^{-1}, C-Br va C-I bog'lari esa yanada pastroq chastotali tebranishlar sohasida kuzatiladi.

Xlorli hosilalar UB-spektrida 172nm, bromli hosilalar 204nm, yodli hosilalar esa 257nm sohalarida namoyon bo'ladi.

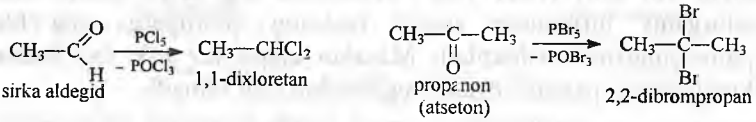
Galogenlarning *dezekranlovchi effekti* ta'sirida ayni uglerod atomidagi protonga tegishli k.s. ^1H YaMR-spektrida 3m.u. gacha kuchsiz maydon tomon siljiydi. 1-Yodpropandagi CH_2-I guruhi protonlari 3.17m.u. (t., J=6.8Gts), markaziy CH_2 guruh protonlari 1.86m.u. (sekstet, J=6.8Gts), CH_3 guruh protonlari esa 1.02m.u. sohasida triplet shaklida kuzatiladi.

5. Di- va poligaloidli hosilalar

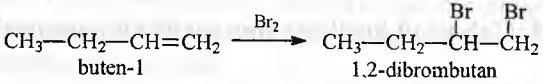
Agar bitta uglerod atomiga bir necha galogen atomlari bog'langan bo'lsa, C-X (X-galogen) bog' uzunligi sezilarli darajada qisqaradi. Masalan, C-F bog' uzunligi CH_3F da 0.139nm, CHF_3 da 0.133nm ga teng. Bog' uzunligining qisqarishi sababli poligalogenli hosilalarning reaksion qobiliyati alkilgalogenidlarga nisbatan kam bo'ladi. Ularning S_N1 reaksiyalariga kirishish qobiliyati ortadi.

1. Bitta uglerod atomida ikkita galogen tutgan (*gem*-) digalogenli hosilalar sintez qilishning umumiy usuli aldegid yoki ketonlarga PCl_5

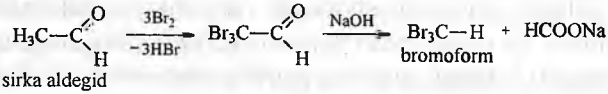
(yoki PBr_5) ta'sir ettirishdir. Bu reaksiyalar faolligi kam bo'lgan PCl_3 va PBr_3 lar bilan bormaydi:



2. Alkenlarga galogenlar birikishidan vitsinal digalogenalkanlar hosil bo'ladi:



3. *Galoformlar* ($CHCl_3$-xloroform, $CHBr_3$-bromoform, CHI_3-yodoform) atsetaldegidga (etanolga, atsetonga) ishqoriy muhitda tegishli galogen ta'sirida olinadi. Masalan:

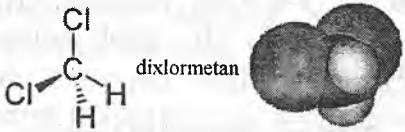


yoki umumiy holda:



Digalogenli hosilalar suvda erimaydigan og'ir moylar yoki kristall moddalardir. Perftoruglevodorodlar yuqori temperaturalarda (500°C gacha), kislota, ishqor va oksidlovchilar ta'siriga nisbatan sezilarli darajada barqaror bo'ladi.

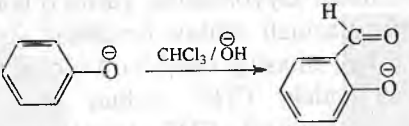
Metilenxlorid (dixlormetan) CH_2Cl_2 yonmaydigan, oson uchuvchan suyuqlik, qayn.T. 40°C, suyuq.T. -96°C, erituvchi sifatida ishlatiladi, suvda erimaydi:



Xloroform (trixlormetan) $CHCl_3$ rangsiz, suv bilan aralashmaydigan suyuqlik, qayn.T. 61°C, suyuq.T. -64°C. Erituvchi sifatida, freonlar, teflon olishda ishlatiladi. Havoda yorug'lik ta'sirida zaharli gaz - fosgen $COCl_2$ hosil qiladi:



Xloroform organik birikmalar tarkibiga dixlorkarben CCl_2 guruhini kiritishda (organik sintezda) ham ishlatiladi. Unga fazalararo kataliz sharoitida ishqorning suvli eritmasi ta'sir ettirilsa $:CCl_2$ hosil bo'ladi. U fenol (pirrol va indol)larni *orto*-formillashda qo'llaniladi. Reaksiya natijasida aromatik aldegidlar olinadi (Reymer-Timan reaksiyasi).

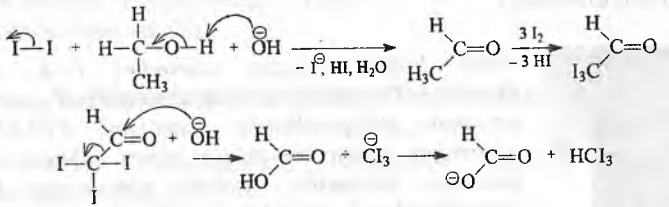


Shuningdek, dixlorkarbenning alkenlar bilan ta'siridan siklopropan hosilalarini sintez qilinadi (Karash birikishi). Dixlorsiklopropan hosilalari piretroidlar, insektitsidlar olishda keng qo'llaniladi.

Yodoform (triyodmetan) CHI_3 o'ziga xos o'tkir hidli, limon-sariq rangli kristall modda (suyuq.T. 116°C). Suvda eritmaydi, spirtda kam, xloroform va dietil efirda yaxshi eriydi. Qadimdan stomatologiyada antiseptik sifatida, shuningdek, yuqumli yaralar va jarohatlarda surkov moyi (maz) shaklida ishlatib kelinadi. Yodoform ham galoform reaksiyasida hosil bo'ladi:

$$6NaHCO_3 + 4I_2 + C_2H_5OH \rightarrow CHI_3\downarrow + HCOONa + 5NaI + 5H_2O + 6CO_2\uparrow$$

Reaksiya mexanizmi quyidagicha:



Yodoformni KI ning spirtli eritmasini elektroliz qilib ham olinadi.

Ftoroform CHF_3 (triftormetan, freon-23) organik inert birikma. Masalan, xloroformdan farq qilib, ishqorlar ta'sirida uning protoni ajralmaydi. U triftorsirka kislotasining dekarboksillanishida hosil bo'ladi. Ftoroform dastlab yodoformga AgF ta'sirida olingan (Meslans, 1894y). Ftoroform xloroformga $SbF_3Cl_2 \cdot 2HF$ ta'siridan, HgF_2 va $CHBrF_2$ reaksiyasidan, ishqorlarning triftormetil guruhi saqlagan karbonil birikmalarga ta'siridan ham olinishi mumkin:

$$CF_3COR \xrightarrow{KOH} CF_3H + RCOOK$$

Ayrim triftormetil hosilalarga ishqorlar ta'siri:

$$CF_3SO_2K \xrightarrow[-\,K_2SO_3]{KOH} CF_3H \xleftarrow[-\,K_2SO_2]{KOH} (CF_3)_3P$$

$$\uparrow KOH$$

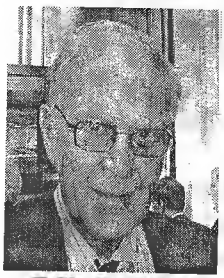
$$(CF_3)_2Hg$$



ftoroform modeli

Ftoroform yuqori bosimda -100°C gacha bo'lgan sovuq hosil qilishda va o'ta katta integral sxemalar tayyorlashda, yarim o'tkazgichlar sanoatida SiO_2 va Si_3N_4 larga plazmali ishlov berishda, yuqori zichlik, kam zaharlilik va reaksion faol emasligi sababli o't o'chirishda (DuPont - FE-13) ishlatiladi. Shuningdek, CHF_3 uchun pK_a = 25-28 bo'lib, $CF_3Si(CH_3)_3$ olishda qo'llaniladi. CHF_3 kuchli parnik gazidir. Uning 1tonnasi CO_2 ning 14800 tonnasi atmosferaga ko'rsatadigan zararli ta'siri bilan teng. Ftoroformning atmosferada "yashash davri" 270 yilni tashkil etadi. Rivojlangan mamlakatlarda CHF_3 ko'p miqdorda ishlab chiqariladi, uning zararli ta'sirlari elektrli plazma texnologiyasi yoki yuqori temperaturalarda yoqish orqali bartaraf etilishi mumkin.

Trixlorftormetan CCl_3F (ftortrixlormetan, freon-11) rangsiz, deyarli hidsiz suyuqlik, qayn.T. 23.8°C. Gaz holatida havodan 4.7 marta og'ir. Eng ko'p ishlatiladigan dastlabki sovituvchi (xladon). Molekulasida uchta xlor atomi mavjudligi sababli ozon qatlamini yemirish faolligi juda yuqori. Uning ishlab chiqarilishi va ishlatilishi cheklangan (Monreal qaydnomasi).



F.Sh. Rouland
(1927-2012)

1995y Nobel mukofoti sovrindori F.Sh. Rouland (Rowland) Yer atmosferasining ozon qatlami yemirilishida gazsimon galogenalkanlar (jumladan, CCl_3F) rolini o'rgangan. Inson tomonidan sintez qilingan organik gazsimon birikmalar Quyosh radiatsiyasi ta'sirida stratosferada Cl_2 va CO hosil qilib, ular O_3 molekulasini parchalashini nazariy jihatdan bashorat qilgan va so'ngra isbotlab bergan. Bu izlanishlar natijasida xlorftoruglerodlarni aerozol sifatida ishlatish taqiqlanai. U tritiy-nishoni bo'lgan gyukozani sintez qilgan. Tadqtqotlarida C^{38} va F^{18} izotoplarini qo'llagan.

Tetraxlormetan CCl_4 (tetraxloruglerod, uglerod to'rt xlorid) – rangsiz, zaharli suyuqlik, qayn.T. 77°C, suyuq.T. -23°C. Suvda eruvchanligi 0.08g (25°C). Xona haroratida metallarga ta'sir qilmaydi, suv ishtirokida qizdirilganda ularning korroziyasiga olib keladi. Yuqori temperaturada suv bilan ta'sirlashib fosgen hosil qiladi. Sanoatda oddiy uglevodorodlar yoki CS_2 ni xlorlash orqali olinadi. Yonuvchan bo'lmasa

ham o‘t o‘chirish maqsadida ishlatilmaydi. Chunki qizigan metall sirtida suv ta’sirida u fosgenga o‘tadi. Kiyimlarni kimyoviy tozalashda keng ishlatiladi. Narkotik ta’sirga ega bo‘lib, uning bug‘lari jigarga o‘ta salbiy ta’sir ko‘rsatadi.



P.J. Krutzen
(1933y.t.)

1995y Nobel mukofoti sovrindori P.J. Krutzen (Crutzen)ning asosiy ilmiy izlanishlari stratosfera va troposfera kimyosi, biogeokimyoviy sikllar, iqlim shakllanishiga bag‘ishlangan. U ommaviy isib ketish muammosi sohasida taniqli olimdir. “Yadro qishi” nazariyasining muallifi.

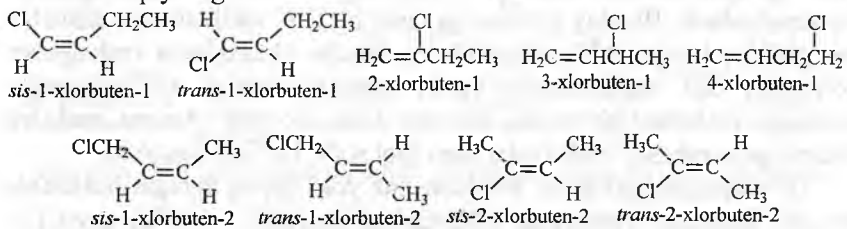


M. Molina
(1943y.t.)

1995y Nobel mukofoti sovrindorlarining (M. Molina) erishgan yutuqlari natijasida ekologik kimyo va atmosfera kimyosi rivojlandi.

6. To‘yinmagan va siklik galoidli birikmalar

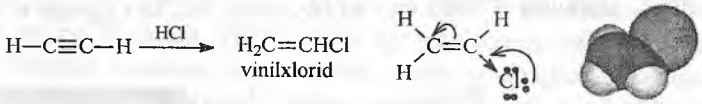
To‘yinmagan monogaloidli birikmalar vakili xlorbutenning izomerlari quyidagilardir:



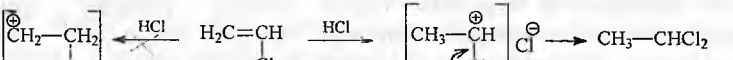
Birikma tarkibidagi galogen va qo‘sh bog‘ yetarlicha yiroq joylashgan bo‘lsa, ularning kimyoviy xossalari bir-biriga bog‘liq bo‘lmagan holda namoyon bo‘ladi. Shuning uchun biz ularning o‘zaro yaqin joylashganida reaksion qobiliyatlari qanday o‘zgarishini ko‘rib chiqamiz.

Nosimmetrik alkinlarga vodorod galogenidlarning birikishi Markovnikov qoidasi bo‘yicha boradi. Atsetilenga vodorodgalogenidlar

birikishidan qo‘sh bog‘li C atomida galogen bo‘lgan galogenli hosilalar olinadi:



Bunday holda galogenning bog‘ hosil qilmagan elektron juftlari qo‘sh bog‘ning π-elektronlari bilan tutashadi (+M ta’sir). Bu esa C-Cl bog‘i uzunligining qisqarishiga (0.176nm dan 0.169nm gacha) va reaksion faolligining keskin kamayishiga olib keladi. Qo‘sh bog‘li C atomidagi galogenlar amalda faollikka ega emas. Reaksion qobiliyatning kamayishi qo‘sh bog‘da kamroq darajada kuzatiladi. Masalan, vinilxlorid qo‘sh bog‘ining reaksion faolligi etilennikiga nisbatan kam. Vinilxloridga vodorodgalogenid birikishi ham Markovnikov qoidasi bo‘yicha boradi, chunki musbat zaryadi markazda bo‘ladigan kation chetki C atomida musbat zaryad bo‘ladigan (terminal) kationga nisbatan barqaror bo‘ladi.



Nukleofil almashinish reaksiyasida allil holatidagi galogen atomining reaksion qobiliyati yuqori bo‘ladi. Chunki bunday birikmalarning dissotsiatsiyalanish imkoniyati katta:

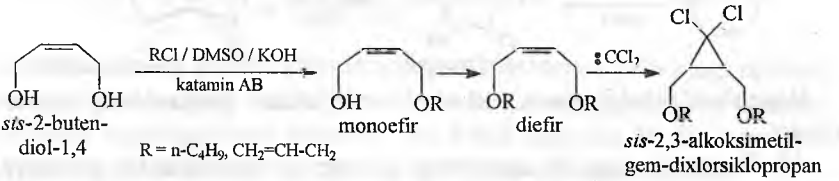


Hosil bo‘lgan allil karbokationi π-bog‘ elektronlarining siljishi evaziga barqarorlashadi. Bunday kationning hosil bo‘lishi alkilkationga nisbatan energetik qulaydir. Allilgalogenidning barcha almashinish reaksiyalari ko‘pincha S_N1 mexanizmda borib, ularning tezligi alkilgalogenidlarnikiga nisbatan bir necha barobar katta bo‘ladi. Ammo reaksiya sharoitiga qarab S_N2 reaksiyalar ham faol sodir bo‘lishi mumkin.

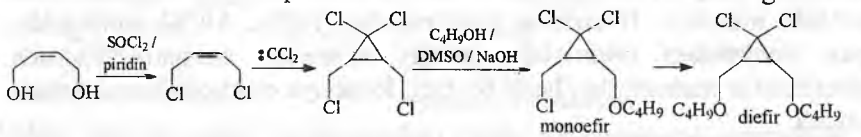
To‘yinmagan galogenli hosilalar gaz yoki suyuq agregat holatlarda bo‘ladi. Masalan, *vinilxlorid* CH_2=CH-Cl (suyuq.T. -160°C, qayn.T. -14°C) zaharli rangsiz gaz. Kanserogen xossaga ega. Uning polimeri linoleum tayyorlashda ishlatiladi. *Allilxlorid* CH_2=CH-CH_2Cl oson uchuvchan suyuqlik, suyuq.T. -136°C, qayn.T. 45°C. Allil spirti va glitserin olishda xomashyo sifatida ishlatiladi.

Sis-2-butendiol-1,4 ga n-butil- va allilxloridlar ta’sirida oddiy mono- va diefirlar olingan. Ularni fazalararo katalizator (katamin AB)

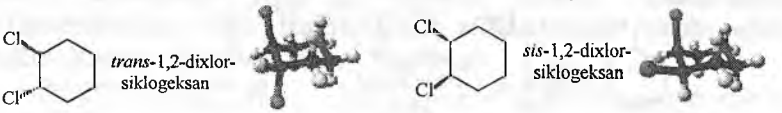
ishtirokida xlorkarbenlash natijasida *sis*-2,3-alkoksimetil-*gem*-dixlorsiklopropan sintez qilingan:



Shu mahsulotlarni boshqa usulda olishda unum nisbatan kam bo'lgan:

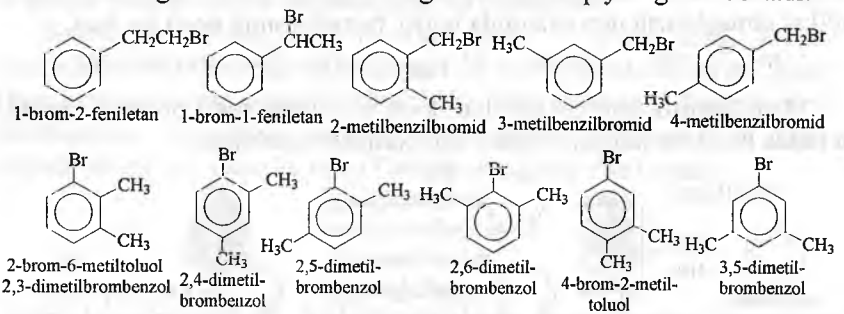


Alitsiklik 1,2-dixlorsiklogeksanda *sis-trans*- izomeriya kuzatiladi:

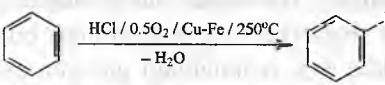


7. Aromatik uglevodorodlarning galoidli hosilalari

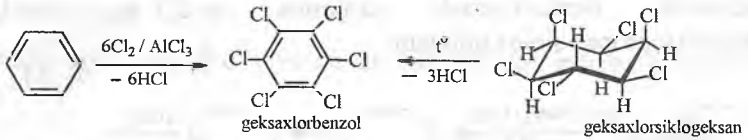
Tarkibi C_8H_9Br formulaga mos keluvchi monogaloidli aromatik birikmalarning izomerlari va ularning nomlanishi quyidagicha bo'ladi:



Benzolni HCl ishtirokida oksidlab xlorbenzol olinadi (Rashiga usuli):

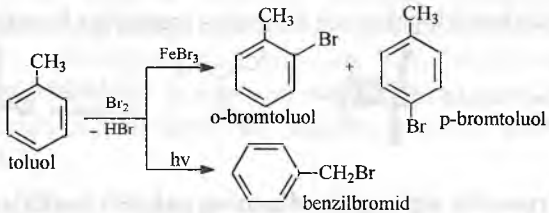


Benzolni to'la xlorlash yoki geksaxlorsiklogeksanni 300-400°C da qizdirish geksaxlorbenzolga olib keladi:

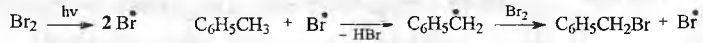


Benzolni fotokimyoviy xlorlash natijasida geksaxloran sintez qilinadi.

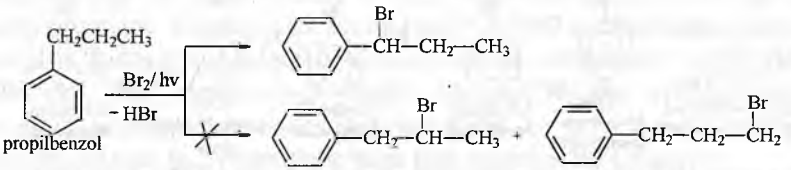
Alkilbenzollardagi H atomining galogenga almashinishi reaksiya sharoitiga bog'liq ravishda aromatik yadroda yoki yon zanjirda sodir bo'lishi mumkin. Toluolning katalizatorlar ($FeBr_3$, $AlCl_3$) ishtirokida, past haroratdagi brom bilan o'zaro ta'siridan aromatik yadroda almashinish mahsulotlari hosil bo'ladi. Reaksiya elektrofil mexanizmda boradi:



Agar ushbu jarayon katalizatorlar ishtirokisiz, 100°C dan yuqori haroratda, UB-nur ta'sirida yoki peroksidlar ishtirokida olib borilsa, galogen asosan yon zanjirdagi metil guruhiga yo'naladi. Bunda reaksiya radikal almashinish mexanizmida borib, benzilbromid hosil bo'ladi.

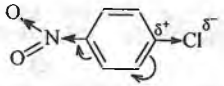


Yon zanjirni galogenlash har doim α-holatda sodir bo'ladi, chunki bu holda hosil bo'ladigan radikal eng barqaror hisoblanadi:

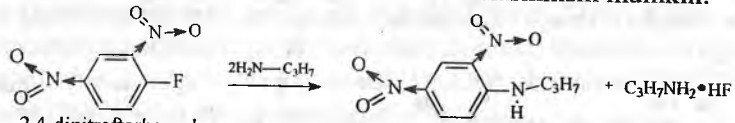


Benzol halqasiga bevosita bog'langan galogen atomi (vinilxloriddagi xlor singari) π-bog' elektronlari bilan tutashish evaziga kam reaksion faollikka ega, α-holatdagi galogen esa allilgalogeniddagi galogen kabi nukleofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi.

Benzol halqasida kuchli elektronakseptor guruhlarning (asosan o- va p-holatlarda) mavjud bo'lishi yadroga bog'langan galogenning nukleofil almashinish reaksiyalaridagi faolligini sezilarli darajada oshiradi.

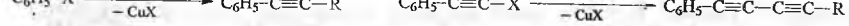


Elektronakseptor guruh ta'sirida galogen bog'langan yadrodagi uglerod atomining δ+ zaryadi ortadi. Elektron zichligi kamaygan ushbu C atomi nukleofil hujumiga oson uchraydi. Bu holda reaksion faollik namoyon qilmaydigan ftor atomi ham oson nukleofil almashinishi mumkin:



2,4-dinitroftorbenzol — N-n-propil-2,4-dinitroanilin

Ushbu reaksiya oqsil molekulasidagi chetki aminoguruhni aniqlashda muhim ahamiyatga ega. Aromatik galoid hosilalarning mis(I)atsetilenidlar bilan reaksiyasidan arilatsetilenlar sintez qilish mumkin (Kastro - Stefens, Castro - Stephens):



Xlorbenzol C_6H_5Cl (fenilxlorid) – o'ziga xos hidli, rangsiz yonuvchan suyuqlik, qayn.T. 131°C, suyuq.T. -45°C. Sanoatda benzolni Fe qipiqlari ishtirokida xlorlab olinadi. U muhim organik erituvchi, shuningdek, organik sintezda keng (masalan, fenol, dixlorbenzollar, bo'yoqlar olishda oraliq mahsulot sifatida) ishlatiladi.

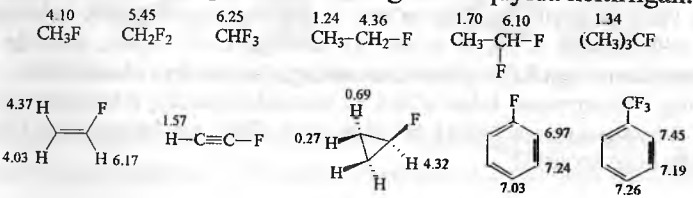
Benzilxlorid $C_6H_5CH_2Cl$ (α–xlortoluol) - o'tkir hidli, ko'zni achishtiruvchi rangsiz suyuqlik, qayn.T. 179.3°C, suvda erimaydi, spirt, xloroform va boshqa organik erituvchilar bilan aralashadi. Benzil spirti, plastmassalar, plyonkalar, elektrizolyatsiyalovchi qoplamalar va laklar olishda ishlatiladi. Osonlik bilan Grinyar reaktivini hosil qiladi.

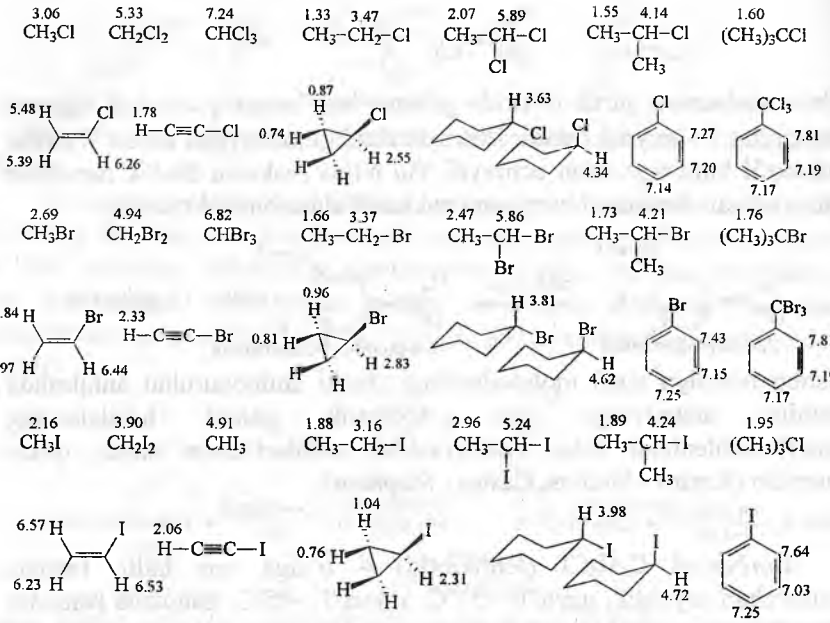


Xlorbenzol va benzilxloridlarning Styuart-Brigleb modellari



Uglevodorodlarning ^1H YaMR-spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlariga galogen atomlarining ta'siri quyida keltirilgan:

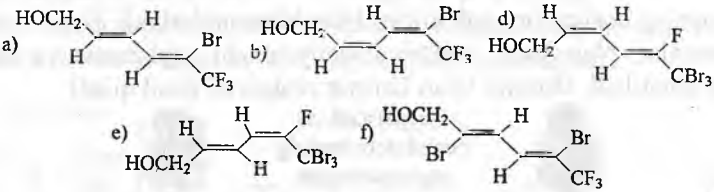






Savol va topshiriqlar

1. Tuzilishi quyida keltirilgan birikmalarning konfiguratsiyasini aniqlang:



2. Xlorli suvning 1,1,1-triftorbuten-2 bilan reaksiyasi mahsulotlarini nomlang.

3. Berilgan reaksiyalarning qaysilari S_N-turiga kiradi? a) Bromning 2-metilbutan bilan ta'siri; b) 2-brombutanga KI ta'siri; d) 1-brombutanga Na_2S ta'siri; e) PBr_3 ning butanol-2 ga ta'siri; f) etilbromidga C_2H_5OK ta'sirida efir olish; g) etilbromidga $(C_2H_5)_2S$ ta'siri; h) etanolga kons. H_2SO_4 ta'sirida etil olish; i) benzilbromidga KCN ta'sirida bromning sian guruhga almashinishi;
j) KHS ning 2-brompropan bilan ta'siri; k) tiomochevinaning 2-brompropan bilan ta'siri; l) 2-brompropanga NaOH ta'sirida spirt olish; m) brometanga CH_3ONa ta'sirida efir hosil bo'lishi?

XII BOB. SPIRTLAR, FENOLLAR, MERKAPTANLAR

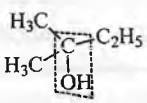
1. Spirtlarning izomeriyasi va nomlanishi

Tarkibida bir yoki bir necha gidroksil guruh (-OH) tutgan alifatik uglevodorod hosilalari *spirtlar* (alcohol) deyiladi. Molekula tarkibidagi -OH guruhlar soniga ko'ra *bir atomli* (1ta OH), *ikki atomli* (2ta OH), *uch atomli* (3ta OH) va *ko'p atomli spirtlar* bo'ladi.

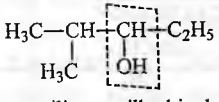
Bir atomli to'yingan spirt (*alkanol*)larning gomologik qatori $C_nH_{2n+1}OH$ umumiy formulaga ega. Gidroksil guruh bog'langan C atomi turiga ko'ra ular *birlamchi, ikkilamchi* va *uchlamchi spirtlar*ga bo'linadi.

Sistematik nomenklatura bo'yicha spirtlarni nomlashda mos uglevodorod nomiga *–ol* qo'shimcha qo'shiladi. Agar molekula tarkibida kattaroq funksional guruhlar ham mavjud bo'lsa, OH guruh *gidroksi-* yoki *oksi-* old qo'shimchalari bilan ko'rsatiladi. Asosiy C zanjiri sifatida tarkibiga C-OH guruhi bor eng uzun zanjir tanlanadi. Boshqa funksional guruhlar bor bo'lsa, ular ham (imkon qadar) asosiy zanjirga kiritiladi. Asosiy zanjirni raqamlashda OH guruh galogen, qo'sh bog', alkil guruhlarga nisbatan ustun bo'lib, asosiy zanjir OH guruh yaqin tomondan raqamlanadi.

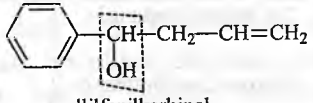
Ratsional nomenklaturada spirtlar *karbinol (metil spirti)* hosilalari sifatida qaraladi yoki alkil guruhi nomiga spirt so'zi qo'shiladi:



etildimetilkarbinol
(2-metilbutanol-2)



etilizopropilkarbinol
(2-metilpentanol-3)

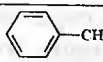
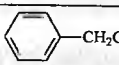
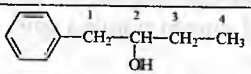
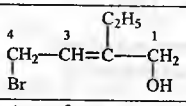
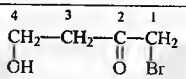


allilfenilkarbinol
(1-fenilbuten-3-ol-1)



Metanol va etanolning shar-sterjenli va Styuart-Brigleb modellari

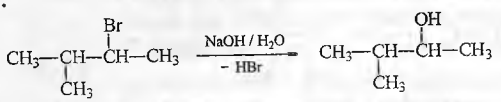
Butil spirtlarining (C_4H_9OH) quyidagi jadvalda keltirilgan izomerlaridan tashqari optik izomeri (butanol-2 da) ham mavjud.

Sistematik nomenklaturadagi nomi	Tuzilishi	Ratsional nomenklaturadagi nomi
Metanol	CH_3-OH	Metil spirti Karbinol
Etanol	$CH_3—CH_2—OH$	Etil spirti Metilkarbinol
Propanol-1	$CH_3—CH_2—CH_2—OH$	n-Propil spirti Birlamchi propil spirti Etilkarbinol
Propanol-2	$CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{CH}}—CH_3$	Izopropil spirti Ikkilamchi propil spirti Dimetilkarbinol
Butanol-1	$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH$	n-Butil spirti Birlamchi butil spirti Propilkarbinol
Butanol-2	$CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{CH}}—CH_2—CH_3$	Ikkilamchi butil spirti Metiletilkarbinol
2-Metilpropanol-1	$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}—CH_2OH$	Izobutil spirti Izopropilkarbinol
2-Metilpropanol-2	$CH_3—\overset{\displaystyle OH}{\overset{\vert}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}}}—CH_3$	Uchlamchi butil spirti Trimetilkarbinol
Fenilmetanol		Benzil spirti Fenilkarbinol
2-Feniletanol-1		β-Feniletil spirti Benzilkarbinol
1-Fenilbutanol-2		Benziletilkarbinol
2-Xlormetilbutanol-1	$ClCH_2\underset{\displaystyle CH_2CH_3}{\underset{\vert}{CH}}CH_2OH$	
4-Brom-2-etilbuten-2-ol-1		
1-Brom-4-gidroksibutanon-2		

2. Spirtlarni olish usullari

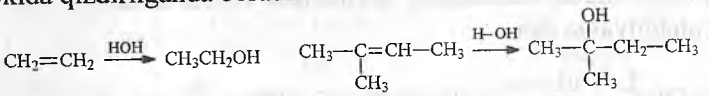
1. Alkilgalogenidlarga ishqorning suvli eritmasi ta'sirida (ishqoriy sharoitdagi gidroliz) spirtlar olinadi. Bunda ishqor reaksiyaning tezligini

oshiradi, hosil bo'lgan kislotani neytrallaydi, reaksiya muvozanatini o'ngga siljitadi.

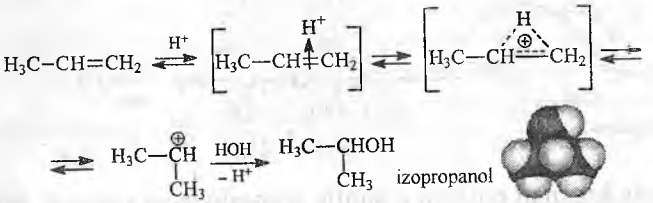


Ushbu nukleofil almashinish reaksiyasida uglerod skeleti o'zgarmaydi. Galogenli hosilalar suvda kam eriydi, gidroliz qizdirish bilan boradi. Gidroliz tezligi quyidagi qatorda kamayadi: RI > RBr > RCl > RF, ya'ni yodli hosilalar eng oson gidrolizga uchraydi. Shuningdek, uchlamchi uglerod atomiga bog'langan galogen S_N1-mexanizmda, birlamchi uglerod atomidagi galogen esa S_N2-mexanizm bo'yicha gidrolizlanadi. Qo'shimcha reaksiya sifatida HBr ning tortib olinishi (alken hosil bo'lishi) ham kuzatiladi.

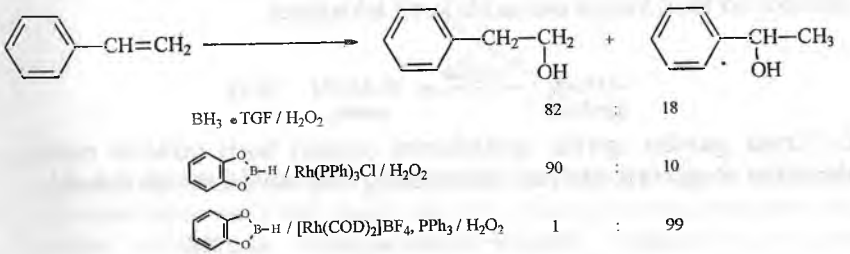
2. Etilen uglevodorodlarini *gidratlash* katalizatorlar (H_2SO_4, $ZnCl_2$) ishtirokida qizdirilganda boradi.



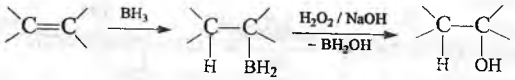
Proton katalizatorligida qo'sh bog' qutblanadi va nukleofilning hujumi osonlashadi. Elektrofil birikish Markovnikov qoidasiga bo'ysunadi:



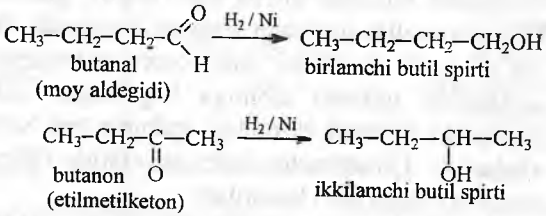
Zamonaviy organik sintezda spirtlarni olish uchun gidroborlash reaksiyalaridan keng foydalaniladi. Masalan, stiroldan birlamchi va ikkilamchi spirtlar olishda katalizatorga bog'liq holda reaksiya yo'nalishi keskin o'zgaradi:



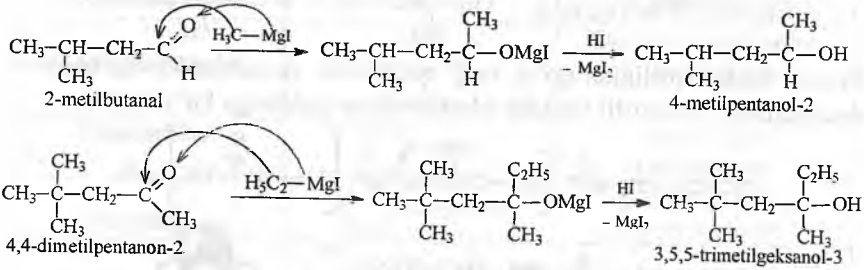
Boranning qo‘sh bog‘ga birikishidan hosil bo‘lgan alkilboranlarni ishqor eritmasida H_2O_2 bilan parchalab tegishli spirtlar olinadi.



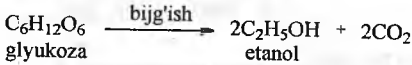
3. Aldegidlar qaytarilsa birlamchi spirt, ketonlar qaytarilganida ikkilamchi spirtlar hosil bo‘ladi:



4. Laboratoriya amaliyotida aldegid va ketonlardan Grinyar reaksiyasi orqali murakkabroq tuzilishdagi ikkilamchi va uchlamchi spirtlar olish muhim ahamiyatga ega.



5. Tarkibida kraxmal bo‘lgan o‘simlik xomashyosini (guruch, kartoshka, bug‘doy) bijg‘itib sanoatda etil spirti olinadi. O‘rmon (yog‘och) sanoati chiqindilari tarkibidagi sellyulozaning gidroliz mahsulotlari bo‘lgan uglevodlarni bijg‘itib (oziq bo‘lmagan xom-ashyodan) ham spirt ishlab chiqariladi. Bu usulda olingan *gidroliz spirti* (tarkibida 0.5% gacha metanol bo‘ladi) kimyo sanoatida keng ishlatiladi.



6. Sintez gazdan spirtlar aralashmasi (sintol) hosil qilishda reaksiya sharoitini o‘zgartirib ma’lum bir spirtning miqdorini oshirish mumkin.



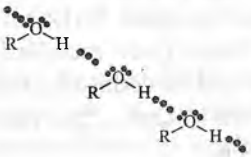
3. Spirtlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari

Spirtlarning dastlabki vakillarini molekulyar massasi yaqin bo‘lgan uglevodorodlar bilan solishtirilganida ulardan keskin farq qilishi kuzatiladi. Spirtlarning uchuvchanligi tegishli uglevodorodlarga nisbatan kam, qaynash va suyuqlanish temperaturalari yuqori, suvda yaxshi eriydi.

Ayrim spirtlarning fizik xossalari

Spirt	Formula	Qayn. T.°C	Suyuq. T.°C	Zichligi, g/ml
Metanol	CH_3OH	64	-98	0.7924
Etanol	CH_3CH_2OH	78	-117	0.7891
Propanol-1	$CH_3CH_2CH_2OH$	97	-127	0.8044
Propanol-2	$CH_3CH(OH)CH_3$	82	-88	0.7849
Butanol-1	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	118	-89	0.8096
Butanol-2	$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$	100	-89	0.8078
2-Metil-propanol-1	$CH_3CH(CH_3)CH_2OH$	108	-108	0.8008
2-Metil-propanol-2	$CH_3C(CH_3)(OH)CH_3$	83	25	0.7882
Pentanol-1	$H_3C(CH_2)_4OH$	138	-78	0.8140
Etilenglikol	$HOCH_2CH_2OH$	197	-17	1.1155
Propandiol-1,2	$CH_2(OH)CH_2(OH)CH_3$	189		1.0400
Propandiol-1,3	$CH_2(OH)CH_2CH_2OH$	214		1.0530
Glitserin	$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$	290	17	1.2600
Benzil spirt	$C_6H_5CH_2OH$	205	-15	1.0500

Bu xossalardagi farq yuqori qutblangan OH guruhning molekulalararo vodorod bog‘ hosil qilishi va spirt molekulalarining assotsiatsiyalanishi bilan bog‘liq.



Alkilgalogenidlar va oddiy efirlarga nisbatan ham spirtlarning qaynash temperaturalari yuqori bo‘ladi. Chunki vodorod bog‘larni uzish uchun qo‘shimcha energiya talab qilinadi. Vodorod bog‘ tufayli

assotsiatsiyalangan (to'plangan) molekulalarning uchuvchanligi ham kamayadi.

Ikkilamchi spirtlar birlamchi spirtlarga nisbatan past haroratda qaynaydi.

Dastlabki spirt vakillari suv molekulalari bilan ham vodorod bog'lar hosil qiladi, u bilan aralashadi va unda yaxshi eriydi. Radikal o'lchami kattalashib borishi bilan suvda eruvchanlik kamayib, uglevodorodlarda eruvchanlik ortadi. Bir atomli yuqori molekulyar massadagi spirtlarning fizikaviy xossalari tegishli uglevodorodlarnikiga yaqin bo'ladi.

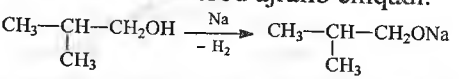
Spirtlarda kislota yoki asosli xossasi yorqin namoyon bo'lmaydi. Ular yoki ularning suvli eritmalari elektr tokini sezilarli o'tkazmaydi. Elektrondonor alkil radikali ta'sirida O atomining elektron zichligi yanada ortadi, O-H bog'ining dissotsiatsiyalanishi esa suvga nisbatan kamayadi.



Suvli eritmada kislotali xossa $H_2O > CH_3CH_2OH > (CH_3)_2CHOH > (CH_3)_3COH$ qatorida kamayadi, gaz fazada aksincha, ortadi. Bu holat solvatlanish ta'siri bilan tushuntiriladi. Masalan, suvning OH^- ionlari suv molekulalari tomonidan yaxshi solvatlanadi. Katta hajmdagi $(CH_3)_3CO^-$ anioni esa kuchsiz solvatlanadi, chunki fazoviy to'sqinlik tufayli suv molekulalari uning kislorod atomiga yaqinlasha olmaydi. Erituvchining solvatlovchi ta'siri bo'lmagan gaz fazada esa $(CH_3)_3COH$ suvga nisbatan kuchli kislotali xossa namoyon qiladi.

Spirtlarning kimyoviy reaksiyalarida -OH guruhdagi vodorodning almashinishi, -OH guruhning almashinishi yoki chiqib ketishi, shuningdek, OH guruh, unga qo'shni H va C-C bog'lar birgalikda qatnashishi mumkin.

1. *Gidroksil guruhdagi vodorod atomi qatnashadigan reaksiyalar*:
Spirtlarda –OH guruhdagi H atomi ma'lum darajada harakatchan bo'lib, almashinish reaksiyalariga oson kirishadi. Masalan, faol metallarning (odatda ishqoriy va ishqoriy-er metallari, Mg, Al) spirtga ta'siridan alkogolyatlar hosil bo'ladi va vodorod ajralib chiqadi.



Alkogolyatlar tegishli spirt nomiga mos holda nomlanadi:

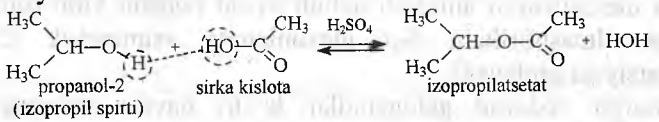
CH_3OLi	C_2H_5ONa	C_3H_7OK	$(C_4H_9O)_2Mg$
litiy metilat	natriy etilat	kaliy propilat	magniy butilat

Ular qattiq moddalar bo'lib, spirtda yaxshi eriydi. Natriy alkogolyatlari beqaror bo'lib, ozgina namlik ta'sirida ham gidrolizlanadi.

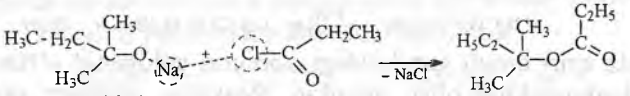
$$C_2H_5ONa + HOH \rightleftharpoons C_2H_5OH + NaOH$$

Metanol va etanol Na bilan shiddatli, keyingi spirtlar esa kuchsiz, yuqori molekulyar spirtlar faqat qizdirilganda reaksiyaga kirishadi. Alkogolyatlar hosil qilishda spirtlar kuchsiz kislota xossalarini namoyon qiladi.

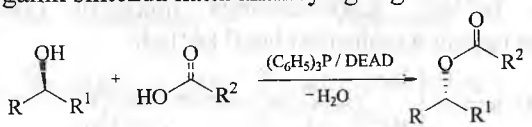
Eterifikatsiya – spirt va kislotadan murakkab efir hosil bo'lish reaksiyasida spirt molekulasining harakatchan vodorod atomi qatnashadi. Reaksiya oz miqdordagi kuchli kislota katalizatori ishtirokida yaxshi ketadi:



Kislotalarning galogenangidridlari bilan ham shu kabi reaksiya amalga oshadi. Bu reaksiyalarda odatda spirt o'rniga uning alkogolyati ishlatiladi:

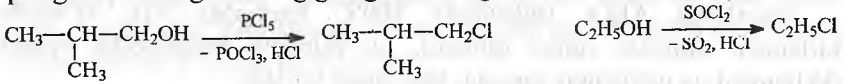


Trifenilfosfin va azodikarbon kislotasining dietil efiri ($C_2H_5O_2CN{=}NCO_2C_2H_5$, DEAD) ta'sirida spirtlarning OH guruhi turli funksional guruhlarga aylanishi mumkin. Molekulalararo degidratlanish natijasida spirt konfiguratsiyasi o'zgaradi (Mitsunobi). Reaksiya zamonaviy organik sintezda katta ahamiyatga ega.

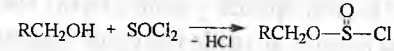


2. *Spirtlardagi gidroksil guruhning almashinish reaksiyalari*:

Spirtlarga fosfor, oltingugurt va vodorod galogenidlari ta'sir qilinganda -OH guruhning galogen atomiga almashinishi sodir bo'ladi.



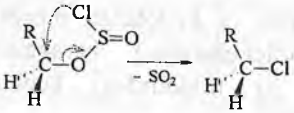
Tionilxloridning spirtlar bilan o'zaro ta'siri ikki xil mexanizmda borishi mumkin. Dastlab alkilxlorsulfit hosil bo'ladi:



a) So'ngra bog'ning geterolitik uzilishidan ionlar hosil bo'ladi:



b) Ikkinchi mexanizm S_Ni (i – internal) *ichkimolekulyar nukleofil almashinish*dir.



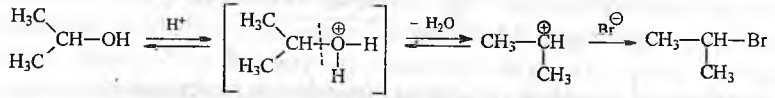
Reaksiya mexanizmini aniqlash uchun axiral reagent xiral (optik faol) reagentga almashtiriladi. S_Ni mexanizmda asimmetrik C atomi konfiguratsiyasi saqlanadi.

Spirtlarga vodorod galogenidlar ta'siri qaytar reaksiya bo'lib, reaksion muhitdan suv chiqarib yuborilganda muvozanat o'ng tomonga siljiydi, shuning uchun u suv tortib oluvchi moddalar (kons. H_2SO_4) ishtirokida olib boriladi:



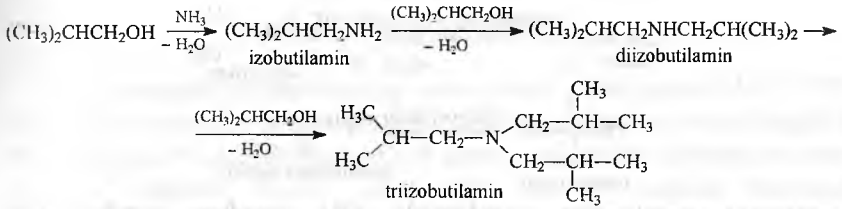
Suvsiz spirt orqali gaz holdagi vodorod galogenid o'tkazish bilan ham alkilgalogenidlar olish mumkin. Reaksiya unumiga salbiy ta'sir qiluvchi suvni kamaytirish maqsadida HX o'rniga uning tuzi va kons. H_2SO_4 lardan ham foydalaniladi. Hosil bo'ladigan yengil qaynovchi alkilgalogenidlar reaksion muhitdan chiqarilsa (haydash) reaksiya unumi ortadi.

Bu reaksiyalarda H^+ dastlab kislorod atomiga birikib, oraliq oksoniy ionini hosil qiladi. U esa uchlamchi spirtlarda tegishli karbokation bilan muvozanatda bo'ladi. Karbokationga nukleofil (galogen anioni) hujumidan esa reaksiya mahsuloti hosil bo'ladi.

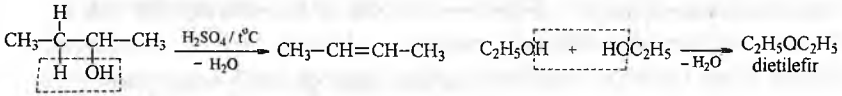


Bu S_N1 reaksiyaning sxemasidir. Olingan spirtning tuzilishi va reaksiya sharoitiga bog'liq holda reaksiya S_N2 mexanizmda ham borishi mumkin.

Spirtlarga Al_2O_3 ishtirokida 300°C haroratda NH_3 ta'siridan birlamchi aminlar sintez qilinadi. Qo'shimcha mahsulotlar sifatida ikkilamchi va uchlamchi aminlar ham hosil bo'ladi:



3. *Tortib olinish (eliminirlanish) reaksiyasi.* Spirtlarni ko‘p miqdordagi kons. H_2SO_4 yoki suvsiz $ZnCl_2$ bilan qizdirilganda, shuningdek, spirt bug‘larini 350-500°C haroratda qizigan Al_2O_3 solingan nay orqali o‘tkazilganda degidratlanish hisobiga alkenlar hosil bo‘ladi. Bunda H vodorod atomlari kam ugleroddan chiqib ketishi kuzatiladi (Zaytsev qoidasi).

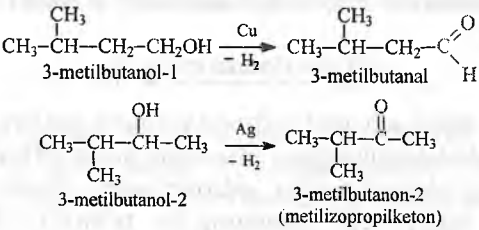


Ko‘p miqdordagi spirtni H_2SO_4 bilan qizdirilganda yoki spirt bug‘larini 140°C gacha bo‘lgan haroratda qizdirilgan $Al_2(SO_4)_3$ ustidan o‘tkazilganida alkenlar bilan bir qatorda oddiy efirlar ham hosil bo‘ladi.

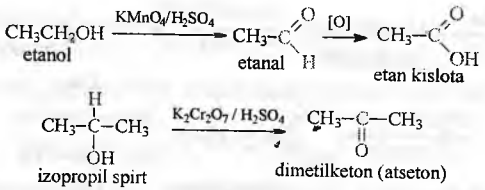
4. *Oksosintez* usulida metanoldan sirka kislota olinadi:



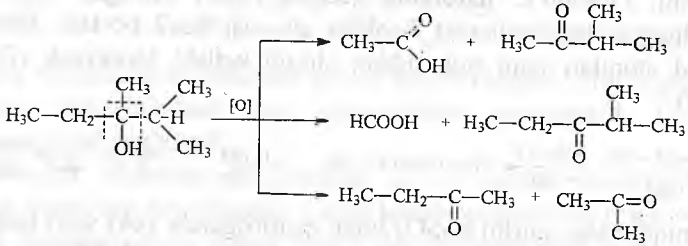
5. *Spirtlarning oksidlanishi.* Maydalangan Cu yoki Ag ustidan 200-300°C haroratda birlamchi spirt bug‘lari o‘tkazilganda aldegid, ikkilamchi spirtlardan esa ketonlar hosil bo‘ladi. Reaksiya spirt molekulasidan vodorodning chiqib ketishi – *degidrogenlanish* hisobiga boradi:



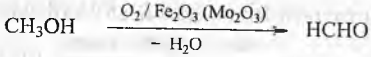
Birlamchi spirtlar kuchli oksidlovchilar ($KMnO_4/H_2SO_4$ yoki $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$) bilan oksidlanganda aldegidlar hosil bo‘ladi. Hosil bo‘lgan aldegidlar kislotalargacha oksidlanishi ham mumkin, ikkilamchi spirtlardan esa ketonlar hosil bo‘ladi:



Uchlamchi spirtlarning oksidlanishi OH guruhga qo‘shni C-C bog‘larining uzilishi bilan borib, reaksiya natijasida dastlabki spirtdan kam sondagi uglerod tutgan kislota va ketonlar olinadi.

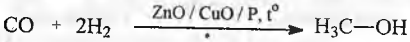


Metall oksidlari (Fe_2O_3, Mo_2O_3) katalizatorligida metanolni formaldegidgacha oksidlash mumkin (Adkins-Peterson reaksiyasi):



4. Spirtlarning ayrim vakillari

Metanol (methanol, metil spirti, karbinol) yog‘ochni quruq haydash yo‘li bilan olinganligi sababli *yog‘och spirti* ham deyiladi. U sanoatda CO va H_2 aralashmasini ZnO/CuO katalizatori ustidan (7MPa va 250°C) o‘tkazib olinadi.

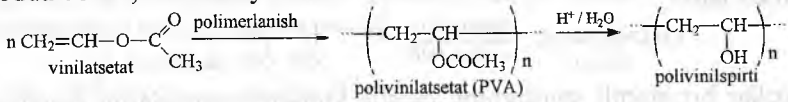


Etanol (etil spirti, ethanol) neftning yo‘ldosh gazlari tarkibidagi yoki neftni qayta ishlashda olinadigan etilendan sintez qilinadi. Shuningdek, o‘rmon xo‘jaligi chiqindilaridan gidroliz spirti olinadi. Etanol shakar moddalarining bijg‘ituvchi zamburug‘lar ta’sirida (25-30°C) spirtli bijg‘itish usuli bilan ham olinadi. Kartoshka va non qoldiqlari tarkibidagi kraxmalning bijg‘ishidan tarkibida qo‘shimchalari bo‘lgan spirt hosil bo‘ladi. Bu spirt qayta tozalanadi va 96% etanol tutgan azeotrop spirt - *rektifikat* holida ishlab chiqariladi. Etanol erituvchi sifatida, organik sintezda keng ishlatiladi.

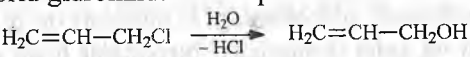
5. To‘yinmagan spirtlar

To‘yinmagan spirtlarning eng sodda vakili – *vinil spirt* CH_2=CHOH erkin holda mavjud emas, u qayta guruhlanish natijasida sirka aldegidini hosil qiladi. *C=C qo‘sh bog‘iga OH guruh bog‘langan birikmalar (vinil spirtlar) beqaror bo‘lib, ular hosil bo‘lish vaqtida karbonil birikmalarga aylanadi* (Eltekov qoidasi). Vinil spirtlariga aldegid va ketonlarning enol shakllari sifatida qarash mumkin. MO AOChK (atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyasi) usuli bo‘yicha hisoblashlarga ko‘ra to‘yingan aldegid va ketonlar qatorida *keto*-shakl *enol*-shakldan ko‘ra ~70kJ/molga qulay hisoblanadi. Bu enollarning barqaror emasligini ko‘rsatadi.

Vinil spirtlarining efirlari (CH_2=CHOR, R=alkil, atsil) barqaror birikmalardir. Ular asosida olingan polimerlar muhim amaliy ahamiyatga ega. Ularni gidroliz qilib olinadigan polivinil spirti shaffof modda bo‘lib, suvda eriydi:



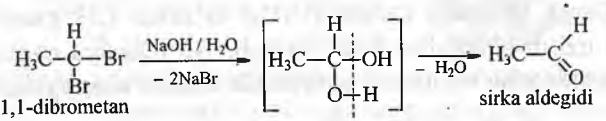
Qo‘sh bog‘i -OH guruhdan ajralgan birikmalar molekulasi bifunksional tabiatli bo‘lib, bu guruhlar mustaqil ravishda reaksiyalarga kirishadi. Masalan, allilxlorid gidrolizidan allil spirt olinadi.

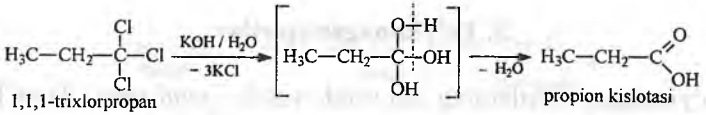


O‘simliklarning efir moylaridan izoprenoid skeletiga ega bo‘lgan allil spirtiga o‘xshash to‘yinmagan spirtlar ajratib olingan.

6. Ko‘p atomli spirtlar

Ikki atomli spirtlar *diol*lar deyiladi. Bitta uglerod atomida ikki va undan ortiq OH guruh tutgan birikmalar beqaror. Ular hosil bo‘lish vaqtida aldegid, keton yoki karbon kislotalarga parchalanadi. Masalan:

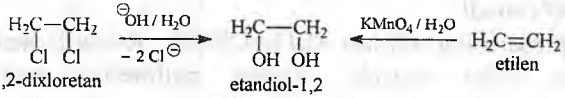




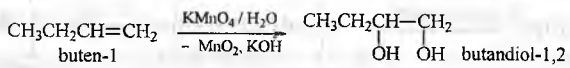
Elektronakseptor guruhlar ta'sirida 1ta C atomida ikkita OH guruh tutgan birikmalar barqaror bo'lishi mumkin. Masalan, xloralgidrat va siklopropanon gidrati:



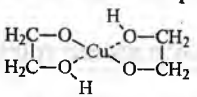
Etilenglikol (etandiol-1,2) – vitsinal spirt (α-glikol)larning birinchi vakili. Uni dixloretanning gidrolizidan olish mumkin:



Alkenlarni $KMnO_4$ bilan neytral muhitda oksidlanganda ham α-glikollar hosil bo'ladi:

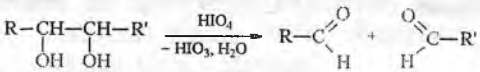


Glikollar bir atomli spirtlarning barcha kimyoviy xossalarini namoyon qiladi, bunda bir yoki ikkala -OH guruh reaksiyada qatnashadi. Ularning kislota xossasi ($pK_{a(etilenglikol)}$=14.8) bir atomli spirtlarnikidan yuqori bo'lib, -OH guruhlardagi H atomlari nisbatan oson metallarga almashinadi. Shuningdek, glikollardagi H atomlari og'ir metall ionlariga ham almashinishi va xelat (kompleks) birikmalar hosil qilishi mumkin. Masalan, etilenglikol va yangi tayyorlangan $Cu(OH)_2$ suvda eruvchan, ravshan ko'k tusli kompleks birikma hosil qiladi:



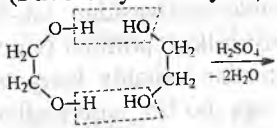
Odatda bunday birikmalarni erkin holda ajratish imkoni bo'lmasa-da, ular yorqin rangga ega bo'lganligi sababli glikollarni sifat jihatdan aniqlashda ishlatiladi.

Glikollarga peryodat kislota (HIO_4) ta'sirida OH guruhlar tutgan C-C bog'i uzilib aldegidlar hosil bo'ladi. Bu reaksiya α-glikol guruhi saqlovchi uglevodlar tuzilishini aniqlashda muhim ahamiyatga ega.



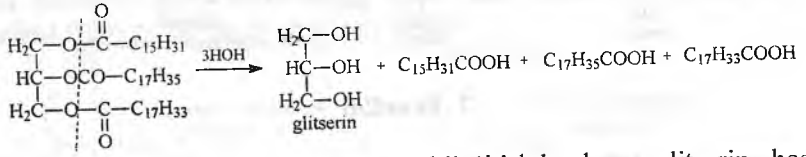
Etilenglikolni oz miqdordagi H_2SO_4 bilan qizdirilganda siklik oddiy efir – 1,4-dioksan hosil bo'ladi (Favorskiy reaksiyasi):



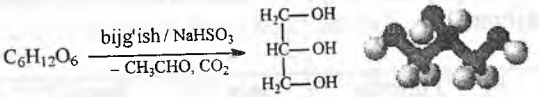


Etilenglikol (etandiol-1,2; ethyleneglycol) texnikada ko'p ishlatiladigan moysimon suyuqlik (qayn.T. 198°C, suyuq.T. -11.5°C, d=1.109). Turli konsentratsiyali suvdagi eritmalari ichki yonuv dvigatellarini sovutishda (*antifriz*) ishlatiladi. Shuningdek, u poliefirlarni (masalan, *lavsan*) olishda xom ashyo, uning efirlari esa lak ishlab chiqarishda erituvchi sifatida qo'llaniladi.

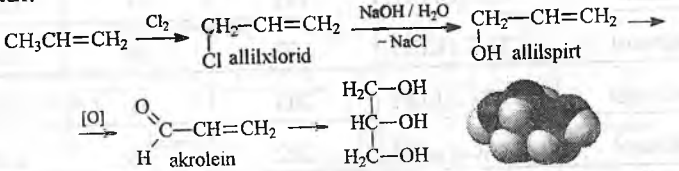
Uch atomli spirtlar tarkibida 3ta -OH guruh bo'lib, ular *triollar* deyiladi. Ularning dastlabki vakili *glitserin* (1,2,3-propantriol, glyseryne), qayn.T. 290°C (parchalanish), suyuq.T. 17°C. Uni yog'larning gidrolizidan olinadi. Glitserin uch xil hosila - mono-, di- va triglitseridlar hosil qiladi:



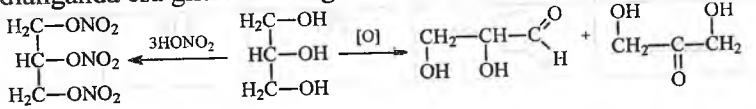
Uglevodlarni $NaHSO_3$ ishtirokida bijg'itishda ham glitserin hosil bo'ladi:



Glitserinni sintetik usulda olishda neft krekingida hosil bo'lgan propilen ishlatiladi:



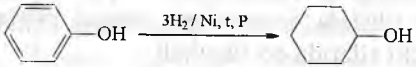
Glitserin HNO_3 ta'sirida murakkab efir – trinitroglitserin, ohista oksidlanganda esa glitserin aldegidi va dioksiatseton hosil qiladi.



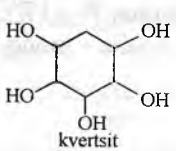
Glitserin parfyumeriya va qandolatchilikda, nitroglitserin tibbiyotda va tutunsiz porox olishda keng ishlatiladi. Glitserinning ko'p asosli karbon kislotalar bilan kondensatsiyasidan lak-bo'yoq sanoati uchun plenka hosil qiluvchi poliefir (alkid) polimer (smola)lari olinadi.

Ko'p atomli spirtlar tabiatda keng tarqalgan. Ular odatda normal uglerod skeletiga ega bo'lib, uglevodlardan hosil bo'ladi. Gidroksil guruhlari to'rtta bo'lgan spirtlar – *eritritlar,* 5ta bo'lganlari – *pentitlar,* 6ta bo'lganlari – *geksitlar* deyiladi.

Siklogeksan qatori spirtlarining birinchi vakili siklogeksanol fenolni gidrogenlab olinadi.



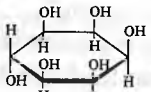
Bu qatordagi spirtlar ham o'simlik va hayvon organizmida (masalan, kvertsit, inozit va b.) ko'p uchraydi:



kvertsit



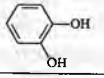
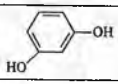
inozit

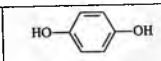
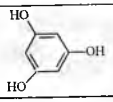


epinozit
(inozit stereoizomerlaridan biri)

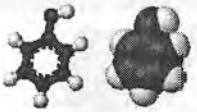
7. Fenollar

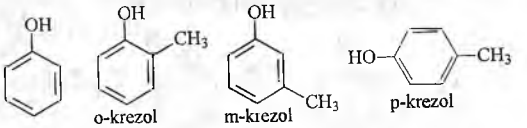
Aromatik halqaga -OH guruh to'g'ridan-to'g'ri bog'langan birikmalar *fenollar* deyiladi. Ayrim fenollarning fizik xossalari quyidagi jadvalda keltirilgan:

Fenol	Formula	Qayn.T.°C	Suyuq.T.°C	Zichligi, g/ml
Fenol	C_6H_5OH	182	41	1.0720
o-Krezol	o-$CH_3C_6H_4OH$	192	30	1.0470
m-Krezol	m-$CH_3C_6H_4OH$	203	11	1.0340
p-Krezol	p-$CH_3C_6H_4OH$	202	36	1.0350
Pirokatexin		245	105	
Rezorsin		277	110	

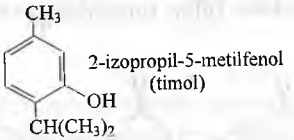
Gidroxinon		286	171	1,3
Pirogallol		parchalanadi	133	
Flyuroglyutsin		parchalanadi	219	

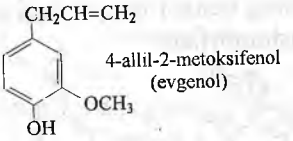
Fenol (oksibenzol) va uning metil- gomologlari (o-, m-, p-krezollar) toshko'mir smolasi tarkibida ko'p miqdorda bo'lib, undan olinadi:



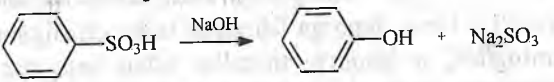


Fenol hosilalari tabiatda keng tarqalgan. Masalan, *timol* antiseptik bo'lib, parfyumeriyada ishlatiladi. *Evgenol* turli efir moylari [masalan, chinnigul (гвоздика) moyi] tarkibiga kiradi:

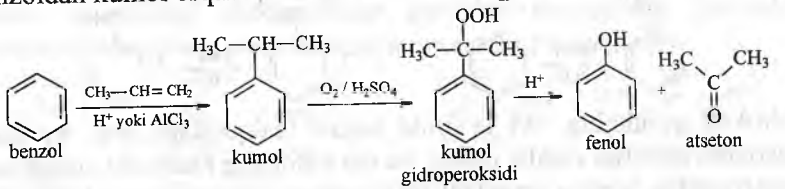




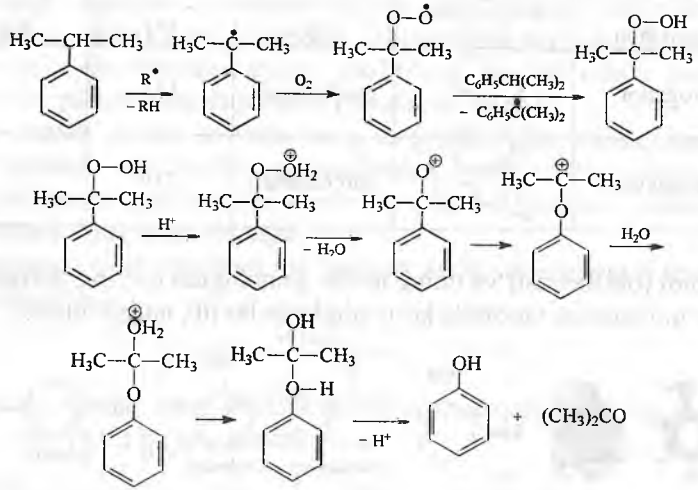
Benzolsulfokislotaning natriyli tuzi ishqor bilan suyuqlantirilganida nukleofil almashinish natijasida fenol hosil bo'ladi.



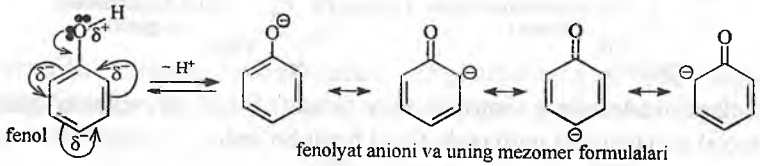
Benzoldan kumol orqali fenol olish sanoat miqyosida amalga oshiriladi:



Bu usulda fenoldan tashqari atseton ham olinadi. Kumoldan fenol va atseton hosil bo'lishi dastlab radikal, so'ngra ion mexanizmda amalga oshadi:

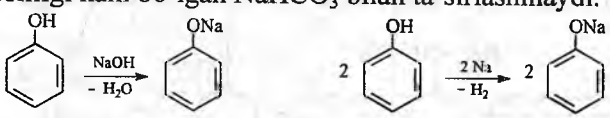


Alifatik spirtlardan (etanol pK_a=18) farq qilib, fenolda (pK_a=9.8) kuchsiz kislotalik xossasi namoyon bo'ladi. Fenol gidroksilidagi vodorod atomining harakatchanligi O atomi bo'linmagan elektron juftlarining benzol halqasidagi π-elektronlar bilan tutashishi (+M ta'sir) bilan tushuntiriladi:

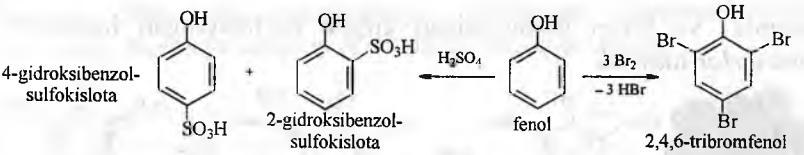


fenolyat anioni va uning mezomer formulalari

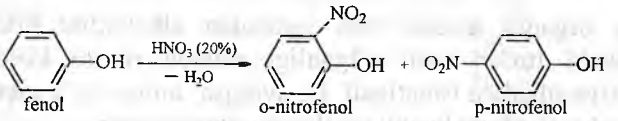
Spirtlardan farqli o'laroq, fenolga ishqorlar ta'sir ettirilganda fenolyatlar olinadi. Shuningdek, u ishqoriy metallar bilan ham tuz hosil qiladi. Ammo asosliligi kam bo'lgan $NaHCO_3$ bilan ta'sirlashmaydi.



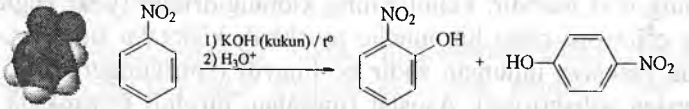
Gidroksil guruhning +M ta'sirida benzol halqasidagi *orto-* va *para-* holatlarda elektron zichlik ortadi, bu esa fenolning elektrofil almashinish reaksiyalariga boshqa aromatik birikmalarga nisbatan oson kirishishini taminlaydi:



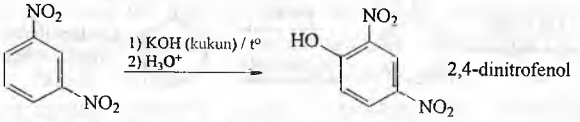
Suyultirilgan nitrat kislota ishlatib amaliy ahamiyatga ega bo'lgan mono-nitrofenollar olish mumkin:



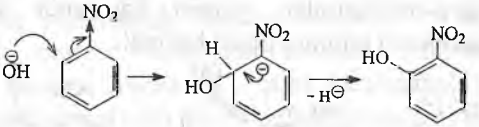
Nitrobenzolni KOH kukuni ishtirokida qizdirilganda o- va p-nitrofenollar aralashmasi hosil bo'ladi:



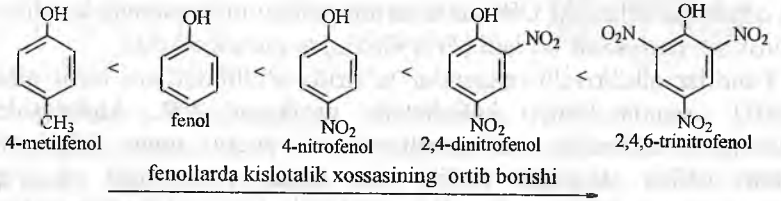
1,3-Dinitrobenzol molekulasiga OH guruh kiritish yanada oson sodir bo'ladi:



Oxirgi ikkita reaksiyada aromatik yadrodagi vodorodning OH guruhga nukleofil almashinishi kuzatiladi:

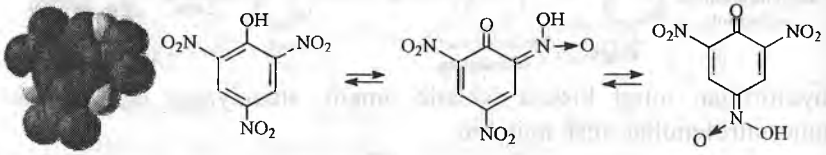


Chiqib ketuvchi gidrid-anioni ortiqcha nitrobenzol ta'sirida oksidlanadi. Benzol halqasidagi elektrondonor guruhlar fenollarning kislotalik xossasini kamaytiradi, elektronakseptor guruhlar esa oshiradi:



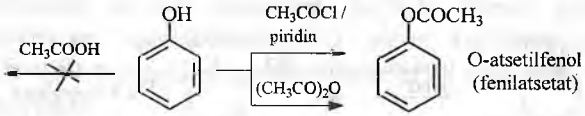
2,4,6-Trinitrofenol (*pikrin kislota,* picric acid, pK_a=1.5) kuchi hatto HCl ga yaqinlashadi. Uning molekulasida bir-biriga tez o'tib turuvchi

(dinamik) va birini ikkinchisidan ajratib bo'lmaydigan izomerlar - *tautomerlar* mavjud.

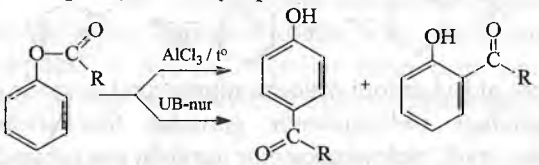


Ko'pchilik organik asoslar, shu jumladan alkaloidlar bilan yaxshi kristallanuvchi tuzlar hosil qilganligi sababli pikrin kislota ularni identifikatsiya qilishda ishlatiladi. U, ayniqsa, uning og'ir metall tuzlari polinitrobirikmalar kabi kuchli portlovchi moddalardir.

Fenollarda OH guruhidagi vodorod atomi harakatchan, ammo OH guruhining o'zi inertdir. Fenollarning xlorangidridlar (yoki angidridlar) ta'sirida efirlarini olish birmuncha mushkul, kislotalar bilan esa oddiy sharoitda reaksiya umuman sodir bo'lmaydi (spirtlardagi eterifikatsiya reaksiyasiga solishtiring). Asoslar (masalan, piridin) ishtirokida esa bu reaksiya oson ketadi:



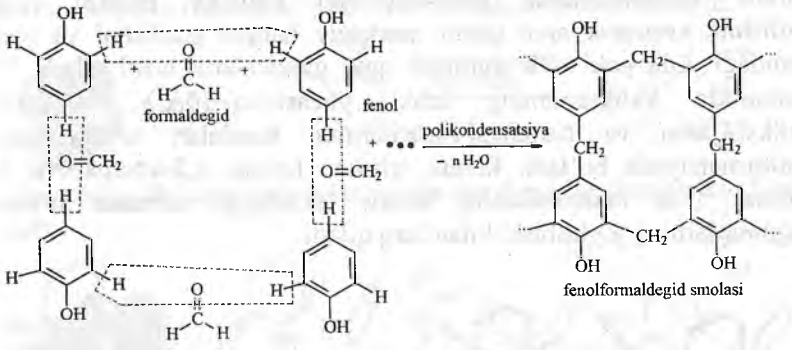
Fenollarning murakkab efirlari Lyuis kislotalari ishtirokida qizdirilganda *Fris qayta guruhlanishi*ga uchraydi. Past haroratdagi reaksiyalarda *para*-atsilfenollar, yuqori haroratda *orto*-atsilfenollar (termodinamik barqaror) unumi yuqori bo'ladi.



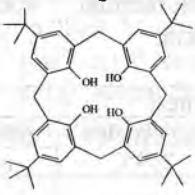
Fris qayta guruhlanishi UB-nur ta'sirida radikal mexanizmda katalizator ishtirokisiz ham sodir bo'ladi (*Fris fotoqayta guruhlanishi*).

Fenollar alkillovchi reagentlar ta'sirida alkilfenollarni hosil qiladi. O'zMU organik kimyo kafedrasida professor A.R. Abdurasuleva rahbarligida sikloalkil- va benzilfenollarni yuqori unum bilan olish usullari ishlab chiqilgan bo'lib, ular ishlab chiqarishga va o'quv jarayoniga joriy qilingan. Fenollar elektrofil almashinish reaksiyalariga juda faol bo'lganligi sababli kislotali eritmalarda aldegidlar bilan o'zaro ta'sirlashadi. Arzon va keng ishlatiladigan *fenolformaldegid smolalar*

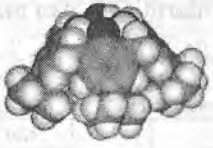
(*bakelit*) olish shu reaksiyalarga asoslangan (Lederer-Manasse reaksiyasi). Reaksiya ishqoriy eritmalarda ham sodir bo'ladi:



Fenol va formaldegidning siklik oligomerlanishidan makrotsiklik birikmalar - *kaliksarenlar* (calixarene) olish mumkin (lot. "calix" piyola). Kaliksarenlar kimyosi Bayer tajribalari bilan boshlangan. U benzaldegidning pirogallol bilan reaksiyasini HCN ishtirokida olib borgan, ammo hosil bo'lgan polimer tuzilishini aniqlashga erishmagan. Bayer bu turdagi birikmalarni to'qimachilik sanoatida bo'yoq sifatida ishlatishni taklif etgan. Bakelandning fenol va formaldegid kondensatsiyasidan bakelit olishi kaliksarenlar sohasidagi keyingi qadam bo'lgan. Fenolning *para*-holatidagi o'rinbosar polimerning tarmoqlanishiga yo'l qo'ymaydi. Masalan, *para*-uchl.-butilfenol va formaldegidning halqalanishi kation o'lchami va haroratga bog'liq bo'lib kinetik nazorat mahsuloti sifatida uchl.-butilkaliks[8]aren, termodinamik nazorat mahsuloti - uchl.-butilkaliks[4]aren, KOH yoki RbOH ishlatilganida esa uchl.-butil-kaliks[6]arenlarni hosil qiladi.

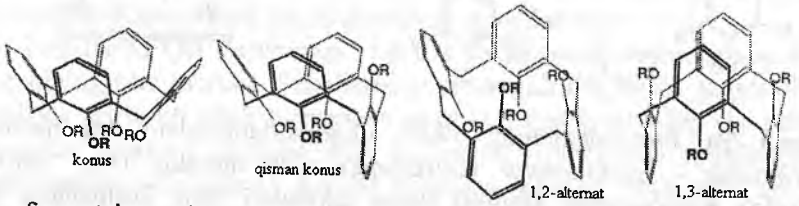


Para-uchl.butil-kaliks[4]aren tuzilishi va 3D tasviri



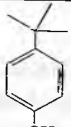
2-Brom-4-alkilalmashgan fenollarning bisfenollarga bosqichli kondensatsiyasidan 3 va 4 fenol fragmentli chiziqli oligomerlar olingan (Xanter). Oxirgi bosqichda brom chiqib ketishidan ichkimolekulyar halqalanish natijasida tarkibida to'rtta aromatik fragment saqlagan makrotsikl hosil bo'ladi.

Kaliksarenlarni nomlashda tarixiy nomenklatura keng ishlatiladi. Kvadrat qavs ichidagi son makrotsikl o'lchamini bildiradi (Gyutshe). Klassik kaliksarenlarda *para*-holatdagi hajmdor radikal yuqori gardishni, aromatik aren qismi markaziy halqali gardishni va pastki qismdagi -OH yoki -OR guruhlar quyi gardishlarni hosil qiladi. Ular yordamida kaliksarenning ichki yuzasi (~10Å^3) shakllanadi. Kaliks[4]aren va tiakaliks[4]arenlarning hosilalari to'rtta asosiy konformatsiyada bo'ladi: konus, qisman konus, 1,2-alternat va 1,3-alternat. Ular makrotsiklning asosiy tekisligiga nisbatan aromatik fragmentlarning joylashishi bilan farq qiladi.



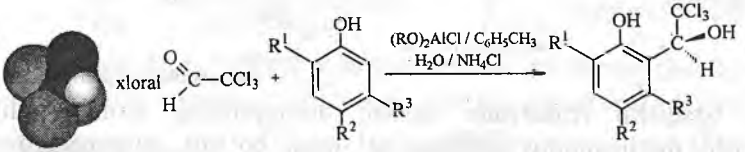
Konformatsion o'zgaruvchan va konformatsion qattiq kaliksarenlari bo'ladi. Eritmada kaliksaren konformerlari bir-biriga o'tadi (inversiya). Kaliksarenlarda ikki xil inversiya [kislorod-markaziy gardish orqali (oxygen-through-annulus) va *para*-o'rinbosar-markaziy gardish orqali (*para*-substituent-through-annulus)] kuzatiladi.

Kaliksarenlar asosida metall ionlarini tanlab ajratuvchi organik retseptorlar sintez qilingan. Oltingugurt saqlagan kaliksarenlarning oltinli komplekslari zararli sulfidlarni katalitik oksidlashda ishlatiladi. Kaliksarenlar biokimyoda fermentlar analogi sifatida istiqbolga ega. Masalan, tetrametoksi(tia)kaliksaren akvaporin oqsili analogi sifatida hujayra membranasida suv tashilishini modellashtirishda ishlatilgan. Kaliksarenlar asosida olingan kristall absorbentlar vodorodli yonilg'ilarni CO_2 dan tozalashda ishlatilishi mumkin.

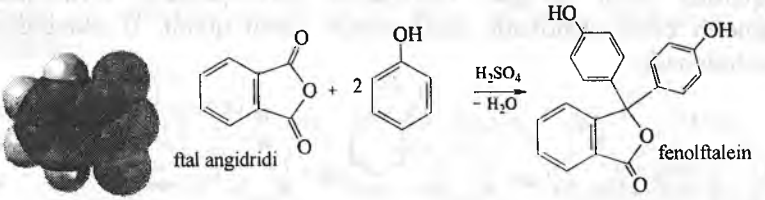
Kaliksarenlar va tiakaliksarenlar sintezi					
reagentlar		ishqor	erituvchi	temperatura	mahsulot
	H_2C O	NaOH	difeniloksid	259°C	n=4
		KOH RbOH	ksilol	139°C	n=6
		NaOH	ksilol	139°C	n=8
OH	S_8	NaOH	$HOCH_2(CH_2CH_2O)_4CH_3$	230°C	tia n=4

Fenol (va boshqa aromatik birikma)larning karbonil birikmalar bilan reaksiyalari organik kimyoda yangi C-C bog'larini hosil qilishda keng

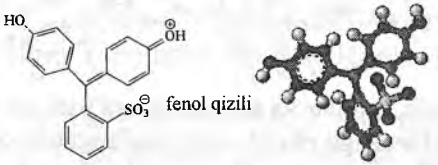
ishlatiladi. Masalan, katalizator sifatida stexiometrik nisbatdagi alkoksialyuminiy xlorid qo'llanilib, almashgan fenollarni trixloratsetaldegid (*xloral*) ta'sirida *orto*-holatga alkillash mumkin:



Fenolning ftal angidridi bilan kondensatsiyasidan fenolftalein hosil bo'ladi:

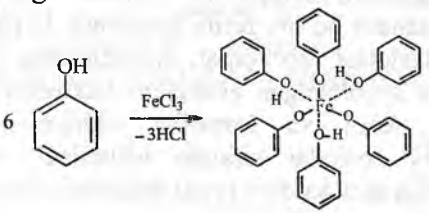


Fenol kristallariga 1:3 nisbatda ftal angidridi, so'ngra H_2SO_4 qo'shib qizdirish va keyinchalik suv bilan ishlanganda fenol qizili cho'kmaga tushadi:

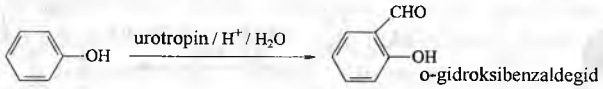


Fenol qizili (fenolsulfoftalein) – qoramtir-qizil rangli kukun, suvda erimaydi, spirt va atsetonda yaxshi eriydi. Kislota-asos indikatori, rangi sariqdan (pH=6.8) qizilgacha (pH=8.4) o'zgaradi. U tibbiyotda buyrak funksiyalarini aniqlashda ishlatiladi.

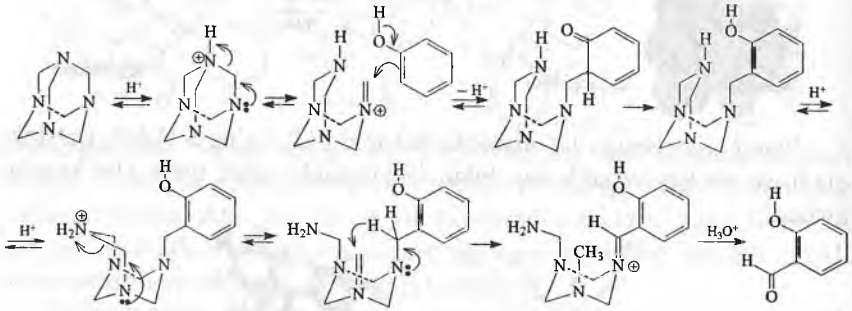
Ko'pchilik fenollar $FeCl_3$ eritmasi bilan rangli (havorang, binafsha, yashil yoki qizil) kompleks birikmalar hosil qiladi. Fenolning $FeCl_3$ bilan suvli eritmada hosil qilgan ko'k-binafsha rangli kompleksi quyidagi tuzilishga ega.



Fenollarga kislotali muhitda geksametilentetramin ta'sir qilinganda *orto*-holatga formillanish mahsulotlari (aldegidlar) hosil bo'ladi (Daff reaksiyasi):

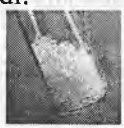


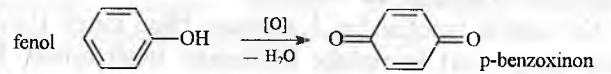
Ko'p bosqichli reaksiyada dastlab urotropinning protonlanishidan elektrofil metileniminiy intermediati hosil bo'ladi, so'ngra aromatik halqadagi proton elektrofil almashinadi. Reaksiyaning keyingi bosqichida hosil bo'lgan benzilamin urotropinning metileniminiy fragmenti bilan oksidlanib shiff asosini hosil qiladi. U aldegidgacha gidrolizlanadi:



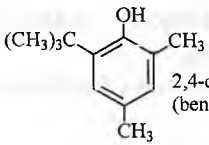
Reaksiyani aromatik aminlar va alkilarenlarga ham qo'llash mumkin.

Fenollar oksidlanishga moyil, uzoq saqlanganda oksidlanib qo'ng'ir rangga kiradi. Fenolni xromli aralashma yoki $K_2Cr_2O_7$ bilan oksidlanganda p-benzoxinon va uning oksidlanish mahsulotlari hosil bo'ladi:

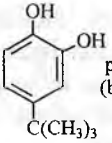




Fenol (phenol, karbol kislota) – rangsiz, havoda oksidlanib qo'ng'ir rangga kiradigan kristall, suyuq.T. 43°C, qayn.T. 182°C, d=1.072. Suvda oz eriydi. Fenol zaharli bo'lib, terini kuydiradi. U plastmassalar, pikrin kislota, salitsil kislotasi, bo'yoqlar, insektitsidlar olishda ishlatiladi. Fenollarning juda suyultirilgan eritmalari bakteritsid xususiyatga ega. Shuning uchun fenol va krezollar tibbiyot va veterinariyada dezinfeksiyalovchi vositalar sifatida ishlatiladi. Alkilfenollar oson oksidlanganligi bois antioksidant (yoki ingibitor) sifatida qo'llaniladi:



2,4-dimetil-6-uchlamchibutilfenol (benzin oksidlanishining oldini oluvchi ingibitor)



p-uchlamchibutilpirokatexin (butadien polimerlanishining oldini oluvchi ingibitor)

Tarkibida ikkita OH guruh tutgan fenollar *ikki atomli fenollar* yoki *dioksibenzollar* (masalan, pirokatexin, rezorsin, gidroxinon) deyiladi.

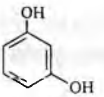


pirokatexin (o-dioksibenzol)

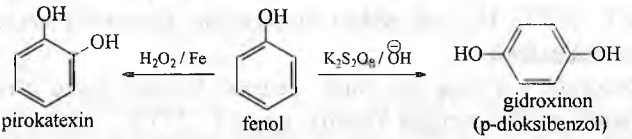




rezorsin (m-dioksibenzol)



Fenolni Fe katalizatorligida H_2O_2 bilan oksidlab pirokatexin olish mumkin:



pirokatexin — fenol — gidroxinon (p-dioksibenzol)

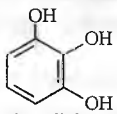
Bir atomli fenollarni ishqoriy muhitda kaliy persulfat bilan oksidlab ikki atomli fenollar olinadi (Elbs). Kumarinlar, flavonlar, kondensirlangan aromatik va azot tutgan geterotsiklik birikmalarning oksihosilalari ham shunga o'xshash oksidlanadi. Elektrondonor guruhlar ishtirokida reaksiya oson boradi. *Para*-holat band bo'lganda *orto*-hosilalar kam unumda olinadi.

Ikki atomli fenollar ham fenollarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi, bunda OH guruhlardan biri yoki har ikkalasi qatnashishi mumkin. Tarkibidagi OH guruhlar soni ortib borishi bilan fenollarning oksidlovchilar ta'siriga barqarorligi kamayadi. Masalan, gidroxinon oksidlovchilar ta'sirida osonlik bilan benzoxinonga o'tadi:

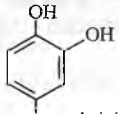


xingidron — benzoxinon

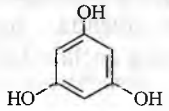
Uch atomli fenollarga *pirogallol* (1,2,3-trioksibenzol), *oksigidroxinon* va *floroglyutsin* (1,3,5-trioksibenzol)lar kiradi:



pirogallol

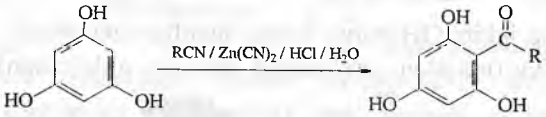


oksigidroxinon

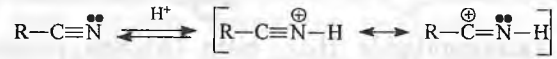


floroglyutsin

Pirogallol juda oson oksidlanganligidan uning ishqoriy eritmalari kislorod gazini miqdoriy jihatdan aniqlashda ishlatiladi.
Floroglyutsinni nitrillar ta'sirida atsillash mumkin. Reaksiya Gatterman-Adams reaksiyasiga o'xshash sodir bo'ladi.

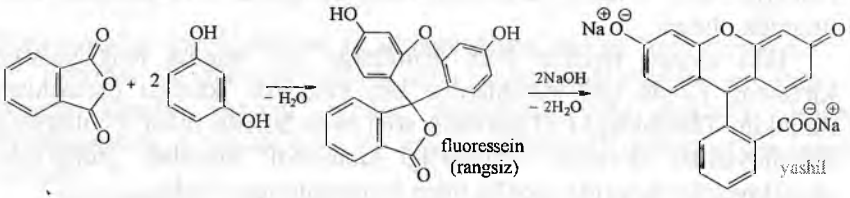


Reaksiyada nitrilning protonlanishidan elektrofil agent paydo bo'ladi:

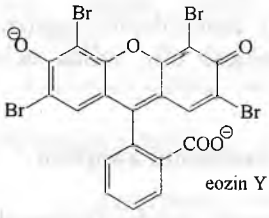


Pirokatexin- oq kristall modda, suvda yaxshi eriydi, qayn.T. 245°C, suyuq.T. 105°C. Bo'yoq ishlab chiqarishda, fotografiyada, dori vositalari olishda ishlatiladi.

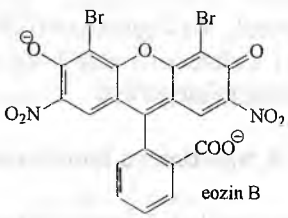
Rezorsin - o'ziga xos hidli, rangsiz kristall (noto'g'ri saqlanganda oksidlanib pushti rangga kiradi), qayn.T. 277°C, suyuq.T. 110°C. Suv, etanol, dietilefiri, atsetonlarda yaxshi, xloroform, benzol, CS_2 da qiyin eriydi. Bug'i va changi teri, ko'zning shilliq pardalari va nafas yo'llariga ta'sir qiladi, yo'talga olib keladi. Ftal angidridining rezorsin bilan kondensatsiyasidan fluoressein hosil bo'ladi:



Barcha ftaleinlar kabi fluoressein H^+ ionining konsentratsiyasiga bog'liq holda o'z rangini o'zgartiradi. Ishqoriy muhitda u yashil fluoressensiya beradi. Fluoresseinni bromlanganda 1,3,6,8-tetrabromfluoressein (*eozin*) qizil bo'yog'i olinadi. Fluoressein va eozin suvda erimaydi, ishqorlar yoki NH_3 ishtirokida ular ravshan rangli tuz eritmalarini hosil qiladi. Fluoressein materiallarni bo'yashda, Yer osti suvlari harakati yo'nalishini o'rganishda ishlatiladi. Eozin jun, ipak va qog'ozni bo'yash, siyoh va tush olishda, pardoz vositalari tayyorlashda, gistologiya va sitologiyada qo'llaniladi.



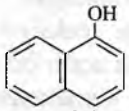
eozin Y



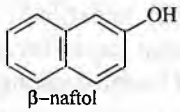
eozin B

Gidroxinon - qayn.T. 287°C, suyuq.T. 172°C. fotografiyada, organik bo'yoqlarni saqlashda ishlatiladi.

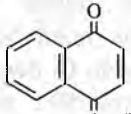
Naftalin hosilasi bo'lgan fenollar *naftollar* deyiladi:



α–naftol



β–naftol

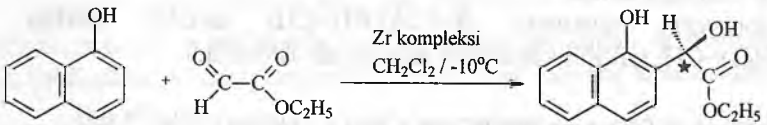


p-naftoxinon

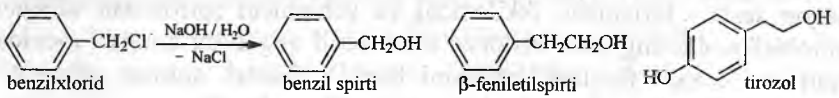
α-Naftol (1-gidroksinaftalin) – sariq kristall, suvda kam, spirt, dietilefiri, xloroform, benzolda yaxshi eriydi, suyuq.T. 122°C, qayn.T. 286°C. U naftolsulfokislotalar, galogen- va nitronaftollar, azobo'yoqlar olishda ishlatiladi.

β-Naftol – oq kristall kukun, suvda erimaydi, organik erituvchilarda eriydi, suyuq.T. 93°C, qayn.T. 351°C. U naftolsulfokislotalar, kauchuklar uchun antioksidantlar olishda, dori vositalarining analizida ishlatiladi.

α-Naftolni karbonil birikmalar ta'sirida sirkoniy(III) kompleksi (Zr-dibornatsiklopentadienil xlorid) katalizatorligida β-holatga alkillash mumkin:



Tarkibidagi OH guruh aromatik halqada emas, balki yon zanjirda bo'lgan birikmalar *aromatik spirtlar* deyiladi. Ular spirtlarga xos (lekin fenollarga xos bo'lmagan), shuningdek, aromatik halqaga xos reaksiyalarga kirishadi:



benzilxlorid benzil spirti β-feniletilspirti tirozol

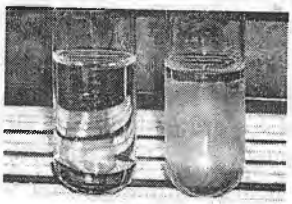
Ularning vakillaridan biri - *β-feniletil spirti* parfyumeriyada, xushbo'y efirlar olishda keng ishlatiladi.

Tirozol (tyrosol, 4-(2-gidroksietil)fenol) feniletilspirti hosilasi bo'lib, zaytun yog'i (olive oil) tarkibida murakkab efir holida uchraydi. U kardioprotektor ta'siriga ega.

8. Spirtlar va fenollarning tuzilishini aniqlash

Xona haroratida ikkilamchi va uchlamchi spirtlar (birlamchi spirtlar odatda reaksiyaga kirishmaydi) *Lukas reaktivi* (kons.HCl va $ZnCl_2$) ta'sirida uglevodorodning galogenli hosilasiga o'tadi. Reaksiya jarayonida eritma tagida dastlabki spirtdan ajraladigan alohida moysimon suyuqlik hosil bo'lishi kuzatiladi. Bunda reaksiya vaqtini qayd qilib, ikkilamchi (5 daqiqadan keyin loyqalanish sodir bo'ladi) va uchlamchi spirtlarni (tez yoki uch daqiqagacha loyqalanish sodir bo'ladi) o'zaro farqlash mumkin.

$$R{-}OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2 / t^\circ} R{-}Cl + H_2O$$



Lukas reaktiviga salbiy (chapda) va ijobiy (o'ngda) reaksiya

Ayrim birlamchi spirtlar ham (allil yoki benzil) Lukas reaktiviga ijobiy reaksiya beradi.

Iodoform namunasi $R{-}CH(OH){-}CH_3$ tarkibli spirtlar va $R{-}C(O){-}CH_3$ tarkibli ketonlarni aniqlashda ishlatiladi:

$$C_2H_5OH + 4\ I_2 + 6\ NaOH \longrightarrow CHI_3\downarrow + HCOONa + 5\ NaI + 5\ H_2O$$

Funksional guruh o'rniga nisbatan α-CH_3 guruh tutgan birikma (spirt va keton)larning ushbu reaksiyasida o'ziga xos hidli sariq iodoform cho'kmaga tushadi.

Meyer testi - birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirtlardan olingan nitrobirikmalarning nitrit kislotasi bilan hosil qilgan birikmalari asosida spirtlarni o'zaro farqlash imkonini beradi. Dastlab spirtlar galogenli hosilaga o'tkaziladi. So'ngra ulardan nitroalkan olinadi:

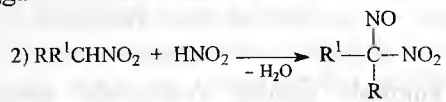
$$6\ ROH + 3\ I_2 + 2\ P \longrightarrow 6\ RI + 2\ H_3PO_3 \qquad RI + AgNO_2 \longrightarrow RNO_2 + AgI\downarrow$$

Nitroalkanlarning HNO_2 bilan o'zaro ta'siri 3 xil bo'ladi:

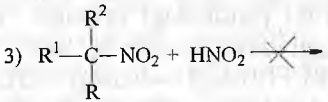
Eritma qizil rangga kiradi (nitrol kislotasining natriyli tuzi $RC(NO_2)=NONa$):



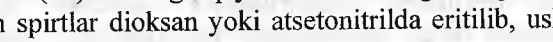
Eritma ko'k rangga kiradi:



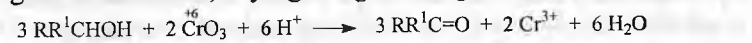
Eritmaning rangi o'zgarmaydi (reaksiya sodir bo'lmaydi):



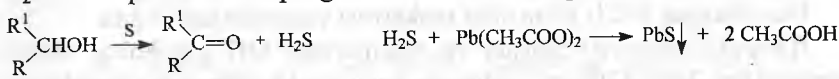
Serat namunasi - spirtlarning HNO_3 dagi ammoniy seriy (IV)geksanitrati (sariq) eritmasi bilan o'zaro ta'siri natijasida qizil rangli o'tish komplekslari hosil bo'ladi, so'ngra spirtning oksidlanishi va Ce(IV)ning Ce(III) anioniga qaytarilishi hisobiga rangsizlanadi. Suvda erimaydigan spirtlar dioksan yoki atsetonitrilda eritilib, ushbu reaksiya o'tkaziladi.



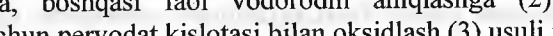
Oksidlanish namunasi - birlamchi va ikkilamchi spirtlar *Jons reaktivi* (CrO_3 ning H_2SO_4 dagi eritmasi, qovoq rang) bilan oksidlanishidan (karbon kislota yoki ketongacha) yashil yoki ko'k rang paydo bo'ladi (xrom(III)tuzlari). Namunaning o'ziga xosligi – ikki soniya davomida rang o'zgarishi kuzatiladi, keyingi o'zgarishlarga e'tibor berilmaydi.

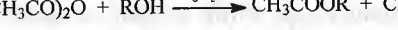


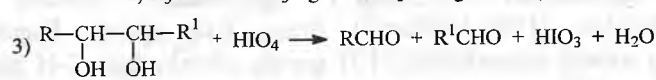
Sulfid namunasi - ikkilamchi spirtlar oltingugurt bilan qizdirilganida H_2S hosil qiladi. U esa qo'rg'oshin atsetat bilan qora cho'kma beradi:



Spirtlarning miqdoriy analizi. Bunday usullardan biri eterifikatsiya (1) reaksiyasiga, boshqasi faol vodorodni aniqlashga (2) asoslangan. Glikollar uchun peryodat kislotasi bilan oksidlash (3) usuli ishlatiladi.







Eterifikatsiya usulida sirka yoki ftal angidriddan foydalaniladi. Reaksiyada hosil bo'lgan kislotani NaOH yordamida titrlab dastlabki spirtning miqdori aniqlanadi. Glikollarni aniqlashda esa HIO_4 ning qaytarilishidan hosil bo'lgan HIO_3 ning KI bilan o'zaro ta'siridan ajraladigan yodni titrlash usulidan foydalaniladi:

$$5\,KI + HIO_3 + 5CH_3COOH \longrightarrow 3\,I_2 + 5\,CH_3COOK + 3\,H_2O$$

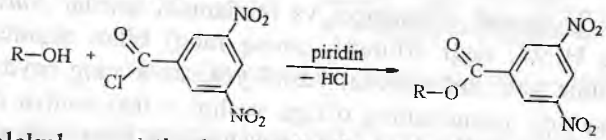
$$2\,Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2\,NaI$$

Faol vodorodni aniqlash usulida reaksiyada ajralayotgan metan aniqlanadi (Chugaev-Serevitinov usuli). Birikmaning absolyut dietilefiri, diizoamilefiri, anizol yoki piridindagi eritmasi Grinyar reaktivi bilan aralashtirilganida quyidagi reaksiya sodir bo'ladi:

$$ROH + CH_3MgI \rightarrow ROMgI + CH_4$$

Shu usulda spirtlardan tashqari fenollar, tiollar, karbon kislotalari, aminlar, atsetilenning monoalmashgan hosilalarini aniqlash mumkin. Usulning aniqligi 3-5%ni tashkil etadi. Tarkibida faol vodorod tutgan birikmalar ko'p uchrashi sababli usul asosan tarixiy ahamiyatga ega.

Spirt va fenollarni identifikatsiya qilishda ularni 3,5-dinitrobenzoilxlorid bilan atsillashdan foydalaniladi. Bunda yaxshi kristallanuvchi efirlar olinadi, ularning suyuq.T.lari orqali qaysi spirt yoki fenol ekanligi aniqlanadi:



Yuqori molekulyar spirtlardan farqli o'laroq fenollar ishqorlarning suvli eritmalarida yaxshi eriydi. Fenollarning ishqorli eritmalariga CO_2 ta'sir ettirilganida ular erkin holda ajralib chiqadi. Bu bilan ular karbon kislotalardan ham farqlanadi.

Fenollarning $FeCl_3$ bilan sifat reaksiyasi yuqorida keltirilgan.

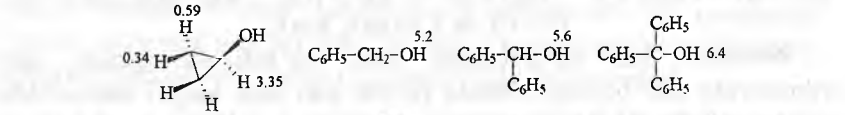
IQ-spektroskopiya. Spirtlar va fenollardagi OH guruhning valent tebranishlari 3650-3200cm^{-1} sohasida keng kuchli tebranish chiziqlariga ega. Tor yutilish chiziqlari ularning faqat suyultirilgan eritmalaridagina kuzatiladi. Nisbatan yuqori konsentratsiyali eritmalarda esa vodorod bog'lar mavjudligi sababli bu yutilish chiziqlari past chastotali (3400-3200cm^{-1}) sohaga siljigan va qo'shilib ketgan bo'ladi. Fenollardagi C-O valent tebranishlari (1230cm^{-1}) spirtlardagi shunday bog' tebranishlaridan (1200-1050cm^{-1}) biroz farq qiladi. Bunda OH guruhning valent tebranishlari N-H guruh, alkinlardagi C-H guruh va suvdagi bog'larga mos yutilish chiziqlariga yaqin sohalarda bo'lishini

hisobga olish zarur. C-O guruhning valent tebranishlari C-F, C-N, N-O, P–O, C=S, S=O, P=O, Si-O, Si-H guruhlarning valent tebranishlariga mos kelishi mumkin.

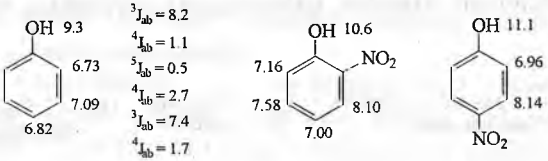
UB-spektroskopiya spirtlarning (~200nm) identifikatsiyasida ishlatilmaydi. Fenollardagi aromatik halqa UB-spektrning ~250nm sohasida yutilish chiziqlariga ega bo'ladi.

YaMR-spektroskopiya spirtlarni aniqlashda keng ishlatiladi, ammo spektrga erituvchi tabiati va tashqi omillar sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Shuning uchun protonlarning xarakterli k.s. qiymatlari (TMSga nisbatan m.u., δ) toza moddalar uchun yoki ularning DMSO, $CDCl_3$ dagi eritmalari uchun olinadi. Alifatik va alitsiklik spirtlar uchun δ 0.5-3.0 (DMSOda 4-6). Spirtlardagi ^{13}C yadrolarining k.s. qiymatlari (TMSga nisbatan m.u., δ) 50-100 sohada kuzatiladi. Gidroksil guruhi tutgan birikmalar uchun ^{17}O yadrolaridagi impulsli Fure-spektroskopiya usuli ham ishlatiladi. Birlamchi spirtlarda (etanol: δ=5.9m.u.), ikkilamchi spirtlarda (izopropanol: δ=39.8m.u.) va uchlamchi spirtlarda (uchl.-butanol: δ=62.3m.u.) siljish qiymatlarining $H_2{}^{17}O$ suvga nisbatan katta farq qilishi molekula tuzilishini aniqlash yoki tasdiqlash imkonini beradi.

Gidroksil guruh ^1H YaMR-spektrda qo'shni vodorod atomlari signallarining kuchsiz maydon tomon siljishiga sabab bo'ladi. Gidroksil guruhining protoni esa erituvchi, temperatura va konsentratsiyaga (vodorod bog'lar) bog'liq holda turli sohalarda kuzatiladi. U δ=4-7m.u. sohada keng chiziq hosil qiladi, vodorod bog'lari mavjud bo'lganida esa kuchsiz maydon tomon siljiydi (δ=6-12m.u.). Ayrim spirtlarning ^1H YaMR-spektridagi protonlarga tegishli k.s. qiymatlari quyidagicha:



Fenol, o- va p-nitrofenollarning ^1H YaMR-spektridagi protonlarning k.s. qiymatlari:

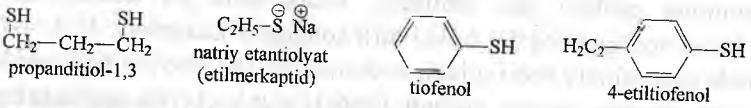


Mass-spektrometriya. Alifatik spirtlarning mass-spektrida kuchsiz molekulyar M^+ ion signallari bo'ladi. Yuqori molekulyar va ko'p tarmoqlangan spirtlarda molekulyar ion umuman bo'lmaydi. Shuning uchun alkanollarga oksoniy ionlari hosil qilib parchalanishlar yoki alkenlar hosil bo'ladigan tortib olinish reaksiyalari xarakterli bo'ladi. Birlamchi spirtlarga m/z 31, ikkilamchi spirtlarga m/z 45, 59, 73 ..., uchlamchi spirtlarga m/z 59, 73, 87 fragmentlar xarakterli. Suv va alken ajralishida $[M-46]^+$, $[M-74]^+$, $[M-102]^+$...ionlari xarakterli cho'qqilar hosil qiladi.

Fenollar gaz-suyuqlik xromatografiyasida (harakatsiz faza – karbopak G+0/1% SP-1000, kolonka temperaturasi 225°C): fenol, o-krezol, m-krezol, p-krezol, o-etilfenol, m-etilfenol, p-etilfenol, 2,6-dietilfenol, 2,4+2,6-dimetilfenol, 2,3+3,5-dimetilfenol, 3,4-dimetilfenol ketma-ketligida ajraladi.

9. Merkaptan, sulfid, sulfoksid va sulfonlar

Merkaptanlar yoki tiollar (tiospirtlar) RSH – spirtlarning oltingugurtli analoglari (tioanaloglari) bo'lgan birikmalardir. Metantiol (metilmerkaptan) CH_3SH, etantiol (etilmerkaptan) C_2H_5SH shular jumlasidandir:

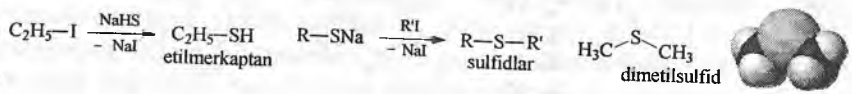


Tiollar ishqoriy metall gidrosulfidlarini birlamchi va ikkilamchi alkilgalogenidlar bilan alkillash orqali olinadi. Alkillovchi agentlar sifatida alkilsulfatlar yoki alkilsulfonatlar ham ishlatiladi.

$$RX + SH^- \rightarrow RSH + X^- \qquad RSH + SH^- \rightarrow RS^- + H_2S \qquad RS^- + RX \rightarrow R_2S + X^-$$

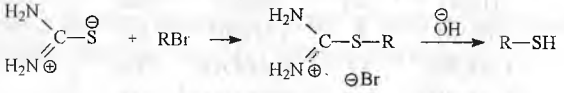
(X = Cl, Br, I, $ROSO_3$, RSO_3)

Reaksiya S_N2 mexanizmida sodir bo'ladi va odatda, spirt eritmalarida olib boriladi, chunki tiolyat ioni ham kuchli nukleofildir, ularning alkillanishidan (qo'shimcha reaksiya) sulfidlar hosil bo'ladi, tiollar unumi kamayadi; unumni oshirish uchun gidrosulfid ortiqcha miqdorda ishlatiladi. Masalan, etilmerkaptan etilyodidga NaHS ta'sirida olinadi:



Oddiy efirlarning oltingugurtli analoglari - *sulfidlar* deyiladi. Ularni tiolyatlarni alkillab olish mumkin.

Tiomochevinalarni alkillashda dastlab alkiltiuroniy tuzlari hosil bo'ladi, ular gidroliz qilinganda tiollar olinadi:



Usul tiuroniy tuzlarini qayta kristallab tozalash va so'ngra tiollarni yuqori unumlar bilan sintez qilish imkonini beradi.

Ksantogenatlarni alkillab, so'ngra gidroliz qilish orqali tiollar olishda ham qo'shimcha mahsulot sifatida sulfidlar hosil bo'lmaydi:

$C_2H_5CS_2K + RX \rightarrow C_2H_5CSSR$ $C_2H_5CSSR + H_2O \rightarrow RSH + C_2H_5OH + CSO$

Tioatsetatlarni alkillash ham shu yo'sinda boradi:

$CH_3COSK + RX \rightarrow CH_3COSR + KX$ $CH_3COSR + H_2O \rightarrow RSH + CH_3COOH$

Kislota katalizatorligida H_2S ning alkenlarga birikishidan ham tiollar olinadi:

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + H_2S \rightarrow (CH_3)_3CSH$$

Tiosirka kislotaning alkenlarga birikishi va alkiltioatsetatlarni gidroliz qilish orqali ham tiollar sintez qilinadi:

$$RCH{=}CH_2 + CH_3COSH \rightarrow RCH_2CH_2SOCCH_3$$

$$RCH_2CH_2SOCCH_3 + OH^- \rightarrow RCH_2CH_2SH + CH_3COO^-$$

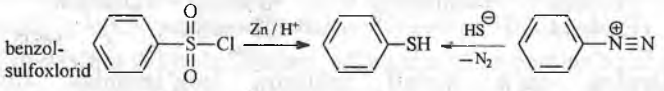
Preparativ usulda tiol olish uchun tegishli spirtlarga fosfor sulfidi ta'sir ettiriladi:

$$ROH + P_4S_{10} \rightarrow RSH + P_4S_9O$$

Birlamchi spirtlarga Al_2O_3 katalizatorligida H_2S ta'siridan tiospirtlar olish mumkin:

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{H_2S\,/\,Al_2O_3\,/\,350^\circ C} CH_3CH_2CH_2SH$$

Aromatik tiollar (tiofenollar) aromatik sulfokislota hosilalarini qaytarib olinadi. Masalan, kislotali muhitda benzolsulfoxloridni Zn yordamida qaytarish natijasida tiofenol hosil bo'ladi. Aromatik tiollar arildiazoniy tuzlarining gidrosulfidlar bilan ta'sirlashishidan ham olinadi:



Alifatik va aromatik tiollarni olishning umumiy usuli Grinyar reaktivlarining S_8 bilan reaksiyasidir:

$$RMgX + S_8 \rightarrow RSMgX \qquad RSMgX + H_2O \rightarrow RSH$$

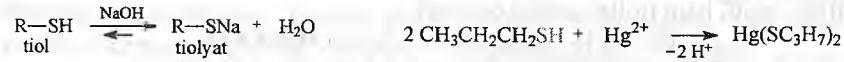
Merkaptanlar simob ionlarini bog'lashi sababli shu nomga ega bo'lgan. S-H bog'i qutbliligi O-H bog'l qutbliligidan sezilarli darajada

kam. Shu sababli tiollardagi vodorod bog‘ ham spirtlarnikidan zaif, natijada ularning qayn.T. lari ham tegishli spirtlarnikidan past bo‘ladi.

Tiol	qayn.T., °C	Spirt	qayn.T., °C
(H_2S)	- 61	(H_2O)	100
CH_3SH	6	CH_3OH	65
C_2H_5SH	37	C_2H_5OH	78
C_6H_5SH	168	C_6H_5OH	181

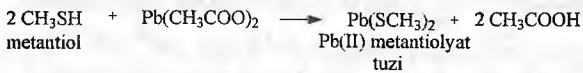
Tiollar suvda kam, etanol, efir va boshqa organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Quyi molekulyar alifatik tiollar yoqimsiz (qo‘lansa) hidli suyuqliklardir, ularning hidi juda past konsentratsiyalarda (10^{-7}–10^{-8} mol/l) ham seziladi. Bundan tabiiy gazni hidlantirib (etantiol), binolarda gaz chiqishining oldini olishda foydalaniladi.

Tiollar kuchsiz kislota xossasiga ega. Ular ishqoriy metallardan tashqari og‘ir metall ionlari bilan ham tiolyatlar (merkaptidlar) hosil qiladi. Ularning kislota xossasi tegishli spirtlarnikidan kuchli ifodalangan.



Tiol	Dissotsiatsiya konstantasi
C_6H_5SH	3.0×10^{-7}
$C_6H_5CH_2SH$	3.75×10^{-10}
CH_2=CH-CH_2SH	1.1×10^{-10}
C_2H_5SH	2.5×10^{-11}
n-C_3H_7SH	2.26×10^{-11}
uchl-C_4H_9SH	0.89×10^{-11}

Og‘ir metallarning tuzlari - alkilsulfidlar suvda kam eriydi:

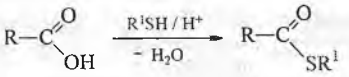


Tiollarning og‘ir metall ionlarini bog‘lashidan tibbiyotda foydalaniladi. Ikkita funksional guruh tutgan tiol hosilalari og‘ir metallar (Hg, Pb, As, Cd, Sb va b.) bilan zaharlanishga qarshi antidot sifatida ishlatilgan. Bu birikmalar zaharli og‘ir metall ionlari bilan mustahkam komplekslar hosil qiladi.

SH guruhidagi vodorodning almashinish reaksiyalarida ko'pincha tiolyatlar hosil bo'ladi. Tiolyat-anionlar kuchli nukleofil bo'lib, alkilgalogenidlar ta'sirida alkillanadi:

$$RS^- + R^1Hal \rightarrow RSR^1 + Hal^-$$

Tiollarning karbon kislotalari bilan o'zaro ta'siri kuchli kislotalar katalizatorligida tioefirlar hosil bo'lishiga olib keladi:



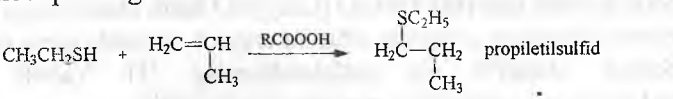
Tiollar asoslar (piridin, uchlamchi aminlar) ishtirokida atsillanganda S-atsilhosilalar olinadi:

$$RSH + R^1COHal \rightarrow R^1COSR + HHal$$

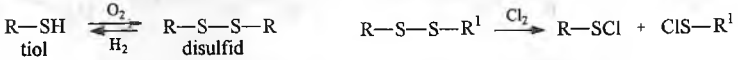
Tiollarni nitrit kislota yoki nitrozilxlorid bilan nitrozirlanganda beqaror, rangli nitroziltiollar (tionitritlar) hosil bo'lishi tiollarga sifat reaksiya sifatida ishlatiladi:

$$RSH + HNO_2 \rightarrow RSNO + H_2O$$

Tiollar etilen, atsetilen va allen uglevodorodlari bilan birikish reaksiyalariga kirishadi. Reaksiyalar nukleofil, elektrofil yoki radikal mexanizmlarda boradi. Masalan, peroksidlar ishtirokida yoki UB-nur ta'sirida tiollar alkenlarga birikadi. Reaksiya A_R mexanizmda Markovnikov qoidasiga teskari birikish mahsulotlarini beradi:

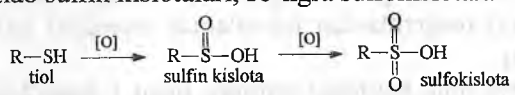


Tiollar turli oksidlovchilar ta'sirida oksidlanishi mumkin. Kuchsiz oksidlovchilar (I_2, alifatik sulfoksidlar, MnO_2 va b.) ta'sirida tiollardan disulfidlar hosil bo'ladi. Disulfidlar qaytaruvchilar ta'sirida osonlik bilan merkaptanlarga aylanadi. Bunday qaytar jarayon oqsil strukturalari hosil bo'lishida muhim ahamiyatga ega:



Disulfidlar o'z navbatida xlor bilan ta'sirlashib, tioxloridlar hosil qiladi.

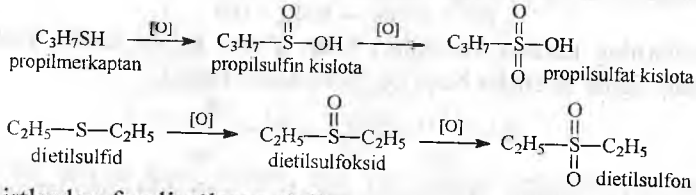
Kuchli oksidlovchilar (masalan $KMnO_4$, HNO_3, HOI) ta'sirida tiollardan dastlab sulfin kislotalari, so'ngra sulfokislotalar hosil bo'ladi:



Tiollar qo'rg'oshin tetraatsetat $(CH_3COO)_4Pb$ bilan spirtlar ishtirokida oksidlanganda *sulfinatlar* – tegishli sulfin kislotalarining efirlari olinadi:

$$RSH + [O] + CH_3OH \rightarrow RSO_2CH_3$$

Merkaptan va sulfidlardagi II valentli oltingugurt atomi oksidlovchilar ta'sirida osonlik bilan IV va VI valentli holatga o'tishi mumkin:



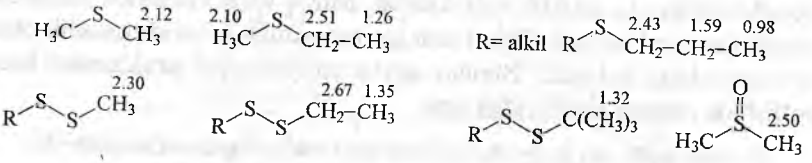
Spirtlardan farqli o'laroq tiollar oksidlanganda uglerod atomi emas, balki oltingugurt atomi oksidlanishga uchraydi. Tiollarni xlorli suv bilan oksidlab tegishli *sulfonilxloridlar* olish mumkin:

$$RSH + H_2O + Cl_2 \rightarrow RSO_2Cl$$

Tiollar oqsil mahsulotlarining aynishidan hosil bo'ladi. Tarkibida merkaptoguruh tutgan sistein aminokislotasi $HSCH_2CH(NH_2)COOH$ ko'pgina oqsillar tarkibiga kiradi, uning disulfid ko'priklar hosil qilishi oqsillar uchlamchi strukturasi hosil bo'lishida muhimdir. Tiollarning metabolik nitrozirlanishi katta biologik ahamiyatga ega. Oqsillardagi glutation va sistein qoldiqlari azot oksidlari fiziologik manba'i bo'lgan S-nitrozohosilalarni hosil qiladi.

Sulfoksidlar qatorida DMSO $(CH_3)_2SO$ katta ahamiyatga ega bo'lib, u *protonsiz dipolyar erituvchi* sifatida organik sintezda keng ishlatiladi.

Sulfid, disulfid va sulfoksidlarning ^1H YaMR spektrida protonlarning k.s. qiymatlari quyidagicha bo'ladi:





Savol va topshiriqlar

1. Izoamil spirtidagi OH guruhni bromga almashtirish uchun keltirilgan qaysi reagentlardan foydalanish mumkin? a) brom, b) HBr, d) KBr, e) PBr_3.

2. C_2H_5ONa ning spirtdagi eritmasi bilan 1-fenil-2-xlorpropanning reaksiyasidan hosil bo'ladigan asosiy mahsulotni nomlang.

3. Butanol-1 dan 1-iodbutan sintez qilishning eng qulay usulini tanlang: a) degidratlash, so'ngra HI birikishi, b) HI ta'siri, d) yod va qizil fosfor ta'sir ettirish, e) HBr, so'ngra KI ta'sir ettirish?

4. Konsentrlangan xlorid kislota bilan aralashtirilganda quyidagi qaysi spirtlar osonlik bilan xloridlar hosil qiladi? a) butanol-1, b) 2-metilbutanol-2, d) 2,3-dimetilbutanol-1, e) 2,3-dimetilbutanol-2.

5. Izopropil spirtining IQ-spektrida quyidagi yutilish chiziqlari mavjud (cm^{-1}): 3440, 2962, 2930, 2880, 1460, 1380, 1365, 1150, 950. Ular qanday atomlar guruhi tebranishlariga mos keladi?

6. Fenollarning murakkab efirlari *Fris qayta guruhlanishi*ga uchraganda past haroratda *para*-atsilfenollar unumi, yuqori haroratda *orto*-atsilfenollar unumi yuqori bo'lishini qanday izohlash mumkin?

7. Etilmerkaptan va etil spirtining tuzilishini taqqoslang. Etilmerkaptanning qaynash temperaturasi (37°C) etilspirti qaynash temperaturasidan (78°C) past ekanligini tushuntiring. Qaysi moddada kislotalik xossasi kuchliroq va nima uchun?

XIII BOB. SPIRTLAR VA FENOLLARNING ODDIY EFIRLARI

Spirt yoki fenollardagi OH guruh vodorodining biror guruhga almashgan hosilalari *efirlar* deyiladi. Ushbu radikal tabiatiga bog'liq holda efirlar uch xil bo'ladi:

1) uglevodorod radikali (CH_3-, C_2H_5-, C_3H_7- kabi) saqlovchi *oddiy efirlar* (простые эфиры, ethers);

2) *noorganik kislotalarning murakkab efirlari*da (эфиры минеральных кислот, esters of minaral acids) kislorodli noorganik kislota qoldig'i (-NO, $-NO_2$, $-SO_3H$) bo'ladi;

3) *karbon kislotalarning murakkab efirlari*da (сложные эфиры карбоновых кислот, esters) u karbon kislota qoldig'i, ya'ni atsil guruhi (CH_3CO-, C_2H_5CO-, C_6H_5CO-) bo'ladi.

1. Oddiy efirlarning nomlanishi va izomeriyasi

IUPAC nomenklaturasiga ko'ra oddiy efirlarni nomlashning ikki usuli mavjud:

1) Uglerod zanjiri katta radikal asos sifatida olinib kichigi unga old-qo'shimcha (alkoksi- yoki ariloksi) bo'lib qo'shiladi:

$CH_3CH_2CH_2OCH_3$ — metoksipropan; $C_8H_{17}—O—C_6H_5$ — fenoksioktan

2) Radikallar nomi va efir so'zlaridan foydalanish orqali nomlanadi:

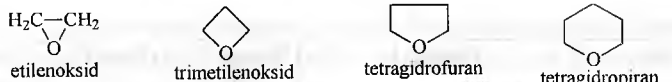
$C_2H_5OC_2H_5$ — dietilefiri; $CH_3OC_3H_7$ — metilpropilefiri;

$CH_3—\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}—O—\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_3$ — ikkilamchibutilizopropil efiri;

$CH_3—\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}—O—\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}—CH_3$ — uchlamchibutilizopropil efiri

Oddiy efirlarda uglevodorod radikali tuzilishiga bog'liq bo'lgan odatdagi izomeriya (ikkilamchibutilizopropil efiri va uchlamchibutil-izopropil efiri) va tuzilish izomeriyasining boshqa shakli – *metameriya* (ajratilgan uglerod atomlarining izomeriyasi) kuzatiladi. Masalan, dietilefir va metilpropil efirlar o'zaro metamerlar hisoblanadi.

Aromatik tabiatga ega bo'lmagan siklik oddiy efirlarning xossalari (etilenoksid bundan mustasno) alifatik oddiy efirlarga o'xshash bo'ladi:

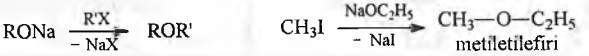




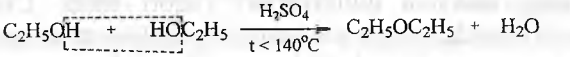
Dimetil-, dietil- va diizopropilefirlarining shar-sterjenli modellari

2. Oddiy efirlarning olinishi

Alkogolyatlarning alkilgalogenidlar bilan reaksiyasi oddiy efirlar olishning umumiy usulidir:

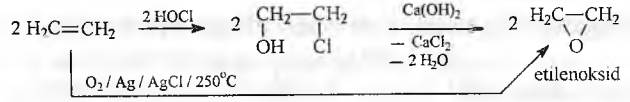


Etanolning molekulalararo degidratlanishidan dietilefiri hosil bo'ladi.

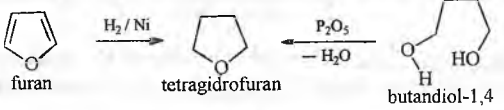


Reaksiya spirtning protonlanishidan oksoniy birikma, uning ikkinchi spirt molekulasi hujumidan C-O bog'i yuzaga kelishi va H^+ ajralishi bosqichlaridan iborat. Shu usulda tegishli spirtlardan boshqa efirlarni ham olish mumkin.

Etilendan ikki usulda (suvli sharoitda xlor bilan va katalizator ishtirokida kislorod bilan oksidlash) etilenoksid sintez qilinadi:

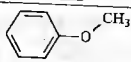


Tetragidrofuran furanni Ni katalizatori ishtirokida gidrogenlash yoki 1,4-butandiolni degidratlash orqali olinadi:

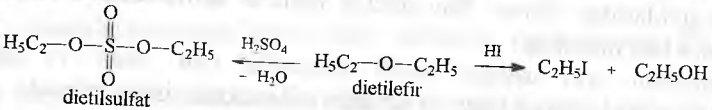


3. Oddiy efirlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari

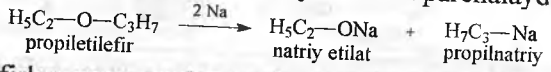
Oddiy efirlarning qaynash temperaturalari tegishli spirtlarga nisbatan ancha past, chunki ular tarkibida harakatchan vodorod atomi yo'q va vodorod bog'i hosil bo'lmaydi. Dimetilefiri va TGF suvda yaxshi eriydi, dietilefiri esa suvda oz eriydi (~6%).

Efir	Tuzilishi	Suyuq.T., °C	Qayn.T., °C	Zichligi, g/ml
Dimetilefiri	$CH_3—O—CH_3$	- 137	- 24	0.668
Dietilefiri	$C_2H_5—O—C_2H_5$	- 116	35	0.7142
Diizopropilefiri	$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	- 86.2	68.5	0.7241
Etilenoksid		-111.3	10.7	0.8824
Tetragidrofuran		-	65	0.8881
Dioksan		11.7	101.4	1.0337
Anizol		- 37	154	0.9954

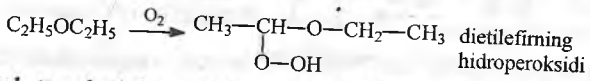
Efirlarning reaksion qobiliyatlari yuqori emas. Ular suv bilan qo'shib qizdirilganda, ishqor va suyultirilgan kislota eritmalari ta'sirida o'zgarishga uchramaydi (gidrolizlanmaydi). Oddiy sharoitda ularga Na metali ta'sir qilmaydi. Konsentrlangan sulfat va yodid kislotalar oddiy efirlarni parchalaydi:



Qizdirilganda Na metali ham oddiy efirlarni parchalaydi:

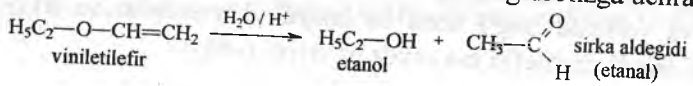


Oddiy efirlar uzoq saqlanganda, asosan, yorug'lik nuri ta'sirida havo kislorodi bilan sekin oksidlanib, portlovchi *gidroperoksid*lar hosil qiladi:

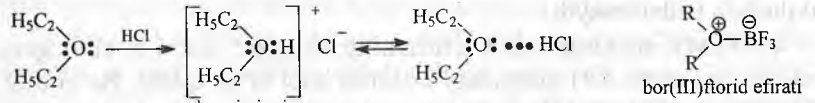


Efirni haydab tozalashdan oldin tekshiriladi. Bu maqsadda spirtga KI va kraxmal aralashmasi ta'sir qilinganda yod ajralishi va uning kraxmal bilan ko'k rang hosil qilishi peroksidlar borligini bildiradi. Haydash oldidan efirni ishqor bilan yuvib peroksidlar yo'qotiladi.

To'yinmagan oddiy efirlar kislotali sharoitda gidrolizga uchraydi:

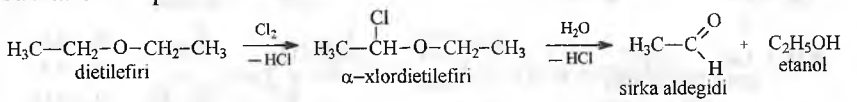


Oddiy efirlar konsentrlangan protonli kislotalarda eriydi, bunda tuz tabiatli oksoniy birikmalari hosil bo'lib, issiqlik ajraladi. Efir molekulasi O atomidagi elektron jufti bilan H^+ donor-akseptor bog' hosil qiladi, bu bog' vodorod bog'i bilan muvozanatda bo'ladi:

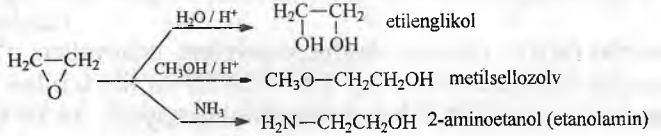


Lyuis kislotalari (BF_3) bilan hosil qilinadigan birikmalarda [bor(III)ftoridi efirati] ham yangi bog' donor-akseptor tabiatga ega bo'ladi.

Oddiy efirlarni galogenlash mumkin. Ularning galogenli hosilalari suv ta'sirida parchalanadi:

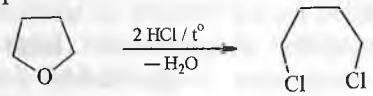


Atsiklik efirlardan farq qilib etilenoksid halqasidagi kuchlanish yuqori bo'lganligi sababli uning reaksion qobiliyati yuqori bo'ladi. Nukleofil va elektrofil reagentlar ta'sirida etilenoksid halqasi oson uziladi:



Boshqa siklik efirlarning faolligi kam, ularning kimyoviy xossalari ochiq zanjirli oddiy efirlarnikiga o'xshash bo'ladi.

TGF yuqori haroratda vodorod xlorid bilan ta'sirlashib, 1,4-dixlorbutanni hosil qiladi.



TGF dan γ-butirolakton sintez qilinadi. Kislotali muhitda tetragidropiran halqasi oson uziladi.

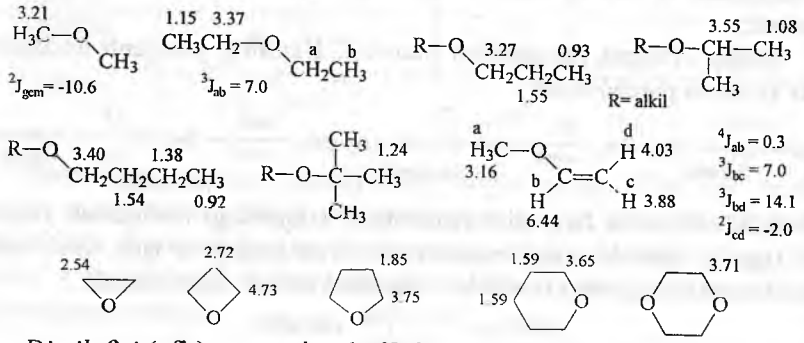
4. Oddiy efirlar tuzilishini aniqlash

Efirlardagi C-O-C bog'i mustahkamligi sababli ular kimyoviy jihatdan inert birikmalardir. Shunday bo'lsa-da ularni kimyoviy usulda identifikatsiya qilish mumkin. Buning uchun ularning HI bilan reaksiyasidan foydalaniladi.

IQ-spektrning 1150-1070cm^{-1} sohasida C-O-C bog‘ining valent tebranishlariga mos intensiv yutilish chiziqlari kuzatiladi.

UB-sohada efirlarga mos yutilish chiziqlari qisqa to‘lqin uzunligi sohasiga to‘g‘ri kelganligi sababli bu spektroskopiya usuli efirlarni aniqlashda ishlatilmaydi.

^1H YaMR-spektrda oddiy efirlarning kislorod atomi α-alkil guruh protonlariga xuddi OH guruhdagi kislorod kabi ta’sir qiladi. Ba’zi oddiy efirlarning ^1H YaMR-spektrida protonlarning k.s. qiymatlari quyidagicha:



Dietilefiri (efir) – rangsiz, shaffof, oquvchan, uchuvchan, o‘ziga xos hidli suyuqlik. Suvda eruvchanligi 6.5% (20°C) bo‘lib, u bilan azeotrop aralashma hosil qiladi (98.74%li dietil efirining qayn.T. 34.15°C). Spirt, benzol, efir va moylar bilan aralashadi. U etanol va H_2SO_4 aralashmasini haydab (140-150°C) sintez qilinadi. Yorug‘lik, issiqlik, havo va nam ta’sirida zaharli, nafas yo‘llarini yallig‘lantiruvchi aldegid va ketonlar, peroksidlar hosil qiladi. Oson alangalanadi. Tibbiyotda umumiy og‘riq qoldiruvchi, ingalyatsion narkoz sifatida va stomatologiyada ishlatiladi. Aerozollarning tez otilib chiqaruvchisi (hatto −48.3°Cda ham), aviamodellarning kompression dvigatellarida yonilg‘i qo‘shimchasi sifatida qo‘llaniladi.

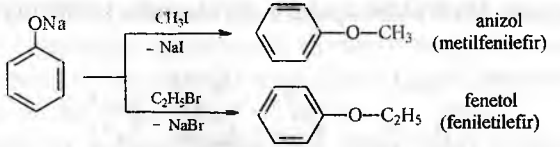
Tetragidrofuran (tetrametilenoksid, furanidin, TGF; tetrahydrofurane, THF) C_4H_8O siklik oddiy efir, rangsiz, oson uchuvchan, “efir” hidli suyuqlik. Muhim aproton, yuqori qutbli erituvchi. Organik sintezda keng ishlatiladi. TGF sanoatda o‘n minglab tonnalarda ishlab chiqariladi. Sintez usullari: 1,4-butandiolning degidratlanishi, n-butanni malein angidridigacha oksidlash va mahsulotni gidrogenlash, allil spirtini gidroformillash va mahsulotni butandiolgacha qaytarish. Pentozadan olingan furanni gidrogenlash usulida o‘simlik xomashyo-

sidan foydalaniladi. TGF polivinilxlorid, Grinyar reagentlari olishda erituvchi sifatida ishlatiladi. Uning gomo- va sopolimerlanishidan uretan kauchuklari olishda xomashyo sifatida foydalaniladi. TGF aviatsiya va raketa yonilg'ilariga qo'shiladi (kristallanishning oldini olish).

Dioksan (1,4-dioksan, dioxane) qutbliligi yuqori bo'lgan samarali erituvchi, ammo zaharliligi sababli kam ishlatiladi, qayn.T. 102°C, suyuq.T. -12°C, d=1.034, suv va uglevodorodlar bilan yaxshi aralashadi.

5. Fenollarning oddiy efirlari

Fenollarning oddiy efirlari fenolyatlarni alkillash orqali oson olinadi:



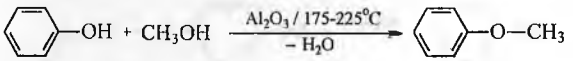
Anizol laboratoriyada fenolga ishqoriy muhitda dimetilsulfat ta'sir ettirib olinadi:

$$C_6H_5OH + (CH_3O)_2SO_2 \xrightarrow{\ominus OH\ /\ 100^\circ C} C_6H_5OCH_3 + H_2SO_4$$

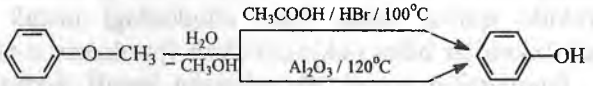
Sanoatda anizol olish natriy fenolyatning CH_3OSO_2ONa bilan ta'siriga asoslanadi:

$$C_6H_5ONa + CH_3OSO_2ONa \longrightarrow C_6H_5OCH_3 + Na_2SO_4$$

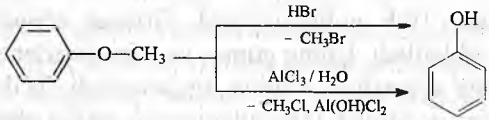
Uni fenol va metanoldan ham sintez qilish mumkin:



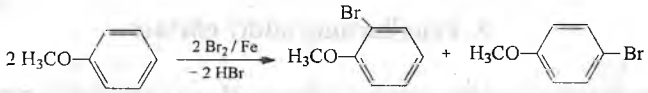
Barcha oddiy efirlar kabi anizol ham barqaror bo'lib, maxsus sharoitlardagina gidrolizga uchraydi:



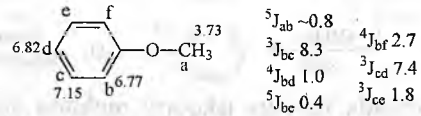
Fenollar oddiy efirlarining reaksion qobiliyati spirtlarning oddiy efirlarinikiga o'xshash, lekin ulardagi C-O bog'i $AlCl_3$ yoki kontsentrlangan HBr ta'sirida oson uziladi, benzol yadrosidagi vodorodlarning elektrofil almashinishi ham oson bo'ladi.



Xlor ta'sirida anizoldan 4-xlor-, 2,4-dixlor- va 2,4,6-trixloranizollar aralashmasi hosil bo'ladi. Uni PCl_5 ta'sirida xlorlashda faqat 4-xloranizol olinadi. Temir katalizatorligida anizolni bromlash quyidagicha boradi:

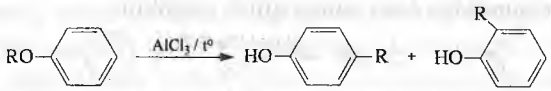


Anizol (metoksibenzol) $C_6H_5OCH_3$ yoqimli hidli rangsiz suyuqlik. Etanol, efir va benzolda yaxshi eriydi. Suvda kam (0.15 g/100 g suv) eriydi. Anizolning 1H YaMR spektri quyidagicha kimyoviy siljishlarga ega.



Fenetol (etoksibenzol) $C_6H_5OC_2H_5$, rangsiz suyuqlik, suyuq.T. –30°C, qayn.T. 172°C, d=0.967, spirt va efirda eriydi, suvda erimaydi. Anizol va fenetol erituvchi, bo'yoqlar, dorivor va xushbo'y moddalar olishda oraliq mahsulot sifatida ishlatiladi.

Fenollarning oddiy efirlari kislotali katalizatorlar ta'sirida qayta guruhlanishga (Fris) uchraydi.



O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan fan arbobi A.R. Abdurasulova (1912-1996)ning ilmiy ishlari fenollar va ularning efirlarini H_3PO_4, $AlCl_3$ ishtirokida spirtlar bilan, kam miqdordagi metall xloridlari ishtirokida alkilxloridlar bilan (siklo)alkillash (jumladan, o-siklogeksilfenol olish), fenollarning benzil, almashingan benzil, furfuril efirlarining kam miqdordagi $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ishtirokidagi izomerlanish reaksiyalarini o'rganishga bag'ishlangan. Bu ishlarning davomi sifatida uning shogirdi H.S. Tojimuhamedov gvoyakol allil efirining izomerizatsiyasi amalga oshirilib, yuqori unum bilan tabiiy xushbo'y modda evgenol olishga erishilgan.

Savol va topshiriqlar

1. Quyidagi birikmalarning ^1H YaMR-spektrlaridagi protonlarning signallari qayd etiladigan soha va ularning shaklini aytib bering: anizol, fenetol, o-gidroksiatsetofenon, p-gidroksiatsetofenon.

2. Quyidagi moddalarni bir-biridan farqlash imkonini beradigan sodda kimyoviy usullarni bayon qiling: a) p-krezol, benzil spirti va anizol; b) brombenzol, anilin va fenol; d) fenilatsetat, p-gidroksiatsetofenon va benzoy kislota. Shu birikmalarning aralashmasini individual moddalarga kimyoviy usulda qanday ajratish mumkin?

3. Quyidagi ma'lumotlarni tushuntiring: a) fenetol HBr va HI ta'sir ettirilganda fenol va etilgalogenidlarga parchalanadi, difenilefir esa HI bilan 200°C gacha qizdirilganida ham o'zgarishga uchramaydi; b) allilfenilefiri 200°C da o-allilfenolga izomerlanadi, propilfenilefiri bu sharoitda o'zgarishga uchramaydi; d) natriy fenolyat atseton eritmasida allilxlorid bilan allilfenilefirini hosil qiladi, benzol eritmasida esa asosiy mahsulot o-allilfenol bo'ladi.

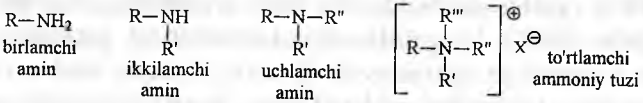
4. Anizolga konsentrlangan HBr bilan ishlov berilganda reaksion aralashmada qaysi mahsulotlar hosil bo'ladi? a) brombenzol, b) metilbromid, d) fenol, e) metanol, f) benzol.

5. Propilenoksidning a) gazsimon HBr b) metilamin bilan reaksiyasidan qanday mahsulotlar olinadi?

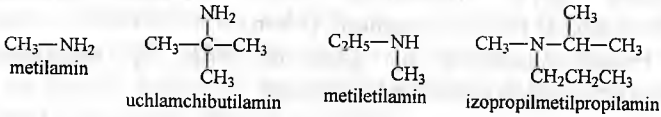
XIV BOB. AMINLAR VA DIAZOBIRIKMALAR

1. Klassifikatsiyasi, tuzilishi, nomlanishi va izomeriyasi

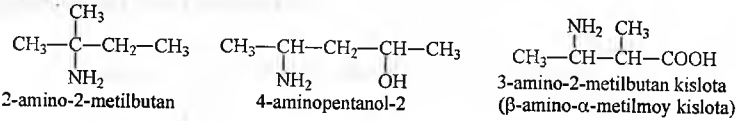
Ammiak molekulasidagi H atomlarining uglevodorod radikaliga almashinishi natijasida hosil bo'lgan birikmalar *aminlar* (amines) deb ataladi. Vodorodlarning almashinish darajasiga ko'ra ular birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi aminlar va to'rtlamchi ammoniy tuzlariga bo'linadi:



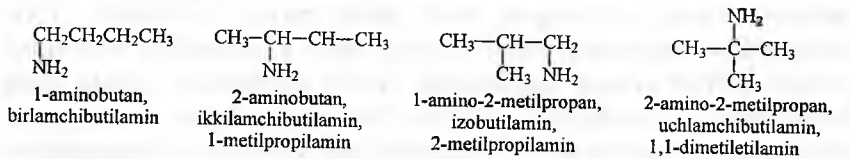
Birlamchi aminlarda amino $-NH_2$ guruh, ikkilamchi aminlarda imino =NH guruh bo'ladi. Aminlarni nomlashda tegishli uglevodorod radikali nomiga *–amin* qo'shimchasi qo'shiladi:



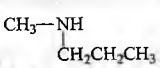
Sistematik nomenklaturasida asosiy zanjir oldiga *amino-* old-qo'shimchasi qo'yiladi:



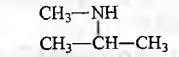
Tarkibi $C_4H_{11}N$ bo'lgan aminning izomerlari quyidagicha nomlanadi:
birlamchi aminlar:



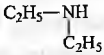
ikkilamchi aminlar:



metilbirlamchipropilamin,
1-metilaminopropan,
N-metilpropilamin

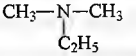


metilikkilamchipropilamin,
2-metilaminopropan,
metilizopropilamin,
N-metil-1-metiletilamin



dietilamin,
etilaminoetan

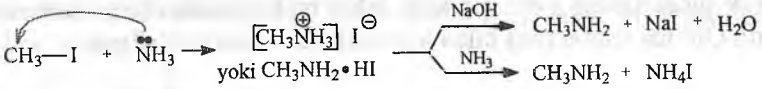
uchlamchi amin:



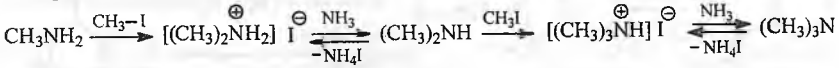
etildimetilamin
(dimetilaminoetan)

2. Olinish usullari

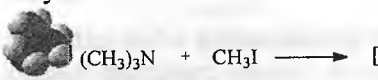
1. Alkilgalogenidlarga ammiak ta'siri (Gofman reaksiyasi) spirt eritmasida olib boriladi. Dastlabki bosqichda birlamchi amin olinadi.



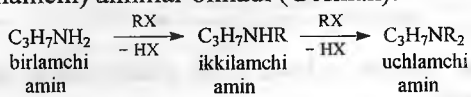
Hosil bo'lgan metilamin metilyodid ta'sirida dimetilammoniy yodid, so'ngra undan dimetilamin, keyinchalik esa trimetilamin hosil bo'ladi:



Trimetilamin metilyodid ta'sirida tetrametilammoniy yodidga o'tadi:



Bu reaksiyalarda aminlar aralashmasi hosil bo'ladi, CH_3I dagi yod nukleofil almashinadi. Birlamchi (ikkilamchi) aminlarni alkillashda ikkilamchi (uchlamchi) aminlar olinadi (Gofman):



Uchlamchi aminlarni alkilgalogenidlar bilan alkillanganda to'rtlamchi ammoniy tuzlari hosil bo'ladi (Menshutkin, 1890y).



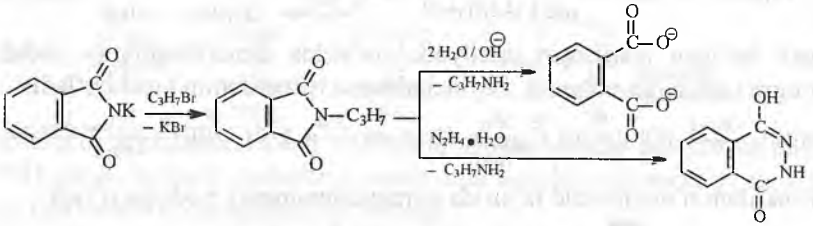
Reaksiya qutbli erituvchida (atsetonitril) olib boriladi. Reaksiya tezligi azot atomidagi o'rinbosar va galogen tabiatiga bog'liq. Masalan, trifenilamin alkillanmaydi. Radikal o'lchami ortishi bilan $CH_3 > C_2H_5 >$ yuqori normal radikallar > izo-C_3H_7 va galogenlar I >Br > Cl > F qatorida reaksiya tezligi kamayadi. Alkillovchi agent sifatida elektronakseptor o'rinbosarlar ta'sirida faollangan galogenarenlar (masalan, 2,4-dinitroxlorbenzol) qatnashishi mumkin. Ushbu nukleofil

almashinish alkilgalogenidlar bilan S_N2 mexanizmda, arilgalogenidlar bilan S_NAr mexanizmda sodir bo'ladi.

2. Ammiak yoki aminlarning yuqori haroratda (250-300°C) Al_2O_3, ThO_2 katalizatorlari ishtirokida spirtlar bilan reaksiyasidan birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi aminlar aralashmasi sintez qilinadi:

$$C_2H_5OH \xrightarrow[-H_2O]{NH_3 / Al_2O_3 / 300^\circ C} C_2H_5NH_2 \xrightarrow[-H_2O]{C_2H_5OH / Al_2O_3} (C_2H_5)_2NH \xrightarrow[-H_2O]{C_2H_5OH / Al_2O_3} (C_2H_5)_3N$$

3. Ikkilamchi va uchlamchi aminlar aralashmagan holda faqat birlamchi amin sintez qilish usullari ham mavjud. Masalan, kaliy ftalimidiga alkilgalogenidlar ta'sirida alkil ftalimidlar hosil bo'ladi, ularning ishqoriy gidrolizidan yoki gidrazin bilan reaksiyasidan birlamchi amin olinadi. Quyida ushbu usul bilan n-propilamin olish keltirilgan.



Alkil almashgan ftalimidni gidroliz qilish uchun gidrazingidrat ishlatilsa, kam eruvchan ftalazon hosil bo'ladi va cho'kmaga tushadi.

4. Alifatik aminlarni bir bosqichda kislotalarga ammiak va vodorod ta'sirida sintez qilish mumkin:

$$RCOOH \xrightarrow[-2H_2O]{NH_3 / 2H_2 / 300^\circ C / P} RNH_2$$

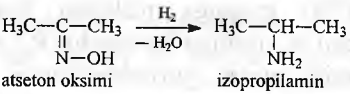
5. Nitrobirikmalar, nitrillar, oksim yoki gidrazonlarni qaytarish orqali ham aminlar olinadi:

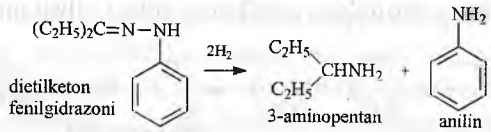
$$R{-}\underset{\text{nitrobirikma}}{\overset{R^1}{\overset{|}{C}}H{-}NO_2} \xrightarrow[-H_2O]{H_2 / LiAlH_4 / 130^\circ C / P} R{-}\underset{\text{amin}}{\overset{R^1}{\overset{|}{C}}H{-}NH_2}$$

$$\underset{\text{nitrometan}}{H_3C{-}NO_2} \xrightarrow[-H_2O]{H_2 / Pt\ (Pd,\ Ni)} \underset{\text{metilamin}}{H_3C{-}NH_2}$$

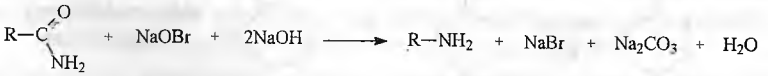
$$\underset{\alpha,\alpha,\alpha\text{–trimetilatsetonitril}}{CH_3{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{-}C{\equiv}N} \xrightarrow{2H_2} \underset{\text{1-amino-2,2-dimetilpropan}}{CH_3{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH_2NH_2}$$

$$\underset{\text{adipin kislotasi dinitrili}}{N{\equiv}C{-}(CH_2)_4{-}C{\equiv}N} \xrightarrow{4H_2 / Ni / t^\circ / P} \underset{\text{geksametilendiamin, (1,6-diaminogeksan)}}{H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2}$$





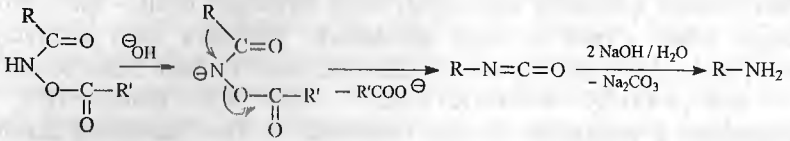
6. *Gofman qayta guruhlanishi* – kislota amidlarini gipobromid (yoki gipoxlorit) kislota tuzlari bilan ishqoriy sharoitda qizdirish natijasida aminlar olishdan iborat. Qayta guruhlanish natijasida aminoguruh uglevodorod radikali bilan to'g'ridan to'g'ri bog'lanadi, birlamchi amin hosil bo'ladi.



Reaksiya bosqichlari quyidagicha:



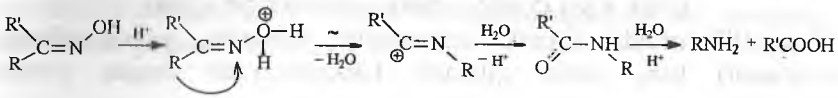
7. *Lossen qayta guruhlanishi* – gidroksam (RCONHOH) kislotasi yoki uning O-atsil hosilalari ham kislotali yoki ishqoriy sharoitda izotsianatlarga o'tadi. Ularning gidrolizidan amin olinadi.



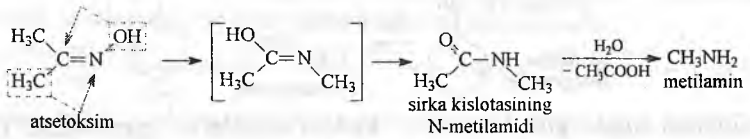
Dastlabki moddalar tarkibida R-elektrondonor, R^1-elektronakseptor radikallar bo'lganida reaksiya oson sodir bo'ladi. Kursius va Shmidt qayta guruhlanish reaksiyalari ham yuqoridagi reaksiyalarga o'xshash nitren oraliq mahsuloti hosil bo'lishi bilan boradi:



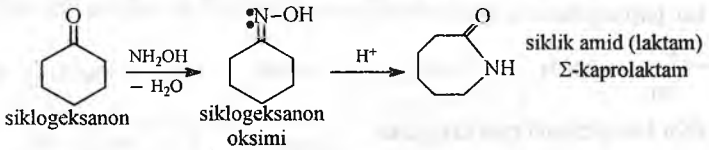
8. *Bekman qayta guruhlanishi* – ketonlarning oksimlariga kislotali katalizatorlar (PCl_5, H_2SO_4, $POCl_3$) ta'sirida oksim amidga qayta guruhlanish orqali o'tadi, amidning gidrolizidan esa birlamchi amin olinadi.



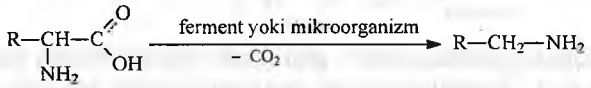
Bunda gidroksil (OH) guruhga nisbatan faqat anti-holatdagi R radikalning C atomidan N atomiga ko'chishi (R^1CONHR) sodir bo'ladi. Masalan, atsetoksimning qayta guruhlanishidan sirka kislotaning N-metil amidi, uning gidrolizidan metilamin sintez qilish mumkin:



Siklik (siklopentanon, siklogeksanon, siklogeptanon va b.) ketonlar oksimlarining qayta guruhlanishi halqaning kengayishi bilan boradi va tegishli laktamlarni hosil qiladi:



9. Oqsil tabiatli moddalar tarkibidagi aminokislotalarning dekarboksillanishidan ham aminlar hosil bo'ladi:



Izotsianatlar tarkibida -N=C=O guruh tutgan organik birikmalardir. Ularni sintez qilishning (sanoatda) keng tarqalgan usuli – aminlarning fosgen bilan o'zaro ta'siriga asoslanadi. Reaksiya inert erituvchida oraliq mahsulot sifatida karbamoilxloridlar hosil bo'lishi bilan boradi:

$$RNH_2 + COCl_2 \rightarrow RNHCOCl + HCl \qquad RNHCOCl \rightarrow RNCO + HCl$$

Fosgenlash 2 bosqichda amalga oshiriladi: 1. Past haroratda diaminni fosgenlash natijasida monoizotsianat sintezi:

$$H_2N\text{-}R\text{-}NH_2 + COCl_2 \rightarrow OCN\text{-}R\text{-}NH_2{\cdot}HCl$$

2. Yuqori haroratda aminoizotsianatning gidroxloridini fosgenlash natijasida diizotsianat sintez qilish:

$$OCN\text{-}R\text{-}NH_2{\cdot}HCl + COCl_2 \rightarrow OCN\text{-}R\text{-}NCO + 2HCl$$

Sanoatda karbamatlarni termik parchalash usulida ham izotsianatlar sintez qilinadi:

$$R'NHCOOR \rightarrow R'NCO + ROH$$

Karbamatlar tegishli aminning mochevina va spirt bilan o'zaro ta'siridan olinadi:

$$R'NH_2 + NH_2CONH_2 + ROH \rightarrow R'NHCOOR + 2NH_3$$

"Fosgenli" usulda alifatik izotsianatlar (masalan, geksametilendi-izotsianat) ham sintez qilinadi. Laboratoriyada fosgen o'rnida

oksalilxlorid ishlatish mumkin. Uning aminlar va amidlar bilan o'zaro ta'siri CO ajralishi bilan boradi va izotsianatlar hosil bo'lishiga olib keladi:

$$RNH_2 + (COCl)_2 \rightarrow RNCO + CO + 2\,HCl$$

Atsilizotsianatlar va sulfonilizotsianatlarni ham shu usulda sintez qilinadi. Gidrolizlanganda (*in situ*) aminlarni hosil qiluvchi izotsianatlar oraliq mahsulot sifatida Gofman, Kursius va Lossen qayta guruhlanish reaksiyalarida ham hosil bo'ladi (oldinroqqa qarang), inert erituvchida reaksiya olib borilganda ularni ajratib olish mumkin:

$$RCOCl + NaN_3 \rightarrow RCON_3 \rightarrow RNCO + N_2 \text{ (Kursius)}$$

Izotsianatlar alkenlarga izotsian HNCO kislotasining birikishidan hosil bo'ladi. Chetki qo'sh bog'ga ega bo'lgan va qo'sh bog'i yonida elektron donor guruhlar tutgan alkenlar (vinil efirlar) reaksiyaga oson kirishadi:

$$RO\text{-}CH{=}CH_2 + HNCO \rightarrow RO\text{-}CH(CH_3)\text{-}N{=}C{=}O$$

Stirol va uning gomologlari, izopren va boshqa alkenlarga HNCO ning ta'siri shu tarzda amalga oshadi. Faol bo'lmagan qo'sh bog'li alkenlar qiyin sharoitlarda va katalizatorlar (bor triftoridi efirati, p-toluolsulfokislota) ishtirokida reaksiyaga kirishadi.

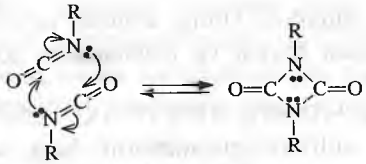
Izonitrillar turli oksidlovchilar (DMSO, HgO) ta'sirida izotsianatlargacha oksidlanishi mumkin:

$$R{-}N{\equiv}C \xrightarrow{[O]} R{-}N{=}C{=}O$$

Geterokumulen tuzilishga ega bo'lgan izotsianatlar faol elektrofil hisoblanadi. Ular birlamchi va ikkilamchi aminlar bilan o'zaro reaksiyaga kirishib almashgan mochevinalarni, spirtlar bilan – *karbamat (uretan)lar*ni, gidrolizlanganda esa amin va karbonat kislotani hosil qiladi. Izotsianatlarni litiy alyumogidridi bilan qaytarilganda ikkilamchi aminlar olinadi:

$$RNCO + [H] \rightarrow RNHCH_3$$

Izotsianatlarning alkenlarga 1,2-siklobirikishidan N-almashgan β-laktamlar sintez qilinadi. Bu turdagi laktamlar penitsillin qatori antibiotiklari tarkibiga kiradi. Almashmagan laktamlar olish uchun N-xlorsulfonilizotsianat ishlatiladi. Uning alkenlarga birikishi va xlorsulfonil guruhining chiqib ketishi oson bo'ladi. 1,3-Dienlar bilan N-xlorsulfonilizotsianatning o'zaro ta'siridan 1,4-siklobirikish mahsulotlarini ham olish mumkin. Izotsianatlarning trialkilfosfinlar, uchlamchi aminlar (piridin) katalizatorligida dimerlanishidan *uretdionlar* (1,2-azetidin-2,4-dionlar) hosil bo'ladi. Uretdionlar qizdirilganda dastlabki izotsianatlarga parchalanadi:

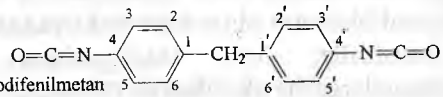


Izotsianatlarning kuchsiz asoslar (CH_3COOK, $(C_2H_5)_3N$) katalizatorligida trimerlanishidan uch-N-almashgan sianur kislotalari hosil bo'ladi. Iminofosforanlarning izotsianatlar bilan o'zaro ta'sirida karbodiimidlar sintez qilinadi:

$$R\text{-}N{=}PPh_3 + R'\text{-}NCO \rightarrow R'\text{-}N{=}C{=}N\text{-}R + Ph_3P{=}O$$

Metilendifenildiizotsianat [difenilmetandiizotsianat, 4,4'-diizotsianatodifenilmetan, metilen-bis-(4-fenilizotsianat)] – aromatik diizotsianat bo'lib uchta izomerga ega: 2,2'-, 2,4'- va 4,4'-metilendifenildiizotsianatlar. Ulardan 4,4'-izomer ko'p qo'llaniladi. Metilendifenildiizotsianat poliollar bilan poliuretanlar ishlab chiqarishda ishlatiladi. U 2011y 5.8 mln. tonna miqdorida sintez qilingan:



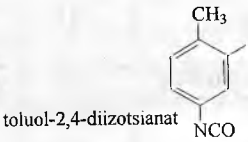


4,4'-diizotsianatodifenilmetan

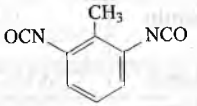
Metilendifenildiizotsianat och-sariq rangli qattiq modda, suyuq.T. 37-38°C. Texnik holda sariqdan jigar ranggacha bo'lgan suyuqlik. Metilendifenildiizotsianatlar tegishli difenilmetandiaminlarni fosgenlash yo'li bilan olinadi. Izotsianat guruhlarining holati reaksion qobiliyatga ta'sir qiladi. 4,4'-Metilendifenildiizotsianatda 2ta izotsianat guruhi ekvivalent, ammo 2,4'-izomerda ularning reaksion qobiliyati turlicha. 4-Holatdagi guruh 2-holatdagi guruhdan 4 marta faoldir. Metilendifenildiizotsianat asosan qattiq *po'kaksimon poliuretanlar* olishda ishlatiladi.

Toluilendiizotsianat (toluoldiizotsianat)ning 2,4- va 2,6-izomerlari bo'ladi. U 2011yilda 2.6 mln.t. miqdorida ishlab chiqarilgan. Toluilendiizotsianat rangsiz yoki och-sariq suyuqlik, o'ziga xos o'tkir hidli, suyuq.T. 22°C. Uning sintezi toluolni nitrolash, dinitrotoluolni qaytarish (toluoldiamin), mahsulotni fosgenlash bosqichlaridan iborat. Toluilendiizotsianatni dinitrotoluoldan suyuq fazada o-dixlorbenzol eritmasida karbonillash usulida ham olish mumkin. Toluilendiizotsianatlar elastik po'kak-poliuretanlar olishda ishlatiladi.





toluol-2,4-diizotsianat



toluol-2,6-diizotsianat

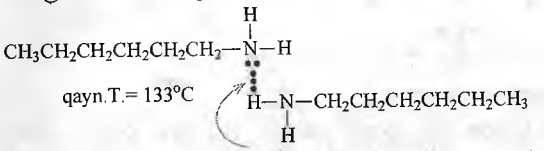
Metilendifenildiizotsianat va toluilendiizotsianatlar elektrofil bo'lib, nukleofil moddalar (suv, spirtlar, kislotalar, aminlar va b.) bilan o'zaro ta'sirlashadi. Metilizotsianat pestitsidlar sintezida ishlatiladi. Izotsianatlar allergiya chaqirish va sensibilizator xossalariga ega.

3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

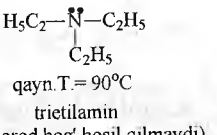
Alifatik to'yingan monoaminlarning dastlabki uch vakili ammiak hidiga ega gazlar, o'rta vakillari (C_4-C_{12}) – suvda eriydigan, rangsiz suyuqlik, yuqori molekulyar massali vakillari esa suvda yomon eriydigan, deyarli hidsiz qattiq moddalardir. Molekulyar massa ortishi bilan aminlarning suvda eruvchanligi kamayadi, qaynash temperaturasi va zichligi ortadi.

Dastlabki diaminlar suvda eriydi, monoaminlarga nisbatan asos xossalari, suyuqlanish va qaynash temperaturalari yuqori bo'ladi.

Aminlar spirtlardagiga nisbatan kuchsiz bo'lgan vodorod bog'lari evaziga assotsiatsiyalanadi:



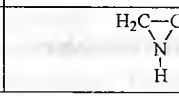
birlamchi geksilamin (vodorod bog' hisobiga assotsiatsiyalangan)



trietilamin
(vodorod bog' hosil qilmaydi)

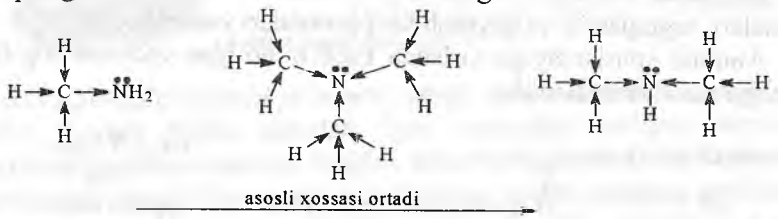
Ayrim aminlarning fizik xossalari

Amin	Formulasi	Suyuq.T., °C	Qayn.T., °C	RNH_3^+ uchun pK_a
Metilamin	$CH_3—NH_2$	-92	-7	10.6
Dimetilamin	$CH_3-NH—CH_3$	-96	7	10.8
Trimetilamin	$CH_3—N(CH_3)—CH_3$	-124	4	9.8
Etilamin	$C_2H_5—NH_2$	-81	17	10.6
Dietilamin	$C_2H_5—NH—C_2H_5$	-51	56	10.9

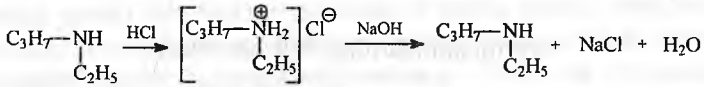
Trietilamin	$(C_2H_5)_3N$	-115	90	10.8
Geksilamin	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$	-19	133	10.7
Etilendiamin	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	8.5	116.5	10
Geksametilen-diamin	$H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$	42	204.5	10.9
2-Aminoetanol	$H_2NCH_2CH_2OH$	-	171	9.5
Etilenimin		-	55	8.1

Aminlar azot atomidagi bo'linmagan elektron jufti hisobiga asoslilik xossasini namoyon qiladi. Suvli eritmada aminlar RNH_3^+ kationini hosil qilib, lakmusni ko'k, fenolftaleinni malina ranggiga kiritadi.

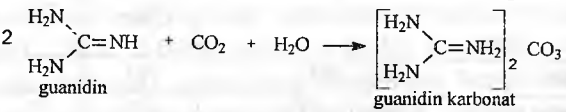
Metil guruhlar ta'sirida metilamindan dimetilaminga o'tishda asoslilik ortadi, ammo trimetilaminda CH_3 guruhlarining fazoviy to'sqinligi sababli asoslilik ikkilamchi aminga nisbatan kam bo'ladi:



1. Aminlar kislotalar ta'sirida tuz hosil qiladi. Bu tuz kuchli ishqor ta'sirida qaytadan aminga aylanadi.

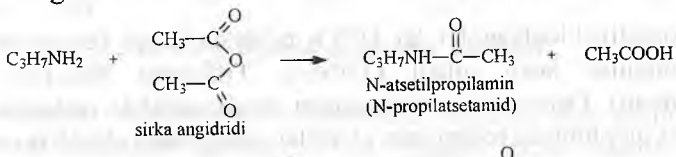


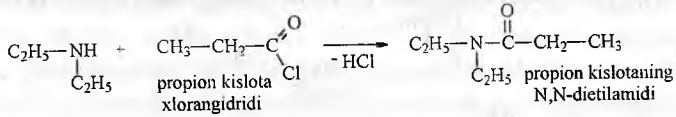
Aminlar hatto kuchsiz kislotalar bilan ham tuzlar hosil qilishi mumkin:



Aminlarning nitrat tuzlari ularga suyultirilgan HNO_3 eritmasi ta'sirida olinadi. Konsentrlangan HNO_3 ta'sirida aminlar shiddatli oksidlanishi sababli reaksion aralashma alangalanadi. Aminlarning oksidlovchilar ta'sirida alangalanish xossasidan raketa yonilg'ilari tayyorlashda foydalaniladi.

2. Aminlarni alkillash ularning olinishida keltirilgan.
3. Atsillash - birlamchi va ikkilamchi aminlar kislotalarning angidridlari yoki xlorangidridlari ta'sirida amidlar hosil qiladi:



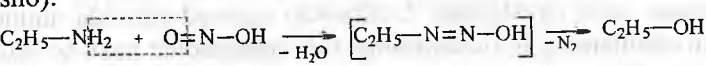


Uchlamchi aminlar kislota xlorangidridlari ta'sirida N-atsilammoniy tuzlarini hosil qiladi.

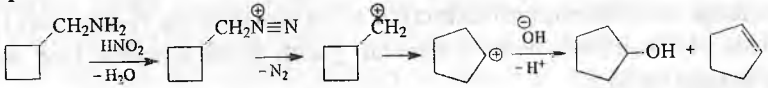


Dezoksivazitsinon (4-gidroksi-2,3-trimetilen-3,4-digidroxinazolin)ning kislota xlorangidridlari bilan komplekslari (N-atsilammoniy tuzlari) zamonaviy organik kimyoda aminlar, spirtlarni atsillovchi agentlar sifatida qo'llanilgan.

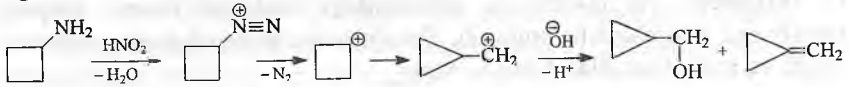
4. Birlamchi aminlarga nitrit kislota ta'sir ettirilsa ($NaNO_2+H_2SO_4$) spirt va erkin azot hosil bo'ladi (metilamin va aromatik aminlar bundan mustasno).

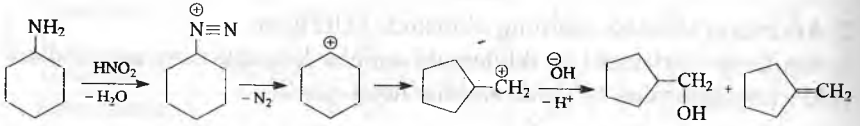


Karbotsiklik va ayrim geterotsiklik birlamchi aminlarning deza-minlanishi jarayonida halqasining bitta uglerodga kattalashishi kuzatiladi (Demyanov qayta guruhlanishi). Masalan, aminni HNO_2 ta'sirida diazotirlashda beqaror diazoniy tuzi, undan azot ajralishidan karboniy ioni hosil bo'ladi. Bu ion qayta guruhlanish hisobiga barqarorlashadi va OH guruhni biriktiradi yoki H^+ ajratadi.

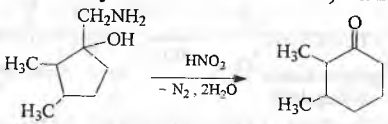


4- va 6-a'zoli karbotsiklik aminlarga HNO_2 ta'sirida halqaning bitta uglerod atomiga kichrayishi kuzatiladi:

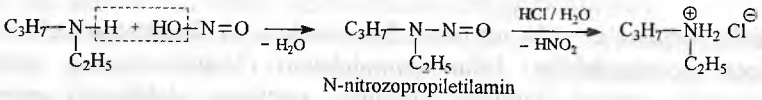




1-Aminometilsikloalkanol-1 lar HNO_2 ta'sirida halqa kengayishi bilan sikloalkanonlar hosil qiladi (Tiffeno, Tiffeneau Reaction (Ring Enlargement). Demyanov reaksiyasidan farqli ravishda reaksiya unumi yuqori va qo'shimcha reaksiyada olefinlar emas, balki glikollar olinadi.



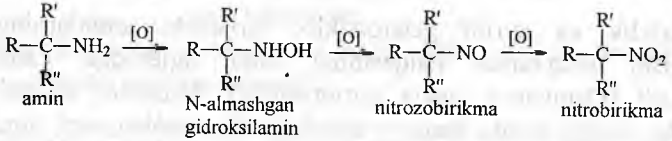
Ikkilamchi aminlar HNO_2 ta'sirida suvda kam eriydigan sariq rangli suyuqliklar – *nitrozoaminlar*ni hosil qiladi. Ular toksinlar - kuchli zaharlardir:



N-nitrozopropiletilamin

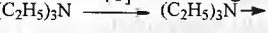
Nitrozoaminlarni qaytarib gidrazinlar olish mumkin. Konsentrlangan HCl ta'sirida nitrozoaminlar qaytadan aminlarga o'tadi. Uchlamchi aminlar esa HNO_2 ta'sirida faqat tuz hosil qiladi. Ushbu reaksiyalar bilan birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlarni farqlash mumkin.

5. Aminlar oson oksidlanadi. Uchlamchi uglerod atomida aminoguruh bo'lgan aminlarning oksidlanishidan turli mahsulotlar hosil bo'ladi:

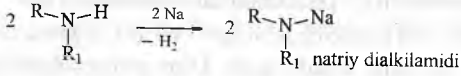


amin — N-almashgan gidroksilamin — nitrozobirikma — nitrobirikma

Birlamchi va ikkilamchi aminlarning oksidlanishidan oksidlanish mahsulotlarining murakkab aralashmasi hosil bo'ladi. Uchlamchi aminlarga oksidlovchi (perkislota)lar ta'sirida ularning N-oksidlari hosil bo'ladi. N-Oksidlarda N va O atomlari yarim qutbli kovalent bog' orqali bog'langan bo'ladi.

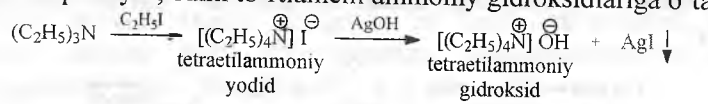


6. Birlamchi va ikkilamchi aminlardagi vodorod atomi ishqoriy metallarga almashinishi mumkin. Bunda amin kislotali xossa namoyon qiladi va metall amidlari hosil bo'ladi:



4. To‘rtlamchi ammoniy asoslari

Uchlamchi aminlarni alkilgalogenidlar bilan qo‘shib qizdirilganda to‘rtlamchi ammoniy tuzlariga o‘tadi. Bunday tuzlar odatda kristall moddalar bo‘lib, suvda yaxshi eriydi va dissotsiatsiyalangan holda bo‘ladi. Ular ishqorlar ta’sirida alkilgalogenidlar va uchlamchi aminlarni qayta hosil qilmaydi, balki to‘rtlamchi ammoniy gidroksidlariga o‘tadi:



To‘rtlamchi ammoniy gidroksidlari kuchli ishqor (NaOH, KOH kabi) xossasiga ega oq gigroskopik qattiq moddalardir.

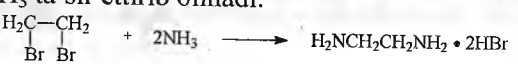
Qishloq xo‘jaligida suvda yaxshi eruvchan va kam zaharli to‘rtlamchi tuz xlorxolinxlorid (CCC, trimetil-β-xloretilammoniy xlorid) boshoqli ekinlar poyasi yotib qolishining oldini olish uchun keng ishlatiladi. U trimetilaminning 1,2-dixloretan bilan ta’sirlashishidan hosil bo‘ladi:



5. Diaminlar

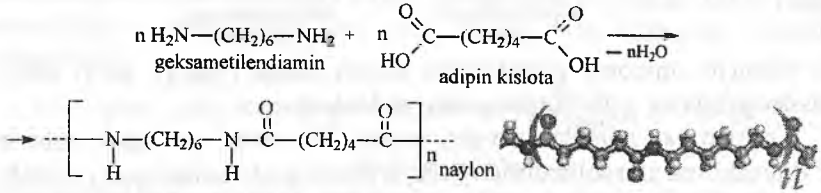
Bitta uglerod atomida 2ta aminoguruh saqlagan birikmalar faqat ba’zi holatlardagina mavjud (masalan, mochevina). Metilendiamin mavjud emas. Organik modda molekulasi tarkibidagi har xil uglerod atomlarida ikkita aminoguruh bo‘lgan birikmalar *diaminlar* deyiladi. Ular biologik jarayonlarda muhim ahamiyatga ega, odatda suvda yaxshi eriydi, o‘ziga xos hidli, kuchli ishqoriy xossaga ega, havodagi CO_2 bilan reaksiyaga kirishadi. Di- va poliaminlarda asosli xossa monoaminlarga nisbatan kuchli ifodalanadi, aminoguruhlar o‘zaro yaqin joylashganda asoslilik ortadi. Diaminlar kislotalar bilan barqaror tuzlar hosil qiladi.

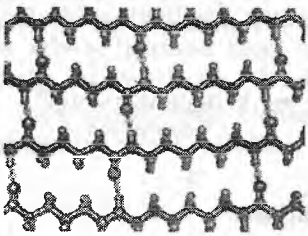
Diaminlarning dastlabki vakili *etilendiamin* (1,2-diaminoetan) 1,2-dibrometanga NH_3 ta’sir ettirib olinadi.



Oqsil moddalarining parchalanish mahsulotlari tarkibida *1,4-tetrametilendiamin* ($H_2N(CH_2)_4NH_2$) va *1,5-pentametilendiamin*lar ($H_2N(CH_2)_5NH_2$) bo'lishi aniqlangan. Ular mikroorganizmlar (masalan, vabo (холера) qo'zg'atuvchilar) va zamburug'lar faoliyati natijasida hosil bo'ladi. Diaminlar bitta yoki ikkita aminoguruh hisobiga monoaminlar kabi kimyoviy reaksiyalarga kirishadi.

Diaminlarning dikarbon kislotalari, ularning efirlari yoki xlorangidridlari bilan polikondensatsiyasidan poliamidlar hosil bo'ladi. Ulardan poliamid tolalar va plastmassalar olinadi. Masalan, *geksametilendiamin*ning (1,6-diaminogeksan, $H_2N(CH_2)_6NH_2$) adipin kislota bilan polikondensatsiyasidan sintetik tola – *naylon* (anid, nylon) olinadi:



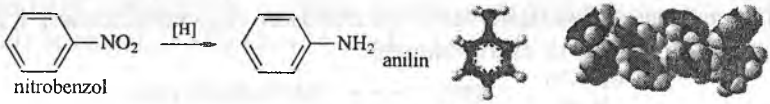


Naylondagi vodorod bog'lar

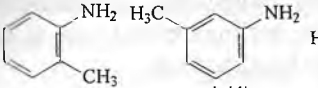
6. Aromatik aminlar

Aminoguruh aromatik halqaga bevosita bog'langan birikmalar *aromatik aminlar* deyiladi. Ularning dastlabki vakili – *anilin* (fenilamin, aminobenzol) $C_6H_5NH_2$ dastlab nitrobenzolni $(NH_4)_2S$ yordamida qaytarishda olingan (Zinin reaksiyasi). Qaytaruvchilar sifatida kislotali sharoitda metallar (Fe, Sn, Zn) yoki vodorod (H_2/Ni, H_2/Pd) ishlatish mumkin:

$$C_6H_5NO_2 + 3\,(NH_4)_2S \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 3\,S + 6\,NH_3 + 2\,H_2O$$



Tarkibi C_7H_9N formulaga mos keluvchi benzol halqasi tutgan aminlarning quyidagi izomerlari bo'ladi. Dastlabki 3ta izomer *toluidinlar* deb ataladi:

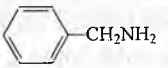


o-toluidin, 2-metilanilin, 2-aminotoluol

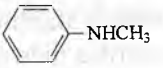
m-toluidin, 3-metilanilin, 3-aminotoluol



p-toluidin, 4-metilanilin, 4-aminotoluol



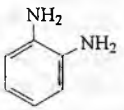
benzilamin, fenilmetilamin, aminometilbenzol



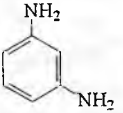
N-metilanilin, metilfenilamin

Benzilamin alifatik amin hisoblanadi.

Aromatik aminlar ham azot atomidagi vodorodlarning uglevodorod radikaliga almashinish darajasiga qarab birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi bo'ladi. Benzol halqasida bir necha aminoguruh tutgan aromatik aminlar ham bor. Masalan, *fenilendiaminlar*da ikkita aminoguruh bo'ladi:



o-fenilendiamin

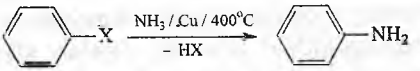


m-fenilendiamin

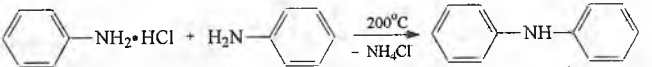


p-fenilendiamin

Aromatik yadrodagi galogen atomini aminoguruhga almashtirish orqali aromatik amin sintez qilinadi:



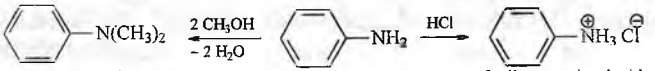
Faqat aromatik radikallarga ega bo'lgan aminlarni olishda amin o'zining tuzi bilan qo'shib qizdiriladi:



anilin gidroxloridi

difenilamin

Uchlamchi aromatik aminlar birlamchi yoki ikkilamchi aminlarni alkillash yordamida olinadi:



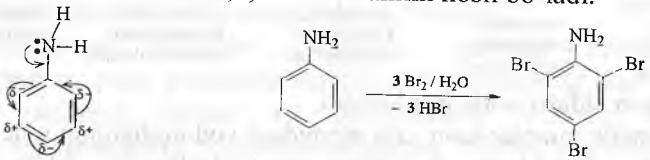
N,N-dimetilanilin

anilin

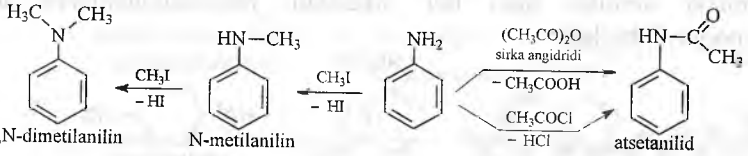
fenilammoniy xlorid

Anilinni sanoatda yuqori haroratda spirtlar ta'sir ettirib alkillanadi. Bu reaksiya yordamida N-metil- va N,N-dimetilanilinlar (ikkilamchi va uchlamchi aminlar) aralashmasi olinadi. Aromatik aminlarning asoslilik xossasi alifatik aminlarga nisbatan kam bo'ladi, ular lakmus yoki fenolftalein eritmalari rangini o'zgartirmaydi, ammo kuchli kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi. Kuchsiz kislotalar (masalan, karbonat kislota) anilin bilan tuz hosil qilmaydi.

Azot atomidagi bo'linmagan elektron juftlarning aromatik halqa π-elektronlari bilan tutashishi natijasida azot atomining asosli xossasi kamayadi. Aminoguruhning +M effekti ta'sirida aromatik halqaning o- va p-holatlarida elektron zichlik ortib, elektrofil almashinish reaksiyalarining ketishi osonlashadi. Masalan, anilinga bromli suv ta'sir ettirilsa juda osonlik bilan 2,4,6-tribromanilin hosil bo'ladi.

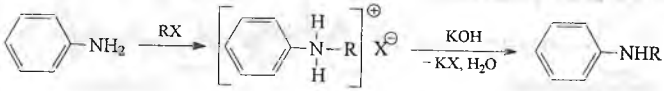


Anilinni alkillash va atsillash reaksiyalarida N-alkil(atsil) hosilalar olinadi:

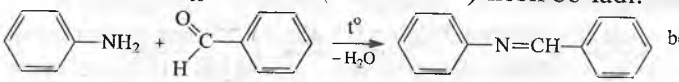


Atsillovchi agentlar sifatida karbon kislotalar, ularning angidrid va xlorangidridlari, murakkab efirlari ishlatiladi. Xlorangidridlar bilan atsillashda ajraladigan HCl ni bog'lovchi sifatida asos ishlatiladi. Atsillangan aminlarning asoslilik xossasi kamayadi.

Anilinga alkilgalogenidlar ta'sirida dastlab alkillovchi agent tuz hosil qilib birikadi, uning ishqor bilan o'zaro ta'siridan tegishli aminni ajratib olish mumkin:



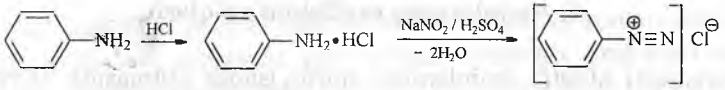
Birlamchi aromatik aminlarni aromatik aldegidlar bilan qo'shib qizdirilganda *Shiff asoslari (azometinlar)* hosil bo'ladi:



Shiff asoslariga kislotalarning suyultirilgan eritmalari ta'sir qilinganda ular aldegid va aminga parchalanadi:

$$C_6H_5N{=}CHC_6H_5 \xrightarrow{H^+/H_2O} C_6H_5NH_2 + C_6H_5CHO$$

Anilin va boshqa birlamchi aromatik aminlarga past haroratda HNO_2 ta'sir qilinsa *diazoniy tuzlari* hosil bo'ladi (alifatik aminlarda bunday reaksiyada spirt hosil bo'ladi). Bu tuzlar yuqori reaksion qobiliyatga ega bo'lib, azobo'yoqlar olishda keng ishlatiladi.



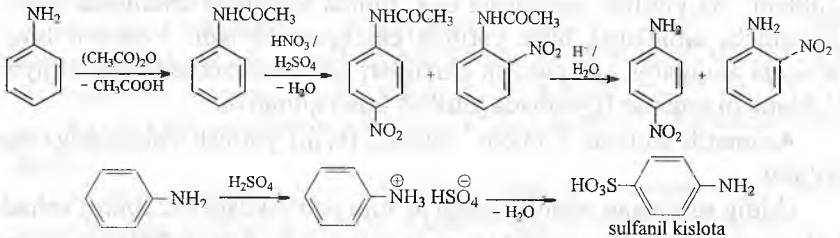
Diazoniy tuzlari organik kimyoda muhim ahamiyatga ega (keyinroqqa qarang).

Ikkilamchi aromatik aminlarga HNO_2 ta'sir qilinsa dastlab nitrozoaminlar hosil bo'ladi. Nitrozoaminlar mineral kislotalar ta'sirida qayta guruhlanadi:



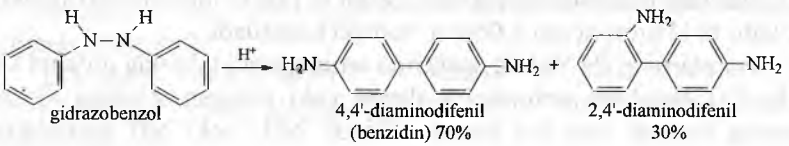
Uchlamchi aromatik aminlarga HNO_2 ta'sir qilinganda p-nitrozo-hosilalar olinadi.

Aromatik aminlarning yadrosidagi almashinish reaksiyalari: Aminoguruhning halqaga kuchli elektron donor ta'siri tufayli nitrolovchi reagentlar (HNO_3 / H_2SO_4 va b.) ta'sirida amin molekulasi oksidlanadi va parchalanadi. Shuning uchun odatda aminoguruh atsillash bilan himoya qilinadi:



Kuchli elektronakseptor guruhlarning yadroga kiritilishi natijasida anilinning asosliligi yanada kamayadi va elektrofil reaksiyalarga kirishishi qiyinlashadi.

Gidrazobenzol kislota katalizatorligida 4,4′-diaminodifenil (benzidin) va 2,4′-diaminodifenilga o'tadi (*benzidin qayta guruhlanishi*, Zinin).



7. Aminlarning tuzilishini aniqlash

Birlamchi alifatik aminlarning spirtli ishqor eritmasida xloroform bilan o‘zaro ta’siri ularga xos sifat reaksiya bo‘lib, bunda noxush hidga ega bo‘lgan izonitrillar hosil bo‘ladi.

$$RNH_2 \xrightarrow[RONa/ROH]{CHCl_3} \underset{\text{izonitril}}{R-N=C} + 3HCl$$

Asosliligi yuqori (pK_a>9) bo‘lgan alifatik aminlar fenolftalein eritmasi bilan binafsha rang beradi.

Aminoguruhga ega bo‘lgan barcha birikmalar pikrin kislota ta’sirida pikratlar (tuzlar) - suvda kam eriydigan rangli birikmalar hosil qiladi. Eruvchanligi yaxshi bo‘lgan pikratlar hosil bo‘lganda ham ular eritmasining rangi aminlarnikidan ko‘ra yorqinroq bo‘ladi.

Aminlarning efirdagi eritmalari orqali HCl gazi o‘tkazilganda ularning gidroxloridlari kristall tuz holida cho‘kmaga tushadi.

Birlamchi alkilaminlarning IQ-spektrida N-H bog‘ining valent tebranishlari 3380-3400cm^{-1} va 3320-3340cm^{-1} sohada, birlamchi aromatik aminlarda N-H bog‘ning simmetrik va nosimmetrik valent tebranishlarga mos keluvchi yutilish 3500-3300cm^{-1} sohada kuzatiladi. Alifatik va aromatik ikkilamchi aminlar 3360-3310cm^{-1} va 3500-3300cm^{-1} da yutilish sohalariga ega. Bunda birlamchi aminlarda ikkita, ikkilamchi aminlarda bitta yutilish chiziqlari bo‘ladi. Vodorod bog‘i ta’sirida aminlarga xos yutilish chiziqlari past chastotalar tomon siljiydi. Uchlamchi aminlar IQ-sohada yutilish hosil qilmaydi.

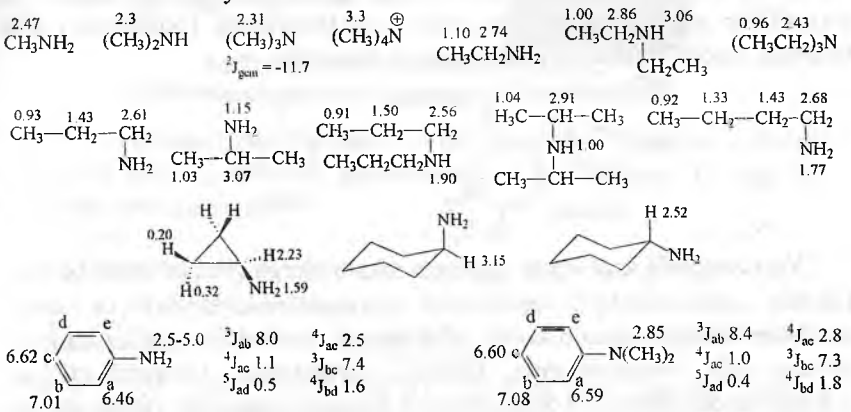
Aromatik aminlar 1300cm^{-1} sohada (ν_{C-N}) yutilish chiziqlariga ega bo‘ladi.

Oddiy to‘yingan aminlar qisqa to‘lqin uzunlikdagi (~230nm) sohada UB-nurni yutadi. Bu yutilishlar azot atomi juft elektronlarining $n \rightarrow \sigma^*$ o‘tishi bilan tushuntiriladi. Aromatik aminlar UB-spektrida ikkita soha kuzatiladi. UB-spektr aminlarni aniqlashda deyarli ishlatilmaydi.

^1H YaMR-spektrdagi aminoguruh protonlarining k.s. qiymatlari erituvchi, konsentratsiya va vodorod bog‘lar hosil qilinishiga qarab 0.5-5.0m.u sohada kuzatiladi. Masalan, *dietilamin*ning ^1H YaMR spektrida (J=7Gts) CH_3 guruhlar protonlariga mos 1.00m.u. (6ta H intensivligi), CH_2 guruhlar protonlariga tegishli 2.86m.u. (4ta H intensivligi) signallari bo‘ladi. N-H protoni esa 3.06m.u. sohada kuzatiladi.

Aminlarning ^1H YaMR spektrida aminoguruh ta’sirida qo‘shni CH_3, CH_2, CH guruhlar protonlari kislorod yoki galogen ta’siriga nisbatan kamroq kuchsiz maydon tomon siljiydi, NH_2 yoki NH guruhlarning

protonlari xuddi OH protoni kabi erituvchi, harorat va kontsentratsiyaga bog'liq holda turli sohalarda qayd etiladi. Ammoniy protonlari esa 6-9m.u. sohada namoyon bo'ladi.

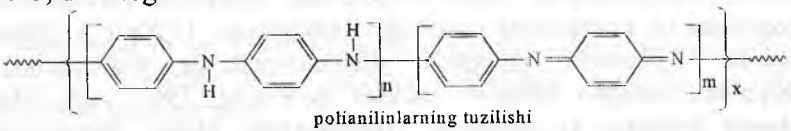


8. Aminlarning ishlatilishi va ayrim vakillari

Dastlabki alifatik (metil-, dimetil- dietil-) aminlar, diaminlar dori vositalari, pestitsidlar, erituvchilar, bo'yoqlar, sintetik tolalar ishlab chiqarishda ishlatiladi. Shuningdek ulardan rangli va qora metallurgiyada (C_7-C_{18}) rudani boyituvchi va ekstragent sifatida ham foydalaniladi (masalan, trioktilamin). Bunda aminlar Cu, Zn, Fe, Co, Cd, Sn, Ag, Pt kabi metallarning kationlari bilan kompleks birikmalar hosil qiladi.

Metilamin (aminometan, CH_3NH_2) – gaz, dori vositalari, bo'yoqlar, insektitsidlar, sirt faol moddalar, raketa yonilg'isi olishda ishlatiladi.

Anilin (fenilamin, $C_6H_5NH_2$) – rangsiz, saqlanganida oksidlanish tufayli qorayadigan (polianilinlar) suyuqlik, suyuq.T. -6°C, qayn.T. 184°C, d = 4.6g/ml.

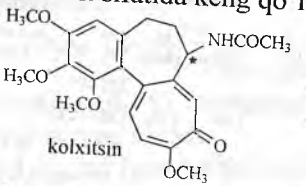


polianilinlarning tuzilishi

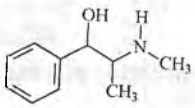
Anilin suv bug'i bilan haydab tozalanadi. Dori moddalar, bo'yoqlar olishda ishlatiladi.

p-Toluidin (4-metilanilin) – kristall modda, suyuq.T. 45°C. Toluidinning boshqa izomerlari suyuqlik. Anilin kabi ishlatilish sohalariga ega.

Turli xil aminoguruh tutgan birikmalar qatoriga alkaloidlar va antibiotiklar ham kiradi. Masalan, geterohalqa tutmagan alkaloidlar vakili *kolxitsin* podagrani davolashda ishlatiladi, kuchli zahar. U o'simliklar seleksiyasida yoppasiga urug'lantirishga (poliplodie) olib keluvchi kuchli mutant sifatida keng qo'llaniladi:

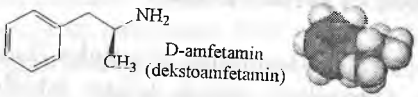


kolxitsin

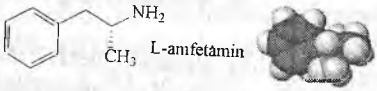


efedrin

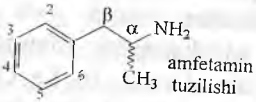
Yon zanjirida azot atomi saqlagan alkaloidlarga *efedrin* misol bo'ladi. Efedrin *amfetaminlar* - amfetamin (α-metilfeniletilamin) va uning hosilalari sinfiga mansub bo'lib, ular asabni faollashtiruvchi va narkotik ta'sirga ega. Metamfetamin, katinon, metkatinon, 3,4-metilendioksi-, 3,4-metilendioksimet-, 2,5-dimetoksi-4-bromamfetaminlar, feniletilaminlar amfetaminlarga misol bo'ladi. Amfetaminning optik izomerlari:



D-amfetamin (dekstoamfetamin)



L-amfetamin



amfetamin tuzilishi


1930 yillardagi efedrin preparatining ko'rinishi

Efedra 5000 yil oldin Xitoyda dorivor o'simlik sifatida ishlatilgan. Uning faol komponentlari *efedrin, psevdoefedrin, norefedrin (fenilpropanolamin)* va *norpsevdoefedrin (katin)* alkaloidlaridir. Yaman va Efiopiyada stimullovchi ta'siri sababli *kata* barglari chaynaladi. Uning ta'sir qiluvchi moddalari katinon va katinlardir. Amfetamin narkolepsiyada, ortiqcha vaznni yo'qotishda, epilepsiya, parkinsonizm, alkogolizm va migrenlarni davolashda ishlatilgan. 1970yil AQShning "Nazorat qilinuvchi moddalar dalolatnomasi"da amfetaminlarni tibbiyotdan tashqari ishlatish cheklab qo'yilgan, 1985 yilda ularni ishlatish butunlay ta'qiqlangan. Amfetaminlar asabni stimullovchi, gallyutsinogen va empatogen ta'sir ko'rsatadi. Ularning stimullovchi ta'siri organizmda katexolaminlarning (noradrenalin va dofamin) ajralishi ortishi bilan bog'liq. Erkin asos holida amfetaminlar beqaror suyuqliklardir. Shuning uchun ular tuz (sulfat, fosfat va gidroxloridlari) shaklida qo'llanilgan.





Amfetamin sulfat kapsulalari (chapda),
metamfetamin gidroxloridi kristallari ("muz", o'ngda).

Efedrinni qaytarib metamfetamin olish mumkin. Masalan, efedrin tionilxlorid ($SOCl_2$) ta'sirida xlorefedringa o'tadi, so'ngra Pt yoki Pd ishtirokida gidrogenlanadi:



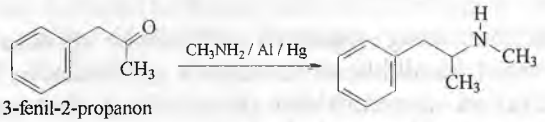
efedrin (psevdoefedrin) — xlorefedrin (xlorpsevdoefedrin) — metamfetamin

Qaytarish qizil fosfor ishtirokida HI ta'sirida ham boradi. Shunga o'xshash usulda norefedrin (fenilpropanolamin)dan amfetamin olish mumkin. Efedrinni $KMnO_4$ bilan sirka kislota ishtirokida oksidlab *metkatinon* (efedron), norefedrindan *katinon* olinadi. *Safrol* – sassafras efir moyining asosiy komponenti bo'lib, undan amfetamin hosilalarini sintez qilish mumkin:



safrol — bromsafrol

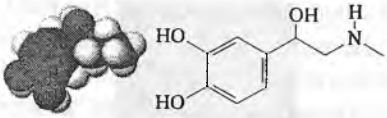
Fenilsirka kislotasining sirka angidridi bilan o'zaro ta'siridan olingan fenil-2-propanonning Al amalgamasi ishtirokida metilamin bilan reaksiyasidan metamfetamin hosil bo'ladi:



3-fenil-2-propanon

Benzaldegid va uning almashgan hosilalarining nitroetan bilan amin ishtirokidagi kondensatsiyasi, so'ngra mahsulotni qaytarish orqali amfetaminlar olish mumkin.

Tibbiyotda amfetamin, dekstroamfetamin, metamfetamin va metilfenidat (ritalin) narkolepsiya, e'tibor tanqisligi sindromi va giperfaollikni davolashda cheklangan miqdorlarda ishlatiladi.

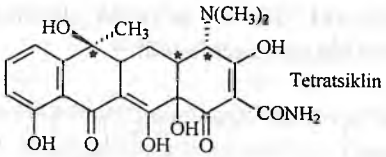


Adrenalin (R)-4-[1-gidroksi-2-(metilamino)etil]-1,2-digidroksibenzol (gidroxlorid yoki tartrat tuzi) – katexolamin tuzilishiga ega gormon, neyromediator.

Feniletilamin hosilasi bo'lgan *levomitsetin (xloromitsetin)* brutsellezni davolashda, tif, paratif turlari, dizenteriya va boshqa kasalliklarga qarshi qo'llaniladigan antibiotikdir.



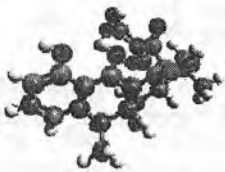
Levomitsetin

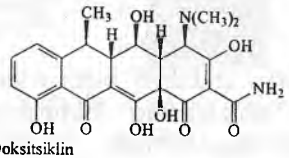


Tetratsiklin

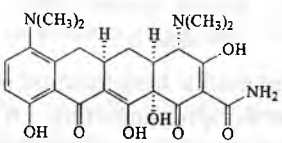
Tetratsiklinlar (aureomitsin, tetratsiklin, terramitsin) molekulasi 4ta olti a'zoli karbotsikllarning chiziqli kondensirlanishidan iborat bo'lgan, birlamchi va uchlamchi aminoguruh saqlagan birikmalardir.

Doksitsiklin antibiotigi - 6-dezoksi-5-oksitetratsiklin yoki 4S-(4α,4a-α,5α,5a-α,6α,12a-α)-4-(dimetilamino)-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-oktagidro-3,5,10,12,12a-pentagidroksi-6-metil-1,11-diokso-2-naftatsen-karboksamid (gidroxlorid yoki monogidrat holida). *Minotsiklin* (4S,4aS,5aR,12aR)-4,7-bis(dimetilamino)-1,10,11,12a-tetragidroksi-3,12-diokso-4a,5,5a,6-tetragidro-4H-tetratsen-2-karboksamid:





Doksitsiklin



Minotsiklin

Tetratsiklinlar keng qamrovli antimikrob ta'sirga ega bo'lib, yuqumli (virusli) kasalliklarni davolashda qo'llaniladi. Terramitsin (5-oksitetratsiklin) va aureomitsinlar (biomitsin, 7-xlortetratsiklin) kavsh qaytarmaydigan qishloq xo'jaligi hayvon va qushlari ozuqasiga mikroqo'shimcha sifatida ham keng ishlatiladi. Antibiotiklar sut, pishloq, sharbatlar, meva va sabzavotlarning konservantlari sifatida ham keng qo'llaniladi.

Aromatik diaminlarning alifatik ikki asosli kislotalar bilan polikondensatsiyasi, tarkibida N, O, S saqlagan plastmassalar olish, polimer pardalar va linoliumlarni ishlab chiqarishga joriy etish bilan akademik M.A. Asqarov (1931y) shug'ullangan. Uning polimerlar kimyosi va texnologiyasi sohasidagi izlanishlari diqqatga sazovordir.

9. Shiff asoslari

Dastlabki *azometin* X. Shiff (Schiff) tomonidan 1864y aromatik aminlarning aldegidlar bilan kondensatsiyasidan sintez qilingan. Shiff asoslari tarkibida -N=C- guruhi bo'lgan moysimon yoki kristall moddalar bo'lib, suvda erimaydi, organik erituvchilarda eriydi. Tuzilishi sodda Shiff asoslari rangsiz, murakkab tuzilishdagilari ma'lum rangga ega bo'lib, *azometin bo'yoqlari* sinfini tashkil etadi. Ularning asoslilik xossasi (pK_a) dastlabki aminning xossasidan 2-3 birlikka kam bo'ladi. IQ-spektrida -C=N- guruhiga mos yutilish sohasi (1690-1640cm^{-1}) da kuzatiladi.

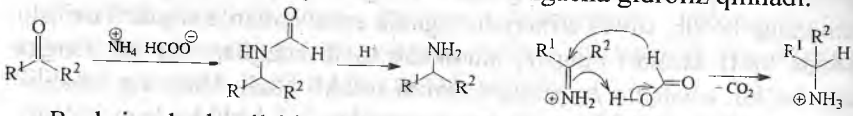
Shiff asoslari birlamchi aminlarning aldegid va ketonlar bilan (pH=4) kondensatsiyasidan olinadi. Alifatik aldegid va ketonlardan (masalan, CH_2O, CH_3CHO) olingan Shiff asoslari beqaror bo'lib, oson polimerlanadi. Bu polimerlanish aldol kondensatsiyasi turiga kiradi.

Shiff asoslaridagi -C=N- bog' qutbliligi sababli ikkita reaksion markaz (nukleofil va elektrofil) vujudga keladi. Elektrofil reagentlar Shiff asoslaridagi N atomiga hujum qiladi. Shiff asoslari kuchli kislotalar va alkilgalogenidlar bilan iminiy tuzlarini hosil qiladi. Reaksiya mahsuloti gidrolizlanishining oldini olish maqsadida reaksiya suvsiz muhitda olib boriladi. Shiff asoslari kislota angidrid va xlorangidridlari bilan birikadi. Birikish mahsulotlari trietilamin ishtirokida azetidinonlarni hosil qiladi.

Nukleofil reagentlar azometinlarning C atomiga hujum qiladi. Suyultirilgan kislota eritmalari ta'sirida ular aminlar va ketonlargacha parchalanadi. Ishqoriy muhitda ko'pchilik Shiff asoslari barqaror bo'ladi. Ular aminlarni biriktiradi. Grinyar reagentlari va litiyorganik birikmalar bilan karbonil birikmalar kabi reaksiyalarga kirishadi.

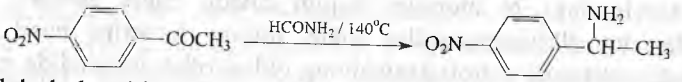
Shiff asoslariga siklobirikish reaksiyasi xarakterli. Masalan, ular karbenlar bilan aziridinlar, ketenlar bilan laktamlar, fosfor ilidlari bilan alken va iminofosforanlar, 1,3-dipolyar birikmalar bilan 5 a'zoli siklik mahsulotlar hosil qiladi. Shiff asoslarining oksidlanishidan karbonil birikmalar hosil bo'ladi, oksidlash past haroratda olib borilganda oksaziridinlar sintez qilish mumkin. Shiff asoslarini HCOOH ta'sirida aminlargacha qaytarish ammiak va aminlarni aldegid va ketonlar bilan chumoli kislotasi ishtirokida qaytarishning muhim bosqichidir (Leykart reaksiyasi). Leykart-Vallax reaksiyasi – karbonil birikmalarni qaytarish-aminlar reaksiyasida amin sintez qilish usulidir. Bunda formamid, ammoniy formiat yoki birlamchi va ikkilamchi aminning ekvimolyar

aralashmasi va chumoli kislotasi ishlatiladi. Reaksiya 100-200°C haroratda karbonil birikma bilan sirka (chumoli) kislotasida yoki erituvchisiz, Mg, Zn yoki Fe xloridlari, $(NH_4)_2SO_4$ ishtirokida olib boriladi. Birlamchi va ikkilamchi aminlar reaksiya jarayonida N-formil hosilalarga o'tadi, ular keyinchalik ozod amingacha gidroliz qilinadi.

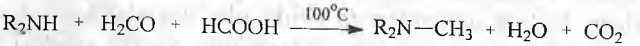


Reaksiya karbonil birikma va aminning o'zaro ta'siridan imin tuzi hosil bo'lishi bilan boradi. Kislotali muhitda formamid ishlatilganda chumoli kislota bilan qaytariladi. Reaksiyada birlamchi yoki ikkilamchi amin ortiqcha chumoli kislotasi ta'sirida formillanadi. Reaksiyada alkil- va arilformamidlar qatnashishi mumkin. Arilformamidlar almashmagan formamidga nisbatan oson reaksiyaga kirishadi. Formamid esa N-alkil va N,N-dialkilformamidlarga nisbatan faol bo'ladi.

Leykart-Vallax reaksiyasi qaytarilishga sezgir guruhlar tutgan karbonil birikmalarni qaytarib aminlash imkonini beradi. Masalan:



Molekulada aldegid va keton guruhlar bir vaqtda mavjud bo'lsa, reaksiya dastlab aldegid guruhda sodir bo'ladi. Birlamchi va ikkilamchi aminlarni formaldegid va chumoli kislotasi aralashmasi bilan metillash mumkin (Eshvayler-Klark reaksiyasi):

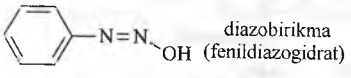


Leyxart reaksiyasida qo'shimcha aldol kondensatsiyasi (masalan, α,β-to'yinmagan aldegid va ketonlarda) sodir bo'ladi. Shiff asoslari organik sintezda asosan ikkilamchi aminlar, geterotsiklik birikmalar olish, aldegid guruhni himoyalash (masalan, terpenlar halqalanishida), aldegid va birlamchi aminlarni identifikatsiya qilishda ishlatiladi. Azometin bo'yoqlari atsetat va sintetik tolalarni bo'yashda, fotografiyada ishlatiladi.

10. Diazobirikmalar

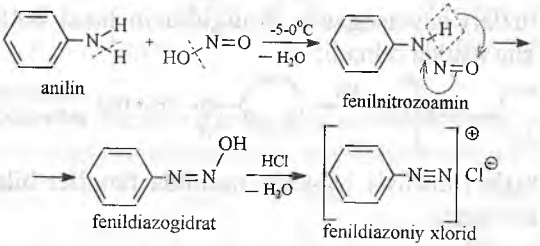
Birlamchi aromatik aminlardan olinadigan diazo- va azobirikmalar katta ahamiyatga ega. Ularning rangli bo'lishiga tarkibidagi *xromofor azoguruh* –N=N- sabab bo'ladi. *Diazobirikma*larda azoguruhning bir tomoni aromatik radikalga, ikkinchi tomoni esa biror guruhga (masalan,

OH, galogen) bog'lanadi. *Azobirikma*larda azoguruhning har ikki tomonida aromatik radikal bo'ladi:



Aromatik radikallarda –COOH, $-NO_2$, $-SO_3H$, $-NH_2$, -OH kabi (*auksoxrom*) guruhlar mavjud bo'lsa, azobirikma rangi yanada ravshanlashadi. *Azobenzol* azobo'yoqlarning asosini tashkil etadi. U ko'rinuvchan sohadagi nurni yutishi sababli sariq rangli bo'ladi.

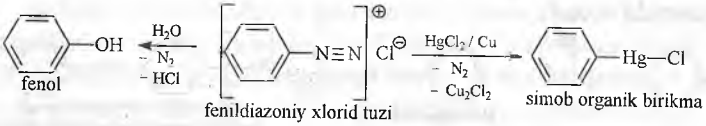
Diazobirikmalar *diazotirlash* reaksiyasi bilan olinadi. Buning uchun birlamchi aromatik aminga past haroratda nitrit kislota ($NaNO_2 + H^+$) ta'sir qilinadi:



Diazoniy tuzlarining reaksion qobiliyati yuqori bo'lib, reaksiyalar azot ajralishi bilan va azot ajralmasdan borishi mumkin.

Azot ajralishi bilan boradigan reaksiyalar

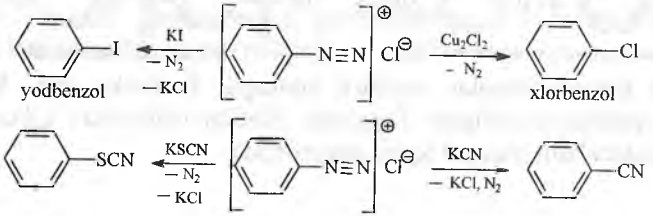
1. Diazobirikmalarning suvli eritmasi qizdirilganda fenollar hosil bo'ladi:

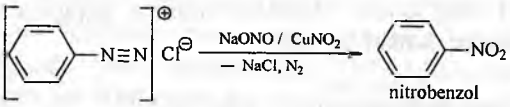


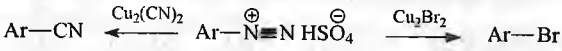
2. Ulardan metall organik birikmalar olinadi (Nesmeyanov reaksiyasi).

$$[C_6H_5N{\equiv}N]^+Cl^- \cdot HgCl_2 + 2Cu \rightarrow C_6H_5HgCl + N_2 + Cu_2Cl_2$$

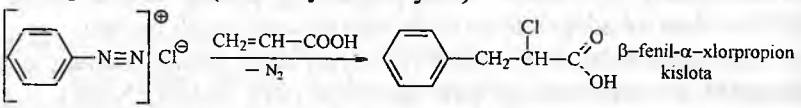
3. Xlorid kislota muhitida katalizatorlar (Cu(I) tuzlari) ishtirokida diazoguruh galogenlar, CN, SCN, NO_2 va boshqa guruhlarga nukleofil almashinadi (Gatterman-Zandmeyer reaksiyasi):





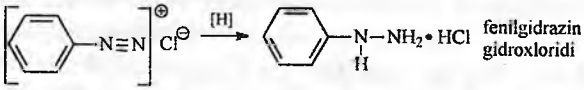


4. Diazoniy tuzlari kon'yugirlangan qo'sh bog'li birikmalar bilan reaksiyaga kirishadi (Meerveyn reaksiyasi):

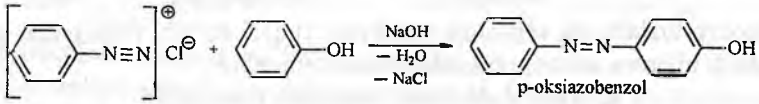


Azot ajralmasdan boradigan reaksiyalar

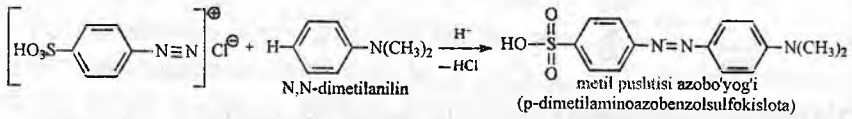
1. Diazoniy tuzlari qaytarilganda fenilgidrazin hosil bo'ladi. Sanoatda fenilgidrazin shu usulda olinadi:



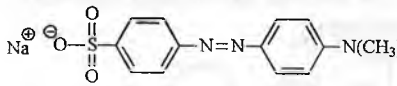
2. Diazoniy tuzlari kuchsiz ishqoriy muhitda fenollar bilan *azobirikish reaksiyasi*ga kirishadi:

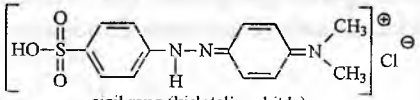


Shuningdek, ular kuchsiz kislotali muhitda aromatik aminlar bilan ham azobirikish reaksiyasiga kirishadi. Azobirikish elektrofil almashinish mexanizmida boradi:

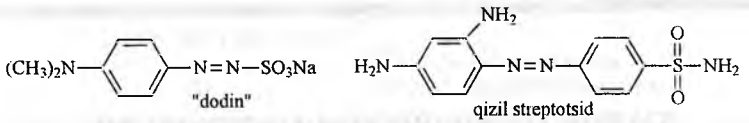


Birikish *para*-, u band bo'lganda esa *orto*-holat bo'yicha boradi. Azobirikish reaksiyasi azobo'yoqlar olish imkonini beradi. *Metil pushtisi* ishqoriy muhitda sariq, kislotali muhitda esa qizil rang beradigan indikatordir:

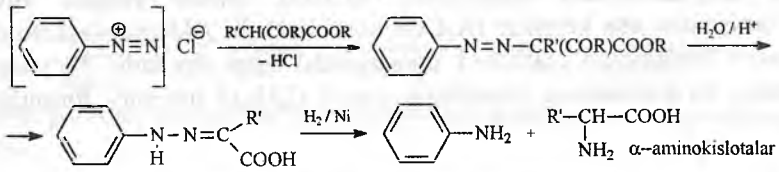

sariq rang (ishqoriy va neytral muhitda)


qizil rang (kislotali muhitda)

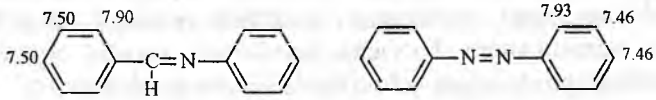
Azo- va diazobirikmalar sezilarli biologik faollikka ega. Masalan, "dodin" qishloq xo'jaligida fungitsid sifatida ishlatiladi. Ular orasida dori vositalari ham mavjud (qizil streptotsid):



3. Harakatchan H atomi tutgan birikmalar (masalan, β-ketokislota efirlari) kuchsiz ishqoriy sharoitda diazoniy tuzlari bilan ta'sirlashib fenilazobirikmalarni hosil qiladi, ular esa turli aminlar olishda oraliq mahsulot vazifasini o'taydi:



Shiff asoslari va diazobirikmalardagi aromatik yadro protonlarining ^{1}H YaMR-spektrdagi k.s. qiymatlariga quyidagilar misol bo'ladi:





Savol va topshiriqlar

1. Tarkibi $C_{12}H_9N_3O_6S$ bo'lgan azobo'yoqning tuzilishini aniqlang. U qaytarilganda sulfanil kislotasi va $C_6H_6N_2O_3$ birikmasini hosil qiladi. $C_6H_6N_2O_3$ birikmasi diazotirlashdan keyin va diazoniy tuzini kuchsiz ishqoriy muhitda etil spirti bilan qizdirilganida m-nitrofenolga o'tadi. Reaksiyalarning sxemalarini keltiring.

2. Nitrit kislotasi ta'sir ettirilganda va so'ngra CuBr bilan qizdirilganida p-brombenzil spirtini hosil qiluvchi $C_7H_{10}N_2$ birikmasining tuzilishini aniqlang.

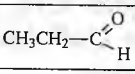
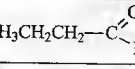
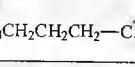
3. Dezaminlash reaksiyasiga ta'rif bering. U qanday sharoitlarda amalga oshadi? Reaksiyaning mexanizmini 2,4-dixlorfenildiazoniy gidrosulfati misolida ko'rib chiqing.

XV BOB. OKSOBIRIKMALAR. XINONLAR

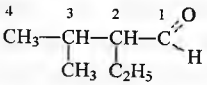
Tarkibida karbonil (okso-) guruh (>C=O) tutgan organik birikmalar *oksobirikmalar* deyiladi. Karbonil guruhning bitta radikal bilan bog'lanishidan aldegidlar (RCHO), ikkita radikal bilan bog'lanishidan esa ketonlar (R_2CO) hosil bo'ladi. Aldegid va ketonlar *karbonil birikmalar* (carbonyl compounds) ham deyiladi. To'yingan karbonil birikmalarning gomologik qatori $C_nH_{2n}O$ umumiy formulaga ega.

1. To'yingan aldegid va ketonlarning nomlanishi va olinish usullari

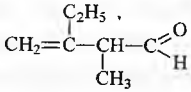
Aldegidlarni tarixiy nomlash keng tarqalgan, bu ularning oksidlanishidan hosil bo'ladigan kislotalar nomiga mos keladi. Sistematik nomenklatura bo'yicha nomlashda tegishli uglevodorod nomiga aldegid guruh uchun *–al (al)* qo'shimcha qo'shiladi.

Sistematik nomenklaturadagi nomi	Tuzilishi	Tarixiy nomenklaturadagi nomi
Metanal		Chumoli aldegidi (formaldegid)
Etanal		Sirka aldegidi (atsetaldegid)
Propanal		Propion aldegidi
Butanal		Moy aldegidi
Pentanal		Valerian aldegidi

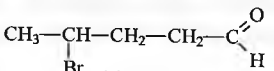
Bunda aldegid guruhning C atomi asosiy zanjirda birinchi raqamga ega bo'ladi:



3-metil-2-etilbutanal

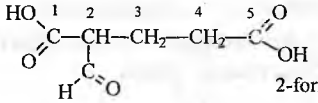


2-metil-3-etil-3-butenal



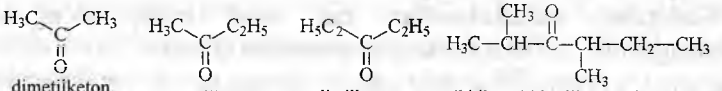
4-brompentanal

Asosiy zanjirga kirmagan hollarda aldegid guruh *formil* deb ataladi:



2-formilpentandi kislota
2-formil-1,5-propandikarbon kislota

Ketonlarning dastlabki vakillarini nomlashda karbonil guruhga bog'langan radikallar nomidan foydalaniladi. O'rinbosarli nomenklaturada esa karbonil guruh uchun *-on* qo'shimcha ishlatiladi:



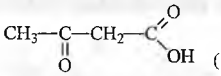
dimetilketon, atseton, propanon

etilmetilketon, butanon

dietilketon, pentanon-3

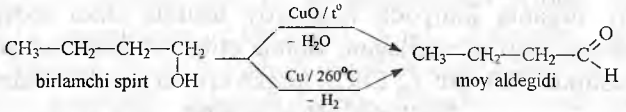
ikkilamchi butilizopropilketon, 2,4-dimetilgeksanon-3

Katta guruhlar mavjud bo'lganida karbonil guruh *okso-* old qo'shimcha oladi:



3-oksobutan kislota
(β-oksomoy, atsetosirka kislota)

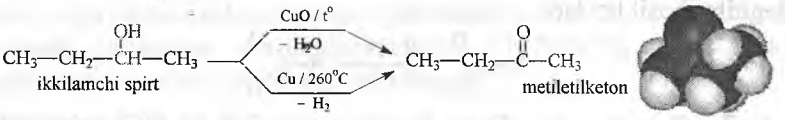
1. Degidrogenlash va oksidlash natijasida birlamchi spirtlardan aldegidlar, ikkilamchi spirtlardan esa ketonlar hosil bo'ladi:



birlamchi spirt

moy aldegidi

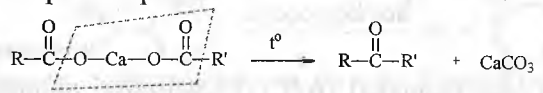
Aldegid tezda reaksion aralashmadan ajratiladi, aks holda u yana oksidlanishga uchraydi:



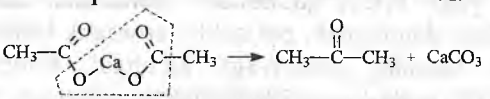
ikkilamchi spirt

metiletilketon

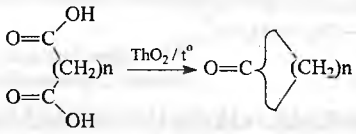
2. Karbon kislotalarning ikki valentli metall (Ca, Ba, Mn, Fe, Th) tuzlarini piroliz qilish orqali ham oksobirikmalar olinadi.



Masalan, kalsiy atsetat pirolizidan atseton hosil bo'ladi:

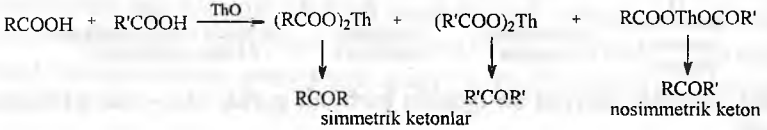


Bu usul bilan tuz tarkibidagi radikal tuzilishiga bog'liq holda simmetrik va nosimmetrik ketonlar, chumoli kislota qoldig'i bo'lganda esa aldegidlar ham olish mumkin. Dikarbon kislotalarini ThO_2 ishtirokida piroliz qilinganda siklik ketonlar hosil bo'ladi (Rujichka reaksiyasi):

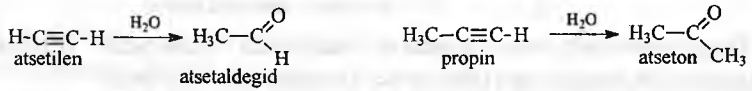


Reaksiyaning oraliq mahsulotlarini o‘rganish asosida uning radikal mexanizmda borishi taklif etilgan.

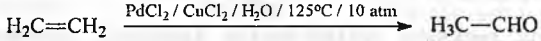
Kislotalar aralashmasidan tuz hosil qilib, so‘ngra ular parchalanganda 3 xil oksobirikma aralashmasi olinadi:



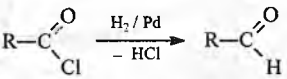
3. Kucherov usulida gidratlash orqali atsetilendan sirka aldegidi, boshqa alkinlardan esa ketonlar olinadi:



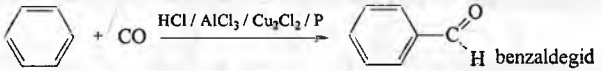
Zamonaviy organik kimyoda Kucherov usulida sirka aldegidi olish o‘rnini *Vaker-jarayoni* egallagan. Bunda etilen va kislorod aralashmasi 10 atm. bosimda HCl, $PdCl_2$, $CuCl_2$ tutgan eritma orqali o‘tkaziladi:



4. Kislota xlorangidridlarini Rozenmund usuli bilan qaytarilganda aldegidlar hosil bo‘ladi.

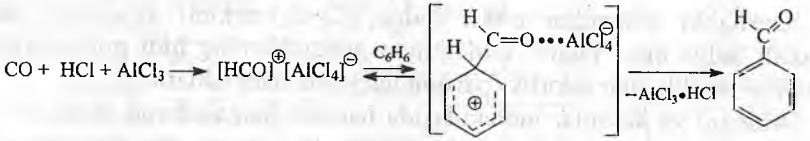


5. Aromatik uglevodorodlarga bosim ostida CO va HCl ta’sir ettirib (Gatterman-Kox reaksiyasi) aromatik aldegidlar sintez qilinadi:

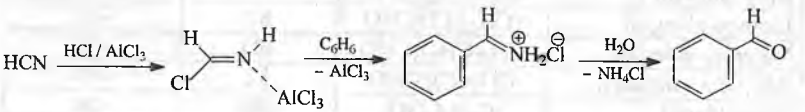


Reaksiyada Lyuis kislotalari ($AlCl_3$) katalizator, promotorlar sifatida $CuCl_2$, $NiCl_2$ yoki $TlCl_4$ qatnashadi. Benzoldan tashqari alkil- va galogenbenzollar, shuningdek, politsiklik aromatik birikmalar (masalan, naftalin) ham shunday reaksiyaga kirishadi. Politsiklik aromatik birikmalar HF/BF_3 aralashmasi ishtirokida formillanadi. Yuqori bosimda alkilbenzollar izomerlanishi va disproporsiyalanishi mumkin. Formilftoridning BF_3 ga to‘g‘ridan-to‘g‘ri ta’siri alkilbenzollarni xona haroratida formillash imkonini beradi. Gatterman-Kox reaksiyasi (1897y) Fridel-Krafts reaksiyasining xususiy holi bo‘lib, aromatik

aldegidlarni (benzaldegid, p-xlorbenzaldegid, alkilbenzaldegidlar) sanoat miqyosida ishlab chiqarish imkonini beradi.

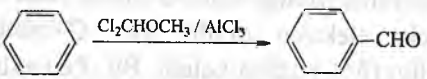


Fenollar va ularning efirlarini HCN va HCl ta'sirida Lyuis kislotalari ishtirokida formillashda (Gatterman reaksiyasi, 1898y.) formil guruhi –OH yoki –OR guruhning *para*-holatiga, u band bo'lganida *orto*-holatiga boradi. Reaksiya dietil efiri, xlorbenzol, o-dixlorbenzol yoki tetraxloretilen eritmasida olib boriladi. Aromatik uglevodorodlar (benzol, antratsen, va b.) va ayrim geterotsiklik birikmalar (pirrol, furan, tiofen va b.) ham Gatterman reaksiyasiga kirishadi.

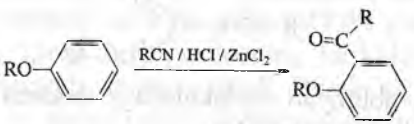


Zaharli HCN ni Adams $Zn(CN)_2$ ga almashtirgan. Xinkel reaksiyada $AlCl_3 \cdot 2HCl$ kompleksini xlorbenzol yoki dixloretan eritmasida qo'llashni kiritgan. Bu ko'p yadroli aromatik uglevodorodlar (masalan, fenantren)ni formillash imkonini beradi. Sianidlar o'rnida simmetrik 1,3,5-triazin ishlatib alkilbenzollar, fenollar, fenollarning efirlari, kondensirlangan uglevodorodlar va geterotsiklik birikmalarni formillash orqali yuqori unumlarda aldegidlar olish mumkin.

Aromatik birikmalar metildixlormetilefiri Cl_2CHOCH_3 bilan Fridel-Krafts katalizatorlari ishtirokida formillanadi.



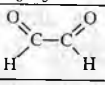
Fenollar, ularning oddiy efirlari va pirrolni Fridel-Krafts bo'yicha nitrillar va HCl ta'sirida atsillab aromatik ketonlar olinadi (Guben-Xyosh reaksiyasi).



2. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

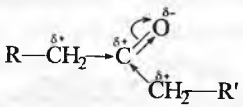
Dastlabki aldegidlar o'tkir hidga, C_3-C_6 tarkibli aldegidlar esa noxush hidga ega. Yuqori molekulyar aldegidlarning hidi gullarnikiga o'xshash bo'lib, ular attorlik (parfyumeriya)da ham ishlatiladi.

Aldegid va ketonlar molekulasida harakatchan vodorod atomi yo'q va ular spirt molekulalari kabi assotsiatsiyalanmaydi, shu sababli ularning qaynash temperaturalari tegishli spirtlarnikidan ancha past.

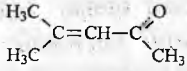
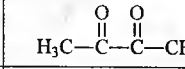
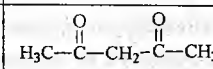
Aldegid nomi	Formulasi	Qayn.T., °C	Suyuq.T., °C
Chumoli aldegidi	H_2CO	-21	-92
Sirka aldegidi	CH_3CHO	21	-124
Propion aldegidi	C_2H_5CHO	49	-81
Moy aldegidi	$CH_3(CH_2)_2CHO$	76	-99
Izomoy aldegidi	$(CH_3)_2CHCHO$	62	-66
Valerian aldegidi	$CH_3(CH_2)_3CHO$	103	-92
Akrolein, propenal	CH_2=$CHCHO$	52	-87
Benzaldegid	C_6H_5CHO	180	-26
Glioksal		50	15

Ketonlarning qaynash temperaturalari esa ularga izomer bo'lgan aldegidlarga nisbatan biroz yuqori. Uglerod zanjirining tarmoqlanishi esa qaynash temperaturasining pasayishiga olib keladi. Metanal, etanal va propanon suvda eriydi, boshqa oksobirikmalar esa organik erituvchilarda (spirt, efir va b.) yaxshi eriydi.

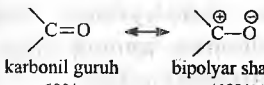
Bu sinf birikmalarida karbonil guruh qo'sh bog'ining elektron zichligi nisbiy elektromanfiyligi katta O atomi tomon siljiydi. Natijada O atomida ortiqcha elektron zichlik (δ-), C atomida esa elektron zichlikning tanqisligi (δ+) yuzaga keladi. Bu o'z navbatida qo'shni C-C bog'lari elektron zichliklarining siljishiga sabab bo'ladi. Demak, aldegid va ketonlar qutbli (dipol momentlari ~$8 \cdot 10^{-30}$Kl·m yoki ~2.5D) molekulalardir.

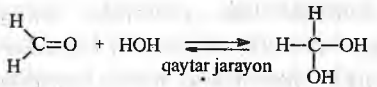


Ularning reaksion qobiliyati molekuladagi elektron zichlikning mana shunday taqsimlanishi bilan bog'liq.

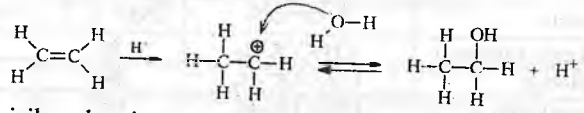
Keton nomi	Formulasi	Qayn.T. °C	Suyuq.T. °C
Dimetilketon (atseton)	CH_3COCH_3	56	-95
Metiletilketon	$CH_3COC_2H_5$	80	-86
Metilpropilketon	$CH_3COC_3H_7$	102	-79
Dietilketon	$(C_2H_5)_2CO$	103	-42
4-Metilpenten-3-on-2 (mezitil oksidi)		129	-59
Metilfenilketon (atsetofenon)	$CH_3COC_6H_5$	202	20
Difenilketon (benzofenon)	$C_6H_5COC_6H_5$	306	49
Diatsetil (butandion)		88	-
Atsetilatseton (pentandion-2,4)		137	-23
Siklogeksanon		-	-

Karbonil guruhning qo‘sh C=O bog‘ida mustahkamlik va reaksion qobiliyat C=C qo‘sh bog‘ga nisbatan yuqori. Bog‘ energiyasi C=O uchun 750kJ/mol bo‘lib, ikkita C-O oddiy bog‘i energiyasidan (360x2 = 720kJ/mol) sezilarli darajada katta. Aksincha, qo‘sh C=C bog‘i energiyasi 612kJ/mol bo‘lib, ikkita C-C bog‘lari energiyasidan kichik (339x2 = 678kJ/mol). Shuningdek, C=O bog‘ning reaksion qobiliyati C=C bog‘nikidan yuqori bo‘lishi C va O atomlari orasidagi nisbiy elektromanfiylik farqining yuqoriligi bilan tushuntiriladi. Dipol moment qiymatlari asosida rezonans holatda bipolyar shaklning ulushi 40%ni tashkil qilishi aniqlangan:



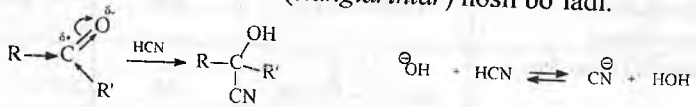


Karbonil bog‘dagi qutblanishning yuqoriligi sababli unga qutbli molekula yoki ionlarning birikishi osonlashadi. Masalan, metanalga osonlik bilan suv birikadi va u eritmada 99.99% gidratlangan shaklda bo‘ladi. Etilenning qo‘sh bog‘iga suvning birikishi esa faqat kuchli kislotalar katalizatorligida amalga oshadi. Bunda kislota protoni qutbli bog‘ni hosil qiladi, so‘ngra u nukleofil zarracha (suv)ni biriktiradi.

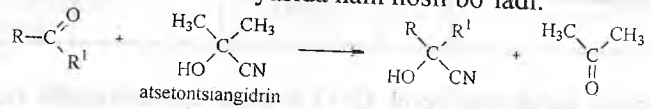


Karbonil birikmalarning reaksion qobiliyati yuqori, shuning uchun ularning reaksiyalari ham turli tuman. Masalan, karbonil guruhining kuchli qutblanganligi va qutbli zarrachalar ta'sirida oson C-O oddiy bog'i hosil qilishi sababli ular birikish reaksiyalariga kirishadi.

1. Aldegid va ketonlar ishqor katalizatorligida sianid kislotani biriktiradi, bunda *oksinitrillar* (*siangidrinlar*) hosil bo'ladi.

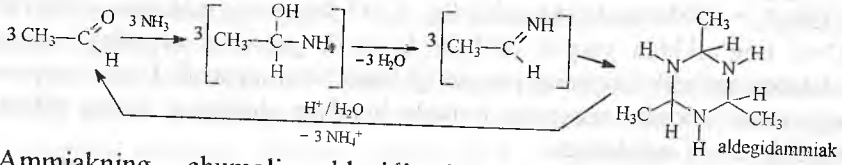


Ishqor ta'sirida CN^- kontsentratsiyasi oshadi va u karbonil guruhga hujum qiladi. Siangidrinlar aldegid va ketonlarning nisbatan kam zaharli atsetontsiangidrin bilan reaksiyasida ham hosil bo'ladi:



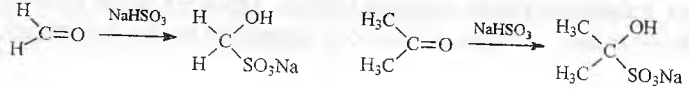
Oksinitrillardan α-oksi- va α-aminokislotalar olinadi.

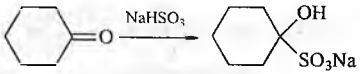
2. Aldegidlar NH_3 ta'sirida kristall birikmalar – *aldegidammiaklar* hosil qiladi, mahsulotlar kislota eritmalari ta'sirida yana dastlabki aldegidga o'tadi:



Ammiakning chumoli aldegidi bilan reaksiyasidan *urotropin* (*geksametilentetramin*) hosil bo'ladi. Ketonlarning ammiak bilan ta'siri qiyin sharoitlarda borib, murakkab mahsulotlar hosil qiladi.

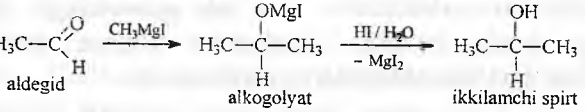
3. Aldegidlar, siklik ketonlar (siklopentanon, siklogeksanon) va karbonil guruh bilan bog'langan metil guruhiga (CH_3CO-) ega boshqa ketonlar ham natriy gidrosulfitni biriktiradi. Hosil bo'lgan gidrosulfitlarda uglerod bevosita S bilan bog'langan. Reaksiya konsentrlangan $NaHSO_3$ eritmasi bilan olib boriladi.



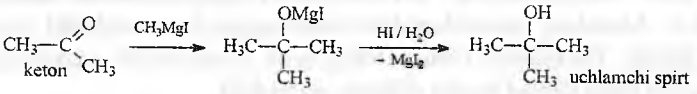


Gidrosulfitlar kristall birikmalar bo'lib, aldegid va ketonlarni boshqa moddalar aralashmasidan ajratish va ularni toza holda olish uchun ishlatiladi. Ular Na_2CO_3 eritmasi yoki suyultirilgan kislotalar bilan qizdirilganda dastlabki aldegid va ketonlarga parchalanadi.

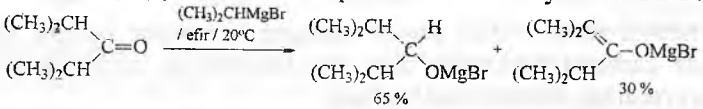
4. Aldegid va ketonlar magniyorganik birikmalar bilan birikish reaksiyasiga kirishib, alkogolyatlar hosil qiladi. Bunda magniyorganik birikma tarkibidagi radikal karbonil guruhning C atomiga, magniy esa O atomiga bog'lanadi. Alkogolyatlarni kislotaning suvli eritmasi bilan parchalab spirtlar sintez qilinadi:



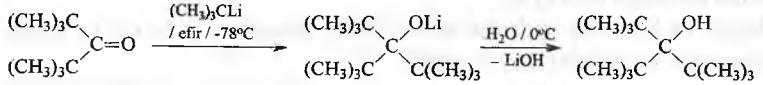
Keltirilgan usul bilan aldegidlardan tarkibidagi uglerod atomlari soni bittaga ortiq bo'lgan ikkilamchi spirtlar sintez qilinadi. Reaksiyaga chumoli aldegidi olinganda birlamchi spirtlar hosil bo'ladi. Ketonlardan esa uchlamchi spirtlar olinadi:



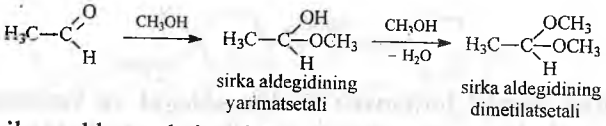
Magniyorganik birikmalarning karbonil birikmalar bilan reaksiyalaridan foydalanib ikkilamchi va uchlamchi spirtlar olish jarayonida enollanish va CO guruhning qaytarilishi kabi qo'shimcha reaksiyalar sodir bo'ladi.



Magniyorganik birikmalar o'rnida litiy organik birikmalar qo'llanilganda qo'shimcha reaksiyalar sodir bo'lmaydi. Bu usul hajmi katta alkil radikali tutgan uchlamchi spirtlarni sintez qilish imkonini ham beradi.

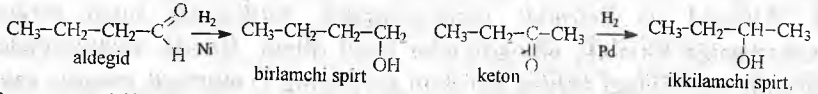


5. Aldegidlar suvsiz kuchli kislotalar katalizatorligida spirtlarni biriktiradi, bunda *atsetallar* hosil bo'ladi:



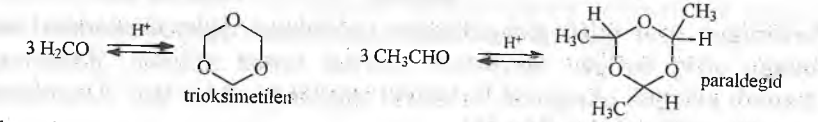
Ketonlar bilan ushbu reaksiyaning borishi qiyin kechadi.

6. Aldegidlar qaytarilganda birlamchi spirtlar, ketonlar qaytarilganda esa ikkilamchi spirtlar olinadi:



Qaytaruvchilar sifatida Li/NH_3, $LiAlH_4$ ishlatish mumkin (keyinroqqa qarang).

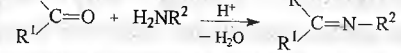
7. Aldegidlar trimerlanishidan 6 a'zoli geterohalqali birikmalar - *trioksan*lar hosil bo'ladi. Trioksanlar kislota katalizatorligida qizdirilganda qaytadan aldegidlarga parchalanadi:



Shu kabi aldegidlarning tetramerlanish mahsulotlarini ham olish mumkin. Masalan, atsetaldegid tetramerlanganda metaldegid (tetramer) hosil qiladi. Paraldegid kam zaharli uyqu chaqiruvchi, metaldegid esa shilliqqurtlarga qarshi vosita sifatida ishlatiladi.

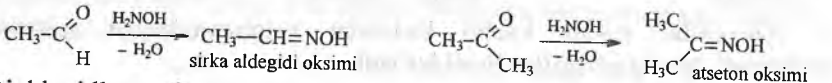
Karbonil guruhdagi O atomining almashinish reaksiyalari

1. Birlamchi amin ($-NH_2$) guruhi saqlagan birikmalar kuchsiz kislotali muhitda karbonil birikmalar bilan kondensatsiyaga kirishadi va Shiff asoslari (iminlar, imines) hosil bo'ladi.

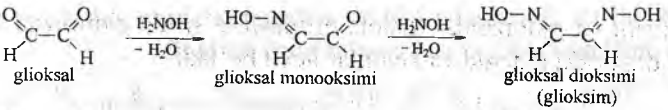


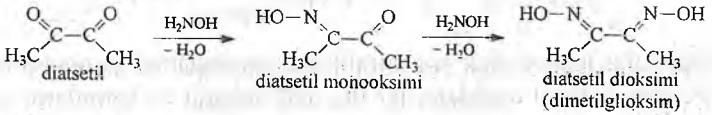
Ko'pgina almashmagan ($R^2=H$) iminlar beqaror birikmalar bo'lib polimerlanishga uchraydi.

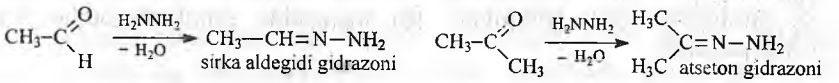
Aldegid va ketonlar gidroksilamin bilan oksimlar, gidrazin ta'sirida esa gidrazonlar va azinlar hosil qiladi:

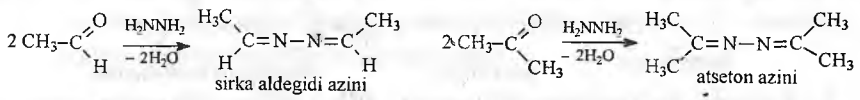


Dialdegidlar (glioksal) va diketonlar (diatsetil)dan reagentlar nisbatiga bog'liq holda mono- va dioksimlar sintez qilish mumkin:



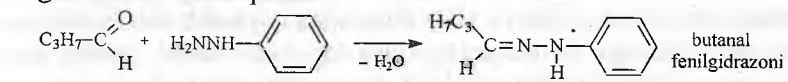


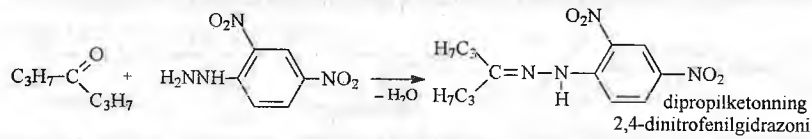




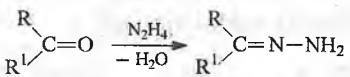
Reaksiya CO guruh qo‘sh bog‘iga nukleofil birikish bilan borib, so‘ngra suv ajraladi. Karbonil guruhning qutblanishini oshiruvchi kuchsiz kislotali muhitda reaksiya yaxshi ketadi, ammo kuchli kislotali muhitda protonlanish hisobiga aminning (nukleofil) konsentratsiyasi kamayadi, reaksiya ketishi qiyinlashadi.

Mos ravishda fenilgidrazinlar ham oksobirikmalar bilan fenilgidrazonlar hosil qiladi:



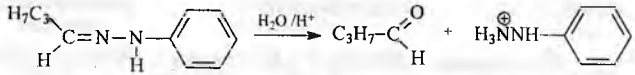


Gidrazonlar (gidrazin va keton) – umumiy formulasi $R^1R^2C{=}NNR^3R^4$ bo‘lib, karbonil birikma va gidrazinning kondensatsiya mahsulotidir. α-Dikarbonil birikmalarning bis-gidrazonlari $RNHN{=}CR^1CR^2{=}NNHR$ *ozazon*lar deyiladi. Gidrazonlar mono- va asimmetrik almashgan gidrazinlarning karbonil birikmalar bilan kondensatsiyasidan olinadi:

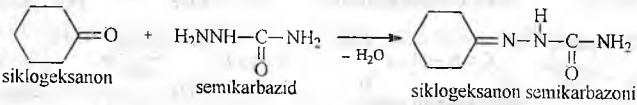


α-Gidroksikarbonil birikmalar (jumladan, aldoza va ketozalar ham) arilgidrazinlar bilan reaksiyada ozazonlar hosil qiladi. Gidrazon guruhidagi C atomi elektrofil, N atomi nukleofildir. Gidrazonlar rangli qattiq moddalar bo‘lib, oksobirikmalarni identifikatsiya qilish va ajratib olishda keng qo‘llaniladi.

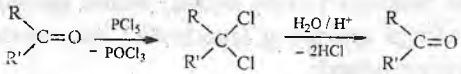
Oksim va gidrazonlar kislota eritmasi ta'sirida gidrolizga uchraydi, bunda dastlabki aldegid va ketonlar hosil bo'ladi.



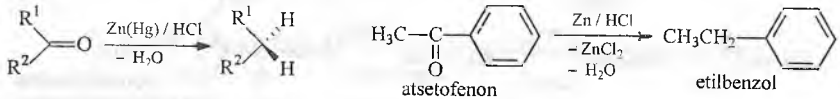
Oksimlar ham o'ziga xos aniqlikdagi suyuqlanish temperaturalariga ega bo'lgan kristall moddalar bo'lib, ular aldegid va ketonlarni aniqlash va ajratishda keng ishlatiladi. Bu maqsadda semikarbaziddan ham foydalaniladi:



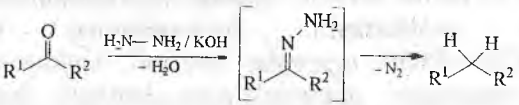
2. Karbonil birikmalarga PCl_5 (yoki PBr_5) ta'sir qilinganda geminal digaloidalkanlar hosil bo'ladi. Ularning kislotali gidrolizidan dastlabki aldegid va ketonlarni olish mumkin.



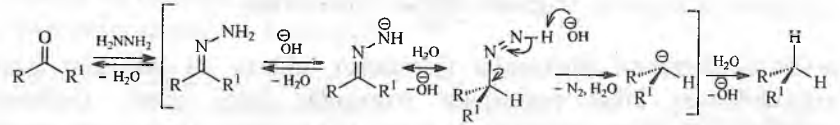
3. Karbonil birikmalar uglevodorodlargacha ham qaytariladi. Klemmensen (Clemmensen) reaksiyasi aromatik ketonlardagi karbonil guruhini rux amalgamasi va HCl ishtirokida qaytarish bo'lib, birlamchi alkil guruhiga ega alkilbenzollar olish imkonini beradi. Aytish joizki, shu turdagi alkilbenzollarni Fridel-Krafts usulida olib bo'lmaydi:

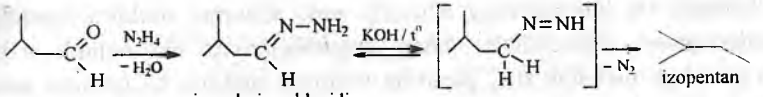


Gidrazin va kuchli asos yordamida keton guruhini to'liq qaytarish (Kijner-Volf reaksiyasi) mumkin:



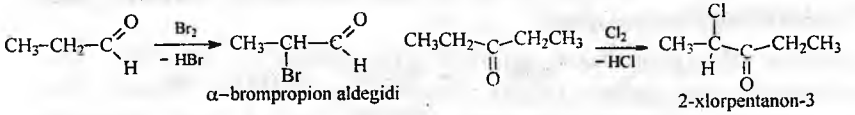
Reaksiyada erituvchi sifatida dietilenglikol ishlatiladi. Reaksiyaning oxirgi bosqichida karboniy anioni ajraladi:





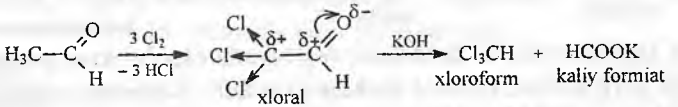
α-Metilen guruhi saqlovchi karbonil birikmalarning α-C-H atomi qatnashadigan reaksiyalar

Karbonil birikmalardagi kuchli qutblangan C=O guruh ta'sirida unga qo'shni C atomida elektron zichlik kamayadi, bu esa uning H atomlari reaksion qobiliyatini oshiradi. Masalan, α-C atomidagi vodorodlar galogenlarga oson almashinadi:



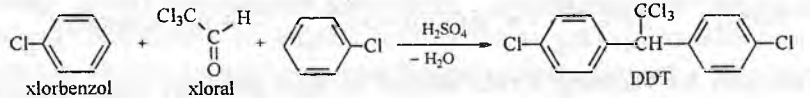
Karbonil guruhga nisbatan α-holatda joylashgan galogen atomlarining ham reaksion qobiliyatlari yuqori bo'ladi. α-Galogenaldegid va ketonlarning bug'lari burun va ko'z shilliq pardalariga kuchli achishtiruvchi (*lakrimatorlik*) ta'sirga ega.

Sirka aldegidi va metilketonlarning ortiqcha miqdordagi galogen bilan reaksiyasida metil guruhning barcha H atomlari galogenga almashinadi. Trigaloid hosilaning C-C bog'i kuchli qutblangan bo'lib, ishqor ta'sirida oson uziladi:



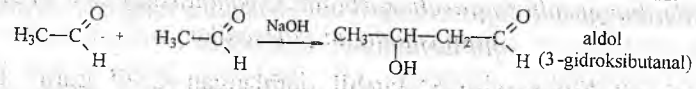
Bu reaksiya galoformlar (xloroform, bromoform, yodoform) sintezi va organik birikma tarkibidagi CH_3CO- va $CH_3CH(OH)$- guruhlarni aniqlashda ishlatiladi.

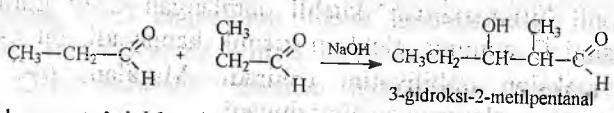
Xloralning xlorbenzol bilan o'zaro ta'siridan muhim insektitsid - DDT (4,4'-dixlordifeniltrixlormetilmetan) olinadi:



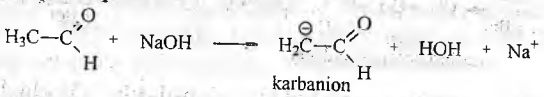
Bitta uglerod atomida ikki va undan ortiq -OH guruh saqlagan birikmalar beqarorligi ma'lum. Ammo xloralga suv birikishi mahsuloti - xloralgidrat $Cl_3CCH(OH)_2$ (kristall modda) xlor atomlarining –I ta'sirlari hisobiga barqaror birikma bo'ladi.

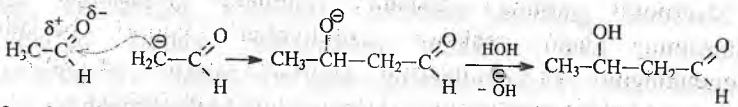
2. Aldegid va ketonlarning ishqoriy yoki kislotali muhitda boradigan kondensatsiya reaksiyalari - *aldol kondensatsiyasi* deb ataladi, u faqat CO guruhga nisbatan α-C atomida vodorod mavjud bo'lganida amalga oshadi. Masalan, sirka aldegidining past haroratdagi suyultirilgan ishqor eritmasi katalizatorligidagi kondensatsiyadan aldol hosil bo'ladi:



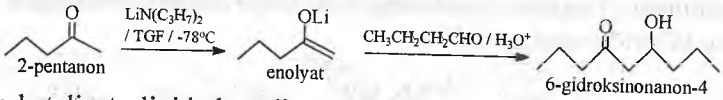


Bunda ishqor ta'sirida hosil bo'lgan karbanion ikkinchi aldegid molekulasiga hujum qiladi:

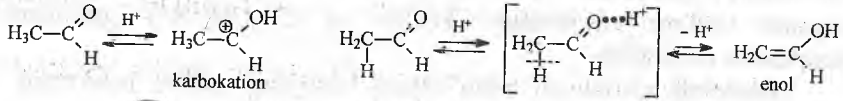


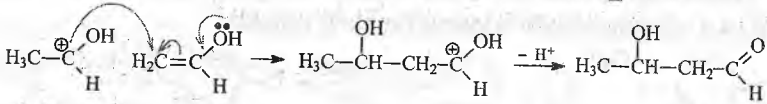


Quyidagi misolda 2-pentanon litiy diizopropilamidi ($LiN(i\text{-}C_3H_7)_2$) ta'sirida deprotonlanadi va hosil bo'lgan enolyat butanal bilan reaksiyaga kirishadi:

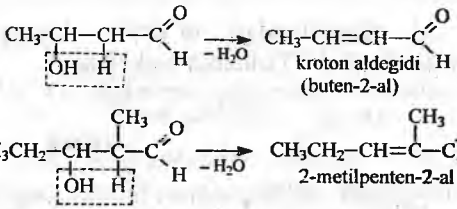


Kislota katalizatorligida boradigan reaksiyada oksobirikma proton (H^+) ta'sirida karbokation va enol shakllarga o'tadi. Karbokationning enolga hujumidan esa aldol hosil bo'ladi:

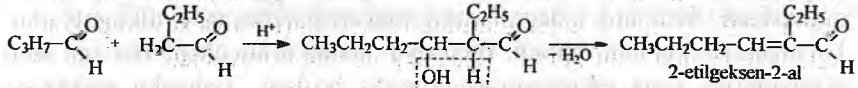




Tarkibida bir vaqtning o'zida aldegid va spirt guruhlari tutgan aldollar suv bilan aralashadigan suyuqliklar bo'lib, ularni past bosim (vakuum)da haydab olish mumkin. Ular beqaror birikmalar hisoblanadi, suv ajralishi natijasida α,β-to'yinmagan karbonil birikmalarga o'tadi:



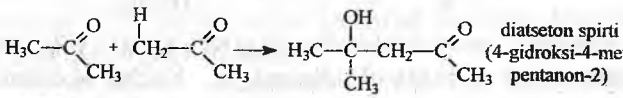
α-Holatda metilen guruhi tutgan aldegidlarning α,β-to'yinmagan karbonil birikma hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyasi *kroton kondensatsiyasi* deb ataladi:

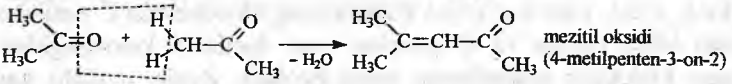


Kuchli ishqorlar ta'sirida aldegidlarning kondensatsiyasi shiddatli boradi, bunda smolasimon (quyqa) yuqori molekulyar birikmalar aralashmasi hosil bo'ladi. Bunga sabab kondensatsiya mahsulotlari tarkibida aldegid guruh saqlanib qoladi, ular orasida o'zaro aldol va kroton kondensatsiyalari davom etadi. Ketonlarda bunday jarayonlarning sodir bo'lishi qiyin.

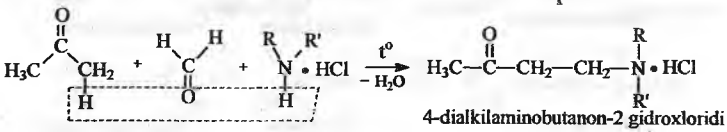
Yangi C-C bog'lari hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyalar *kondensatsiya reaksiyalari* deb ataladi. Reaksiya kichik molekulyar birikmalar (suv, ammiak) ajralmasligi (*aldol kondensatsiyasi*) yoki ularning ajralishi bilan (*kroton kondensatsiyasi*) sodir bo'ladi. Masalan, atsetonning aldol kondensatsiyasidan *diatseton spirti*, kroton kondensatsiyasidan esa *mezitil oksidi* hosil bo'ladi:



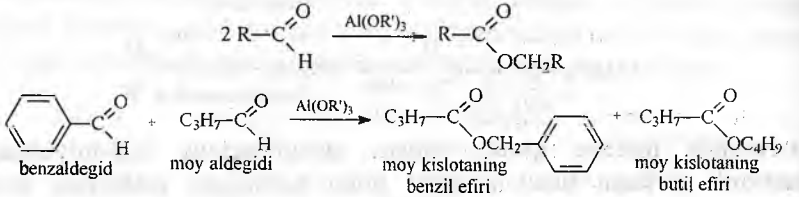




3. Ketonlar va α-CH bog'ga ega bo'lgan aldegidlar ikkilamchi amin tuzlari bilan formaldegid ishtirokida kondensatsiyada qatnashadi (Mannix reaksiyasi). Reaksiyani suvli eritmada yoki spirtda olib borish mumkin. Bunda α-dialkilaminometilketonlar sintez qilinadi:



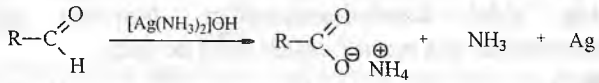
4. Aldegidlar Al alkagolyatlari ta'sirida disproporsiyalanadi va murakkab efirlar hosil qiladi (Tishenko reaksiyasi):



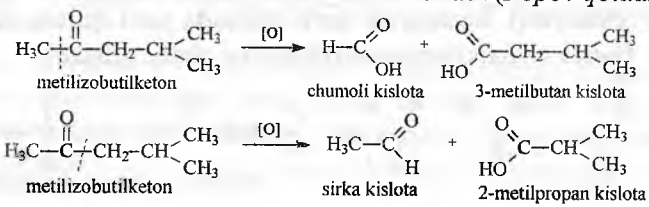
Reaksiyada alifatik, aromatik va ayrim geterotsiklik aldegidlar qatnashadi. Aromatik aldegidlarning reaksiyalari Na va K alkogolyatlari katalizatorligida ham boradi. Reaksiya odatda erituvchisiz (ba'zan inert erituvchida) xona temperaturasida sodir bo'ladi. Tishenko reaksiyasi mexanizmi to'liq o'rganilmagan. Ammo reaksiyaning asosiy bosqichida, Kannitsaro reaksiyasidagi kabi, gidrid ionining molekulalararo ko'chishi bilan borishi aniqlangan.

Aldegid va ketonlarni oksidlash

Aldegidlar karbon kislotalargacha oson oksidlanadi. Ular hatto havo kislorodi yoki kumush gidroksidining ammiakdagi eritmasi ($[Ag(NH_3)_2]OH$ "*kumush ko'zgu reaksiyasi*") kabi kuchsiz oksidlovchilar ta'sirida ham oksidlanadi. Kumush ko'zgu reaksiyasi aldegidlarga xos sifat reaksiya hisoblanadi.



Ketonlar havo kislorodi, $[Ag(NH_3)_2]OH$ yoki boshqa kuchsiz oksidlovchilar ta'sirida oksidlanmaydi. Kuchli oksidlovchilar ta'sirida ($KMnO_4$, CrO_3 yoki $K_2Cr_2O_7$) ketonlarning oksidlanishi C zanjirlarining uzilishi bilan boradi va C atomlari soni dastlabki ketondagidan kam bo'lgan kislotalar aralashmasi hosil bo'ladi. Zanjir uzilishi karbonil guruhi yonidan sodir bo'ladi. Nosimmetrik ketonlarda ikki xil zanjir uzilish mahsulotlari – to'rt xil kislota hosil bo'ladi (*Popov qoidasi*):

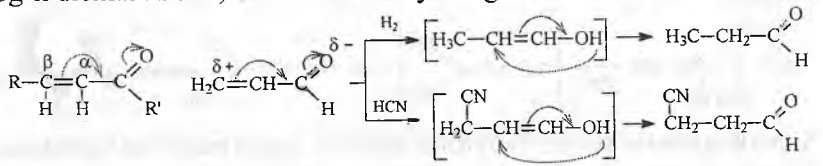


Oksidlanish mahsulotlarini o‘rganish orqali dastlabki keton tuzilishi aniqlanadi.

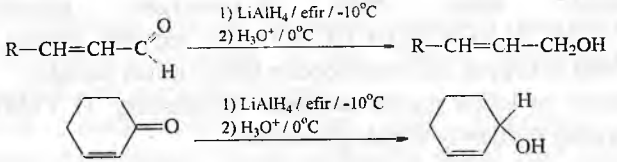
3. To‘yinmagan aldegid va ketonlar

Qo‘sh C=C bog‘i CO guruhdan bittadan ortiq oddiy bog‘ bilan ajralgan to‘yinmagan oksobirikmalarda bu guruhlarning o‘zaro ta’siri kam bo‘ladi. Kon’yugirlangan qo‘sh bog‘lar sistemasiga ega bo‘lgan α,β-to‘yinmagan karbonil birikmalarda esa bu ta’sir kuchli bo‘lib, ikkala guruhning ham reaksion qobiliyati ortadi.

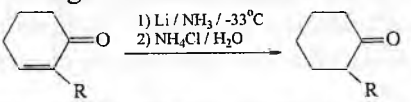
α,β-To‘yinmagan karbonil birikmalar odatda kon’yugirlangan qo‘sh bog‘li dienlar kabi 1,4-birikish reaksiyalariga kirishadi.



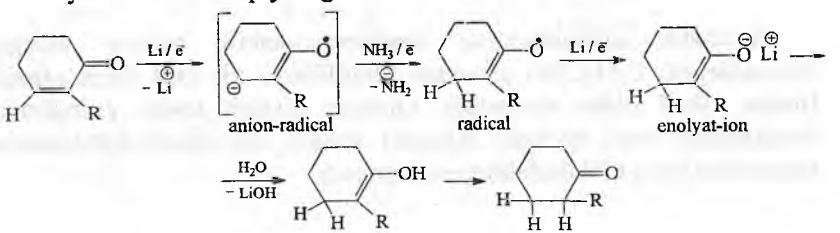
Karbonil birikmalarni $LiAlH_4$ ($NaBH_4$) ta’sirida qaytarish gidrid ionining (H^-) karbonil guruhiga nukleofil birikishi orqali boradi:



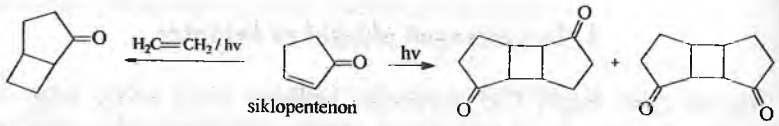
To‘yinmagan aldegid va ketonlardagi CO guruh o‘zgarishsiz qolgani holda α,β-holatdagi C=C qo‘sh bog‘ni qaytarish mumkin. Qaytaruvchi sifatida suyuq ammiakdagi Li ishlatiladi:



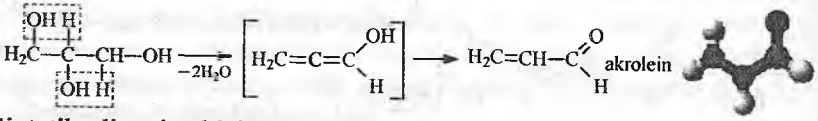
Reaksiya mexanizmi quyidagicha:



Siklopentenon yorug'lik nuri ta'sirida fotodimerlanadi. Shu sharoitda u etilen bilan birikadi:



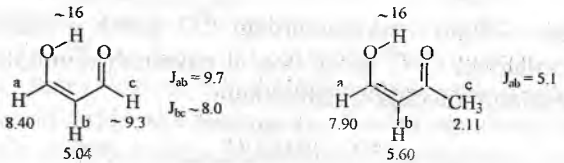
To'yinmagan aldegidlarning dastlabki vakili *akrolein* (propenal) $H_2C{=}CH\text{-}CHO$ (qayn.T. 52°C) rangsiz, o'tkir hidli suyuqlik. Moy va yog'lar 300°C dan yuqori haroratda qizdirilganda (dug'langanida) chiqadigan hid akroleinning oz miqdorda hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi. Suv tortib oluvchi moddalar ta'sirida glitserindan akrolein olinadi:



Sintetik glitserin shlab chiqarishda akrolein oraliq mahsulot hisoblanadi. Texnikada u propilenni katalitik oksidlab olinadi. Akroleinning gomologlari kroton kondensatsiyasida hosil bo'ladi.

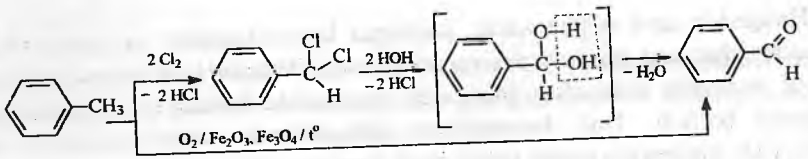
Yoqimli sitrus hidli to'yinmagan aldegid *sitral* $(CH_3)_2C{=}CH(CH_2)_2C(CH_3){=}CHCHO$ efir moylari (limon) tarkibida tabiiy holda uchraydi, uni propilendan sintez qilish mumkin.

Aldegid va keton guruhi saqlagan enollarning ^1H YaMR-spektrida protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari:

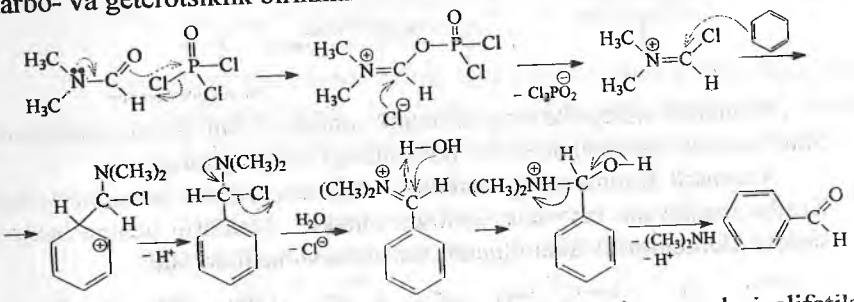


4. Aromatik aldegid va ketonlar

Aromatik aldegidlarning dastlabki vakili benzoy aldegidi (benzaldegid) C_6H_5CHO sanoatda toluoldan 2 xil usul bilan olinadi. Bunda toluol oldin xlorlanadi. Olingan dixlorli hosila gidrolizidan benzaldegid hosil bo'ladi. Ikkinchi usulda esa toluol katalizatorlar ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlanadi.

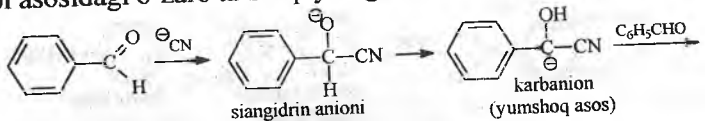


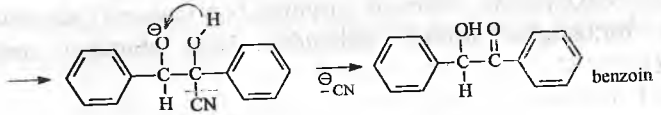
Aromatik halqaga karbonil guruhini kiritish usullaridan biri Vilsmeyer-Xaak (Vilsmeier-Haak) reaksiyasi bo'lib, u ikki bosqichdan iborat: Vilsmeyer-Xaak reagentining hosil bo'lishi va uning halqaga birikishi. Reagent kuchsiz elektrofil bo'lganligi sababli reaksiya elektronlarga boy karbo- va geterotsiklik birikmalar bilan oson boradi.



Benzaldegid tarkibidagi aldegid guruhning kimyoviy xossalari alifatik aldegidlar xossalariga o'xshash bo'ladi, ammo benzaldegid havo kislorodi ta'sirida juda oson oksidlanadi.

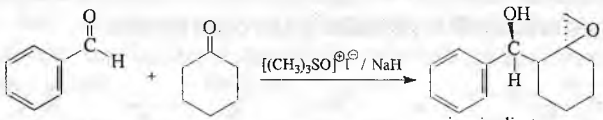
Aromatik aldegidlarning o'ziga xos reaksiyasi *benzoin kondensatsiyasi* hisoblanadi. Bunda aldegidga sianid ioni birikishidan siangidrin anioni hosil bo'ladi, so'ngra u karbanion shakliga o'tadi. Pirson klassifikatsiyasiga ko'ra "yumshoq asos" bo'lgan ushbu karbanion ikkinchi aldegid molekulasidagi CO guruhning C atomiga ("yumshoq kislota") birikadi. Qattiq va yumshoq kislota va asoslar prinsipi asosidagi o'zaro ta'sir quyidagi sxema bo'yicha boradi:





Halqasida turli o‘rinbosarlar saqlagan benzaldegidlar va geterotsiklik aldegidlar ham ushbu reaksiyaga kirishadi. Benzoin kondensatsiyasi ikki xil aromatik aldegidlar bilan olib borilganda nosimmetrik benzoinlar hosil bo‘ladi. Turli benzoinlarni aldegidlardan atsetonsiangidrin va K_2CO_3 ishtirokida sintez qilish usuli ham mavjud.

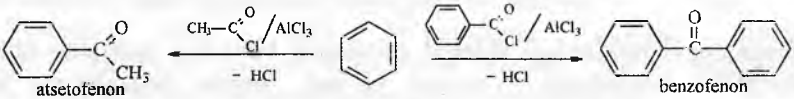
Benzaldegidning siklogeksanon bilan aldol kondensatsiyasi va epoksidlash reaksiyalari birgalikda Kori-Chaykovskiy reagenti ishtirokida olib borilganda to‘rtta mumkin bo‘lgan epoksispirtlardan faqat bitta diastereomer sintez qilingan:



sin, sin-diastereomer

Aromatik aldegidlarning aromatik aminlar bilan kondensatsiyasida Shiff asoslari (anillar) hosil bo‘ladi (oldingi bobga qarang).

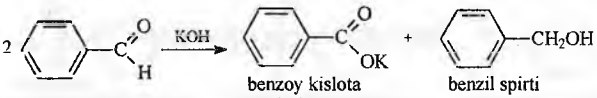
Aromatik ketonlarning dastlabki vakili atsetofenon benzolni Fridel-Krafts reaksiyasi bo‘yicha atsillab olinadi. Atsillash uchun benzoy kislota xlorangidridi ishlatilganda benzofenon hosil bo‘ladi:



atsetofenon benzofenon

Alifatik va aromatik aldegidlar uchun ko‘pgina o‘xshash reaksiyalar xarakterli bo‘lib, odatda bu reaksiyalarda alifatik aldegidlar faolroq qatnashadi. Karbonil guruhi elektronlarining benzol halqasi elektronlari bilan tutashishi esa aromatik aldegidlarning reaksion qobiliyatini biroz kamaytiradi.

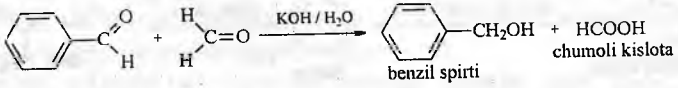
*Kannitsaro reaksiyasi*da ishqorning suvli yoki suvli-spirtli eritmasi ta’sirida aromatik aldegidlar teng mol miqdorlardagi spirt va kislota hosil qiladi. Masalan:



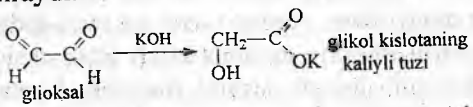
benzoy kislota (kaliyli tuzi) benzil spirti

Ushbu reaksiya aromatik va geterotsiklik aldegidlarga xos oksidlanish-qaytarilish reaksiyasidir. Aldegid guruhiga bog‘langan C atomida (α-C) vodorod bo‘lmagan alifatik aldegidlar ham shunday reaksiyaga kirishadi.

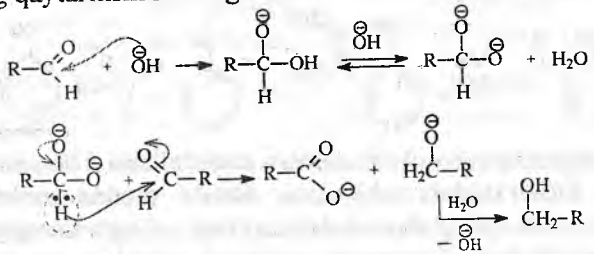
Ikki xil aldegid ham Kannitsaro reaksiyasiga kirishishi mumkin. Masalan, benzaldegid va formaldegidning o'zaro ta'sirlashishidan benzil spirti va chumoli kislotasi hosil bo'ladi:



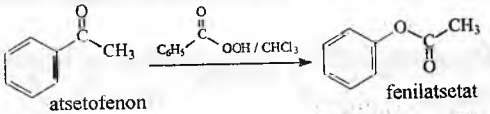
Kannitsaro reaksiyasi sharoitida glioksal ichkimolekulyar oksidlanish qaytarilishga uchraydi:

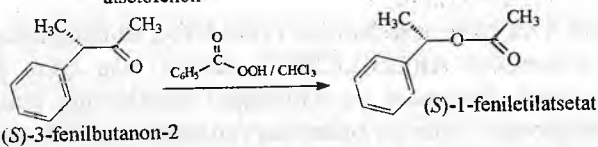


Kannitsaro reaksiyasi gidrid ioni (H^-) ko'chib o'tishi bilan boradi. Ishqor katalizatorligida boradigan ushbu reaksiyada bir molekula aldegidning qaytarilishi hisobiga ikkinchisi oksidlanadi:

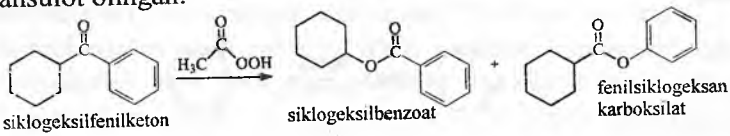


Ketonlarni kislota gidroperoksidlari bilan oksidlanganda murakkab efirlar olingan (Bayer-Villiger reaksiyalari). Reaksiya ichkimolekulyar qayta guruhlanish bilan boradi. Bunda optik faol birikmalarning konfiguratsiyasi o'zgarmaydi:

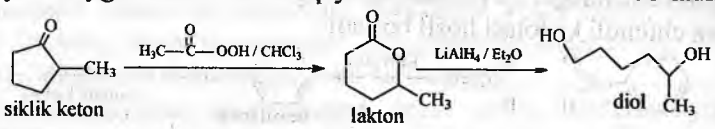




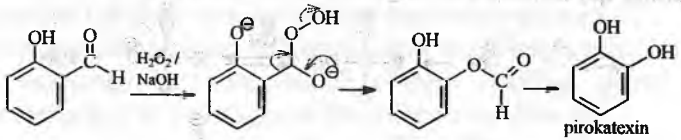
Siklogeksilfenilketonni peroksisirka kislota bilan oksidlanganda ikki xil mahsulot olingan:



Siklik ketonlar shunday oksidlanganda *laktonlar*, ularning litiyalyuminiygidrid ishtirokida qaytarilishidan diollar hosil bo'ladi:

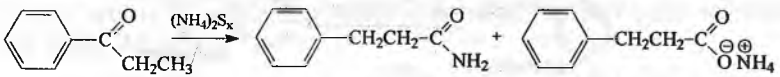


Aldegidlarni kislota peroksidlari bilan oksidlash karbon kislotalar yoki formiatlar hosil bo'lishi bilan borsa-da, ketonlarni oksidlash kabi sintetik jihatdan qulay emas. Ammo, *orto-* va *para*-gidroksibenzaldegid yoki atsetofenonlarni ishqoriy muhitda H_2O_2 bilan oksidlash katexol va xinollar olish imkonini beradi. Ushbu sharoitda benzaldegiddan faqat benzoy kislota olinadi. Ammo, *orto*-gidroksibenzaldegid (salitsil aldegidi)dan yuqori unumda pirokatexin, 2-gidroksi-3,4-dimetil-atsetofenondan esa 3,4-dimetilpirokatexin hosil bo'ladi:



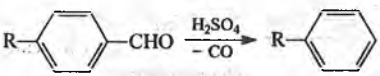
Benzofenonlarning oksihosilalari materiallarni UB-nurning salbiy ta'siridan himoyalashda ishlatiladi. Bunda modda molekulasi nur kvantlarini yutib qo'zg'algan holatga o'tadi, so'ngra energiyani yuqori to'lqin uzunlikdagi fluoressent nurlanish shaklida ajratadi. Ularni fotokimyoviy jarayonlarda sensibilizatorlar sifatida ishlatish yuqoridagi xossalarga asoslanadi.

Arilalkilketonlarni ammoniy polisulfid bilan qizdirilganda tegishli kislotaning ammoniyli tuzi va amidi hosil bo'ladi (Vilgerodt reaksiyasi):



Reaksiyada S va birlamchi aminlar (yoki NH_3) ishlatilganda (Vilgerodt-Kindler) *tioamidlar* $Ar(CH_2)_nCSNR_2$ olinadi, ular oson gidrolizlanib kislotaga o'tadi. Birlamchi va ikkilamchi aminlarning reaksiyalaridagi oraliq mahsulotlar – *imin* va *enamin*lar (enamines) ajratib olingan.

Trialkil- va trialkoksibenzaldegidlar sulfat kislota ta'sirida dekarbonillanadi:



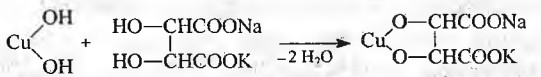
5. Aldegid va ketonlarni bir-biridan ajratish

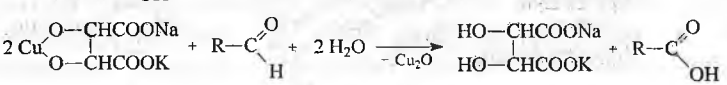
Ikki sinf vakillari (aldegid va ketonlar) ham H_2, HCN, RMgX larni biriktirishi, oksim va fenilgidrazonlar hosil qilishi, karbonil kislorodini ikkita galogenga almashtirishi mumkin.

Ammo aldegid va ketonlar orasida keskin farq ham mavjud. Tarkibida karbonil guruhga qo'shni metil yoki ikkita metilen guruhga ega bo'lgan ketonlargina $NaHSO_3$ bilan reaksiyaga kirishadi.

Aldegidlarni ketonlardan farqlash uchun kumush ko'zgu reaksiyasi, mis(II)gidroksid ta'sirida (Feling eritmasi) aldegidlardan qizil cho'kma tushishi (Cu_2O) va ularning fuksinsulfit kislota eritmasini qizil rangga kiritishi kabi reaksiyalardan foydalaniladi.

$$CuSO_4 + 2\,NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$





Qizil rangli fuksin bo'yog'i eritmasi SO_2 ta'sirida rangsizlanadi. Bu rangsiz eritma aldegidlar ta'sirida yana qizil bo'yoqni hosil qiladi.

Aldegidlardan farqli ravishda ketonlar yumshoq sharoitda ishqorlar ta'siridagi kondensatsiyada (ba'zi holatlardan tashqari) qatnashmaydi, spirtlar bilan faqat Lyuis kislotalari ishtirokida atsetallar hosil qiladi, fuksinsulfit kislotaning eritmasini qizil rangga bo'yamaydi. Ketonlarni oksidlash (zanjir uzilishi) va ularning kondensatsiya reaksiyalari aldegidlarga nisbatan qiyin sodir bo'ladi.

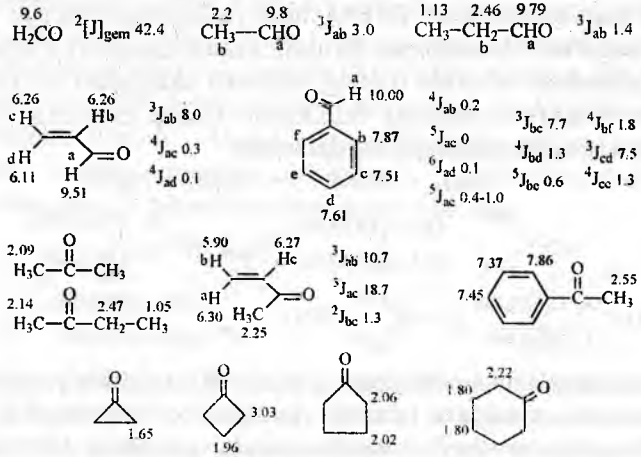
6. Aldegid va ketonlarning tuzilishini aniqlash

Modda tarkibida karbonil guruh mavjudligi gidroksilamin yoki 2,4-dinitrofenilgidrazin yordamida tegishli oksim yoki 2,4-dinitrofenil-gidrazonlar olish bilan oson aniqlanadi.

Karbonil birikmalardagi CO guruh IQ-spektrning 1650-1750cm^{-1} sohasida kuchli yutilish chiziqlarini beradi. Karbonil guruh elektronlari molekulaning boshqa qismlari elektronlari bilan tutashgan bo'lsa yutilish chiziqlari past chastotali soha tomon 30-40cm^{-1} ga siljiydi.

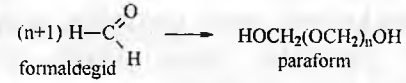
UB-spektrda karbonil guruh ~270nm sohadagi yutilish chiziqlariga ega. Intensivligi kam bo'lgan ($\varepsilon \approx 15\text{-}80$) bunday yutilish kislorod atomidagi bo'linmagan juft eletronlarning $n \rightarrow \pi^*$ o'tishi bilan bog'liq.

^{1}H YaMR-spektrida aldegidlardagi -CHO guruh protoni juda kuchsiz maydonda (~9m.u.) kuzatiladi. Karbonil guruh ta'sirida qo'shni H atomlari ham kuchsiz maydon tomon 1-1.2m.u. ga siljiydi. Masalan, atsetaldegidning ^{1}H YaMR spektri: 9.8m.u. (-CHO, k., J=3.0Gts), (2.2m.u. (CH_3, d., J=3.0Gts). Dietilketon spektri: 1.04m.u. (-CH_3, t., J=6.9Gts), 2.42m.u. (CH_2, k., J=6.9Gts).

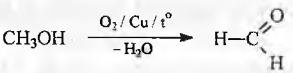


7. Aldegid va ketonlarning ayrim vakillari

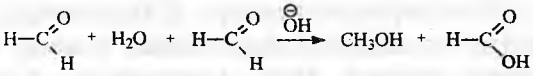
Chumoli aldegid (formaldegid) o'tkir hidli gaz. Uning suvdagi 30-40% li eritmasi - *formalin* zaharli, dezinfeksiyalovchi vosita bo'lib, o'simlik urug'iga ishlov berishda, anatomik preparatlarni saqlashda ishlatiladi. Formalin uzoq vaqt saqlanganda yoki bug'latilganda tarkibidagi formaldegidning polimerlanishidan paraform hosil bo'ladi:



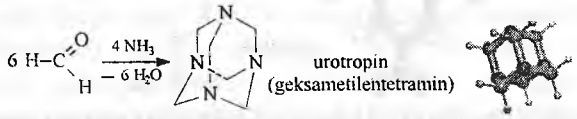
Sanoatda formaldegid metil spirtini havo kislorodi ta'sirida oksidlab olinadi.



Formaldegidning kimyoviy xossalari boshqa aldegidlardan keskin farq qiladi. Masalan, u ishqoriy muhitda kondensatsiyaga kirishmasdan, disproporsiyalanish natijasida spirt va kislota hosil qiladi.

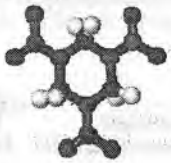


Uning fenol va mochevina bilan kondensatsiyasidan mos ravishda fenolformaldegid va mochevina-formaldegid (karbamid) smolalar olinadi. Suvli eritmadagi NH_3 bilan kondensatsiyasidan urotropin hosil bo'ladi (A.M. Butlerov, 1859y):

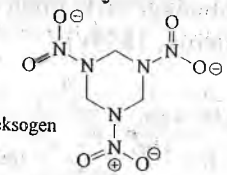


Geksametilentetramin ($(CH_2)_6N_4$ yoki $C_6H_{12}N_4$, urotropin, 1,3,5,7-tetraazaadamantan) oq kristall modda, qisman shirin ta'mli, suyuq.T. 263°C; 270°C haroratda sublimatsiyalanadi; parchalanish T. 280°C; zichligi 1.27g/ml (25°C). Suv, spirt, xloroformda yaxshi, efirda kam eriydi. Kuchli gigroskopik, spirtdan qayta kristallanadi. Tuzilishi adamantanga o'xshash. U toza holda (antiseptik) va dorilar kombinatsiyasi shaklida tibbiyotda ishlatiladi (masalan, *kalseks* - urotropinning $CaCl_2$ bilan kompleksi - grippga qarshi vosita). Uning ta'sir mexanizmi ozod formaldegid chiqarib bakteriyalar oqsilini denaturatsiya qilishiga asoslanadi. U peshobning kislotali muhitida parchalanadi va siydik yo'lidagi bakteriyalarga ta'sir qiladi. Urotropin kislotali muhitda gidrolizlanib formaldegid va NH_3 hosil qiladi. Sulfat kislota bilan qizdirilganida formaldegid hidi, ishqorlar bilan qizdirilganida NH_3 hidini beradi. Kuchsiz kislotalar bilan beqaror tuzlar hosil qiladi, kuchli kislotalar ta'sirida ularning ammoniy tuzlari va formaldegidga parchalanadi. Nitrat kislotaning spirtdagi eritmasi bilan mononitrat, suvdagi 60%li eritmasi bilan esa dinitrat cho'kmasini hosil qiladi. Urotropin kuchsiz nukleofil (benzil-, allil- va fenatsil-galogenid)lar ta'sirida monoalmashgan geksaimin tuzlarini hosil qiladi. Bu tuzlar alkagoliz qilinganda birlamchi aminlarga o'tadi (Delepin reaksiyasi), kislotali gidrolizda esa aldegidlar (Somle reaksiyasi) hosil qiladi. Urotropinning sirka kislotadagi eritmasi yumshoq oksidlovchi agent bo'lib, aminlarni aldegid va ketonlargacha oksidlashda ishlatiladi. Urotropin bilan fenolni formillash mumkin (Daff reaksiyasi). Urotropinni tutovchi nitrat kislota bilan ammoniy nitrat va sirka angidridi ishtirokida qizdirish orqali geksogen olinadi.

Geksogen (siklotrimetilentrinitramin) $(CH_2)_3N_3(NO_2)_3$ portlovchi modda. Geksogen oq kristall kukun, hidsiz, ta'msiz, kuchli zahar. Zichligi 1.82g/ml. Suyuq.T. 204°C (parchalanish). Suvda erimaydi, spirt, efir, benzol, toluol va xloroformda kam, atseton, DMFA, kons. HNO_3 va CH_3COOH kislotalarda yaxshi eriydi:



geksogen

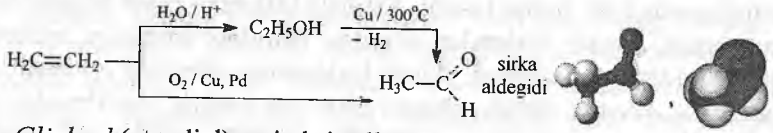


Sulfat kislota, ishqorlar ta'sirida va qizdirilganda parchalanadi.

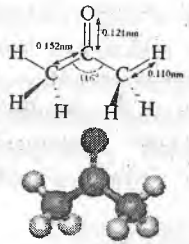
Urotropin pishloq ishlab chiqarishda, ikrani konservalashda, fenol-formaldegid smolalarining qotiruvchisi, korroziya ingibitori sifatida qo'llaniladi. U fungitsid, portlovchi moddalar ishlab chiqarishda reagent bo'lib xizmat qiladi. "Quruq yonilg'i", "quruq spirt" nomlari bilan savdoga chiqariladi.

Formaldegid plastmassalar, sun'iy teri va sun'iy ipak olishda ham ishlatiladi.

Sirka aldegid (atsetaldegid, qayn.T. 21°C) o'ziga xos o'tkir hidli suyuqlik. U katalizatorlar (Mn^{2+}) ishtirokida havo kislorodi bilan oson oksidlanib sirka kislotani hosil qiladi. Sanoatda etilendan ikki xil usulda sirka aldegidi olinadi. Ulardan biri etilenni to'g'ridan-to'g'ri suyuq fazada kislorod (yoki havo) bilan oksidlash, ikkinchisi suv birikishidan hosil bo'ladigan spirtni degidrogenlash.



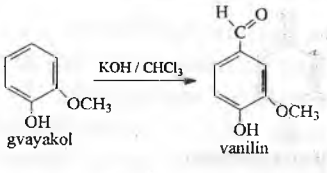
Glioksal (etandial) sariq kristall modda.



Atseton (dimetilketon, propanon-2) $(CH_3)_2CO$ va boshqa ketonlar organik birikmalar uchun yaxshi erituvchilar bo'lib, kimyo sanoatida keng ishlatiladi. Atseton nitrotsellyulozani yaxshi eritadi. Sirka kislotaning Ca li tuzini parchalab yoki sintetik izopropil spirtini oksidlab atseton sintez qilinadi. Kumoldan fenol olish jarayonida ham hosil bo'ladi.

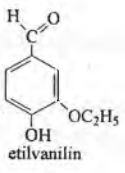
Diatsetil (butandion-2,3) sariq rangli suyuqlik.

Vanilin (vanilal) $C_8H_8O_3$ rangsiz ignasimon kristall modda. Uning tarkibida aldegid, oddiy efir va fenol funksional guruhlari mavjud. Vanilin *vanili* o'simligida glikozid shaklida uchraydi. Asosan oziq-ovqat (muzqaymoq, shokolad), parfyumeriya va farmatsevtika sanoatida aromatizator sifatida sintetik vanilin ishlatiladi. Valilindagi metoksi ($-OCH_3$) guruh o'rnida etoksi ($-O-CH_2CH_3$) guruh bo'lgan etilvanilin yanada kuchli hidga ega. Vanilin sintezi dastlab evgenoldan (atirgul moyidan ajratiladi) amalga oshirilgan. Hozirda vanilin *gvayakol* (o-metoksifenol), glioksil kislotasi (HCO-COOH) va lignindan sintez qilinadi. Lignin asosida olingan vanilinda apotsinin qo'shimchasi borligi sababli xushbo'y hidi yanada o'tkir bo'ladi:



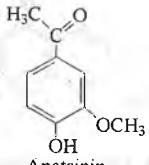


Vanili o'simligi va uning ekstrakti



Apotsinin (atsetovanilon) o'simlikda uchraydigan aromatik birikma bo'lib, fermentlarni ingibirlovchi farmakologik xossaga ega. *Apotsinin* sovuq suvda kam, qaynoq suvda, shuningdek, spirt, benzol, xloroform va efirda eriydi. Suvdan qayta kristallanganda ignasimon kristallar hosil qiladi. Kuchsiz vanil hidiga ega.





Apotsinin



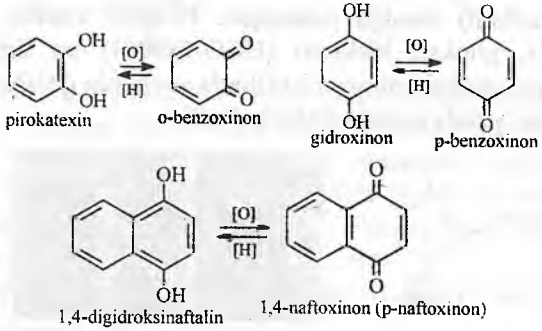
Apotsinin saqlovchi o'simlik (*Apocynum cannabinum*)

Apotsinin jigar va yurak xastaliklarida ishlatiladigan *Apocynum cannabinum, Picrorhiza kurroa* o'simliklaridan ajratib olingan. Uning shamollashga qarshi ta'siri organizmda kislorodning faol shakllari hosil bo'lishini bartaraf etishi bilan bog'liq. *Vanilin* kam miqdorlarda zaytun yog'i, sariyog', malina va lichi mevalari tarkibida bo'ladi. Tabiiy vanilin *Vanilla planifolia* o'simligidan olinadi. Ferul kislotasidan mikroorganizmlar ta'sirida biosintetik usulda ham vanilin olingan. Hozirda vanilin neftkimyo xomashyosidan sintez qilinadi. Vanilin

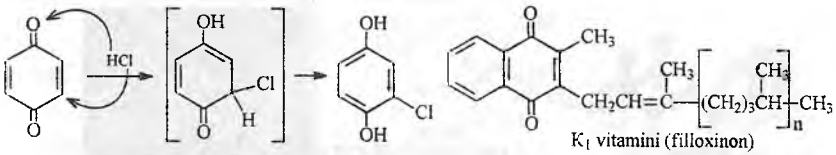
YuQXda reaksion aralashma komponentlarining ko‘rinishini yaxshilovchi bo‘yoq sifatida ishlatilishi mumkin.

8. Xinonlar

Kon’yugirlangan qo‘sh bog‘lar sistemasiga ega bo‘lgan *xinonlar* *orto-* va *para*-holatlarida gidroksil yoki aminoguruh tutgan aromatik birikmalarni (fenollar, anilinlar) oksidlash natijasida hosil bo‘ladi:



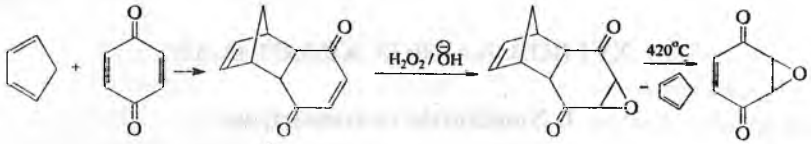
Reaksion qobiliyati yuqori bo‘lgan xinonlarning barchasi rangli birikmalardir. Ular osonlik bilan fenollargacha qaytariladi. Masalan, p-benzoxinon askorbin kislotasi ta’sirida gidroxinongacha qaytariladi. Shuningdek, α,β-to‘yinmagan ketonlar kabi turli moddalar (spirtlar, aminlar, organik va noorganik kislotalar) bilan 1,4-birikish reaksiyalariga kirishadi:



Qon quyilishining oldini olish xususiyatiga ega bo‘lgan K guruhi vitaminlari xinonlar sinfiga kiradi. Yashil o‘tlar, barglar, poliz ekinlari tarkibida K_1 vitamini – *filloxinon* uchraydi, u sintez yo‘li bilan ham olingan. K guruhi vitaminlari o‘simlik olamida keng tarqalgan va E guruh vitaminlari (ko‘payish vitaminlari) bilan genetik bog‘langan.

Dils-Alder va retro-dien reaksiyalarini birgalikda qo‘llash boshqa usullarda olinishi qiyin bo‘lgan birikmalar sintez qilish imkonini beradi. Masalan, p-benzoxinonni to‘g‘ridan-to‘g‘ri oksidlab uning epoksidini olib bo‘lmaydi, bunda malein angidridi epoksidi hosil bo‘ladi. Ammo, siklopentadienning p-benzoxinon bilan adduktini epoksidlash va

mahsulotning retro-dien parchalanishi natijasida benzoxinon epoksidini olish mumkin.



p-Benzoxinonning ^1H YaMR spektrida protonlarning kimyoviy siljishi 6.78m.u. sohasida kuzatiladi.

Savol va topshiriqlar

1. p-Benzoxinonning askorbin kislotasi ta'sirida gidroxinonga qaytarilish reaksiyasining tenglamasini yozing.
2. Siklogeksen-2-ondan siklogeksanon olish uchun qaysi reagentni ishlatish lozim? a) Litiy alyumogidridi, b) natriy borgidridi, d) Pd dagi vodorod, e) suyuq ammiakdagi litiy.
3. Quyidagi birikmalarning qaysilari galoform reaksiyasiga kirishadi? a) Pentanon-2, b) pentanon-3, d) trimetilsirka aldegidi, e) butanol-2.
4. Quyidagi birikmalarni enollanishga moyilligi ortib borish tartibida joylashtiring:

a) siklogeksanon; b) siklogeksandion-1,3; d) dixlorsirka aldegidi.

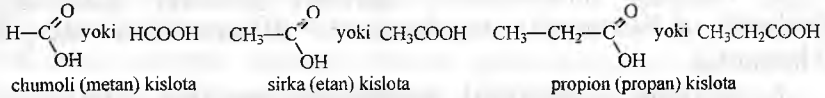
XVI BOB. KARBON KISLOTALAR

1. Nomlanishi va izomeriyasi

Tarkibida karboksil guruhi –C(O)OH tutgan birikmalar *karbon kislotalar* (карбоновые кислоты, carbon acids) deb ataladi. Karboksil guruhlar soniga ko‘ra bir asosli (*monokarbon*), ikki asosli (*dikarbon*) va ko‘p asosli (*polikarbon*) kislotalar bo‘ladi.

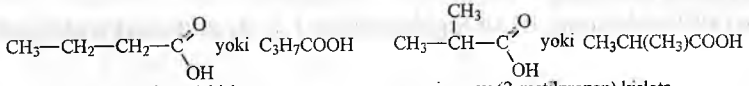
Bir asosli to‘yingan karbon kislotalar (umumiy formulasi RCOOH, $C_nH_{2n}O_2$ yoki $C_nH_{2n+1}COOH$) gomologik qatori chumoli kislotadan (HCOOH) boshlanadi.

Kislotalarni IUPAC qoidasi bo‘yicha nomlashda ularning tarixiy va ratsional nomlari ham ishlatiladi. Ilmiy nomenklaturada murakkab tarkibli kislotalar nomi tegishli uglevodorod nomiga *kislota* qo‘shimchasi qo‘shib hosil qilinadi:

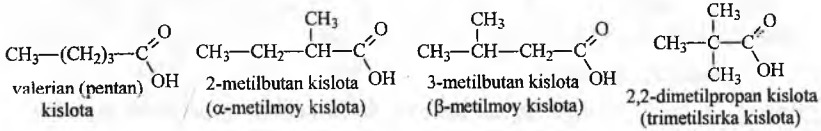


chumoli (metan) kislota — sirka (etan) kislota — propion (propan) kislota

Monokarbon kislotalarda izomeriya to‘rtinchi vakildan boshlanadi:



moy (butan) kislota — izomoy (2-metilpropan) kislota

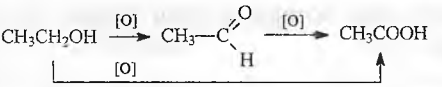


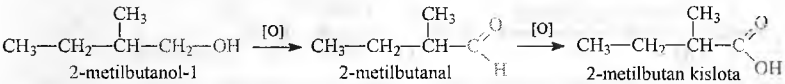
valerian (pentan) kislota — 2-metilbutan kislota (α-metilmoy kislota) — 3-metilbutan kislota (β-metilmoy kislota) — 2,2-dimetilpropan kislota (trimetilsirka kislota)

2. Olinish usullari

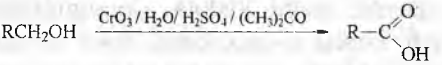
Tabiatda karbon kislotalar erkin holda yoki murakkab efirlar, yog‘lar va h. ko‘rinishlarida uchraydi. Ularni sintez qilishning bir necha usullari mavjud.

1. Birlamchi spirtlar va aldegidlar oksidlanganda uglerod zanjiri uzilmasdan tegishli karbon kislotalar hosil bo‘ladi. Masalan:

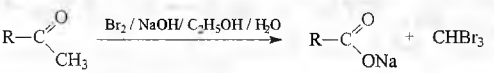




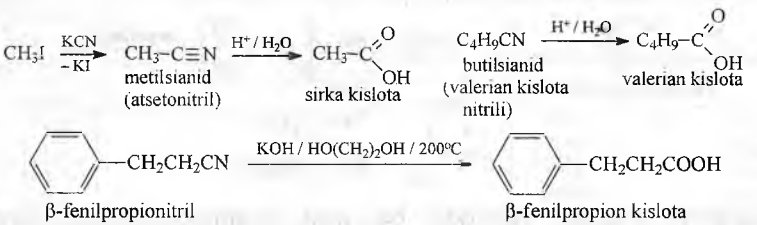
Oksidlovchilar sifatida katalizatorlar (Mn, Co tuzlari) ishtirokida kislorod, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3 va b. ishlatiladi.



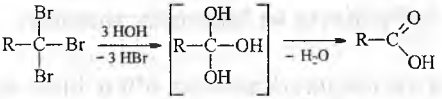
Ketonlar oksidlanganda esa dastlabki moddaga nisbatan kam sondagi uglerod atomlariga ega bo'lgan kislotalar olinadi (oldingi bobga qarang). Metilketonlarning galoform reaksiyasida karbon kislota tuzlari hosil bo'ladi:



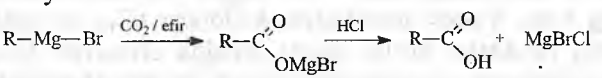
2. Nitrillarning kislotali yoki ishqoriy sharoitdagi gidrolizidan (100-200°C) ham karbon kislotalar olinadi. Bunda uglerod atomlari soni o'zgarmaganligi sababli *alkilsianidlarni kislotalarning nitrillari* deyiladi:



Nitrillardan tashqari terminal uglerod atomida uchta galogen atomini tutgan birikmalar gidrolizidan ham karbon kislotalar hosil bo'ladi.

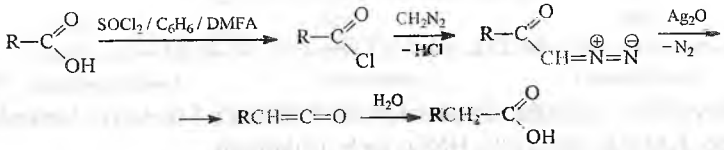


3. Magniyorganik birikmalarning CO_2 bilan o'zaro ta'sir mahsulotlarini gidroliz qilish yo'li bilan karbon kislotalar olish mumkin.

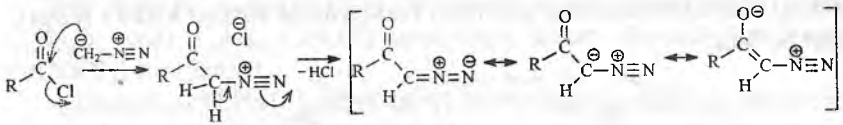


4. Karbon kislotalardan ularning gomologlarini olishda dastlab kislota galogenangidridga o'tkaziladi, so'ngra diazoketon va ketenlar orqali

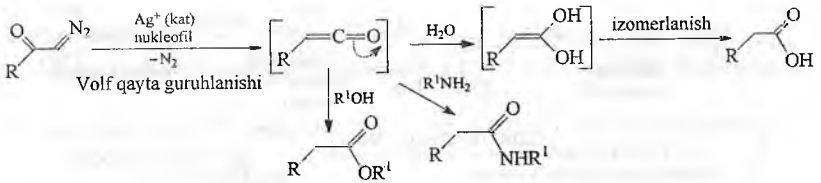
bitta metilen guruhi ortiq bo'lgan karbon kislota hosil bo'ladi (Arndt-Eystert reaksiyasi):



Diazometanning uglerod atomi kislota xlorangidridini (yoki aralash angidridni) atsillaydi, bunda α-diazoketon hosil bo'ladi. Ko'pchilik α-diazoketonlar barqaror bo'lib, ularni kolonkali xromatografiya usulida ajratish mumkin.



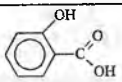
So'ngra diazoketonning *Volf* (Wolff) *qayta guruhlanishi*dan keten hosil bo'ladi. Unga suv ta'sirida karbon kislota, spirt ta'sirida murakkab efir, aminlar bilan esa amidlar hosil qilinadi:



Zamonaviy organik kimyoda bu usul β-aminokislotalar olishda ishlatiladi.

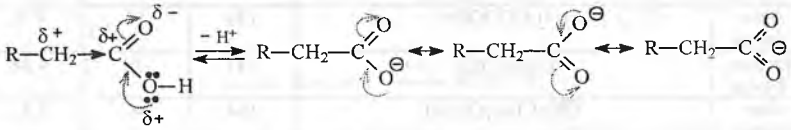
3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Chumoli, sirka va propion kislotalar o'tkir hidli suyuqliklar bo'lib, suv bilan istalgan nisbatda aralashadi. Izomoy kislota va C_5-C_9 tarkibli alifatik monokarbon kislotalar moysimon suyuqliklar, ularning suvda eruvchanligi kam. Yuqori molekulyar kislotalar (C_{10} va undan yuqori) hidsiz, qattiq moddalar bo'lib suvda amalda erimaydi. Ularni oddiy sharoitda haydalganda parchalanadi. Quyida ba'zi karbon kislotalarning fizikaviy xossalari keltirilgan:

Kislota nomi	Formulasi	Qayn.T., °C	Suyuq.T., °C	pK_a
Chumoli kislota	$HCOOH$	101	8	3.77
Sirka kislota	H_3CCOOH	118	17	4.76
Propion kislota	C_2H_5COOH	141	-22	4.88
Moy kislota	$CH_3(CH_2)_2COOH$	164	-6	4.82
Izomoy kislota	$(CH_3)_2CHCOOH$	154	-47	4.85
Valerian kislota	$CH_3(CH_2)_3COOH$	187	-35	4.81
Kapron kislota	$CH_3(CH_2)_4COOH$	205	-1	4.81
Palmitin kislota	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	380	64	—
Stearin kislota	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	383	69	—
Akril kislota	$H_2C=CHCOOH$	142	12	4.26
Olein kislota	$H_3C(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	300	14	—
Linol kislota	$H_3C(CH_2)_4(CH=CHCH_2)_2(CH_2)_6COOH$	—	—	—
Linolein kislota	$H_3CCH_2(CH=CHCH_2)_3(CH_2)_6COOH$	—	—	—
Sut kislota	$H_3CCH(OH)COOH$	—	18	3.87
Oksalat kislota	$HOOCCOOH$	150 (sublimat)	189	pK_{a1} 1.27 pK_{a2} 4.27
Malon kislota	$HOOCCH_2COOH$	Parcha-lanish	136	pK_{a1} 2.85 pK_{a2} 5.70
Qahrabo kislota	$HOOC(CH_2)_2COOH$	235 (parcha-lanish)	185	pK_{a1} 4.21 pK_{a2} 5.64
Glutar kislota	$HOOC(CH_2)_3COOH$	305 (parcha-lanish)	98	—
Adipin kislota	$HOOC(CH_2)_4COOH$	265 (100 mm s.u.)	153	—
Benzoy kislota	C_6H_5COOH	249	122	4.17
Salitsil kislota		—	159	3.00

Karboksil guruh tarkibidagi gidroksil (OH) va karbonil (CO) guruhlarining xossalari ularning alohida holda namoyon bo'ladigan

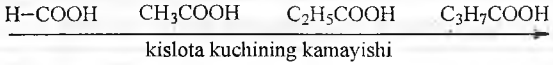
xossalaridan tubdan farq qiladi. Karbonil guruh ta'sirida OH guruh O atomidagi juft elektronlarning siljishi evaziga O-H bog'i zaiflashib, undan vodorodning proton (H^+) holida ajralishi oson bo'ladi.



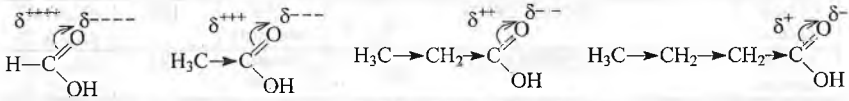
Shu sababli barcha karbon kislotalar indikator rangini o'zgartiradi, faol metallar, metall oksidlari, gidroksidlari va karbonatlari bilan o'zaro reaksiyaga kirishadi:



Karbon kislotalar suvli eritmada kam dissotsiatsiyalanadi va kuchsiz kislota xossalarini namoyon qiladi. Monokarbon kislotalar qatorida alkil radikalda uglerod atomlarining soni ortib borishi bilan kislota kuchi kamayadi:

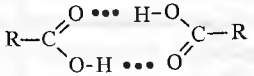


Bu alkil guruhning elektrondonorlik ta'siri ortganida karboksil guruhning uglerod atomidagi elektron zichlikning ortishi bilan bog'liq.



bunda $\delta^{++++} > \delta^{+++} > \delta^{++} > \delta^{+}$

Karbon kislotalar spirtlarga nisbatan kuchliroq vodorod bog'lar hosil qilib assotsiatsiyalanadi, chunki ulardagi OH bog'i ko'proq qutblangan. Shuningdek, kislotalardagi CO qism O atomi ham vodorod bog' hosil qilishda qatnashadi. Shu sababdan qattiq va suyuq holatdagi karbon kislotalar halqali dimerlar hosil qiladi.

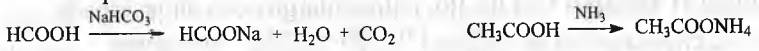


Kislotalarning suyuqlanish va qaynash temperaturalari tegishli spirt va alkilgalogenidlarga nisbatan ancha yuqori bo'lishi ulardagi mustahkam vodorod bog'larning mavjudligi bilan tushuntiriladi.

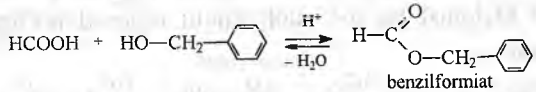
Modda	CH_3COOH	CH_3CH_2OH	CH_3CH_2Cl
Qayn.T., °C	118	78	12
Suyuq.T., °C	17	-117	-139

Karbon kislotlarning kimyoviy xossalari. Ular turli reaksiyalarga kirishadi.

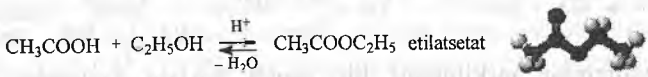
1. Karbon kislotalar asos tabiatli moddalar bilan reaksiyaga kirishib tuzlar hosil qiladi.



2. Murakkab efirlar kislota va spirtlarning o'zaro ta'sir (*eterifikatsiya*) mahsulotlaridir:

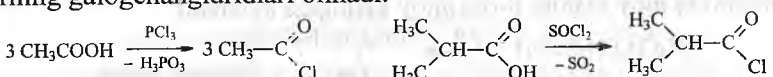


benzilformiat



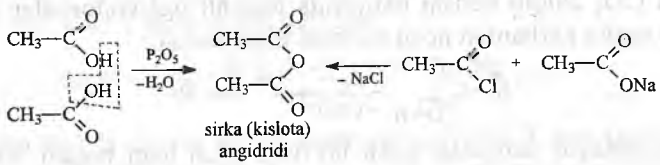
etilatsetat

3. Kislotalarga galogenlovchi agentlar (PCl_5, PCl_3, $SOCl_2$) ta'sirida ularning galogenangidridlari olinadi:



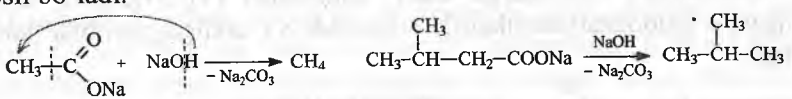
atsetil xlorid izobutirilxlorid

4. Kislotalarning angidridlari ikki xil usulda: kislotalardan suv tortib olish va kislota xlorangidridi bilan kislota tuzining o'zaro ta'sir reaksiyalari asosida olinadi:



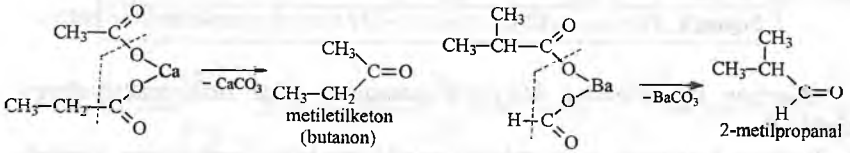
sirka (kislota) angidridi

5. Karbon kislotalarning ishqoriy metall tuzlariga quruq ishqor qo'shib qizdirilganda uglerod atomlari soni bittaga kam bo'lgan uglevodorod hosil bo'ladi.

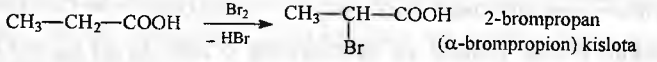


6. Karbon kislotalarning Ca va Ba tuzlarini quruq haydash natijasida ketonlar olinadi. Aralash kislotalarning tuzlari parchalanishidan

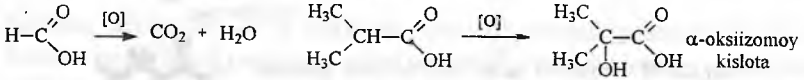
nosimmetrik ketonlar sintez qilinadi. Kislotalardan biri chumoli kislota bo'lsa aldegid olish mumkin:



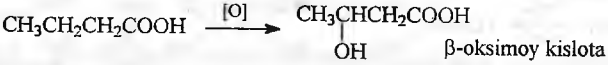
7. Karboksil guruhning –I ta'siri sababli unga qo'shni uglerod (α-C) atomidagi H atomlari faol bo'lib, galogenlarga oson almashinadi:



8. Odatda karbon kislotalar oksidlovchilar ta'siriga barqaror hisoblanadi. Faqat chumoli kislotasi va α-C uchlamchi uglerod bo'lgan kislotalar oson oksidlanadi:

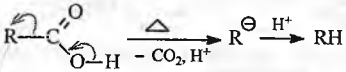


Tirik organizmlar tarkibidagi bir asosli karbon kislotalar β-holat bo'yicha oksidlanishi aniqlangan. Masalan, qand kasali bor bemor organizmida moy kislota β-oksimoy kislotaga aylanadi:



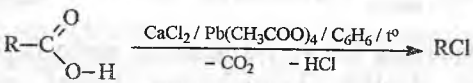
Reaksiya organizmdagi fermentlar katalizatorligida shu yo'nalishda boradi.

9. *Dekarboksillanish* – monokarbon kislotalar molekulasidan yuqori haroratda CO_2 chiqib ketishi natijasida tegishli uglevodorodlar olinadi. Reaksiya oraliq karbanion hosil bo'lishi bilan boradi:

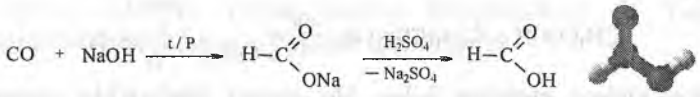


Dekarboksillanish radikallar hosil bo'lishi bilan ham boradi. Masalan, uglevodorodlarning Kolbe usulidagi sintezi atsiloksiradikallar hosil bo'lish bosqichi orqali o'tadi.

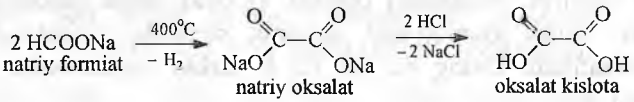
10. Monokarbon kislotalarga $CaCl_2$ ishtirokida $Pb(CH_3COO)_4$ ta'sir qilinganda galodekarboksillanish kuzatiladi va alkilgalogenidlar hosil bo'ladi:



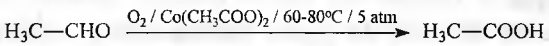
Chumoli kislota (formic acid) suyuq.T. 8°C, qayn.T. 101°C, d=1.22, sanoatda is gazini suyuqlantirilgan natriy ishqori ustidan o'tkazish orqali olinadi:



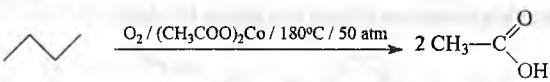
Chumoli kislotaning tuz va efirlari *formiatlar* (formate) deb ataladi. Chumoli kislota bir vaqtning o'zida aldegid va kislota xossalarini namoyon qiladi. U to'qimachilik sanoatida, terilarni oshlashda, tibbiyotda, polimerlar olishda, turli sintezlarda ishlatiladi. Sanoatda natriy formiatdan oksalat kislota olinadi:



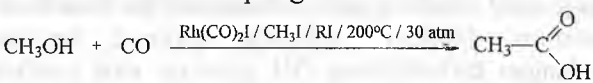
Sirka kislota (acetic acid) suyuq.T. 16°C, qayn.T. 118°C. Suv bilan aralashadi, d=1.05. Laboratoriyada suvsiz sirka kislota olish uchun quruq holdagi CH_3COONa ga konsentrlangan H_2SO_4 qo'shib haydash usulidan foydalaniladi. U sanoatda sirka aldegidini katalitik oksidlash orqali olinadi:



Butanni katalitik oksidlash sirka kislota olishda samarali usuldir:

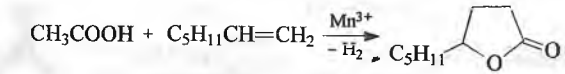


Metanolni Rh asosidagi katalizator ishtirokida karbonillashda 99% unum bilan sirka kislota sintez qilingan:



Sirka kislota suv va benzol bilan (qayn.T. 88°C), suv va butilatsetat bilan (qayn.T. 88°C) uchta komponentli azeotrop aralashmalar hosil qiladi. Tabiatda sirka kislota erkin holda va tuzlar, murakkab efirlar holatida o'simliklarning yashil bargida, hayvon chiqindilarida (peshob, o't suyuqligi), achish va bijg'ish jarayonlarida (qatiq, pishloq, musallas) hosil bo'ladi. Bijg'ish "sirka zamburug'i" bakteriyalari ta'sirida boradi. Sirka kislota tuzlari va efirlari *atsetatlar* deb ataladi. Uning etilen bilan o'zaro ta'siri reaksiya sharoitiga bog'liq holda etilatsetat (kat. kislota), vinilatsetat $CH_3COOCH{=}CH_2$ (kat. Pd-Li) va etilenglikol diatsetati $(CH_3COOCH_2)_2$ (kat. TeO_2 va HBr) hosil bo'lishi bilan boradi.

CH_3COOH ning biroz yuqori molekulyar massali olefinlar bilan Mn(III)tuzlari ishtirokidagi reaksiyalaridan alkilbutirolaktonlar olinadi. Masalan:

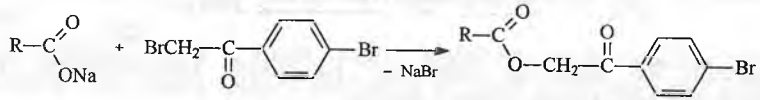


Sirka kislota atsetilen bilan Hg tuzlari ishtirokida vinilatsetat, uchl.butilperoksid ishtirokida adipin kislotasi hosil qiladi. Uning formaldegid bilan KOH/SiO_2 ishtirokida gaz fazadagi o'zaro ta'siridan akril kislotasi olinadi. Sirka kislotadan sirka angidrid, atsetilxlorid, monoxlorsirka kislota, atsetatlar, bo'yoqlar, insektitsidlar, dorivor moddalar (aspirin, fenatsetin) olinadi. U oziq ovqat sanoatida, laklar erituvchisi, lateks koagulyanti, organik sintezda atsitillovchi agent sifatida ishlatiladi. Uning Fe, Al, Cr li tuzlari taqinchoqlar yasashda qo'llaniladi.

4. Kislotalar tuzilishini aniqlash

Karbon kislotalarning suvli spirtdagi eritmalari lakmusni qizil rangga bo'yaydi.

4-Bromfenatsilbromid ko'pgina kislotalarning tuzlari bilan aniq suyuq.T. ga ega bo'lgan kristall murakkab efirlar hosil qiladi. Bu efirlar orqali dastlabki kislotani aniqlash mumkin bo'ladi.



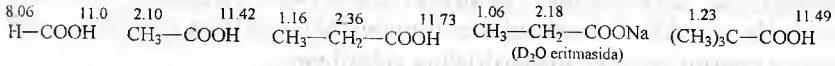
Kislotalarning metil efirlarini gaz-xromatografiyasi usulida aniqlanadi.

IQ-spektrning $3000cm^{-1}$ sohasida vodorod bog'lar hisobiga assotsiatsiyalangan karboksilning OH guruhiga mos yutilish chiziqlari kuzatiladi. Shuningdek, CO guruhning yutilish chiziqlari $1700\text{-}1720cm^{-1}$ sohada namoyon bo'ladi.

Karboksil guruh UB-spektrning ~200nm sohasida kuzatiladi, ammo bu usul karbon kislotalarni aniqlashda kam ishlatiladi. Karbon kislotalari hosilalarida batoxrom siljish yuqori (210-240nm), ammo ularning intensivligi past ($\varepsilon \approx 50$) bo'ladi.

Karboksil guruh qo'shni alkil guruhlar protonlarining signallarini ^1H YaMR-spektrning kuchsiz maydoni tomon 1m.u. ga siljitadi. Karboksil guruh protoni esa juda kuchsiz maydonda (~12m.u.) kuzatiladi.

Fenilsirka kislotaning ^1H YaMR spektrida uch xil turdagi protonlar singlet shakllarda namoyon bo'ladi: 3.57m.u. (-CH_2-), 7.52m.u. (C_6H_5-) va 13.21m.u. (-COOH). Ayrim karbon kislotalarning ^1H YaMR spektridagi protonlarning k.s. qiymatlari quyidagicha:



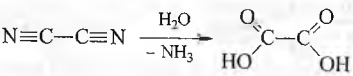
5. Dikarbon kislotalar

To'yingan ikki asosli karbon kislotalarning gomologik qatori $C_nH_{2n}(COOH)_2$ formulaga ega. Ular qattiq kristall moddalardir:

HOOC–COOH oksalat kislota; HOOC–CH_2–COOH malon kislota; HOOC–$(CH_2)_2$–COOH qahrabo kislota;
HOOC–$(CH_2)_3$–COOH glutar kislota; HOOC–$(CH_2)_4$–COOH adipin kislota

Toq uglerod atomlariga ega bo'lgan kislotalarning suvdagi eruvchanligi juft sondagi uglerod atomli kislotalarga nisbatan ancha yuqori. Shuningdek, uglerod atomlari soni ortishi bilan kislotalarning suvda eruvchanligi kamayadi.

Vyoler 1824y ditsianning gidrolizidan oksalat kislotani sintez qilgan:



Ikki asosli kislotalar bosqichli dissotsiatsiyalanadi. Molekulyar massa ortishi bilan ularning dissotsiatsiyalanish darajasi kamayadi.

I) $HOOC-(C_nH_{2n})-COOH \overset{K_1}{\rightleftharpoons} HOOC-(C_nH_{2n})-COO^{\ominus} + H^+$

II) $HOOC-(C_nH_{2n})-COO^{\ominus} \overset{K_2}{\rightleftharpoons} {}^{\ominus}OOC-(C_nH_{2n})-COO^{\ominus} + H^+$

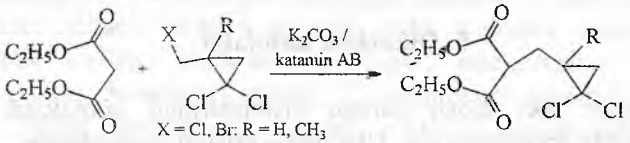
Kislotali xossasi dikarbon kislotalarda monokarbon kislotalarga nisbatan yuqori. Ular nordon va o'rta tuz, shuningdek, ikki xil murakkab efirlar hosil qiladi:

NaOOCCOONa (natriy oksalat) oksalat kislotaning dinatriyli tuzi; $HOOCCH_2COOC_2H_5$ malon kislotaning monoetilefiri; $H_7C_3OOCCH_2CH_2COOC_3H_7$ qahrabo kislotaning dipropil efiri

Malon kislotasining dietilefiri (malon efiri) keto-enol tautomer shakllarga ega, u organik birikmalar tarkibiga –CH_2COOH (karboksimetil) guruhini kiritishda keng qo'llaniladi:

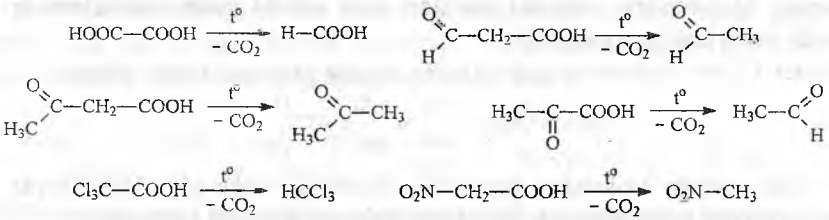


Dietilmalon efirini fazalararo katalizator (katamin AB) ishtirokida 2-xlormetil- va 2-xlor-2-xlormetil-*gem*-dixlorsiklopropan bilan oddiy sharoitda va mikroto'lqin ta'sirida C-alkillash natijasida 60-70% unumlarda tegishli alkilmahsulotlar olingan. Mikroto'lqin qo'llanilganda reaksiya vaqtini sezilarli qisqartirishga erishilgan:

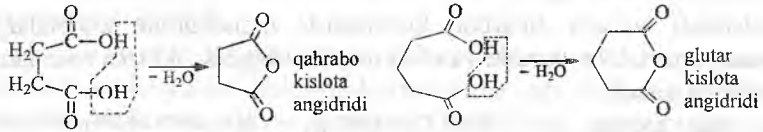


Bromli hosila bilan alkillash mikroto'lqin ishtirokida smolalanish sababli yaxshi natija bermagan. Yuqoridagi reaksiyalar klassik natriy malon efiri yordamida sintezlardan ko'ra yuqori unumda va qisqa vaqtda sodir bo'lishi kabi afzalliklarga ega.

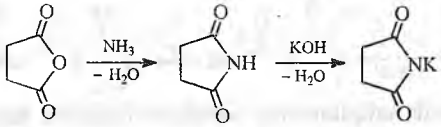
Dikarbon kislotalar ham qizdirilganda dekarboksillanadi. Dekarboksillanish elektronakseptor guruhlar ta'sirida kuchli qutblangan C-COOH bog'ga ega monokarbon kislotalarda ham kuzatiladi.



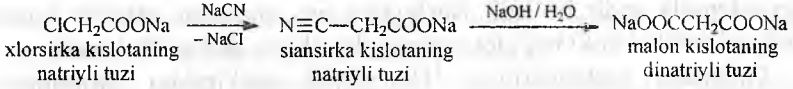
Qahrabo (янтарьная, succinic) va glutar kislotalari qizdirilganda ichki molekulyar degidratlanish natijasida siklik kislota angidridlarini hosil qiladi:



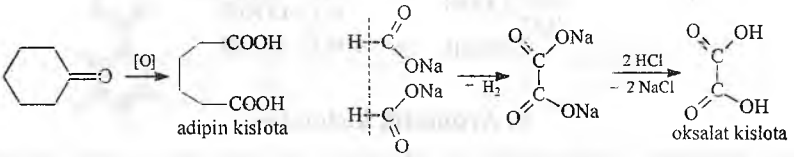
Siklik angidridlarning ammiak bilan o'zaro ta'siridan kislota xossaga ega bo'lgan *imidlar* (*siklik amidlar*) hosil bo'ladi. Ular ishqorlar bilan azot atomi bo'yicha oson tuz hosil qiladi.



Dikarbon kislotalarni olishning umumiy usullaridan biri monoxlorkarbon kislota va sianid tuzlaridan hosil bo'lgan mahsulotlarni gidroliz qilishga asoslanadi:



Shuningdek, ularni siklik ketonlarning oksidlanishidan ham olish mumkin. Chumoli kislotaning natriyli tuzi qizdirilganda oksalat kislota hosil bo'ladi:

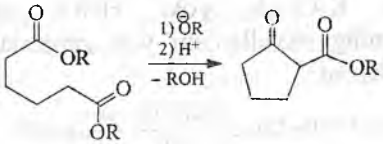


Oksalat kislota zaharli, u ba'zi o'simliklar tarkibida nordon tuz shaklida uchraydi.

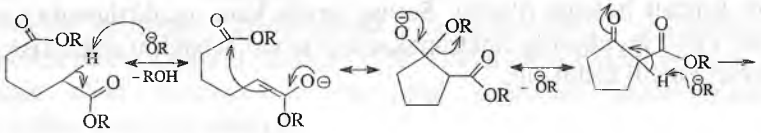
Quyida qahrabo kislotasining ba'zi hosilalarini nomlash keltirilgan:

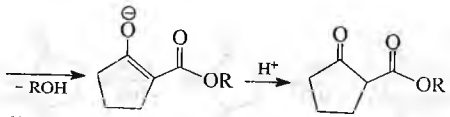
Monometilsuksinat $HOOC(CH_2)_2COOCH_3$; Dimetilsuksinat $(CH_2COOCH_3)_2$;
Dietilsuksinat $(CH_2COOC_2H_5)_2$; Dibutilsuksinat $(CH_2COOC_4H_9)_2$;
Suksinilxlorid $(CH_2COCl)_2$; Malondinitril (suksinonitril) $(CH_2CN)_2$;

Dikarbon kislotasi efirlarining asos-katalizatorligida boradigan ichki molekulyar halqalanishi natijasida β-ketoefirlar hosil bo'ladi (Dikman kondensatsiyasi). Reaksiya molekulalararo Klayzen kondensatsiyasiga o'xshaydi.



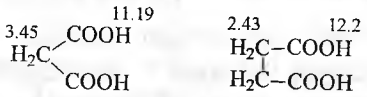
Ikkita karbonil guruh orasidagi H^+ 4-bosqichda deprotonlanadi (reaksiya tezligini belgilovchi bosqich). Brensted-Louri kislotasi (masalan, H_3O^+) ta'sirida qayta protonlanish natijasida β-ketoefir hosil bo'ladi.





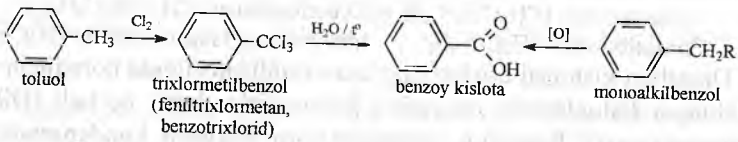
Besh va olti a'zoli halqalarning barqaror tuzilishi sababli 1,4- va 1,6-diefirlardan besh a'zoli siklik β-ketoefirlar, 1,5- va 1,7-diefirlardan esa 6 a'zoli siklik β-ketoefirlar hosil bo'ladi. Ko'pgina kondensatsiya reaksiyalari nukleofil atsil almashinish yoki aldol kondensatsiyasi mexanizmida sodir bo'ladi. Boshqalari esa, masalan, atsiloin kondensatsiyasi radikal yoki toq elektronning ko'chishi sharoitida boradi.

Dikarbon kislotalarning ^1H YaMR spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari quyidagicha:

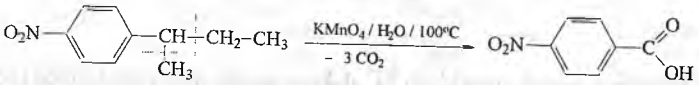


6. Aromatik kislotalar

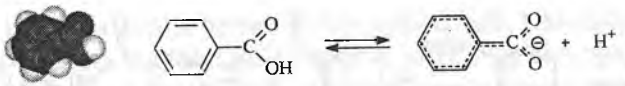
Aromatik kislotalarda karboksil guruh bevosita aromatik halqaga bog'langan. Ularning dastlabki vakili benzoy kislota odatda toluoldan olinadi. Boshqa monoalkilbenzollar oksidlanganda ham benzoy kislota hosil bo'ladi:



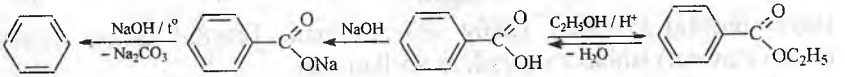
Oksidlovchilar sifatida suvli ishqor yoki neytral muhitdagi $KMnO_4$, kislotali muhitda $K_2Cr_2O_7$ yoki HNO_3 eritmasi ishlatiladi. Monoalkilbenzollarning oksidlanishi yon zanjirdagi radikalning C-C bog'i uzilishi bilan boradi:



Benzoy kislota 122°C da suyuqlanadigan kristall modda, qizdirilganda sublimatlanadi (suyuqlanmasdan bug'lanadi, bug'lari sovib kristall holatga o'tadi). Sovuq suvda kam, qizdirilganda yaxshi eriydi. Fenil guruhining elektronakseptor ta'siri sababli u sirka kislotaga nisbatan kuchli kislotadir.

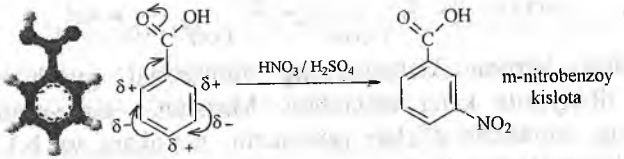


Uning kimyoviy xossalari alifatik kislotalarga o‘xshaydi.

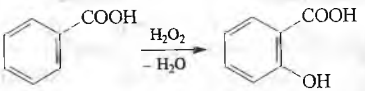


Benzoy kislota yaxshi antiseptik, uning natriyli tuzi past konsentratsiyalarda konservant sifatida ishlatiladi.

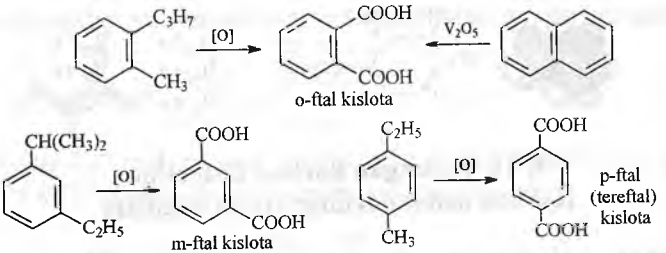
Karboksil guruhi benzol halqasi elektron zichligini kamaytirishi natijasida benzoy kislota meta-holatda elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishadi:



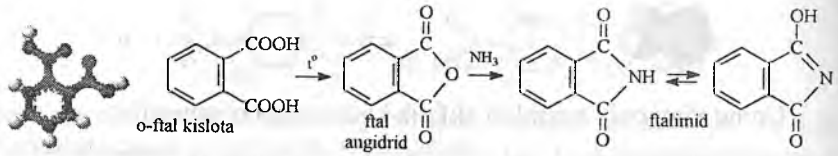
Benzoy kislotasiga vodorod peroksidi ta’sirida salitsil kislotasi hosil bo‘lishi aromatik halqadagi vodorodning nukleofil almashinishiga misol bo‘ladi:



Ikkita yon zanjirga ega bo‘lgan benzol qatori aromatik uglevodorodlarni yoki naftalinni oksidlash natijasida olinadigan dikarbon kislotalar *ftal kislotalari* deb ataladi. Ftal (phthalic acids) kislotalari qattiq kristall moddalardir:



o-Ftal kislotasi qizdirilganda ichkimolekulyar degidratlanish natijasida uning angidridi hosil bo‘ladi. Angidriddan kislota xossaga ega ftalimid olish mumkin; m- va p-ftal kislotalari ichkimolekulyar angidridlar hosil qila olmaydi:

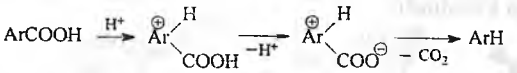


Bayer tereftal kislotani 1886y sintez qilgan. Tereftal kislota sintetik tolalar (lavsan) ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Aromatik kislotalar Cu va xinolin bilan yoki sulfat kislota ishtirokida qizdirilganda dekarboksillanadi:

$$ArCOOH \xrightarrow[-CO_2]{Cu\ /\ xinolin} ArH$$

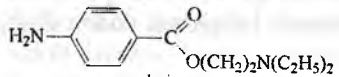
Reaksiya arenoniy ionlari hosil bo'lishi bilan boradi:



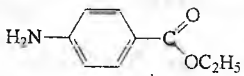
Aromatik karbon kislotalarning funksional guruh saqlovchi hosilalari tibbiyotda keng ishlatiladi. Masalan, *para*-aminobenzoy kislotasining murakkab efirlari (anestezin, novokain va b.) mahalliy og'riq qoldiruvchi vositalardir:



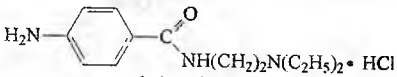
p-aminobenzoy kislota



novokain

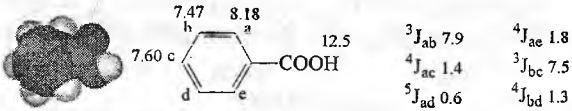


anestezin



novokainamid

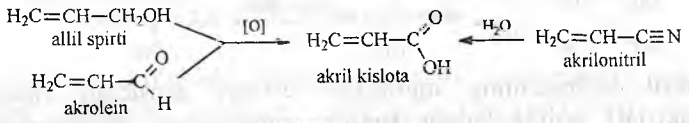
Benzoy (benzoic) kislotasining ^1H YaMR spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari va spin-spin ta'sir konstantalari quyida keltirilgan:

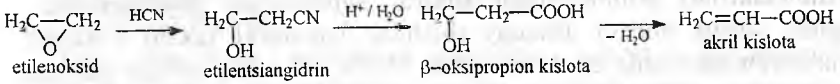


7. To'yinmagan karbon kislotalar
Karbon kislotalarning ayrim vakillari

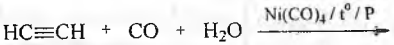
Tarkibida bitta qo'sh bog' bo'lgan bir asosli to'yinmagan karbon kislotalar umumiy $C_nH_{2n-1}COOH$ formulaga ega. Ular qo'sh bog' va karboksil guruhga xos reaksiyalarga kirishadi. Qo'sh bog'i karboksil guruhga qo'shni bo'lgan α,β-to'yinmagan kislotalar alifatik kislotalarga

nisbatan kuchli kislotalik xossasini namoyon qiladi. Ularning dastlabki vakili *akril kislota* (suyuq.T.13°C, qayn.T.140°C) tegishli spirt, aldegid yoki nitrildan oson sintez qilinadi. Texnikada uni etilenoksiddan olinadi:





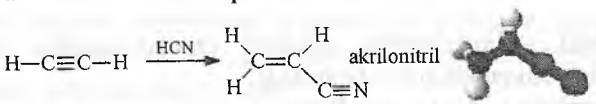
Akril kislotani oksosintez usulida atsetilendan ham sintez qilish mumkin:



Akril kislotasi oson polimerlanadi. Uning polimer efirlari plastmassalar va plenkalar ishlab chiqarishda qo'llaniladi:

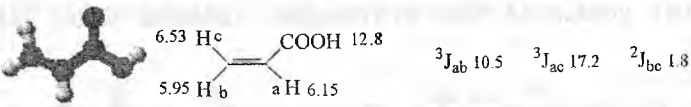


Akril kislotasining nitrili (*akrilonitril*) 78°C da qaynaydigan suyuqlik bo'lib, uni atsetilendan sintez qilish mumkin:

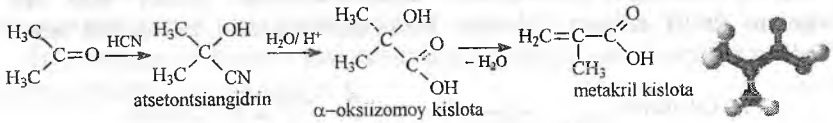


Uning polimerlanishi yoki boshqa moddalar (butadien, stirol) bilan sopolimerlanishi natijasida turli xossalarga ega sintetik tola va kauchuklar olinadi.

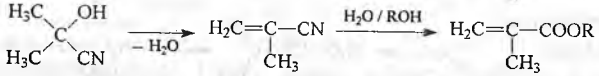
Akril kislotasining ^1H YaMR spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari va spin-spin ta'sir konstantalari quyida berilgan:



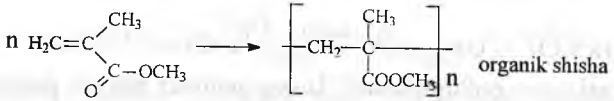
Metakril (2-metilpropen, methacrylic acid) kislotasi (suyuq.T.16°C, qayn.T.160°C) atsetondan 3 bosqichda sintez qilinadi:



O‘zbekistonda atsetontsiangidrin “Navoiy azot” korxonasida ishlab chiqariladi. Undan suv tortib olish va mahsulotli spirt ishtirokida alkogoliz qilib metakril kislota efirlarini olish mumkin.



Metakril kislotasining murakkab efirlari asosidagi (masalan, metilmetakrilat) polimerlardan shaffof shishasimon plastmassalar - organik shisha olinadi. Bunday shishalar UB-nurni yaxshi o‘tkazadi. Polimetilmetakrilatda bu ko‘rsatgich 73.5% ni, oddiy silikat shishada atigi 0.6% ni, silikat ko‘zguda 3% ni, kvars shishada esa 100% ni tashkil etadi:

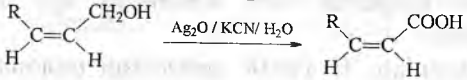


Zichligi kam bo‘lgan organik shishaning zarba ta’siriga chidamliligi silikat shishadan 10 marotaba ustun bo‘lib, unga mexanik ishlov berish ham oson.

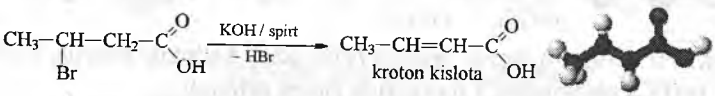
Akril va metakril kislotalar efirlarining polimerlari quruq haydalganda depolimerlanish natijasida dastlabki monomerlar hosil bo‘ladi.

Yuqoridagi polimerlarning suvdagi emulsiyalaridan tibbiyotda plastirlar ishlab chiqarishda foydalaniladi.

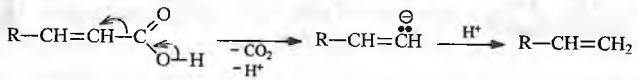
Allil spirtlarini Ag_2O va KCN aralashmasi ta’sirida oksidlab konfiguratsiyasi o‘zgarmagan to‘yinmagan kislotalar olinadi:



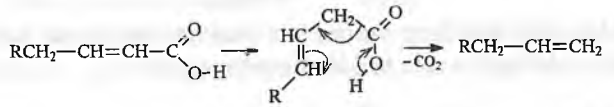
Galogenalmashgan kislotalardan galogenvodorodni tortib olish reaksiyalari yordamida ham to‘yinmagan kislotalar sintez qilinadi. Masalan:



α,β-To‘yinmagan kislotalarni dekarboksillash uchun ikki xil mexanizm taklif etilgan. Ulardan birinchisida oraliq karbanion hosil bo‘ladi:



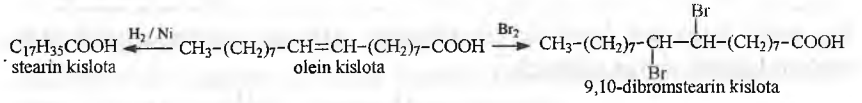
Ikkinchisida esa dastlab qo‘sh bog‘ ko‘chishi, so‘ngra dekarboksillanish sodir bo‘ladi:



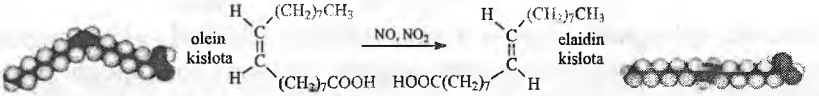
Qo‘sh bog‘ning ko‘chishi cheklangan yoki izomerlanish mumkin bo‘lmagan hollarda (masalan, $(CH_3)_3C\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH$) bunday reaksiya sodir bo‘lmaydi.

Qo‘sh bog‘(lar)i karboksil guruhdan uzoqda joylashgan to‘yinmagan karbon kislotalarning muhim vakillari olein, linol va linolein kislotalardir.

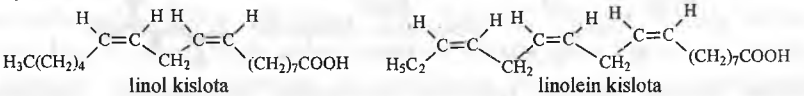
Olein kislota $C_{17}H_{33}COOH$ glitserinning efirlari (glitseridlar, moylar) shaklida tabiatda keng tarqalgan. U suvdan engil, rangsiz moysimon suyuqlik, sovuqda ignasimon kristallar hosil qilib qotadi (suyuq.T. 14°C). Havo ta’sirida qo‘sh bog‘ hisobiga tezda oksidlanib sariq tusga kiradi. Shuningdek, u qo‘sh bog‘ hisobiga birikish (masalan, bromlash, gidrogenlash) reaksiyalariga kirishadi:



Barcha tabiiy yuqori molekulyar to‘yinmagan kislotalar qatori olein kislota ham *sis*-izomer bo‘lib, azot oksidlari ta’sirida *trans*-izomerga (elaidin kislota, qattiq modda) o‘tadi:



Linol $C_{17}H_{31}COOH$ va *linolein* $C_{17}H_{29}COOH$ kislotalarning glitseridlari ham suyuq yog‘lar - moylar tarkibiga kiradi. Qo‘shbog‘lar bo‘yicha birikish reaksiyalari ularga ham xos bo‘ladi:



Linol kislota Linolein kislota

Sorbin kislota $H_3C\text{-}(CH{=}CH)_2\text{-}COOH$ *trans*-konfiguratsiyaga ega bo‘lib, oziq-ovqat (meva va sabzavot, baliq va go‘sht) mahsulotlari uchun yaxshi konservant hisoblanadi.

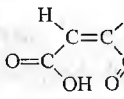
To‘yinmagan dikarbon kislotalarning dastlabki vakili metilenmalon kislota quyidagi tuzilishga ega:



metilenmalon (etilen-1,1-dikarbon) kislota

Metilenmalon kislotasining izomerlari malein va fumar kislotalardir. *Malein kislota* tabiatda erkin holda aniqlanmagan:

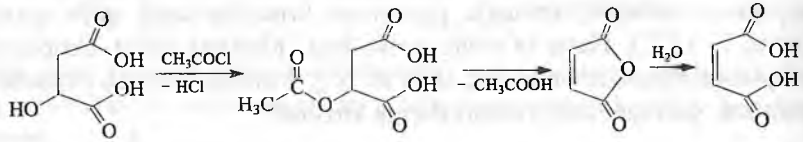




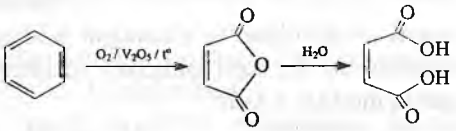
malein (*sis*-etilen-α,β-dikarbon) kislota



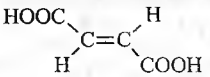
Malein kislota dastlab olma kislotasini haydash yo'li bilan olingan (Lassen, 1819y). Olma kislotasiga atsetilxlorid ta'sirida atsetil-olma angidridi, uning parchalanishidan sirka kislota va malein angidridi hosil bo'ladi (Perkin, 1881y). Malein angidrid gidratlanganda kislotaga o'tadi. Jarayon quyidagicha boradi:



Sanoatda benzolni katalitik oksidlashda olingan malein angidrididan malein kislota sintez qilinadi:



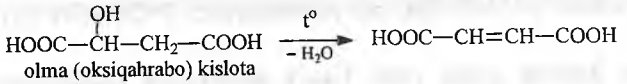
Ozonoliz qilinganida malein kislota glioksil kislotani, gidratlanganda olma kislotani, gidrogenlanganda qahrabo kislotani hosil qiladi. *Fumar kislota* malein kislotaning *trans*-izomeri bo'lib, ko'pgina o'simliklar va zamburug'lar tarkibida uchraydi. Uni uglevodlarning *Aspergillus fumaricus* zamburug'i ta'sirida bijg'ishidan olinadi:



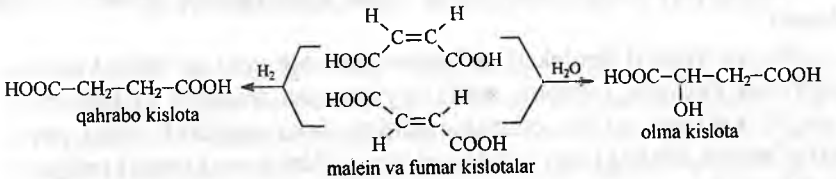
fumar (*trans*-etilen-1,2-dikarbon) kislota



Fumar kislota dastlab qahrabo kislotadan, shuningdek, furfurolni vanadiyli katalizator ishtirokida $NaClO_3$ ta'sirida oksidlab sintez qilingan. Hozirda uni sanoatda malein kislotaning suvli eritmadagi katalitik izomerlanishidan olinadi. Olma kislotasi qizdirilganda *sis*- va *trans*-etilen-α,β-dikarbon (malein va fumar) kislotalar aralashmasi hosil bo'ladi:



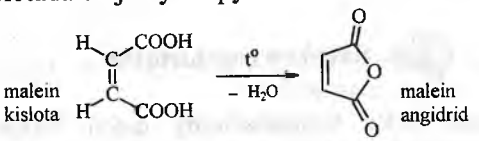
Fumar va malein kislotalari aralashmasi qaytarilishi (gidrogenlanish) va gidratlanishidan tegishli ravishda qahrabo va olma kislotalari hosil bo'ladi:



Fumar va malein kislotalarining fizik va kimyoviy xossalarida ham katta farq bor.

	Suyuq.T., °C	25°C, 1l suvda eruvchanligi, g	$pK_{a,1}$	$pK_{a,2}$	zaharliligi
Malein kislota	130	788	2	5.6	+
Fumar kislota	287	7	3	4.5	-

Malein kislota 130°C dan yuqorida yoki P_2O_5, CH_3COCl kabi degidratlovchi agentlar ta'sirida osonlik bilan malein angidridini hosil qiladi, fumar kislotada bu jarayon qiyin kechadi:



Malein kislota (*sis*-izomer) fumar kislotaga nisbatan termodinamik beqarordir. Ularning yonish issiqliklari farqi 22.7kJ/molga teng. Malein kislota eruvchanligining yuqori va termodinamik beqaror bo'lishi ichkimolekulyar vodorod bog' hosil qilishi bilan tushuntiriladi. Bu izomerlar o'z-o'zidan bir-biriga o'ta olmaydi. Chunki buning uchun qo'sh bog'ni uzish talab etiladi. Malein kislota (vino, olma va) fumar kislotalari olishda ishlatiladi, u katalizator (tiomochevina, noorganik kislotalar) ishtirokida izomerlanadi. Eruvchanligi kam bo'lgan fumar kislota reaksiyaga kirishmagan malein kislotadan oson ajratiladi. Malein kislota yod, nitrit kislota yoki yorug'lik nuri ta'sirida ekzotermik ravishda ham fumar kislotaga o'tadi. Fumar kislota esa UB-nur ta'sirida malein kislotaga izomerlanadi. Birikmaning *sis*- yoki *trans*-izomerga mansubligini ^1H YaMR-spektri asosida oson farqlanadi. Chunki *trans*-

protonlar uchun J=13-21Gts, *sis*-protonlarniki J=5-16Gts qiymatlarga ega.

Malein kislota xolin yoki Cu_2O ishtirokida qizdirilganda akril kislotagacha dekarboksillanadi. Malein kislotani elektrokimyoviy ftorlashda perftorqahrabo kislota hosil bo'ladi.

Fumar kislota PCl_5 yoki $SOCl_2$ bilan qizdirilganda fumaroilxlorid olinadi.

Sis- va *trans*-β-fenilakril kislotalari (dolchin yoki po'stloq kislotasi, коричная кислота, cinnonic acid) to'yinmagan aromatik kislotalarning birinchi vakillari bo'lib, benzaldegidning sirka angidridi bilan suvsiz natriy atsetat ishtirokidagi kondensatsiyasi (Perkin reaksiyasi) natijasida hosil bo'ladi:



sis-β–fenilakril kislota (*sis*-dolchin kislota)

trans-β–fenilakril kislota (*trans*-dolchin kislota)

Fumar kislotasi efirlari psoriazni davolashda ishlatiladi. Fumar kislotasi oziq-ovqat sanoatida ichimlik va pishiriqlar tayyorlashda, uzum va limon kislotalari o'rnini bosuvchi kislota sifatida ham qo'llaniladi. Inson terisi quyosh nuri ta'sirida fumarat hosil qiladi.

Savol va topshiriqlar

1. Almashgan sirka kislotalarining qaysi birida dissotsiatsiya konstantasining qiymati eng katta bo'ladi? a) xlorsirka, b) gidroksisirka, d) fenilsirka, e) 4-gidroksifenilsirka.

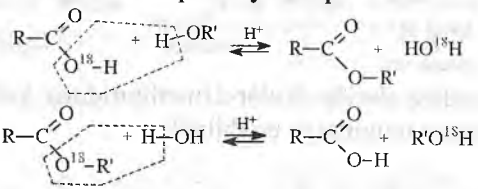
2. Kislotalardan qaysi birining eterifikatsiya reaksiyasi eng katta tezlikda sodir bo'ladi: a) chumoli, b) sirka, d) izomoy, e) trimetilsirka.

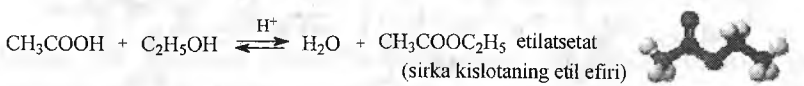
3. Tarkibi $C_5H_{10}O_2$ bo'lgan kislotalarning tuzilish formulalarini yozing. Ularni nomlang. Xiral markazga ega bo'lgan kislotalarning *R*- va *S*-enantiomerlari uchun fazoviy tuzilish formulalarini keltiring.

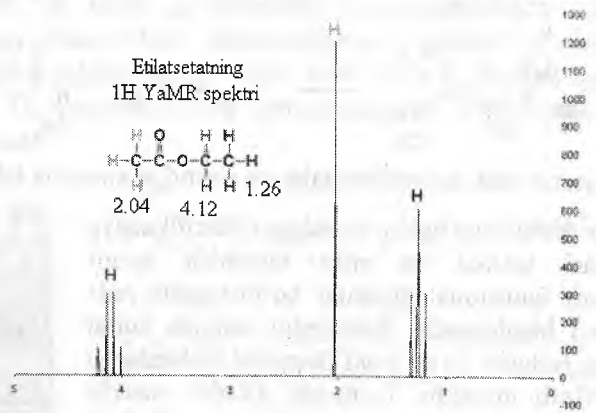
XVII BOB. KARBON KISLOTALARNING HOSILALARI

1. Karbon kislotalarning murakkab efirlari, laktonlar

Kislota tarkibidagi OH guruhning spirt qoldig'iga (RO-) almashinish mahsulotlari *murakkab efirlar* (сложные эфиры, esters) deyiladi. Karbon kislotalarning spirtlar bilan reaksiyasi (eterifikatsiya, Fisher eterifikatsiyasi) qaytar jarayon, muvozanatni o'ng tomonga siljitish uchun hosil bo'ladigan suvni reaksion muhitdan chiqarib yuborish kerak. Kislorodning O^{18} izotopidan foydalanib olib borilgan maxsus tadqiqotlar natijasida jarayonlar kislotadan gidroksil guruhi, spirtdan vodorod ajralishi bilan borishi isbotlangan. Murakkab efirlarning gidrolizida ham bu qonuniyat saqlanadi:

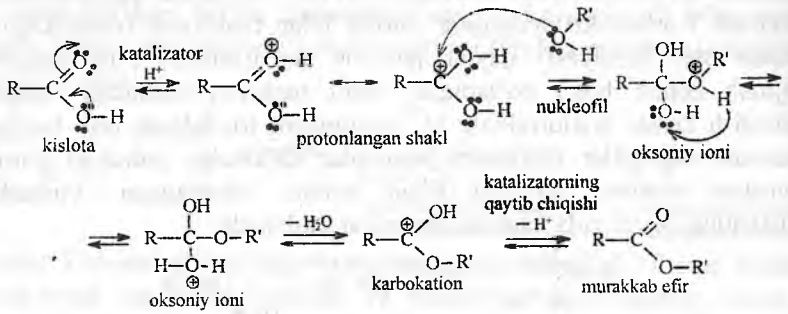




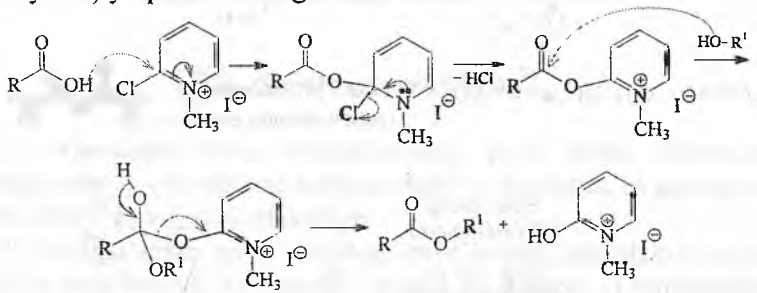


Eterifikatsiya reaksiyasi nukleofil almashinish bo'lib, kislotalar katalizatorligida boradi, uning mexanizmi quyidagicha:

1-bosqichda proton (H^+) karbonil kislorodining elektron jufti bilan birikadi, natijada CO guruhi elektrofilligi yanada ortadi; 2-bosqichda nukleofil reagent (spirt) kislorod atomidagi juft elektronlar hisobiga karbonil guruhi C atomiga hujum qiladi (birikadi), tetraedrik oraliq mahsulot – oksoniy ioni hosil bo'ladi; 3-bosqichda spirt qismi kislorod atomidagi proton boshqa O atomiga ko'chib o'tadi (migratsiya); 4-bosqichda termodinamik barqaror bo'lgan suv molekulasi ajraladi; 5-bosqichda 4-bosqichda hosil bo'lgan karbokation deprotonlanadi va murakkab efir hosil bo'ladi:

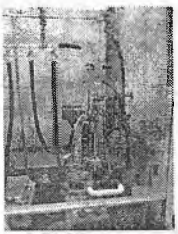


Eterifikatsiya reaksiyalarida 2-xlor-1-metilpiridiniy yodid ishlatilganda (Mukayama) yuqori unumlarga erishiladi:



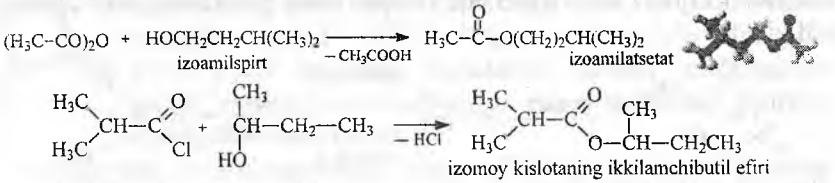
Mukayama usuli aminokislotalar va peptidlar sinezida ishlatiladi.

Kislotalar katalizatorligida boradigan eterifikatsiya reaksiyalari kislota va spirt tarkibida sezgir (ta'sirchan) funksional guruhlar bo'lmaganda juda qulay usul hisoblanadi. Katalizator sifatida sulfat kislotadan tashqari Lyuis yoki Brensted kislotalarini ham qo'llash mumkin. Erituvchi sifatida eterifikatsiyada qatnashayotgan spirt yoki toluol (ksilol) ishlatiladi. Reaksiya unumini oshirish uchun hosil


Din-Stark uskunasi

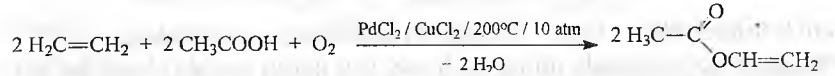
bo‘ladigan suvni haydash yoki kimyoviy bog‘lash usullari qo‘llaniladi. Shuningdek, Din-Stark uskunasidan ham shu maqsadda foydalaniladi.

Kislota angidridlari va galogenangidridlari spirtlar bilan oson reaksiyaga kirishadi va murakkab efirlar hosil qiladi:

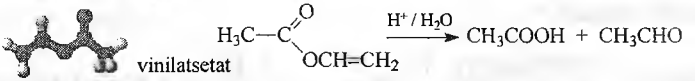


Keyingi reaksiya asos ishtirokida olib boriladi yoki spirt o‘rniga uning alkogolyatlari ishlatiladi.

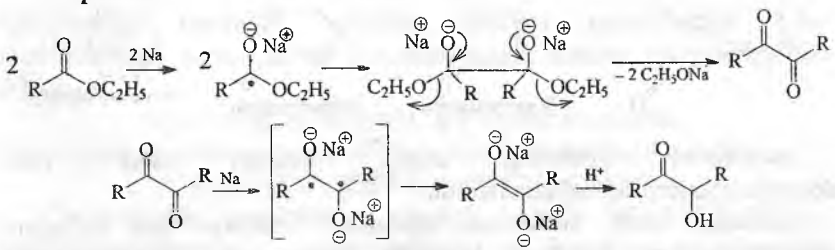
To‘yinmagan murakkab efir – *vinilatsetat* – sirka kislotasining vinil efiri sanoatda Vaker-jarayoniga o‘xshash usulda suv o‘rnida sirka kislota ishlatib olinadi:



Vinilatsetat gidrolizlanganda sirka kislotasi va sirka aldegidi hosil bo‘ladi:

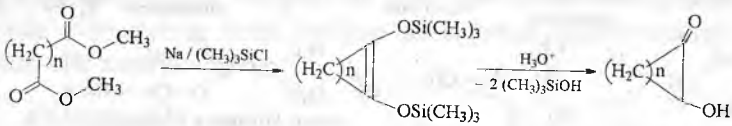


Mono- va dikarbon alifatik kislotalarning murakkab efirlarini inert atmosferada Na bilan qaytarilganda α-gidroksiketonlar (*atsiloinlar*) hosil bo‘ladi (Buvo–Blank, Bouveault-Blanc, *atsiloin kondensatsiyasi*). Dastlab anion-radikal, undan anion hosil bo‘ladi. Reaksiyaning so‘ngi mahsuloti 1,2-keton-endiolyat protonlanganda α-oksiketon (atsiloin) sintez qilinadi:

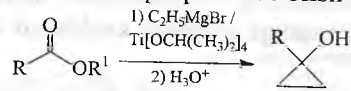


Bu reaksiyalar α,ω-dikarbon kislotalarning diefirlaridan o‘rta va katta o‘lchamli halqalarga ega karbotsiklik birikmalarni sintez qilishda

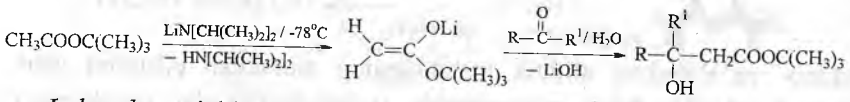
qo‘llanilgan (Shtolle, Prelog). Reaksiya ksilolda mayda dispergirlangan Na ni Ar oqimida (Na va oraliq anionlarning oksidlanmasligi uchun) qaynatish bilan olib boriladi. Unumni oshirish va qo‘shimcha reaksiyalar oldini olish uchun trimetilxlorsilandan (Dikman kondensatsiyasini kamaytiradi) foydalaniladi. Bunda hosil bo‘ladigan endiollarning bis-trimetilsilil efirlari oson ajratiladi va spirt bilan ta’sirlashganda atsiloin hosil qiladi.



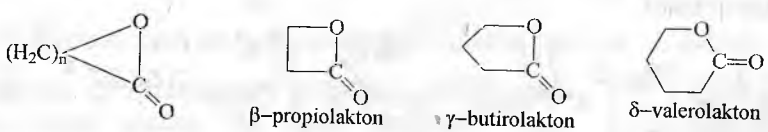
Kulinkovich (Kulinkovich) reaksiyasi - murakkab efirlarning β-holatida H atomi bo‘lgan Grinyar reagentlari bilan Ti tetraizopropoksidi ishtirokida o‘zaro ta’siridan siklopropanollar olish usulidir.



Uchl.butilatsetatni litiy diizopropilamidning geksandagi (-78°C) eritmasiga qo‘shilganda uning Li li tuzi (oq qattiq modda) hosil bo‘ladi. Reformatskiy reaksiyasidagi oraliq mahsulot tuzilishiga o‘xshash bo‘lgan bu birikmaning keton bilan o‘zaro ta’siridan β-gidroksikarbon kislota efiri olinadi.



Laktonlar – ichki siklik murakkab efirlar bo‘lib, tarkibida –C(O)O- guruhi tutadi. Laktonlarni hosil qiladigan oksikislotalar turiga ko‘ra, β-, γ-, δ-, ε-laktonlar bo‘ladi. Masalan: β-propiolakton, γ-butirolakton (qayn. T. 203-204°C), δ-valerolakton (qayn. T. 218-220°C):



Laktonlarni olishning asosiy usullari oksi- yoki galogenkislotalarning halqalanishidir.

Laktonlar siklik bo‘lmagan murakkab efirlarga xos ko‘pgina reaksiyalarga ham kirishadi. Masalan, kislota yoki ishqorlar bilan qizdirilganda gidrolizlanib, tegishli oksikislotalar, aminlar bilan reaksiyasida amidlar yoki laktamlar hosil qiladi. Shuningdek, ularning

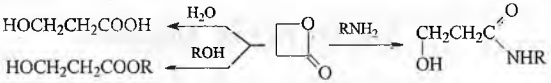
polimerlanishidan chiziqli polimerlar $[-(CH_2)_nCOO—]_x$ olinadi (halqa ochilishi C-O bog'i uzilishi hisobiga boradi). β-Laktonlar qizdirilganda CO_2 va olefinga parchalanadi, yuqori molekulyar laktonlar esa to'yinmagan kislotalarga izomerlanadi.



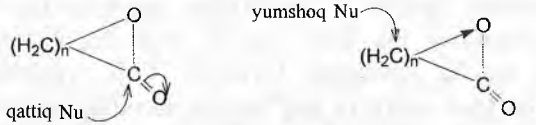
Propiolakton, β-propiolakton (2-oksetanon) – β-oksipropion kislotasining ichki siklik efiri, o'tkir hidli, rangsiz, zaharli suyuqlik, qayn.T. 155°C. Organik erituvchilarda eriydi. To'rt a'zoli halqadagi kuchlanish sababli propiolakton yuqori reaksion qobiliyatga ega, unga halqaning ochilish reaksiyalari xarakterlidir.

Propiolaktonni formaldegidning keten ($CH_2=C=O$) bilan katalitik ta'siridan olish mumkin.

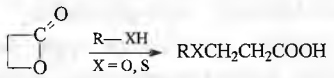
β-Propiolakton (β-gidroksipropion kislota laktoni) oson gidrolizga uchrab, β-gidroksipropion kislota hosil qiladi. β-Propiolakton spirtlar va aminlar bilan ham halqa ochilishi hisobiga reaksiyalarga kirishadi:



Propiolakton elektrofil tabiatga ega. Qattiq nukleofillar uning karbonil C atomiga, yumshoq nukleofillar esa oksimetilen C atomiga hujum qiladi:



Propiolakton gidrolizlanganda β-gidroksipropion kislota hosil bo'ladi, neytral sharoitlarda va kislota ishtirokida spirtlar, fenol va tiofenollar bilan ta'sirlashib β-gidroksipropion kislotaning efirlarini hosil qiladi:



Aminlarning (ammiak, etilamin, anilin) propiolakton bilan atsetonitrildagi o'zaro ta'siri β-aminopropion kislota hosilalariga olib keladi:

$$(CH_2CH_2O)CO + R^1R^2NH \rightarrow R^1R^2NH(CH_2)_2COOH$$

Shuningdek, β-gidroksipropion kislota amidlari ham hosil bo'ladi:

$$(CH_2CH_2O)CO + R^1R^2NH \rightarrow HO(CH_2)_2CONR^1R^2$$

Qizdirilganda propiolakton chiziqli poliefir $[-OCH_2CH_2C(O)-]_n$ hosil qilib polimerlanadi. Polimerlanish oddiy sharoitlarda katalizatorlar ishtirokida ham sodir bo'ladi. Uning gaz fazadagi pirolizi natijasida etilen va karbonat angidrid ajralib chiqadi.

Propiolakton eritmasi va bug'lari kuchli bakteritsid xossaga ega bo'lib, tibbiyotda qon, vaksina, fermentlar va boshqa biologik preparatlarni sterillashda, shuningdek, fumigant sifatida ishlatiladi.

γ-Valerolakton suyuqlik, qayn. T. 205°C, suyuq.T. -37°C, d=1.05. Suv va organik erituvchilar bilan aralashadi.

Bioorganik kimyo va tabiiy birikmalar kimyosi sohasidagi yirik O'zbekistonlik olim G.P. Sidyakin (1914-1985) rahbarligida *Artemiziya, Tanatsetum, Axilleya, Sentaura, Yurineya, Saussureya* turlariga mansub o'simliklar tarkibidan seskviterpen laktonlar va kumarinlar ajratib olingan, ularning tuzilishi va biologik faolligi o'rganilgan.

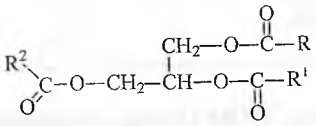
Laktonlar organik sintezda, farmatsevtikada va oshlovchi moddalar tayyorlashda, lak va elim erituvchilari, insektitsidlar sifatida ishlatiladi. Laktonlarning biologik faolligi (o'smaga qarshi, shamollashga qarshi, bakteritsid, kardiotonik, spazmolitik, og'riq qoldiruvchi) yuqoriligi sababli keyingi davrda ularning tibbiyotdagi ahamiyati ortib bormoqda.

2. Yog'lar va yog' kislotalari

O'simlik va hayvon organizmidagi yog' va yog'simon moddalar *lipidlar* deyiladi. Odatda ular ikki guruhga ajratiladi: *oddiy lipidlar* – yog'lar, *murakkab lipidlar* – fosfatidlar, serebrozidlar va fosfosfingozidlar. Biokimyoda esa uzun zanjirli yog' kislotalari, sterinlar va mumlar ham lipidlar turkumiga kiritiladi. Tirik organizmlar faoliyati uchun zarur bo'lgan energiya yog'larning oksidlanishi bilan boradigan parchalanishi hisobiga ta'minlanadi. Yog'lar oqsil va uglevodlar bilan bir qatorda sut emizuvchilarning asosiy ozuqasi hisoblanadi. Hujayra membranasida oqsil va uglevodlardan tashqari 20-75%gacha qutbli va neytral lipidlar (fosfolipidlar, sfingolipidlar, xolesterin va yog' kislotalari) bo'ladi. Qutbli guruhlarga ega bo'lgan lipidlar 5nm qalinlikdagi bimolekulyar qatlam hosil qiladi, uning ikki tomoniga oqsil subzarralari va tartiblangan suv molekulalari joylashadi. Bu qatlam membrananing ionlar, noelektrolitlar va suv o'tkazuvchanligini belgilaydi va hujayradagi modda almashinuvini boshqaradi.

Tabiiy o'simlik va hayvon yog'lari asosan *glitseridlar*dan - glitserinning organik kislotalar (C_{10}-C_{18}) bilan hosil qilgan murakkab efirlaridan tashkil topgan. Suyuq o'simlik yog'lari tarkibida to'yinmagan kislota qoldiqlari bo'lib, ular *moy*lar deyiladi. Yog'lar tarkibida asosan ikki yoki uchta asosiy kislotalar bo'ladi, boshqa kislotalar esa kam miqdorda uchraydi. Barcha yog'lar tarkibidagi spirt qism glitserindan

iborat bo'lganligi sababli ular faqat organik kislota tarkibi bilan bir-biridan farq qiladi. Yog'larning umumiy formulasini quyidagicha ko'rsatish mumkin:



Bu yerda: R,R^1,R^2 – to'yingan yoki to'yinmagan uglevodorod qoldig'i

Tabiiy yog'lar tarkibiga to'g'ri zanjirli, juft sondagi uglerod atomlariga ega monokarbon kislotalarning qoldiqlari kiradi. Faqat izovalerian kislota va kam uchraydigan ba'zi siklik kislotalar bundan mustasno.

Yog'larni gidroliz qilishdan olingan kislotalarni bir-biridan ajratishning turli usullari mavjud. Past haroratda kristallash, siklik dekstrinlar va mochevina bilan komplekslar hosil qilish, oqimga qarshi ekstraksiya, turli shakldagi xromatografiyalar (asosan qog'oz va suyuqlik xromatografiyasi) shular jumlasidandir.

Barcha yog'lar tarkibida to'yinmagan olein kislota borligi aniqlangan, ba'zan u yog'dagi kislotalar umumiy massasining yarmidan ko'pini tashkil etadi. Keyingi o'rinlarda linol va linolein kislotalar turadi. Ular asosan o'simlik yog'larida ko'p uchraydi. Linol va linolein kislotalar hayvon organizmi uchun *almashtirilmaydigan kislotalar* hisoblanadi. Tabiatda to'yinmagan kislotalar asosan *sis*-shaklda bo'ladi.

Tabiiy yog'lardan ajratib olingan muhim kislotalar

To'yingan yog' kislotalari		To'yinmagan yog' kislotalari	
Butan kislota	$CH_3CH_2CH_2COOH$	Olein kislota	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
Kapron kislota	$CH_3(CH_2)_4COOH$	Linol kislota	$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
Kapril kislota	$CH_3(CH_2)_6COOH$	Linolein kislota	$CH_3CH_2(CH{=}CHCH_2)CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7COOH$
Kaprin ksilota	$CH_3(CH_2)_8COOH$		
Laurin kislota	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	Eleostearin kislota	$CH_3(CH_2)_3(CH{=}CH)_3\text{-}(CH_2)_7COOH$
Miristin kislota	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$		

Palmitin kislota	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	Eruk kislota	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{11}COOH$
Stearin kislota	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$		
Araxin kislota	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$		

Laurin kislota $C_{11}H_{23}COOH$ (lauric, n-dodecanoic acid) oq rangli, kuchsiz hidli kukun, suyuq.T. 43.2°C.



laurin kislota

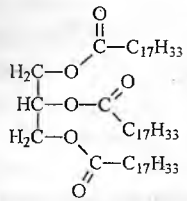
O‘simlik moylari tarkibidagi triglitseridlarning komponenti sifatida: babassu (бабассу) moyida 50%, palmoyadroli moyda 47-51%, olxo‘ri danagi (сливовых косточек) moyida 48%, tukuma palmasi (*Astrocaryum vulgare*) moyida 42.5-48.9%, *Astrocaryum murumuru* palmasi moyida 42.5%, kokos moyida 39-54%, *Virola surinamensis* moyida 15-17.6%, palma moyida 0.5% dan kam, kivi va passiflora moylarida 0.2% dan kam miqdorda uchraydi. Laurin kislota inson ko‘krak sutida umumiy yog‘larning 6.2%, qoramol sutining 2.9%, echki sutining 3.1% ini tashkil etadi. Laurin kislota laboratoriyada noma’lum birikmaning molekulyar massasini aniqlashda ishlatiladi. Laurun kislotaning Na^+ tuzi asosan sovun va kosmetika mahsulotlari ishlab chiqarishda qo‘llaniladi. Bu tuz asosan moylarni (masalan, kokos) sovunlash jarayonida hosil bo‘ladi.

Palmitin kislota yog‘ tarkibidagi to‘yingan kislotalar orasida eng ko‘p tarqalganidir. U barcha yog‘lar tarkibida bo‘lib, umumiy kislotalar massasining 15-50%ini tashkil etadi. Keyingi o‘rinlarni stearin va miristin kislotalar egallaydi. Stearin kislota sut emizuvchilarning zahira yog‘lari tarkibida (25% va undan ortiq) va ba’zi tropik o‘simliklarda (kakao moyi) ko‘p uchraydi.

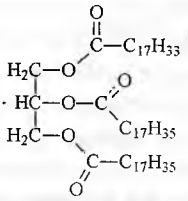
Yog‘lar tarkibidagi kislota miqdori 10%dan ortiq bo‘lsa *asosiy kislota,* undan kam bo‘lganda esa *ikkinchi darajali kislota* deyiladi.

3. Glitseridlarning tuzilishi

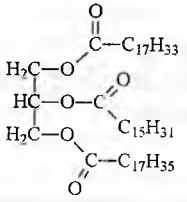
Glitseridlar tarkibidagi glitserinning gidroksil guruhlari bir xil yoki har xil kislota qoldiqlari bilan almashinishi mumkin. Masalan:



triolein (bitta atsilli - bir xil kislota qoldiqlarini tutgan glitserid)



oleodistearin (ikki atsilli - ikki xil kislota qoldiqlarini tutgan glitserid)



oleopalmitostearin (uch atsilli - 3 xil kislota qoldiqlarini tutgan glitserid)



stearin triglitseridi molekulasining modellari

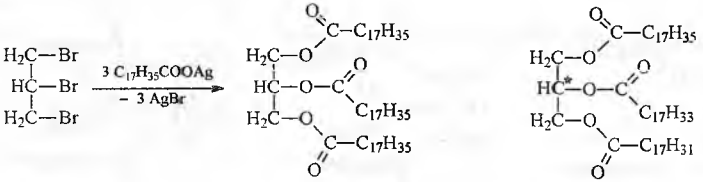


Tabiiy glitserid molekulalari tarkibida ko'pincha har xil kislota qoldiqlari bo'ladi (*"tekis taqsimlanish prinsipi"*). Masalan, kakao moyida asosiy kislotalar palmitin, stearin va olein kislotalar deyarli bir xil mol nisbatlarda bo'lib, oleopalmitostearin 55%ni tashkil qiladi. Undagi tripalmitin, tristearin va trioleinlar miqdori juda kam. Zaytun yog'i (оливковое масло, olive oil) tarkibida olein kislota umumiy kislotalar massasining 80%ni tashkil qiladi, unda 30% triolein, 45% diolein (palmitin va stearin kislotalar bilan) va 25% linoleodioleinlar mavjud.

Glitseridlar tarkibida kislotalarning notekis taqsimlanishi yog'larning fizikaviy xossalaridagi farqlarni keltirib chiqaradi. Masalan, kakao moyi va qo'y yog'i tarkibida asosan palmitin, stearin va olein kislotalar bo'lsada, ularning xossalari bir-biridan farq qiladi. Kakao moyi 34°Cda suyuqlanadi, qo'y yog'i esa 44-49°C da eriydi. Kakao moyi individual modda singari, qo'y yog'i esa murakkab aralashma kabi bo'ladi.

Toza glitseridlarni ajratib olish murakkab jarayon bo'lib, maxsus jihozlarni talab qiladi (masalan, past temperaturada kristallash).

Sintetik glitseridlar dastlab glitserinning yog' kislotalari bilan o'zaro ta'siridan (Bertlo) sintez qilingan. Vyurs glitseridlarni 1,2,3-tribrom-pentan va kislotalarning kumushli tuzlaridan sintez qilgan.



Chetki kislota qoldiqlari har xil bo‘lgan glitseridlarda asimmetrik C* atomi mavjud bo‘lib, ular optik faollik namoyon qiladi.

4. Yog‘larning fizik xossalari

Yog‘lar past bosimda haydalganda ham parchalanadi. Ularning suyuq.T. tarkibidagi kislota tuzilishiga bog‘liq. Suyuqlanish temperaturalari yuqori bo‘lgan qattiq yog‘lar asosan to‘yingan kislotalarning (stearin, palmitin) glitseridlari, nisbatan past temperaturada suyuqlanadigan moylar esa quyuq suyuqliklar bo‘lib, ularda to‘yinmagan kislotalarning (olein, linol, linolein) glitseridlari miqdori ko‘p bo‘ladi.

Ko‘pgina glitseridlar uchun *ikkinchi*, hatto *uchinchi suyuqlanish temperaturalari* bo‘ladi. Bu ularda 2 yoki 3 xil polimorf kristall shakllarining borligi bilan tushuntiriladi. Masalan, tristearinning suyuq.T. 54.5°C (α-shakl), 65°C (β’-shakl) va 71.5°C (barqaror β-shakl) bo‘lgan kristall shakllari bor. Tabiiy yog‘lar aralash glitseridlarning murakkab aralashmasi bo‘lganligi sababli biror aniq suyuq.T.ga ega emas. Qizdirilganda dastlab ular yumshaydi. Yog‘lar uchun suyuq.T.dan birmuncha past bo‘lgan *qotish temperaturasi* (qotish T.) ishlatiladi. Uning qiymati qanchalik katta bo‘lsa, yog‘dagi to‘yingan kislotalar miqdori shunchalik ko‘p bo‘ladi.

Yog‘lar efirda, poligalogenli hosilalarda, aromatik uglevodorodlar (benzol, toluol) va benzinda eriydi. Qattiq yog‘lar petroley efirida qiyin eriydi, sovuq spirtda erimaydi. Yog‘lar suvda erimaydi, ammo sirt faol moddalar (emulgatorlar) yordamida barqaror bo‘ladigan emulsiyalar hosil qiladi. Emulgatorlar sifatida asosan ishqoriy muhitda oqsillar, sovun va ayrim sulfokislotalar ishlatiladi. Sut - stabilizatori oqsil bo‘lgan yog‘ emulsiyasidir.

5. Yog‘larning analitik xususiyatlari

Suyuq.T. va qotish T. lardan tashqari yog‘lar *kislota soni, sovunlanish soni, yod soni* kabi kattaliklar bilan tavsiflanadi.

Tabiiy yog'lar neytral bo'lsa ham, uzoq vaqt saqlanganda gidroliz yoki oksidlanish natijasida miqdori o'zgaruvchan erkin kislotalar hosil qiladi. Yog'ning 1grami tarkibidagi erkin kislotalarni neytrallash uchun zarur bo'lgan KOH ning *mg* lardagi miqdori kislota soni deb ataladi.

Yog'larning ishqorlar ta'siridagi gidrolizi *sovunlanish* deb ataladi. Chunki shu yo'l bilan tristearin glitseridiidan (yog') sovun olinadi.

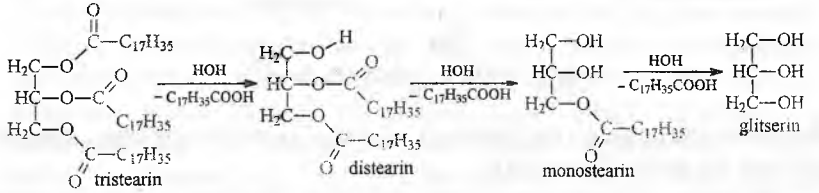
Ishqorning spirtdagi eritmasi bilan 1g yog'ni qaynatib sovunlanishi uchun sarflanadigan KOH *mg*lari soni *sovunlanish soni* (S.s.) deyiladi. Triolein uchun S.s.=192. S.s. qiymati katta bo'lsa, kislotalar molekulasi kichik, S.s. kichik qiymatlari kislotalarning yuqori molekulyar massaga ega ekanligini yoki sovunlanmaydigan qismlar mavjudligini ko'rsatadi.

100g yog' tarkibidagi qo'sh bog'larga birikishi mumkin bo'lgan I_2 yodning grammlari soni yod soni deyiladi. Uni aniqlash uchun yodga nisbatan faol bo'lgan yod xloridi ICl, yod bromidi IBr yoki $I_2/HgCl_2$ eritmalari ishlatiladi. Yod soni yog' kislotalarining to'yinmaganlik o'lchami bo'lib, qurib qoluvchi moylar sifatini baholashda ishlatiladi.

6. Yog'larning kimyoviy xossalari

Yog'lar ishqoriy yoki kislotali muhitda gidrolizga uchraydi.

1. Gidroliz jarayoni bosqichli amalga oshadi. Masalan, tristearinning gidrolizidan dastlab distearin, so'ngra monostearin va oxirgi bosqichda glitserin va stearin kislota hosil bo'ladi:



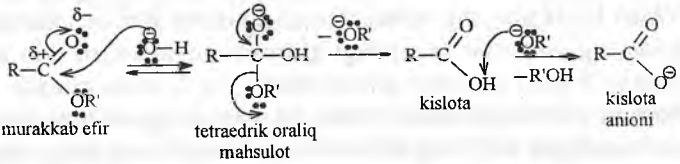
Gidroliz o'ta qizitilgan suv bug'i ta'sirida yoki kislota (ishqor) ishtirokida qizdirish bilan olib boriladi. Texnikada yog'larni katalitik gidroliz qilish jarayonida lipaza fermenti ishlatiladi.

Yog'larning ishqoriy sharoitdagi gidrolizi quyidagi mexanizmda boradi:

1-bosqichda nukleofil OH guruhi CO guruhning elektrofil uglerod atomiga hujum qiladi, bunda π-bog' uziladi va tetraedrik oraliq mahsulot hosil bo'ladi;

2-bosqichda alkoksi guruh ajralishidan kislota hosil bo'ladi;

tez sodir bo‘ladigan 3-bosqichda esa kuchli asos bo‘lgan alkoksi guruhi RO^- kislotadan protonni tortib oladi va kislotaning tuzi hosil bo‘ladi:

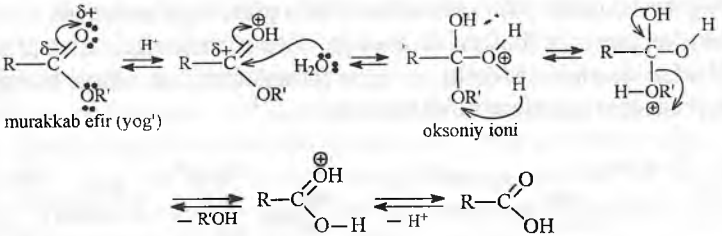


Kislotali sharoitda boradigan yog‘lar gidrolizining mexanizmi esa quyidagicha:

1-bosqichda H^+ karbonil kislorodining elektron jufti bilan birikadi, natijada CO guruhining elektrofilligi yanada ortadi;

2-bosqichda nukleofil reagent (suv) efirning karbonil C atomiga hujum qiladi (birikadi), tetraedrik oraliq mahsulot – oksoniy ioni hosil bo‘ladi;

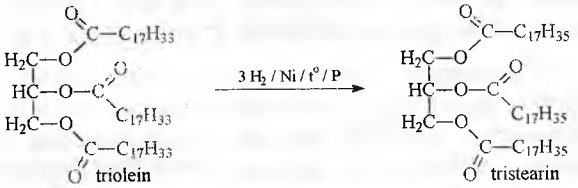
3-bosqichda oksoniy ionidagi H^+ alkoksi guruh O atomiga ko‘chib o‘tadi (migratsiya); 4-bosqichda spirt (glitserin) ajraladi; 5-bosqichda karboka-tion deprotonlanadi (katalizator qaytib chiqadi) va kislota hosil bo‘ladi:



Murakkab efirlarning (yog‘larning) ishqoriy gidrolizi qaytmas, kislotali gidrolizi esa qaytar jarayondir.

2. Tarkibidagi to‘yinmagan kislota qoldiqlari hisobiga yog‘lar katalitik gidrogenlash, brom va yodni biriktirish reaksiyalariga kirishadi.

Oziq-ovqat sanoati va texnikada qattiq yog‘lar tanqisligi nisbatan arzon bo‘lgan suyuq yog‘larning qattiq holatga o‘tkazilishi hisobiga qoplanadi. Yog‘ tarkibidagi to‘yinmagan kislotalarni gidrogenlash natijasida suyuq yog‘lar qotadi. Xomashyo sifatida paxta, kungaboqar va boshqa o‘simlik moylari, dengiz sutemizuvchilari yog‘lari ishlatiladi. Gidrogenlash suyuq fazada 160-200°C va 2-15atm. bosimda Ni katalizatori ishtirokida amalga oshiriladi:



Yeryong'oq, paxta, soya kabi o'simlik moylaridan oziq-ovqat yog'lari olinadi. Masalan, sun'iy moy yoki *margarin* gidrogenlangan o'simlik moyining sutdagi emulsiyasidan iborat. Uning barqarorligini oshirish uchun tabiiy emulgator (tuxum sarig'i yoki letsitin) qo'shiladi.

3. Yog'lar uzoq vaqt saqlanganda achiydi – noxush hid va ta'mga ega bo'lib qoladi. Achishning gidrolitik va oksidlanish bilan boradigan turlari bo'ladi. *Gidrolitik achish* fermentlar yoki mikroorganizmlar ta'sirida borib, erkin yog' kislotalari hosil qiladi. Bu kislotalar moy kislota C_3H_7COOH kabi qisqa zanjirli bo'lsa, noxush hid va ta'm beradi (qoramol moyi). Yog' molekulalarining *oksidlanib achishi*dan esa qisqa zanjirli aldegid va ketonlar hosil bo'ladi, ular ham noxush hid va ta'mga ega. Bunday jarayon uchun havo kislorodi zarur, harorat ortishi, yorug'lik, namlik ta'sirida u tezlashadi. Oksidlanib achishning oldini olish uchun mahsulotlarga antioksidantlar (polifenollar, xinonlar, katexinlar) qo'shiladi va qadoqlanadi.

4. To'yinmagan yog' kislotalari va ularning glitseridlari havoda oksidlanishi va polimerlanishi (qo'sh bog'lar hisobiga) mumkin. Oksidlanishda peroksobirikmalar hosil bo'lib, ular oksi- va ketokislotalarga parchalanadi.

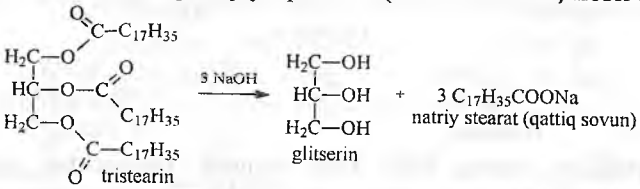
Qurib qoluvchi moylar havoda oksidlanib organik erituvchilarda erimaydigan, tashqi ta'sirlarga chidamli elastik, yaltiroq, egiluvchan va mustahkam yupqa qatlam (plenka)lar hosil qiladi. Ularning bu xossalaridan lak va bo'yoqlar tayyorlashda foydalaniladi. Qurib qoluvchi moylarning *yod soni* 160-200 atrofida bo'ladi. Ular *olifa*lar tayyorlashda ishlatiladi.

Yarim qurib qoluvchi moylar (paxta, kungaboqar) qurib qoluvchi moylardan tarkibidagi to'yinmagan kislotalarning kam bo'lishi bilan farq qiladi (*yod soni* 127-136). *Qurib qolmaydigan moylar*ning (zaytun, mindal) *yod soni* 90 dan kichik bo'ladi.

7. Sovunlar va detergentlar

Yog'larning NaOH yoki KOH ta'siridagi gidrolizidan foydalanib sovun olinadi. Sovun ishlab chiqarish xom-ashyosi paxta, palma, kokos moylari, hayvon yog'lari va gidrogenlangan yog'lardir. Ularni NaOH

eritmasi bilan qo‘shib qizdirilganda tarkibida glitserin va yog‘ kislotalarining tuzi bo‘lgan quyuq eritma (“sovun elimi”) hosil bo‘ladi:



Ushbu qaynoq eritmaga NaCl qo‘shib “tuzlanadi”. So‘ngra tindirilganda qattiq sovun olinadi. Past sifatli yog‘lardan olinadigan kaliyli sovunlar odatda yumshoq va suyuq bo‘ladi.

Sovun suvda gidrolizlanadi, uning eritmasi ishqoriy muhitga ega.

$$C_{17}H_{35}COONa + HOH \rightleftharpoons C_{17}H_{35}COOH + NaOH$$

“Qattiq suv”ga sovun qo‘shilganda suvdagi Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlari Na^+ bilan almashinadi, hosil bo‘lgan kalsiy va magniy stearatlar suvda erimaydi. Natijada sovunning yuvish xususiyati birmuncha kamayadi.

*Detergent*lar (sovun o‘rinbosarlari) yuqori molekulyar spirtlarning H_2SO_4 bilan hosil qilgan efirlarining natriyli tuzlari ($ROSO_3Na$, R=C_{10}-C_{16}) va yuqori spirtlar (lauril va setil) aralashmasi yoki alkansulfonatlardan RSO_3Na iborat. Detergentlar Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlari bilan erimaydigan tuzlar hosil qilmasligi sababli qattiq suvda ham ishlatiladi. Shuningdek, ular kuchli ishqoriy muhit hosil qilmaydi - matolarga shikast etkazmaydi. Detergentlar rudalarni boyitishda (*flotatsiya*da) ko‘p miqdorda ishlatiladi.

Sovun va detergentlar sirt faol moddalar sinfiga kiradi. Ular emulgatorlar bo‘lib, moy va suv aralashmasini barqaror emulsiya holatiga keltiradi. Sovun va detergentlarning yuvish xususiyati emulgatorlik va sirt tarangligini kamaytirish xossalariga bog‘liq. Teri yoki kiyimdagi kirlarni o‘ziga yutgan yog‘ va moylar emulgirlangandan so‘ng suv bilan yuviladi. Moy-suv emulsiyalarining sovun va detergentlar ta’sirida barqaror yoki beqaror holatga kelishi *detergensiya* deyiladi.

Sovun molekulasining uglevodorod qismi (“dum”) moy tomchilarida eriydi (gidrofob), karboksil guruh (“bosh”) esa suvli fazaga intiladi (gidrofil). Natijada moyning har bir tomchisi yuzasida manfiy zaryad to‘planadi va boshqa shunday moy tomchilaridan uzoqlashadi, bu barqaror emulsiya hosil bo‘lishiga olib keladi. Gidrofil guruh tabiati va zaryadiga bog‘liq holda *anion va kation detergentlar* bo‘ladi. Hozirda detergentlar ishlab chiqarish kengayib, yuvish va tozalash vositalari sanoatida sovun ishlab chiqarish nisbatan kamayib bormoqda.

8. Mumlar

Mumlar (voski, wax) asosan yuqori molekulyar to'yingan va to'yinmagan karbon kislotalarining yuqori molekulyar spirtlar (C_{16}-C_{36}) bilan hosil qilgan murakkab efirlaridir. Shu bilan birga ularning tarkibida erkin holdagi kislotalar, spirtlar va uglevodorodlar ham bo'ladi.

Mumlarning fizik xossalari yog'larnikiga o'xshasa ham ularni farqlashning oson usuli mavjud. Kuchli qizridilganda yog'lardan o'tkir yoqimsiz akrolein hidi ajraladi, mumlardan esa yoqimli hid chiqadi. Mumlar ko'pgina kimyoviy reagentlar ta'siriga chidamli bo'lib, uzoq saqlanganda ham o'zgarmaydi.

Glitseridlardan farqli o'laroq mumlar tarkibidagi murakkab efirlarning gidrolizlanishi (sovunlanishi) qiyin. Ular yog'larga xos bo'lgan erituvchilarda yomon eriydi, suvda erimaydi.

O'simlik va hayvon mumlari bo'ladi. O'simlikning bargi, mevasi, poyalarini qoplagan yupqa mum qatlamlari uni zararkunanda va kasalliklardan, ortiqcha suv bug'lanishidan himoya qiladi.

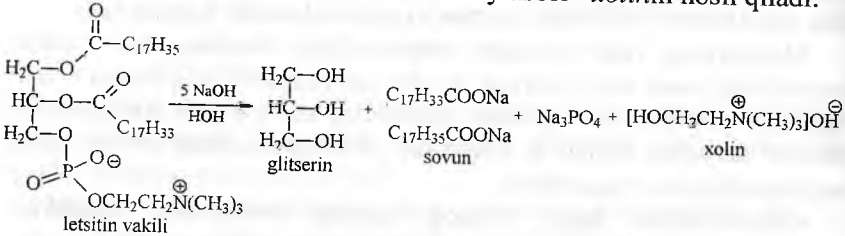
Kashalotning (kit) bosh suyagi yuzasidan hayvon mumi – spermatset olinadi. Uning tarkibida palmitin kislotasi setil efirining $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$ (suyuq.T. 40-50°C) miqdori ko'p. U kosmetik vositalar asosi sifatida ishlatiladi. Asalari mumi (*beeswax*) yuqori molekulyar (C_{24}-C_{34}) spirtlarning murakkab efirlari (masalan, palmitin kislotaning miritsil efiri $C_{15}H_{31}COOC_{31}H_{63}$, suyuq.T. 60-65°C), serotin kislotasi $C_{25}H_{51}COOH$ va uglevodorodlardan (12-17%) iborat. Hasharotlardan olinadigan xitoy mumi tarkibida boshqa efirlar bilan bir qatorda serotin kislotasining seril efiri $C_{25}H_{51}COOC_{26}H_{53}$ bo'ladi. Qo'y junining yog'i - lanolin mumining tarkibi yuqori yog' kislotalari (C_{18}-C_{24}) va ikki atomli spirtlar hosil qilgan diefirlar aralashmasidan iborat.

Mumlar litografiya, galvanoplastikada, krem va malham (maz)lar tayyorlashda, sovun, plastir, lab bo'yoqlariga qo'shimchalar sifatida keng ishlatiladi.

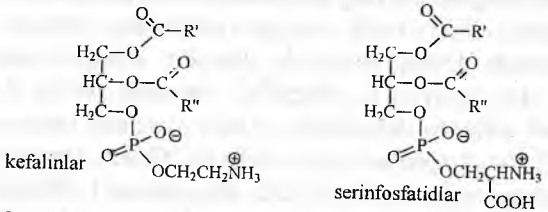
9. Murakkab lipidlar

Bosh va orqa miya to'qimalarida oqsil, xolesterin va fosfolipid (fosfatid)lardan iborat murakkab tuzilishdagi birikmalar bo'ladi. Gidroliz natijasida glitserin va yuqori monokarbon kislotalardan tashqari fosfat kislota va aminospirtlar yoki boshqa murakkab spirtlar hosil qiluvchi birikmalar *fosfatidlar* deyiladi.

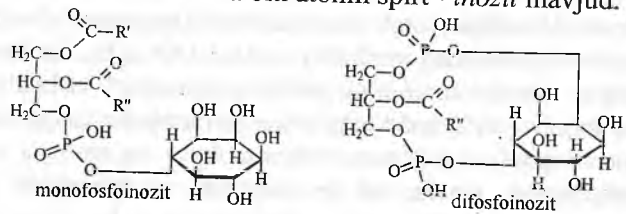
Fosfatid vakili bo'lgan *letsitin* (lecithine)lar dastlab tuxum oqsilida aniqlangan. Ular glitseridlar sinfiga mansub bo'lib, tarkibidagi glitserinning ikkita spirt guruhi turli yog' kislotalari bilan efir hosil qilgan va fosfoxolin guruhiga ega. Fosfoxolin guruh gidrolizlanganda H_3PO_4 kislota tuzi va to'rtlamchi ammoniy asosi - *xolin*ni hosil qiladi:



Xolin o'rnida kolamin (etanolamin) bo'lgan glitserinning murakkab efirlari *kefalin*lar deyiladi. Bosh miya to'qimalaridan ajratilgan kefalinlar tarkibida asosan palmitin, stearin va olein kislotalar bo'ladi. *Serinfosfatid*larning asos qismi serin aminokislotasidan iborat:



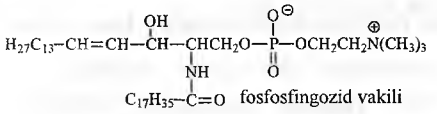
Inozitfosfatidlar tarkibida olti atomli spirt - *inozit* mavjud:

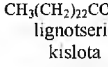


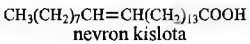
Fosfatidlar oq rangli gigroskopik birikmalardir. Ular suv va boshqa suyuqlik chegarasida to'planadigan sirt faol moddalardir.

Ba'zi yog'simon birikmalar: fosfosfingozidlar va serebrozidlar ham murakkab lipidlar sinfiga kiradi.

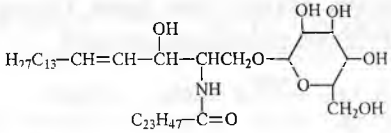
*Fosfosfingozid*lar (sfingomielinlar) yog' kislotasi, fosfat kislotasi va ikkita asos: xolin va sfingozinlardan tashkil topadi. Ularning gidrolizidan faqat to'rtta kislota olingan: palmitin, stearin, lignotserin va nervon (selaxol):







*Serebrozid*lar (glikosfingozidlar) murakkab lipidlardan tashqari glikozidlar sinfiga ham kiritiladi. Ular tarkibida sfingozin, yog‘ kislotasi va uglevod (D-glyukoza yoki D-galaktoza) bo‘ladi, ammo fosfat kislota bo‘lmaydi. Serebrozidlar tarkibida lignotserin, α-oksilignotserin (serebron), nervon va α-oksinervon kislotalari bo‘lishi aniqlangan:

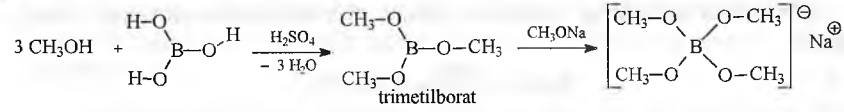


Lipidlar, yog‘lar kimyosi va texnologiyasi sohasida ko‘zga ko‘ringan olima, akademik A.I. Glushenkova (1926y)dir. Uning ilmiy izlanishlari chigitdan paxta yog‘i, shrot va gossipol ajratib olish, paxta yog‘ini gidrogenlash, o‘simlik lipidlari kimyosini o‘rganishga bag‘ishlangan. Uning rahbarligida paxta yog‘ini gidrogenlashning yangi usuli, yaralarni tez tiklovchi “Lipazol” vositasi ishlab chiqilgan. Ko‘p sonli yovvoyi o‘simliklar tarkibidagi yog‘lar, mumlar, fosfatidlar va glyukolipidlarning tarkibi, kimyoviy xossalari tadqiq etilgan.

10. Ayrim anorganik kislotalarning murakkab efirlari

10.1. Bor va silikat kislotalarining efirlari

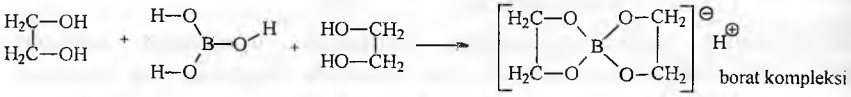
Bor kislotasi efirlari – trialkilboratlar spirt va borat kislota aralashmasini H_2SO_4 ishtirokida qizdirilganda hosil bo‘ladi:



Bor atomida mavjud bo‘sh orbital hisobiga trialkilboratlarga (Lyuis kislotasiga) to‘rtinchi alkoksi-anioni birikishidan barqaror tuzlar hosil bo‘ladi. Trimetilborat 60°Cda, trietilborat 119°Cda qaynaydigan suyuqliklardir.

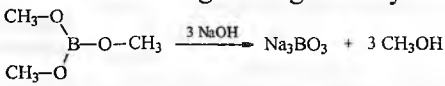
Ko‘p atomli spirtlar bor kislotasi bilan sovuqda H_2SO_4 ishtirokisiz eterifikatsiya reaksiyalariga kirishadi. Etilenglikol, glitserin va *sis-*

holatidagi gidroksil guruhlarga ega poligidroksibirikmalar ham borat komplekslarini hosil qiladi:



Bunday komplekslar kuchli kislotali xossaga ega. Ushbu reaksiya ko'p atomli spirtlar va uglevodlar konfiguratsiyasini aniqlashda qo'llaniladi.

Barcha noorganik kislota efirlari kabi borat kislota efirlari ham ishqorning suvli eritmasi ta'sirida gidrolizga uchraydi.

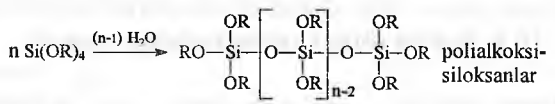


Trialkilboratlar oson qaynovchi, uchuvchan suyuqliklar bo'lib, yashil alanga berib yonadi. Shuning uchun bu reaksiya alkilboratlarga sifat reaksiyadir.

Kremniy(IV)xloridining spirtlar yoki alkogolyatlar bilan asoslar ishtirokidagi reaksiyalaridan silikat kislotasi efirlari olinadi.

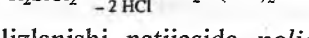


Kremniy kislotasining metil efiri 122°Cda, etil efiri 156°Cda qaynaydigan suyuqliklardir. Kremniy kislotasining efirlari suv ta'sirida oson gidrolizga uchraydi. Qisman gidroliz natijasida Si-O (siloksan) guruhi tutgan *polialkoksisiloksanlar* hosil bo'ladi:

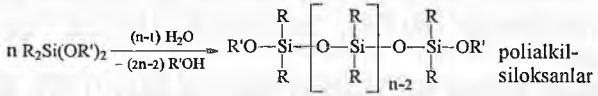


Bu yuqori molekulyar birikmalar yuqori haroratga chidamli elimlar sifatida ishlatiladi.

Dialkildixlorsilanlar spirtlar bilan dialkoksimahsulotlarni hosil qiladi:



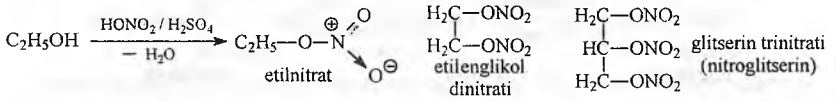
Ularning qisman gidrolizlanishi natijasida *polialkilsiloksanlar* sintez qilinadi:



Polialkilsiloksanlar qovushqoq suyuqliklar bo'lib, issiqbardosh elimlar, elektrdan himoyalovchi smola va kauchuklar sifatida ishlatiladi.

10.2. Nitrat va nitrit kislota efirlari

Spirtlar nitrolovchi aralashma ta'sirida nitratlar, ya'ni HNO_3 efirlarini hosil qiladi. Bunday efirlar, ayniqsa, ko'p atomli spirtlarning efirlari kuchli portlovchi moddalardir. Masalan:



Metilnitrat (qayn.T. 60°C) va etilnitrat (qayn.T. 87°C) ohista qizdirib haydaladi. Ular qaynash temperaturasidan yuqori darajada qizdirilganda portlaydi.

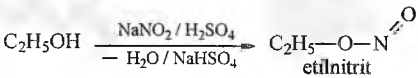
Nitroglitserin asosida dinamit ixtiro qilingan (A.Nobel, 1866y.). Nitroglitserin tibbiyotda yurak xastaliklarini davolashda (1%li spirtli eritmasi) keng qo'llaniladi.



A.B. Nobel
(1833-1896)

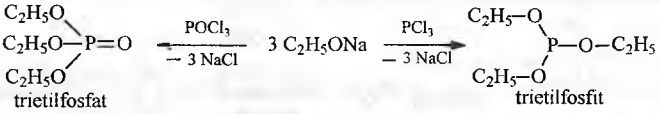
A.B. Nobel shved kimyogari, muhandis, kashfiyotchi. Uning sharafiga sintetik kimyoviy elementga Nobeliy (Nb) deb nom berilgan. Xavfsiz portlovchi moddalar va nitroglitserinning ishlatilishi bilan shug'ullangan. Dinamitga (nitroglitserin va uni yutadigan moddalar (kizelgur) aralashmasi) patent olgan va keyinchalik katta daromad olgan. O'limi haqida noto'g'ri xabar tarqalganida, uning haqida "qonli millioner", "portlovchi o'lim sotuvchisi", "dinamit qiroli" deb yozishgan. Bu unga kuchli ta'sir qiladi. Insoniyat tarixida shu nomlar bilan qolib ketmaslik uchun Nobel mukofotini ta'sis etishni vasiyat qilib qoldirgan (1895y). Keyinchalik nitroglitserin asosida boshqa portlovchi vositalarni ixtiro qilgan. Nobel mukofoti Fondi dastlab 31 million kron bo'lgan. Mukofot fizika, kimyo, adabiyot, fiziologiya va tibbiyot, tinchlikni mustahkamlashga qo'shilgan katta hissa uchun ta'sis etilgan (1969yildan iqtisod ham qo'shilgan). Hozirgi davrda Nobel mukofoti miqdori 10 mln shved kronini (taxminan 1.05 mln evro yoki 1.5 mln $) tashkil etadi.

Nitrit kislota efirlari *nitritlar* deyiladi, ular kuchli zaharlar bo'lib, yurak urishini tezlashtiruvchi va qon bosimini tushiruvchi xossalarga ega:

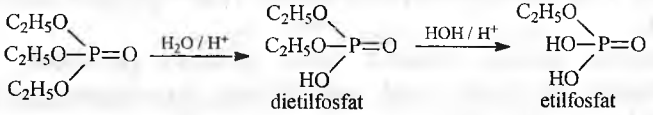


10.3. Fosfor kislotalarining efirlari

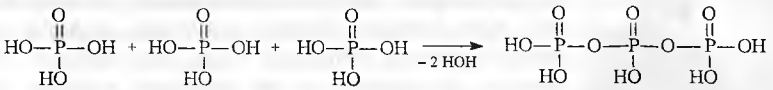
Alkogolyatlarga PCl_3 ta'sirida H_3PO_3 efirlari – fosfitlar, $POCl_3$ ta'sirida esa H_3PO_4 efirlari – *fosfatlar* hosil bo'ladi. Masalan:



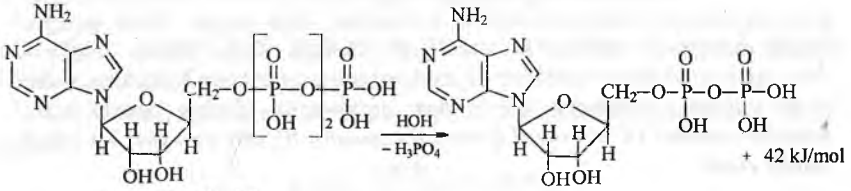
Fosfatlarni bosqichli gidroliz qilib ularning nordon vakillarini olish mumkin:



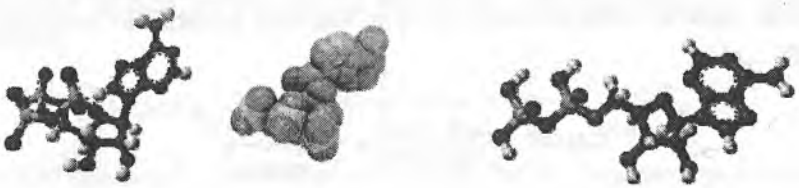
Ma'lumki H_3PO_4 molekulasi molekulalararo degidratlanish natijasida polifosfat kislotasini hosil qiladi:



Fosfat va polifosfat kislota qoldiqlari tutgan murakkab organik asoslar biokimyoviy jarayonlarda muhim ahamiyat kasb etadi. Ulardagi –P–O–P– bog'larning (*makroenergetik bog'lar*) reaksion qobiliyati juda yuqori bo'lib, har qaysi H_3PO_4 molekulasi ko'chishida (masalan adenozintrifosfatdan boshqa molekulaga) katta miqdorda energiya ajraladi:

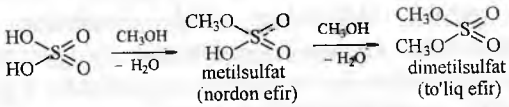


adenozintrifosfat adenozindifosfat



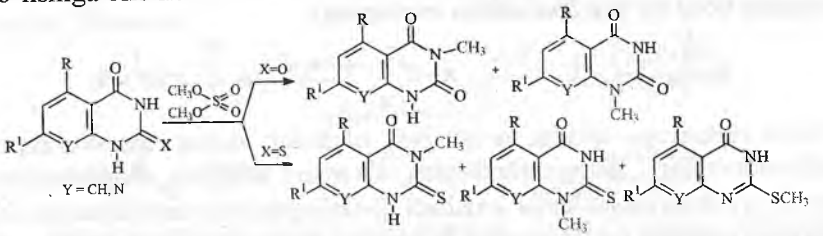
10.4. Sulfat kislota efirlari

Konsentrlangan H_2SO_4 spirtlar bilan ikki xil: nordon va to'liq efirlar hosil qiladi:

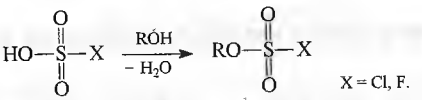


Dimetilsulfat og'ir moysimon suyuqlik bo'lib, kuchli zahar, qayn.T. 188°C. Uning molekulasi tarkibidagi CH_3-O bog'ining reaksion qobiliyati yuqori (labil) bo'lganligi sababli uni metillovchi agent sifatida keng ishlatiladi (alkillashda bitta metil guruhi sarflanadi). Uning teriga tushishidan saqlanish zarur.

Ko'p reaksion markazli molekulalarni (masalan, pirido[2,3-d]-pirimidin, tieno[2,3-d]pirimidin va xinazolinlar) dimetilsulfat ta'sirida metillash bir nechta bir-biriga izomer bo'lgan mahsulotlarning hosil bo'lishiga olib keladi.

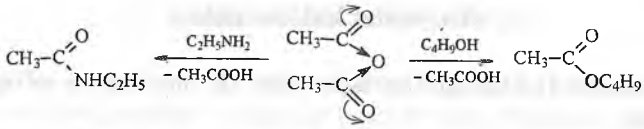


Sulfat kislotasining galoid angidridlari hisoblanuvchi xlor- va ftorsulfon kislotalari spirtlar bilan eterifikatsiya reaksiyasida efirlar hosil qiladi.

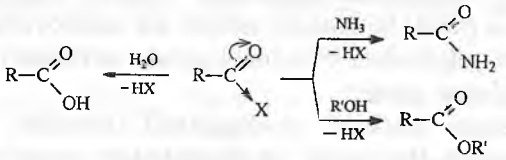


11. Karbon kislotalarning angidridlari va galogenangidridlari

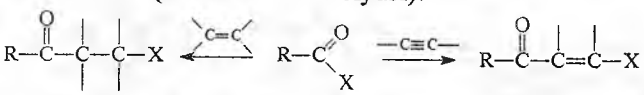
Kislotalarning angidrid va gelogenangidridlarining olinishi oldingi bo'limlarda keltirilgan. Karbon kislota angidridlaridagi C-O bog'i kuchli qutblangan, ular nukleofil zarrachalar bilan (suv, ammiak, tiollar, fenollar) faol reaksiyaga kirishadi.



Karboksil guruhi tarkibidagi OH guruhning galogenlarga almashinish mahsulotlari *karbon kislotalarning galogenangidridlari* deb ataladi. Galogenangidridlar faol atsillovchi agentlardir. Uglerod-galogen bog'ining kuchli qutblanganligi sababli galogenangidridlar ham nukleofil reagentlar bilan shiddatli reaksiyaga kirishadi.



Galogenangidridlarning Lyuis kislotalari katalizatorligida alken va alkinlarga birikishidan tegishli β-galogenketonlar va β-galogenvinil-ketonlar hosil bo'ladi (Kondakov reaksiyasi):

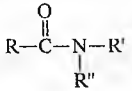


Ushbu reaksiyaga atsiklik va alitsiklik olefinlar, terpen va seskviterpen uglevodorodlari, galogenalmashgan alkenlar, atsetilen, fenilatsetilen, mono- va dialkilatsetilenlar kirishadi. β-Galogenketon molekulasida CO guruhga nisbatan α-CH mavjud bo'lganida mahsulotdan HX ajralib α,β-to'yinmagan keton hosil bo'ladi. Kondakov reaksiyasi atsiliy kationi hosil bo'lishi bilan boradi.

12. Karbon kislota amidlari, imidlari va uretanlar

Karbon kislota amidlari - ammiak yoki aminlarning atsil hosilalaridir RC(O)NR'R". Azot atomida almashinish bo'lmagan amidlar $RCONH_2$ birlamchi, boshqalari esa mono- RCONHR' (ikkilamchi) va dialmashgan RCONR'R" (uchlamchi) amidlar deyiladi. N atomida 2ta atsil guruh bo'lgan birikmalar RCON(R')COR" *imid*lar, 3ta atsil guruh bo'lganida esa RCON(COR')COR" – *triatsilamin*lar deyiladi. Atsil guruhlar soniga ko'ra birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi amidlar bo'ladi. Sulfokislotalarning amidlari *sulfamidlar* deb ataladi. Boshqacha aytganda aminoguruh NH_2- va almashgan RNH-, R_2N-aminoguruhlarning kislota tarkibidagi OH guruhga almashinish

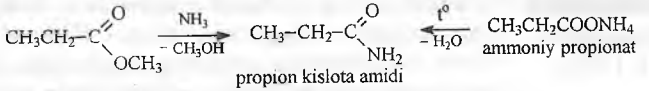
mahsulotlari *kislota amidlari* deyiladi. Birlamchi amidlarni nomlashda tegishli kislota nomidan foydalaniladi: masalan, $HCONH_2$ formamid yoki chumoli kislota amidi, CH_3CONH_2 atsetamid yoki sirka kislota amidi, $C_6H_5CONH_2$ benzamid yoki benzoy kislota amidi. N-Almashgan amidlarda o'rinbosarlar almashmagan amid nomidan oldin aytiladi. Masalan, $HCON(CH_3)_2$ – N,N-dimetilformamid.

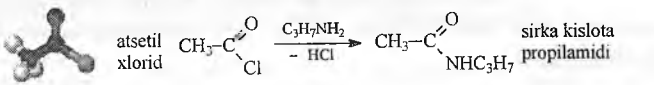


Karbon kislotaning N,N-dialkilamidi

Formamid va N-metilformamidlar suyuq, boshqa birlamchi va ikkilamchi amidlar kristall moddalar, ko'pgina uchlamchi amidlar esa suyuqliklardir. Dastlabki alifatik amidlar suvda yaxshi eriydi, dastlabki sodda aromatik amidlar qaynoq suvda oz eriydi. N-H bog'iga ega amidlarda molekulalararo vodorod bog'i yuzaga keladi.

Amidlar atsillovchi agentlarning ammiak yoki aminlar bilan o'zaro ta'siridan, shuningdek, ammoniy tuzlarining parchalanishidan hosil bo'ladi. Masalan:



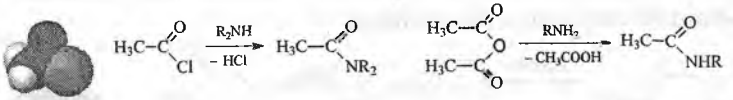


Sanoatda amidlar kislota yoki ularning xlorangidridlari, efirlariga NH_3 (*ammonoliz*) yoki aminlar (*aminoliz*) ta'sir ettirib olinadi. Shuningdek, nitrillarning H_2SO_4 yoki Cu ishtirokidagi to'liq bo'lmagan gidrolizidan ham amidlar sintez qilinadi:

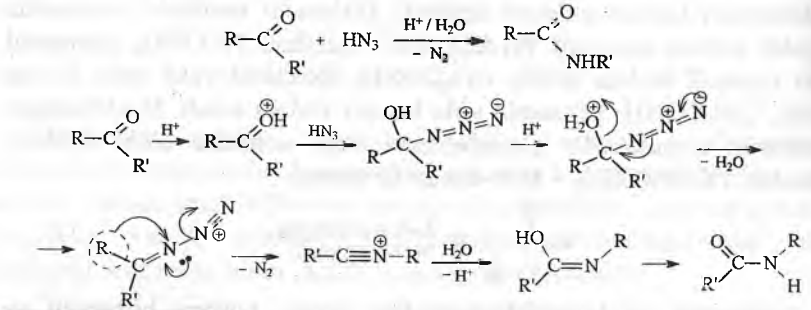
$$RCN + H_2O \rightarrow RCONH_2$$

Kislotalarning uzluksiz kontakt-katalitik ammonoliz va aminoliz usullari (200-280°C, katalizatorlar $A1_2O_3$, SiO_2 va b.) ma'lum bo'lib, reaksiyalar unumi 95-98%ga yetadi. Laboratoriya sharoitida amidlarni ketenlar, kislota angidridlari va xlorangidridlarining NH_3 yoki aminlar bilan reaksiyalari natijasida olish mumkin:

$$CH_2=C=O + NH_3 \rightarrow CH_3CONH_2$$



Amidlarning alkilgalogenidlar bilan ta'sirida N-alkilalmashgan amidlar, *Bekman* yoki *Shmidt qayta guruhlanishlari*dan esa N-alkil- va N-arilalmashgan amidlar olinadi:

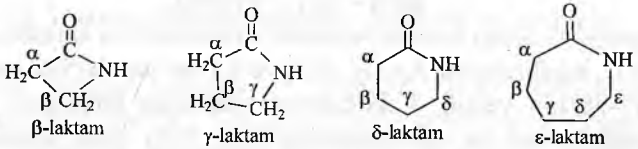




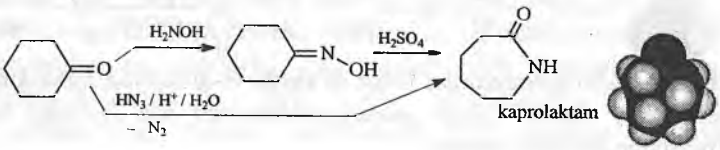
G. Shtaudinger
(1881-1965)

1953y Nobel mukofoti sohibi G. Shtaudinger (Staudinger)ning ilmiy izlanishlari YuMB kimyosiga bag'ishlangan, ketenlarni kashf qilgan, trifenilfosfiniminlar yordamida CO guruhi kislorodini iminoguruhga almashtirishni (Shtaudinger reaksiyasi) taklif qilgan, makromolekula tushunchasini fanga kiritgan. Makromolekulalarning zanjirli tuzilishi nazariyasini ilgari surgan. Keyinchalik uni tarmoqlangan makromolekula va uch o'lchamli polimer to'ri tushunchalari bilan boyitgan. Uning polimerlar molekulyar massasi va eritma qovushqoqligi orasidagi bog'lanishni ko'rsatib berishi natijasida molekulyar massani viskozimertik usulda aniqlash usuli kashf etilgan. 1947y "Die makromolekulare Chemie" jurnaliga asos solgan.

Siklik amidlar *laktam*lar deyiladi. Halqadagi atomlar soniga ko'ra: β-laktam (4-a'zoli), γ-laktam (5-a'zoli), δ-laktamlar (6-a'zoli), ε-laktam (7-a'zoli) va b. bo'ladi. Shuningdek, ularning ba'zilari tarixiy nomlarga ega: γ-laktam - pirrolidon, ε-laktam-kaprolaktam:



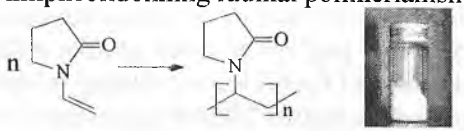
Ularning sintezi aminokislotalar va ular hosilalarining halqalanishiga asoslanadi. Laktamlarni siklik keton oksimlarining *Bekman qayta guruhlanishi* natijasida olish mumkin:



Shmidt reaksiyasi bo'yicha siklik ketonlardan ham laktamlar olinadi.

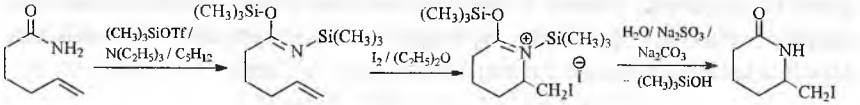
Kaprolaktam (geksagidro-2H-azepin-2-on) - ε-aminokapron kislotaning siklik amidi (laktam), rangsiz kristall; qayn.T. 262.5°C, suyuq.T. 68-69°C.

Polivinilpirrolidon (PVP, poli[1-(2-okso-1-pirrolidinil)etilen], 1-etenil-2-pirrolidon gomopolimeri, 1-vinil-2-pirrolidinon polimeri, Polyvinylpyrrolidone) suv va boshqa qutbli erituvchilarda eriydigan polimer. Uni N-vinilpirrolidonning radikal polimerlanishidan olinadi.

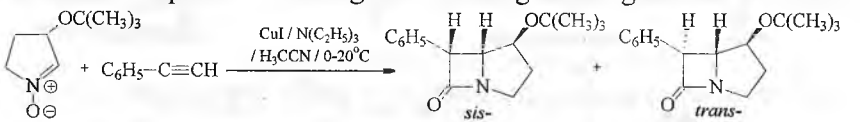


PVP massasiga nisbatan 40% gacha atmosferadagi suvni (havodagi namni) absorbsiya qilishi mumkin bo'lgan gigroskopik kukun. Eritmada yupqa qatlam hosil qiladi. U tarmoqlangan polimer bo'lib dezintoksikatsiyalovchi vosita (zaharlarni bog'laydi va olib chiqadi), qon plazmasining suyultiruvchisi sifatida ishlatiladi. Soch laki (polidimetilsiloksan qo'shib), tish pastalari tayyorlashda qo'llaniladi. PVPning 6%li suv-tuzli Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^- ionlari tutgan eritmasi sintetik qon almashtiruvchi – *gemodez* sifatida ishlatiladi.

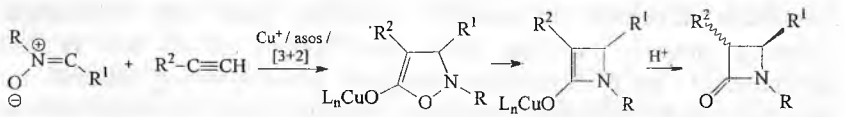
Laktamlar olishning yana bir usuli yodlaktamlashdir:



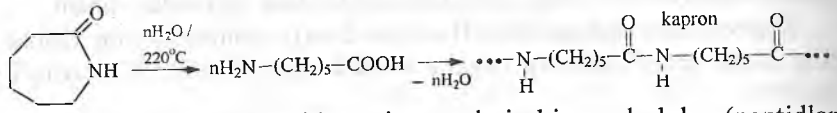
Nitronlarning mis atsetilenidlari bilan o'zaro ta'siridan β-laktamlarni diastereoselektiv usulda olish mumkin (Kinugaza reaksiyasi). Bu usulda *sis*-izomer miqdorini 85-95% gacha oshirishga erishilgan:



Reaksiya 1,3-dipolyar siklobirikish va izoksazolin oraliq mahsulotining qayta guruhlanishi bilan boradi.

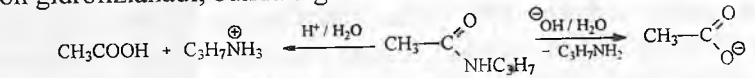


Laktamlar halqa ochilishi hisobiga polimerlanadi, bunda *poliamidlar* hosil bo'ladi. Kaprolaktamdan *kapron tola* olish shunga misol bo'ladi:

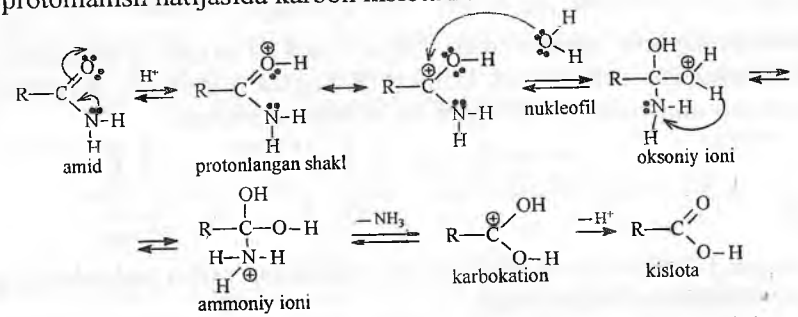


Amidlar hosil bo'lishi aminoguruhni himoyalashda (peptidlar sintezi) va birlamchi, ikkilamchi aminlarni (asosan atsetamidlar va benzamidlar shaklida), shuningdek, karbon kislotalarni (almashmagan amidlar, anilidlar, benzilamidlar shaklida) identifikatsiya qilishda ishlatiladi.

Qaynoq suv yoki suv bug'lari ta'sirida amidlar gidrolizga uchraydi. Amidlar kuchli kislota yoki kuchli ishqor eritmasi ta'sirida qizdirilganda oson gidrolizlanadi, bunda tegishli kislota va aminlar hosil bo'ladi.

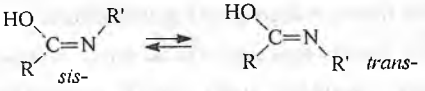


Kislotali gidroliz mexanizmi quyidagicha: suv kuchsiz nukleofil va amidning elektrofilligi ham kamligi sababli dastlab amidni faollashtirish kerak. 1-Bosqichda amidning karbonil guruhi protonlanadi (amiddagi azot atomi emas!) va uning elektrofilligi ortadi; 2-bosqichda suvning (nukleofil) O atomi karbonil guruhi C atomiga (elektrofil) hujum qiladi, tetraedrik oraliq mahsulot – oksoniy ioni hosil bo'ladi; 3-bosqichda spirt qismi O atomidagi proton N atomiga ko'chib o'tadi; 4-bosqichda oson chiqib ketuvchi guruhga aylangan NH_3 ajraladi; 5-bosqichda deprotonlanish natijasida karbon kislota hosil bo'ladi:



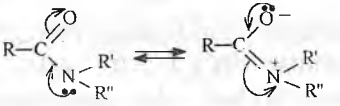
Amidlarda kislotalik va asoslilik xossalari juda sust ifodalangan. Ularning ishqoriy metallar bilan hosil qilgan tuzlari suv ta'sirida parchalanadi. Ba'zi tuzlarigina barqaror (atsetamidning simobli tuzi urug'larga ishlov berishda ishlatiladi). Amidlar kuchli kislotalar ta'sirida protonlanib, tuz hosil qiladi, ya'ni amid asos sifatida qatnashadi.

Amidlarda qisman N=C qo‘sh bog‘i yuzaga kelishi, natijada C(O)-N bog‘i atrofida erkin aylanish qiyinlashishi sababli ular *sis-* va *trans-* shakllarga ega bo‘ladi:



Ammo bu izomerlar *tautomeriya* tufayli bir-biriga tez o‘tib turadi.

Amidlarning suvli eritmadagi neytral tabiati azot atomidagi juft elektronlarning karbonil guruhi qo‘sh bog‘i bilan tutashishi sabablidir.



Birlamchi va ikkilamchi amidlar kuchsiz asos xossaga ega. Shuning uchun ular kuchli mineral kislotalar bilan oson gidrolizlanadigan tuzlar hosil qiladi. N-Alkilalmashgan amidlarda almashmagan amidlarga nisbatan asoslilik xossalari kuchliroq ifodalangan. Masalan, N,N-dimetilatsetamidning HCl bilan hosil qilgan tuzi konsentrlangan suvli eritmalarda barqaror, uning $HClO_4$ va H_2PtCl_6 bilan hosil qilgan tuzlari esa yaxshi kristallanadigan barqaror tuzlardir. Sirka angidridi muhitida amidlarni $HClO_4$ eritmasi bilan miqdoriy titrlash mumkin. Ishqoriy metallar ta’sirida birlamchi va ikkilamchi amidlarning H atomi metalga almashinadi, masalan:

$$2\ RCONH_2 + 2Na \rightarrow 2\ RCONHNa + H_2$$

Mineral kislotalar yoki ishqorlarning konsentrlangan eritmalari bilan qizdirilganda amidlar kislotalargacha gidrolizlanadi. Nitrit kislota HNO_2 ta’sirida sovuqda almashmagan amidlar amino guruhini yo‘qotadi (dezaminlanadi):

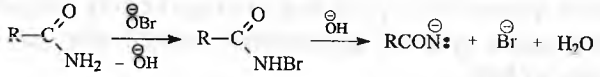
$$RCONH_2 + HNO_2 \rightarrow RCOOH + N_2 + H_2O$$

Spirtli eritmada natriy metali ta’sirida amidlar aminlargacha qaytariladi:

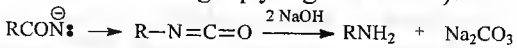
$$RCONR^1R^2 + 4\ C_2H_5OH + 4\ Na \longrightarrow RCH_2NR^1R^2 + 4\ C_2H_5ONa + H_2O$$

Reaksiyada qaytaruvchi sifatida $LiAlH_4$ yoki mis-xromli katalizator ishtirokidagi H_2 ham ishlatiladi.

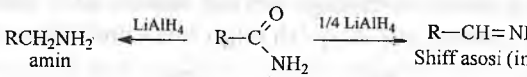
Birlamchi amidlar P_2O_5, Al_2O_3, SiO_2, H_3PO_4 va b. ta’sirida degidratlanib, nitrillar hosil qiladi. Ular ishqoriy muhitda gipobromitlar yoki gipoxloritlar ta’sirida birlamchi aminlarga aylanadi (*Gofman qayta guruhlanishi*). Reaksiya bir necha bosqichlarda boradi:



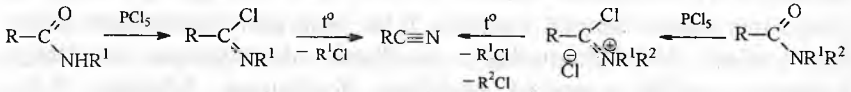
(beqaror $RCON^{\ominus}$: tezda izotsianatga qayta guruhlanadi):



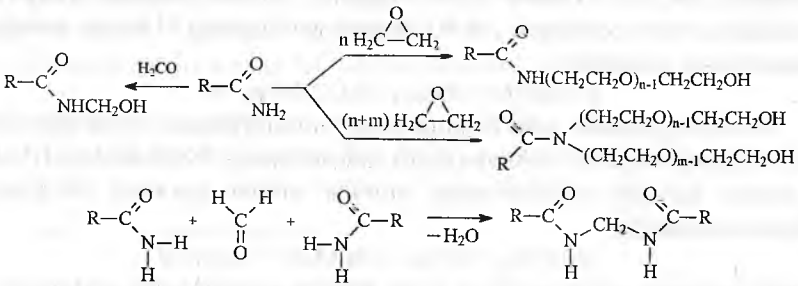
Amidlar shuningdek, aminlar yoki Shiff asoslarigacha qaytarilishi mumkin:



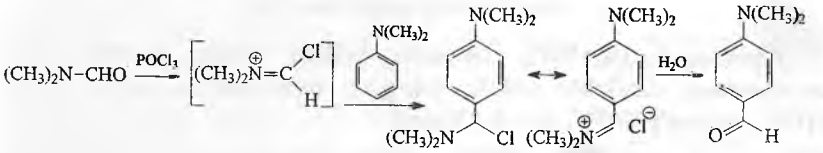
Ikkilamchi va uchlamchi amidlarning PCl_5, $SOCl_2$ lar bilan ta'siri natijasida imidoilxloridlar RCCl=NR' yoki xlorimmoniy tuzlari $RCCl{=}N^{+}R'R''Cl^{-}$ hosil bo'ladi, ular qizdirilganda nitrillar RCN va alkilgalogenidlarga parchalanadi (Braun reaksiyasi):



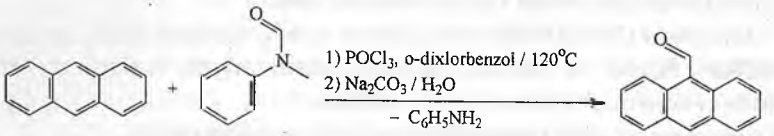
Amidlar brom va xlor ta'sirida tegishli N-brom- va N-xloramidlar, formaldegid va etilen oksidi ta'sirida esa N-metil(etil)olamidlar, N,N'-metilen-bis-atsilamidlar va N-oksietilhosilalarni hosil qiladi (ular sanoat ahamiyatiga ega):



Almashgan amidlar fosforoksixloridi $POCl_3$ va elektronga boy aren bilan o'zaro ta'sirlashganida aromatik aldegid yoki keton hosil bo'ladi (Vilsmeyer-Xaak). Amidning fosforoksixloridi bilan ta'siridan xloriminiy ioni (*Vilsmeyer reagenti*) hosil bo'ladi. Reaksiya so'ngida iminiy ioni gidrolizidan aromatik aldegid yoki keton ajraladi. Masalan, benzanilid va dimetilanilin $POCl_3$ bilan o'zaro ta'sirlashganida nosimmetrik diarilketon olinadi.

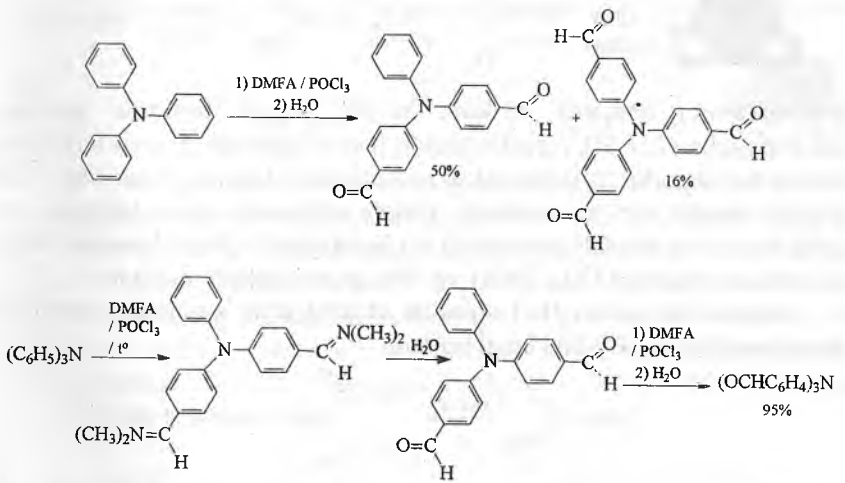


Antratsen shu usulda 9-holatiga formillanadi. Quyida antratsenning p-metilformanilid bilan $POCl_3$ ishtirokidagi reaksiyasi keltirilgan:



Ushbu reaksiya aromatik va geteroaromatik birikmalarga keng qo'llanilgan. Birikma tarkibida faol metilen guruhi mavjud bo'lsa, reaksiya shu guruhga ketadi. Reaksiyada amid va $POCl_3$ elektrofil iminiy kationini hosil qiladi. Iminiy ionining girolizidan tegishli arilketon yoki arilaldegid olinadi.

Vilsmeyer-Xaak usulida trifenilamindan tris(4-formilfenil)amin olingan. To'g'ridan to'g'ri olib borilgan reaksiyada unum 16%dan oshmaydi. Ammo o'zgartirilgan usulda diimin gidrolizidan diformil hosil bo'ladi, so'ngra uni formillash yuqori unumda mahsulot olish imkonini beradi:



Amidlarning ayrim vakillari

Formamid $HCONH_2$ chumoli kislota amidi, karbon kislota amidlarining dastlabki vakili. Rangsiz, oquvchan suyuqlik, qayn.T. 210°C, suyuq.T. 2-3°C, d = 1.13 g/ml.



formamid $\underset{H}{\overset{O}{\diagup}}C\diagdown NH_2 \longrightarrow HCN + H_2O$

Suv tortib oluvchi agentlar ta'sirida (P_2O_5 va b.) formamidning degidratlanishidan sianid kislota hosil bo'ladi.

Atsetamid CH_3CONH_2 sirka kislota amidi. Sichqon hidli, ignasimon kristallar. Suvda va qaynoq spirtda yaxshi eriydi, benzol va efirda amalda erimaydi. Atsetamid olish usullari:

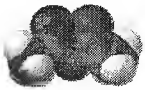
1. Etilatsetatning past haroratda ammiakli suv bilan ta'siri:

$$H_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 + NH_4OH \longrightarrow H_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + C_2H_5OH + H_2O$$

2. Quruq ammoniy atsetatni parchalash (katalizator 100%-li sirka kislota) va uning mochevina bilan aralashmasini suyuqlantirish:

$$H_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 \xleftarrow[-H_2O]{CH_3COOH/t^\circ} H_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-ONH_4 \xrightarrow[-H_2O]{(H_2N)_2CO/t^\circ} H_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$$

3. Qaynoq sirka angidrid orqali ammiak o'tkazish va suvsiz natriy atsetat va ammoniy xloridlar aralashmasini qizdirish:



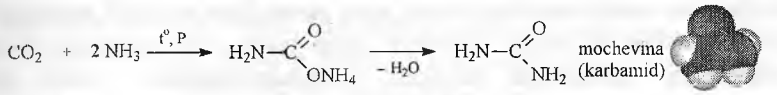
sirka angidridi $\xrightarrow[-CH_3COOH]{NH_3} H_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 \xleftarrow[-NaCl,\ H_2O]{NH_4Cl} CH_3COONa$

Atsetamid barqaror birikma bo'lib, normal bosimda qaynash haroratigacha (221.5°C) qizdirilganda ham o'zgarmaydi, past haroratda kislota va ishqorlar ta'sirida sekin parchalanadi. Qaynoq ishqor ta'sirida tegishli atsetat tuzi va ammiak, kislota eritmasida qaynatilganda esa sirka kislota va tegishli ammoniyli tuz hosil qiladi. Qizdirilgan suv bug'i ta'sirida atsetamidni CH_3COOH va NH_3 ga parchalash mumkin.

Atsetamidni quruq HCl oqimida qizdirilganda ammoniy xlorid va diatsetamid $(CH_3CO)_2NH$ hosil bo'ladi:

$$2\ H_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 \xrightarrow{HCl/t^\circ} \begin{matrix} H_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}} \\ \\ H_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}} \end{matrix} NH + NH_4Cl$$

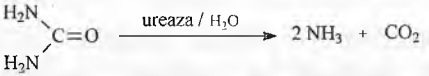
Mochevina (karbamid) $(NH_2)_2CO$ - karbonat kislota diamidi. U sanoatda karbonat angidridning ammiak bilan o'zaro ta'siridan olinadi:



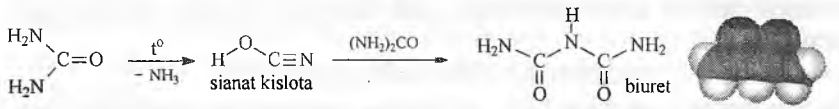
Mochevina qutbli erituvchilarda yaxshi eriydigan va qutbsiz erituvchilarda erimaydigan kristall modda (suyuq.T. 133°C). Uning nitrat va oksalat kislota bilan hosil qilgan tuzlari suvda kam eriydi va mochevinani aniqlashda ishlatiladi. Mochevina molekulasi tekislikda yotishi mumkin, bog'lararo burchaklar 120° ga yaqin, C=O (0.126nm) va C-N (0.133nm) bog'lari uzunliklari elektronlarda kuchli tutashish borligini ko'rsatadi. Tarkibida ikkita aminoguruh bo'lishiga qaramasdan, amino va karbonil guruhlarning o'zaro mezomer ta'siri natijasida mochevina molekulasining asosli xossasi kamayadi:



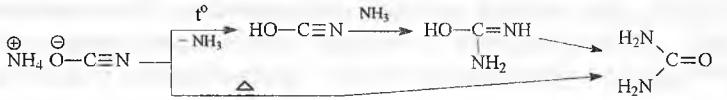
Mochevina suv bilan qizdirilganda asta sekin gidrolizlanadi, kislota va asoslar ishtirokida gidroliz kuchayadi. Shuningdek, ureaza fermenti ta'sirida u fermentativ gidrolizga uchraydi:



Mochevina 140°C gacha qizdirilganda sianat kislotaga parchalanadi, sianat kislota esa boshqa mochevina molekulasi bilan *biuret* hosil qiladi:



Azotli birikmalarning hayvon organizmidagi dezassimilyatsiyasidan asosiy mahsulot sifatida mochevina hosil bo'ladi. U tarkibida azot eng ko'p bo'lgan o'g'it hisoblanadi. Mochevina *qutbli erituvchilar*da (suv, etanol, suyuq ammiak va sulfit angidrid) eriydigan oq (yoki rangsiz) kristall. U tetragonal kristall panjara hosil qiladi, polimorf shakllari ham mavjud. Qutbsiz erituvchilarda (alkanlar, xloroform) erimaydi. Suvda eruvchanligi 20°C da 51.8g. Uni Vyoler (F. Wöhler) 1828y noorganik moddadan sintez qilgan.

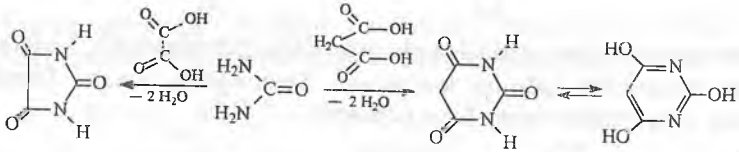


Mochevina molekulasidagi ikkita azot atomi ham nuklefil xossaga ega, shuning uchun u kuchli kislotalar bilan tuzlar, nitrolanganda N-nitromochevina, galogenlar ta'sirida N-galogenhosilalar hosil qiladi. Shuningdek, mochevina alkillanganda $RNHCONH_2$ N-alkilmochevinalar, aldegidlar bilan ta'siridan $RC(OH)NHCONH_2$ N-metilolmochevinalar hosil bo'ladi.

Mochevina karbon kislota xlorangidridlari ta'sirida qizdirilganda atsillanib *ureid*lar (N-atsilmochevinalar)ni hosil qiladi:

$$RCOCl + NH_2CONH_2 \rightarrow RCONHCONH_2 + HCl$$

Mochevinaning dikarbon kislotalar va ularning hosilalari (murakkab efirlar va b.) bilan reaksiyasidan siklik ureidlar hosil bo'ladi, ular esa geterotsiklik birikmalar sintezida keng ishlatiladi. Masalan, mochevinaning oksalat kislota bilan reaksiyasidan paraban kislota, almashgan malon kislota efirlari bilan ta'siridan esa 2,4,6-trioksipirimidinlar - barbitur kislotasi hosilalari olinadi.



Mochevinaning mineral o'g'it sifatida ishlatilishi uning suvli eritmada gidrolizga uchrab, ammiak va karbonat angidrid hosil qilishiga asoslanadi.

Mochevina tarkibidagi karbonil guruhi C atomi kuchsiz elektrofil bo'lsada, spirtlar undan ammiakni siqib chiqaradi, bunda *uretan*lar hosil bo'ladi:

$$NH_2CONH_2 + ROH \rightarrow NH_2COOR + NH_3$$

Mochevinaning aminlar bilan ta'siridan monoalkilmochevinalar hosil qilishi ham shunday reaksiyalar jumlasiga kiradi:

$$RNH_2 + NH_2CONH_2 \rightarrow RNHCONH_2 + NH_3$$

Mochevinaga gidrazin ta'sir ettirilganda *semikarbazid* hosil bo'ladi:

$$H_2NNH_2 + NH_2CONH_2 \rightarrow H_2NNHCONH_2 + NH_3$$

Mochevina ko'pgina birikmalar bilan komplekslar (klatratlar) hosil qiladi, masalan, vodorod peroksid bilan $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ kompleksi – *gidroperit*, vodorod peroksidining "quruq" va xavfsiz shakli sifatida ishlatiladi. Mochevina sutemizuvchilar va ayrim baliqlardagi oqsillar metabolizmi jarayonining so'nggi mahsulotidir. Nitrozomochevina hosilalari farmakologiyada o'smaga qarshi preparatlar sifatida ishlatiladi. Dunyo miqyosida mochevina ishlab chiqarish miqdori yiliga

100 mln. tonnani tashkil etadi. Sanoatda uni Bazarov reaksiyasi bo'yicha NH_3 va CO_2 gazlaridan (yuqori bosim va temperaturada) sintez qilinadi:

$$2NH_3 + CO_2 = NH_2CONH_2 + H_2O$$

Mochevina asosan azot miqdori yuqori o'g'it (46% azot) sifatida ishlatiladi. Shuningdek, undan yog'och-tola plitalari (DVP) va mebel sanoatida adgezivlar sifatida ishlatiladigan mochevina-aldegid (mochevina-formaldegid) smolalar tayyorlashda ishlatiladi. Mochevina hosilalari orasida samarali gerbitsidlar ham topilgan.

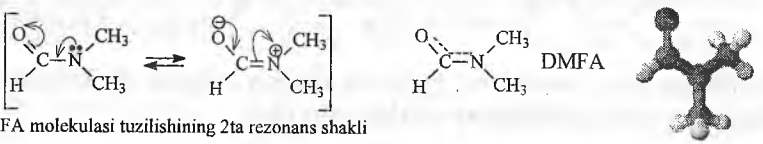
Mochevina issiqlik elektrostansiyalarining chiqindi gazlarini NO gazidan tozalashda ham qo'llaniladi:

$$(NH_2)_2CO + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2 \qquad 3NO + 2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2O$$

Karbamid oziq-ovqat qo'shimchasi sifatida hamda chaynaladigan rezina (saqich) olishda ishlatiladi.

p-Dimetilaminobenzaldegidning xlorid kislota ishtirokida mochevina bilan sariq-yashil rang hosil qilish reaksiyasi mochevinani aniqlovchi (2 mg/l miqdorgacha) reagent hisoblanadi.

N,N-Dimetilformamid (dimetilformamid, DMFA) $(CH_3)_2NC(O)H$ o'ziga xos "baliq" hidli (parchalanish mahsuloti tarkibida $(CH_3)_2NH$ dimetilamin borligi sababli), rangsiz, oquvchan suyuqlik, toza holda hidsiz. DMFA molekulasida ikkita rezonans shakl mavjudligi sababli C=O qo'sh bog' tartibi kamaygan, C-N bog' tartibi esa ortgan bo'ladi. IQ-spektrida uning CO guruhiga mos tebranish chastotasi 1675cm^{-1} sohada kuzatiladi. Azot-uglerod bog'ining qisman qo'sh bog' tabiatiga egaligi sababli xona haroratida bu bog' atrofida aylanish ^1H YaMR vaqti o'lchamida tormozlangan bo'ladi. Bunda 6ta proton singleti o'rniga metil guruhlar protonlarining 2ta singleti kuzatiladi (intensivligi 3, δ 2.97 va 2.88).

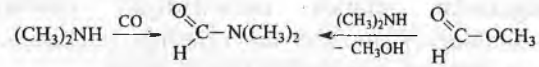


DMFA molekulasi tuzilishining 2ta rezonans shakli

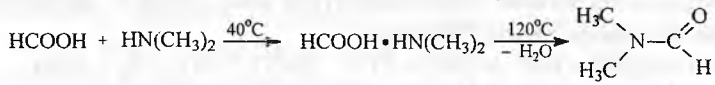
DMFA uglevodorodlardan tashqari barcha organik erituvchilar bilan aralashadi. Undan kimyoviy reaksiyalar o'tkazishda erituvchi sifatida, qayta kristallab moddalarni tozalashda ko'p foydalaniladi. Organik birikmalarni va qisman noorganik tuzlarni ham eritish xususiyatiga ega. DMFA qaynash temperaturasi yuqori (153°C) bo'lgan qutbli aproton erituvchi. U reaksiyalarning qutbli mexanizmda, masalan, S_N2 mexanizmda borishiga sababchi bo'ladi. Yuqori temperaturalarda kuchli

kislota va ishqorlar ta'sirida gidrolizga uchraydi. DMFAning olinishi quyidagi reaksiyalarga asoslanadi:

1. Dimetilamin va is gazining metanoldagi (100-150°C, 2.5-20MPa) CH_3ONa yoki metall karbonillari ishtirokidagi reaksiyasi. Metilformiatning dimetilamin bilan ta'siri (80-120°C, 0.1-0.4MPa):

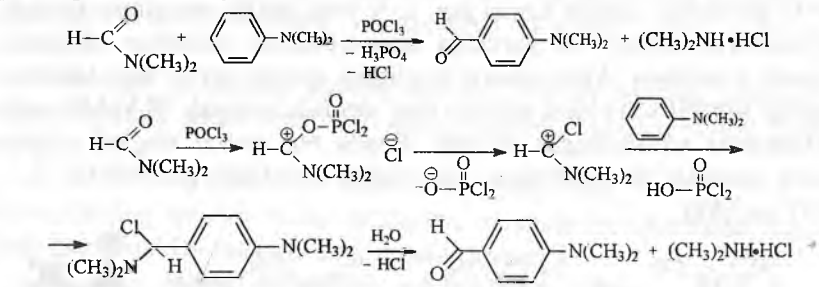


2. Chumoli kislotaning dimetilamin bilan reaksiyalari:

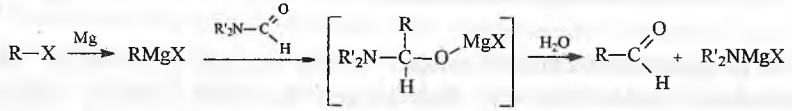


Oz miqdordagi suv va chumoli kislota aralashgan DMFA KOH bilan chayqatish va so'ngra BaO yoki CaO ustida haydash yo'li bilan tozalanadi.

DMFA poliakrilonitril tola (*nitron*) va boshqa polimerlar ishlab chiqarishda erituvchi, teri, qog'oz, yog'och, viskozani bo'yashda bo'yoq erituvchisi sifatida, kislota tabiatli gazlarni (HCl, SO_2) absorbsiyalashda (atsetonitril bilan birga), shuningdek, EPR spektroskopiyasida erituvchi sifatida ishlatiladi. DMFAdan Vilsmeyer reaksiyasi bo'yicha aldegidlar quyidagi sxema bo'yicha olinadi:



DMFAdan Buvo reaksiyasi bo'yicha magniy organik birikmalar orqali aldegidlar olish quyidagicha amalga oshiriladi:



DMFA shuningdek IQ sohada spektroskopik tadqiqotlar olib borishda ham ishlatiladi. U kanserogen, ko'zning shilliq pardalarini zararlantiradi. Uning o'rniga ko'pgina reaksiyalarda DMSO ishlatish mumkin.

Birlamchi amidlarning IQ-spektrida ozod NH_2 guruhiga xos 2ta yutilish chiziqlari 3500 va 3400cm^{-1} sohada, shuningdek, karbonil

guruhiga mos 2ta yutilish chiziqlari 1690-1630cm^{-1} (amid chizig'i I) va 1620-1590cm^{-1} (amid chizig'i II) sohalarda kuzatiladi.

Ikkilamchi amidlardagi NH-guruhiga mos bitta yutilish chizig'i 3460-3420cm^{-1} sohada, karbonil guruh yutilish chiziqlari esa 1690-1630 va 1550-1510cm^{-1} sohalarda namoyon bo'ladi.

Uchlamchi amidlarda C=O guruhning yutilish chizig'i ("amid I") 1670-1630cm^{-1} sohada kuzatiladi.

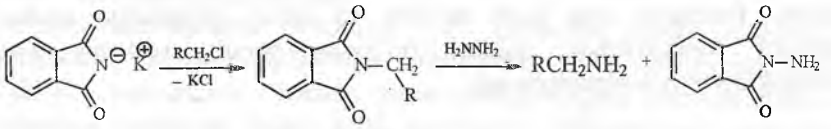
^1H YaMR spektrida NH_2-guruh protonlari 5-8m.u. sohada kuzatiladi.

Amidlar qog'oz, sun'iy teri, PVX plastifikatorlari, ayrim radioaktiv metallar ekstragentlari, polimerlar ishlab chiqarishda xom-ashyo, bo'yoqlar va sulfamid vositalari ishlab chiqarishda oraliq mahsulotlar sifatida qo'llaniladi.

Karbon kislota imidlari tarkibida -CO-NR-CO- guruhini tutadigan ammiak yoki aminlarning diatsil hosilalaridir. Atsiklik imidlar - monokarbon kislota hosilalari bo'lib, diatsilamidlar ham deyiladi. Sintetik organik kimyoda dikarbon kislotalarning siklik imidlari katta ahamiyatga ega.

Imidlarning xossalari karbon kislota amidlarinikiga o'xshash. Azot atomidagi ikkita atsil guruhining induktiv ta'siri tufayli NH-guruhi kislota xossaga ega bo'ladi, bunda N atomlari va CO guruhi kislorodlarida nukleofillik kamaygan, amidlarga nisbatan atsil guruhlardagi C atomining elektrofilligi yuqori bo'ladi.

Imidlar ishqoriy metallar bilan spirt eritmalarida barqaror bo'lgan tuzlar hosil qiladi. O'z navbatida ular alkilgalogenidlar ta'sirida N atomi bo'yicha oson alkillanadi. Yuqorida aytib o'tilganidek, ftalimidning kaliyli tuzini alkilgalogenidlar ta'sirida alkillab, olingan N-alkilftalimidni gidroliz yoki gidrazinoliz qilish orqali birlamchi aminlar sintez qilinadi (Gabriel usuli):



Imidlarning aldegid va ketonlar bilan ta'siridan tegishli metilolimidlar olinadi:

$$R^1CONHCOR^2 + R^3CHO \rightarrow R^1CON(CHR^3OH)COR^2$$

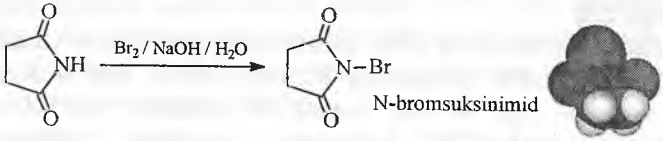
Imidlar aminlar ishtirokida Mannix reaksiyasiga kirishadi:

$$R^1CONHCOR^2 + CH_2O + (CH_3)_2NH \rightarrow R^1CON(CH_2N(CH_3)_2)COR^2$$

Imidlarning galogenlar yoki gipogalogenitlar bilan reaksiyasidan N-galogenimidlar hosil bo'ladi. Ular N-galogenamidlarga nisbatan barqaror birikmalardir. Siklik N-galogenimidlar yanada barqaror bo'lib, ularning ayrimlari (masalan, N-bromsuksinimid) organik sintezda galogenlovchi agent sifatida ishlatiladi. N-Galogenimidlarning ishqorlar ta'siridagi qayta guruhlanishidan (Gofman) izotsianatlar hosil bo'ladi. Masalan, ftalimidning ishqoriy muhitda NaOCl bilan ta'siridan geterotsikllar sintezida zarur bo'lgan xom ashyo - antranil kislotasi olinadi.

Kislota imidlari geterotsiklik birikmalar, aminlar, aminokislotalar, peptidlar sintezida keng ishlatiladi.

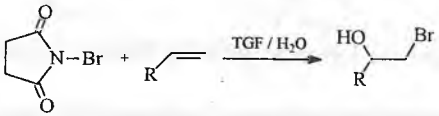
Imidlar vakili *N-bromsuksinimid* (BSI, NBS) kuchsiz brom hidli oq kukun yoki kristall, suv va sirka kislotada kam eriydi, atseton, TGF, DMFA, DMSO, atsetonitrilda yaxshi eriydi. Dietilefir, geksan, CCl_4 da erimaydi. Sintetik organik kimyoda bromlovchi reagent sifatida ishlatiladi. Uni brom radikali manbai sifatida qarash mumkin. BSI suksinimidning ishqor ishtirokida brom bilan ta'siridan olinadi:



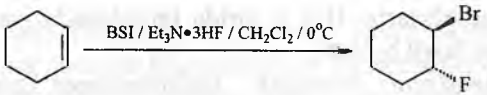
U suksinimid va NaBr ning suvli eritmalarini elektrliz qilishda ham hosil bo'ladi.

BSI saqlanganda o'zidan brom ajratib turadi. Uni suvdan yoki sirka kislotadan qayta kristallash mumkin. BSI muzlatgichda, suvsiz holda saqlanadi. Uni saqlash molekulyar bromga nisbatan xavfsiz. U bilan tajribalar mo'rili shkaf tagida olib boriladi.

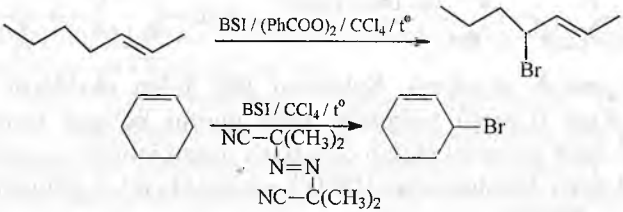
BSI suvli eritmada alkenlar bilan ta'sirlashib bromgidrinlar hosil qiladi. Bromoniy ioni hosil bo'lishi va oraliq mahsulotga suvning hujumi Markovnikov qoidasi bo'yicha boradi, reaksiya *anti*-stereokimyoviy tanlanishga ega.



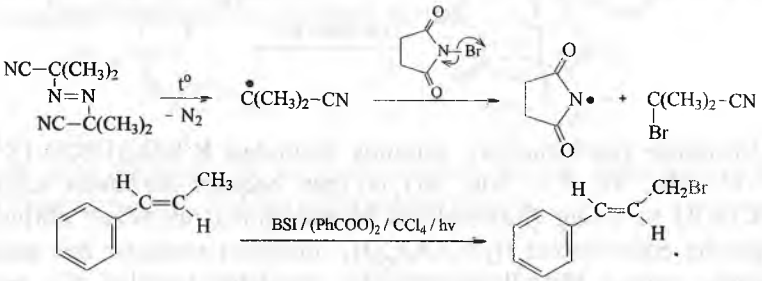
Qo'shimcha mahsulotlar sifatida hosil bo'ladigan birikmalar, yangi qayta kristallangan BSI ishlatilganda sezilarli darajada kamayadi. Suv o'rnida boshqa nukleofillar ishlatib boshqa bifunksional alkanlar sintez qilish mumkin.



Allil va benzil holatlarga bromlash. BSI ta'sirida allil va benzil holatga bromlash suvsiz CCl_4 eritmasida radikal initsiatorlar (azo-bis-izobutironitril yoki benzoil peroksid, nur ta'siri) ishtirokida boradi. Reaksiyada oraliq mahsulotlar sifatida hosil bo'ladigan allil va benzil radikallari boshqa uglerod radikallariga nisbatan barqaror, shuning uchun asosiy mahsulotlar sifatida allil yoki benzil bromidlar hosil bo'ladi.

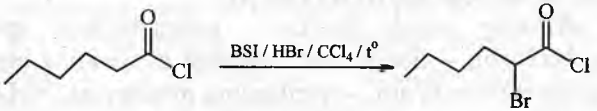


Reaksiya radikal mexanizmda boradi:



Oz miqdordagi suvning ishtiroki kerakli mahsulotning gidrolizlanishiga olib keladi. Odatda reaksiyaning "quruq" sharoiti va neytralligini saqlab turish uchun $BaCO_3$ qo'shiladi.

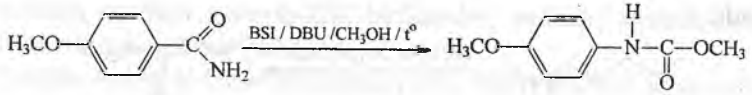
Karbonil birikmalarni bromlash. BSI α-metilen guruhi saqlovchi karbonil birikmalarni α-holatiga bromlaydi. Ushbu reaksiyalar ham radikal mexanizmda boradi. Reaksiyaning kislota katalizatorligida borishiga geksanoil xlorid HBr ishtirokida BSI ta'sirida α-holatda bromlanishini misol qilib keltirish mumkin.



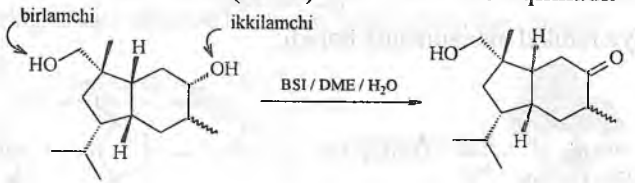
Enolyatlarni, enolefirlarini BSI ta'sirida bromlashda yuqori unumda α-brommahsulotlar hosil bo'ladi.

Aromatik birikmalarni bromlash. Elektrondonor guruhli aromatik birikmalar (fenollar, anilinlar va elektronga boy geterotsiklik birikmalar) BSI ta'sirida bromlanadi. Bunda erituvchi sifatida DMFA ishlatilsa, reaksiya yuqori unumda *para*-holatga (selektiv) boradi.

Gofman qayta guruhlanishi. BSI kuchli ishqorlar ishtirokida (1,8-diazobitsiklo[5.4.0]undetsen-7 - DBU) Gofman qayta guruhlanishi reaksiyasiga kirishib, tegishli *karbamatlar* hosil qiladi.



Spirtlarni tanlab oksidlash. Spirtlarni BSI bilan oksidlash mumkin. Masalan, Kori (Corey) birlamchi spirt guruhi bo'lgan molekuladagi ikkilamchi spirt guruhini tanlab oksidlash mumkinligini topgan. Buning uchun BSI suvli dimetoksietan (DME) eritmasida ta'sir qilinadi:



Uretanlar (karbamatlar), umumiy formulasi $R^1RNC(O)OR$ (R^1 va R = H, Alk, Ar; R = Alk, Ar) bo'lgan beqaror *karbamin kislotasi* H_2NCOOH va uning N-almashgan hosilalarining murakkab efirlaridir. Ko'pincha etilkarbamat $H_2NCOOC_2H_5$ hosilalari uretanlar deb ataladi. Uretanlar rangsiz kristall moddalardir. Dastlabki vakillari (C_6 gacha) suvda eriydi.

Metilkarbamat (uretilan) $H_2NCOOCH_3$ suyuq.T. 56-58°C, qayn.T. 177°C
Etilkarbamat (uretan) $H_2NCOOC_2H_5$ suyuq.T. 48-50°C, qayn.T. 185°C
Propilkarbamat $H_2NCOOC_3H_7$ suyuq.T. 60°C, qayn.T. 196°C
Izopropilkarbamat $H_2NCOOCH(CH_3)_2$ suyuq.T. 92-94°C, qayn.T. 181°C
Izobutilkarbamat $H_2NCOOCH_2CH(CH_3)_2$
Etil-N-metilkarbamat (metiluretan) $CH_3NHCOOC_2H_5$
Etil-N-etilkarbamat (etiluretan) $C_2H_5NHCOOC_2H_5$
Etiltionkarbamat (tiouretan) $H_2NC(S)OC_2H_5$

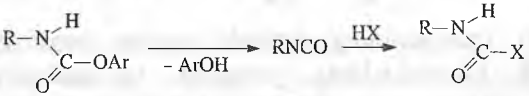
Uretanlar olishning asosiy usullari: -izotsianatlarga spirtlar yoki fenollarning birikishi; - xlorchumoli kislotasi efirlarining ammiak yoki birlamchi aminlar bilan ta'siri; - spirtlarning mochevina, NH_2COCl yoki sianat kislota bilan ta'siri; - uretanlar karbon kislota azidlari amidlaridan

ham hosil bo‘ladi (Kursius va Gofman reaksiyalariga qarang); - diizotsianatlarning glikollar bilan ta’siridan poliuretanlar olinadi.

Uretanlar nukleofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirishadi, masalan:

$$R^1NHCOOR + HX \leftrightarrow R^1NHCOX + ROH$$

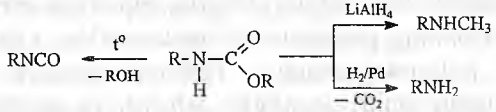
Oson chiqib ketuvchi guruhlar bo‘lganda reaksiya ajralish – birikish mexanizmida sodir bo‘ladi:



Uretanlarning kislotali va ishqoriy gidrolizi natijasida tegishli spirt, NH_3 (yoki amin) va CO_2 hosil bo‘ladi.

Ularning NH_3 bilan reaksiyasi tegishli mochevina hosilalariga, nitrozirlash va nitrolash N-nitrozo- va N-nitrouretanlarga olib keladi (N-nitrozometiluretan – diazometan olishda dastlabki moddadir).

Uretanlar pirolizida izotsianatlar, $LiAlH_4$ bilan qaytarilishidan - N-metilaminlar, katalitik gidrogenlash yoki suyuq ammiakdagi Na bilan ishlanganda birlamchi aminlar hosil bo‘ladi:



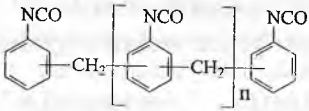
Uretanlarni alkillash yoki atsillash mumkin (ba’zan reaksiya borishiga OAlk guruhning tez chiqib ketishi halaqit beradi):



Uretanlar insektitsidlar, gerbitsidlar, dori vositalari ishlab chiqarish, diazoalkanlar sintez qilishda ishlatiladi.

Poliuretanlar (полиуретаны, polyurethanes) – geterozanjirli polimerlar bo‘lib, makromolekulasi tarkibida almashmagan va/yoki almashgan *uretan* -N(R)-C(O)O- *guruhi* bo‘ladi (R= H, alkil, aril yoki atsil). Poliuretanlar makromolekulasi tarkibida oddiy va murakkab efir guruhlari, mochevina, amid va boshqa guruhlar bo‘lib, ular polimerning kompleks xossalarini belgilaydi. Poliuretanlar izotsianat guruhi tutgan birikmalarning bi- va polifunksional gidroksil-tutgan hosilalar bilan reaksiyasidan olinadi. Toluilendiizotsianatlar (2,4- va 2,6-izomerlari va ularning 2:1 nisbatdagi aralashmasi), 4,4'-difenilmetandiizotsianat, 1,5-

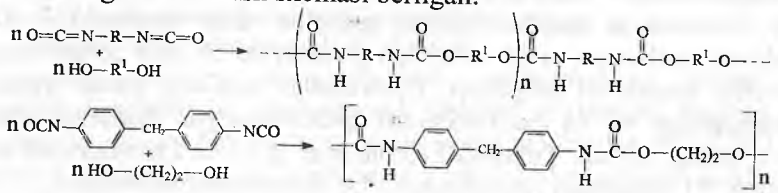
naftilen-, geksametilen-diizotsianatlar, poliizotsianatlar, trifenilmetan-triizotsianat, biuretizotsianat, izotsianuratizotsianatlar, 2,4-toluilendi-izotsianat dimeri, bloklangan izotsianatlar asosida ko'plab poliuretanlar olingan. Masalan:



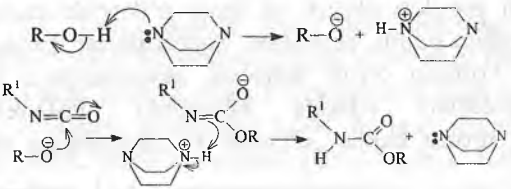
metilendifenildiizotsianat polimeri

Dastlabki izotsianatning tuzilishi uretan hosil bo'lish tezligi, mustahkamlik ko'rsatkichlari, yorug'lik va radiatsiyaga nisbatan barqarorligi, qattiqligi kabi xossalarini belgilaydi. Poliuretanlar olishda quyidagi gidroksil-guruhi tutgan birikmalar ishlatiladi: 1. *Oligoglikollar* – tetragidrofuran, propilen va etilenoksidlarning, divinil, izoprenlarning gomo- va sopolimerlanishi mahsulotlari; 2. Terminal –OH guruhiga ega bo'lgan *murakkab efirlar* – adipin, ftal va boshqa dikarbon kislotalarning etilen-, propilen-, butilen- yoki boshqa kichik molekulyar glikollar bilan polikondensatsiyasining chiziqli mahsulotlari; 3. Yuqorida sanab o'tilgan kislota va glikollar polikondensatsiyasining tarmoqlangan mahsulotlari triollar (glitserin, trimetilol-propan) qo'shgan holda, ε-kaprolaktonning polimerlanish mahsulotlari. Gidroksil-guruhli komponentlar poliuretanlarning fizikaviy-mexanik xossalarini belgilaydi. Poliuretan zanjiri uzunligini oshirish va uni shakllantirishda suv, glikollar, glitserinning monoallil efiri, kastor moyi va diaminlar (4,4'-metilen-bis-(o-xloranilin), fenilen-diaminlar) ishlatiladi. Bu agent-lar chiziqli poliuretanlarning molekulyar massasini, vulkanlash to'rining quyuqligini, bo'ylama kimyoviy bog'lar tuzilishini belgilaydi. Uretan hosil bo'lish jarayonida katalizatorlar sifatida uchlamchi aminlar, Fe, Cu, Be, V larning xelat birikmalari, Pb va Sn naftenatlari, Sn oktanoat va laurinatlari ishlatiladi. Siklotrimerlanishda noorganik asoslar va uchlamchi aminlarning epoksidlar bilan komplekslari katalizatorlik qiladi.

Quyida diizotsianat va poliolning o'zaro ta'siridan poliuretan polimerining hosil bo'lish sxemasi berilgan:



Poliuretan hosil bo‘lishining uchlamchi amin katalizatorligida amalga oshishi:



Alifatik va sikloalifatik izotsianatlar poliuretan olishda kam miqdorlarda ishlatiladi. Ularning muhim vakillari 1,6-geksametilendiizotsianat, 1-izotsianat-3-izotsianatmetil-3,5,5-trimetilsiklogeksan va ditsiklogeksilmetan-4,4'-diizotsianatdir. Poliuretanlar qovushqoq suyuqliklar, amorf yoki kristall holatdagi qattiq moddalar bo‘lib, ulardan yumshoq rezinalardan qattiq plastiklargacha tayyorlanadi. Poliuretanlar konstruksion material bo‘lib, ularning mexanik xossalari mashina qismlari va mexanizmlarini tayyorlashga (−60°C...+80°C) imkon beradi. *Poliuretan tola* yoki elastomer poliuretan ipi – poliuretan kauchuklari asosida olinadigan sintetik ipdir.



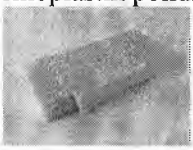
Spandeks yoki elastan (elastane) tolasi

Bunday iplarning zichligi 1.1-1.3g/ml; yumshash harorati 175-200°C. Shishalanish T. −40-−60°C, suyuq.T. 160-230°C. Yuqori deformatsion xossaga ega. Elastomer ip allergen hisoblanadi. Elastik iplar trikotaj, sport, galantereya va tibbiyot buyumlari tayyorlashda ishlatiladi. Poliuretan tolalarning savdo nomlari: laykra, vayrin (AQSh), espa, neolan (Yaponiya), spansel (Britaniya), vorin (Italiya) va b.

Poliuretan tolalar 4 xil usulda ishlab chiqariladi: - polimer suyuqlanmasidan ekstruziya; - kimyoviy shakllantirish; - eritmadan quruq shakllantirish; - eritmadan nam shakllantirish. Dastlab poliefirdiol va diizotsianatlarning (ortiqcha miqdorda) 60°C quruq N_2 muhitidagi o‘zaro ta’siridan makrodiizotsianat sintez qilinadi. Makrodiizotsianatning diamin bilan o‘zaro ta’siri (zanjir o‘sishi) turli usullarda boradi. Etilenglikol yoki butilenglikol ishlatib termoplastik poliuretan olinadi.



Qora porolonli mikrofon



Oq porolon

Porolon – elastik po'kak - poliuretanning savdodagi nomi. U yumshoq poliuretan po'kagi bo'lib, uning 90% havodan iborat. Mayda yacheykali tuzilishi sababli porolon elastik va havo o'tkazish xususiyatiga ega. Porolon olish uchun poliol, izotsianat, katalizatorlar, penostabilizatorlar va suv zarur. Porolon o'rov matolari, amortizatsiya, to'ldirgichlar, shovqin izolyatorlari sifatida ishlatiladi. Poliuretan asosida almashinadigan protez tishlar, chiroyli va mustahkam sun'iy ko'zlar yasaladi.



Beton uchun poliuretan lak "Polimerdekor-Lak"



Sirpanishga qarshi poliuretan tasmasi



Poliuretan qo'g'irchoq

Poliuretan materiallar kimyoviy reagentlar, korroziya va mikroorganizmlar, atmosfera ta'siriga chidamli, issiqbardosh va zarbaga chidamli bo'ladi. Ularning metall materiallarga nisbatan zichligi kam.

13. Nitrillar

Alkilgalogenidlarning sianid kislota tuzlari bilan o'zaro ta'siridan nitrillar (nitriles) hosil bo'ladi. Ularni almashmagan amidlarga suv tortib oluvchi moddalar ta'sir ettirib ham olish mumkin. Masalan:

$$CH_3CH_2I \xrightarrow[-\,KI]{KCN} CH_3CH_2{-}C{\equiv}N$$ propion kislota nitrili (propionitril)

$$3\ CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NH_2 \xrightarrow[-\,2\,H_3PO_4]{P_2O_5} 3\ CH_3{-}C{\equiv}N$$ sirka kislota nitrili (atsetonitril)



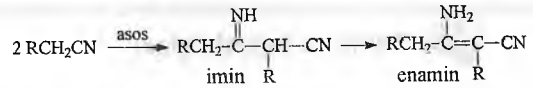
Nitrillar amidlarga nisbatan ham asosliligi kam birikmalardir. Bu sp gibridlangan azot atomiga proton birikishi qiyinligi bilan tushuntiriladi (s-orbital hissasi 50%).

Nitrillar bosqichli gidrolizga uchraydi:

$$R{-}C{\equiv}N \xrightarrow{H^+/H_2O} \left[R{-}\overset{\overset{OH}{|}}{C}{=}NH\right] \rightleftharpoons R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NH_2 \xrightarrow[-\,NH_4^+]{H^+/H_2O} RCOOH$$ kislotalar

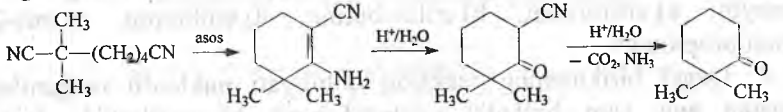
amidlar

Alifatik va aromatik nitrillarning asos katalizatorlari ishtirokida o'zaro kondensatsiyasidan tegishli *enaminlar* hosil bo'ladi (Torp, Thorpe):



Reaksiyada α-C atomi boshqa nitril molekulasidagi CN guruhi C atomiga birikadi (aldol kondensatsiyasiga o'xshash). Hosil bo'lgan *imin* C=NH bog'ini oson gidroliz qilib, β-ketonitrillar olish mumkin.

Shunga o'xshash dinitrildan hosil bo'lgan *enamin*ning kislotali gidrolizidan siklik ketonlar olinadi (Torp-Sigler). Ushbu reaksiyadan foydalanib 5-8 va 14dan ortiq a'zoli halqalar yuqori unumlarda hosil qilingan:

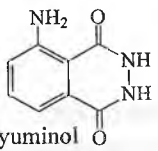


Atsetonilril (acetonitrile) H_3C-C≡N, suyuq.T. -46°C; qayn.T. 82°C; d=0.777, suv bilan aralashadi.

Gidrazid – karbon kislotalardagi OH guruhning gidrazin -$NRNR_2$ (R=H, Alk, Ar...) qoldig'iga almashinish mahsuloti. *Karbogidrazidlar* RCO-$NRNR_2$ umumiy formulaga ega. Karbon kislotalardan tashqari sulfokislotalarning ham gidrazidlari bo'ladi. Masalan, sulfokislota gidrazidi R-SO_2-$NHNH_2$ sulfonogidrazidlar deb ataladi. Gidrazidlar gidrazinni atsillash yo'li bilan sintez qilinadi:

$$N_2H_4 + RCOX \longrightarrow RCONHNH_2 + HX$$

Reaksiya aminlarni atsillab amidlar sintez qilishga analogdir. Aminoguruhning α-ta'siri natijasida gidrazidlar aminlarga nisbatan kuchli nukleofil xossaga ega. Shuning uchun faol gidrazinlarni faol bo'lmagan atsillovchi agentlar (masalan, karbon kislota efirlari) ta'sirida, faolligi kam gidrazinlarni esa faol atsillovchi agentlar (masalan, xlorangidridlar) bilan atsillanadi. Gidrazidlarning ko'pchiligi biologik faol moddalardir.



lyuminol

Lyuminol – aminoftal kislotasining siklik gidrazidi – analitik kimyoda xemilyuminessent indikator sifatida H_2O_2 va metall ionlarining mikromiqdorlarini, uni parchalovchi katalizatorlar (Cu(II), Co(II)) va kriminalistikada qon izlari (gemoglobin)ni aniqlashda ishlatiladi.



Savol va topshiriqlar:

1. Quyidagi reagentlarning γ-butirolakton bilan reaksiya tenglamalarini yozing:

a) H_2O b) $NaOH/H_2O$ d) HBr/ H_2O e) HBr/ C_2H_5OH f) H_2O.

2. Tarkibi $C_3H_5ClO_2$ bo'lgan birikmaning ^1H YaMR-spektrida quyidagi signallar mavjud, (δ, m.u.): 1.73 (d), 4.47 (k), 11.22 (s). Uning tuzilishini aniqlang.

3. Murakkab efirlarning qaysi biri ishqoriy muhitda oson gidrolizga uchraydi: a) etilformiat, b) etilizobutirat, d) etilbutirat, e) etil-2,2-dimetilpropionat?

4. Qaysi birikmaning reaksion qobiliyati nukleofil reagentlarga nisbatan eng kam bo'ladi? a) atsetilxlorid, b) atsetiliodid, d) sirka angidridi, e) etilatsetat?

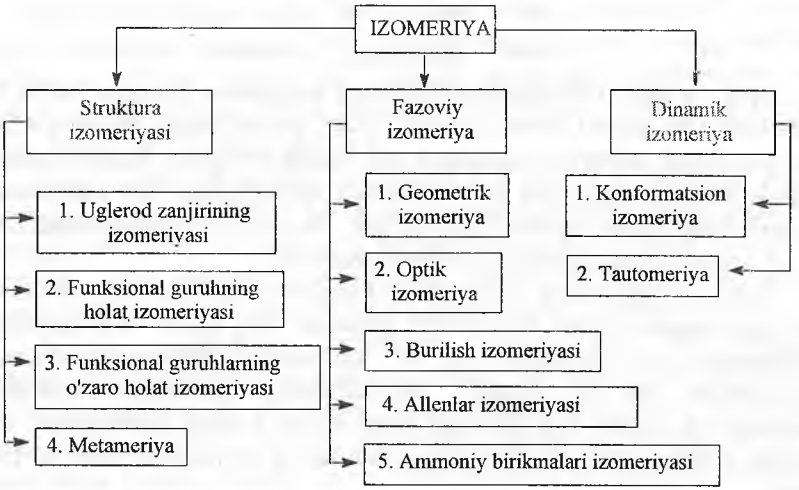
5. Quyidagi birikmalarni ularning atsillovchi qobiliyati ortib borish tartibida joylashtiring. a) propionilxlorid, b) keten, d) etilatsetat, e) atsetamid.

6. Propionilxloridning 1 mol miqdori tarkibida 1 mol trimetilamin bo'lgan suvli eritma bilan ta'sirlashganida qaysi birikma hosil bo'ladi? a) propion kislotasi, b) propion kislota dimetilamidi, s) propion kislotasining tuzi?

XVIII BOB. OPTIK IZOMERIYA

Turli sinfga mansub organik birikmalarda uchraydigan izomeriya turlari bilan darslikning oldingi bo'limlarida tanishib o'tildi. Ularni jamlagan holda quyidagi sxema tarzida ifoda etish mumkin.

Organik birikmalar izomeriyasining turlari



Ushbu bobda asosan optik izomeriya haqida so'z yuritiladi.

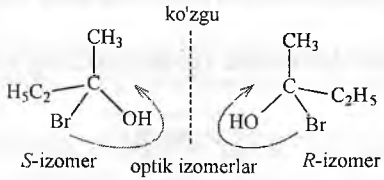
Kimyoviy tuzilishi bir xil bo'lgan molekulalar bir-biridan atomlarining fazoda joylashishi bilan o'zaro farq qiladigan birikmalar *stereoizomerlar (fazoviy izomerlar)* deyiladi.

1. Optik faollik

Optik izomeriya organik birikmalarning fazoviy izomeriyasi yoki stereoizomeriyasi turlaridan biridir.

Asimmetrik uglerod - to'rtta har xil o'rinbosarga ega bo'lgan C atomidir. Bitta asimmetrik C atomiga ega bo'lgan molekulada bir-birining ko'zgudagi aksi bo'lgan ikkita izomer mavjud. Bu izomerlar

fazoda bir-biriga ustma-ust tushmaydi (xuddi o‘ng va chap qo‘l kabi). Ularni **optik izomerlar** (enantiomerlar, optik antipodlar) deb ataladi. To‘rtta har xil o‘rinbosari bo‘lgan molekulada *simmetriya elementlari* (simmetriya tekisligi, o‘qi va markazi) bo‘lmaydi va u **xiral** molekula deyiladi. Xirallikning asosiy sharti ko‘zgudagi aks bilan ustma-ust tushmaslikdir. Molekula ko‘zgudagi aksi bilan ustma-ust tushmasa – xiral, ko‘zgudagi aksi bilan ustma-ust tushadigan molekulalar esa *axiral* deyiladi. Masalan:



Agar rasmda keltirilgan molekulaga yuqoridan qaragan holda Br atomidan OH guruhi tomon, so‘ngra C_2H_5 guruh tomon fikran yurilsa, bu yurish soat millari yo‘nalishiga mos keladi (o‘ngda). Xuddi shunday yurish ikkinchi molekula uchun amalga oshirilganda esa soat millari yo‘nalishiga teskari harakat hosil bo‘ladi. Bu usul keltirilgan izomerlarni *R*- va *S*-izomerlarga ajratish (farqlash) usulidir.

Optik izomerlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari bir xil, ammo ular qutblangan nurga munosabati jihatdan farq qiladi. Bu izomerlar qutblangan nur tekisligini bir xil burchakka, lekin qarama-qarshi yo‘nalishlar bo‘ylab buradi. Moddalarning (jumladan, kristallar, eritmalar va modda bug‘larining) nurni burish xossasi *optik faollik* deb ataladi. Modda optik faol bo‘lishi uchun uning molekulasi xiral bo‘lishi shart.

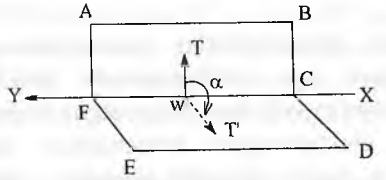
Enantiomerlarda boshqa xiral birikmalar bilan birikish tezligi va fiziologik faollik har xil bo‘ladi.

Paster 1848 yilda uzum kislotasi tuzining ikki xil kristallarini ajratib, alohida toza izomerlar olishga muvaffaq bo‘lgan, natijada u optik izomerlarni ajratish usulini kashf qilgan (mexanik usulda enantiomerlarni ajratish).

Shunday qilib, optik faollikning sabablaridan biri asimmetrik C atomining mavjudligidir. Optik faollik mohiyatini tushunish uchun tekis qutblangan nur tabiati bilan tanishamiz.

Elektromagnit to‘lqinlarning tarqalishi elektromagnit nurlanish deyiladi. Oddiy yorug‘lik nurining elektr va magnit maydon vektorlari barcha yo‘nalishlarda o‘zaro perpendikulyar tekisliklarda va nurning tarqalish yo‘nalishiga perpendikuryar holda tebranadi. Tekis qutblangan

nurning elektr maydoni nurning tarqalish yo‘nalishi bo‘ylab perpendikulyar tebranadi, ammo tebranishlar ma’lum tekislikdagina yotadi. Maydonning magnit komponenti ham faqat bitta tekislikda tebranadi. Elektr va magnit maydonlar o‘zaro perpendikulyar bo‘lgan tekisliklarda tebranadi:



qutblangan nur tekisligining elektr komponenti

Tekis qutblangan yorug‘lik nurining elektr maydoni XY vektori ABCF tekislikda tebranadi. W nuqtada tebranish WT chiziq bo‘ylab yo‘nalgan bo‘ladi. Optik faol modda orqali tekis qutblangan nur o‘tkazilsa W nuqtada elektr maydon α-burchakka buriladi va CDEF tekislikdagi WT^1 holatni egallaydi.

Agar modda tebranishlar tekisligini soat millari yo‘nalishida bursa (kuzatuvchi nurga ro‘baro‘ joylashgan) o‘ngga buruvchi (ya’ni tekislikni o‘ngga buruvchi) deyiladi va α burilish burchagiga musbat (+) ishora beriladi. Agar burilish soat millariga teskari bo‘lsa, modda chapga buruvchi deyiladi va α burilish burchagiga manfiy (-) ishora beriladi.

Modda molekulasiga tushadigan yorug‘lik nuri (elektromagnit tebranish) molekuladagi atomlarning elektron qavatlari (yoki molekulyar orbitallardagi elektronlar) bilan o‘zaro ta’sirlashadi. Bunda molekulaning elektron konfiguratsiyasi elektronlar qutblanishi evaziga qo‘zg‘algan holga keladi. Bunday ta’sir elektr maydon nurlanishida tebranish yo‘nalishining o‘zgarishiga olib keladi. Yagona molekulaning ta’siri juda kam, ammo ko‘p sondagi molekulalarning umumiy ta’sirini tekis qutblangan nurning qutblanish tekisligini burishini qayd qilish imkoni bo‘ladi.

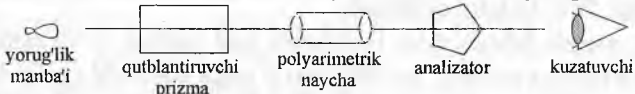
Simmetriya elementlari mavjud bo‘lgan molekulalar (metan, etilen, benzol) qutblanish tekisligining burilishiga olib kelmaydi. Chunki molekulaning bir qismi ta’sirida burilgan tebranish tekisligi simmetrik bo‘lgan ikkinchi qismning teskari yo‘nalishda burish ta’siri bilan qoplanadi. Molekulada simmetriya elementlari mavjud bo‘lmagan hollarda o‘zaro simmetrik bo‘lmagan qismlarning burish ta’sirilari teng bo‘lmaganligi sababli modda optik faollik namoyon qiladi.

Molekulani teng ikkiga bo‘luvchi faraziy tekislik - *simmetriya tekisligi* (ko‘zgu tekisligi), molekuladagi bir xil atomlarni tutashtiruvchi chiziqlar

markazida yotadigan nuqta – *simmetriya markazi* deyiladi. *Simmetriya o'qi* – molekulani shu o'q atrofida 360° burchakka aylantirilganida dastlabki holatga keladigan o'qdir.

2. Solishtirma burilish

Optik faollik qiymatlari polyarimetrlar yordamida o'lchanadi. Yorug'lik manbaidan chiqqan nur qutblantiruvchi prizma (Nikol prizmasi) orqali o'tadi. Qutblantiruvchidan chiqayotgan yorug'lik tekis qutblangan bo'lib, uning elektromagnit tebranishlari faqat bitta tekislikda sodir bo'ladi. Bu nurni ikkinchi prizma – analizatorga tushiriladi. Analizatordan chiqadigan nurning intensivligi ikkala prizmalarning o'zaro joylashishiga bog'liq. Prizmalardan chiqadigan nurlarning qutblanish tekisliklari bir-biriga nisbatan 90° ga buralganda tekis qutblangan yorug'lik analizator yordamida to'la yo'qotiladi:



Polyarimetr sxemasi

Polyarimetrning ikkita prizmasi oralig'iga optik faol birikma solingan polyarimetrik naycha (kyuveta) qo'yiladi. Naychadan chiqayotgan nurning qutblanish tekisligi analizatorning qutblanish tekisligiga perpendikulyar bo'lmaydi. Kuzatuvchi uchun esa bu analizatordan chiqadigan nurning to'la yo'qotilmaganligini bildiradi. Nurni yo'qotish uchun esa analizatorni o'ng (+) yoki chap (-) tomonga burash kerak. Burilish burchagi α polyarimetrik naychadagi moddaning qutblangan nur tekisligini *burish burchagi* bo'ladi. Burish burchagi α yorug'lik nuri yo'lidagi (polyarimetr kyuvetasi uzunligi) molekulalar soni va turiga, eritma konsentratsiyasiga (yoki toza erituvchi zichligiga) va nur o'tadigan muhit masofasiga bog'liq. Yorug'lik manbaidan chiqadigan nurning to'lqin uzunligi oldindan ma'lum bo'lishi kerak. Odatda natriyning D-qator nurlari (589nm) ishlatiladi. Burish burchagi α qisman bo'lsada temperatura va erituvchi tabiatiga ham bog'liq. Turli birikmalarning optik faolligi solishtirma burilish qiymati yordamida taqqoslanadi. Konsentratsiyasi 1g/ml bo'lgan optik faol moddaning t temperaturada λ to'lqin uzunligidagi monoxromatik nurning 1dm qalinlikdagi eritma qatlami (yoki toza suyuqlik) orqali o'tganida tekis qutblangan nur tebranish tekisligining burilish burchagi *solishtirma burilish* [α] deb ataladi.

eritmalar uchun: $[\alpha]^t_\lambda = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$

toza suyuqliklar uchun: $[\alpha]^t_\lambda = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot d}$

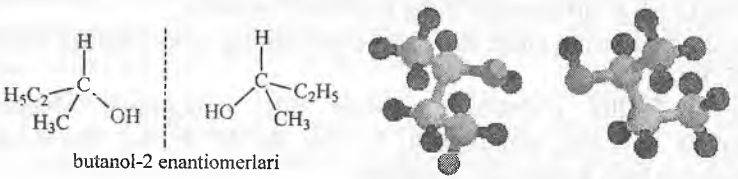
α- kuzatilgan burilish burchagi, l – naycha uzunligi (dm), c – optik faol modda konsentratsiyasi (100ml eritmadagi g hisobida), d – eritma zichligi (g/ml).

Masalan, birikma uchun $[\alpha]^{20}_D = +12.45^\circ$ (suv) qiymat keltirilgan bo'lsa, bu uning suvli eritmada 20°C temperaturada qutblangan nur tekisligini o'ngga $+12.45^\circ$ burchakka burishini ko'rsatadi. O'lchash qanday konsentratsiyada olib borilganligi ham ko'rsatiladi.

3. Bitta asimmetrik uglerod atomli optik faol moddalar

Birikmaning optik faolligiga sabab bo'ladigan xirallik yuzaga kelish sharoitlarini ko'rib chiqamiz. Optik faollikning umumiy sharti bu molekulaning simmetriya elementlariga ega bo'lmasligidir.

Tarkibida bitta asimmetrik C atomiga ega bo'lgan butanol-2 bir-birining ko'zgudagi aksi bo'lgan ikkita tuzilish formulasiga ega. Bu molekulalar qutblangan nur tekisligini qarama-qarshi tomonga burishi bilan farq qiladi. Moddaning fizikaviy va kimyoviy xossalari bog' energiyalari va atomlararo masofalar kabi kattaliklarga bog'liq. Enantiomerlarda bunday xossalar bir xil bo'lganligi uchun (butanol-2 ning optik izomerlari) fizikaviy va kimyoviy xossalari bilan bir-biridan farq qilmaydi. Butanol-2 enantiomerlari uchun solishtirma burish burchaklari quyidagicha: $+13.52^\circ$ ((+)-butanol-2) va -13.52° ((–)-butanol-2):



butanol-2 enantiomerlari

Metiletilketonning qaytarilishidan hosil bo'lgan butanol-2 optik faollik namoyon qilmaydi. Uning tarkibidagi har qaysi enantiomerning molekulalari soni teng. Bunday aralashma *ratsemat* deyiladi:

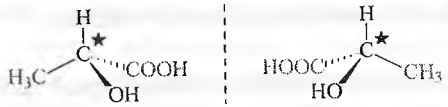


etilmetilketon butanol-2 ratsemati

Ratsematning fizikaviy xossalari ba'zan alohida olingan enantiomerlar xossalaridan farq qiladi (eruvchanligi, zichligi,

suyuqlanish temperaturasi). Bunga ratsematdagi kristall panjara toza enantiomerlarnikidan farq qilishi sabab bo‘ladi. Masalan, vino kislotasining ratsemati uchun suyuq.T. 204-206°C, 20°Cdagi suvda eruvchanligi 20.6 bo‘lsa, toza holdagi (+) va (–) enantiomerlarning suyuq.T. 170°C, eruvchanligi 139 (bir xil).

Ratsematdan enantiomerlarni toza holda ajratish ratsematni parchalash yoki ajratish deyiladi. Bitta enantiomerning ratsematga o‘tishi esa ratsematlanishdir:



sut kislota enantiomerlari

Enantiomerlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari ko‘pincha bir xil bo‘lsa ham, quyidagi hollarda ularning xossalarida ba’zi farqlar kuzatiladi.

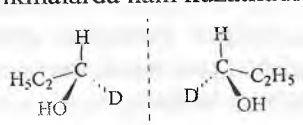
1) Qutblangan nur tekisligini qarama-qarshi teng burchakka burishi.

2) Boshqa xiral birikmalar bilan har xil tezlikda o‘zaro ta’sirlashadi. Ba’zan bu tezlik farqi kam bo‘ladi. Ammo ayrim hollarda enantiomerlardan biri boshqa xiral birikma bilan reaksiyaga kirishadi, ikkinchisi esa kirishmaydi. Shuning uchun ham enantiomerlardan biri biologik yoki boshqa turdagi faollik namoyon qilishi, boshqasining esa faollik namoyon qilmasligi kuzatiladi. Axiral birikmalar bilan enantiomerlar bir xil tezlikda o‘zaro ta’sirlashadi.

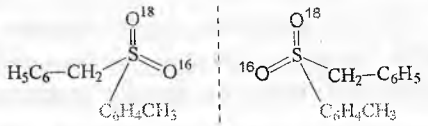
3) Optik faol katalizatorlar ishtirokida enantiomerlar axiral molekulalar bilan ham turli tezlikda reaksiyaga kirishishi mumkin.

4) Optik faol erituvchilarda enantiomerlarning eruvchanligi turlicha bo‘lishi kuzatiladi.

Optik faollik o‘rinbosar sifatida turli izotoplarga almashgan asimmetrik C atomi, shuningdek, Si, Ge, Sn, N, P, As, Sb, S tutgan birikmalarda ham kuzatiladi. Masalan:



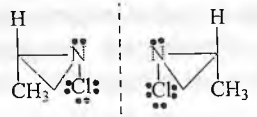
1-D-propanol-1 enantiomerlari



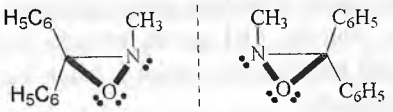
benzil-p-tolilsulfon enantiomerlari

Uch valentli xiral atom tutgan birikmalarda to‘rtinchi o‘rinbosar sifatida bo‘linmagan elektron juft qatnashadi. Masalan, turli o‘rinbosarlar tutgan ikkilamchi va uchlamchi aminlardagi N atomi xiral markaz bo‘la oladi. Ammo bunday birikmalarda *soyabon effekti* (piramidal inversiya)

mavjudligi sababli ularning optik antipodlarini ajratish imkoni bo'lmaydi. Azot atomiga qo'shni atomning ham bo'linmagan elektron jufti mavjud bo'lgan birikmalarda inversiya nisbatan sekin sodir bo'ladi va ularning optik antipodlarini ajratish mumkin. Masalan, *sis-* va *trans-* izomerlari xona haroratida bir-biriga o'ta olmaydigan 1-xlor-2-metilaziridin, 2-metil-3,3-difeniloksaziridinlarning enantiomerlari ajratilgan:

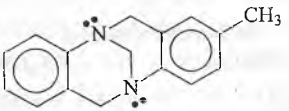


sis-1-xlor-2-metilaziridin

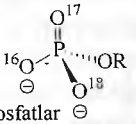


2-metil-3,3-difeniloksaziridin

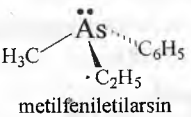
"Ko'prik boshida" N atomi tutgan birikmalarda piramidal inversiya fazoviy jihatdan to'siladi. Bunday N atomlari xiral bo'lganda, ularning optik izomerlari oson ajratiladi. Quyida keltirilgan moddalar ham optik faol birikmalardir:



Tryoger asosi



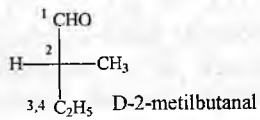
fosfatlar



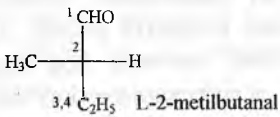
metilfeniletilarsin

4. Proyeksion formulalar

Tetraedrik tuzilishdagi molekulalarni tekislikda tasvirlash uchun *Fisherning proyeksion formulalari* qo'llaniladi. Proyeksion formulalarni tasvirlashda quyidagi qoidalar mavjud: 1) asosiy C zanjiri vertikal joylashadi, yuqorida esa IUPAC nomenklaturasi bo'yicha kichik raqamga ega bo'ladigan guruh o'rin oladi; 2) xiral markaz bilan vertikal chiziqlarda bog'langan o'rinbosarlar chizma tekisligining kuzatuvchiga nisbatan orqa tomonida, unga gorizontal chiziqlar bilan bog'langan o'rinbosarlar esa tekislikning old tomonida joylashgan bo'ladi; 3) asimmetrik C atomi (xiral markaz) vertikal va gorizontal chiziqlar kesishgan nuqtada joylashadi:



D-2-metilbutanal

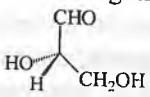


L-2-metilbutanal

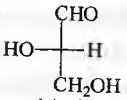
5. Optik izomerlarning (D,L- va *R,S*-) nomlanishlari

Optik izomerlarning ba'zi qatorlarida nisbiy konfiguratsiyani tasvirlash uchun D,L-nomenklatura ishlatiladi. Enantiomerning nisbiy konfiguratsiyasi xiral markazga nisbatan o'rinbosarlar joylashishi ma'lum bo'lgan standart birikmaga (glitserin aldegidi enantiomerlariga) solishtirish orqali aniqlanadi. D harfi bilan (+)-glitserin aldegidi konfiguratsiyasini ifodalash qabul qilingan, bu holda proyeksion formulada H atomi chapda, OH guruh o'ngda joylashadi. Shuningdek, (-)-glitserin aldegidi konfiguratsiyasini L bilan belgilanadi va H o'ngda, OH chapda tasvirlanadi:

L-glitserin aldegidi

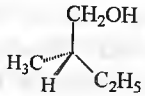


burchakli shakl

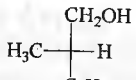


proyeksion formula

L-2-metilbutanol-1

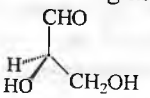


burchakli shakl

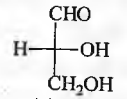


proyeksion formula

D-glitserin aldegidi

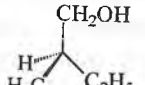


burchakli shakl

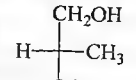


proyeksion formula

D-2-metilbutanol-1



burchakli shakl

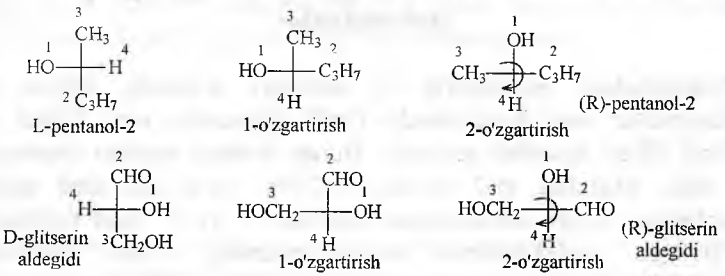


proyeksion formula

Zamonaviy organik kimyoda D,L-nomenklatura o'rnini *R,S*-nomenklatura (Kan-Ingold-Prelog qoidasi; Cahn-Ingold-Prelog priority rules) egallagan. *R,S*-nomenklatura standart birikma nomi bilan bog'lanmagan bo'lib, universaldir. Enantiomerning absolyut konfiguratsiyasi xiral markaz atrofidagi fazoda atom va guruhlarning haqiqiy joylashishini tasvirlaydi. Bitta xiral markazli enantiomerning absolyut konfiguratsiyasi *R* (o'ng) yoki *S* (chap) bilan belgilanadi. Birikma konfiguratsiyasini *R,S*-nomenklatura bo'yicha aniqlashda dastlab xiral markaz atrofidagi o'rinbosarlarning katta-kichikligini aniqlash kerak. Buning uchun quyidagi qoidalarga rioya etiladi: 1) xiral markazga bevosita bog'langan atomning davriy sistemadagi tartib raqami qanchalik katta bo'lsa, o'rinbosar katta, izotoplarda massa soni kattasi katta guruh hisoblanadi. Masalan, O (1), N (2), C (3) qatorida o'rinbosarlar kichrayib boradi; 2) o'rinbosarlar katta-kichikligini xiral markaz bilan bevosita bog'langan atomga ko'ra aniqlash imkoni bo'lmasa, o'rinbosarning keyingi atomlariga qaraladi, masalan, CH_3 guruhga nisbatan, C_2H_5 guruh katta, chunki, CH_3da H,H,H bo'lsa C_2H_5da C,H,H bo'lib, u ustunlikka ega; 3) qo'sh va uch bog' tutgan

o‘rinsarlar ketma-ketligini aniqlashda har bir bog‘ alohida ahamiyat kasb etadi, masalan, -CH=O guruhi –CH_2OH guruhidan katta, chunki -CH=O guruhda O atomi bilan ikkita bog‘ mavjud, albatta OH guruh bu guruhlarga nisbatan ham ustunligini saqlab qoladi; 4) molekulani fazoda tasvirlashda xiral markaz va eng kichik guruh kuzatuvchidan uzoqlashadigan holatda joylashtiriladi. Olingan tasvirda xiral markaz atrofidagi uchta katta o‘rinbosar kattaligi soat millari yo‘nalishida kamaysa *R*-enantiomer, soat millari yo‘nalishiga teskari holda kamaysa *S*-enantiomer bo‘ladi. Eksperiment yo‘li bilan aniqlanadigan optik burilish burchagi ishorasi va absolyut konfiguratsiya turi orasida hech qanday bog‘liqlik mavjud emas. Absolyut konfiguratsiyasi *R* (yoki *S*) bo‘lgan enantiomerning nisbiy konfiguratsiyasi D ham, L ham bo‘lishi mumkin.

Fisherning proeksion formulalaridagi vertikal va gorizontal chiziqlarning fazoviy holatini e’tiborga olib, uni tetraedrik model sifatida qabul qilgan holda enantiomerning *R* yoki *S*-qatorga mansubligini aniqlash mumkin. Shuningdek, Fisher proyeksion formulasidan foydalanib absolyut konfiguratsiya rasmiy usulda ham aniqlanadi. Unga ko‘ra 4-raqamga ega bo‘ladigan o‘rinbosar pastga tushadigan qilib proyeksion formulada o‘zgartirish amalga oshiriladi. Qolgan uchta o‘rinbosarning kattaligi kamayishi tartibida baholanadi. Agar juft sondagi o‘zgartirishlardan keyin o‘rinbosarlar soat millari yo‘nalishida kichrayib borsa, dastlabki konfiguratsiya *R*, soat millariga teskari yo‘nalishda kichrayganda esa *S* deyiladi:



Bundan ko‘rinadiki, proyeksion formulada moddalar L- va D-konfiguratsiyalarga mansub bo‘lgani holda bir xil absolyut *R*-konfiguratsiyaga ega bo‘lib chiqishi mumkin.



V. Prelog
(1906-1998)

1975y Nobel mukofoti sovrindori V. Prelog ilmiy faoliyatini xinin va uning hosilalarini o'rganishdan boshlagan. Streptazolni sanoat miqyosiga olib chiqqan. Tryoger asosining xiral enantiomerlarini optik faol substratdan foydalanib xromatografik usulda ajratgan. Azot atomining xiral markaz bo'lishi mumkinligini ko'rsatib bergan. Solanin, strixnin alkaloidlarini o'rgangan. Strixnin uchun Robinson tomonidan taklif etilgan struktura noto'gri ekanligini isbot qilgan. Aromatik Eritrin alkaloidlari ustida izlangan. Noklassik zanjirlarni sintez qilgan. Enantioselektiv reaksiyalarni o'rganib, dastlabki moddalar va mahsulotlarning konfiguratsiyasi orasidagi bog'liqlik qoidasini ilgari surgan. Absolyut konfiguratsiyani aniqlashda qoida ishlab chiqqan. Organik molekulalar va reaksiyalarning stereokimyosini o'rgangan.

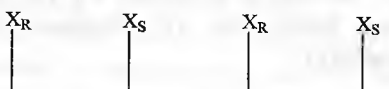


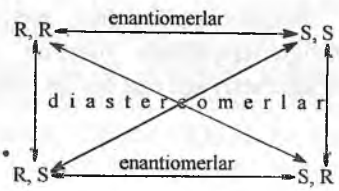
J.V. Kornfort
(1917-2013)

1975y Nobel mukofoti sovrindori J.V. Kornfort (Cornforth) fermentlar katalizatorligidagi reaksiyalarning stereokimyosi sohasida izlanishlar olib brogan. Olefinlar, terpenlar, steroidlar (xolesterin) sintezi va strukturasini, poliizoprenoidlarning biosintezini o'rgangan.

6. Bir nechta asimmetrik uglerod atomiga ega optik faol moddalar

Molekuladagi asimmetrik C atomlari sonining ortishi bilan stereoizomerlar soni ham ortadi. Optik izomerlar soni Fisher $N=2^n$ formulasi bilan hisoblab topiladi. Bunda n-xiral markaz (asimmetrik C)lar soni. Masalan, n=2 bo'lsa, $N=2^2=4$, ya'ni 2ta xiral markazli molekulaning to'rtta stereoizomeri bo'ladi. X va Y xiral markazlarga ega bo'lgan molekulalarda stereoizomerning o'zaro munosabati quyidagicha:





Ularning 1-2, 3-4 juftliklari o‘zaro enantiomer (bir-birining ko‘zgudagi aksi), 1-3, 1-4, 2-3, 2-4 juftliklari esa diastereomerlardir. Diastereomerlar bir-birining ko‘zgudagi aksi bo‘lmagan (enantiomer emas) stereoizomerlardir. Enantiomerlardan farqli o‘laroq, diastereomerlarning fizikaviy xossalari, jumladan, solishtirma burish burchagi turlicha bo‘ladi.

Masalan, ikkita asimmetrik uglerod saqlagan bromolma kislotasining to‘rtta fazoviy izomeri bo‘ladi:

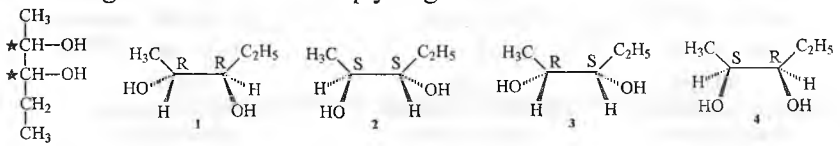


Ikkita xiral markazga ega bo‘lgan molekulalarning uch o‘lchamli burchaksimon proyeksiyalar orqali tasvirlash qoidalari quyidagicha:

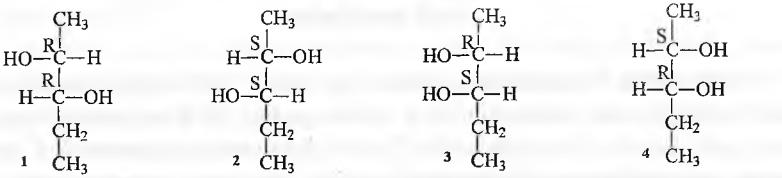
1) burchaksimon proyeksiya to‘silgan konformatsiya tarzida tasvirlanadi, u orqali molekulaning simmetriya tekisligi mavjud yoki mavjud emasligini oson aniqlash mumkin;

2) asosiy uglerod zanjiri chizma tekisligida yotadi.

Masalan, pentandiol-2,3 ning burchaksimon proyeksiyalar orqali tasvirlangan stereoizomerlari quyidagilardan iborat bo‘ladi:

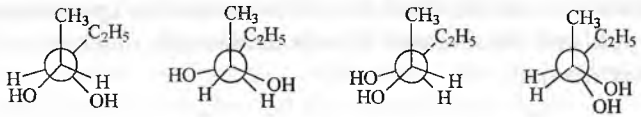


Ikkita xiral markazli molekulalarning Fisher proyeksion formulalarida har bir markazning bog‘ yo‘nalishlari alohida qaraladi:



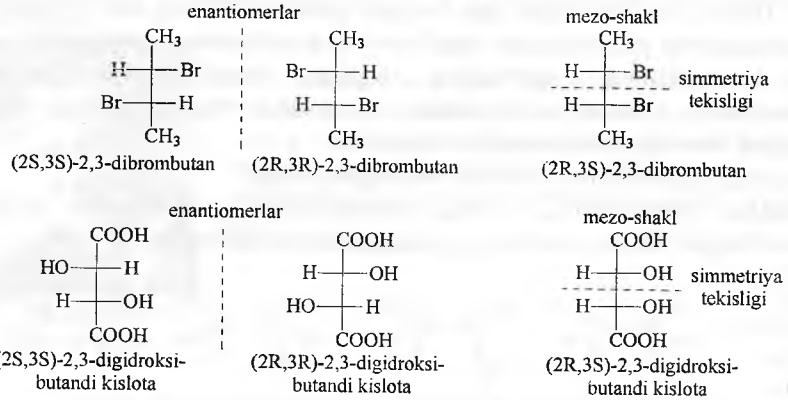
(2*R*,3*R*)-pentandiol-2,3 (2*S*,3*S*)-pentandiol-2,3 (2*R*,3*S*)-pentandiol-2,3 (2*S*,3*R*)-pentandiol-2,3

Ularga mos Nyumen proyeksion formulalari quyidagicha ifodalanadi:



Fisher proyeksion formulalaridagi bir xil yoki o'xshash guruhlar asosiy zanjirning har xil tomonida joylashgan stereoizomerlar (*R,R* va *S,S*) *treo*-enantiomerlar, shunday guruhlar asosiy zinjirning bir tomonida joylashganda esa (*R,S* va *S,R*) *eritro*-enantiomerlar deb ataladi. *Eritro*-enantiomerlar Nyumen proyeksion formulalarida to'silgan konformatsiyaga ega bo'ladi.

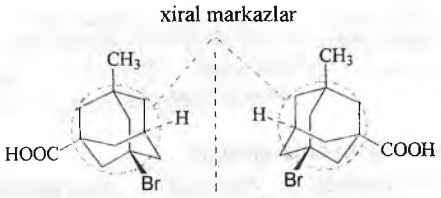
Molekulada ikkita asimmetrik C atomi bo'lib, ulardagi o'rinbosarlar bir xil bo'lsa, izomerlar soni to'rtta emas, balki uchta bo'ladi. Bunda izomerlardan biri simmetriya tekisligiga ega bo'lib ko'zgudagi aksi bilan ustma-ust tushadi. Bu izomer *mezo*-shakl deyiladi. Masalan, 2,3-dibrombutan, vino kislotasi (2,3-digidroksibutandi kislota)da shunday izomer mavjud:



7. Asimmetrik uglerodga ega bo'lmagan optik faol moddalar

Asimmetrik C atomining mavjudligi optik faollikning zaruriy yoki yetarli sharti emas. Asimmetrik C atomiga ega bo'lmagan molekulalar ham optik faol bo'lishi, aksincha, 2 yoki undan ortiq asimmetrik C atomi tutgan molekulalar optik faol bo'lmasligi mumkin (masalan, yuqorida keltirilgan *mezo*-shakllar).

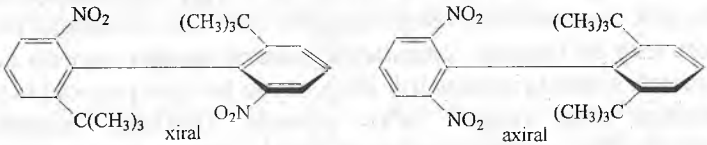
Uchlamchi C atomlarida turli o'rinbosarlari bo'lgan adamantanlar xiral va optik faol hisoblanadi. Ularda asimmetrik C atomi yo'q, lekin *xiral markaz* mavjud:



Optik faollik yuzaga kelishiga sabab bo'ladigan molekulaning har qanday tuzilish birligi *xiral markaz* bo'la oladi. Aylanishi chegaralangan molekulalarda optik faollik yuzaga kelishi mumkin. Masalan, ikkala terminal C atomlari nosimmetrik almashgan allenlar xiral bo'ladi:



Orto-holatlarida nosimmetrik katta hajmli guruhlar tutgan bifenillar ham xiral bo'ladi. Ulardagi benzol halqalari fazoviy to'sqinlik sababli bir tekislikda yotmaydi:



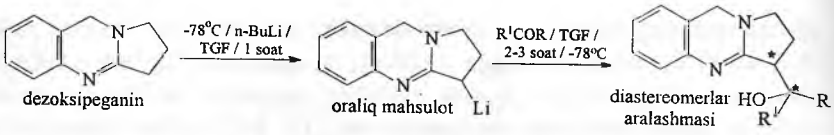
8. Ratsematlarni optik antipodlarga ajratish

Kimyoviy reaksiya natijasida hosil bo'ladigan ratsematlar aralashmasini toza holdagi enantiomerlarga ajratishning bir necha usullari mavjud.

1. Kimyoviy usul. Bu usulda ratsematga optik faol reagent ta'sirida yangi diastereoizomerlar jufti hosil qilinadi. Diastereomerlarning fizikaviy xossalari turlicha bo'lganligi sababli oson ajratiladi. So'ngra individual stereomerdan individual enantiomer ajratib olinadi.

2. Biokimyoviy usul. Bu usul fermentlar ishtirokida boradigan reaksiyalarning o'ta aniqlik bilan tanlab ta'sir etishiga asoslanadi.

3. Ratsematlarni optik faol harakatsiz fazali *xromatografik usullar*da ajratish. Masalan, 2,3-trimetilen-3,4-digidroxinazolinning elektrofil reagentlar bilan reaksiyasi natijasida olingan diastereomerlar aralashmasi YuSSX usulida xiral kolonkalarda ajratilgan.



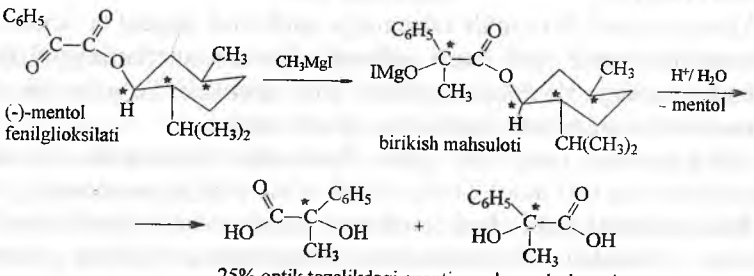
4. Kristallarni *mexanik usul*da ajratish.

Inson va boshqa biologik mavjudotlar organizmida enantiomerlardan biri uchraydi xolos. Masalan, D-qator uglevodlar, oqsillar tarkibida L-qator aminokislotalar. Shuning uchun ham organizmdagi fermentlar stereospetsifik xususiyatga ega bo'lib, yagona izomerni "taniydi". Dori vositalari ishlab chiqarishda stereokiyoviy tozalikka alohida ahamiyat beriladi. Moddalarning hidi, ta'mi va farmakologik ta'siri ularning fazoviy tuzilishiga va hujayra fermentlari va retseptorlari bilan qanday ta'sirlashishiga bog'liq bo'ladi.

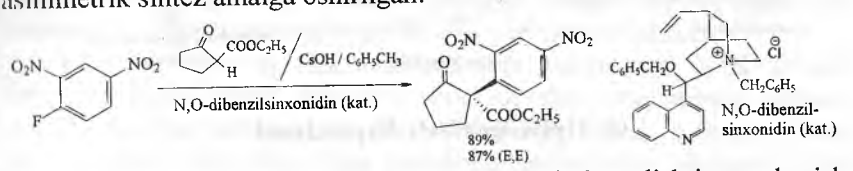
9. Asimmetrik sintez

Tarkibidagi izomerlar miqdori bir xil bo'lgan ratsematlarni ajratish orqali optik faol birikma olishga muqobil ravishda, olinadigan izomerlar miqdori teng bo'lmagan - *asimmetrik sintez*ni amalga oshirish mumkin. Asimmetrik sintezda asimmetrik atom paydo bo'lishi jarayonida proxiral molekulaga xiral reagent ta'sir qilinadi. Dastlabki substrat xiral molekula bo'lsa, qisman asimmetrik sintez, reagent xiral bo'lganda esa absolyut asimmetrik sintez amalga oshiriladi.

Tabiiy optik faol spirt – (-)-mentolning fenilglioksil kislota bilan hosil qilgan efiriga magniyorganik birikma birikishi va reaksiya mahsulotining gidrolizi natijasida olingan α-oksikislotada enantiomerlar nisbati bir-biridan katta farq qiladi (62.5% : 37.5%):



2005 yili sintez qilingan N,O-dibenzilsinxonidin katalizatorini qo'llab aromatik qatordagi nukleofil almashinish reaksiyasi yordamida asimmetrik sintez amalga oshirilgan:



Optik tozalik (unum) – reaksiya mahsuloti solishtirma burish burchagining ($[\alpha]_{kuzat}$) optik toza modda solishtirma burish burchagi ($[\alpha]_{toza\ modda}$)ga nisbatan hissasi sifatida foizlarda aniqlanadigan kattalikdir:

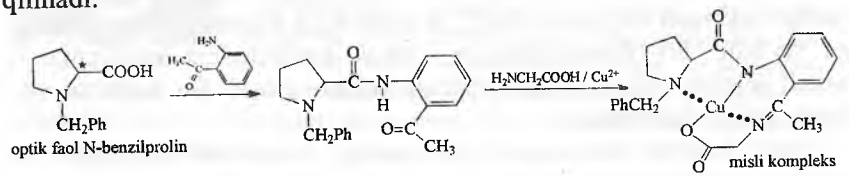
$$\text{optik tozalik \%} = \frac{[\alpha]_{kuzat}}{[\alpha]_{toza\ modda}} \cdot 100\%$$

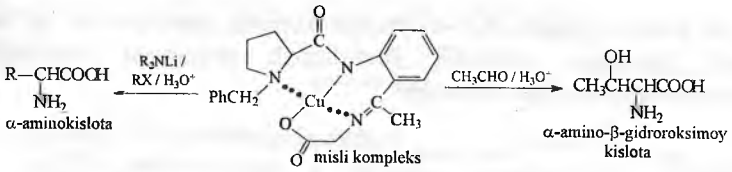
Ko'pincha solishtirma burish burchagining qiymati konsentratsiya bilan chiziqli bog'lanadi. Bu holda optik tozalik enentiomerlardan birining boshqasiga nisbatan qancha ortiqligi bilan aniqlanadi:

$$\text{optik tozalik \%} = \frac{[R]-[S]}{[R]+[S]} \cdot 100\% = \%R - \%S$$

Masalan, enantiomerlar 62.5 : 37.5 nisbatlarda olingan bo'lsa, optik tozalik 62.5 – 37.5 = 25% bo'ladi. Optik tozalikni YaMR va boshqa usullarda ham aniqlanadi.

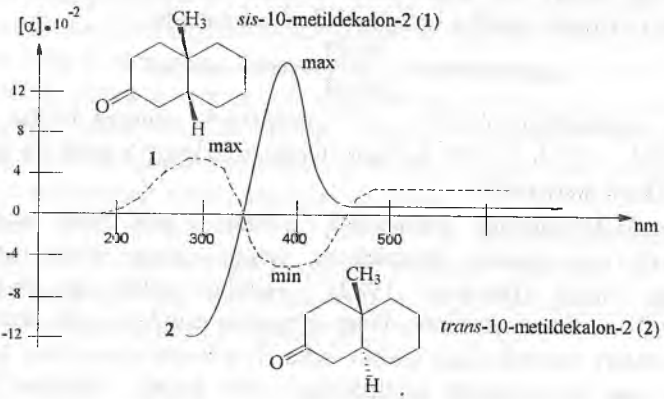
Aminokislotalarning asimmetrik sintezi. Optik faol α-amino-kislotalarni mis-organik komplekslar orqali sintez qilish samarali usullardan biridir (Belokon, 1982y). Dastlab optik faol N-benzil-prolinning o-aminoatsetofenon bilan ta'siridan amid olinadi. Amidning mis(II) tuzlari ishtirokidagi glitsin bilan kondensatsiyasi faol metilen guruhga ega mis-organik kompleksga olib keladi. Metilen guruhi ishtirokidagi aldol kondensatsiyasidan α-amino-β-gidroksikislotalar, uni alkillash orqali esa yuqori optik tozalikdagi turli aminokislotalar sintez qilinadi:





10. Optik burilish dispersiyasi

Odatda optik burilish ma'lum to'lqin uzunligida (589nm) o'lchanadi. Bundan tashqari optik faollikni to'lqin uzunligi funksiyasi sifatida, ya'ni optik burilish dispersiyasini o'lchaydigan asboblar ham mavjud. Optik burilish dispersiyasining egri chiziqlari molekula tuzilishidagi nozik o'zgarishlarni aniqlash imkonini beradi. Agar optik faol birikmaning asimmetrik C atomi yaqinida xromofor guruhlar bo'lsa, usulning sezgirligi yanada ortadi:

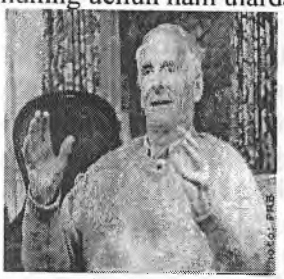


Masalan, *trans*-10-metildekalon-2 optik burilishini 589nm dan to'lqin uzunligini kamaytirish orqali olinayotgan egri chiziq 390nm sohada maksimal nuqtadan o'tadi, ya'ni birikma *musbat Kotton effekti*ga ega bo'ladi. *Sis*-10-metildekalon-2 optik burilishining egri chizig'i dastlab minimumdan, so'ngra maksimumdan o'tadi. Bu holat *manfiy Kotton effekti* deb ataladi.

Optik burilish dispersiyasi birikmadagi funksional guruhlarni va molekula konfiguratsiyasini aniqlashda, nozik tuzilish xususiyatlarini o'rganishda muhim ahamiyatga ega.

2001y Nobel mukofoti sovrindorlarining izlanishlari katalizatorlar ishtirokidagi asimmetrik sintez rivojiga katta hissa bo'lib, fundamental tadqiqotlarni yangi dori vositalari, boshqa biologik faol birikmalar va materiallar sintezini sanoat miqyosida qo'llashga olib chiqdi.

Enantiomerlarning teng miqdorlardagi aralashmasi hosil bo'lishi bilan boradigan sintez *simmetrik sintez* deyiladi. Asimmetrik sintezda esa enantiomerlardan biri ko'p miqdorda hosil qilinadi. Tirik organizmdagi hujayralar faqat enantiomerlardan birini ishlatadi. Xiral molekulaning ikkita enantiomeri hujayraga turli xil ta'sir ko'rsatadi. Shuning uchun ham ulardan birini sintez qilish muhim ahamiyatga ega.



U. Noulz
(1917-2012)

2001y Nobel mukofoti sovrindori U. Noulz (Knowles) asimmetrik gidrogenlash reaksiyalarida xiral katalizatorlarni Levodopi dori vositasi (aminokislota)ning sintezida qo'llagan. Uning stereoselektiv gidrogenlash usuli ko'pchilik terpenlar, vitaminlar, aminokislotalar, antibiotiklar, alkaloidlar, prostaglandinlar va boshqa biologik muhim birikmalarni sanoat miqyosida ishlab chiqarish imkoniyatini berdi. Masalan, levoflaksin antibiotigi sintezida (R)-1,2-propandiol ishlatildi. Ishning yangiligi dori vositalari, feromonlar, pestitsidlar, ozuqa qo'shimchalari, vitaminlar, xiral sintonlar ishlab chiqarishga katta imkoniyatlar ochib berdi. U yurak glikozidlari, xloramfenikol antibiotigi, kortizon steroidining to'liq sintezi sohalarida ishlagan, bezgakka qarshi vositalar, plastifikatorlar, repellentlar, DDT olish bilan ham shug'ullangan.



R. Noyori
(1938y.t.)

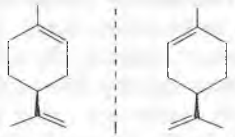
2001y Nobel mukofoti sovrindori R. Noyori gidrogenlash reaksiyalarida asimmetrik metalorganik xiral katalizatorlarni kashf qilgan. Stirolning etildiazoatsetat bilan Cu asosidagi xiral katalizator ishtirokidagi reaksiyasidan stereoselektiv siklopropan hosilasini olgan. Prostaglandinlar sintezi, Ru kationi asosida Binap katalizatori sintez qilib uni shamollashga qarshi vosita – Naproksenning sanoatdagi sintezida qo'llagan. Binapning Ru dikarboksilatlari bilan kompleksi turli qo'sh bog'larni qaytarish imkonini berdi. Izomerlanish, birikish reaksiyalari, olefinlarni oksidlash, atsetilenlarning polimerlanishi, Si organik birikmalar va DNK oligomeri sintezi sohalarida izlanishlar olib borgan.



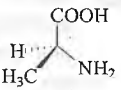
B. Sharpless (1941y.t.)

2001y Nobel mukofoti sovrindori B. Sharpless oksidlanish reaksiyalarida xiral katalizatorlarni qo'llagan. Xiral bo'lmagan molekulani yagona enantiomerga aylantirish uchun xiral oksidlash katalizatori kerak. Osmiyning asimmetrik tuzilishdagi tabiiy birikma - xinin bilan kompleksini qo'llab to'yinmagan uglevodorodlardan xiral glikolning enantiomerini sintez qilgan. Sharpless ishlanmalari asosida ko'p miqdorda xiral allil spirtlari – glitsidol va metilglitsidol sintezi amalga oshirilgan. Ular β-blokatorlar (kardiologiya) sintezida ishlatiladi.

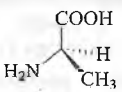
Ko'pchilik dorivor moddalar xiral molekulalarga ega bo'ladi. Ayrim hollarda xiral molekulaning enantiomerlaridan biri zararli bo'lishi ham mumkin. Masalan, xomilador ayollarda qo'llanilgan Talidomid preparati enantiomerlaridan biri ko'ngil aynishini kamaytirsa, boshqasi homilaga salbiy ta'sir ko'rsatadi. Limonenning ham ikkita enantiomeri bo'lib, ulardan biri limon, ikkinchisi apelsin hidiga ega:



(S)-limonen (R)-limonen

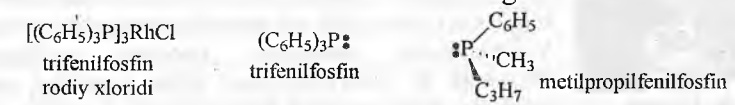


(S)-alanin



(R)-alanin

Yuqori tozalikdagi moddalar ko'p miqdorlarda sintez qilinadigan sanoatda katalizatorlarning ahamiyati juda katta. Xiral katalizda oraliq metallarni ishlatilganda ular xiral bo'lmagan molekulalarga xirallikni uzatishi mumkinligi aniqlangan (Noulz). Katalizatorning bitta molekulasi kerakli enantiomerning millionlab molekulalari sintezida ishtirok etadi. *Noulz gipotezasi*: asimmetrik gidrogenlashda Ru kompleksidagi trifenilfosfinni xiral fosfinga almashtirilsa xiral katalizator hosil bo'ladi. Xiral fosfinlar sintezini Xorner va Misłou amalga oshirdilar:

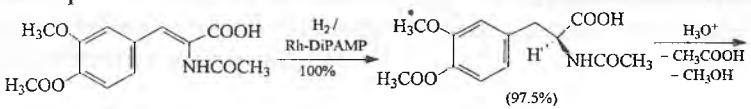


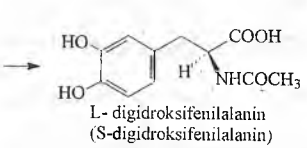
$[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ — trifenilfosfin rodiy xloridi

$(C_6H_5)_3P$: — trifenilfosfin

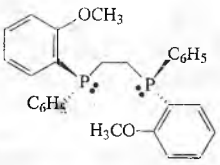
metilpropilfenilfosfin

Noulz shunday katalizator (DiPAMP - difosfin ligandi (DiPAMP)ni L-digidroksifenilalanin (Parkinson kasalligini davolashda ishlatiladi) sintezida qo'lladi:





L- digidroksifenilalanin
(S-digidroksifenilalanin)



DiPAMP

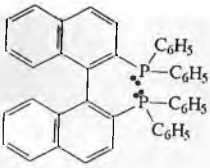
Bu ligandning Rh bilan kompleksi 97.5% L-digidroksifenilalanin saqlagan enantiomerlarni sintez qilish imkonini berdi. Ushbu reaksiyalarning mexanizmini Xalpern o'rgangan. Xiral difosfmga bog'langan Rh bir vaqtning o'zida H_2 va reagent bilan bog'lanadi. Hosil bo'lgan kompleks reaksiyaga kirishadi va H_2 reagent bilan qo'sh bog' hosil qiladi. Gidrogenlashning muhim bosqichi yangi xiral kompleksning hosil bo'lishidir, undan xiral mahsulot olinadi. Shunday qilib, xiral bo'lmagan reagentdan xiral katalizator qo'llab xiral mahsulot olinadi. Asimmetrik sintezdagi gidrogenlash bosqichlarida H_2 reagentlarga ikki xil tezlikda birikadi va miqdorlari har xil bo'lgan enantiomerlar hosil bo'ladi. Ulardagi oraliq komplekslarning energiyalari bir-biridan farq qiladi. Past energiyali kompleks ishtirokidagi gidrogenlash tez sodir bo'ladi va enantiomerlardan biri ko'proq hosil bo'ladi:



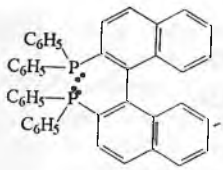


Qo'l bilan salomlashishda ikkita o'ng qo'lning ishtiroki o'ng va chap qo'llar ishtirokiga nisbatan qulay va mos bo'ladi. Katalitik asimmetrik gidrogenlashni takomillashtirish, ya'ni enantiomerlardan birining miqdorini ko'paytirish uchun, oraliq komplekslarning energiyalari orasidagi farqni kattalashtirish zarur. Bu iqtisodiy tejamkor va ekologik toza, chiqindilari kam usul bo'ladi va u sanoatda katta ahamiyatga ega. Shunday usul Noyori tomonidan ishlab chiqildi.

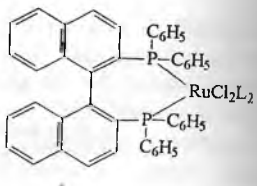
Noyori gidrogenlash katalizatori. Noyori difosfin ligandi BINAP ning ikkita enantiomerini sintez qildi:



(S)-BINAP



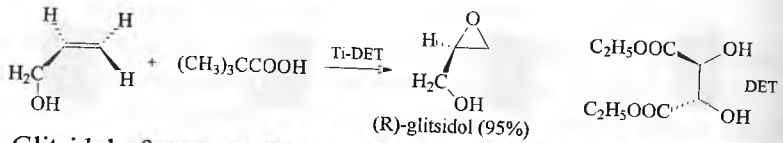
(R)-BINAP



Bu enantiomerlarning Rh bilan komplekslari ayrim aminokislotalarda enantiomerlardan birini 100% unumda sintez qilish imkonini berdi. Masalan, BINAP xiral mentol sanoatida ishlatiladi.

Rodiy Rh(I)ni boshqa oraliq metalga almashtirildi - Ru(II)-BINAP kompleksi turli funksional guruhlarga ega molekulalarni gidrogenlashda ishlatildi. Masalan, undan (*R*)-1,2-propandiol olishda foydalanilgan. Bu ikki atomli spirt esa *levofloksazin* (levofloxacin) antibiotigining sintezida qo'llanilgan.

Sharplessning xiral katalitik oksidlashi. Gidrogenlashdan farqli o'laroq oksidlanishda funksional guruhlar soni ortadi. Bu esa yangi kompleks molekulalar hosil qilishga imkoniyatlar yaratadi. Sharpless xiral usulda allil guruhli spirtlarni oksidlab epoksidlar oldi. U reaksiyada titan va xiral ligand katalizatorini ishlatib, enantiomerlardan birini yuqori unumda olgan. Masalan, (*R*)-glitsidol epoksidi sintezi quyidagicha boradi:



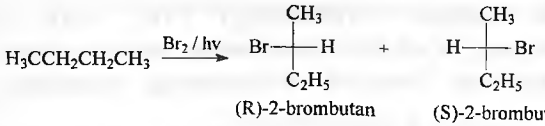
(R)-glitsidol (95%)

Glitsidol farmatsevtika sanoatida yurak vositalari bo'lgan β-blokatorlar olishda oraliq mahsulot hisoblanadi.

11. Dinamik stereokimyo

Organik birikmalarda optik faollikning paydo bo'lishi yoki o'zgarishini kimyoviy reaksiya jarayonida o'rganish – dinamik stereokimyoning tadqiqot sohasidir.

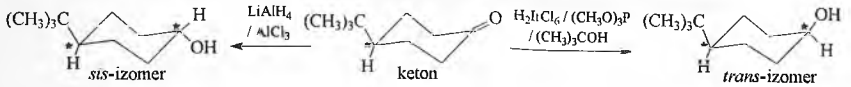
n-Butanni yorug'lik nuri ta'sirida bromlashda (*R*)- va (*S*)-brombutan ratsematlarining ekvimolyar aralashmasi hosil bo'ladi. Reaksiyada oraliq birikma sifatida hosil bo'ladigan ikkilamchi-butil radikali tekis tuzilishga ega bo'lib, tekislikning har ikki tomonidan bir xil ehtimollik bilan hujumga uchraydi:



(R)-2-brombutan (S)-2-brombutan

Ikkita bir xil atomlarining (butandagi ikkilamchi ugleroddagi H atomlari) bittasini boshqa guruhga almashtirish natijasida xiral markazga o'tadigan C atomi *proxiral* deyiladi. Shunday atomga ega molekulalar proxiral molekulalar deb ataladi. Almashinish sodir bo'ladigan C atomi esa *enantiotop* deyiladi.

Tabiati turlicha bo'lgan qaytaruvchilarni qo'llash orqali 4-uchl.-butilsiklogeksanonni qaytarishda tegishli *sis-* va *trans*-siklogeksil spirtlarini toza holda alohida sintez qilish mumkin:



sis-izomer keton *trans*-izomer

Sinton (*synthon*) – molekulaning haqiqiy yoki ideallashtirilgan tuzilish birligi bo'lib, ma'lum usullar yordamida kimyoviy sintezga kiritiladi. Bu tushuncha E.J. Kori tomonidan taklif etilgan (1967y). Sinton ma'lum reagent sifatida mavjud emas, u rasmiy zarracha (ion, radikal yoki karben)dir. Har bir sintonga bir yoki bir necha reagent mos kelishi, va aksincha, bitta reagent bir necha sintonlarning sintetik ekvivalenti bo'lishi mumkin. Sinton yondashuvi organik sintezni rejalashtirishda ishlatiladi. Masalan, retrosintez tahlilida tajribani amalga oshirishdan oldin sintezi maqsad qilingan molekula (Target Molecule) fikran sintonlarga bo'linadi va bu sintonlarga mos haqiqiy reagentlar tanlab olinadi. Odatda sintonlar C atomlari soniga qarab klassifikatsiya qilinadi. Masalan, C_1-sintonlar: $^{(-)}CH_3 \leftrightarrow CH_3MgBr$; $^{(-)}COOH \leftrightarrow CN^-$; C_2-sintonlar: $CH_3C^{(+)}=O \leftrightarrow CH_3COCl$, $(CH_3CO)_2O$; $HC\equiv C^{(-)}$, $^{(-)}C\equiv C^{(-)} \leftrightarrow HC\equiv CH$.



Savol va topshiriqlar

1. Katalitik asimmetrik sintez nima?
2. Xiral katalizator molekulasi qanday ishlaydi?
3. Xirallikning amaliy ahamiyati qanday?

4. Quyida berilgan birimalardagi xiral, axiral va proxiral markazlarni aniqlang. Xiral birikmalar uchun enantiomerlarning fazoviy formulalarini keltiring. Proxiral birikmalardagi enantiotop guruhlarni ko'rsating:

a) CH_3CH_2Br b) CH_3CHBrF d) $CH_3CH_2CH{=}CH_2$ e) $CH_3CHCl\text{-}CH_3$ f) $CH_3CHClCH_2CH_3$.

5. Quyidagi birimalarning fazoviy tuzilish formulalarini yozing:

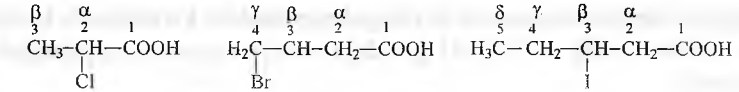
a) (*R*)-2-xlorbutan b) (*S*)-3-geksanol d) (*S*)-1,2-dibrompropan e) (*R*)-2,3-dimetilpentan f) (*S*)-2-brom-2-xlorbutan. Shu birikmalar misoli *R,S*- va D,L-nomenklaturalar imkoniyatini solishtiring.

TO‘RTINCHI QISM

XIX BOB. GETEROFUNKTSIONAL BIRIKMALAR

1. Galoid kislotalar

Karbon kislotalar tarkibidagi uglevodorod radikalining bir yoki bir necha vodorod atomlari galogen atomlariga almashgan hosilalari *galoidkarbon kislotalar* deyiladi. Galogenkislotalarni nomlashda ratsional va ilmiy nomenklaturalar qo‘llaniladi. Masalan:



α–xlorpropion kislota, 2-xlorpropion kislota

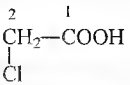
γ–brommoy kislota, 4-brombutan kislota

β–yodvalerian kislota, 3-yodpentan kislota

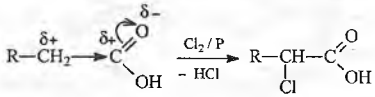
Galogenalmashgan kislotalar odatda qattiq kristall moddalar bo‘lib, suv va organik erituvchilarda eriydi. Ularning vakili *monoxlorsirka kislotasi* ($ClCH_2COOH$) uchun qayn. T. 189°C, suyuq.T. 63°C:



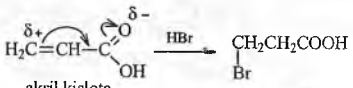
xlorsirka kislota, 2-xloretan kislota



Karboksil guruhning -I ta’sirida α-holatdagi metilen guruhi vodorod atomlarining faollashganligi sababli karbon kislotalarni to‘g‘ridan to‘g‘ri galogenlash orqali α-galogenalmashgan karbon kislotalar olish mumkin. β-Galogenkarbon kislotalarni olishda esa α,β-to‘yinmagan kislotalar ishlatiladi. Ularga vodorodgalogenidlar birikishi –C(O)OH guruhning –M ta’sirida Markovnikov qoidasiga teskari yo‘nalishda boradi:



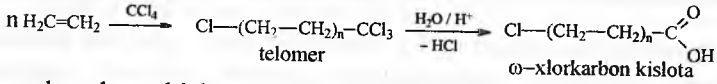
α–xlorkarbon kislota



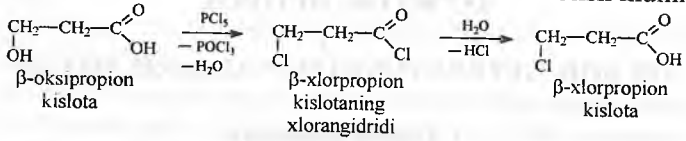
akril kislota (α,β–to‘yinmagan kislota)

β–bromopion kislota

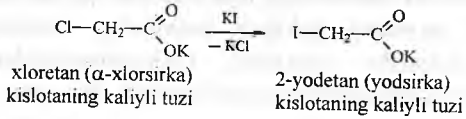
Galogen atomi uglerod zanjirining oxirida bo‘lgan ω-galogenkarbon kislotalar etilen va tetraxlormetanlarning *telomerlanish* reaksiyalari mahsulotlarining gidrolizi natijasida hosil bo‘ladi:



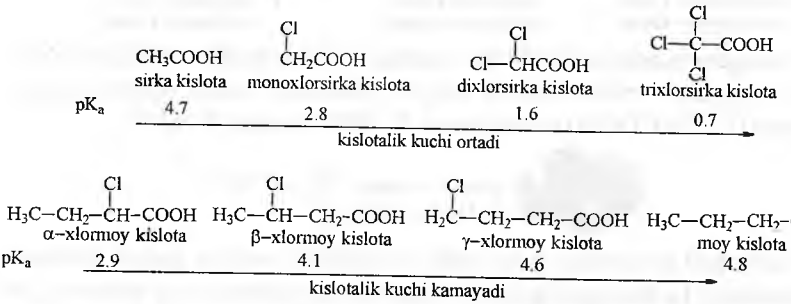
Galogenalmashgan kislotalarni oksikislotalardan ham olish mumkin:



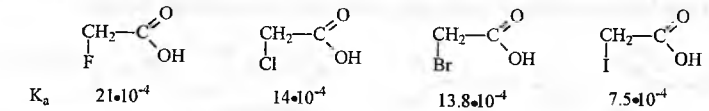
Galogenkislotalardagi galogen atomlarini bir-biriga almashtirish imkoniyatlari ham mavjud. Masalan:



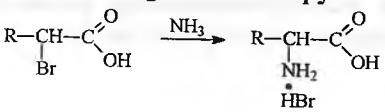
Galogen atom(lar)ining –I ta'sirida galogenkarbon kislotalarda kislotalik xossa ortadi, uning –C(O)OH guruhga ta'siri masofa uzoqlashgan sari kamayadi:



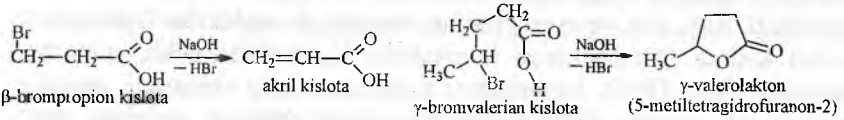
Ftorli kislotalardan yodli kislotalarga o'tilganda kislota kuchi kamayadi. Chunki bunda –C(O)OH guruh dissotsilanishiga ta'sir qiladigan galogen atomining –I ta'siri kamayadi:



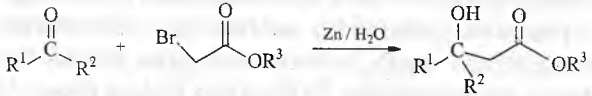
Kislota tarkibidagi α-galogen atomlari faol bo'lib, nukleofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi, β- va undan keyingi o'rinlardagi galogen atomlarining bunday reaksiyalarga kirishishi qiyin kechadi.



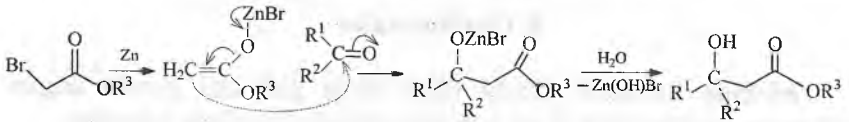
β-Galogen kislotalarga ishqor qo‘shib qizdirilganda α,β-to‘yinmagan kislotalar, γ-galogen kislotalardan esa laktonlar hosil bo‘ladi:



α-Galogenkarbon kislota efirlari bilan aldegid va ketonlarning kondensatsiyasi (Reformatskiy reaksiyasi) aproton erituvchida Zn kukuni ta’sirida borib, β-gidroksikarbon kislota efirlarini hosil qiladi.

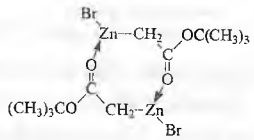


Reaksiya ruxorganik birikmaning karbonil birikmaga nukleofil birikishi bilan boradi:



Reaksiyada oraliq mahsulot sifatida ruxli enolyat (“Reformatskiy enolyati”) yoki ruxorganik birikma $BrZnCH_2COOR^3$ hosil bo‘ladi.

Bromsirka kislotasining uchl.butilefiri va Zn dan tayyorlangan qattiq intermediatning rentgen tuzilish tahlili uning dimer tuzilishda bo‘lishini ko‘rsatgan:



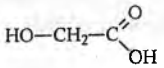
α-Galogennitrillar, α-galogen-N,N-dialmashgan amidlar va α-galogenkarbon kislotalarning ruxli tuzlari ham Reformatskiy reaksiyasida qatnashadi. Rux o‘rnida Sn, In, Zn-Cu ishlatilgan. Karbonil birikma sifatida alifatik, aromatik yoki geterotsiklik aldegid va ketonlar ishtirok etishi mumkin. Ultratovush ta’sirida reaksiya tezligi va unumining ortishi aniqlangan.

Aromatik aldegidlar qatnashgan reaksiyalarda ko‘pincha β-gidroksikarbon kislota efirlaridan suv ajraladi va to‘yinmagan kislota efirlari hosil bo‘ladi. α-Galogenkarbon kislota efirlaridan Grinyar reaktivlarini olib bo‘lmasligi sababli ham Reformatskiy reaksiyasi katta ahamiyatga ega.

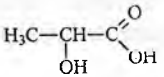
Triftorsirka kislotasi CF_3COOH, kuchli titratuvchi hidli, rangsiz suyuqlik, havoda tutaydi, terini kuydiradi, suyuq.T. -15.4°C, qayn.T. 72.4°C, zichligi 1.489g/ml (20°C). Suv va organik erituvchilar bilan aralashadi. Suv, efir va atseton bilan barqaror komplekslar hosil qiladi. Kuchli kislota (dissotsiatsiya konstantasi K_a 0.588) bo'lib, u karbon kislotalar, HCl, HNO_3 kislotalarini tuzlaridan siqib chiqaradi, metallar va rezinani emiradi, ftoroplastlar va quruq shishaga nisbatan inert. Uning angidridi $(CF_3CO)_2O$ atsetilsellyuloza ishlab chiqarishda ishlatiladi. Triftorsirka kislota organik sintezda erituvchi sifatida, oson ajraladigan himoya guruhi CF_3CO kiritishda (uglevodlarning kimyoviy o'zgarishlari, peptidlar gidrolizida) qo'llaniladi. Triftorsirka kislotani H_2O_2 bilan aralashtirish orqali triftorperoksosirka kislota CF_3COOOH olinadi, u samarali oksidlovchidir. Triftorsirka kislota suvsiz HFda sirka angidridini elektrokimyoviy ftorlash orqali olinadi.

2. Oksikislotalar

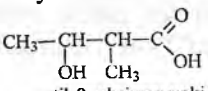
Tarkibida karboksil guruhi bilan birga gidroksil guruhi tutgan birikmalar *oksikislotalar* (yoki *gidroksikislotalar*) deyiladi. Masalan:



α–oksisirka (glikol)
yoki 2-gidroksietan kislota



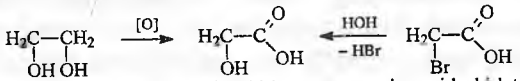
α–oksipropion (sut)
yoki 2-gidroksipropan kislota



α–metil-β–oksimoy yoki
3-gidroksi-2-metilbutan kislota

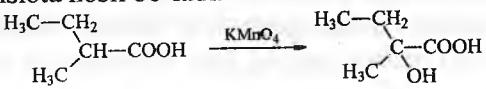
Oksikislotalar suvda eruvchan kristall moddalardir. Ularning suyuq.T. va dissotsiatsiyalanish darajalari tegishli to'yingan kislotalarnikidan ancha katta. Ularni olishning bir necha usullari mavjud.

1. Glikollarni oksidlab yoki α-galogenkarbon kislotalarni gidroliz qilish orqali oksikislotalar olish mumkin. Masalan:

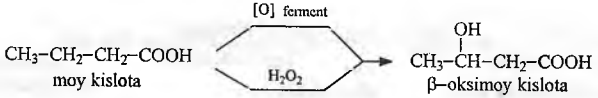


etilenglikol — glikol kislota — bromsirka kislota

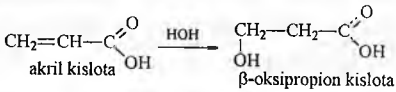
2. Karboksil guruhga nisbatan α-holatda uchlamchi uglerod bo'lgan kislotalarni, masalan, α-metilmoy kislotasini $KMnO_4$ ta'sirida oksidlash natijasida oksikislota hosil bo'ladi.



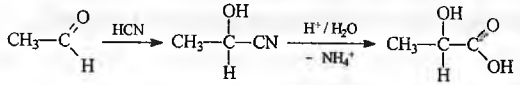
3. To'yingan kislotalarni fermentativ yoki H_2O_2 ta'sirida oksidlash β-oksikislotalar olish imkonini beradi:

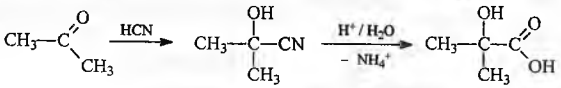


4. To‘yinmagan kislotalarni gidratlash usuli ham mavjud. Karboksil guruhning –M ta’siri natijasida suv birikishi Markovnikov qoidasiga teskari yo‘nalishda boradi:

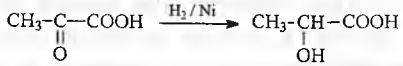


5. Karbonil guruhi katta o‘lchamli radikallar yoki boshqa guruhlar ta’sirida fazoviy to‘silmagan aldegid va ketonlarga HCN birikishidan siangidrinlar, ularning gidrolizidan esa oksikislotlar hosil bo‘ladi.

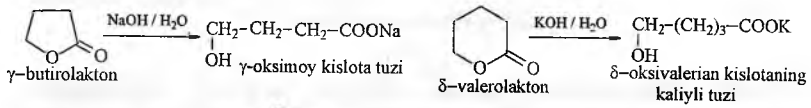


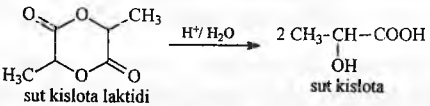


6. Oksokislotalarni qaytarish bilan ham oksikislotalar hosil qilinadi.



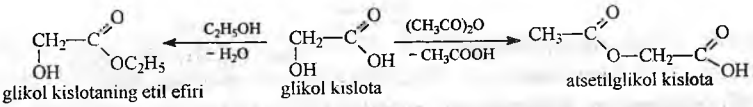
7. Lakton va laktidlarning gidrolizi oksikislotalarga olib keladi. Masalan:



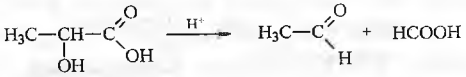


Sodda tuzilishdagi bir asosli oksikislotalar quyuq, qayn.T. yuqori suyuqlik yoki qattiq moddalardir. Ikki asosli oksikislotalar suvda yaxshi eriydi, mevalar ta’miga ega kristall moddalardir. Ular qutbsiz organik erituvchilarda (efir, benzol) yomon eriydi.

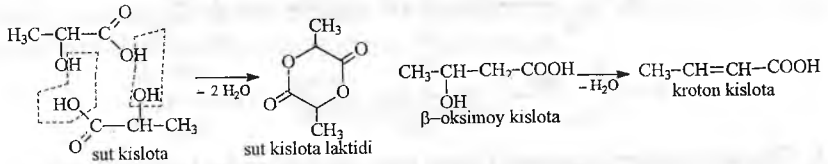
Oksikislotalar tarkibidagi funksional guruhlarga ko‘ra ham spirt, ham kislotalar kabi kimyoviy reaksiyalarga kirishadi. Masalan, glikol kislota etanol bilan kislota kabi, sirka angidridi bilan esa spirt kabi murakkab efirlar hosil qiladi:



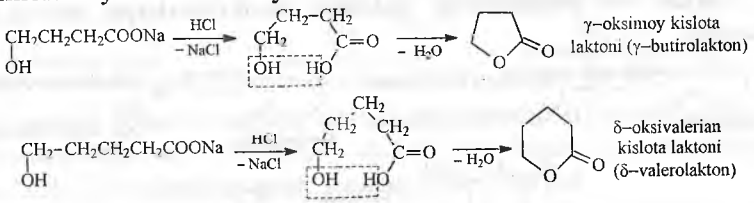
Suyultirilgan H_2SO_4 ishtirokida qizdirilganda α-oksikislotalar, masalan, sut kislotasi sirka aldegidi va chumoli kislotalargacha parchalanadi.



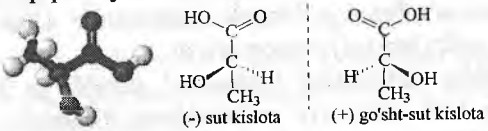
Oksikislotalar qizdirilganda osonlik bilan suv ajratadi, bunda OH guruhning joylashgan o'rniga bog'liq holda har xil mahsulotlar hosil bo'ladi. Masalan, α-oksikislotlardan halqali murakkab efirlar – *laktid*lar, β-oksikislotalardan esa to'yinmagan kislotalar olinadi:



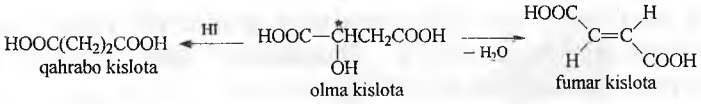
γ- va δ-Oksikislotalar beqaror, ular asosan tuzlar holida ma'lum. Bunday tuzlarga kuchli kislotalar ta'sirida oksikislotalar, ularning ichkimolekulyar eterifikatsiyasidan esa *laktonlar* hosil bo'ladi (Zaytsev):



Sut va *go'sht-sut kislota*lari o'zaro optik izomerlar bo'lib, qutblangan nur tekisligini mos ravishda chap va o'ng tomonga bir xil burchak ostida buradi. Ularning boshqa fizikaviy va kimyoviy xossalari esa bir-biridan farq qilmaydi:

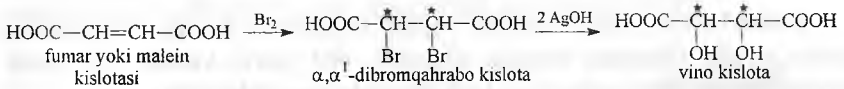


Olma (α-oksiqahrabo) kislotasi pishib yetilmagan olmada, meva sharbatlarida ko'p miqdorda uchraydi. Uning qaytarilishidan qahrabo kislota, degidratlanishidan esa fumar kislota hosil bo'ladi:

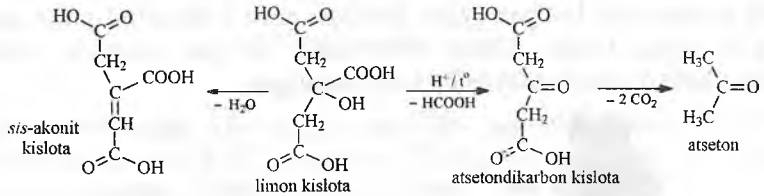


Sintetik usulda olingan olma kislotasi ratsemati suyuq.T. 130°C, alohida ajratilgan optik faol olma kislotalari uchun suyuq.T. 100°C.

Vino (α,α'-dioksiqahrabo) *kislotasi*da ikkita asimmetrik markaz mavjud bo'lib, uning stereoizomerlaridan biri uzum kislotasidir:



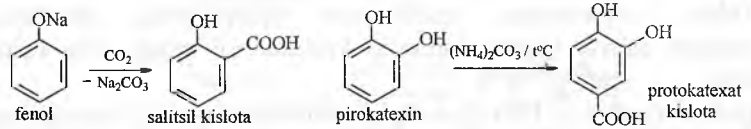
Limon kislota ko'pgina o'simliklarda uchraydi, limon sharbatlarida uning miqdori 7%ga etadi. Ohista qizdirilganda degidratlanishidan *sis*-akonit kislotani hosil qiladi. Kislotali muhitda qizdirilganda esa undan chumoli kislota ajralib, atsetondikarbon kislota olinadi, uning dekarboksillanishidan esa atseton hosil bo'ladi:



3. Fenolkarbon kislotalar

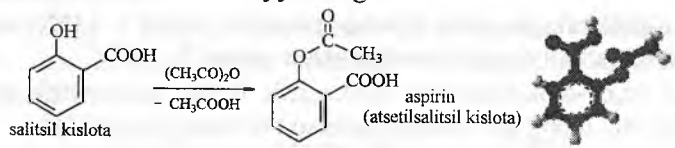
Fenolkarbon kislotalar tabiatda keng tarqalgan. Ular oshlovchi moddalar, lignin, ba'zi glikozidlar va boshqa tabiiy birikmalarning asosini tashkil etadi.

Fenol tuzlarini yuqori bosim ostida CO_2 bilan qizdirilganda fenolkarbon kislotalar hosil bo'ladi (Kolbe sintezi). Polifenollar bunday reaksiyalarga oson kirishadi:



*Salitsil kislota*si kristall modda, suyuq.T. 157°C. U metilsalitsilat holida ko'plab efir moylari tarkibida (o'simliklarda bu efir glikozid - uglevodlar bilan bog'langan holida ham) uchraydi. Salitsil kislota va uning ko'plab hosilalari kuchsiz antiseptik ta'sirga ega. Kislotaning -OH

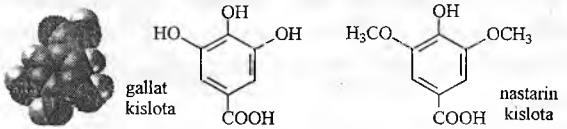
guruhini atsetillash orqali tibbiyotda issiq tushiruvchi vosita - *aspirin* (atsetilsalitsil kislotasi) olinadi. Shuningdek, uning asosida qonni suyultiruvchi vositalar ham tayyorlangan:



p-Oksibenzoy kislota efirlari yaxshi konservant bo'lib, stafilokokka qarshi ta'siri jihatidan fenolga nisbatan 100 marta kuchli. Shu bilan birga u issiqqonlilar uchun sezilarli darajada kam zaharlidir.

Protokatexat kislota oshlovchi moddalarni ishqor bilan suyuqlantirilganda hosil bo'ladi. Uning gidrati 199°Cda suyuqlanadigan kristalldir.

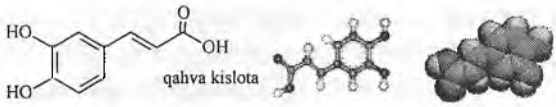
4-Pirogallolkarbon yoki *gallat kislota* (gidrati uchun suyuq.T. 222°C) choy, taninlar tarkibida, dub po'stlog'ida bo'ladi. Pirogallol kabi kuchli qaytaruvchi bo'lgan gallat kislotasi havo kislorodini yutib qora-qo'ng'ir tusga kiradi. Uning dimetilefiri bo'lgan *nastarin (siren) kislotasi* ham o'simlik dunyosida keng tarqalgan:



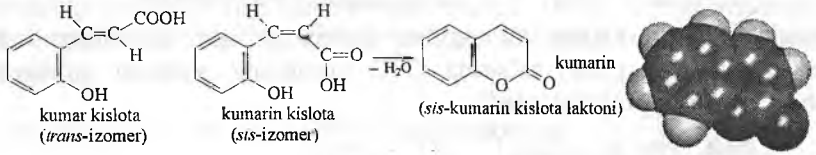
Gallat (галловая, 3,4,5-trigidroksibenzoy) kislota va uning hosilalari oziq-ovqat mahsulotlarining (yog'lar, yuqori sifatli sovunlar, sut mahsulotlari) konservantlari sifatida keng ishlatiladi. Gallat kislota farmatsevtika sanoatida fenol miqdorini aniqlovchi standart sifatida qo'llaniladi. UB-spektri: 220, 271nm (etanol); IQ-spektrining asosiy yutilish sohalari: ν: 3491, 3377, 1703, 1617, 1539, 1453, 1254cm^{-1} (KBr); ^{1}H YaMR (atseton-d6): δ: 7.15 (2H, s, H-3 va H-7); Mass-spektridagi asosiy fragment (ESI-MS [M-H]- m/z): 169.0137

Tabiiy to'yinmagan fenolkarbon (oksipo'stloq, oksidolchin) kislotalarga qahva, kumar, kumarin kislotalarini misol qilib keltirish mumkin.

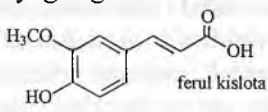
Qahva (saffeic, (E)-3-(3,4-digidroksifenilpropen-2) kislotasi sariq rangli qattiq modda. U barcha o'simliklar tarkibida uchraydi, ligninlar biosintezida kalit oraliq modda hisoblanadi:



Qahva kislotasi immunomodulyator va shamollashga qarshi ta'sirga ega. U oksidlanishga qarshi boshqa birikmalardan farqli o'laroq, *aflotoksinlar* (aflatoxin) ishlab chiqarilishini 95%ga kamaytiradi. Bu xossa tabiiy fungitsidlar ishlab chiqarishga keng yo'l ochadi:



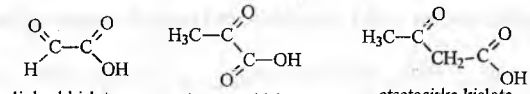
Ferul kislotasi (ferulic acid, (E)-3-(4-gidroksi-3-metoksifenil)prop-2-en kislota) *trans*-konfiguratsiyaga ega:



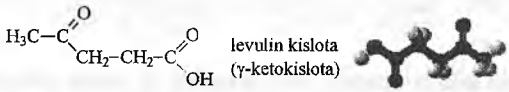
Lignin komponenti sifatida ferul kislotasi sanoatda boshqa aromatik birikmalar prekursoridir (precursor). Uning UB-spektrida λ_{max}321nm, 278nm sohalarda yutilish chiziqlari mavjud.

4. Aldegid- va ketokislotalar

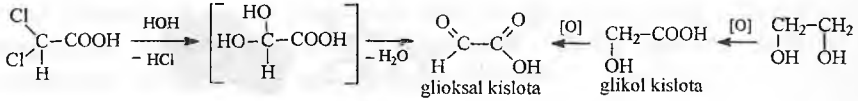
Bu birikmalar tarkibida –C(O)OH guruh bilan birga aldegid yoki keton guruhlar ham mavjud bo'ladi. Masalan:



(α-ketokislotanap)

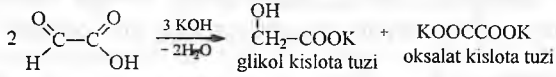


Glioksal kislota yetilmagan mevalarda bo'lib, ularning pishib yetilishi jarayonida yo'qoladi. Uni dixlorsirka kislota gidrolizi natijasida va etilenglikolni oksidlash orqali olish mumkin:

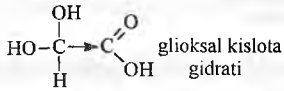


Malein kislotaning ozonolizidan ham glioksal kislota olinadi.

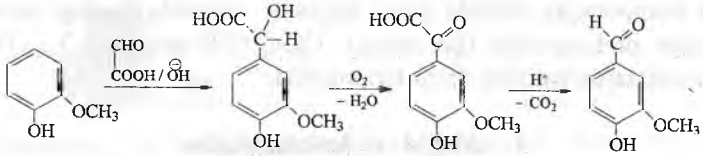
Glioksal kislota quyuq suyuqlik bo'lib, ishqor bilan qaynatilganda disproporsiyalanadi va parchalanadi:



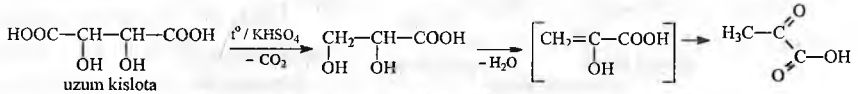
Odatda glioksal kislota monogidrat holida bo'ladi. Xloraldagi kabi elektronakseptor guruh ta'sirida C=O guruhning reaksion qobiliyati oshadi va suvni biriktirib oladi:

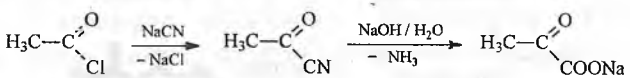


Glioksal kislotasi *vanilin* olishda ishlatiladi. Dastlab gvayakol glioksal kislota bilan aromatik elektrofil almashinish reaksiyasiga kirishadi. Hosil bo'lgan vanililmindal kislotasi oksidlanishidan 4-gidroksi-3-metoksifenilglioksil kislota, uning dekarboksillanishidan vanilin olinadi:

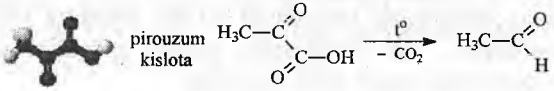


Pirouzum kislota (pyruvic acid) uzoq saqlanmaydigan suyuqlik (suyuq.T.14°C, qayn.T. 165°C), sirka kislota hidiga ega. Bijg'ish jarayonlarida u oraliq mahsulot sifatida hosil bo'ladi. Uni uzum kislotasining pirolizidan yoki atsetilxlorid orqali sintez qilish mumkin.





Pirouzum kislota qizdirilganda yoki ferment ta'sirida dekarboksillanadi:



Atsetosirka kislota CH_3COCH_2COOH (acetoaceetic acid) erkin holda quyuq suyuqlik. Boshqa β-ketokislotalar qatori u ham beqaror bo'lib, kuchsiz qizdirilganda parchalanadi (dekarboksillanadi):



atsetosirka kislota

$$H_3C-C(=O)-CH_2-C(=O)-OH \xrightarrow[-CO_2]{t^\circ} H_3C-C(=O)-CH_3$$

Atsetosirka kislotasining etil efiri $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (*atsetosirka efir*) organik sintezda keng ishlatiladi. *Atsetosirka efiri* rangsiz, mevaning yoqimli hidiga ega suyuqlik, qayn.T. 181°C. U etilatsetatning Na metali ta'siridagi kondensatsiyasidan (Klayzen kondensatsiyasi) olinadi:

$$CH_3COOC_2H_5 + CH_3COOC_2H_5 \xrightarrow[-C_2H_5OH]{C_2H_5ONa} CH_3COCH_2COOC_2H_5$$

atsetosirka efir

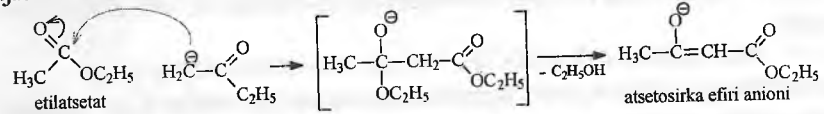


Reaksiya mexanizmi aldol kondensatsiyasiga o'xshash bo'ladi. Etilatsetat tarkibidagi juda oz etil spirti bilan natriy hosil qilgan natriy etilatning etilatsetat molekulasidan protonni spirt holida tortib olishidan keyin *ambident* (ikki markazli) *anion* hosil bo'ladi:

$$H_3C-C(=O)-OC_2H_5 \xrightarrow[-C_2H_5OH]{C_2H_5O^\ominus} H_2C^\ominus-C(=O)-OC_2H_5 \longleftrightarrow H_2C=C(-O^\ominus)-OC_2H_5 \longleftrightarrow H_2C^\ominus-C(=O)-OC_2H_5$$

ambident anion

Qattiq va yumshoq kislota va asoslar prinsipiga ko'ra bu anionning C markazi yumshoq va O markazi qattiq asos hisoblanadi. Karbanion yumshoq kislota bo'lgan etilatsetatning qutblangan molekulasi bilan ta'sirlashadi va yangi C-C bog'i yuzaga keladi. So'ngra spirt molekulasi ajralishidan atsetosirka efiri anioni hosil bo'ladi:

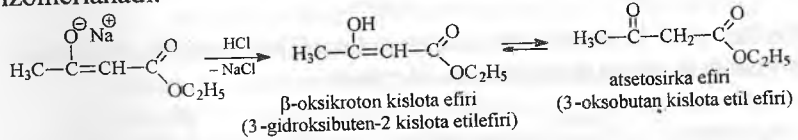


etilatsetat

$$H_3C-C(=O)-CH_2-C(=O)-OC_2H_5 \xrightarrow{-C_2H_5OH} H_3C-C(-O^\ominus)=CH-C(=O)-OC_2H_5$$

atsetosirka efiri anioni

Reaksiya natijasida β-oksikroton kislota etil efirining Na^+ tuzi, undan esa oksikroton kislota olinadi. Oxirgi mahsulot (enol) atsetosirka efirga izomerlanadi:



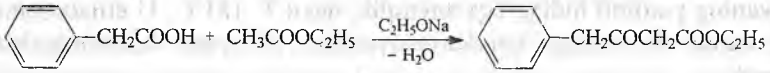
β-oksikroton kislota efiri
(3-gidroksibuten-2 kislota etilefiri)

atsetosirka efiri
(3-oksobutan kislota etil efiri)

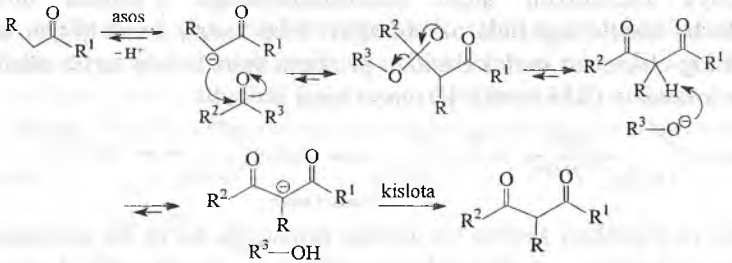
Karbonil birikmalar (jumladan, murakkab efirlar) va faollashgan metilen guruhlari (aldegidlar, ketonlar, murakkab efirlar, nitrillar) ishtirok

etadigan birikish-parchalanish reaksiyasi Klayzen kondensatsiyasi deb ataladi. Reaksiya metilen guruhidan protonni tortib oluvchi asos xossali katalizatorlar (Na, RONa, $NaNH_2$, NaH) ishtirokida boradi. Reaksiyani faol metilen guruhini atsillash sifatida ham qarash mumkin (Klayzen bo'yicha atsillash). Ushbu reaksiya organik sintezda keng tarqalgan bo'lib, osonlik bilan C-C bog'ini hosil qilish imkonini beradi.

Shuningdek, fenilsirka kislotasi etilatsetat bilan kondensatsiyaga kirishadi:



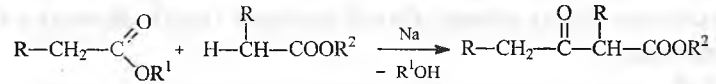
Fenilsirka kislotasining (elektrofil) metilen guruhidan nukleofil C_2H_5ONa (yoki $C_2H_5O^-$) protonni tortib oladi, hosil bo'lgan anion etilatsetatning elektrofil karbonil guruhi bilan o'zaro ta'sirlashadi. So'ngra β-ketokislota kislotali muhitda dekarboksillanishi mumkin:



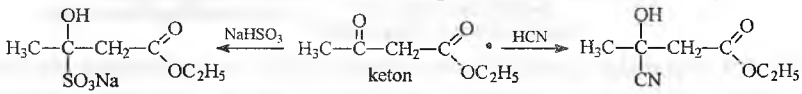
Ba'zan Perkin reaksiyasining o'zgartirilgan shaklini Klayzen reaksiyasi deyiladi. U dolchin (β-arilakril) kislotalarini Na ishtirokida olishda ishlatiladi. Masalan, benzaldegid va etilatsetat Na va oz miqdorda C_2H_5OH ishtirokida dolchin kislotasining (β-fenilakril) etil efirini hosil qiladi:

$$C_6H_5\text{-}CHO + CH_3\text{-}COOC_2H_5 \rightarrow C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}COOC_2H_5 + H_2O$$

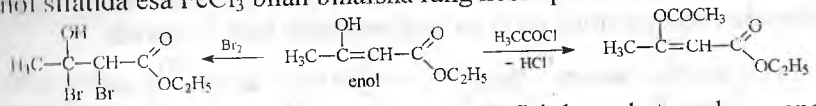
α-Metilen guruhiga ega bo'lgan boshqa murakkab efirlar ham shunday reaksiyalarga kirishadi va β-ketokislota efirlarini hosil qiladi.



Atsetosirka efiri ketonlar kabi natriy gidrosulfitni $NaHSO_3$ biriktiradi, sianid kislota ta'sirida siangidrin hosil qiladi:



Atsetilxlorid ta'sirida uning -OH guruh bo'yicha atsil mahsulotini olish mumkin. Shuningdek, u to'yinmagan birikma sifatida bromni biriktiradi, enol sifatida esa $FeCl_3$ bilan binafsha rang hosil qiladi:

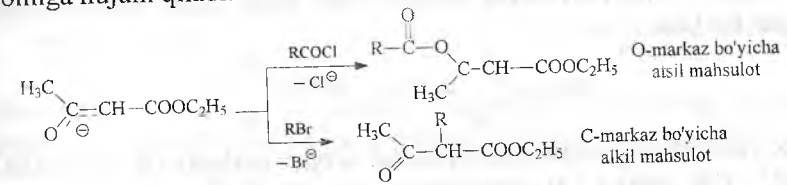


Yuqoridagilardan ko'rinadiki, atsetosirka efiri ham keton, ham enol sifatida reaksiyalarga kirishadi. Atsetosirka efiri o'zaro muvozanatda bo'luvchi ikkita izomer aralashmasidan iborat:



atsetosirka efiri (92.5%) oksikroton kislota efiri (7.5%)

Ikkiyoqlama reaksion qobiliyatga ega bo'lgan atsetosirka efiri anionida O atomi "qattiq", C atomi "yumshoq" markaz hisoblanadi. Shuning uchun "qattiq kislotalar", masalan atsil guruh ($R\text{-}C^{+}=O$) kislorod atomiga, "yumshoq kislotalar", masalan, $R\text{-}CH_2^{+}$ uglerod atomiga hujum qiladi:



Atsetosirka efirining natriyli hosilasi tuzilishi O-mahsulot ekanligi tasdiqlangan bo'lsada alkillash reaksiyalarida C-mahsulot yuqori unum bilan olinadi. Shu kabi reaksiyalar *reaksion markazning ko'chishi bilan sodir bo'ladigan reaksiyalar* deyiladi. Ular organik kimyoda ko'plab uchraydi.

Enolyat-anionining manfiy zaryadi elektromanfiyligi katta bo'lgan O atomida to'planadi va O-alkilmahsulot hosil bo'ladi. Substratning C-atomida $\delta+$ zaryad qanchalik kichik bo'lsa (masalan, RBr), orbital ta'sirning ahamiyati katta bo'ladi. Bu esa nukleofilning YuBMO atomi bo'yicha mahsulot hosil bo'lishiga olib keldi, ya'ni reaksiya orbital bo'yicha nazorat qilinadi. Enolyat-anionida C atomining YuBMO ustunlikka ega bo'ladi va C-alkil mahsulot olinadi.

Moddaning harakatchan muvozanat holidagi, ya'ni bir-biriga oson o'ta oladigan bir necha izomer shakllarda bo'lish hodisasi *tautomeriya* deyiladi. Bir-biriga o'tuvchi shakllar esa *tautomerlar* deb ataladi.

Karbonil birikmalar va enollar o‘zaro tautomer bo‘lgan hollarda (atsetosirka va malon efirlari) keto-enol, laktamlarda bo‘ladigan izomerlanish *laktam-laktim (amid-imid) tautomeriyasi* deyiladi. Tautomeriya natijasida vodorod atomi o‘rni va bog‘lar tabiati ham o‘zgaradi:



(keto-enol tautomeriyasi)



(laktam-laktim tautomeriyasi)

Ba’zi moddalarning biror tautomer shaklini erkin holda ajratib olinsa, undan yana ikkinchi tautomer hosil bo‘ladi. Ko‘pincha birikma bitta shaklda ma’lum bo‘lsa-da, kimyoviy reaksiyalar natijasida uning ikki xil izomer mahsulotlari olinadi. Masalan, sianid kislotaning yagona shakli H-C≡N ajratilgan bo‘lsada, u ikki xil tautomer shaklda reaksiyaga kirishishi mumkin. Bu shakllarning bir-biriga o‘tish tezligi kattaligi sababli, ularning har ikkovini ham ajratishning imkoni yo‘q.

$$H{-}C{\equiv}N \rightleftharpoons H{-}N{=}C$$

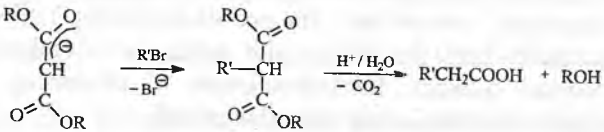
Har qanday aldegid va keton uchun ham keto-enol tautomeriyasi kuzatiladi, ammo muvozanat aldegid yoki keton shakl tomon kuchli siljigan bo‘ladi.



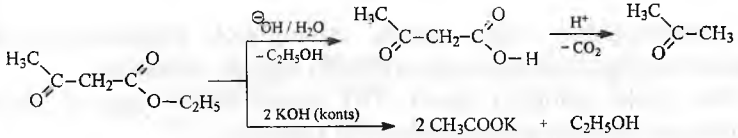
R radikalining elektronakseptorligi ortgan hollarda (R = $-COOR^1$, $-COR^1$, $-CN$, $-NO_2$) CH_2 guruhning vodorod atomi harakatchanligi va tautomer aralashmadagi enol shaklning ulushi ortib boradi.

Keto-enol tautomeriya sababli *malon efiri* ham kuchli nukleofil reagentlar ta’sirida O-mahsulotlar, yumshoq kislotalar ta’sirida alkillanganda esa C-mahsulotlar hosil qiladi;· C-alkil mahsulotlar gidroliz natijasida almashgan sirka kislotalarga parchalanadi:



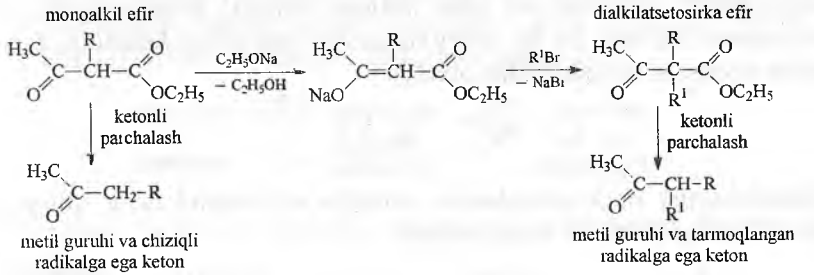


Atsetosirka efiri ishqorning (yoki kislotaning) suyultirilgan eritmasi ta’sirida gidrolizlanadi, so‘ngra hosil bo‘lgan kislota dekarboksillanadi. Atseton, etanol va CO_2 ajralishi bilan boradigan atsetosirka efirining bunday parchalanishi *ketonli parchalanish* deyiladi.

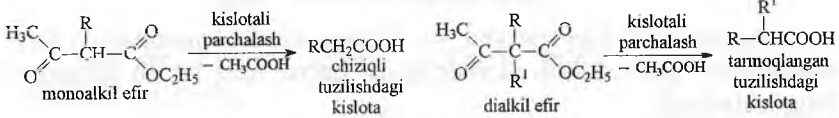


Ishqorning konsentrlangan eritmasi ta'sirida esa *kislotali parchalanish* sodir bo'ladi.

Alkillashda olingan monoalkilefiri ikkinchi H atomi almashinishi hisobiga yana alkillanadi va atsetosirka efirining dialkilhosilasiga olib keladi. Dialkilhosilani ketonli parchalash metil guruhi bilan birga tarmoqlangan radikal tutgan ketonlar sintez qilish imkonini beradi:



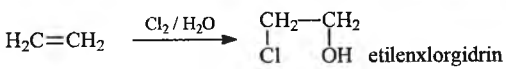
Shuningdek, mono- va dialkil atsetosirka efirlarining kislotali parchalanishidan chiziqli va tarmoqlangan kislotalar olish mumkin:



5. Galoidspirtlar

Galogen atomi va -OH guruhi bitta uglerod atomiga bog'langan birikmalar beqaror bo'lib, aldegid yoki keton hosil qilgan holda parchalanadi. Galoidspirtlarning dastlabki vakili *etilenxlorgidrin* (2-xloretanol-1, β-xloretil spirti) suv va organik erituvchilarda eriydigan suyuqlik, qayn. T. 129°C, suyuq.T. -63°C, d=1.205. Uning tarkibidagi galogen va gidroksil guruhlar qo'shni C atomlarida joylashgan.

Etilenxlorgidrinni etilenga xlorli suv ta'sir ettirib olish mumkin. Undagi xlor atomi S_N2 reaksiyalarda harakatchan:

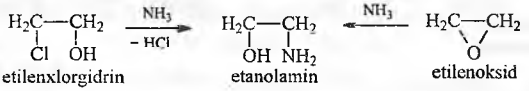


Etilenxlorgidrin etilen oksidi, etilenglikol, etanolaminlar sintez qilishda va sellyuloza sanoatida erituvchi sifatida ishlatiladi.

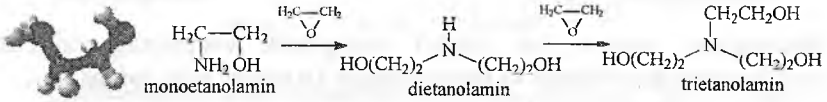
Xlor (yoki galogen) atomi -OH guruh tutgan uglerod atomidan uzoqlashgan sari uning harakatchanligi kamayadi.

6. Aminospirtlar, aminofenollar va boshqa geterofunksional birikmalar

Tarkibida $-NH_2$ va -OH guruhlari tutgan organik birikmalar *aminospirtlar* deyiladi. Ularning dastlabki vakili etanolamin (2-aminoetanol, kolamin) suv bilan istalgan nisbatda aralashadigan quyuq moysimon suyuqlik bo'lib, etilenxlorgidrin yoki etilenoksidning ammiak bilan o'zaro ta'sirlashishidan olinadi:

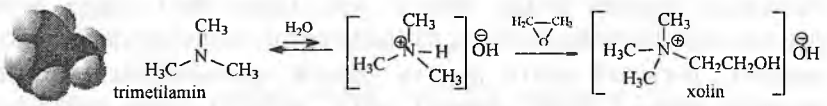


Etanolaminga (monoetanolamin) ortiqcha etilenoksid ta'sir qilinganda di- va trietanolaminlar hosil bo'ladi:

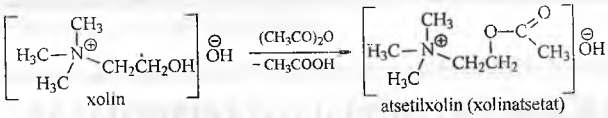


Etanolaminlar emulgatorlar va boshqa sirt-faol moddalar sifatida, shuningdek, gaz tozalash jarayonlarida, quruq muz ishlab chiqarishda keng ishlatiladi.

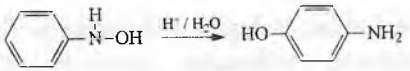
O'simlik va hayvon organizmidagi *letsitinlar* tarkibida *xolin* - oksietiltrimetilammoniy gidroksidi mavjud. U konsentrlangan trimetilamin eritmasiga etilenoksid ta'sirida sintez qilinadi. Xolin gigroskopik kristall:



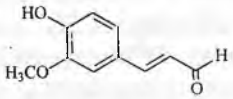
Etanolamin va xolin kuchli asos xossalariga ega bo'lib, kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi. Xolinni atsillab sintetik usulda *atsetilxolin* (nerv retseptorlaridan mushaklarga qo'zg'alishni uzatuvchi mediator) olinadi:



N-Fenilgidroksilaminning kislotalar ta'sirida qayta guruhlanishidan (Bamberger) aminofenollar vakili - *para*-aminofenol hosil bo'ladi:



Koniferil aldegidi (coniferyl aldehyde, (Z) va (E)-3-(4-gidroksi-3-metoksifenil)prop-2-enal) kichik molekulyar fenol birikmasi bo'lib, oddiy efir, qo'sh bog' va aldegid guruhi ham saqlaydi.



Bifunksional birikmalar qatoriga kiruvchi aminokislotalar 23 bobda keltirilgan.



Savol va topshiriqlar

1. Go'sht kislota sintezi usullarini taklif eting. Reaksiya tenglamalarini yozing.

2. Quyidagi birikmalar tarkibidagi funksional guruhlarning o'zaro ta'sirini induktiv va mezomer ta'sirlar yordamida ifodalang:

a) OHC-COOH b) OHC-CH_2COOH d) CH_3COCH_2COOH

e) CH_3COCH_2COOH. Ularning kislotali xossalarini tegishli to'yingan kislotalarning xossalari bilan taqqoslang. Keltirilgan birikmalarni kislotali xossalari kamayib borish tartibida joylashtiring. Faol metilen guruhiga ega bo'lgan birikmalarni ko'rsating.

XX BOB. GETEROHALQALI BIRIKMALAR

1. Klassifikatsiyasi va nomlanishi

Halqasida C atomlaridan tashqari geteroatomlar (N, O, S, P, Se, B, Si...) bo'lgan organik birikmalar *geterohalqali (geterotsiklik; heterocyclic) birikmalar* deyiladi. Ular orasida tarkibida N, O, S atomlari tutgan geterotsiklik birikmalar keng tarqalgan va yaxshi o'rganilgan. Bu atomlarning o'lchamlari C atominikiga yaqin, sp^3 va sp^2 gibridlanish holatlarida valent burchaklari ham uglerod atominikidan kam farq qiladi. Ularning halqadagi $-CH_2-$ va $-CH=$ guruhlar o'rniga kiritilishi halqadagi kuchlanish va molekulaning geometrik tuzilishiga ham sezilarli ta'sir qilmaydi. Geterotsiklik birikmalar halqa nechta atomdan iboratligi, geteroatom tabiati, geteroatomlar soni, halqaning to'yinganlik darajasiga ko'ra sinflarga ajratiladi. Kondensirlangan (tutash) halqali geterotsiklik birikmalar alohida sinfni tashkil etadi. Quyida 3,4,5 va 6 a'zoli monotsiklik geterohalqali birikmalarga misollar keltirilgan:

uch a'zoli	to'rt a'zoli	besh a'zoli	olti a'zoli
oksiran, aziridin, tiiran	oksetan, azetidin, tietan	furan, tetragidrofuran, pirrol, pirrolidin, tiofen	piridin, γ-piran, pirimidin

Tarkibida N, O, S tutgan geterotsiklik birikmalar alkaloidlar, vitaminlar, antibiotiklar, tabiiy bo'yoqlar, nuklein kislotalar, oqsil molekulalari tarkibiga kiradi. Hozirda ma'lum bo'lgan tabiiy va sintetik organik birikmalarning 2/3 qismi geterotsiklik birikmalarga to'g'ri keladi.

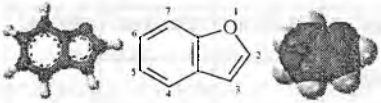
IUPACning organik birikmalarni nomlash qoidalariga ko'ra muhim geterotsiklik birikmalarning tarixiy nomlari saqlab qolingan. Masalan, pirrol, furan, tiofen. Bitta halqali 3-10 atomlardan iborat geterotsiklik birikmalarni sistematik nomlashda geteroatomni ko'rsatadigan qo'shimchalardan foydalaniladi (N-aza, O-oksa, S-tia, P-fosfa va h.k.), asos sifatida esa asosiy geterotsiklik birikma olinadi. Geterohalqaning to'yinganlik darajasi "digidro" (ikkita H atomi birikkan), "tetragidro",

"pergidro" kabi qo'shimchalar bilan ko'rsatiladi. Masalan: aziridin, tiiren, 1,3-dioksolan, pergidropirimidin.

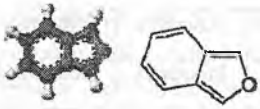
Bitta geteroatomli kondensirlanmagan geterotsiklik birikmalar

	To'yingan			To'yinmagan		
uch a'zoli halqa						
Tarkibi va tuzilishi						
Sistematik nomi	Aziridin	Oksiran	Tiiran	Azirin	Oksiren	Tiiren
Tarixiy nomi	Etilenimin	Etilenoksid	Etilensulfid	-	-	-
to'rt a'zoli halqa						
Tarkibi va tuzilishi						
Sistematik nomi	Azetidin	Oksetan	Tietan	Azet	Okset	Tiet
Tarixiy nomi	1,3-Propilen-imin	Trimetilen-oksid	Trimetilensulfid	Azatsiklo-butadien	-	-
besh a'zoli halqa						
Tarkibi va tuzilishi						
Sistematik nomi	Azolidin	Oksolan	Tiolan	Azol	Oksol	Tiol
Tarixiy nomi	Pirrolidin	Tetragidro-furan	Tetragidro-tiofen	Pirrol	Furan	Tiofen
olti a'zoli halqa						
Tarkibi va tuzilishi						
Sistematik nomi	Azinan	Oksan	Tian	Azin	Oksiniy	Tiiniy
Tarixiy nomi	Piperidin	Tetragidro-piran	Tetragidro-tiopiran	Piridin	Piriliy	Tiopiriliy
yetti a'zoli halqa						
Tarkibi va tuzilishi						
Sistematik nomi	Azepan	Oksepan	Tiepan	Azepin	Oksepin	Tiepin
Tarixiy nomi	Geksa-metilenimin	Geksa-metilenoksid	Geksa-metilensulfid	Azatrop-iliden	Oksatsiklo-geptatrien	-

Kondensirlangan halqali geterotsiklik birikmalarni nomlashda asos sifatida "katta" halqa olinadi. Geterotsikl har doim karbotsikldan, geterotsikllar orasida halqa a'zolari ko'p bo'lgani "katta" hisoblanadi. Halqa o'lchami bir xil bo'lganda geteroatom tabiatiga ko'ra "kattalik" aniqlanadi (N > O > S). Asosiy halqadagi bog'lar lotin harflari bilan ko'rsatiladi: a-bog' 1-2, b-bog' 2-3 va h.k. Masalan, benzofuran izomerlari benzo[b]furan va benzo[s]furan.

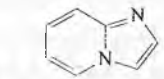


1-Benzofuran (kumaron, benzo[b]furan)

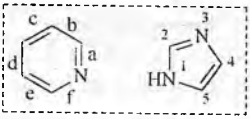


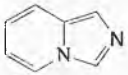
2-Benzofuran (2-oksa-2*H*-izoinden, benzo[*c*]furan)

Tomonlari bir xil bo'lmagan kondensirlangan geterotsiklik birikmalarda "kichik" halqa bog'lari oddiy holatda raqamlanadi, "kondensatsiya qismi" atomlari asosiy halqa raqamlanishiga mos holda beriladi. Masalan, imidazo[1,2-a]piridin, imidazo[1,5-a]piridin:



imidazo[1,2-a]piridin



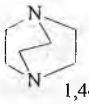


imidazo[1,5-a]piridin

Halqasi 11 va undan ortiq atomlardan tashkil topgan geterotsiklik birikmalarda, ko'prikli va ayrim kondensirlangan halqali sistemalarda "a" nomenklatura ishlatiladi. Unga ko'ra nomning birinchi tarkibiy qismi geteroatomni, ikkinchi qismi uglevodorodni bildiradi. Masalan, 1,5-diazabitsiklo[3,3,0]oktan va 1,4-diazabitsiklo[2,2,2]oktan:



1,5-diazabitsiklo[3,3,0]oktan



1,4-diazabitsiklo[2,2,2]oktan

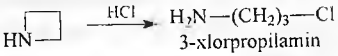


Bu turdagi geterotsiklik birikmalarning tarixiy nomlariga pentadekanolid, 18-kraun-6 lar misol bo'ladi.

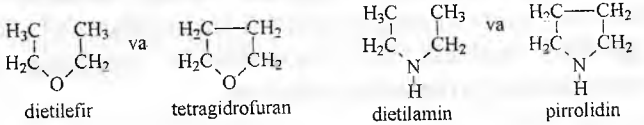
2. Aromatik bo'lmagan geterohalqali birikmalar

Ko'pgina geterotsiklik birikmalar tabiiy mahsulotlarni qayta ishlash natijasida olinadi. Ularni olishning sintetik usullari ham keng rivojlangan.

Geterotsiklik uch- va to'rt-a'zoli birikmalar uchun halqa ochilishi bilan boradigan reaksiyalar xarakterlidir. Azot atomi tutgan kichik halqali geterotsiklik birikmalarga vodorod galogenidlar ta'sirida galogenalkilaminlar olinadi:

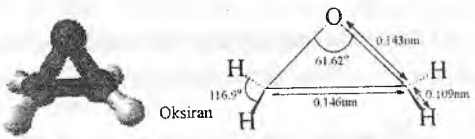


Halqasida besh va undan ortiq a'zolari bo'lib, to'yingan yoki aromatiklik xossasi bo'lmagan geterotsiklik birikmalarning xossalari ochiq zanjirli birikmalarning (aminlar, efirlar, sulfidlar) kimyoviy xossalariga o'xshash bo'ladi. Masalan, dietilefir va tetragidrofuranning deyarli barcha reaksiyalari bir-biriga o'xshash. Bu holat dietilamin va pirrolidinda ham kuzatiladi:

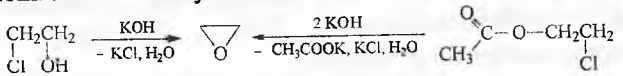


Ushbu birikmalar juftligida ayni bitta geteroatom (O yoki N) birikmaning reaksion qobiliyatini belgilaydi.

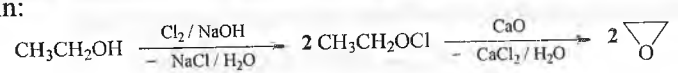
Etilenoksid (oksiran, 1,2-epoksietan) biroz shirin - efir ta'mli rangsiz gaz (25°C) yoki harakatchan suyuqlik (0°C). Suv, spirt va boshqa organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Uning portlash va alangalanish xavfi kuchli. Dezinfeksiyalovchi xossaga ega. Inson uchun kuchli zahar bo'lib, o'sma chaqiruvchi, mutagen, titratuvchi va narkotik ta'sir ko'rsatadi:



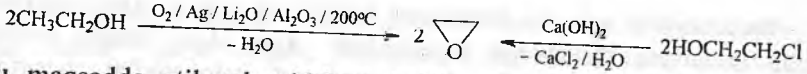
Etilenoksid birinchi bo'lib Vyurs tomonidan olingan (1859y). Uning bu usuli hozirda laboratoriyada etilenoksid olishda qo'llaniladi:



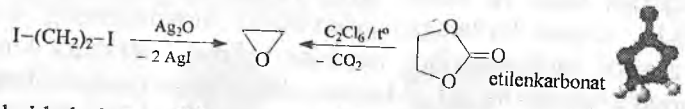
Xloretilatsetatga ishqor ta'siri natijasida ham etilenoksidi hosil bo'ladi. Etilgipoxloritga CaO ta'sir ettirib yuqori unumda etilenoksid olish mumkin:



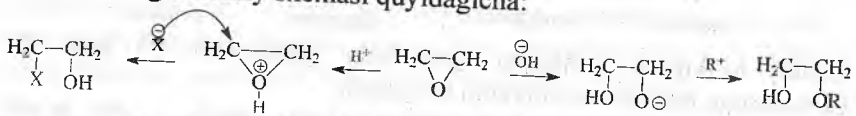
Zamonaviy usullardan biri etilenoksidni etanoldan olishga asoslangan:



Bu maqsadda etilenxlorgidringa kalsiy ishqori ham ta'sir ettiriladi. Boshqa preparativ usullar sifatida 1,2-diiodetanning kumush oksidi bilan ta'siri va etilenkarbonatni 200-210°C da geksaxloretan ishtirokida parchalashni keltirish mumkin:



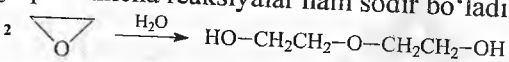
Etilenoksid halqa ochilishi reaksiyalariga kirishadi, jumladan, oson polimerlanadi. U nukleofil reagentlar bilan kislotali (kuchsiz nukleofillar: suv, spirt) va ishqoriy (kuchli nukleofillar: OH^-, RO^-, NH_3, RNH_2, RR'NH) muhitda S_N2 mexanizmida reaksiyaga kirishadi. Reaksiyaning umumiy sxemasi quyidagicha:

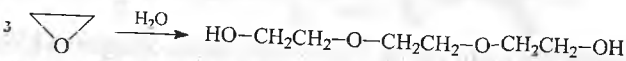


Etilenoksidning suvli eritmalari barqaror bo'lib, kimyoviy reaksiya sodir bo'lmasdan saqlanishi mumkin. Eritmaga oz miqdorda kislota qo'shilishi natijasida xona haroratidagi reaksiyadan etilenglikol hosil bo'ladi.

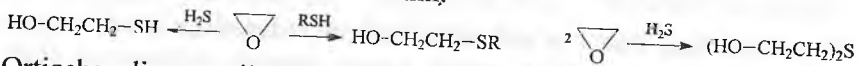


Bunda quyidagi qo'shimcha reaksiyalar ham sodir bo'ladi:

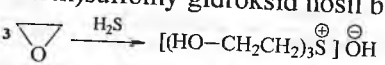




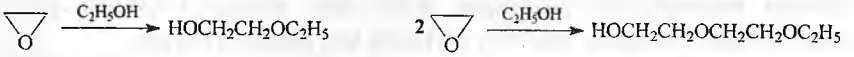
Etilenoksidning H_2S bilan o'zaro reaksiyasidan 2-merkaptoetanol va tiodiglikol, alkilmerkaptanlar bilan ta'siridan esa 2-alkilmerkaptoetanollar olish mumkin:



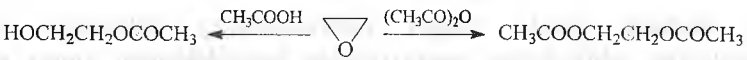
Ortiqcha olingan etilenoksidning H_2S ning suvli eritmasi bilan o'zaro ta'siridan *tris*-(gidroksietil)sulfoniy gidroksid hosil bo'ladi:



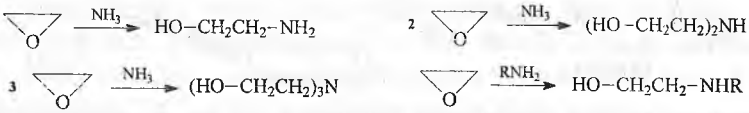
Etilenoksid spirtlar bilan o'zaro ta'sirlashib etilenglikol efirlarini (*sellozolvlar*) hosil qiladi:



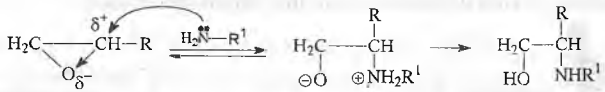
Past molekulyar spirtlarning etilenoksid bilan reaksiyalari suvga nisbatan sust boradi, bunda 160°C gacha qizdirish, 3MPa bosim, kislota yoki ishqor katalizatorlari qo'llash talab etiladi. Etilenoksid yuqori molekulyar alifatik spirtlar bilan Na, NaOH yoki BF_3 ishtirokida o'zaro ta'sirlashadi, bu reaksiyalardan sirt faol birikmalar olishda foydalaniladi. Etilenoksidning karbon kislotalari bilan reaksiyalarida to'liq bo'lmagan efirlar, kislota angidridlari bilan esa glikollarning to'liq efirlari hosil bo'ladi:



Etilenoksidga ammiak, birlamchi va va ikkilamchi aminlarning birikishi quyidagicha boradi:

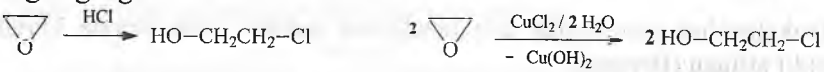


Reaksiya aminning nukleofil hujumi bilan boshlanadi:



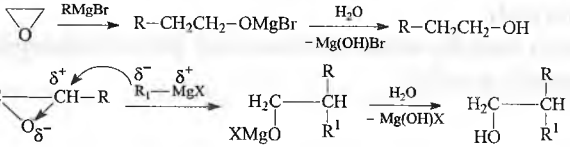
Etilenoksidga suv ishtirokida trimetilaminning birikishidan *xolin* hosil bo'lishi oldingi bobda keltirilgan. Ushbu reaksiyada birlamchi va ikkilamchi aromatik aminlar ham qatnashishi mumkin.

Etilenoksidga vodorod galogenidlar birikishi suvli eritmada oson boradi va galogengidrinlar hosil bo'ladi.

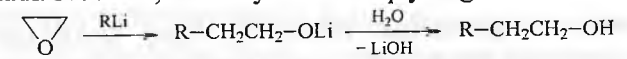


Etilenftorgidrin olish uchun HF va 5-6%-li etilenoksidning efirdagi eritmasi suv ishtirokida (1.5-2%) qaynatiladi.

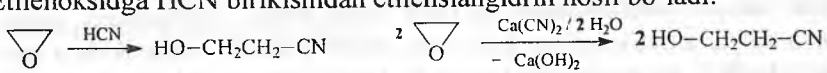
Etilenoksidning magniyorganik birikmalar bilan o'zaro ta'siri - metalorganik birikma karbanioni ta'siridagi nukleofil almashinishdir. Reaksiya mahsuloti gidroliz qilinganda β-almashgan birlamchi spirtlar olinadi:



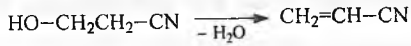
Boshqa metalorganik birikmalar ta'siri ham shunga o'xshash tarzda sodir bo'ladi. Masalan, alkillitiy birikishi quyidagicha boradi:



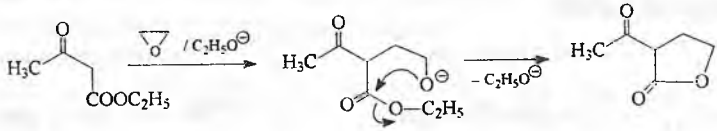
Etilenoksidga HCN birikishidan etilensiangidrin hosil bo'ladi:



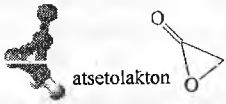
Etilensiangidrindan osonlik bilan suv chiqib ketishi akrilonitril olish imkonini beradi:

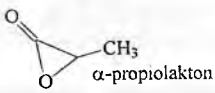


Faol metilen guruhi tutgan birikmalarning etilenoksid bilan alkogolyatlar ishtirokidagi reaksiyasidan butirolaktonlar sintez qilish mumkin:



Etilenoksid halqasi atsetolakton (oksiran-2-on) va α-propiolakton (2-metil-α-lakton, 3-metiloksiran-2-on)lar tarkibiga kiradi:



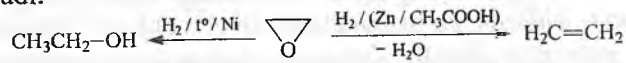


Etilenoksid 400°C gacha yoki katalizatorlar (Al_2O_3, H_3PO_4) ishtirokida 150-300°C qizdirilganda izomerlanib atsetaldegid hosil qiladi:



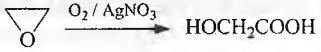
Reaksiyaning gaz fazada uch bosqichda radikal mexanizmda borishi taklif etilgan (Benson).

Etilenoksidni katalizatorlar (Ni, Pt, Pd, $LiAlH_4$, boranlar) ishtirokida gidrogenlashda etanol, kislorod tortib olinganda (qaytarish) esa etilen hosil bo'ladi:

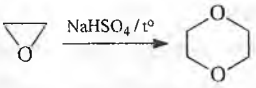


Qaytarish reaksiyasi $LiAlH_4/TiCl_3$ yoki $FeCl_3/C_4H_9Li$/TGF ta'sirida ham amalga oshiriladi.

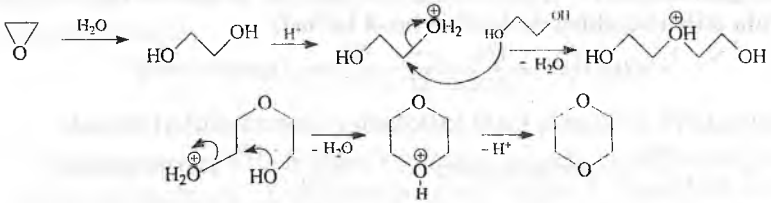
Sharoitga bog'liq holda etilenoksidni glikol kislotagacha yoki CO_2 gacha oksidlash mumkin:



Kislotalar katalizatorligida etilenoksidning dimerlanishidan dioksan hosil bo'ladi:



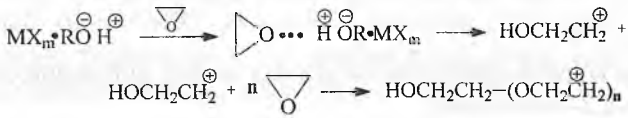
Reaksiya mexanizmi quyidagicha bo'ladi:



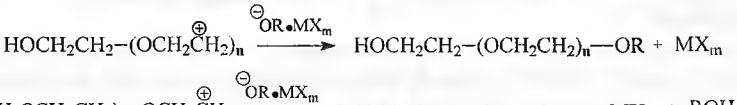
Suyuq holdagi etilenoksid turli sharoitlarda polietilenglikol hosil qilishi mumkin. Bu polimerlanish radikal va ion mexanizmda boradi. Ion mexanizmdagi polimerlanish amaliy ahamiyatga ega. Kation polimerlanish $SnCl_4$ kabi Lyuis kislotalari ta'sirida boradi:



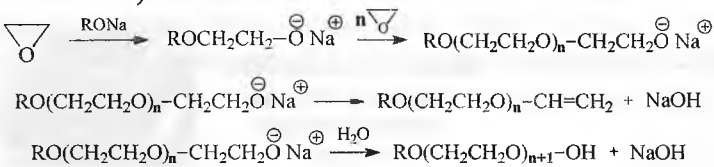
Reaksiyaning birinchi bosqichida katalizator (MX_m) metall galogenidi ta'sirida initsirlanadi. Hosil bo'lgan faol kompleks etilenoksid bilan S_N2-mexanizmda reaksiyaga kirishadi:



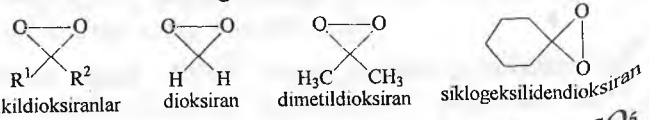
Zanjir uzilishi natijasida polimerlar hosil bo'ladi:



Anion polimerlanish asoslar (alkogolyat, gidroksid, ishqoriy va ishqoriy-yer metall tuzlari) ta'sirida boradi:

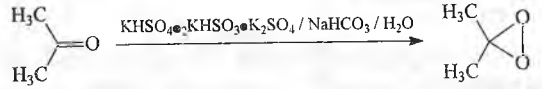


Dioksiran, dimetildioksiran va siklogeksanondioksiran uch a'zoli halqali peroksidlar – *dioksiran*larning vakillaridir:



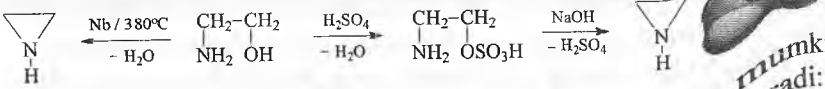
dialkildioksiranlar dioksiran dimetildioksiran siklogeksilidendioksiran

Ketonlarni (masalan, atseton) peroksosulfat kislota H_2SO_5 (*Karo kislotasi*) tuzi – okson $KHSO_4 \cdot 2KHSO_5 \cdot K_2SO_4$ ta'sirida oksidlab dioksiranlar olinadi:



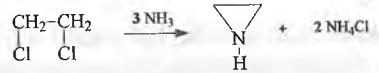
Bunda dioksiranning ishlatilayotgan ketondagi eritmasi hosil bo'ladi, uni past haroratda saqlanadi. Dioksiranlar termik beqaror. Tarkibida *O*-*O* bog'i mavjudligi sababli dioksiranlarning organik birikmalarni oksidlashi selevtiv bo'lib, yumshoq sharoitlarda boradi. Bunda alkanlar spirtlarga, alkenlar – epoksidlarga, ikkilamchi spirtlar ketonlarga, aminlar – nitrobirikmalarga o'tadi. Sulfidlar bosqichma-bosqich sulfoksidlar va sulfonlarga aylanadi.

Aziridin (azatsiklopropan, etilenimin, aziridine) – uch a'zoli bitta azot tutgan geterotsiklik birikma, aminlarga xos hidli, rangsiz suyuqlik, qayn.T. 55°C. Suv va ko'pchilik organik erituvchilarda eriydi. Aziridin zaharliligi, uchuvchanligi va korrozion faolligi sababli uning havoga tarqalishi oldini olish maqsadida sanoatda $(NH_4)_2S_2O_3$ ning suvli eritmasidan foydalaniladi. U etanolaminning halqalanishidan olinadi. Oraliq mahsulot sifatida 2-aminoetilsulfat hosil bo'ladi:



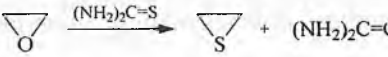


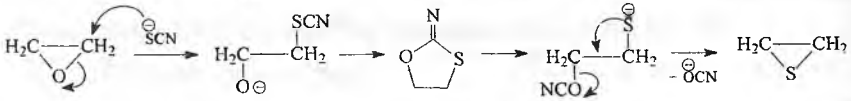
Etanolaminni Nb katalizatorligida qizdirib ham aziridin olish mumkin. 1,2-Dixloretanning ammiak bilan kondensatsiyasi quyidagicha boradi:



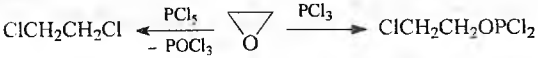
Alkenlarga yodazid (IN_3) birikishidan hosil bo'lgan *trans*-β-yodalkilazidlarni litiy alyuminogidridi ta'sirida qaytarib ham aziridinlar sintez qilinadi:

Tiotsianat-ioni yoki tiomochevina ta'sirida etilenoksid *tiiran* (etilen sulfid) hosil qiladi:





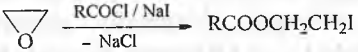
Fosfor pentaxloridi (yoki $SOCl_2$ va piridin, trifenilfosfin va CCl_4) ta'sirida etilenoksiddan dixloretan hosil bo'ladi:



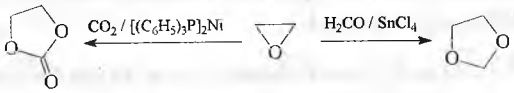
Reaksiyada PCl_3 ishlatib fosfit kislotaning xloretil efirlari olinadi:



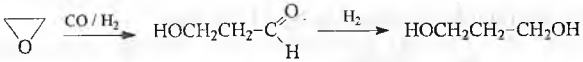
Etilenoksidning karbon kislotalari xlorangidridlari bilan NaI ishtirokidagi o'zaro ta'siridan murakkab yodetil efiri hosil bo'ladi:



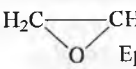
Etilenoksid qutbsiz erituvchida CO_2 bilan nikel(0)-*bis*-(trifenilfosfin) ishtirokida qizdirilsa (100°C) etilenkarbonat olinadi. Etilenoksidning formaldegid bilan katalizator ishtirokidagi (80-150°C) o'zaro ta'siridan 1,3-dioksolan hosil bo'ladi:



Etilenoksidning katalitik gidroformillanishidan dastlab gidroksipropanal, so'ngra propan-1,3-diol olinadi:

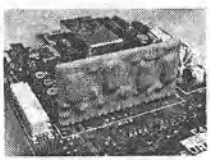


Epixlorgidrin (3-xlor-1,2-epoksipropan) – xloroform hidli rangsiz suyuqlik, qayn.T. 116°C, organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Glitserin, epoksid smolalari olishda, sellyuloza efirlarining erituvchisi sifatida ishlatiladi. Epoksid smolalariga epixlorgidrinning bisfenollar bilan polikondensatsiya mahsulotlari misol bo'ladi.

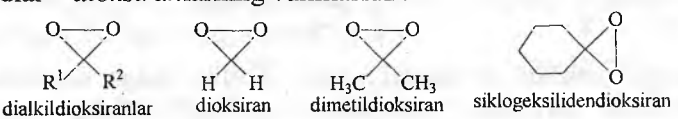


Epixlorgidrin

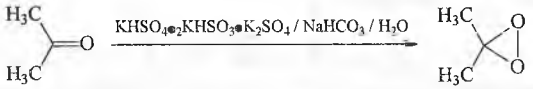
Integral sxemada epoksid smolaning izolyator sifatida ishlatilishi (o'ngda)



Dioksiran, dimetildioksiran va siklogeksanondioksiran uch a'zoli halqali peroksidlar – *dioksiran*larning vakillaridir:

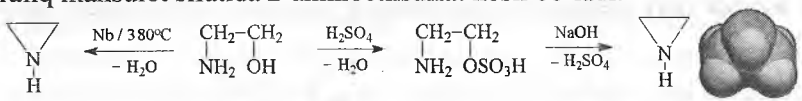


Ketonlarni (masalan, atseton) peroksosulfat kislota H_2SO_5 (*Karo kislotasi*) tuzi – okson $KHSO_4 \cdot 2KHSO_5 \cdot K_2SO_4$ ta'sirida oksidlab dioksiranlar olinadi:

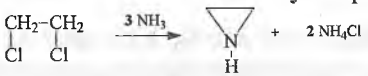


Bunda dioksiranning ishlatilayotgan ketondagi eritmasi hosil bo'ladi, uni past haroratda saqlanadi. Dioksiranlar termik beqaror. Tarkibida O-O bog'i mavjudligi sababli dioksiranlarning organik birikmalarni oksidlashi selevtiv bo'lib, yumshoq sharoitlarda boradi. Bunda alkanlar spirtlarga, alkenlar – epoksidlarga, ikkilamchi spirtlar ketonlarga, aminlar – nitrobirikmalarga o'tadi. Sulfidlar bosqichma-bosqich sulfoksidlar va sulfonlarga aylanadi.

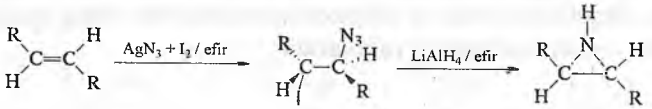
Aziridin (azatsiklopropan, etilenimin, aziridine) – uch a'zoli bitta azot tutgan geterotsiklik birikma, aminlarga xos hidli, rangsiz suyuqlik, qayn.T. 55°C. Suv va ko'pchilik organik erituvchilarda eriydi. Aziridin zaharliligi, uchuvchanligi va korrozion faolligi sababli uning havoga tarqalishi oldini olish maqsadida sanoatda $(NH_4)_2S_2O_3$ ning suvli eritmasidan foydalaniladi. U etanolaminning halqalanishidan olinadi. Oraliq mahsulot sifatida 2-aminoetilsulfat hosil bo'ladi:



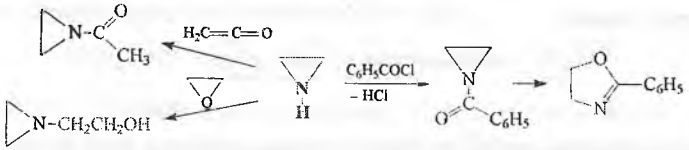
Etanolaminni Nb katalizatorligida qizdirib ham aziridin olish mumkin. 1,2-Dixloretanning ammiak bilan kondensatsiyasi quyidagicha boradi:



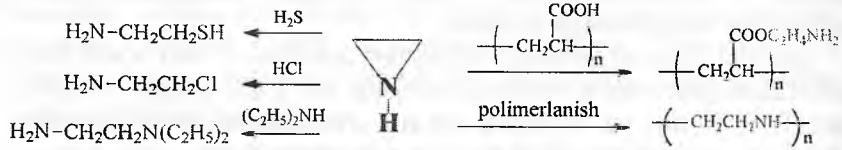
Alkenlarga yodazid (IN_3) birikishidan hosil bo'lgan *trans*-β-yodalkilazidlarni litiy alyuminogidridi ta'sirida qaytarib ham aziridinlar sintez qilinadi:



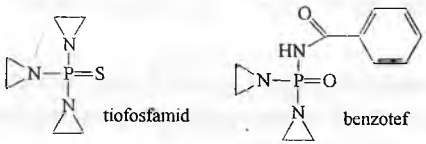
Aziridinning reaksion qobiliyati yuqori bo‘lib, halqa saqlanishi va ochilishi bilan boradigan reaksiyalarga kirishadi. *Halqa saqlangan reaksiyalar*ga metall ionlari bilan koordinatsion birikmalar hosil qilish va N-H bog‘idagi vodorodning almashinishi kiradi.



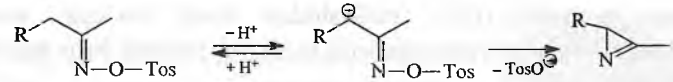
Halqa ochilishi bilan boradigan reaksiyalar. Faol vodorod atomi tutgan birikmalar ta’sirida aziridinning azot atomi protonlanadi, nukleofil C atomlaridan biriga hujum qiladi. Natijada halqa ochilishi bilan boradigan birikish reaksiyasi sodir bo‘ladi. Aziridinning polimerlanishidan polietilenimin olinadi:



Aziridin polietilenimin olishda, polimerlarni aminoetillashda, uning hosilalari esa polimerlarni “tikishda” ishlatiladi. Aziridin hosilalari qatorida o‘smaga qarshi faollik namoyon qiluvchi birikmalar topilgan va ular asosida dori preparatlari (tiofosfamid, benzotef, ftorbenzotef) ishlab chiqilgan:

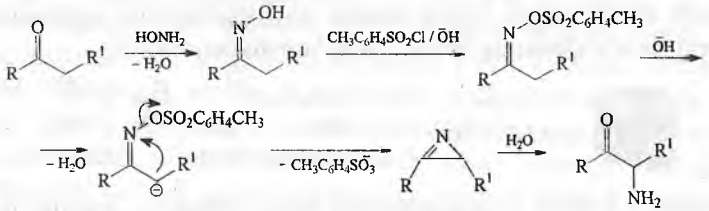


Azirin (azirine) – halqasi uch a’zoli, bitta azot va qo‘sh bog‘ tutgan geterotsiklik birikma. Amalda faqat almashgan azirinlar olingan.



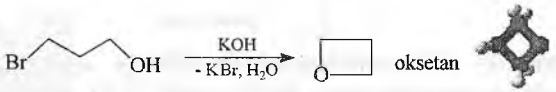
Azirin halqasi ko‘plab tabiiy birikmalar tarkibiga kiradi. Masalan, aziromitsin antibiotigi *Streptomyces auras* o‘simligidan ajratilgan.

Alifatik keton oksimlarining O-sulfonatlari asoslar ta'sirida qayta guruhlanishidan azirinlar hosil bo'ladi, so'ngra ular α-aminoketonlargacha gidrolizlanadi (*Neber qayta guruhlanishi*) - ketonlarni α-aminlashning sintetik usuli.

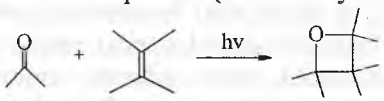


Oksetan (1,3-propilenoksid, trimetilenoksid, oxetane) – to'rt a'zoli kislorod tutgan to'yingan geterotsikl. Rangsiz suyuqlik, qayn.T. 48°C, suv, etanol, dietil efir va qutbli organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Oksetan halqasi 3-galogenpropanol-1 lar yoki ularning murakkab efirlari ishqorlar ta'sirida ichkimolekulyar alkillanishidan hosil bo'ladi. Masalan, almashmagan oksetan 3-xlorpropilatsetatning 150°C da KOH ta'sirida halqalanishidan olinadi:

$$ClCH_2CH_2CH_2OCOCH_3 + 2KOH \rightarrow (CH_2)_3O + CH_3COOK + KCl + H_2O$$



Karbonil birikmalarning alkenlarga fotokimyoviy 1,2-siklo-birikishidan oksetanlar sintez qilinadi (Paterno-Byuxi reaksiyasi):



Nosimmetrik alkenlar ishlatilganda oksetan izomerlari hosil bo'ladi.

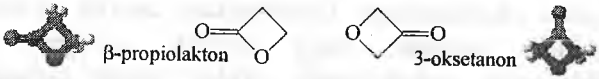
Oksetan molekulasi tekis tuzilishga ega, uning O atomida elektron zichlik katta (nukleofil), α-C ning elektrofilligi boshqa ichki kuchlanishi bo'lmagan efirlarga nisbatan kam. Oksetan va uning hosilalari uchun halqa ochilishi bilan boradigan reaksiyalar xarakterli. Bunda C-O bog'i uziladi:

$$(CH_2)_3O + RNH_2 \rightarrow RNH(CH_2)_3OH \quad (CH_2)_3O + HCl \rightarrow Cl(CH_2)_3OH$$

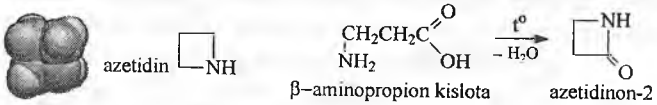
$$(CH_2)_3O + RMgX / H_2O \rightarrow R(CH_2)_3OH \quad n(CH_2)_3O \rightarrow (CH_2CH_2CH_2O)_n$$

Lyuis kislotalari ishtirokida oksetan qutbsiz erituvchilarda polimerlanadi. Oksetanning kimyoviy xossalari oksirannikiga o'xshash, ammo halqadagi kuchlanish biroz kamayganligi sababli reaksiyalar nisbatan sekin sodir bo'ladi.

β-Propiolakton va 3-oksetanonlar tarkibida oksetan halqasi bo'ladi:

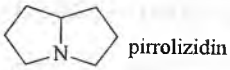


Azetidin ammiak hidli rangsiz suyuqlik, qayn.T. 63°C. Suv va spirtlarda yaxshi eriydi. Uning muhim hosilalaridan biri azetidinon-2 β-aminopropion kislotaning termik halqalanishidan olinadi:



Azetidinon-2 kislota va ishqorlarning suvli eritmalari, aminlar ta'sirida halqa ochilishi reaksiyalariga kirishadi. Bunda aminopropion kislota va uning amidlari hosil bo'ladi. Azetidinon-2 halqasi *penitsillin guruhi antibiotiklari* tarkibiga kiradi.

Pirrolizidin (1-azabitsiklo[3.3.0]oktan, pyrrolizidine) umumiy azot atomiga ega ikkita pirrolidin halqalaridan iborat. Amin hidli, rangsiz moysimon suyuqlik. Halqalari asosan *sis*-holatdagi konformatsiyada bo'ladi:



Pirrolizidinni N-brom-2-propilpirrolidinga kons. H_2SO_4 ta'siri, N,N-dibrom-4-aminogeptanning halqalanishi, 2-(3-aminopropil)furanni katalitik degidratlash va oraliq hosil bo'lgan 1,2-trimetilenpirrolni gidrogenlash, pirrol va malon efiri kondensatsiyasidan olingan Mannix asoslarini qaytarish-halqalanish reaksiyalari natijasida olish mumkin.

Pirrolizidin uchlamchi amin sifatida osonlik bilan tuzlar va to'rtlamchi ammoniy asoslarini hosil qiladi. Masalan, uning tetraxloraurat, geksaxlor-platinat, pikrat, yodmetilatlari olingan. Oksidlanganda u N-oksid hosil qiladi. Pirrolizidinning to'rtlamchi tuzlariga ishqorlar ta'sirida halqa ochiladi, reaksiya mahsulotlarini gidrogenlanganda 1-metil-2-propilpirrolidin hosil bo'ladi.

Tarkibida pirrolizidin fragmenti tutgan alkaloidlar o'simliklarning 14ta oilasiga mansub 250ta turida va hayvonlar organizmida aniqlangan. Bu turdagi alkaloidlarga murakkabguldoshlar oilasidagi marjon daraxti (бузинник, *Ligularia*) va sariqbosh (крестовник, *Senécio*), burachnikovix oilasiga mansub qoraildiz (*Cynoglossum*), geliotrop (*Heliotropium*) va traxelantus (Trachelanthus), dukkaklilar oilasiga mansub krotolyariya (Crotolaria) o'simliklari kiradi.

Alkaloidlar - asosan o'simliklarda, ba'zan hayvon organizmida ham uchraydigan asosli xossaga ega, N atomi tutgan, favqulodda yuqori biologik faollik namoyon qiladigan o'ziga xos, geterotsiklik tuzilishdagi (ishqorga o'xshash) birikmalar sinfi. Alkaloidlar tarkibidagi N atomi odatda uchlamchi amin shaklida bo'lib, o'simlik tanasida limon, olma, oksalat, qahrabo va b. kislotalarining tuzlari holida uchraydi. Alkaloidlar o'simlik tanasidagi modda almashinishi mahsulotlari sifatida hosil bo'ladi. Odatda ikki pallali o'simliklar alkaloidlarga boy hisoblanadi.

Toza holda alkaloid ajratib olish qiyin jarayon. Alkaloidlar aralashmasini ajratish uchun odatda turli xromatografik va zamonaviy analitik usullar qo'llaniladi. Ko'pchilik alkaloidlar rangsiz kristall moddalardir, ular achchiq ta'mga ega, suvda deyarli erimaydi, organik erituvchilar – efir, xloroform, benzolda eriydi. Ularning tuzlari esa suvda eriydi va organik erituvchilarda erimaydi. Alkaloidlarning aksariyati optik faol birikmalardir. Hozirda ma'lum alkaloidlarning ko'pchiligi tarkibida geterohalqalar bo'lib, ular geterohalqa tabiatiga ko'ra sinflarga bo'linadi (ilgari ular qaysi o'simlikdan ajratib olinganiga ko'ra sinflarga ajratilgan).



R. Robinson
(1886-1975)

1947y Nobel mukofoti sohibi R. Robinson tabiiy birikmalar kimyosi asoschilaridan biridir. Ko'pgina alkaloidlar, izoprenoidlar, antotsianlar tuzilishini o'rgangan, morfin, strixnin tuzilishlarini aniqlagan, atropin, kokain, pelargonidin va b. birikmalarni sintez qilish usullarini ishlab chiqqan. U taklif qilgan alkaloidlar biogenezi sxemasi shu sohadagi amaliy tajribalarga keng yo'l ochib bergan.

Pirrolizidin hosilalari kadaverin diaminidan biosintez jarayonida hosil bo'ladi. Uning bitta molekulasi γ-aminomoy aldegidigacha oksidlanadi, u o'zgarishga uchramagan amin bilan Shiff asosini hosil qiladi. Ulardan oksidlanish, qaytarilish va halqalanish natijasida pirrolizidinlar hosil bo'ladi. Odatda o'simliklardagi pirrolizidin alkaloidlari bir (geliotrin) yoki ikki asosli (platifilin) polifunksional netsin kislotalari va nein spirtlarining murakkab efirlari bo'ladi. Pirrolizidin alkaloidlari uch guruhga bo'linadi: efir bo'lmagan alkaloidlar, monokarbon kislotalarining murakkab efirlari, makrotsiklik diefirlar. Pirrolizidin alkaloidlari o'sma chaqiruvchi (kanserogen) va

jigarni zaharlovchi (gepatotoksik) xossalarga ega. Ular jigarda metabolizmga uchraydi, biologik nukleofillar - oqsil va nuklein kislotalarga hujum qilib ularni parchalaydi. Ayrim pirrolizidin alkaloidlari tibbiyotda ishlatiladi. Masalan, *platifillin* va *sarratsin* (sariqbosh Senecio o'simligida uchraydi).

V.M. Malikov (1929y.t.) *Anabasis aphylla, Vinca* ва *Cadonopsis* o'simliklari alkaloidlarini o'rgangan. Piridin, pirrolizidin, pirrolidin, tropan, oksazolidin, fenil-β-naftilamin, indol, indolin qatori alkaloidlarini ajratib olgan va tuzilishini o'rgangan. Ular orasida xlor saqlagan bimolekulyar va oltingugurt saqlagan atsiklik alkaloidlar ham topilgan. Shuningdek, flavanoidlar, lignanlar, kumarinlar, terpenlar va laknonlar kimyosi sohasida tadqiqotlar olib borgan. Kumarinlar qatoridagi atsillangan fenolglikozidlar, kroton kislota bilan atsillangan flavanoid glikozidlari, kumarin-s-glikozid va kumarin qatori triozidlarini birinchi bo'lib aniqlagan.

Xinuklidin (quinuclidine) tarkibida geteroatom - uchlamchi azot atomidir:

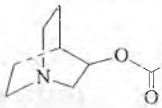


xinuklidin



yoki

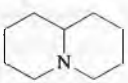




3-atsetoksixinuklidin

Xinuklidinning ba'zi hosilalari antiaritmik faollikka ega. Masalan, xinuklidil-3-difenilkarbinol gidroxloridi - *xifenadin* (fenkarol) antigistamin preparat. Oq, hidsiz, achchiq ta'mli kristall. Suv va spirtda kam eriydi. 3-Benzoiloksixinuklidin (gidroxloridi) - *benzoklidin* dori vositasi, sedativ, gipotenziv, antiaritmik ta'sirlar namoyon qiladi. 3-Atsetoksixinuklidin salitsilati - *atseklidin* xolinomimetik xossaga ega, tananing xolinoreaktiv sistemasini stimullaydi. Uning samaradorligi morfindan qolishmaydi, qo'shimcha ta'sirlari yo'q. 2,2,6,6-Tetrametilxinuklidin yodmetilati (*imexin*) va gidrobromidlari (*temexin*) ganglioblokatorlar hisoblanadi.

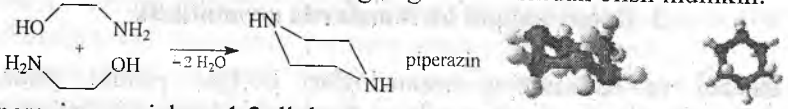
Xinolizidin (quinolizidine) birikmasi sitizin va paxikarpin kabi alkaloidlar tuzilishining asosini tashkil etadi. Uning hosilalari organizmda lizin aminokislotasidan sintez qilinadi. Xinolizidin kuchli asos sifatida kislotalar bilan tuz (pikratlar, xloroplatinatlar) hosil qiladi:



xinolizidin

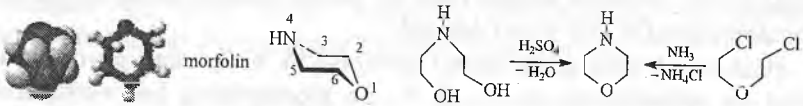


Piperazin (geksagidropirazin, dietilendiamin) $C_4H_{10}N_2$ alifatik siklik diamin bo'lib, aminlarga xos hidli, rangsiz, qattiq gigroskopik kristall modda. U suv va glitserinda yaxshi eriydi, etanolda kam eriydi. Suv bilan suyuq.T. 44°C bo'lgan geksagidrat hosil qiladi. Suvli eritmalari asos xossalarini namoyon qiladi: pK_{a1}=9.83, pK_{a2}=5.56. Etilendiamin va polietilenpoliaminlarning halqalanishidan piperazin sintez qilinadi. Uni mono-, di- va trietanolaminlarning degidratlanishidan olish mumkin:



Piperazin ammiak va 1,2-dixloretandan etilendiamin olishda qo'shimcha mahsulot sifatida hosil bo'ladi. Piperazin alkillash, nitrozirlash, N-H bog'i bo'yicha xlorlash reaksiyalariga kirishadi. Uning degidrogenlanishidan pirazin olish mumkin. Sanoatda piperazin korroziya ingibitori, xloropren polimerlanishini tezlashtiruvchi, yuqori temperaturada suyuqlanadigan poliamid sopolimerlari olishda ishlatiladi. Piperazin va uning tuzlari tibbiyot va veterinariyada gelmintga qarshi vositalar sifatida qo'llaniladi. Piperazin halqasi bir qator dori moddalari (og'riq qoldiruvchi, spazmolitik, psixotrop (frenolon, triftazin) va o'smaga qarshi (dipin, prospidin, spirazidin) vositalar tarkibiga kiradi.

Morfolin $HN(CH_2CH_2)_2O$ (dietilenimid oksidi, 1,4-oksazinan, tetragidro-1,4-oksazin, gidrooksazin-1,4; morpholine) molekulasi kreslo konformatsiyasiga ega:



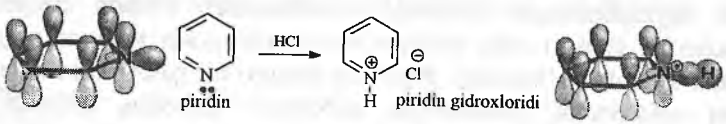
Morfolin dietanolaminning degidratlanishidan yoki bis(2-xloretil)efirdan olinadi. U organik sintezda qutbli erituvchi va katalizator bo'lib xizmat qiladi. Masalan, geminal ditiollar olishda morfolin asos tabiatli katalizator, linezolid antibiotigi va o'smaga qarshi *Gefitinib* vositasini olishda dastlabki modda sifatida ishlatiladi. Morfolinning ko'pgina kimyoviy reaksiyalari ikkilamchi aminlarnikiga o'xshash bo'ladi. Kislorod atomining elektron tortuvchi ta'siri sababli azot atomining nukleofilligi va asosliligi piperidinga nisbatan kam bo'ladi. U barqaror xloramin hosil qiladi. Morfolin enaminlar olishda, korroziya ingibitori va pH ni boshqaruvchi sifatida qo'llaniladi.

Geterotsiklik yetti a'zoli birikmalar vakili *oksepin* aromatik xossaga ega emas. Oksepin muvozanatdagi sistemada tebranuvchi bog'lar hisobiga benzol oksidiga o'tib turadi:



3. Geterohalqali birikmalarda aromatiklik

Benzol va naftalinning azaanalogiari bo'lgan piridin, pirazin, pirimidin, xinolin, izoxinolin va b.lar Xyukkel qoidasiga bo'ysinuvchi aromatik geterotsiklik birikmalardir. Ularda azot atomining bo'linmagan juft elektronlari siklik delokallangan kon'yugirlangan π-elektronlar sistemasining hosil bo'lishida ishtirok etmaydi va bu birikmalar asosli xossaga ega bo'ladi:



Piridin (pyridine) molekulasida aromatik halqa hosil bo'lishida barcha C atomlari va N atomining bitttadan p-elektronlari qatnashadi. Azot atomining bo'linmagan elektron jufti esa sp^2-gibrid orbitallarning birida bo'lib, aromatik sekstet hosil bo'lishida ishtirok etmaydi. Bunday azot atomi *piridin azot atomi* deyiladi.

Besh a'zoli bitta geteroatomli geterotsiklik birikmalar: pirrol, furan, tiofen va selenofenda esa N, O, S, Se atomlarining juft elektronlari delokallangan kon'yugirlangan aromatik sistema hosil bo'lishida qatnashadi. Masalan, *pirrol* molekulasida barcha C atomlari va azot sp^2-gibridlangan. Halqadagi har bir atom halqa tekisligida yotuvchi uchta σ-bog' hosil qiladi. Bunda C va N atomlarida bittadan gibridlanmagan p-orbitallar o'zaro parallel joylashib, halqa tekisligiga perpendikulyar holatni egallaydi. C atomlarining gibridlanmagan p-AOda (p-atom orbitali) bittadan, azotning p-orbitalida esa ikkita elektron (bo'linmagan elektron juft) bo'ladi. p-Orbitallarning o'zaro qoplashishidan halqadagi barcha atomlarni qamrab olgan, yagona delokallangan olti elektronli bulut hosil bo'ladi. Gibridlanmagan p-orbitalida elektron juftga ega sp^2-gibridlangan azot atomi *pirrol azot atomi* deyiladi.

Demak, geteroatomlarning juft elektronlari aromatik sistema hosil bo'lishida qatnashsa, *pirrol tipidagi geteroatom*, bu juft elektron

aromatik sistema hosil bo'lishida qatnashmasa *piridin tipidagi geteroatom* deyiladi.

Juft elektronlarning protonlanishi natijasida pirrol, tiofen va furanlarda aromatiklik yo'qoladi.

Tarkibidagi geteroatomning juft elektronlari aromatik sistema hosil bo'lishida qatnashsa (donor) va natijada C atomlarida elektron zichliklar ortsa, bunday geterotsikl *π-elektronlarga boy geterotsikllar* deyiladi (Albert, 1958y). Ularga pirrol, furan, tiofen tipidagi geterotsiklik birikmalar kiradi (halqadagi 5ta atom uchun oltita elektron).

Geteroatom aromatik halqa C atomlaridagi elektron zichlikni kamaytiradigan geterotsikl *π-elektronlarga tanqis geterotsikl* deyiladi. Piridin tipidagi N atomiga ega bo'lgan geterotsiklik birikmalar shu turga kiradi (halqadagi oltita atom uchun 6ta elektron).

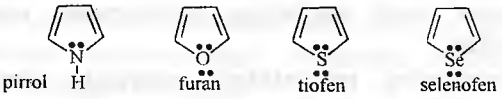
Geterotsiklik birikmalarda geteroatom o'lchami va elektromanfiyligi C atomidan farq qilishi sababli π-elektronlar zichligi halqa bo'ylab notekis taqsimlanadi. Bu ularning reaksion qobiliyatlariga sezilarli darajada ta'sir ko'rsatadi. Masalan, karbotsiklik aromatik birikmalar uchun elektrofil almashinish reaksiyalari xos bo'lsa, geterotsiklik birikmalar elektrofil va nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishadi. Karbotsiklik birikmalar halqasi mustahkam bo'lgani holda, geterotsiklik birikmalar qatorida halqa ochilishi va qayta yopilishi reaksiyalari ham uchraydi.

Galogen atomlari ham halqada geteroatom sifatida qatnashishi mumkin. Masalan, *difenilenyodoniy xlorid* aromatik yod tutgan birikmadir. U flavin tutgan fermentlar (NO-sintazalar va NADF-oksidazalar) uchun kuchli qaytar ingibitor xossasiga ega:



4. Besh a'zoli bir geteroatomli aromatik geterohalqali birikmalar

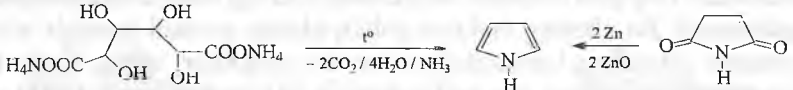
Bu sinf birikmalarining elektron tuzilishi, olinish usullari va reaksion qobiliyatlari bir-biriga o'xshash bo'ladi. Besh a'zoli bitta geteroatomli geterotsiklik birikmalar (pirrol, furan, tiofen, selenofen) *π-elektronlarga boy* geterotsiklik birikmalardir:



O‘simlik va hayvon organizmida pirrol birikmalari katta ahamiyatga ega. Pirrol yadrosi qon gemoglobini (gem) va o‘simlik barglarining yashil pigmenti – xlorofill, shuningdek, turli alkaloidlar tarkibiga kiradi.

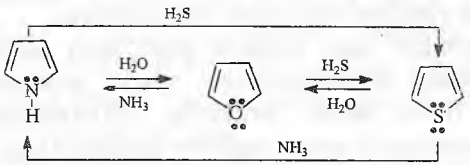
Pirrol (pyrrole) xloroformga o‘xshash hidli, rangsiz suyuqlik. Suvda oz, spirt va efirda yaxshi eriydi, qayn.T. 130°C, havoda oksidlanish tufayli tezda qorayadi.

Pirrol sanoatda furanga ammiak ta’sirida, shuningdek, toshko‘mir smolasini fraksiyalarga bo‘lib haydash natijasida olinadi. Sliz kislotasining ammoniyli tuzini qizdirish va Zn kukuni ishtirokida suksinimidni haydash natijasida sintetik usulda ham pirrol olish mumkin:

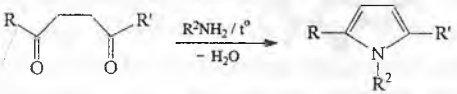


sliz kislotaning diammoniyli tuzi — suksinimid

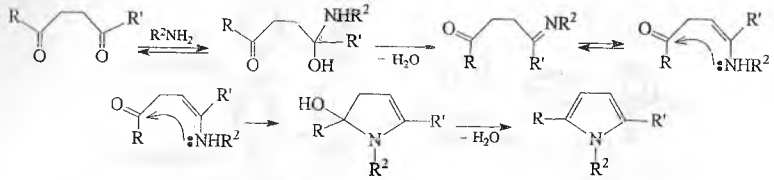
Pirrol, furan va tiofenlar Al_2O_3 katalizatorligida (400-500°C) bir-biriga o‘tadi (Yuryev).



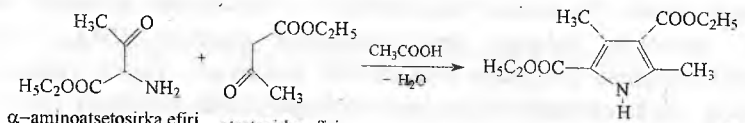
2,5-Holatlarda almashgan pirrollar 1,4-dikarbonil birikmalarning ammiak va aminlar bilan o‘zaro ta’siridan olinadi (Paal-Knor sintezi):



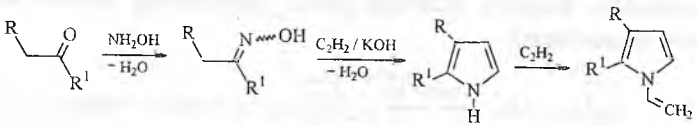
Reaksiya mexanizmi quyidagi bosqichlarni o‘z ichiga oladi: aminoguruhning karbonil markazga nukleofil hujumidan *yarimaminal*, undan suv ajralishi natijasida *imin*, iminning izomerlanishidan *enamin*, enaminning aminoguruhi 2-karbonil markazga nukleofil hujum qilishi va halqalanish natijasida *digidropirrol*, undan suv chiqib ketib, pirrol halqasi hosil qilinadi. Oxirgi bosqichda suv osonlik bilan ajraladi, chunki energetik jihatdan qulay aromatik sistema hosil bo‘ladi.



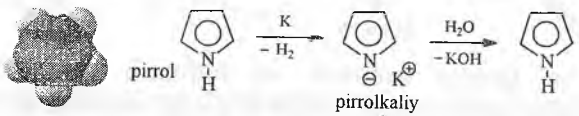
1,4-Dikarbonil birikmalarning kislotali muhitda furanlarga aylanishi ham shunga o'xshash holda sodir bo'ladi. α-Amino-β-ketoefirning β-ketoefir bilan kondensatsiyasidan almashgan pirrollar olinadi (Knor). Masalan:



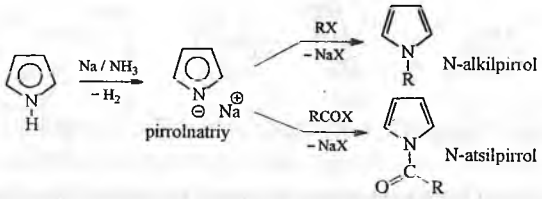
Atsetilenning kuchli asoslar ishtirokida keton oksimlari bilan o'zaro ta'siridan pirrol halqasi hosil qilinadi (Trofimov reaksiyasi). Ushbu geterotsiklizatsiya jarayoni 70-120°C da DMSO eritmasida olib boriladi.



Geterotsiklik birikmalardagi kislota-asos xossalar geteroatomlarning elektron tuzilishi bilan bog'liq. Azot atomidagi bo'linmagan juft elektronning siklik delokallangan π-elektronlar sistemasida qatnashishi sababli pirrolda asoslik xossa juda sust namoyon bo'ladi (pK_a=16.5). Aksincha, azot atomi bo'linmagan elektron juftining aromatik sistemadagi ishtiroki natijasida N-H bog'i qutbliligi va vodorodning harakatchanligi ortib, pirrolda kuchsiz NH-kislotalik xossa paydo bo'ladi. Shu sababli pirrol ishqoriy metallar va kuchli asoslar ta'sirida tuzlar (Na, K, NaOH va $NaNH_2$ bilan pirrolnatriy, pirrolkaliy) hosil qiladi. Bu tuzlar oson gidrolizga uchraydi:

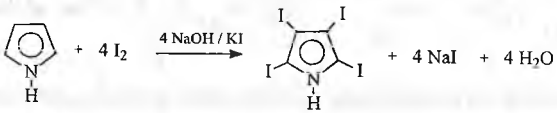


Ushbu tuzlardan N-alkil- va -atsil-pirrollar olish mumkin:



Pirrol va furanga kuchli mineral kislotalar (masalan, HCl, H_2SO_4) ta'sir qilinganida H^+ halqaning α-holatiga birikishi natijasida aromatik sistema buzilib, beqaror dien hosil bo'ladi va u tezda qora tusli polimerga o'tadi. Bu xossa "*atsidofoblik*" – "kislotadan qo'rqish" deb ataladi. Aromatik halqaga elektronakseptor guruhlar (NO_2, CHO, C(O)OH) kiritilishi natijasida atsidofoblik kamayadi. Tiofen yadrosi S atomining elektron tuzilishidan kelib chiqqan holda kislotalar ta'siriga chidamli bo'ladi va atsidofoblik xossalarini namoyon qilmaydi.

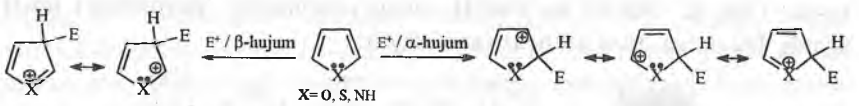
Besh a'zoli bir geteroatomli geterotsiklik birikmalarning elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishish qobiliyati yuqori bo'lganligidan ular *superaromatik birikmalar* ham deyiladi. Kuchsiz elektrofil agent bo'lgan yod molekulasi ishqoriy muhitda pirrol yadrosining barcha vodorod atomlarini almashtiradi:



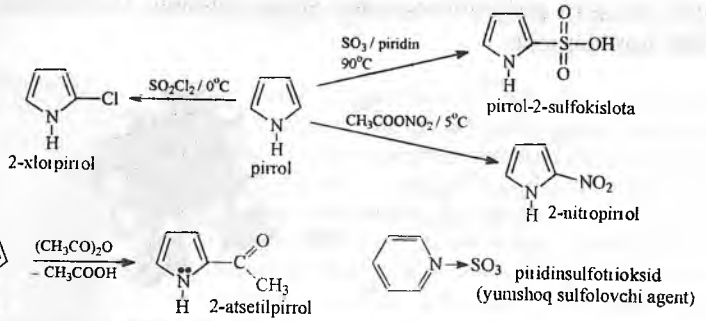
Tiofen, furan va pirrollarni bromlash reaksiyalarining tezliklarini benzolga solishtirilganda quyidagicha qiymatlar olingan:

Birikma:	Benzol	Tiofen	Furan	Pirrol
Bromlash reaksiyasi tezligi:	1	5	120	10^8

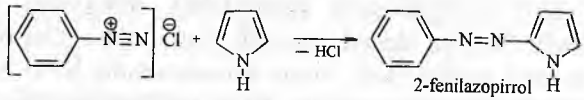
Elektrofil almashinish reaksiyalari α-holatda sodir bo'ladi. α-C atomi ishtirokida hosil bo'ladigan σ-kompleks "+" zaryadning delokallanish imkoniyatlari kattaligi sababli barqaror bo'ladi:



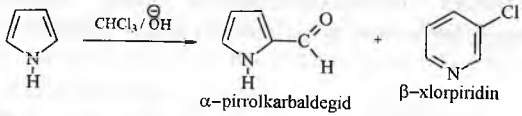
Pirrol va furanni sulfolash va nitrolash reaksiyalari piridin eritmasida piridinsulfotrioksid $C_5H_5N{\cdot}SO_3$ yoki atsetilnitrat ta'sirida olib boriladi:



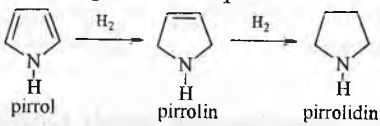
Pirrol fenol kabi azobirikish reaksiyalariga ham kirishadi:



Pirrolga ishqoriy muhitda xloroform ta'sir qilinsa formillanish bilan bir qatorda halqaning kattalashishi va β-xlorpiridin hosil bo'lishi kuzatiladi:

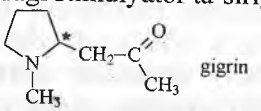


Pirrolni qaytarish natijasida *pirrolin* va *pirrolidinlar* olinadi:



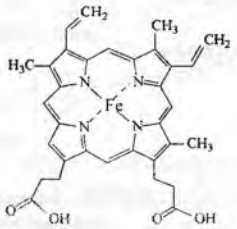
Bu mahsulotlarda aromatiklik yo'qolib, asosli xossalar yorqin namoyon bo'ladi, ular oddiy aminlar kabi kislotalar bilan ammoniy tuzlarini hosil qiladi.

Pirrolidin halqasi tutgan nisbatan sodda tuzilishdagi *gigrin* alkaloidi Janubiy Amerikaning koka o'simligidan ajratilgan, uning kam miqdorlari umumiy doiradagi stimulyator ta'siriga ega:

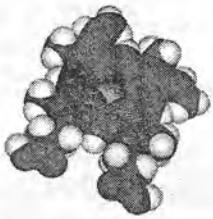


Porfirinlar – tabiiy va sintetik tetrapirrol (*porfin*) birikmalari bo'lib, azotli bo'yoqlar hisoblanadi. Ular gemoglobin, xlorofill, ba'zi fermentlar molekulasining oqsil bo'lmagan qismi tarkibiga kiradi. Tirik hujayrada

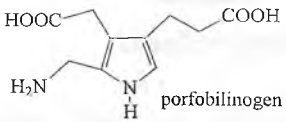
xlorofill va gem porfobilinogendan sintez qilinadi. Gemlardan birining tuzilishi quyidagicha:



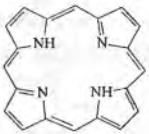
B gem



Porfirinlar asosida katalizatorlar, sensorlar, dori vositalari, organik yarimo'tkazgichlar, suyuq kristallar va optika materiallari olingan. Porfirinlar vakili bo'lgan gem gemoglobin, mioglobin, sitoxromlar tarkibiga kiradi. Porfirin skeleti o'simlik pigmentlari (xlorofill, feofitin, feoborbid) asosini tashkil etadi, ularni fotosintezning ba'zi bosqichlarini modellashtirishda ishlatish mumkin. Ba'zi porfirin hosilalari onkologik kasalliklarni davolashda katta qiziqish uyg'otadi. Masalan, *dimegin* rak hujayralarini tanlab fotosensibilizatsiya qiladi. Bundan foydalanib o'smali to'qimaga lazer nuri ta'sir ettirib uni yo'qotiladi:



porfobilinogen



porfirin



Pirrol halqasi tutgan o'simliklarning yashil pigmenti *xlorofill* uch xil modifikatsiyada bo'ladi (Berselius, 1837y), u koordinatsion (kompleks) birikma (Shank, 1889y); 1906y Svet xlorofillni ikkita fraksiyaga: α-va β-xlorofillarga ajratgan.

Xlorofill (chlorophyll) ishtirokida fotosintez jarayoni sodir bo'ladi. Barcha fotosintezlovchi organizmlarda (o'simliklar, suv o'tlari, sianobakteriyalar), fotoavtotrof bakteriyalar tarkibida xlorofill bo'ladi. Kimyoviy tabiatiga ko'ra u ikki asosli xlorofillin kislotasi va ikkita spirtning (metil va fitol) murakkab efiridir. Xlorofillar porfirin tuzilishiga ega va tuzilishi jihatidan gemga yaqin. Masalan, *xlorofill a* C_{10} atomida karboksimetil guruhi, C_7 da propion kislotasining fitol efiriga ega. Yumshoq sharoitda magniyni chiqarib yuborish natijasida xlorofilldan *feofitin* hosil bo'ladi. Fitol efir bog'i gidroliz qilinganida

xlorofillid (metall atomi bo'lmagan xlorofillid - *feoforbid a* deyiladi) olinadi.



R. Vilshtetter
(1872-1942)

1915y Nobel mukofoti sohibi Vilshtetter (Willstätter) xlorofill va boshqa o'simlik bo'yoqlari ustida tadqiqotlar olib borgan. Tropin guruhi alkaloidlarining bir-biriga o'tishini o'rgangan. Kokain, ekgonin tuzilishlarini aniqlagan, anor alkaloidi – psevdopeleterinni o'rgangan. Alitsiklik uglevodorodlar (siklobutan, siklookten va siklooktatetraen) sintez qilgan. Xlorofill kristalini birinchi bo'lib ajratgan, tuzilishini isbotlagan, α-va β-xlorofillar mavjudligini tushuntirib bergan. Antotsianlar flavonlarning uglevod hosilalari ekanligini ochib bergan. O'simlik gullari rangi uchta antotsianga (pelargonidin, delfinidin va sianidin) bog'liqligini ko'rsatib bergan. Kristall fermentlar olishga uringan. Sellyuloza gidrolizidan ayrim polisaxaridlarni ajratib olgan.

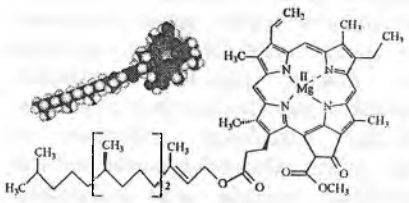
Barcha xlorofillar yorqin rangli bo'lib, kuchli fluoressensiya beradi. Ularga xos yutilish chiziqlarining mavjudligidan pigmentlarni sifat va miqdoriy tahlil qilishda foydalaniladi. YuQX yordamida ekstrakt namunalaridagi xlorofillni tez aniqlash mumkin. Xlorofillar yorug'likka chidamsiz, ular metanol yoki etanol eritmalarida havo ta'sirida allomer xlorofillargacha oksidlanadi.

Xlorofillar oqsillar bilan *in vivo* komplekslarini hosil qiladi, ularni shu holda ajratib olish mumkin. Xlorofillarni organik erituvchiga suv yoki Ca^{2+} qo'shib kristallanadi.

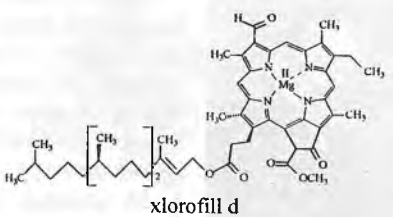
Xlorofill	*a*	*b*	*c1*	*c2*	*d*	*f*
Formula	$C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$	$C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$	$C_{35}H_{30}O_5N_4Mg$	$C_{35}H_{28}O_5N_4Mg$	$C_{54}H_{70}O_6N_4Mg$	$C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$
C_2 guruh	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$	-CHO
C_3 guruh	$-CH=CH_2$	$-CH=CH_2$	$-CH=CH_2$	$-CH=CH_2$	-CHO	$-CH=CH_2$
C_7 guruh	$-CH_3$	-CHO	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$
C_8 guruh	$-CH_2CH_3$	$-CH_2CH_3$	$-CH_2CH_3$	$-CH=CH_2$	$-CH_2CH_3$	$-CH_2CH_3$
C_{17} guruh	$-(H_3C)_3COO$-fitil	$-(CH_2)_3COO$-fitil	HC=CHCOOH	HC=CHCOOH	$-(CH_2)_2COO$-fitil	$-(CH_2)_7COO$-fitil
C_{17}-C_{18} bog'	Oddiy	Oddiy	Qo'sh	Qo'sh	Oddiy	Oddiy
Tarqalishi	Hamma yerda	Ko'pchilik yer o'simliklarida	Ayrim suvo'tlari	Ayrim suvo'tlari	Sianobakteriyalar	Sianobakteriyalar

Xlorofill b – sariq rangli bo'lib, asosan spektrning ko'k sohasida yorug'likni yutadi, fotosintezda quyosh energiyasining to'planishiga xizmat qiladi. U xlorofill a ga nisbatan karbonil radikallari mavjudligi sababli qutbli erituvchilarda nisbatan yaxshi eriydi. *Xlorofill d* shakli 1996y kashf etilgan bo'lib, sianobakteriyalarning yagona *Acaryochloris marina* turida uchraydi. Xlorofill *d* 710nm sohada qizil yorug'likni

yutadi. Tarkibida xlorofill *d* tutgan organizmlar chuqur suv havzalarida yashashga moslashgan, bunda fotosintez energiyasi qizil nur hisobiga ta'minlanadi.



xlorofill a

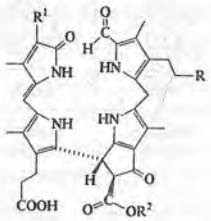


xlorofill d

Tirik organizmlarning xlorofill va uning hosilalarini saqlashi va to'plashi bu birikmalarning muhim ahamiyatga ega ekanligini ko'rsatadi. Keyingi vaqtlarda xlorofill preparatlarini tibbiyotning turli sohalarida qo'llash ortmoqda. Xlorofill preparatlarining hayvon organizmidagi fermentlarga (jumladan, inson qonidagi fibrinolitik fermentlar) boshqaruvchi ta'siri aniqlangan. Xlorofillning metall hosilalari ta'sirida kobra zahri va stafilokokk, benzpiren ta'sirida chaqirilgan mutagenez ingibirlanishi aniqlangan. Uning Cu, Fe va Na tuzlari xolesterin miqdorini kamaytirishi topilgan. Xlorofill hosilalari shamollashga qarshi, jarohatlarni (jumladan o'simlikdagi) tiklashda, qon kasalliklarida, onkologiya va stomatologiyada ham qo'llaniladi.

Natriy xlorofillin – sovunlangan xlorofill va alifatik, smola kislotalarining natriyli tuzi mahsuloti. U xlorofillning suvda eruvchan hosilasidir. Suvli eritmasi stomatologiyada ishlatiladi.

Barglarning yashilligi yo'qolganida xlorofill rangsiz tetrapirrollarga aylanadi. Ularning umumiy formulasi quyidagicha:



Rangsiz tetrapirrollar



Xlorofill miqdorini aniqlash uskunalari

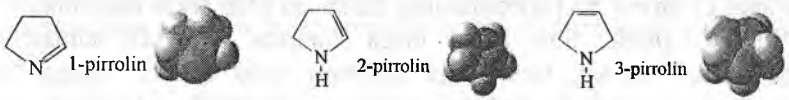
Pirrolning gidrogenlanishidan *pirrolinlar* (digidropirrollar) – besh a'zoli bitta qo'sh bog'li geterotsiklik birikmalar olinadi. Pirrolin halqasi *tienamitsin* antibiotigi tarkibiga kiradi.



X. Fisher
(1881-1945)

1930y Nobel mukofoti sohibi, organik va bioorganik kimyogar X. Fisher (H. Fischer)ning asosiy ilmiy ishlari pirrol va uning hosilalari kimyosiga bag'ishlangan. Porfirin, qonning bo'yoq moddasi - gemin va o't suyuqligi - bilirubinni sintez qilgan. Qon gemoglobini globin oqsili va temir kompleksi – gemindan iboratligini isbotlagan. α- va β-xlorofillar tuzilishini aniqlagan.

Tarkibida bittadan N va qo'sh bog' tutgan besh a'zoli geterotsiklik birikmalar qo'sh bog' o'rniga ko'ra quyidagicha nomlanadi:

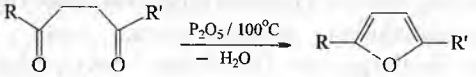


Furan (C_4H_4O, furan) o'ziga xos (xloroform) hidli ,rangsiz, yonuvchan suyuqlik, qayn.T. 32°C. Suvda kam, spirt va efirda yaxshi eriydi. Furan pentozanlar yoki yog'ochni quruq haydash mahsulotlaridan, jumladan, 2-furankarbon (pirosliz) kislotani dekarboksillab olinadi:

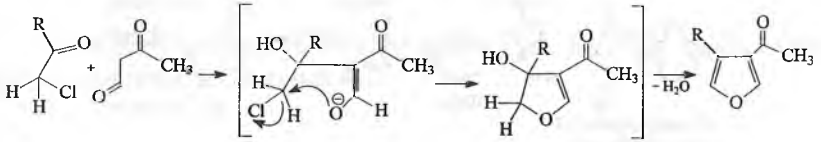


2-furankarbon kislota

Furankarbon va pirrolkarbon kislotalari oson dekarboksillanadi. Furanni gaz fazada furfurolning dekarbonillanishidan ham olinadi. Almashgan furanlar asosan ikki usulda olinadi. Paal-Knor sintezi - 1,4-dikarbonil birikmalarning kislota tabiatli katalizatorlar (P_2O_5, $ZnCl_2$, kislota tabiatli ion-almashinish smolalari) ishtirokida halqalanishi:

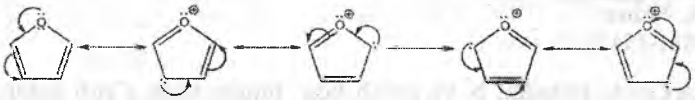


Feyst-Benari sintezi - α-galogenketonlarning 1,3-dikarbonil birikmalar bilan reaksiyalari asoslar ta'sirida boradi:

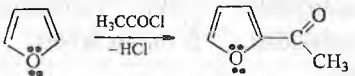


3-Atsilfuranlar aldol kondensatsiyasida hosil bo'ladi. Reaksiyada karbonil komponent sifatida α-xlorketon, metilen komponent sifatida esa 1,3-dikarbonil birikma qatnashadi. Kondensatsiyadan keyin ichkimolekulyar halqalanish (xlorning enolyat-anionga nukleofil almashinishi) va suv chiqib ketishidan furan halqasi hosil bo'ladi.

Furan katta amaliy ahamiyatga ega birikmalar sinfining dastlabki vakili (furfurol, tetragidrofuran, α-metilfuran - silvan) bo'lib, birinchi marta 1870y sintez qilingan, 6 p-elektronli aromatik birikmadir.

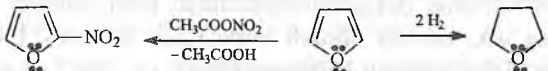


Furan tiofenga nisbatan beqaror. Chunki elektromanfiyligi katta bo'lgan O atomi π-elektronlarning halqa bo'ylab tekis taqsimlanishiga to'sqinlik qiladi. Shu bilan birga furanda elektrofil almashinish reaksiyalari benzol, tiofenlarga nisbatan oson ketadi. Bunga furan halqasining α-C atomlaridagi elektron zichlikning kattaligi sabab bo'ladi. Furanning nisbatan beqarorligi sababli elektrofil almashinish reaksiyalari past haroratda olib boriladi. Masalan:



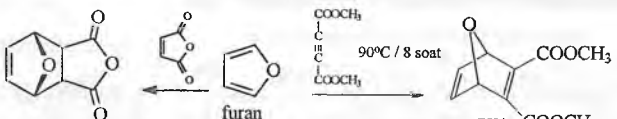
furan 2-atsetilfuran

Furanni galogenlash, nitrolash, sulfolash reaksiyalari pirrolnikiga o'xshash tarzda borib, α-almashgan mahsulotlarga olib keladi. Masalan, u atsetilnitrat (sirka va nitrat kislotalar angidridi) ta'sirida oson nitrolanadi:



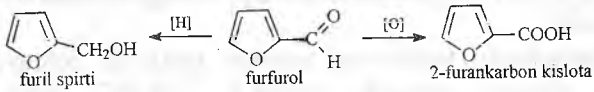
α-nitrofuran furan tetragidrofuran

Furan qo'sh bog'lari bo'yicha birikish reaksiyalariga ham kirishadi. Uning gidrogenlanishidan tetragidrofuran hosil bo'ladi. Furan kon'yugirlangan dienlarga xos Dils-Alder reaksiyasiga ham kirishadi. Masalan, u malein angidridi bilan shunday birikish mahsulotini hosil qiladi.

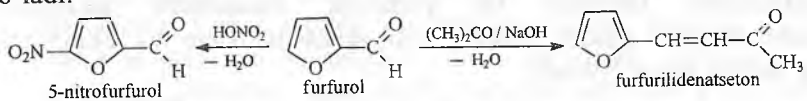


1,2,3,4-tetragidro-1,4-epoksiftalangidrid furan

Furanning muhim hosilalaridan biri *furfurol* (furan-2-karboksaldegid) och-sariq rangli, yangi yopilgan javdar non hidli, moysimon suyuqlik, qayn.T. 162°C, suyuq.T. -38.7°C. U havo, yuqori harorat va yorug'lik ta'sirida tezda qorayadi va smola hosil qiladi. Furfurol somon, yog'och, paxta shulxasi va boshqa mahsulotlar tarkibidagi pentozan polisaxaridlarini kislotali gidroliz qilish orqali olinadi. U barcha aromatik aldegidlarga xos reaksiyalarga kirishadi. Masalan:

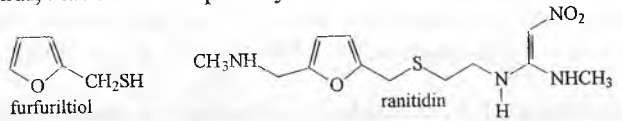


Furfurol boshqa aldegid va ketonlar bilan aldol-kroton kondensatsiyasiga kirishadi. Masalan, uning suyultirilgan ishqor eritmasi katalizatorligida atseton bilan reaksiyasidan furfurilidenatseton hosil bo'ladi:

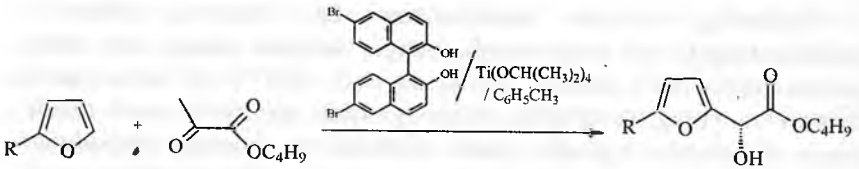


Furfurol erituvchi sifatida, organik sintezda, plastmassalar va dorivor preparatlar (*furatsilin*) olishda ishlatiladi.

Furil spirtining kislotali muhitdagi kondensatsiyasidan polimer mahsulotlar (furan smolalari) hosil bo'ladi. Ularning tuzilishi fenol smolalariga o'xshash – geterohalqalar metilen CH_2 guruhlari orqali bog'langan. Bu smolalarni kislotalar (toluolsulfokislota) katalizatorligida qizdirilganda qo'sh bog'lar ochilib, ularning yangidan tikilishi sodir bo'ladi. Natijada polimer erimaydigan holatga o'tadi. Bunday polimerlar shisha va ko'mirplastlar, yog'och-tola plitalarini presslashda ishlatiladi. Qattiq holdagi furan polimerlari kimyoviy inert (300°C) bo'lib, bu xususiyat ularni korroziya va olovbardosh germetik va mastiklar sifatida ishlatish imkonini beradi. *Furfuriltiol* qovurilgan kofe hidini beradi, *ranitidin* oshqozon yarasida samarali dori vositasidir:

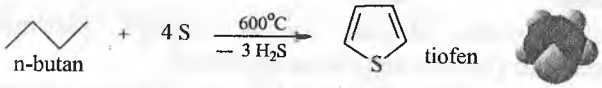


2-Alkil- va –arilfuranlarni glioksilatlar bilan alkillash orqali 2-furil-gidroksiatsetatlar olish mumkin:



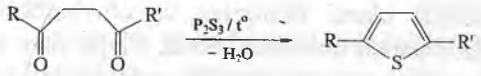
Furan kislotalar ta'sirida oson polimerlanadi. U tetragidrofuran sintezida oraliq mahsulot bo'lib, pirrol olishda ishlatiladi. Furan halqasi *vitamin C* [(5*R*)-[(1*S*)-1,2-digidroksietil]-3,4-digidroksifuran-2(5*H*)-on] tarkibiga kiradi.

Tiofen (thiophene) toshko'mir smolasi tarkibida uchraydi, benzol hidiga ega rangsiz suyuqlik, suyuq.T. −38.2°C; qayn.T. 84°C. Uglevodorodlar va boshqa organik erituvchilarda eriydi, suvda erimaydi. 2-Metiltiofen (qayn.T. 112°C) va 3-metiltiofenlar (qayn.T. 112°C) rangsiz suyuqliklar bo'lib, ko'pgina organik erituvchilarda eriydi. Tiofen toshko'mirni kokslash va yonuvchi slanetslarni parchalash mahsulotlaridan ajratib olinadi. Uni sanoatda butan va oltingugurt bug'laridan sintez qilinadi:

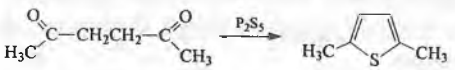


Dastlab S ta'sirida uglevodorod degidrogenlanadi, so'ngra to'yinmagan uglevodorodga H_2S birikadi. Bu usulda uglerod atomlari soni beshtadan oshmagan uglevodorodlar ishlatilishi mumkin, chunki C soni bundan ortganida reaksiya sharoitida kreking sodir bo'ladi.

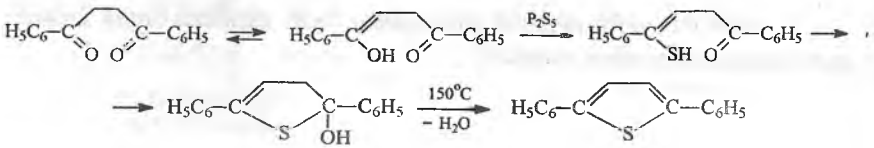
Furan, atsetilen yoki 1,3-butadien va H_2S aralashmasini Al_2O_3 ustidan o'tkazib tiofen olish mumkin. 1,4-Dikarbonil birikmalarning P_2S_5 ta'sirida halqalanishi ham tiofen hosilalariga olib keladi (Paal-Knor).



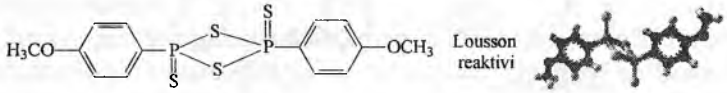
Masalan:



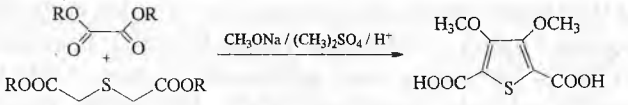
1,2-Dibenzoiletanga P_2S_5 ta'sirida 2,5-difeniltiofen olish mumkin.



Oltingugurt kirituvchi sifatida Lousson reaktivi ham ishlatiladi:

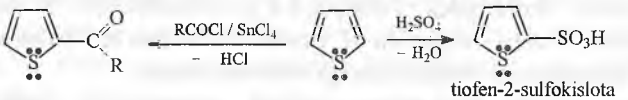


Dialkiltioatsetatning ishqoriy muhitda 1,2-dikarbonil birikma (oksalat kislota efiri) bilan o'zaro ta'siridan almashgan tiofenlar olinadi (Xinsberg usuli):



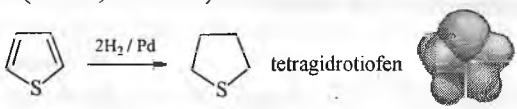
Asos ta'sirida dialkiltioatsetatdan binukleofil dianion hosil bo'ladi, u elektrofil karbonil markazlarga hujum qiladi.

Tiofenda aromatik barqarorlik xossa pirrol va furanga nisbatan kuchli ifodalangan. Elektrofil almashinish reaksiyalari nisbatan sust boradi. Uning yadrosi pirrol va furanga nisbatan barqaror bo'lib, kislotalar ta'sirida parchalanmaydi, oson nitrolanadi, sulfolanadi va galogenlanadi. Masalan, kons. H_2SO_4 ta'sirida sulfolash sovuq holda ham deyarli 100% unum bilan boradi. Bu reaksiya texnik benzolni tiofen qo'shimchasidan tozalashda ishlatiladi:

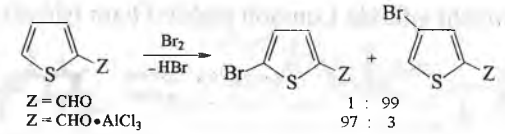


tiofen-2-sulfokislota

Tiofen oksidlovchi va qaytaruvchilar ta'siriga nisbatan barqaror. Furanga nisbatan qiyin gidrogenlanadi. Uni katalitik gidrogenlab tetragidrotiofen (tiofan, thiolane) olinadi:



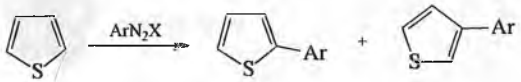
Elektrofil almashinish reaksiyalarida (galogenlash, nitrolash, formillash, deyteriylash va b.) tiofen benzoldan sezilarli darajada faol (ba'zan 10000 marta). Reaksiya odatda halqaning α-holatida sodir bo'ladi (boshqa holatlardan 2-3 marta tez). 2-Holatda II-guruh orientantlari bo'lgan tiofen hosilalarining elektrofil almashinish reaksiyalari 2,5-holatlarda dialmashgan mahsulotlar hosil qiladi. $AlCl_3$ bilan kompleks hosil qilish hisobiga 2,4-izomerlarni olish mumkin. Bunda o'rinbosarning elektronakseptorlik qobiliyati keskin ortadi:



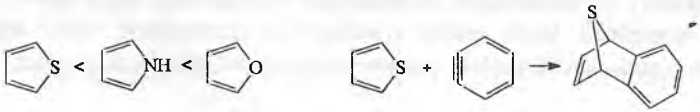
Tiofen va uning hosilalari benzol analoglariga nisbatan beqarorligi sababli ularning ko'pgina reaksiyalari polikondensatsiya va parchalanish bilan birga sodir bo'ladi. Tiofen yumshoq sharoitdagina uchlamchi va ikkilamchi (birlamchi emas) alkilgalogenidlar ta'sirida oson alkillanadi. Tiofen va uning I guruh o'rinbosarlar tutgan hosilalari benzol eritmasida $SnCl_4$ yoki $SnCl_2$ ishtirokida oson atsillanadi. Tiofenni DMFA yoki N-metilformanilid ta'sirida formillash $POCl_3$ ishtirokida boradi. Uning aldegid va ketonlar bilan aproton yoki proton kislotalar ishtirokida o'zaro ta'siridan di(2-tienil)metan qatori birikmalari hosil bo'ladi.

Tiofen va uning hosilalari litiyorganik birikmalar ta'sirida to'g'ridan-to'g'ri metallanadi (mexanizmi – protofil almashinish). Reaksiya xona haroratida tez va miqdoriy unumda, ko'pincha yuqori regioselektivlikda α-metallangan hosilalarga olib keladi. Past haroratda (-70°C) C_4H_9Li ta'sirida tiofen halqasidagi galogen atomini metallga almashtirish mumkin; α-holatdagi galogenni almashtirish β-holatga nisbatan oson, shuningdek, yodning Li ga almashinishi Br ga nisbatan oson boradi. Tiofen halqasida II guruh o'rinbosarlari tutgan hosilalar nukleofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi.

Tiofen qatori birikmalar radikal almashinish reaksiyalariga kirishishi mumkin. Masalan, tiofenni arillashda 2- va 3-ariltiofenlar hosil bo'ladi; furanni arillash esa regiospetsifik holda 2-holatda boradi (Gomberg-Baxman-Xey reaksiyasi):



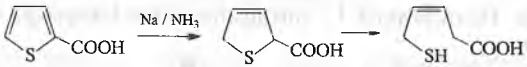
Tiofenda to'yinmaganlik xossasi kuchsiz ifodalangan. Masalan, dien sinteziga faqat kondensirlangan tiofenlar (benzo[c]tiofen) kirishadi. Besh a'zoli bir geteroatomli geterotsiklik birikmalarning Dils-Alder reaksiyasidagi reaksion qobiliyati quyidagi qatorda ortadi, chunki shu qatorda ularning aromatikligi kamayadi, dienlik tabiati ortadi:



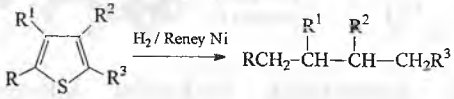
Tiofen kuchli dienofil bo‘lgan arinlar bilangina bunday reaksiyaga kirishishi mumkin.

Tiofen qatorida gidrogenlash qiyin sodir bo‘ladi, chunki u ko‘pgina katalizatorlarga zaharlovchi ta’sir ko‘rsatadi. Shunday bo‘lsada tiofen Pd/C, MoS va b. ishtirokida tetragidrotiofenga (*tiofan*, suyuq.T. -96.2°C, qayn.T. 121°C) o‘tadi. Ion gidrogenlash (masalan, CF_3COOH va $(C_2H_5)_3SiH$ ta’sirida) sharoitida digidrotiofen gomologlari tiofanlarga oson o‘tadi.

Suyuq ammiakdagi Na ta’sirida tiofenni qaytarib digidrotiofen olish mumkin. Tiofen gomologlarining bunday reaksiyasi digidrohosilalar hosil bo‘lish bosqichida to‘xtamaydi, balki ular halqa ochilishi mahsulotlariga o‘tadi. Masalan:



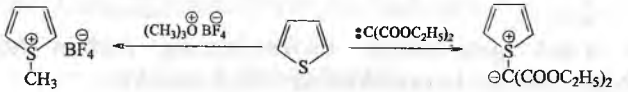
Reney nikeli ta’sirida almashgan tiofenlarni gidrogenlash desulfurlanish bilan boradi va alifatik birikmalar hosil bo‘ladi:



Bu reaksiyadan foydalanib tiofen hosilalaridan karbon kislotalar, yuqori molekulyar massali spirtlar, oddiy efirlar, aminospirt va aminokislotalar, makrotsiklik ketonlarning laktamlari, ketokislotalar va ketolaktonlar olish mumkin.

Tiofen va uning hosilalari oksidlovchilar ta’siriga chidamli. Ularga H_2O_2 yoki peroksokislotalar ta’sir qilinganda sulfoksidlargacha (erkin holda ajratib olinmagan) yoki sulfonlargacha oksidlanadi. Bu birikmalar tuzilishiga ko‘ra Dils-Alder reaksiyalarida dien va dienofil sifatida ishtirok etishi mumkin.

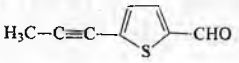
Tiofenga ayrim alkillovchi agentlar yoki di-(etoksikarbonil)karben ta’sirida III valentli musbat zaryadlangan S atomi tutgan birikmalar (*sulfoniy*) hosil bo‘ladi. Masalan:



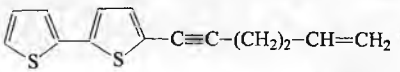
Tiofen qatori birikmalari orasida elementlarni ajratish uchun reagentlar, optik oqartiruvchilar (2,5-tiofendikarbon kislotalar asosida), fiziologik faol birikmalar mavjud. Tiofenning ko‘pgina hosilalari dori preparatlari (antigelmint - kombantrin, modifikatsiya qilingan

antibiotiklar - sefalotin, sefaloridin), elektr toki o'tkazuvchi polimerlar olishda monomer sifatida ishlatiladi.

Tiofen hosilalari zamburug'lar va ayrim yuqori o'simliklar tarkibida uchraydi. Masalan, *Daedelia juniperina* zamburug'i va *Echinops spaerocephalus* ildizlari tarkibida to'yinmagan tiofen hosilalari topilgan:

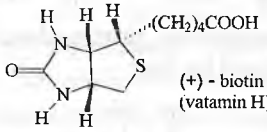


Daedelia juniperina zamburug'idan olingan 2-formil-5-propin-1-il-tiofen

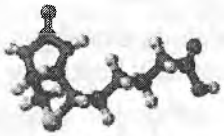


Echinops spaerocephalus ildizlaridan ajratilgan 2-(geksen-5-in-1-il)-5-(tiofenil-2)-tiofen

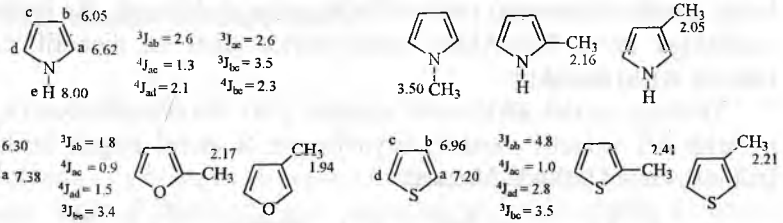
Achitqi va tuxumlar tarkibida tiofen kislotasining tabiiy hosilasi (+)-*biotin* (vitamin H) uchraydi. U tetragidrotiofen halqasiga ega:



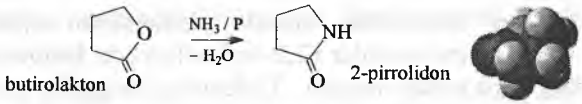
(+) - biotin . (vatamin H)



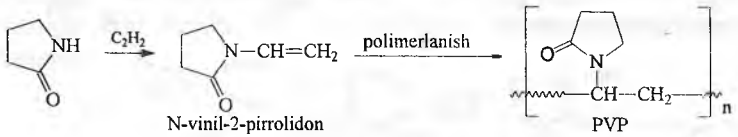
Besh a'zoli geterotsiklik birikmalar UB-spektrning yuqori intensivlikdagi 180-210nm sohasidagi (λ_{max}: tiofen 190nm, furan 200nm va pirrol 209nm) va kam intensivlikdagi 230-270nm sohada yutilish chiziqlariga ega. Pirrol, furan va tiofen molekulalaridagi C-H bog'i protonlari ^1H YaMR-spektrning 6.0-7.4m.u. sohasida namoyon bo'ladi. Pirrol, furan, tiofen va ularning metil-hosilalari ^1H YaMR-spektrida protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari quyida keltirilgan:



Besh a'zoli geterotsiklik birikmalarning muhim hosilalaridan bo'lgan 2-pirrolidonni butirolaktondan olish mumkin:



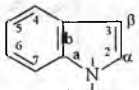
Pirrolidon (γ-butirolaktam, pirrolidin-2-on) – rangsiz o'ziga xos hidli suyuqlik. Erituvchi sifatida va polivinilpirrolidon olishda ishlatiladi. Pirrolidon halqasi dori vositalari tarkibiga kiradi. 2-Pirrolidonning atsetilen bilan kondensatsiyasidan N–vinil-2-pirrolidon hosil bo'ladi. U oson polimerlanadi (polivinilpirrolidon):

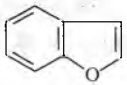


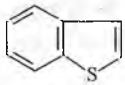
N-vinil-2-pirrolidon PVP

5. Benzol halqasi bilan kondensirlangan besh a'zoli geterotsiklik birikmalar

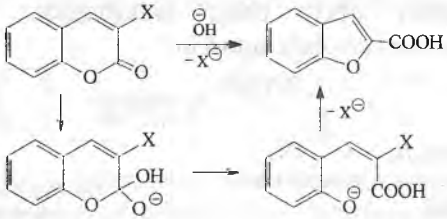
Toshko'mir smolasi tarkibida indol (benz[b]pirrol), kumaron, tionaftenlar bo'ladi:







1-Benzofuran salitsil aldegidini xlorsirka kislotasi bilan O-alkillash va olingan efirning degidrogenlanishda hosil bo'ladi. Kumaringa ishqorlar ta'siridan ham benzofuran halqasini hosil qilish mumkin (*Perkin qayta guruhlanishi*):

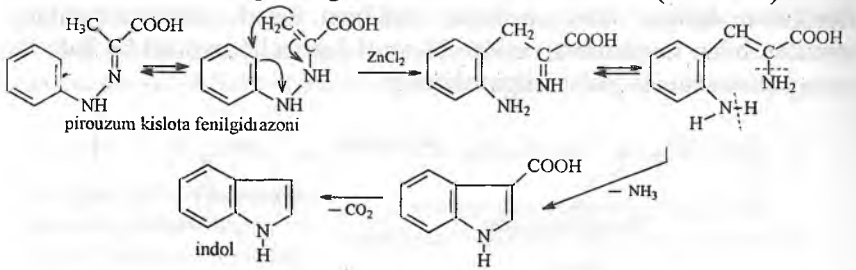


Izobenzofuran beqaror bo'lib, uning reaksion qobiliyati yuqori, tez polimerlanadi. Uning kompleks birikmalari barqaror.

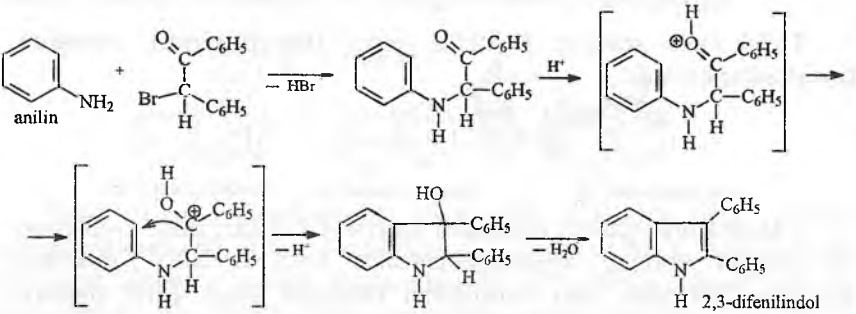
6. Indol guruhi

Indol (indole) rangsiz kristall, o'ziga xos noxush hidli, suvda erimaydi, etanol, efir va toluolda yaxshi eriydi, suyuq. T. 52-53°C. Kam miqdordagi indol yoqimli gul hidiga ega. Bayer o-nitrodolchin kislotasi va KOHni birgalikda suyuqlantirib indol, so'ngra uning hosilalarini

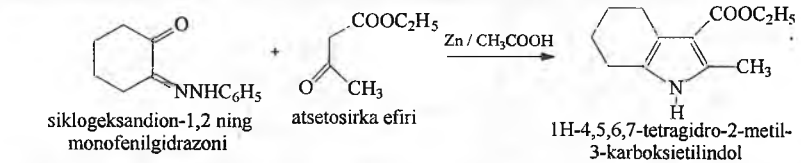
sintez qilgan. Bayer etilanilindan ham indol sintez qilgan. Indolni pirouzum kislotasining fenilgidrazonidan olish mumkin (E. Fisher):



Indol hosilalarini olishning Bishler usuli aromatik aminlarning α-galogen, α-oksikarbonil birikmalar bilan o'zaro ta'siriga asoslanadi:

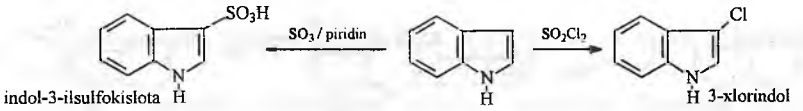


α-Diketon (masalan, siklogeksandion) monofenilgidrazonining β-ketoefir (atsetosirka efiri) bilan reaksiyasida kondensirlangan tetragidroindol hosilalarini olish mumkin:

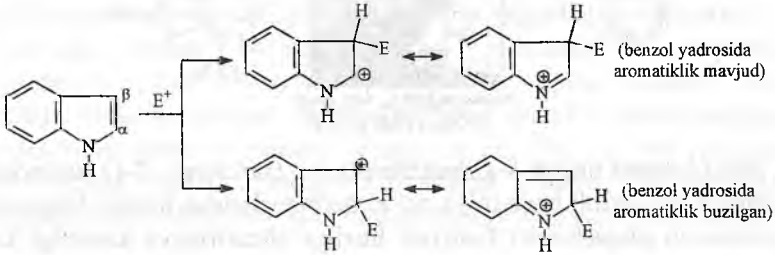


Indol va uning hosilalarini olishning boshqa usullari ham ko'p. Sanoatda indol toshko'mir smolasidan (toshko'mir smolasi 3-5% indol saqlaydi) olinadi.

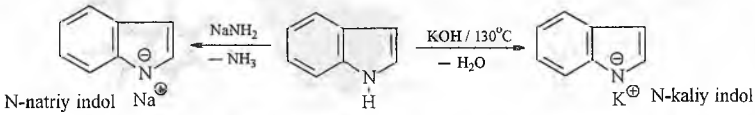
Molekulasida benzol halqasi mavjudligi indoldagi pirrol halqasining reaksion qobiliyatini kamaytiradi. Elektrofil almashinish reaksiyalari indolning 3-holatida sodir bo'ladi. Chunki β-holatda σ-kompleks hosil bo'lishi va "+" zaryadning delokallanishi benzol halqasidagi aromatiklikning buzilishiga olib kelmaydi:



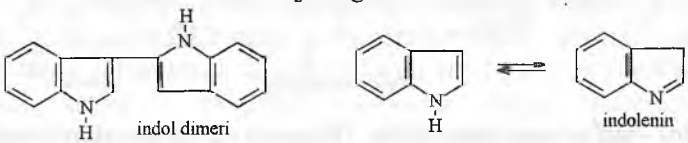
Aksincha, elektrofil hujumi α-holatga borsa, σ-kompleksdagi "+" zaryadning delokallanishi benzol halqasidagi aromatiklikning buzilishiga olib keladi, bu esa molekula uchun energetik noqulay hisoblanadi:



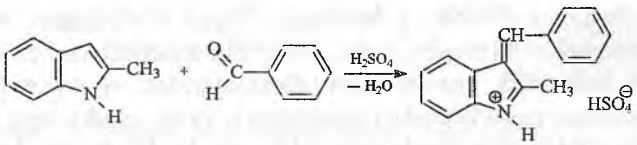
Indol pirrolga nisbatan yanada kuchsiz asos bo'lib, kislotalar bilan tuz hosil qilmaydi. U kuchsiz kislota xossasiga ega (pK_a=16.97):



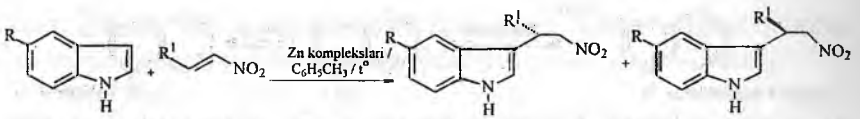
Kuchli kislotali muhitda indol dimerlanishi va trimerlanishi mumkin. Bunday reaksiyalarning borishi indolning ajratib olinmagan tautomer shakli – *indolenin* mavjudligi bilan izohlanadi:



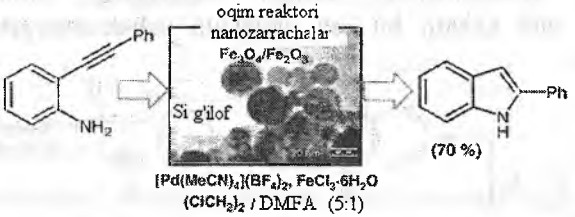
Indol hosilalari kondensatsiya reaksiyalariga kirishadi. Masalan, 2-metilindolning benzaldegid bilan H_2SO_4 ishtirokida kondensatsiyasidan indolenin shaklning hosilasi olinadi:



Indol hosilalari Zn komplekslari katalizatorligida nitroalkenlar bilan 3-holatga alkillanadi. Haroratni o'zgartirish natijasida optik faol izomerlardan birining unumini oshirish mumkinligi ko'rsatilgan:



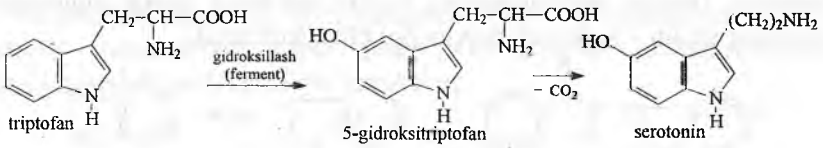
Zamonaviy usullardan birida 2-fenilindol olish sxemasi quyidagicha:



Indol halqasi tutgan 5-gidroksitriptamin (*serotonin*, 3-(2-aminoetil)-5-gidroksi-1H-indol) bosh miya neyromediatorlaridan biridir. Organizmda serotonin almashinish faoliyati buzilsa shizofreniya kasalligi kelib chiqadi.



Triptofandan serotonin sintezi quyidagi sxema bo'yicha boradi:



Indol parfyumeriyada hidlar fiksatori va ayrim dori vositalarini (indometatsin) tayyorlashda ishlatiladi. 3-Indolilsirka kislota o'simliklar o'sishiga kuchli ta'sir qiluvchi birikmalar (auksinlar, gibberelinlar) qatoriga kiradi.

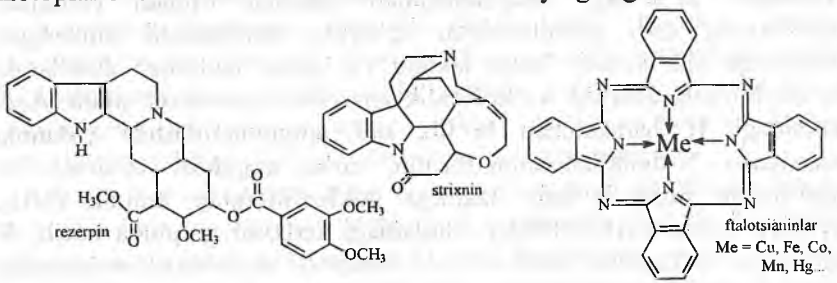
S.F. Oripova (1939y.t.) Markaziy Osiyo o'simliklari tarkibidagi oltingugurt saqlovchi tropan, indol, pirrolidin alkaloidlarini o'rgangan.

Indol yadrosiga ega bo'lgan alkaloidlardan *rezerpin* tibbiyotda arterial bosimni pasaytiruvchi (gipotenziv), ya'ni, gipertoniya kasalligiga qarshi va ruhiy zo'riqishda samarali vosita bo'lib, molekulasida oltita asimmetrik C atomi tutadi, u 64ta izomerga ega birikmaning yagona farmakologik ta'sir namoyon qiluvchi vakilidir. *Rezerpin* – sariq mayda

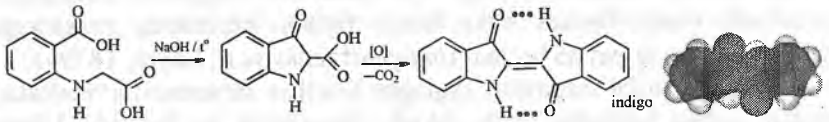
kristall kukun, suv, etanol, efirda kam, xloroform va sirka kislotada yaxshi eriydi.

Strixnin alkaloidi molekulasi yettita halqadan iborat. Uning tarkibidagi ikkita N atomidan bittasi asosli xossa namoyon qiladi. Tarkibida C=C qo'sh bog'i borligi sababli strixnin gidrogenlanadi, bromli suv va $KMnO_4$ eritmasini rangsizlantiradi. U kuchli zahar. Kam miqdorlarda markaziy nerv sistemasini uyg'otadi, skelet va yurak mushaklarini tinchlantiradi, yuqori miqdorlari tutqanoqqa olib keladi.

Indolga izomer bo'lgan *izoindol* molekulasida aromatiklik yo'qolgan, u asosan dienlarga o'xshash reaksiyalarga kirishadi, oddiy sharoitda beqaror birikma. Ammo tarkibida izoindol skeleti saqlagan minglab *ftalotsianin* bo'yoqlari olingan bo'lib, ular bo'yash xossalari, katalizotorligi, elektr o'tkazishi, fotoeffekt xossalari va radioaktiv izotoplar olishda ishlatilishi kabi muhim ahamiyatga ega birikmalardir:

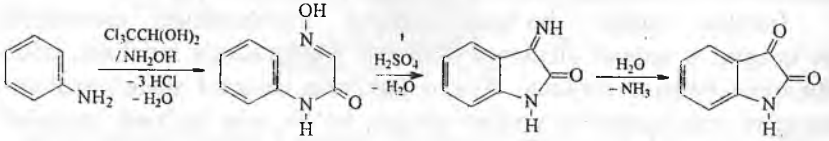


Indigo - 2-(1,3-digidro-3-okso-2H-indol-2-iliden)-1,2-digidro-3H-indol-3-on, (2,2'-biindolin)-3,3'-dion - binafsha rangli kristall, organik erituvchilarda (nitrobenzol, xloroform) kam eriydi; kub bo'yog'i sifatida ishlatiladi, suyuq.T. 390-392°C. Sanoatda indigo N-fenilglitsinni Klayzen kondensatsiyasi bo'yicha halqalanishidan olinadi. Bunda dastlab indoksilat hosil bo'ladi, u havo kislorodi ta'sirida indigogacha oksidlanadi. Indigoning laboratoriyada sintezi quyidagicha:



Indigo sanoat miqyosida jinsi matolarini bo'yash uchun ko'p miqdorda ishlab chiqariladi. 6,6'-Dibromindigo ham bo'yoq. Indigoni sulfolab indigokarmin (indigo-5,5'-disulfokislota) olinadi, u oksidlanish-qaytarilish indikatori (pH=11.6-14.0) bo'lib, siyoh, akvarel bo'yoqlari tayyorlashda ishlatiladi.

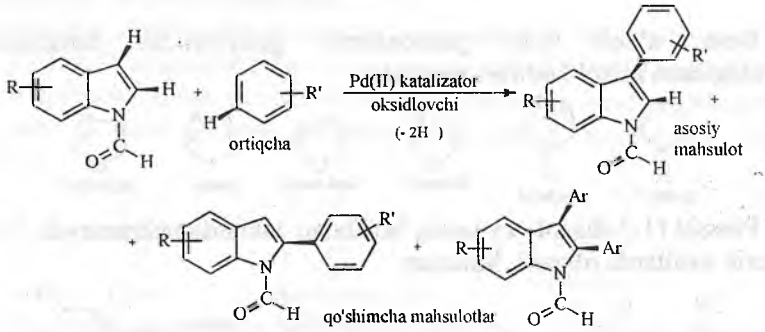
Izatin (indol-2,3-dion) qizil kristall modda, suvda kam eriydi, ishqorning suvli eritmasi, xloroform va etanolda yaxshi eriydi, atseton, benzol, metil spirti va qaynoq suvda ham eriydi. Izatin sanoatda anilin va xloralgidratdan sintez qilinadi (Zandmeyer). Dastlab anilinning xloralgidrat va gidroksilamin bilan suvli eritmadagi kondensatsiyasidan izonitrozoatsetanilid olinadi. Ikkinchi bosqichda u kons. H_2SO_4 ta'sirida ichkimolekulyar qayta guruhlanib izatinni hosil qiladi. Shu usulda almashgan anilinlardan izatin hosilalarini olish mumkin.



Anilinlarning oksalilxlorid bilan ta'siridan xloroksoanilid, uning Lyuis kislotalari ta'siridagi halqalanishidan izatinlar olinadi (Shtolle). Indollarning turli oksidlovchilar ta'sirida oksidlanishi almashgan izatinlarga olib keladi. Izatin laktam va laktim tautomer shakllarida bo'lib, kuchsiz asoslilik va kislotalik xossalarini namoyon qiladi. Azot atomidagi H harakatchan bo'lib, uni aminometillashda (Mannix reaksiyasi) N-dialkilaminometilizatin, sirka angidridi ta'sirida N-atsetilizatin hosil bo'ladi. Izatinga nukleofillarning hujumi (NH_3, NH_2OH, N_2H_4, $C_6H_5NHNH_2$) 3-holatdagi karbonil guruhida borib, 3-almashgan mahsulotlar hosil bo'ladi. Elektrofil almashinish reaksiyalari esa laktam azot atomining yo'naltiruvchi ta'siri natijasida izatin aromatik halqasining 5- va 7- (azotga nisbatan *para-* va *orto-*) holatlarida sodir bo'ladi. Masalan, bromlash va nitrolash 5-holatda kuzatiladi. Izatin va uning ayrim hosilalari indigoid bo'yoqlar olishda yarimmahsulotlar hisoblanadi. Ular benzoldagi tiofenni, havodagi pirrol va merkaptanlarni fotometrik aniqlashda ishlatiladi. Izatinning gidroksilamin bilan o'zaro ta'siridan izatin-β-oksim olinadi. U uranni va boshqa oraliq metallarni (Ag, Co) sifat va miqdoriy aniqlashda ishlatiladi. Izatin benzol bilan kons. H_2SO_4 ishtirokida reaksiyaga kirishsa ko'k rang paydo bo'ladi (*indofenil reaksiyasi*, Bayer, 1879y).

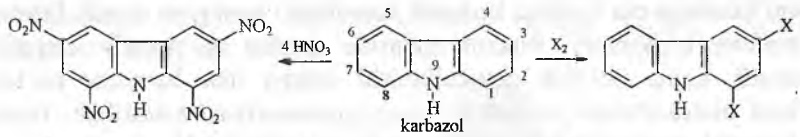
Tarkibida indol fragmenti saqlagan biarillar farmatsevtik vositalar, diodlar, suyuq kristallar va b. ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Ularni Suzuki usulida olinadi (galogenaren va arilbor kislotasining kross-birikishi, Pd katalizatori). Aromatik birikmaga galogen va H_3BO_3 qoldiqlarini kiritish sintez bosqichlarini ko'paytiradi, biarillar unumini kamaytiradi, birikishdagi qo'shimcha mahsulotlarni yo'qotish muammolarini keltirib chiqaradi. Kross-birikish reaksiyasidan farqli

ravishda ikkita aromatik birikmadagi C-H bog'larini bevosita faollantirish evaziga biarillar sintezi amalga oshirilgan:

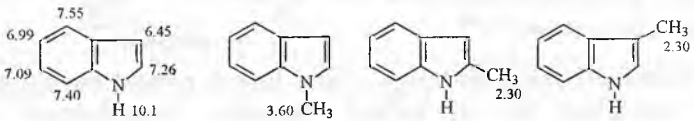


Natijada biarillar sintezi uchun H_3BO_3 hosilalari yoki arilgalogenidlarni ishlatish zarurati bartaraf etilgan. Benzol va N-atsetilindolning bevosita reaksiyasidan foydalanib biarillar sintez qilish mumkin [Fagnu (Fagnou), Styuart (Stuart)]. Dastlab ikkala aromatik birikmaga kerakli funksional guruhlar kiritildi. Ushbu topilgan reaksiya yuqori unum va yuqori tanlanish hisobiga amalga oshadi, bunda qo'shimcha gomo-birikish mahsulotlari (difenil va bis-indol) hosil bo'lmaydi.

Ikkita benzol yadrosi bilan kondensirlangan pirrol halqasi tutgan aromatik birikma *karbazol* toshko'mir smolasidan olinadi. Elektrofil almashinish reaksiyalari uning 1- va 3-holatlarida sodir bo'ladi. Karbazolni nitrolash va galogenlash reaksiyalarida uning 1,3,6,8-tetraalmashgan hosilalarini olish mumkin:

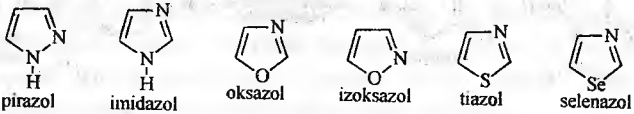


Indol halqasi protonlarining ^1H YaMR-spektrdagi k.s. qiymatlari va bu halqaning metil guruhi protonlarining k.s. qiymatlariga ta'siri:

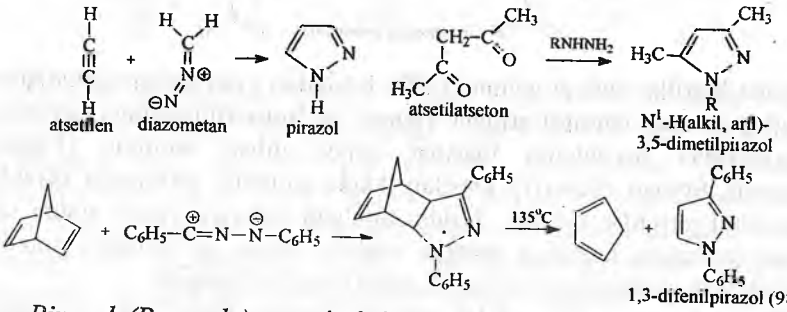


7. Pirazol, imidazol, oksazol, tiazol, selenazol guruhlari

Besh a'zoli ikki geteroatomli geterotsiklik birikmalarga quyidagilarni misol keltirish mumkin:

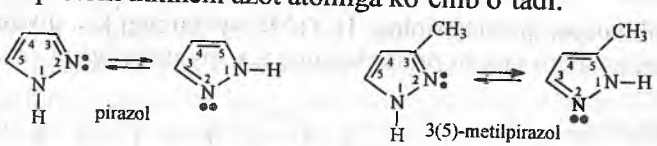


Pirazol (1,2-diazol) va uning hosilalari tabiatda uchramaydi. Ularni sintetik usullarda olinadi. Masalan:



Pirazol (Pyrazole) rangsiz kristall, kuchsiz piridin hidiga ega, suv, etanol va efirda yaxshi eriydi, suyuq.T. 70°C, qayn.T. 187°C. Pirazol qutbsiz erituvchilarda molekulalararo vodorod bog'lar hisobiga dimer va trimerlar hosil qiladi.

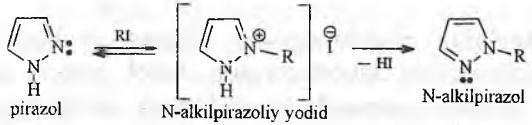
Pirazol piridin tipidagi N atomi hisobiga asosli, pirrol tipidagi N atomi hisobiga esa kuchsiz kislotali xossalarini namoyon qiladi. Demak, u amfoter birikmadir. Pirazol tuzlarida musbat va manfiy zaryadlar aromatik halqa bo'ylab delokallanishi tufayli ular barqaror bo'ladi. Pirazol molekulasida *prototrop (azol) tautomeriyasi* kuzatiladi. Bunda NH-guruhi protoni ikkinchi azot atomiga ko'chib o'tadi:



Ushbu tautomerlarning bir-biriga o'tishi tufayli pirazol molekulasining 3- va 5-holatlari bir xil bo'ladi. Masalan, 3-metilpirazol va 5-metilpirazol bitta moddaning tautomer shakllaridir. Ularni alohida ajratib olishning imkoni yo'q. Bunday birikmalarni nomlashda qavs

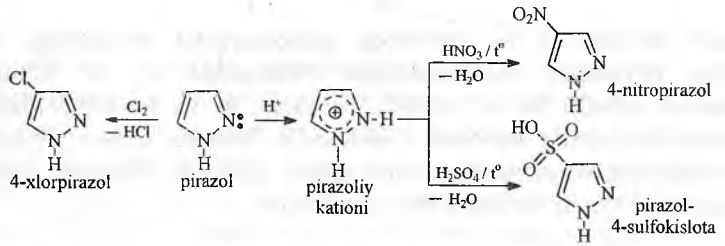
ichida boshqa N atomidan raqamlash boshlanganida o‘rinbosar qanday raqamga ega bo‘lishi ko‘rsatiladi.

Piridin tipidagi N atomining elektronakseptor ta’siri sababli pirazolning elektrofil reagentlar bilan ta’siri sust bo‘ladi. Elektrofil almashinish hujum qiluvchi guruh tabiati va reaksiya sharoitiga bog‘liq. Masalan, alkillash va atsillash reaksiyalarida N-alkil(atsil) mahsulotlar hosil bo‘ldi:



pirazol — N-alkilpirazoliy yodid — N-alkilpirazol

Pirazolning kuchli elektrofil reagentlar bilan reaksiyalari 4-holatda boradi. Uni atsidofoblik xossasi yo‘qligi sababli to‘g‘ridan–to‘g‘ri konsentrlangan HNO_3 va H_2SO_4 ta’sirida nitrolash va sulfolash mumkin:

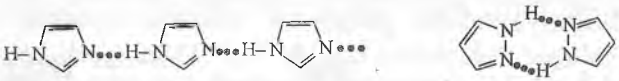


4-xlorpirazol — pirazol — pirazoliy kationi

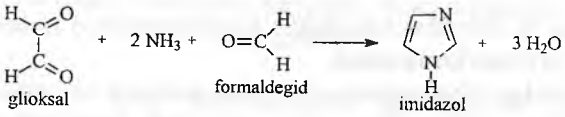
Imidazol (imidazole) rangsiz kristall, suv, spirt va efirda yaxshi eriydi, suyuq.T. 90°C, qayn.T. 256°C. Qutbsiz erituvchilarda molekulalararo vodorod bog‘larning hosil bo‘lishi sababli chiziqli assotsiatlar hosil qiladi.



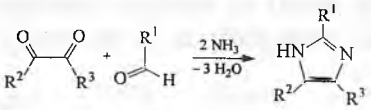
Imidazol va pirazol yuqori suyuqlanish va qaynash temperaturalari bilan ajralib turadi. Chunki ular mustahkam molekulalararo vodorod bog‘lariga ega. Masalan, pirrolning qayn.T. 130°C, pirazolda 187°C, imidazolda 250°C. Imidazol eritmada 20ta va undan ortiq molekulalar tutgan assotsiatlar holatida, pirazol esa dimer holatida bo‘ladi:



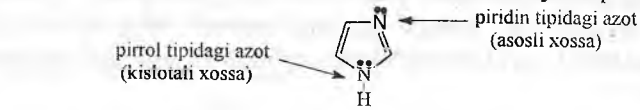
Imidazol birinchi marta glioksalning ammiak va formaldegid bilan kondensatsiyasidan olingan (Debyus, 1858y):



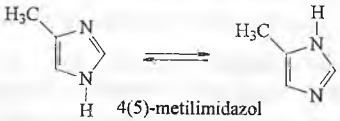
Bu usulda almashgan imidazollarni ham sintez qilish mumkin.



Benzimidazolning oksidlanishidan olingan imidazol-4,5-dikarbon kislotani dekarboksillab laboratoriyada indol sintez qilinadi. Ikki geteroatomli imidazol aromatik 6p-elektronli sistemaga ega. U bir vaqtning o'zida asosli va kislotali xossalarni namoyon qiladi:



Imidazol amfoterligi va prototrop tautomeriyasi mavjudligi bilan pirazolga o'xshaydi. Almashmagan imidazolda 4- va 5-holatlar tautomeriya sababli bir xil bo'ladi. Masalan, 4- va 5-metilimidazollar ayni bitta moddaning tautomer shakllaridir. Shuning uchun imidazolni pirazol kabi ikkiyoqlama raqamlash qabul qilingan. Masalan, 4-metil-imidazolni 4(5)-metilimidazol deb nomlanadi:

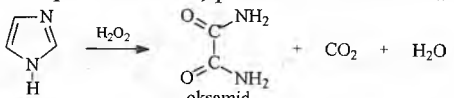


Barcha azollar asoslilik xossalariga ega bo'lib kislotalar ta'sirida tuzlar hosil qiladi. Ular orasida eng kuchli asoslilik xossasi imidazolda (pK_a=7) kuzatiladi. Shuningdek, imidazol pirrol kabi NH-kislota bo'lib, kuchli asoslar (masalan, Grinyar reaktivlari) bilan tuz hosil qiladi.

Imidazolni alkillash va atsillash azot (imin) atomiga ketadi. Pirroldan farqli o'laroq, imidazolni alkillash uchun uni anion holatga o'tkazish talab etilmaydi. Chunki imidazol halqasi tarkibida taqsimlanmagan elektron juftga ega N atomi mavjud, shuning uchun imidazol kuchli nukleofildir.

Kislotali sharoitda imidazolni 4-holatga nitrolash va sulfolash mumkin. Ishqoriy muhitda galogenlar 2-holatga yo'naladi, kislotali muhitda 4-galogen mahsulotlar hosil bo'ladi. Shuningdek, brom va yod ta'sirida 2,4,5-uchgalogenalmashgan mahsulotlar oson olinadi. Kuchli kislota eritmalari va peroksidlar ta'sirida halqa ochiladi.

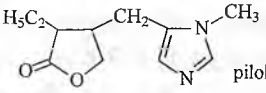
Imidazol halqasi oksidlovchi (O_2, $KMnO_4$) va qaytaruvchilar ta'siriga nisbatan barqaror. Ammo, peroksidlar ta'sirida halqa ochiladi:



imidazol

oksamid
(oksalat kislota diamidi)

Imidazol aromatik diazoniy tuzlari bilan ta'sirlashadi (azobirikish). U qiyin sovunlanadigan murakkab efirlar va karbon kislota amidlari gidrolizida katalizatorlik qiladi. Imidazol asosida hozirgi paytda organik kimyoda ko'p turdagi *ion suyuqliklar* (ионные жидкости; ion liquids) ishlab chiqariladi. Imidazol halqasi almashinmaydigan aminokislota - gistidin tarkibiga kiradi. Ko'z kasalliklarida imidazol halqasiga ega *pilokarpin* alkaloidi qo'llaniladi:



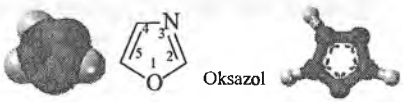
pilokarpin

Azollar elektrofil almashinish reaksiyalarida besh a'zoli 1 geteroatomli geterotsiklik birikmalarga nisbatan kam faollikka ega. Azollar asoslilik xossalariga ega, elektrofil almashinish reaksiyalari esa kuchli kislotali muhitda olib boriladi. Demak, bu sharoitda azollar protonlangan shaklda bo'ladi. Bu esa neytral molekulaga nisbatan elektrofillar ta'sirida ular kam faollik namoyon qilishiga sabab bo'ladi. Shuning uchun azollarni kuchli kislotalar ishtirok etmagan sharoitda galogenlash nitrolash yoki sulfolashga nisbatan oson sodir bo'ladi. 1,2-Azollarda elektrofil almashinish barqaror σ-kompleks hosil bo'lishi sababli 4-holatda ketadi. 1,2-Azollar Fridel-Krafts, Vilsmeyer reaksiyalariga kirishmaydi, diazoniy tuzlari bilan ta'sirlashmaydi:



1,3-Azollarning elektrofil almashinish reaksiyalari ham asosan 4-holatda sodir bo'ladi.

Oksazol (1,3-oksazol, oxazole) rangsiz suyuqlik, etanol va efir bilan aralashadi, qayn.T. = 69°C. *Izoksazol* (1,2-oksazol) rangsiz suyuqlik, suvda kam eriydi, organik erituvchilarda yaxshi eriydi. qayn.T. = 95°C.

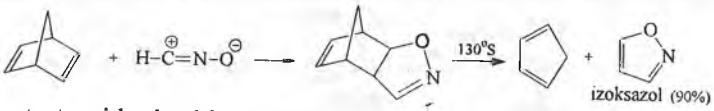


Oksazol



Izoksazol

Retro-parchalanish reaksiyasidan foydalanib izoksazol sintez qilish mumkin:

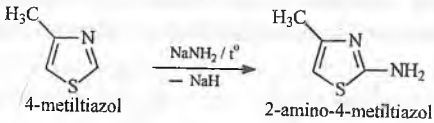


Azot atomidagi erkin elektron juft hisobiga oksazollar kuchsiz asos xossalarini namoyon qiladi. α-Atsilaminoketonlarni mineral kislotlar ishtirokida siklodegidratlash oksazollar sintezida keng ishlatiladi. Oksazollar geteroaromatik birikmalar bo'lsada elektrofil almashinish reaksiyalariga qiyin kirishadi. Bunga N atomining elektronakseptorligi sabab bo'ladi. Oksazol halqasi elektrondonor guruhlar ta'sirida faollashganda elektrofil almashinish reaksiyalari halqaning 4- va 5-holatlarida ketishi kuzatiladi.

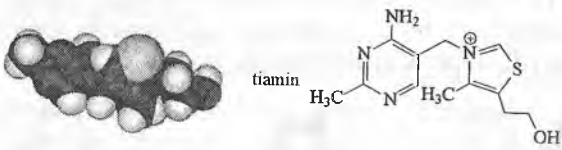
Tiazol (thiazole) yoqimsiz hidli rangsiz suyuqlik, suv va organik erituvchilarda yaxshi eriydi, qayn.T. 117°C:



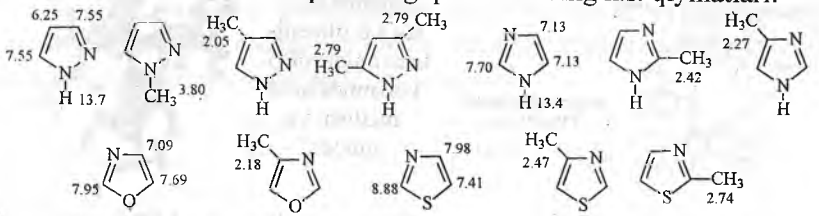
Alkilgalogenidlar ta'sirida tiazol N-alkiltiazoliy tuzlarini hosil qiladi. Piridin tipidagi N atomi tiazol halqasi elektron zichligini kamaytiradi, natijada elektrofil almashinish (5-holatda) reaksiyalari qiyin sodir bo'ladi. Aksincha, bu N atomi ta'sirida 2-holatda nukleofil almashinish imkoniyati yuzaga keladi. Masalan, 4-metiltiazolga $NaNH_2$ ta'sirida 2-amino-4-metiltiazol olinadi:



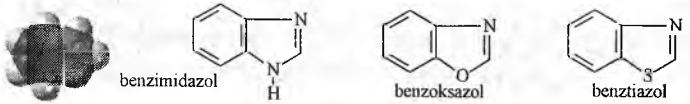
Tiazol qaytaruvchilar ta'siriga chidamli. Peroksikislotalar bilan N-oksidlar hosil qiladi. *Tiamin* alkaloidi (2-[3-[(4-amino-2-metilpirimidin-5-il)metil]-4-metiltiazol-5-il] etanol) tarkibida pirimidin va tiazol halqalari bo'ladi:



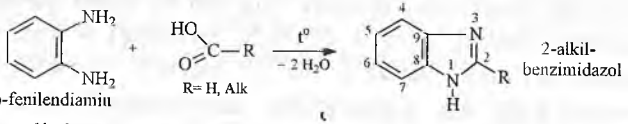
Ikki geteroatomli besh a'zoli geterotsiklik birikmalar va ularning metil-hosilalari ^1H YaMR-spektridagi protonlarining k.s. qiymatlari:



Benzol halqasi bilan kondensirlangan besh a'zoli ikki geteroatomli geterotsiklik birikmalarning vakillari quyidagilardir:

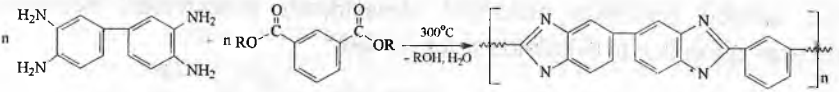


Benzimidazol rangsiz kristall modda, suv, etanol va boshqa qutbli erituvchilarda yaxshi eriydi, suyuq.T. 170°C. Benzimidazol va uning gomologlari o-fenilendiaminni (1,2-diaminobenzol) karbon kislotalar bilan qizdirish orqali olinadi:

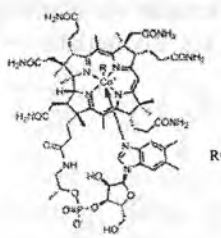


Amfoterligi, prototrop tautomeriyasi, N atomi bo'yicha alkillash reaksiyalariga kirishishi jihatidan benzimidazol imidazolga o'xshaydi. Ammo kondensirlangan benzol halqasi ta'sirida uning asosliligi imidazolga nisbatan kamayadi, kislotaliligi ortadi. Elektrofil almashinish qiyinchilik bilan 5- va 6-holatlarda sodir bo'ladi.

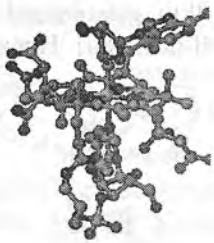
Aromatik tetraminlar (4ta amino-guruhli) va aromatik dikarbon kislotalarning efirlari kondensatsiyasida benzimidazol fragmenti tutgan polimerlar olinadi:



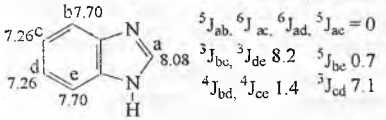
Bunday polibenzimidazollar yuqori mustahkamlik va issiqbardoshlikka ega (500°C gacha). Ulardan plenkalar, tolalar, plastiklar tayyorlanadi. Benzimidazol hosilalari dori preparatlari (dibazol, 2-benzilbenz-imidazol), vitamin B_{12} tarkibiga kiradi.

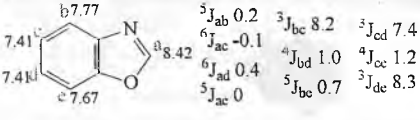


Vitamin B_{12} - α-(5,6-dimetil-benzimidazolil)-kobamidsianid tuzilishi va modeli



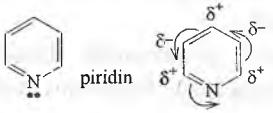
Benzimidazol va benzoksazolning ^1H YaMR-spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari quyidagicha:





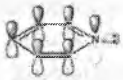
8. Piridin guruhi

Piridin va uning gomologlari asosan toshko'mir smolasi tarkibida uchraydi. Piridin toshko'mir smolasi, yog'och va torfni quruq haydash mahsulotlaridan olinadi. *Piridin* (C_5H_5N, pyridine) – kuchli noxush hidli, rangsiz suyuqlik, suyuq.T. -42°C; qayn.T. 115.6°C; d=0.982. Piridin benzol kabi 6ta π-elektronlar sistemasidan iborat aromatik birikma. Ammo uning elektronlari N atomining elektronakseptorlik ta'siri tufayli notekis taqsimlangan. Natijada α- va γ-holatlarda elektron zichlik kam, β-holatlarda esa yuqori bo'ladi:

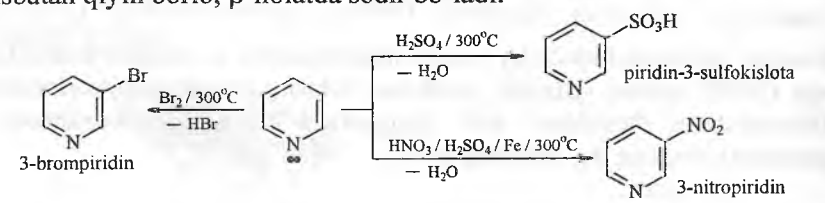






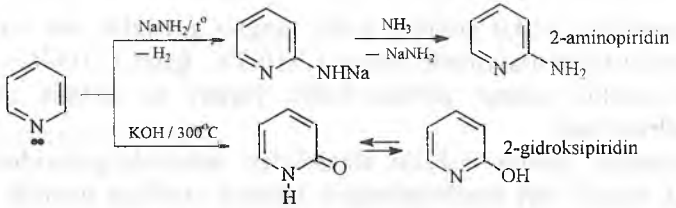


Shu sababli piridinda elektrofil almashinish reaksiyalari benzolga nisbatan qiyin borib, β-holatda sodir bo'ladi:

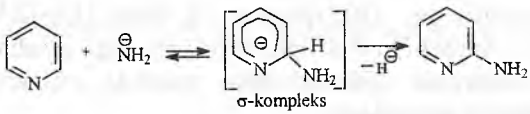


Kuchli kislotali muhitda piridiniy $C_5H_5NH^+$ kationining hosil bo'lishi ham elektrofil almashinishni qiyinlashtiradi.

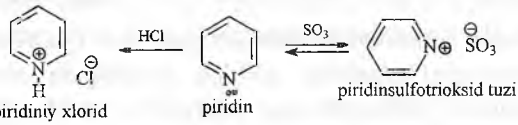
Boshqa aromatik birikmalardan farqli ravishda piridin nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishadi. Nukleofil reagent elektron zichligi kam bo'lgan α- va γ-holatlarga hujum qiladi:



Piridinning natriy amidi (Chichibabin reaksiyasi) yoki KOH bilan reaksiyalarining mexanizmi nukleofil almashinishdir:



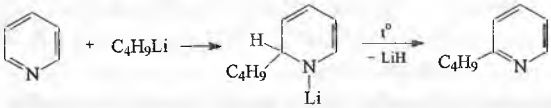
Piridin molekulasidagi azot atomi juft elektronlari pirroldan farqli o'laroq aromatik sistemada qatnashmaydi va u halqadan tashqarida yotadi. Shuning uchun piridin va uning gomologlari asosli xossa namoyon qilib, kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi:



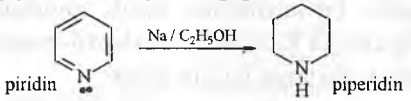
Bunday tuzlar oson gidrolizlanadi.

Elektron juftlari hisobiga piridin aproton kislotalar bilan komplekslar hosil qiladi. Masalan, uning SO_3 bilan kompleksi pirrol va furanni "yumshoq" sulfolovchi agent hisoblanadi.

Alkil va atsilgalogenidlar ta'sirida piridin N-alkil- va N-atsil-piridiniy tuzlarini hosil qiladi. N-Atsilpiridiniy tuzlari aminobirikmalar va spirtlar uchun samarali atsillovchi agentlardir. Piridinni C atomi bo'yicha alkillash alkillitiy reagentlari ta'sirida amalga oshiriladi (*Sigler bo'yicha alkillash*). Reaksiya birikish-ajralish mexanizmida boradi va oraliq birikmalarni ajratib olish imkoni bo'ladi.

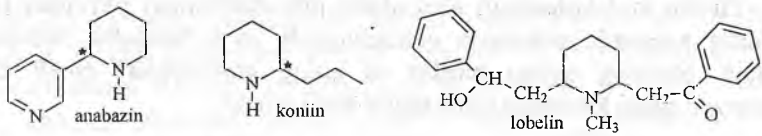


Piridin benzolga nisbatan oson gidrogenlanadi. Uni spirtda natriy metali ishtirokida qaytarish natijasida *piperidin* hosil bo'ladi:



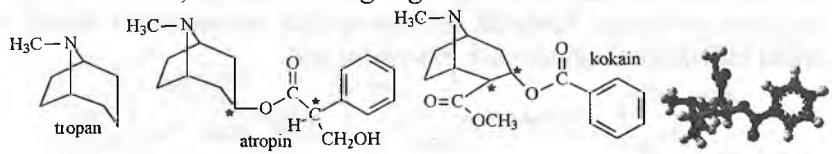
Piperidin – o'tkir ammiak hidli, rangsiz suyuqlik, suv va organik erituvchilar bilan aralashadi, suyuq.T. -10.5°C; qayn.T. 106°C; d=0.861. Uning asoslik xossasi piridinnikidan yuqori va alifatik aminlarga o'xshash bo'ladi.

Anabazin, koniin, lobelin alkaloidlari tarkibida piperidin halqasi mavjud. *Koniin* teri innervatsiyasida ishtirok etadigan harakat va sezgi nervlarining oxirlarini falajlaydi. U birinchi marta sintez qilingan alkaloid hisoblanadi (Ladenburg, 1886y.). Koniin 2ta stereoizomerga ega: (*S*)-(+)-koniin va (*R*)-(-)-koniin. *Lobelin* [*L*-(-)2-benzoilmetil-6-(2'-gidroksi-2'-feniletil)-1-metilpiperidin] va unga o'xshash tuzilishdagi alkaloidlar tibbiyotda gidroxloridlar shaklida nafasni stimullovchi preparatlar sifatida ishlatiladi:

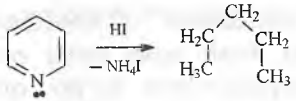


A.P. Orexov tomonidan kashf etilgan va o'rganilgan anabazin [β-(α'-piperidil)piridin] alkaloidi qishloq xo'jaligida zararkunandalarga qarshi insektitsid, tibbiyotda esa xlorgidrat holida chekishga qarshi vosita sifatida qo'llaniladi.

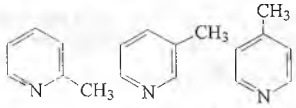
Tropan pirrolidin va piperidin halqalaridan iborat bitsiklik birikma bo'lib, uning hosilalari bo'lgan *atropin* va *kokain* tibbiyotda ishlatiladi. *Atropin* [(±)-β-gidroksi-α-fenilpropion kislotasining tropin efiri] ko'z amaliyotida qorachiqni kattalashtiruvchi, *kokain* (benzoilekgonin metil efiri) esa mahalliy og'riq qoldiruvchi (anestetik) va narkotik vosita sifatida qo'llaniladi. Uning sintetik analoglari p-aminobenzoy kislota hosilalari bo'lib, narkotik ta'sirga ega emas:



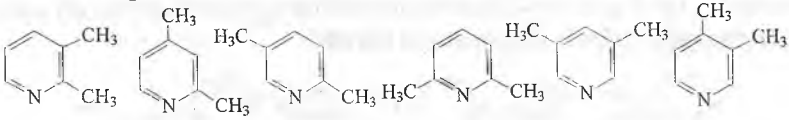
Piridin vodorod yodid bilan qizdirilganda aromatik halqa ochiladi va to'yingan uglevodorod - n-pentan hosil bo'ladi.



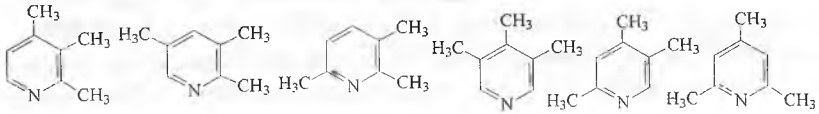
Monometilpiridinlar – *pikolin*lar, dimetilpiridinlar – *lutidin*lar va trimetilpiridinlar – *kollidin*lar deb ataladi. Pikolinlarning 3ta izomeri:



Lutidinlarning 6ta izomeri:



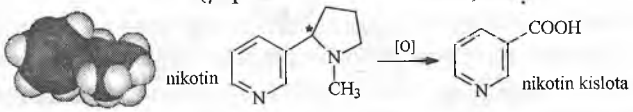
Kollidinlarning 6ta izomeri quyidagi tuzilishga ega bo‘ladi:



Bayer atsetaldegidning NH_3 bilan kondensatsiyasidan pikolinlar va kollidinlar sintez qilgan (1870y). Alkilpiridinlar oson oksidlanib, piridin karbon kislotalarni hosil qiladi. Monopiridinkarbon kislotalar amfoter xossaga ega:

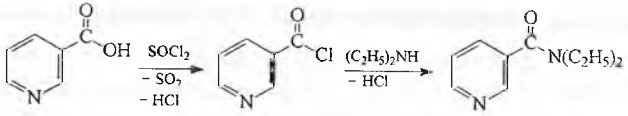


Tamakining barg va ildizlarida bo‘ladigan (8% gacha) *nikotin* tarkibida piridin va pirrolidin halqalari mavjud, u kuchli zahar, uning oksidlanishidan nikotin kislota (β-piridinkarbon kislota) hosil bo‘ladi:

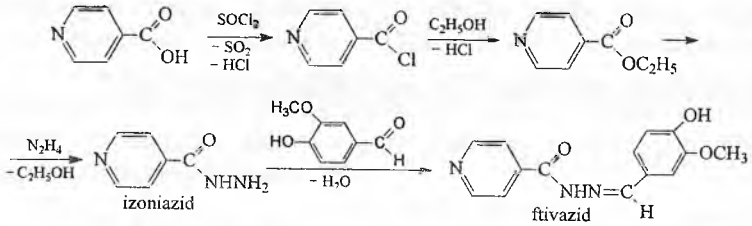


Nikotin (3-[2’-(N-metilpirrolidinil)]piridin) – rangsiz moysimon suyuqlik, suv bilan aralashadi. Havoda tezda oksidlanib qorayadi. Optik faol, zaharli, ammo organizm unga vaqt o‘tishi bilan ko‘nikib qolishi mumkin. Qishloq xo‘jaligi zararkunandalariga qarshi insektitsid sifatida ishlatilgan.

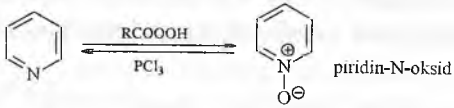
Nikotin kislota dietilamidi (*"Kordiamin"*) markaziy nerv sistemasini stimullovchi, bosh miya nafas olish va harakatlantirish qorinchalarini qo'zg'atuvchi vosita bo'lib, quyidagi sxema asosida olinadi:



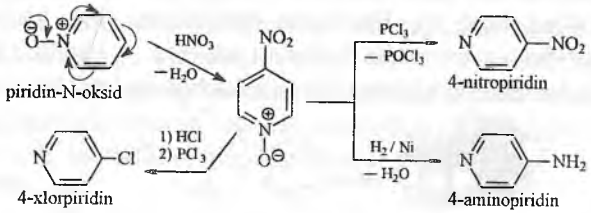
Sil kasalligini davolashda ishlatiladigan izonikotin kislota gidrazidi (*izoniazid*) va 4-gidroksi-3-metoksibenzilidengidrazidi (*ftivazid*) sintezi yuqoridagiga o'xshash sxema orqali boradi:



Piridin qatori birikmalaridan peroksidlar ta'sirida N-oksidlar olish mumkin. Ular qaytarilganda yana dastlabki piridinlarni hosil qiladi:



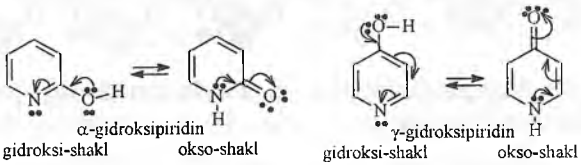
Kislorod atomining elektrondonorligi (+M) ta'sirida piridin-N-oksid molekulasi piridinga nisbatan elektrofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi. Bu γ-almashgan piridinlarni olish imkonini beradi:



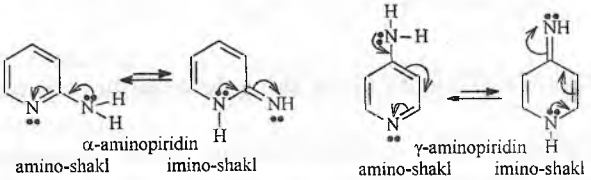
N-Oksidlarni alkillash va atsillash O atomi bo'yicha ketadi va N-alkoksi- va N-atsiloksipiridiniy tuzlari hosil bo'ladi. N-Oksidlarning nukleofil almashinish reaksiyalari asosan 2-holatda sodir bo'ladi.

Gidroksi- va aminopiridinlar gidroksi- va okso-tautomer shakllarda mavjud bo'ladi. α- va γ-Gidroksipiridinlar suvli eritmalarda asosan

okso- (piridon) shaklda, qutbsiz erituvchilar va gaz fazada esa gidroksi-shaklda bo'ladi:

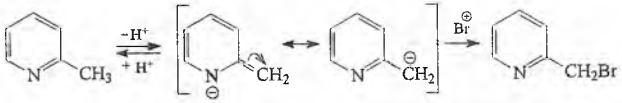


Bundan farqli o'laroq α- va γ-aminopiridinlarda amino-shakl barqaror:

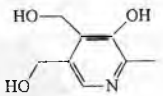


Ularda elektrofil almashinish reaksiyalari OH yoki NH_2-guruhlarga nisbatan *orto-* va *para*-holatlarda sodir bo'ladi.

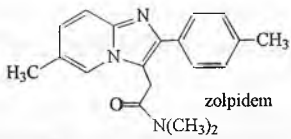
Piridinning α- va γ-metil (alkil) hosilalaridagi CH_3 guruhning H atomlari kuchli nukleofil reagentlar (masalan, $NaNH_2$, C_6H_5Li) ta'sirida deprotonlanadi, hosil bo'ladigan anion elektrofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirishadi:

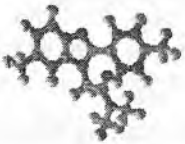


Piridinning muhim hosilalaridan biri sifatida vitamin B_6 ni misol qilib keltirish mumkin:



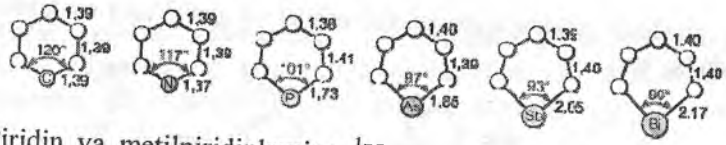
3-gidroksi-4,5-bis(gidroksimetil)-2-metilpiridin (*vitamin B_6*)



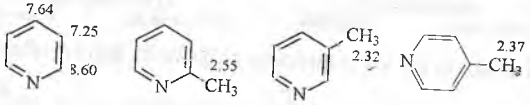


N,N,6-Trimetil-2-(4-metilfenil)imidazolo[1,2-a]piridin-3-atsetamid tartrat tuzi holida (*zolpidem*) imidazopiridinlar qatoriga mansub uyqu chaqiruvchi zamonaviy vositalar tarkibiga kiradi. U AQSh va Evropada keng ishlatiladi. Benzodiazepinga o'xshash bo'lib, miorelaksant, anksiolitik, sedativ, amnestik va tutqanoqqa qarshi ta'sirlarga ega.

Benzol, piridin, fosforin, arsabenzol, stilbabenzol va vismabenzollardagi bog' uzunliklari (Å) va burchaklari quyidagicha bo'ladi:

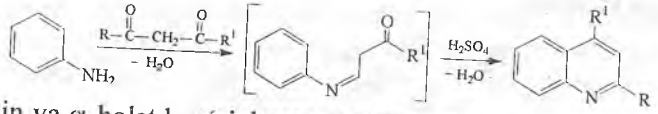


Piridin va metilpiridinlarning ^1H YaMR-spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari:

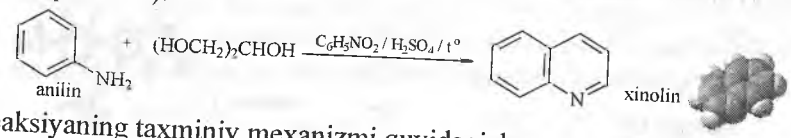


9. Kondensirlangan olti a'zoli geterotsiklik birikmalar

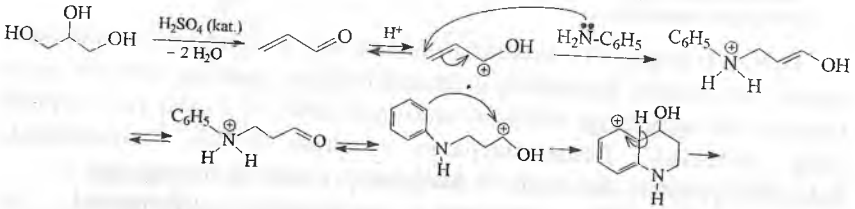
Benzol halqasi bilan kondensirlangan piridin - *xinolin* – noxush hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib suv, etanol, efir va boshqa organik erituvchilar bilan yaxshi aralashadi, suyuq.T. -16 °C, qayn.T. 237°C. U suv bug'i bilan haydaladi. Xinolin toshko'mir smolasidan olinadi. Xinolinning 2- va 4-holatlarida o'rinbosarlar tutgan hosilalarini anilinning β-diketonlar bilan kislotali muhitdagi kondensatsiyasidan olish mumkin (Komb).

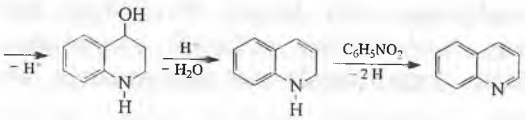


Anilin va α-holatda o'rinbosar saqlamagan anilinlarga sulfat kislota muhitida glitserin va nitrobenzol ta'sirida ham xinolinlar olish mumkin (Skraup sintezi):

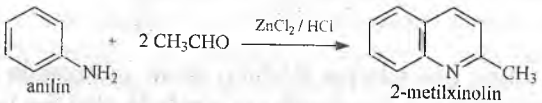


Reaksiyaning taxminiy mexanizmi quyidagicha:

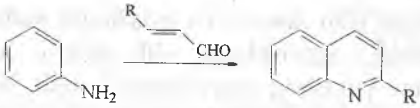




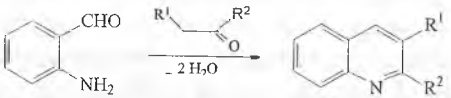
Piridin halqasida alkil o'rinbosarlar tutgan xinolinlar aromatik aminga aldegid ta'sir ettirib olinadi (Dyobner-Miller):



Ushbu reaksiyalar dastlab to'yinmagan aldegid hosil bo'lishi va ularning anilin bilan halqalanish reaksiyasiga kirishishi, so'ngra hosil bo'lgan digidroalkilxinolinlarning oksidlovchilar ta'sirida alkilxinolinlarga o'tishi bilan boradi.



2-Aminobenzaldegid va α-metilen guruhi tutgan karbonil birikmalarning o'zaro ta'siri (Fridlender sintezi) hozirda deyarli ishlatilmaydi.

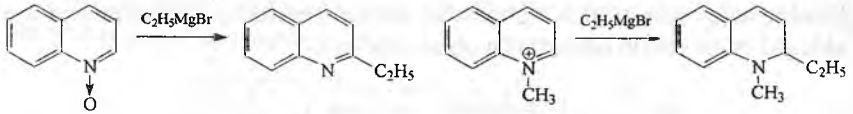


Xinolinning asoslilik xossasi (pK_a 4.9) anilindan yuqori, piridindan kam bo'lib, unga alkilgalogenidlar ta'sirida to'rtlamchi xinoliniy tuzlari hosil bo'ladi. Xinolin kimyoviy xossalari jihatidan piridinni eslatadi. Uning molekulasida elektron zichlik benzol yadrosi tomon siljigan. Elektrofil (5- va 8-holatlarda) va radikal almashinish reaksiyalari xinolinning benzol yadrosida piridinga nisbatan oson boradi:

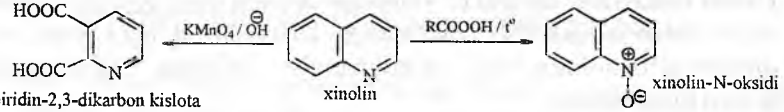


Uning nukleofil almashinish reaksiyalari odatda xinolinning piridin halqasida, piridinga nisbatan shiddatliroq boradi. Masalan, unga $NaNH_2$ ta'siri (Chichibabin reaksiyasi)da 2-aminoxinolin olinadi. Mos ravishda izoxinolindan 1-aminoizoxinolin hosil bo'ladi. Xinolinni litiy- yoki magniyorganik birikmalar ta'sirida alkillash va arillash, KOH yoki ishqoriy metall gipoxloritlari ta'sirida gidroksillash reaksiyalari 2-

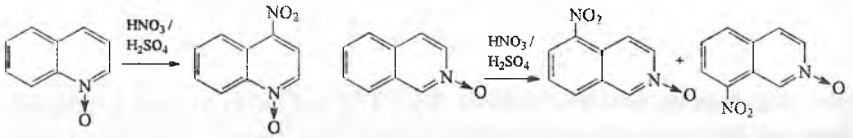
almashgan xinolinlarga olib keladi. Piridindagi kabi xinolin va izoxinolinlarning N-oksidlarida nukleofil almashinish osonlashadi. Nukleofil birikish reaksiyalarida esa alkilxinoliniy va –izoxinoliniy tuzlari faoldir.



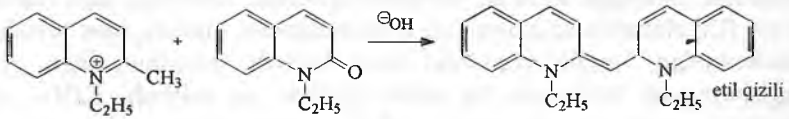
Xinolin va uning hosilalariga $KMnO_4$ ta'sir qilinganda benzol halqasi oksidlanishga uchraydi. Peroksidlar ta'sirida N-oksidlar hosil bo'ladi:



N-Oksid hosil bo'lishi xinolin va izoxinolin yadrolarining reaksion qobiliyatida sezilarli o'zgarishlarga olib keladi. Masalan, elektrofil almashinish nisbatan yumshoq sharoitlarda boradi. Nitrolash reaksiyasi xinolin-N-oksidning 4-, izoxinolin-N-oksidning 5- va 8-holatlarida (9:1 nisbatda) kuzatiladi. Bu xinolin-N-oksiddan farqli o'laroq izoxinolin-N-oksidda protonlangan shaklning reaksiyada qatnashishi bilan tushuntiriladi.



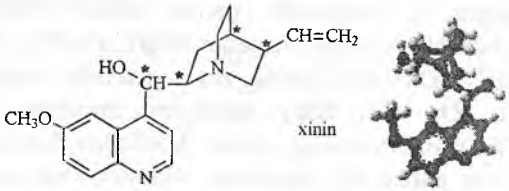
Qaytaruvchilar ta'sirida dastlab xinolinning piridin halqasi qaytariladi va tetragidroxinolin olinadi. Geteroatomga nisbatan *orto*- va *para*-holatlarda CH_3 guruhi tutgan xinolinlar, α- va β-pikolinlar kabi, metil guruhi hisobiga CH-faol komponent sifatida kondensatsiyaga kirishadi. Shuningdek, 1-metil- va 3-metilizoxinolinlar ham shunday reaksiyalarga kirishishi mumkin. Bu birikmalar ishqoriy muhitda aromatik aldegidlar bilan kroton tipidagi kondensatsiya mahsulotlarini hosil qiladi. Kondensatsiya piridiy tuzlari kabi xinoliniy va izoxinoliniy tuzlariga xosdir. Masalan, 1-etil-2-metilxinoliniy iodidning 1-etilxinolon bilan kondensatsiyasidan sianin bo'yoqlari vakili *"Etil qizili"* sintez qilinadi:



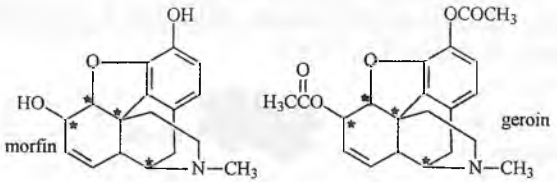
Reaksiyada ishlatiladigan 1-etilxinolon etilxinoliniy tuzini havo kislorodi bilan oksidlab olinadi va kondensatsiyada qatnashadi.

Xinolin oltingugurt va fosfor erituvchisi sifatida, organik bo'yoqlar sintezida ishlatiladi. Uning hosilalari (plazmotsid, xinin) tibbiyotda qo'llaniladi.

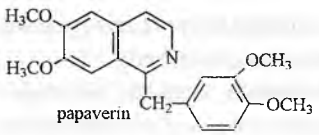
Xinolin va xinuklidin geterohalqalariga ega bo'lgan *xinin* alkaloidi (xinin daraxti po'stloqlaridan ajratilgan) bezgakka qarshi samarali dori vositasidir. Shuningdek u xomilador ayolning to'lg'oq jarayonini kuchaytiruvchi ta'sirga ega. *Xinin* rangsiz kristall, achchiq ta'mli, suvda kam eriydi, suyuq.T. 177°C.



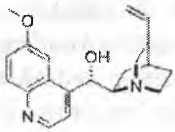
Opiy alkaloidlaridan *morfin* (yetilmagan ko'knori ko'saklaridan olinadi) kuchli og'riq qoldiruvchi vosita (gidroxlorid holida), ammo uni uzoq vaqt ishlatish narkomanlikka olib keladi. *Morfin* - oq kristall, suv, etanol, efir, xloroform va benzolda kam eriydi, suyuq.T. 254°C. Boshqa alkaloidlardan farqli o'laroq morfin asosli xossadan tashqari kuchsiz kislota xossasini ham namoyon qiladi. Mineral kislotalar bilan N atomi bo'yicha, fenol gidroksili hisobiga esa ishqorlar bilan tuz hosil qiladi. Shuningdek, u $FeCl_3$ eritmasi bilan havorang xelat kompleks beradi. Morfinning diatsetilhosilasi gidroxloridi - *geroin* kuchli narkotik ta'sirga ega:



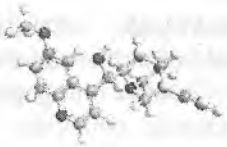
Opiy alkaloidlaridan izoxinolin geterohalqasi tutgan *papaverin* [6,7-dimetoksi-1-(3',4'-dimetoksibenzil)izoxinolin] spazmolitik (tomirni kengaytiruvchi) ta'sirga ega bo'lib, tibbiyotda tutqanoqqa qarshi vosita sifatida qo'llaniladi. *Papaverin* – oq kristall modda, suvda erimaydi, qaynoq etanol va xloroformda eriydi, suyuq.T. 147°C:



papaverin



xinidin

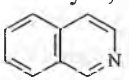


Izoxinolin alkaloidlari qatoriga kiruvchi *xinidin* alkaloidi antiaritmik ta'sirga ega.

8-Oksixinolin (oksixinolin, oksin) C_9H_7NO, och-sariq kristall, suyuq.T. 75-76°C, organik erituvchilarda, kislota va ishqorlarda eriydi, suvda kam eriydi. 8-Oksixinolinda asoslilik xossa xinolinga nisbatan kuchli ifodalangan. U ko'pchilik metall ionlari bilan suvda kam eriydigan ichki kompleks [xelat, masalan, $Mg(C_9H_6ON)_2$, $Al(C_9H_6ON)_3$] tuz hosil qiladi. 8-Oksixinolinning bu xossasidan analitik kimyoda metallarni (Al, Zn, Cd, Mg) miqdoriy aniqlash va ajratishda foydalaniladi. 8-Oksixinolinning ayrim hosilalari fungitsid [masalan, $(C_9H_6ON)_2Cu$] va antiseptik (masalan, xinozol, enteroseptol, yatren) xossaga ega.

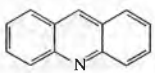
Z.F. Ismoilov (1927) O'rta Osiyodagi *Thalictrum* oilasiga mansub 8 turdagi o'simlik alkaloidlarini o'rgangan. Bular asosan *izoxinolin* va liriodenin, kriptopin alkaloidlaridir. Uning rahbarligida fetidin, talizopin, talsimin, talikdimin, talikminin, talizopin, talizopidin, talfin, talfinin, degidrotalikmin, taliksin alkaloidlarining tuzilishi tasdiqlangan. *Thalictrum* oilasi o'simliklari alkaloidlaridan sedativ (fetidin), tutqanoqqa qarshi (talizopin), gipotenziv, spazmolitik va shamollashga qarshi (talsimin, gernandezin) preparatlar yaratilgan. Keyingi yillardagi izlanishlari uglevodlar kimyosiga bag'ishlangan.

Izoxinolin – rangsiz kristall modda, suv, etanol, dietilefiri, xloroform va benzolda eriydi, suyuq.T.= 24.6°C:



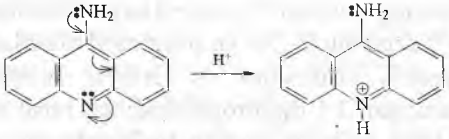
izoxinolin


akridin

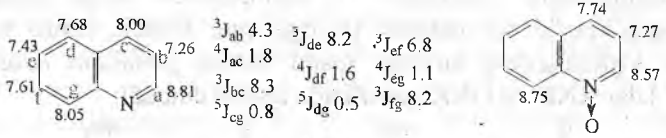


Akridin (dibenz[b,e]piridin) tarkibida 3ta kondensirlangan halqa mavjud. U och-sariq ignasimon kristall hosil qiladi, suyuq.T. 110°C, kuchsiz asoslilik xossaga ega (pK_a 5.6, piridinga yaqin), kimyoviy barqaror birikma. Toshko'mir smolasida uchraydi. Bo'yoq va dori preparatlari sintezida ishlatiladi. Xromosoma mutatsiyasini (markaziy qismning yo'qotilishi) keltirib chiqaradi. Akridin tuzlari moviy rangli fluoressensiya beradi.

9-Aminoakridin – sariq kristall modda, suyuq.T. 236-237°C, etanol va atsetonda eriydi. Akridinga nisbatan kuchli asos bo'lib, aminoguruhning halqaga musbat mezomer ta'siri (+M) natijasida faqat geterohalqadagi azot atomi hisobiga tuz hosil qiladi:

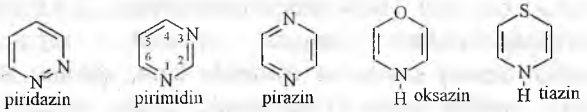


Xinolin va uning N-oksidi ^1H YaMR-spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari:

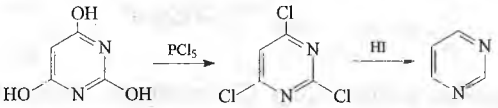


10. Pirimidin guruhi

Bu guruhga ikkita geteroatom saqlagan quyidagi birikmalar kiradi:



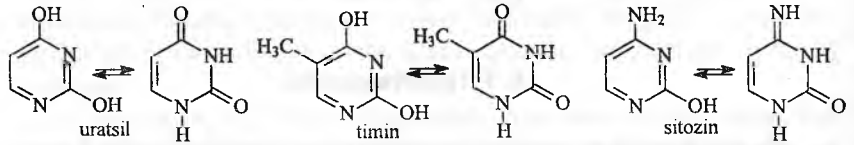
Pirimidin ($C_4N_2H_4$, 1,3- yoki m-diazin, miazin, pyrimidine) o'ziga xos hidli rangsiz kristall modda. Uning ikkita azot atomi ham asoslik xossasini namoyon qiladi. Pirimidin galogenalmashgan hosilalarini qaytarish orqali olinadi. Masalan, barbitur kislotasini PCl_5 bilan ishlab olingan 2,4,6-trixlorpirimidindan HI yoki H_2/Pd/C ta'sirida pirimidin olinadi.



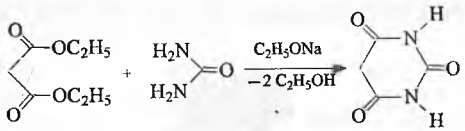
Pirimidinning elektrofil almashinish reaksiyalaridagi reaksion qobiliyati ikkita N atomining elektronakseptorlik ta'siri (2,4,6-holatlarda) natijasida qiyinlashgan bo'ladi. Masalan, pirimidinni nitrolash va sulfolash qiyin, u tuz holida 5-holatda bromlanadi. Elektrofil almashinish elektrondonor o'rinbosarlar mavjud bo'lganida 5-holatda boradi. Alkilgalogenidlar, trietiloksoniy borftoridi ta'sirida pirimidin to'rtlamchi N-pirimidiniy tuzlarini, H_2O_2 va nadkislotalar ta'sirida N-

oksidini hosil qiladi. Azot tutgan nukleofillar ta'sirida pirimidin halqasi ochiladi, keyinchalik halqa qayta hosil bo'ladi. Masalan, pirimidinning qattiq sharoitlarda gidrazin bilan o'zaro ta'siridan pirazol, metilamin bilan esa 3-etil-5-metilpirimidin olinadi. Halqadagi elektron zichlikning kamligi pirimidinning nukleofil reagentlarga nisbatan faol bo'lishiga olib keladi. Ular halqaning 2-, 4- va 6-uglerod atomlariga hujum qiladi. Masalan, litiyorganik birikmalar va Grinyar reaktivlari pirimidinga birikadi va 4-almashgan 3,4-digidropirimidinlar hosil bo'ladi.

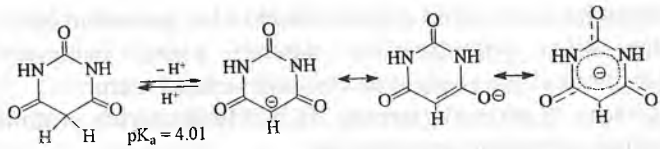
Pirimidin halqasi biologik muhim birikmalardan nuklein kislotalar, ba'zi vitaminlar, dori preparatlari tarkibiga kiradi. Masalan, 1,3,5-trigidroksipirimidin hosilalari - *barbituratlar* uyqu chaqiruvchi, tutqanoqqa qarshi va narkotik ta'sirga ega. Uratsil, timin va sitozin nuklein kislotalarning tarkibiy qismi bo'lib, *pirimidin asoslari* deb ataladi. Ular RNK va DNK gidrolizida ajralib chiqadi:



Barbitur kislotasi (N,N-malonilmochevina, 2,4,6-pirimidintrion, 2,4,6-trigidroksipirimidin) rangsiz kristall, suyuq.T. 248°C (parchalanadi). Sovuq suvda va etanolda kam, qaynoq suv va efirda yaxshi eriydi, suvdan qayta kristallanadi. Uning tuzlari *barbituratlar* deyiladi. Dastlab u mochevina va malon kislotalarining kondensatsiyasidan sintez qilingan (Bayer, 1864y). Bayer usulining zamonaviy shaklida malon kislotasining dietil efiri va natriy etilatdan foydalaniladi:

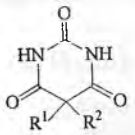


Shu usulda malon kislotasining C-almashgan efirlaridan 5-almashgan barbituratlar olinadi. Barbitur kislotasi va 5-monoalmashgan barbituratlar uchun ikki xil tautomer shakli mavjud: aromatik bo'lmagan pirimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion va aromatik 2,4,6-trigidroksipirimidin, eritmada ular orasidagi muvozanat noaromatik shakl tomon siljigan. Barbitur kislotasining deprotonlanishidan barqaror aromatik ânion hosil bo'lishi uning kislotalik xossalarini belgilaydi:



Aromatik tuzilish saqlangan holda ikkinchi bosqichda deprotonlanish energetik jihatdan qulay emas, shuning uchun barbitur kislotasi 1 asosli kislota kabi titrlanadi. Anionining rezonans barqarorlashishi sababli barbitur kislotasining metilen guruhi CH-kislota xossalarini namoyon qiladi: barbitur kislotasi aromatik aldegidlar bilan kondensatsiyasida 5-arilidenbarbitur kislotalarini, nitrozirlashda nitrozohosilalarni beradi, qayta guruhlanib 5-oksim (violur kislota)ga, tutovchi nitrat kislota ta'sirida esa 5-nitrobarbitur (dilitur) kislotaga o'tadi. Barbitur kislotani alkillash asosan N atomlarida sodir bo'ladi (masalan, $(CH_3)_2SO_4$ ta'sirida 1,3-dimetilbarbitur kislota olinadi), ammo fazoviy to'sqinliklar bo'lganida N-alkillash bilan birga O-alkillash mahsulotlari ham olinadi. Diazometan ta'sirida barbitur kislotasidan 6-metoksi-1-metiluratsil hosil bo'ladi. Barbitur kislotasi riboflavin, pirimidin, violur va peshob kislotalari, 5,5-dialmashgan barbituratlar (5,5-dietilbarbitur kislota, 5-fenil-5-etilbarbitur kislota) olishda ishlatiladi.

Barbituratlar (barbiturates) barbitur kislotasi hosilalari qatoridagi dori vositalari guruhi bo'lib, markaziy nerv sistemasiga tinchlantiruvchi ta'sir ko'rsatadi (*amfetaminlar*ga qarama-qarshi). Ilgari ular tinchlantiruvchi va uyqu chaqiruvchi vositalar sifatida keng ishlatilgan. Barbituratlarning terapevtik ta'siri tor doirada bo'lib, me'yor oshib ketishi va zaharlanishga olib kelishi mumkin. Shuningdek, ularni uzoq vaqt qabul qilinganda "ko'nikish" (привыкание) va doriga bog'lanib qolish kelib chiqadi:

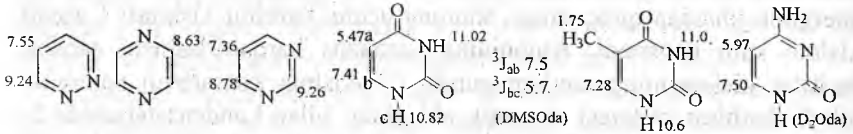


barbituratlar

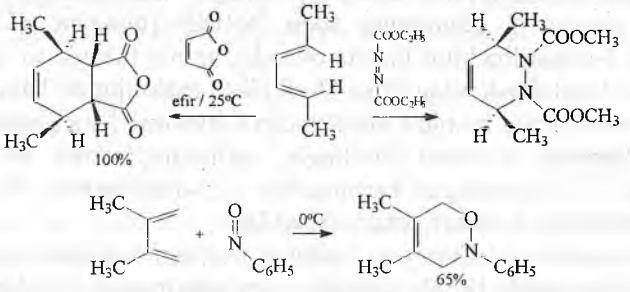
Barbituratlar tibbiyotda 1903 yildan (Barbital - Veronal) ishlatila boshlagan. Hozirda ularning o'rniga birmuncha bezarar benzodiazepinlar (korvalment) qo'llaniladi. Veterinariyada pentobarbital og'riq qoldiruvchi va eytanaziya (og'riqsiz jon taslim qilish) vositasi sifatida ishlatiladi. Ba'zan barbituratlar tutqanoqqa qarshi va narkoz sifatida ishlatib kelinadi. Barbituratlar diqqatni jamlashga, fikrlash, xotira va ta'lim olish qobiliyatiga salbiy ta'sir ko'rsatadi. 1978 yil narkotik va xavfli vositalar bo'yicha AQSh Byurosi barbituratlarni

cheklash bo‘yicha qaror qabul qilgan, chunki ular geroindan ham xavfli. Barbituratlar bilan zaharlanishda dastlab ularni oshqozon-ichak sistemasidan faol ko‘mir yordamida chiqarib tashlash zarur.

Piridazin, pirazin va pirimidinlarning ^{1}H YaMR-spektrida protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari quyidagicha:

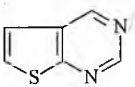


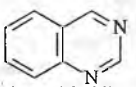
Dils-Alder reaksiyasi yordamida tarkibida ikkita geteroatom saqlovchi ayrim geterohalqali birikmalarni sintez qilish mumkin:

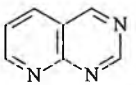


11. Benz-, tieno-, pirido[2,3-d]pirimidinlar

O‘zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi O‘simlik moddalari kimyosi instituti (O‘zR FA O‘MKI)ning organik sintez bo‘limida tiofen, benzol va piridin halqalari bilan kondensirlangan geterotsiklik birikmalar kimyosi atroflicha o‘rganib kelinadi. Masalan:


tieno[2,3-d]pirimidin


benzpirimidin
(xinazolin)

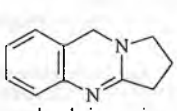

pirido[2,3-d]pirimidin

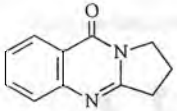
Ularning olinishi, elektrofil va nukleofil reagentlar bilan ta’siri va boshqa ko‘plab qiziqarli reaksiyalarini o‘z ichiga olgan ma’lumotlar bilan maxsus adabiyotda tanishish mumkin (Х.М. Шахидоятов, Х.У. Ходжаниязов “Функционально-замещенные пиримидины”, Ташкент 2010, 314 bet).

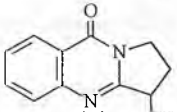
H.M. Shohidoyatov (1941y.t.) benzol, tiofen, piridin halqalari bilan kondensirlangan pirimidinlarning ko'pyoqlama reaksion qobiliyati,

ushbu reaksiyalarning borishiga ta'sir etuvchi omillar, tritsiklik xinazolin alkaloidlari sintezi, kimyoviy o'zgarishlari va olingan birikmalar orasida biologik faol moddalar izlash ustida tadqiqotlar olib boradi. H.M. Shohidoyatov tomonidan birinchi marta geterotsiklik tio- va seleno-amidlarning simmetrik va nosimmetrik oksidlanish-halqalanish reaksiyasi kashf etilgan, 5,6-dimetiltienopirimidin qatoridagi 5-holatdagi metil guruhining nitro guruh bilan ipso-almashinishi yoki uning tegishli karbon kislotagacha oksidlanishi aniqlangan.

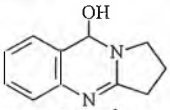
O‘zR FA O‘MKI alkaloidlar kimyosi laboratoriyasida akademik S.Yu. Yunusov rahbarligida 4000dan ortiq o‘simlik va ulardan ajratib olingan 1200ta alkaloidning tuzilishi va xossalari o‘rganilgan. Masalan, isiriq tarkibidagi *xinazolin* alkaloidlari shu o‘simlikdan ajratib olingan. Shuningdek, ularning kimyoviy sintezi ham yo‘lga qo‘yilgan:

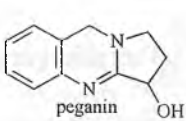

dezoksipeganin

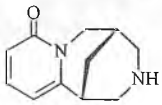

dezoksivazitsinon


vazitsinon

Institutda peganin, peganol, sitizin alkaloidlari ustida ham keng miqyosli tadqiqotlar olib boriladi:


peganol


peganin

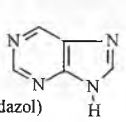

sitizin

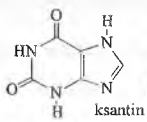
B. Tashxodjaev (1948y.t.) seskviterpenoid, diterpenoid va xinazolin alkaloidlarining fazoviy tuzilishini rentgent tuzilish analizi usulida o‘rgangan. Ilmiy izlanishlari organik molekulalarning kristallokimyosi, hisoblashlarning empirik va yarimempirik usullari va tuzilish kimyosiga bag‘ishlangan.

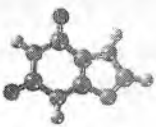
12. Purin guruhi

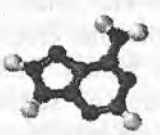
Pirimidin va imidazol halqalarining kondensirlanishidan purin yadrosi hosil bo‘ladi. *Purin* ($C_5N_4H_4$, imidazo[4,5-d]pirimidin) hosilalaridan *adenin* (6-aminopurin) va *guanin* (2-amino-6-gidroksipurin) nuklein kislotalari tarkibiga kiradi va *purin asoslari* deb ataladi:

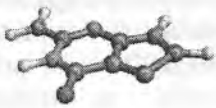
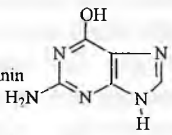



purin
(pirimidoimidazol)

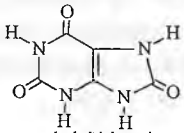

ksantin

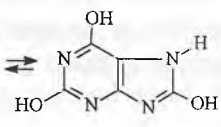


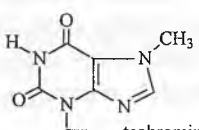


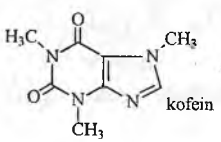




Peshob (siydik) kislotasi, *kofein* (choy, qahva tarkibida) va *teobromin* (kakaoda) purin yadroli alkaloidlardir. Peshob kislotasi kuchsiz kislotalik xossa namoyon qiladi va bir nechta tautomer holatlarda bo'ladi:

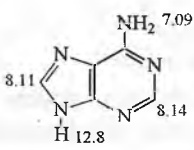

peshob kislotasi


2,6,8-trigidroksipurin


teobromin


kofein

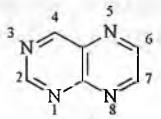




adeninning $CDCl_3$ eritmasidagi ^1H YaMR spektrida protonlarning k.s. qiymatlari

13. Pteridin guruhi

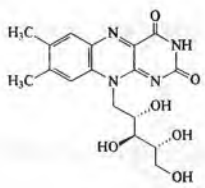
Tarqalishi va ahamiyati jihatidan purin asoslaridan keyingi o'rinni egallagan *pteridin*lar halqasida pirimidin va pirazin halqalari kondensirlangan holda bo'ladi:


pteridin





Pteridin halqasi erkin holda kuchli elektronakseptor hisoblanadi, qaytarilgan shakllari esa elektrondonor xususiyatga ega. Qaytarilgan va oksidlangan shakllarning bir-biriga o'tishi oson bo'lganligi sababli, pteridinlar tirik organizmdagi oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida elektron va H^+ tashuvchi vazifasini (masalan, riboflavinlar) bajaradi.

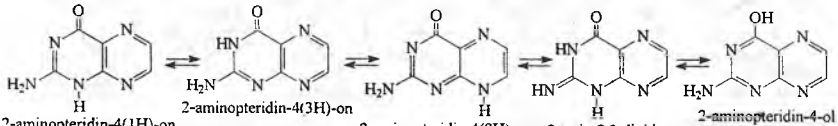


Riboflavin (7,8-dimetil-10-[(2*S*,3*S*,4*R*)-2,3,4,5-tetragidroksipentil]-benzo[*g*]pteridin-2,4-dion) tuzilishi va eritmasining ko'rinishi

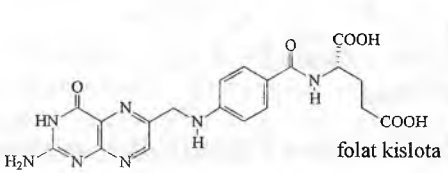


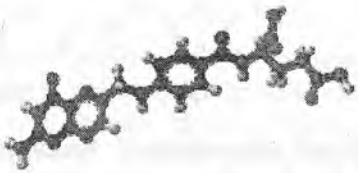


Pteridin molekulasining 2- va 4-holatlarida amino va keton guruhlar saqlagan hosilasi - pterinning 5ta tautomer shakli mavjud bo'lib, ular quyidagicha nomlanadi:



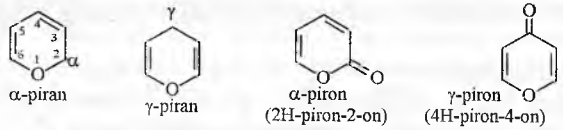
2-Aminopteridin-4-onning muhim hosilalaridan biri folat (folic acid) kislotadir:





14. Piran hosilalari. Ularning tabiatda tarqalishi. Polifenollar

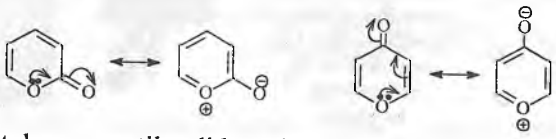
α- va γ-Piran molekulalari aromatik tabiatli bo'lmaganligi sababli beqaror. Ammo ularning okso-hosilalari - α- va γ-pironlar barqaror birikmalardir:



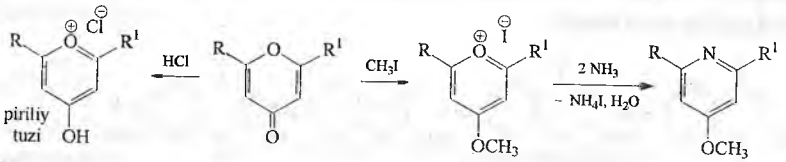
α-Piron - yangi o'rilgan o't hidli rangsiz suyuqlik, qayn.T. 206-209°C.

γ-Piron - rangsiz kristall modda, suyuq.T. 33°C. Kislorod atomining bo'linmagan elektron jufti α- va γ-pironlar molekulasida qo'sh bog'lar va karbonil guruh π-elektronlari bilan tutash holatda bo'lib, ular

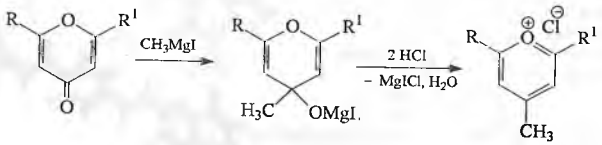
kon'yugirlangan dien va aromatik sistemaga xos quyidagi rezonans strukturalarga ega:



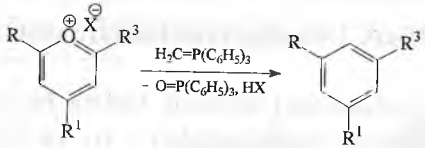
γ-Piron kislotalar va metilyodid ta'sirida piriliy tuzlariga o'tib aromatik halqa hosil qiladi:



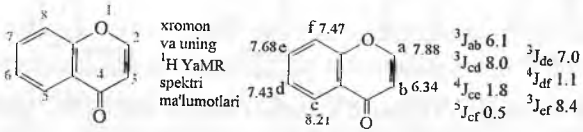
Piriliy tuzi NH_3 ta'sirida piridin hosilasiga o'tadi. Grinyar reaktivlari γ-pironning CO guruhiga hujumidan olingan alkogolyat HCl ta'sirida γ-holatda OH yoki OR guruhlari bo'lmagan piriliy tuziga o'tadi:



Kislorod geteroatomini fosfororganik birikma $H_2C{=}P(C_6H_5)_3$ ta'sirida CH guruhga almashtirish mumkin:

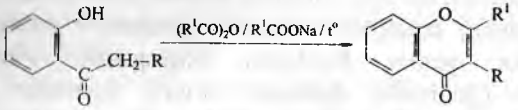


Benzol halqasi bilan kondensirlangan γ-piron (2,3-benz-γ-piron) *xromon* deb ataladi. Xromon skeleti saqlagan birikmalar tabiatda keng tarqalgan:

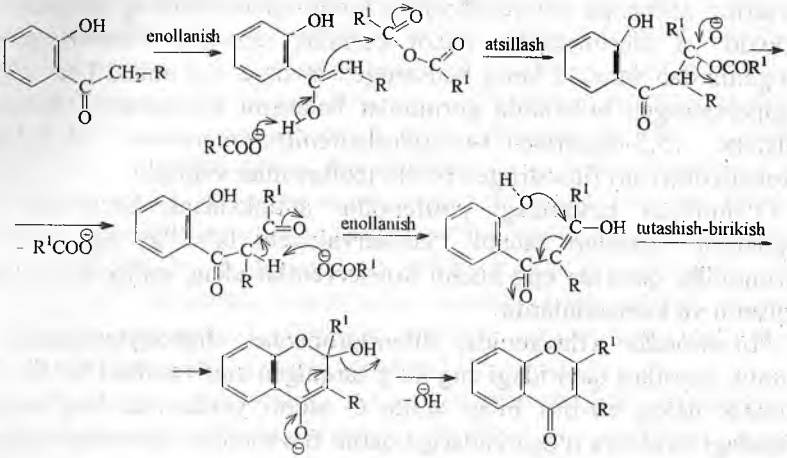


Masalan, o'simlik polifenollari shular jumlasidandir.

Allan-Robinson reaksiyasi asosida piranlarning kondensirlangan hosilalari – flavon va izoflavonlar sintez qilinadi:



Reaksiya quyidagi yo‘nalishda sodir bo‘ladi:



Fenilpropanoidlar va ularning hosilalari – *polifenollar* (flavonoidlar, izoflavonoidlar, kumarinlar va lignanlar) fenilpropan hosilalaridir. Barcha polifenollar kimyoviy jihatdan o‘ta faoldir. Hozirda ularning asosan antioksidantlik va metallni xelatlovchi xossalaridan foydalaniladi. Ko‘pgina polifenollar yaxshi kompleksonlar bo‘lib, metall ionlarini (masalan, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} va Mn^{2+}) bog‘laydi.

Antioksidant (antioxidant) boshqa molekulalar oksidlanishiga ingibitor ta’sir ko‘rsatuvchi birikma bo‘lib, inson tanasi to‘qimalarini zararli reaksiyalardan himoya qiladi. Ma’lumki, birikmadan elektron yoki vodorodning oksidlovchiga ko‘chib o‘tish jarayoni *oksidlanish* deyiladi. Oksidlanish reaksiyalarida erkin radikallar hosil bo‘lishi mumkin. Bu radikallar esa zanjirli reaksiyalarni boshlab beradi. Hujayrada zanjirli reaksiya sodir bo‘lganda u zararlanadi yoki nobud bo‘ladi. Antioksidantlar shunday reaksiyalarni erkin radikal oraliq mahsulotlar hosil qilish hisobiga to‘xtatadi va keyingi oksidlanishga yo‘l qo‘ymaydi. Antioksidantlar (tiollar, askorbin kislota, polifenollar va b.) qaytaruvchi birikmalardir.

Ko‘pgina o‘simlik polifenollari kimyoviy tuzilishi jihatidan inson tanasidagi biologik faol fenollar (L-tirozin, adrenalin, noradrenalin, L-dofa, tiroksin va estrogenlar)ga o‘xshaydi. Ayrim o‘simlik polifenollari (*fitoestrogenlar*) kimyoviy tuzilishi va faolligi estradiol (ayollik jinsiy

gormoni)ga o'xshash bo'ladi. Hujayra yadrosi membranasida bo'ladigan estrogen (estrogen) retseptorlar steroid gormoni - estrogenni bog'lab unga aloqador genlar faolligini boshqaradi. Fitoestrogenlarga izoflavonoidlar (genistein, daidzein, ekvol), lignanlar (enterolakton, enterodiol), kumestanlar (kumestrol), flavonoidlar (kempferol, kversetin), stilbenlar (resveratrol) va fenilpropanoidlarning glikozidlari (aktiozid va martinozid)ni misol keltirish mumkin. Fitoestrogenlar estrogenlardan farqli o'laroq kanserogen ta'sirga ega emas. Ular gipo- va giperestrogen holatlarda gormonlar balansini boshqaradi. Masalan, genistein (5,7-digidroksi-3-(4-gidroksifenil)xromen-4-on, 4',5,7-tri-gidroksiizoflavon) fitoestrogen bo'lib izoflavonlar vakilidir.

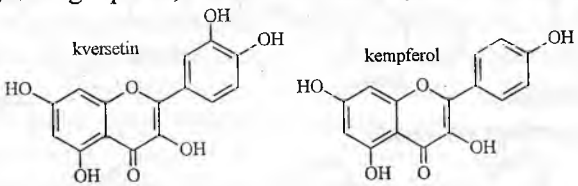
O'simliklar tarkibidagi polifenollar antioksidant, bakteritsid va fungitsidlik xossalari sababli "konservalovchi ta'sir"ga ega bo'ladi. Flavonoidlar qatorida eng kuchli konservantlar ellag, galliy kislotalari, miritsetin va kversetinlardir.

Flavonoidlar (flavanoids, difenilpropanlar, diphenylpropanes) – o'simlik fenollari qatoridagi eng ko'p tarqalgan sinf vakillari bo'lib, 2ta aromatik halqa bir-biri bilan uchta C atomi yordamida bog'langan. Halqadagi struktura o'zgarishlariga qarab flavanoidlar bir necha turlarga bo'linadi: flavonlar, flavonollar, flavononlar, izoflavonlar, antotsianlar va b. Flavonoidlar tabiatda ko'pincha glikozidlar shaklida uchraydi. Flavonoidlar yoki bioflavonoidlar (lot. flavus - sariq) antioksidant sifatida o'smalar hosil bo'lishini bartaraf etuvchi yoki to'xtatuvchi, qon tomirlari mustahkamligini oshiruvchi, jigar va oshqozon-ichak tizimini himoyalovchi, miya va yurak faoliyatini yaxshilovchi birikmalar sifatida muhim ahamiyatga ega. Asosan yuqori o'simliklar (guli, bargi, mevasi) flavanoidlarga boy bo'ladi. O'simliklardagi flavanoidlar miqdori o'rtacha 0.5-5%, ba'zan 20% (yapon saforasi gullarida)ga etadi. Flavanoidlar inson tanasidagi oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida ishtirok etib, azot(II)oksidi ishlab chiqarilishiga yordam beradi. 1998 yil Ignaro, Murad va Fyorchgottlar fiziologiya va tibbiyot sohasida NO ning yurak-tomir sistemasidagi ahamiyatini ochib berganliklari uchun Nobel mukofotiga sazovor bo'lishgan. Azot(II)oksidi qon bosimi boshqarilishida ishtirok etadi, xolesterin oksidlanishini bartaraf etadi (tromblar hosil bo'lishining oldi olinadi), nerv sistemasi va bronxlarga foydali ta'sir ko'rsatadi, immunitetni oshiradi (ilovaga qarang). Ba'zi flavanoidlar qon to'xtatish xossasiga ega bo'lib gemoroyda, peshob haydovchi vositalar sifatida ham ishlatiladi. Sitrus mevalarining (apelsin, limon, mandarin, greypfrut) oq po'stida uchraydigan bioflavan-

oidlar (masalan, rutin, kvertsetin, gesperidin) C vitaminini oksidlanib parchalanishidan himoya qiladi.

D.N. Dolimov (1947y.t.)ning ilmiy izlanishlari quyi molekulyar tabiiy birikmalarni (alkaloidlar, polifenollar, terpenlar va ayrim geterotsiklik birikmalar) ajratib olish, tuzilishini aniqlash va kimyoviy modifikatsiya qilish bilan bog'liq bo'lib, ularning ferment sistemasiga, xolinoretseptorlarga, biomembranalarga ta'sirini o'rganish, struktura-faollik qonuniyatlarini aniqlash, quyi molekulyar bioregulyatorlarning supramolekulyar komplekslarini olish, ularning tuzilishi va biologik faolligini kvant-kimyoviy hisoblashlar yo'li bilan o'rganish, tabiiy birikmalar qatorida samarali dori vositalarini yaratish va tibbiyotga tatbiq qilishdan iborat. D.N. Dolimov tomonidan virusga qarshi Ragosin tabletkalari, 1% li gossipol va megosin mazlari, diareyaga qarshi "Bektit-M" preparati, shamollashga qarshi GLAS, generik Glitseram, Lagovin gemostatigi, Glilagin tibbiyot amaliyotiga joriy etilgan. Tuberkulezga qarshi Tuglizid preparati tayyorlangan.

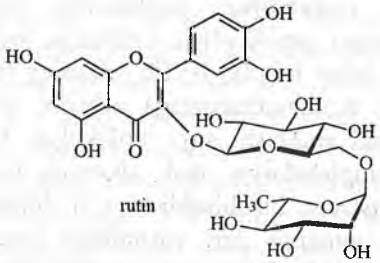
Kversetin (quercetin, 2-(3,4-digidroksifenil)-3,5,7-trigidroksi-4*H*-xromen-4-on) o'simlik flavonoidi bo'lib meva, sabzavot, barglarda bo'ladi. Qizil piyozda, sitrus mevalar, grechixa (marjumak – g'alla ekini), asal tarkibida uchraydi. Kversetinning antioksidantlik faolligi α-tokoferol (vitamin E)dan ham yuqori hisoblanadi. Kversetin allergiyaga qarshi, yurak-tomir kasalliklarining oldini olish, saraton hujayralarini o'ldiruvchi, virusga qarshi, immunitetni kuchaytiruvchi xossalarga ega:



Kempferol (kaempferol, 3,5,7-trigidroksi-2-(4-gidroksifenil)-4*H*-xromen-4-on) choy, greypfrut, karam, loviya, pomidor, uzum tarkibida aniqlangan, sariq kristall modda, suyuq.T. 276-278°C. Suvda kam, qaynoq etanol va dietilefirida yaxshi eriydi.

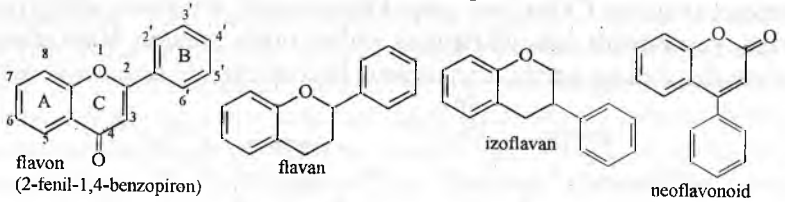
Rutin (kversetin-3-O-rutinozid, 2-(3,4-digidroksifenil)-5,7-digidroksi-3-[α-L-ramnopiranozil-(1→6)-β-D-glyukopiranoziloksi]-4*H*-xromen-4-on, rutozid) – kversetinning rutinoza disaxaridi bilan hosil qilgan glikozidi. Rutin ham qon tomirlarini himoyalash maqsadida ishlatiladi va ko'plab polivitamin (masalan, askorutin – askorbin kislota bilan) va o'simlik preparatlari tarkibiga kiradi. Rutin ligand sifatida

metall kationlarini bog'laydi (masalan, Fe^{2+}), ularni peroksidli oksidlanishdan saqlaydi. U ko'z kasalliklarida (ko'z to'r pardasiga qon quyulishini kamaytirish maqsadida) boshqa vositalar bilan birga ishlatiladi:

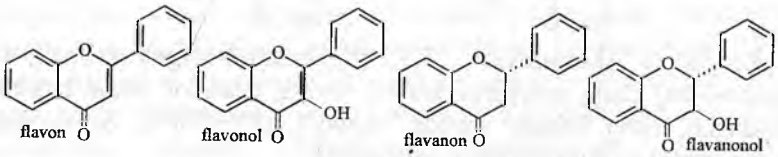


IUPAC nomenklaturasiga ko'ra *flavonlar* 2-fenilxromen-4-on (2-fenil-1,4-benzopiron) hosilalari (masalan: kversetin, rutin); *izoflavonoidlar* (isoflavonoids) 3-fenilxromen-4-on (3-fenil-1,4-benzopiron) hosilalari; *neoflavonoidlar* 4-fenilkumarin (phenylcoumarine, 4-fenil-1,2-benzopiron) hosilalaridir. Bu 3 sinf birikmalari tarkibida keton guruhi mavjud bo'lib, flavonoid va flavon hisoblanadi. Keton guruhi saqlamagan polifenollar flavanoid, flavan-3-ollar yoki katexinlar (catechins) deyiladi.

Flavonoidlardagi halqalar A, B, C halqalarga bo'linadi:



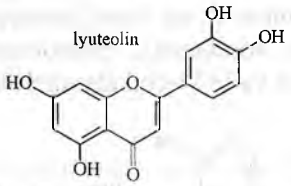
Flavonlar 4 guruhga bo'linadi:



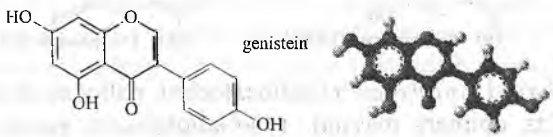
Flavonlarga: luteolin, apigenin, tangeritin; *flavonollarga*: kversetin, kempferol, miritsetin (myricetin), fitsetin (fisetin), izoramnetin (isorhamnetin), paxipodol (pachypodol), ramnazin (rhamnazin); *flavanonlarga*: gesperetin (hesperetin), naringenin, eriodiktiol (eriodictyol), gomoeriodiktiol (homoeriodictyol); *flavanonollarga*:

taksifolin (taxifolin, yoki digidrokversetin), digidrokempferollar misol bo‘ladi.

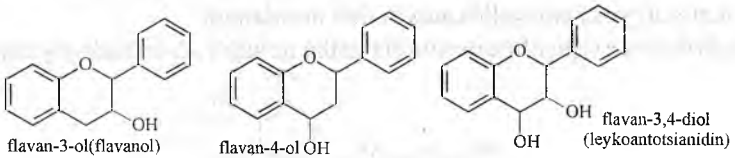
Lyuteolin (luteolin, 2-(3,4-digidroksifenil)- 5,7-digidroksi-4-xromenon) sariq kristall flavon birikmasidir:



Izoflavonlar vakili genistein tuzilishi quyidagicha:



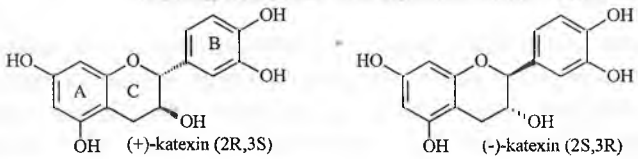
Flavan hosilalariga quyidagilar kiradi:



Flavan-3-ollar va proantotsianidinlar (proanthocyanidins). Flavan-3-ollarda 2-fenil-3,4-digidro-2*H*-xromen-3-ol skeleti bo‘lib, katexin va katexingallatlarni o‘z ichiga oladi: katexin, gallokatexin, katexin 3-gallat (catechin 3-gallate), gallokatexin 3-gallat (gallocatechin 3-gallate), epikatexinlar (epicatechins), epigallokatexin (epigallocatechin), epikatexin 3-gallat, epigallokatexin 3-gallat.

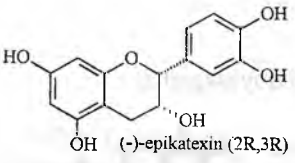
Katexinlarning mono-, di- va trimerlari rangsiz. Polimerlari (antotsianidinlar) qizil rangli bo‘lib *tanninlar* deyiladi.

Katexin ((2*R*,3*S*)-2-(3,4-digidroksifenil)-3,4-digidro-2*H*-xromen-3,5,7-triol) – tabiiy fenol va antioksidant flavan-3-ol:

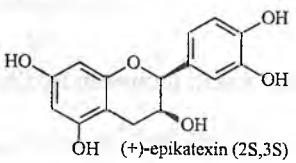


Katexin molekulasida 2ta benzol halqasi (A va B), C3 uglerod atomida OH guruh tutgan digidropiran geterohalqasi (C halqa) mavjud. A halqa

rezorsinga, B halqa esa katexolga o'xshash. C2 va C3 atomlari xiral markaz bo'lib, uning 4ta diastereoizomeri bo'ladi. *Trans*-konfiguratsiyadagi 2ta izomer katexin, *sis*-konfiguratsiyadagi 2ta izomer epikatexin deb nomlanadi. Turli epimerlar xiral kolonkali xromatografiarda ajratilishi mumkin. Aniq biror izomerga ishora qilmagan holda molekula katexin deb nomlanadi. Enantiomerlar aralashmasi (+/-)-katexin yoki DL-katexin va (+/-)-epikatexin yoki DL-epikatexin bo'ladi. Diastereomerlari:



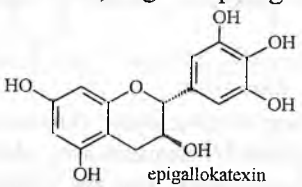
(-)-epikatexin (2R,3R)



(+)-epikatexin (2S,3S)

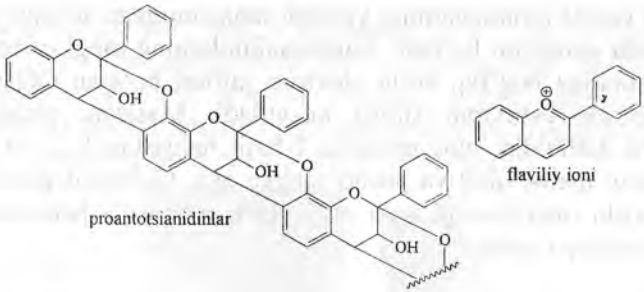
Gallokatexol yoki *gallokatexin* (gallocatechol, gallocatechin) – flavan-3-ol. Uning 2ta epimeri mavjud. (+)-Gallokatexin asosan ko'k choy, banan, xurmo va anor tarkibida bo'ladi. Boshqa enantiomer (-)-gallokatexin yoki ent-gallokatexin deb nomlanadi.

Epigallokatexin (epigallocatechin)da gallat qoldig'i *sis*-holatda joylashgan:



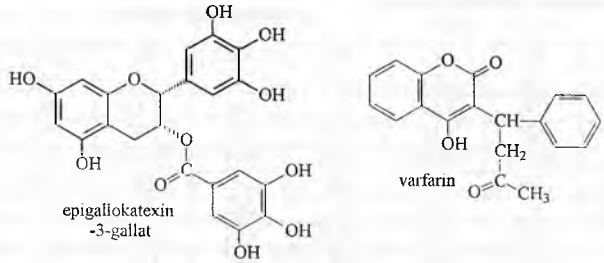
epigallokatexin

Epikatexin proantotsianidinlarning qurilish bloki hisoblanadi. *Proantotsianidinlar* flavanollarning di-, tri-, oligo- va polimerlaridir. Kondensirlangan flavonoidlar (flavolanlar yoki kondensirlangan oshlovchi moddalar) katexinlar va flavan-3,4-diollarning oligo- va polimerlaridir. Ba'zan ular 5-dezoksikatexin, 6-dezoksigallokatexin hosilalari va ularning glikozidlari shaklida uchraydi. Kondensirlangan oshlovchi moddalar kislotali gidrolizida antotsianidinlarni hosil qiladi, shuning uchun *proantotsianidinlar* deb ham ataladi:



Antotsianidinlar (anthocyanidins) antotsianinlarning aglikonlaridir. Ularda flaviliy (flavylium, 2-fenilxromeniliy) ioni skeleti bo'ladi.

Epigallokatexin-3-gallat ([(2*R*,3*R*)-5,7-digidroksi-2-(3,4,5-trigidroksi-fenil)xroman-3-il] 3,4,5-trigidroksibenzoat) epigallokatexinning gallat kislotasi bilan hosil qilgan efiri ko'k choy tarkibida bo'ladi:

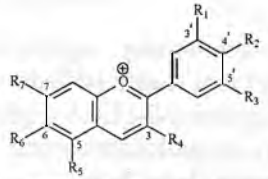


Ushbu sinf birikmalari qatoridagi *varfarin* (zookumarin) rodentotsid sifatida kemiruvchilarga qarshi ishlatilgan.

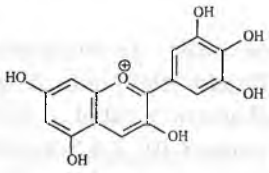
Antotsianlar rangli o'simlik glikozidlari bo'lib tarkibida aglikon sifatida antotsianidinlar - almashgan 2-fenilxromenlar tutadi. Ularning tarkibida -OH va $-OCH_3$ tutgan flaviliy (2-fenilxromeniliy) tuzlari bo'ladi; ayrim antotsianlarda OH guruh atsillangan. Uglevod qismi aglikon bilan odatda 3-holatda, ba'zan 3- va 5-holatlarda bog'lanadi. Uglevod qismi sifatida monosaxaridlar (glyukoza, ramnoza, galaktoza), di- va trisaxaridlar qatnashadi. Piriliy tuzlari bo'lgan antotsianlar suv va qutbli erituvchilarda oson eriydi, spirtda kam, qutbsiz erituvchilarda erimaydi.

Antotsianlar va antotsianidinlar odatda o'simlik namunalarining kislotali ekstraktlaridan ajratib olinadi. Bu holda antotsianning aglikon antotsianin qismi yoki antotsianin flaviliy tuzi shaklida bo'ladi, geterotsiklik O atomi elektronlari geteroaromatik benzpiriliy (xromeniliy) halqasining π-sistemasida qatnashadi, u xromofor guruh bo'lib, ushbu birikmalarning rangini belgilaydi. Flavonoidlar qatoridagi

bu yorqin rangli birikmalarning yutilish maksimumlari to‘lqin uzunligi katta sohada namoyon bo‘ladi. Antotsianidinlarning rangi o‘rinbosarlar soni va tabiatiga bog‘liq: erkin elektron juftlari bo‘lgan OH guruhlar soni ortganida batoxrom siljish kuzatiladi. Masalan, pelargonidin, sianidin va delfinidin, mos ravishda 2-fenil halqasida 1, 2 va 3ta OH guruh tutadi, malla, qizil va pushti rangga ega. Gidroksil guruhlarning glikozillanishi, metillanishi yoki atsillanishi natijasida batoxrom ta’sir kamayadi yoki yo‘qoladi.



Antotsianlarning umumiy formulasi



Delfinidin - 2-(3,4,5-trigidroksifenil) -3,5,7-trigidroksixromenil

Antotsianlar	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7
Aurantinidin	H	OH	H	OH	OH	OH	OH
Sianidin	OH	OH	H	OH	OH	H	OH
Delfinidin	OH	OH	OH	OH	OH	H	OH
Evropinidin	OCH_3	OH	OH	OH	OCH_3	H	OH
Lyuteolinidin	OH	OH	H	H	OH	H	OH
Pelargonidin	H	OH	H	OH	OH	H	OH
Malvidin	OCH_3	OH	OCH_3	OH	OH	H	OH
Peonidin	OCH_3	OH	H	OH	OH	H	OH
Petunidin	OH	OH	OCH_3	OH	OH	H	OH
Rozinidin	OCH_3	OH	H	OH	OH	H	OCH_3

Xromenil halqasining kuchli elektrofilligi sababli antotsian va antotsianidinlar tuzilishi va rangi pHga sezgirligi bilan belgilanadi: kislotali muhitda (pH<3) antotsianlar (va antotsianidinlar) piriliy tuzlari shaklida bo‘ladi, pH ~4-5 gacha oshirilganda OH ionini biriktirib oladi va rangsiz psevdoasos hosil bo‘ladi, pHning ~6-7 gacha ortishida suv ajraladi va xinoid shakl hosil bo‘ladi, pH ~7-8 bo‘lganida undan H^+ ajraladi va fenolyat hosil bo‘ladi, pH>8 bo‘lganida xinoid shakldagi fenolyatning xromen halqasi buzilishi bilan gidrolizga uchraydi va tegishli xalkon hosil bo‘ladi.

Delfinidin (delphinidin) o‘simlik pigmenti va antiokidantidir. U gullarga ko‘k, uzumga ko‘k-qizil rang beradi. Uning rangi ishqoriy muhitda ko‘kdan, kislotali muhitda qizilgacha o‘zgaradi. Metall kationlari bilan kompleks hosil qilish ham rang o‘zgarishiga ta’sir qiladi. Masalan, K^+ kationi saqlagan kompleks pushti (пурпурный), Mg^{2+} va Ca^{2+} kationlari saqlagan komplekslar ko‘k rangli bo‘ladi. Polisaxarid-

lardagi adsorbsiya ham rang o'zgarishiga ta'sir qiladi. Antotsianlar 10%li HCl ta'sirida gidrolizlanishidan antotsianidinlar hosil bo'ladi. Antotsianidinlar kislotali muhitda barqaror, ammo ishqoriy muhitda parchalanadi. O'simlik tanasida antotsianlar hosil bo'lishiga past harorat va doimiy yoritish (quyosh nuri) ijobiy ta'sir ko'rsatadi.

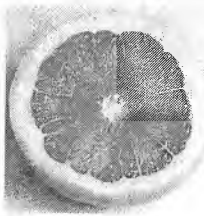


Qizil rang po'stloqli Fuji olma navi

Antotsianlar gul, meva va kuzgi barg rangini belgilaydi. Bu ranglar to'qimadagi pH qiymatiga bog'liqligi sababli meva pishganida va boshqa jarayonlarda o'zgarishi mumkin. Masalan, uzum sharbati mevalaridan ekstraksiya qilinganida qizil rangga kiradi. Sianidin - antotsianlarning ko'p tarqalgan vakilidir.

Kuzgi barglar rangi yashil xlorofilning parchalanishi natijasi bo'lib, u mavjud sariq, malla va qizil (mos ravishda karotinoid, ksantofill va antotsian) pigmentlar rangini berkitadi. Antotsianlar bargda xlorofill miqdori kamaymaguncha mavjud bo'lmaydi! Azot tashilishi jarayonida foto-himoya uchun o'simlikda antotsianlar sintezi boshlanadi. Antotsianlar ham o'simliklarning ikkilamchi metabolitlaridir.

Antotsianlarga chernika, klyukva, xo'jag'at (малина), maymunjon (ежевика), qora qorag'at (смородина), gilos, baqlajon, qora guruch, uzum, qizil karam, ayrim murchlar (Black Pearl (qora marvarid), Pimenta da Neyde) boy bo'ladi. Tibbiyotda chernika antotsianlari keng ishlatiladi.



Sitrus mevalar, jumladan, greypfrut tarkibida turli flavonoidlar topilgan.

15. Kraun-efirlar

Kraun-efirlar – makrotsikllik (oligomer) birikmalar bo'lib, tarkibida takrorlanuvchi etilenoksid ($-CH_2-CH_2-O-$) qismlariga ega, ba'zan kislorod atomlarining bir qismi N yoki S atomlariga almashgan bo'ladi. Kraun efirlarning kashf etilishi va sintezi zamonaviy organik kimyo yutuqlaridan biridir.

Kraun-efirlarning olinishi organik sintezning imkoniyatlarini yanada kengaytirdi. Organik muhitga tipik noorganik birikmalarni o'tkazish va ular bilan turli o'zgarishlarni amalga oshirish imkoniyatlari paydo

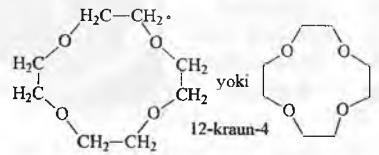
bo'ldi. Masalan, kraun-efirlarning biologik membranalar orqali ionlarning tashilishiga xizmat qilishi, fazalararo katalizator bo'lishi shular jumlasidandir.



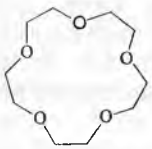
Ch.J. Pedersen
(1904-1989)

1987y Nobel mukofoti sovrindori Ch. Pedersen makrotsiklik birikmalarning yangi vakillari – kraun-efirlarni (dibenzo-18-kraun-6) sintez qilgan. Pedersen kauchuklar, neft moylari va rezinalarning stabilizatorlarini o'rgangan. Stabilizatorlarning vazifasi antioksidantlarning oz miqdordagi metall qoldiqlari ishtirokidagi parchalovchi ta'sirini yo'qotishdan iboratligi aniqlagan. Dezaktivator - vanadiy VO^{2+} kationini sintez qilish jarayonida Pedersen qo'shimcha mahsulot sifatida halqasida 12ta C va 6ta O atomlari tutgan makrotsiklik birikmani ajratgan. Keyinchalik u 60dan ortiq poliefirlarni sintez qilishga erishgan. Ular tarkibida O atomlari soni 4-20 va halqalari 12-60 a'zoli bo'lgan birikmalar edi. Ushbu moddalar tarkibidagi O atomlari halqa tekisligidan bir tomonga chiqqan bo'lib, bu metall kationlari bilan bog'lanishlar hosil qilish xossasiga ega. O'z "bag'riga" metall kationlarini joylashtirish – "toj kiydirish" qobiliyatini hisobga olib, Pedersen ularni kraun birikmalar deb atashni taklif etgan (ingl. crown – toj).

Kraun efirlarni geterotsiklik birikmalar qatoriga kiritish mumkin bo'lsada ularning o'ziga xos xususiyatlari ularni alohida sinf sifatida qarash va nomlanishida ham ma'lum qoidalar kiritishga sabab bo'ldi. Birikma nomida "kraun" so'zi bo'ladi, uning oldidagi sonlar halqadagi umumiy atomlar sonini ko'rsatadi, nomning oxirida esa geteroatomlar (O, N va S) soni ko'rsatiladi. Masalan:



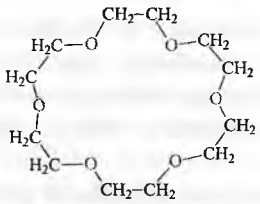
12-kraun-4



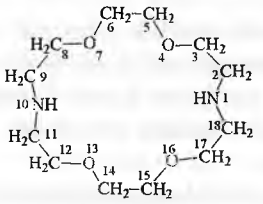
15-kraun-5



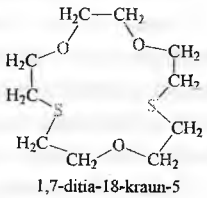
1,4-ditia-15-kraun-5



18-kraun-6



1,10-diaza-18-kraun-6

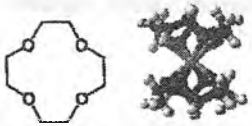


1,7-ditia-18-kraun-5

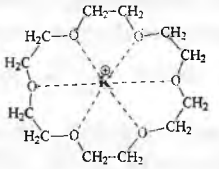
Ularni 12-kraun-4 yoki 1,4,7,10-tetraoksotsiklododekan; 1,10-diaza-18-kraun-6 yoki 1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazatsiklooktadekan deb ham nomlash mumkin.

Kraun efirlarni nomlashda halqada kislorod atomlari mavjudligi ko‘rsatilmaydi. Ammo boshqa geteroatomlar bo‘lsa, ularning nomlari beriladi (azakraun yoki tiakraun-efir), halqadagi holatlar sonlar bilan raqamlanadi. Kraun-efirlar tarkibida oddiy efir C–O–C fragmentidan tashqari, amin C–NH–C yoki tioefir C–S–C fragmentlari ham bo‘lishi mumkin. Bu sinf birikmalarining o‘ziga xos xususiyati geteroatomlar (O, N, S)dagi taqsimlanmagan elektron juftlar hisobiga bog‘ hosil qilishidir. Kraun-efirlarda bu xususiyat geteroatomlar soni ko‘pligi va taqsimlanmagan elektron juftlarining halqa ichiga tomon yo‘nalganligi sababli kuchli ifodalanadi. Natijada ishqoriy va ishqoriy-yer metallarining kationlari halqa ichiga kirib, mustahkam kompleks birikmalar hosil qiladi.

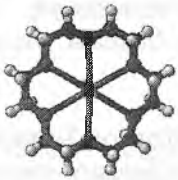
Halqa o‘lchamini va mos ravishda molekulaning ichki ko‘lamini o‘zgartirish orqali kraun-efirning aniq o‘lchamdagi kationni “ushlashiga” erishish mumkin. Masalan, 12-kraun-4 Li^+, 15-kraun-5 Na^+ va 18-kraun-6 esa K^+ kationlari bilan mustahkam kompleks hosil qiladi:



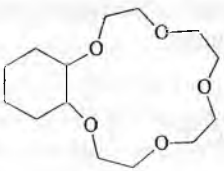
12-kraun-4 va uning Li^+ bilan kompleksi



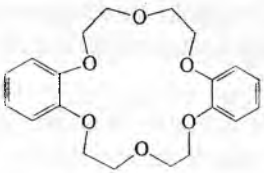
18-kraun-6 ning K^+ bilan kompleksi



Kraun-efirlar boshqa halqalar bilan tutash bo‘lsa, ularning nomida shu halqalar ham hisobga olinadi, masalan: siklogeksankraun-efir va dibenzokraun-efirlar:



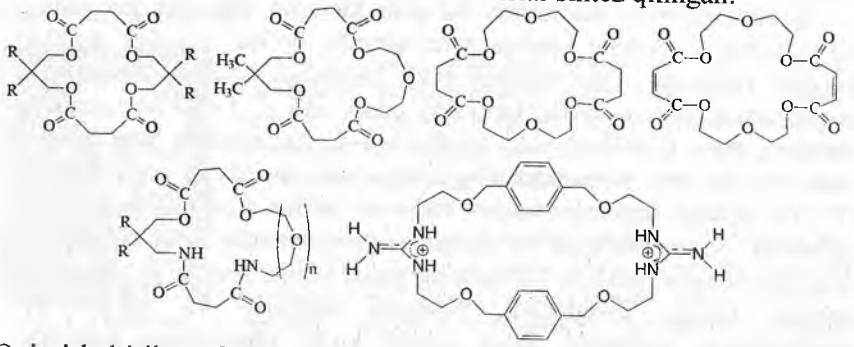
siklogeksan-15-kraun-5



dibenzo-18-kraun-6

Tarkibida P, Si, As geteroatomlari, amid, murakkab efir va boshqa funktsional guruhlar tutgan kraun-birikmalar ham bo‘ladi. Qahrabo, malein, siklogeksandikarbon, diglikol kislotalarining siklik angidridlari tegishli glikollar bilan reaksiyaga kirishishi natijasida dikarbon

kislotalar, ularga tionil xlorid ta'sirida esa tegishli xlorangidridlari olingan. Xlorangidridlarning ortiqcha olingan glikollar bilan benzoldagi o'zaro ta'siridan makrotsiklik murakkab efirlar sintez qilingan:



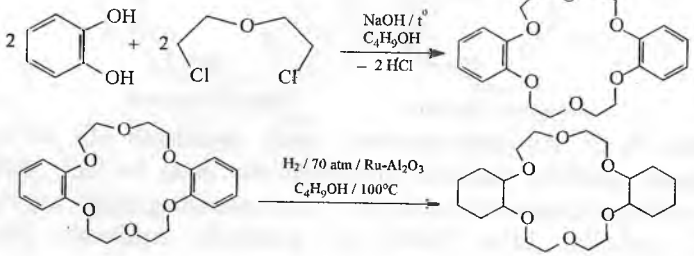
Oxirgi keltirilgan formuladagi makrotsiklik birikma anionlar (masalan, fosfat-anioni) bilan kompleks hosil qiladigan birikmalar vakilidir.

Kraun-efirlarni sintez qilish usullari ko'p bo'lsada, ularning har birida chiziqli tuzilishdagi polimerlar hosil bo'lishiga olib keladigan qo'shimcha reaksiyalarni kamaytirish zarurati mavjud. Bunday reaksiyalarning oldini olish maqsadida o'ta suyultirish, ikki bosqichli kondensatsiya, reaksiyalarni matritsada olib borish kabi usullar qo'llaniladi. Masalan, Vilyamson reaksiyasi orqali olish:

$$ROH + R^1OH \xrightarrow[-H_2O]{NaOH} ROR^1$$

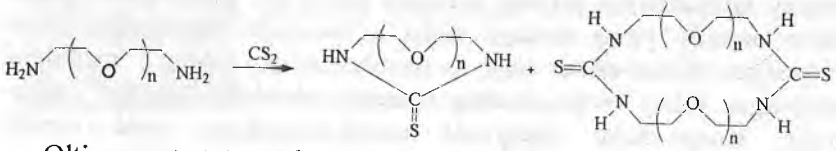
Dibenzo-18-kraun-6, dibenzo-24-kraun-8, ditsiklogeksil-18-kraun-6 va boshqalarni sanoat miqyosida sintez qilish 1978 yildan boshlab yo'lga qo'yilgan.

Tarkibida oddiy efir C-O-C fragmenti tutgan dixloralkanlarning polietilenglikol bilan kondensatsiyasi halqalanish bilan borib, kraun-efir hosil bo'ladi. Dastlabki moddalarning zanjir uzunligiga bog'liq ravishda turli o'lchamdagi kraun-efirlar sintez qilinadi:

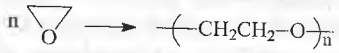


Azot tutgan kraun-efirlarni efir guruhlari saqlagan diaminlarning dikarbon kislotalar xlorangidridlari bilan kondensatsiyasi natijasida olish mumkin. Bunda dastlab siklik amidlar hosil bo'ladi, ulardagi karbonil guruhni qaytarib kraun-efir olinadi.

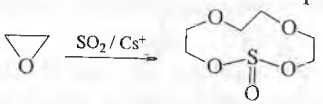
Polioksietilendiaminlar uglerod sulfid bilan etanol eritmasida juda suyultirilgan sharoitda o'zaro ta'sirlashib, kraun-efirlarining tiomochevina fragmenti tutgan analoglarini hosil qiladi:



Oltingugurt tutgan kraun-efirlar olishda C–S–C guruhi tutgan dastlabki moddalar ishlatiladi. Etilenoksiddan foydalangan holda kraun-efirlar qatori geterotsiklik birikmalarini sintez qilinadi. Masalan, uning kation siklopolimerlanishi hosil bo'ladigan halqa o'lchamini cheklash imkonini beradi:



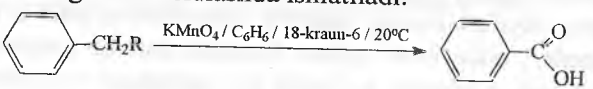
Etilenoksid Cs^+ tuzlari ishtirokida SO_2 bilan kraun-efir xossalariga ega bo'lgan oltingugurt saqlovchi geterotsiklni hosil qiladi:



Geteroatom sifatida O tutgan kraun-efirlar ko'p ishlatiladi. Masalan, ular ishqoriy va ishqoriy-yer metall tuzlarini ajratish va tozalashda, analitik usul bilan aniqlashda, noorganik birikmani suvli muhitdan organik muhitga o'tkazishda ishlatiladi.

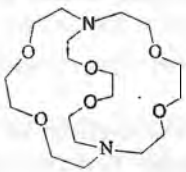
O.K. Toshmuxamedova (1934y.t.) mono- va dibenzokraun-efirlari sohasida ko'zga ko'ringan olima. Shu sinf birikmalarini alkillash, xlormetillash, atsillash, nitrolash, sulfolash, formillash, tioamidlash reaksiyalarining qonuniyatlarini, makrotsikllarning konformatsiyasi va kompleks hosil qilish qobiliyatlarini, fiziologik faolliklarini o'rgangan.

Benzolda (qutbsiz erituvchi) 18-kraun-6 yordamida $KMnO_4$ ning barqaror eritmasini ("pushti benzol") tayyorlash mumkin. Bunda kraun-efir K^+ bilan kompleks hosil qiladi. Tayyorlangan eritma alkilbenzollarni karbon kislotalargacha oksidlashda ishlatiladi:



Kraun-efirlar radiokimyoda yadro sanoati chiqindilarini qayta ishlashda muhim ahamiyatga ega. S-tutgan kraun-efirlar radiatsiyaga nisbatan yuqori barqarorlikka ega bo'lib, ular yordamida Sr^{90}, Cs^{137}, Tc^{99} izotoplari "ushlanadi". Bu izotoplar keyinchalik radiodiagnostika uskunalarida (rentgen apparatlari o'rnida), uzoq muddatli tok manbalari va kosmik uskunalar ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Kraun-efirlar yordamida U va Pu izotoplari "ushlanishi" natijasida yadro chiqindilarining radioaktivligi sezilarli darajada kamayadi. Shuningdek, kraun-efirlar asosida yangi turdagi elektr o'tkazuvchi materiallar ishlab chiqarilgan. Kraun-efirlar hujayra membranasidan ishqoriy metallarni tashiydigan tabiiy birikmalarning (ionofor) dastlabki sintetik analoglaridir. Kraun-efirlar tibbiyotda metall-tanqisligini yoki metall-ortiqchaligini davolashda istiqbolli bo'lishi mumkin.

Kriptandlar – azot saqlovchi makrotsiklik birikmalarning alohida sinfi bo'lib, ikki va undan ortiq halqalarga ega. Ular kompleks tarkibida metall kationlari bilan multident ligandlar sifatida qatnashadi. Ishqoriy metallarning bunday komplekslari *kriptatlar* deyiladi. Kriptandlarning tugunlarida barcha makrotsikllar uchun umumiy bo'lgan uglerod va azot atomlari bo'ladi, halqa tarkibiga kislorod va oltingugurt yoki azot atomlari ham kirishi mumkin. Masalan:

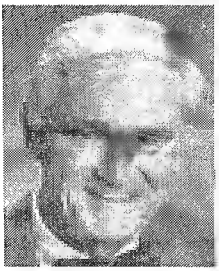


[2,2,2]kriptand

Molekula tugunlaridagi atomlar oksietilen zanjirlari bilan bog'langan bo'lsa, kriptandning trivial nomlanishida kvadrat qavs ichida har bir halqadagi O atomlari soni va dastlab eng uzun zanjir ko'rsatiladi. Masalan, [3.2.1]-kriptand sistematik nomenklaturada 4,7,10,16,19,24-geksaoksa-1,13-diazabitsiklo[11.8.5]-geksakozan deb nomlanadi. Ko'prikdagi benzol halqasi "B" harfi bilan, zanjirdagi kisloroddan tashqari geteroatomlar soni ularning kimyoviy belgilari bilan beriladi. Masalan [2.2.2B]-K., [ZS2.2SS]-K., [3NN.3NN.3NN]-K., [2.1.C8]-K. Agar halqalardan biri geteroatom tutmasa C_n (n – halqadagi C atomlari soni) bilan ko'rsatiladi.

Kriptandlar suyuq yoki kristall moddalar bo'lib, suv va organik erituvchilarda eriydi. Ularning ishqoriy, ishqoriy-yer yoki ayrim boshqa metall kationlari bilan hosil qilgan komplekslari (*kriptatlar*)da kation kriptandning uch o'lchamli bo'shlig'ida joylashadi va erituvchi yoki

qarshi ionlar ta'siridan kuchli to'silgan bo'ladi. Bunday komplekslar zaryadning kichik yuzasiga ega bo'lgan o'ta katta kationlar hisoblanadi.



D. Kram
(1919–2001)

1987y Nobel mukofoti sovrindori Kram (Cram) 3 o'lchamli molekulalar (kriptandlar)ni birinchi bo'lib sintez qilgan, "supramolekulyar kimyo" tushunchasi muallifi. Yuqori tanlab ta'sir etuvchi o'ziga xos tuzilishdagi molekulalarni ishlab chiqish va tadbiq etish sohasida tadqiqotlar olib borgan. Kram hamkorlikda "Organik kimyo", "Organik kimyo elementlari", "Organik kimyoning asli" darsliklarini, "Karbanionlar kimyosi asoslari" monografiyasini yozgan.

Ularning barqarorligi geometrik o'lchamlarning kation o'lchamiga mosligiga bog'liq. Tugunlarida N atomi tutgan kriptandlar azakraun-efirlarni dikarbon kislotalari xlorangidridlari bilan atsillash orqali olinadi, reaksiyalar o'ta suyultirilgan muhitda olib boriladi, olingan bitsiklik diamidlar qaytariladi. Tri- va tetratsiklik kriptandlar tegishli ravishda bi- yoki tritsiklik azakraun-efirlaridan olinadi. Tugunlarida C atomlari bo'lgan kriptandlar gidroksialkilkraun-efirlarni polietilenglikol ditozilatlari bilan asoslar ishtirokida alkillab olinadi.

Supramolekulyar (molekula usti) kimyo (*supramolecular chemistry*) – kimyo, fizika va biologiya yo'nalishlarini mujassamlashtirgan fan sohasi bo'lib, molekula va kimyoviy sistemalarga nisbatan murakkab bo'lgan, molekulalararo (nokovalent) ta'sirlar orqali bir butunga aylangan tizimlarni o'rganadi. Supramolekulyar kimyo ob'yekti - *supramolekulyar ansambllar* tirik hujayra kabi geometrik va kimyoviy bo'laklardan iborat murakkab fazoviy tuzilishlardir. Zamonaviy kimyoning fundamental muammolaridan biri shunday sistemalarni maqsadli tashkil qilishdir. Bunda ular molekulyar "qurilish blok"laridan tuziladi, yuqori darajada tartibli bo'ladi, tuzilishi va xossasi oldindan belgilanadi. Supramolekulyar mahsulot o'z komponentlarining fazoviy joylashishi, arxitekturasi, "suprastruktura"si, molekulalararo ta'sirlari bilan xarakterlanadi. Molekulalararo ta'sirlar kovalent bog'larga nisbatan sust bo'lganligi sababli supramolekulyar assotsiatlarning termodinamik barqarorligi kam, kinetik tez o'zgaruvchan va molekulalarga nisbatan dinamik harakatchan bo'ladi.

J-M. Len supramolekulyar kimyoni *molekulalararo bog'lar kimyosi* deb ta'riflagan. U ayrim molekulalarning tuzilishi, xossalari va o'zgarishlarini o'rganadigan klassik kimyodan farq qiladi.



J-M. Len
(1939y.t.)

1987y Nobel mukofoti sovrindori Len (Lehn) dastlab fizikaviy organik kimyo sohasida ishlagan, organik kimyo va kvant nazariyasini birgalikda qo'llagan. Keyinchalik markaziy nerv sistemasi hujayra membranasidagi Na^+ va K^+ ionlarining taqsimlanishi bilan bog'liq masalalarga qiziqib, ion transportiga ta'sir qiladigan moddalarni sintez qilishga harakat qilgan. Nerv impulslarining muhim tashuvchisi bo'lgan atsetilxolin bilan tanlab ta'sirlashadigan molekulani sintez qilgan. Bu sun'iy ferment ixtirosi tomon qo'yilgan dastlabki qadam edi. Sun'iy fotosintez, quyosh energiyasini zahira qilish va kimyoviy o'zgartirish sohasida tadqiqotlar olib borgan. Hozirda dasturlashtirilgan supramolekulyar sistemalar kimyosi sohasida ishlanishlar olib bormoqda.

Supramolekulyar kimyoda novalent ta'sirlar: vodorod bog', elektrostatik ta'sir, gidrofob kuchlar, "bog'siz" tuzilishlar ustida tadqiqotlar olib boriladi. Novalent ta'sirlarning energiyasi valent bog'lar energiyasidan 1-2 daraja kam. Ammo ko'p sonli novalent bog'lar mustahkam bo'lib, ular katta tezlikda qaytar o'zgarishlarga uchrashi mumkin. Bu esa nuklein kislotalar, oqsillar, fermentlar, zarrachalarning tashuvchilariga xos xususiyatdir. Qisqa vaqtda supramolekulyar kimyo bir necha bo'limlarga bo'lingan holda rivojlandi. Uning muhim tarmoqlaridan biri "mehmon-mezbon" (хозяин-гост; host-guest) tipidagi komplekslarni hosil qiladigan organik molekulalarni sintez qilishdir. Bu esa organik birikmalarni ajratish va tozalash, ularni faollantirish, dori preparatlari yaratish va boshqa maqsadlar uchun zarurdir.

O'zbek olimlaridan B.T. Ibragimov (1948y.t.) supramolekulyar birikmalar sohasida izlanishlar olib borgan. Matrin alkaloidlari oilasini kashf etgan, gossipolning mezbonlik xossasini aniqlagan. Bir qator alkaloidlarning molekulyar va kristall tuzilishi, gossipol va uning turli hosilalari, klatratlari va komplekslarining fazoviy tuzilishi, gossipolning turli birikma va erituvchilar bilan hosil qilgan kristallari, kristall-solvatlari, mono- va semiklatratlari, mehbon-mezbon, tunnel tipidagi komplekslari, gemigossipol, gossipolonlarning tuzilishini o'rgangan. Seskviterpen laktonlari, fosfororganik, geterotsiklik birikmalar, kraun-efirlari va boshqa sinf birikmalarining turli metall komplekslari

tuzilishini aniqlagan. Ba'zi siklik dipeptidlar va didepsipeptidlar tuzilishini o'rgangan.

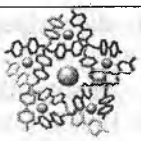
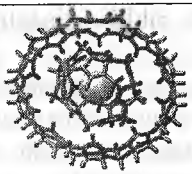
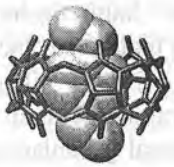
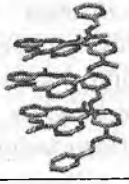
Supramolekulyar kimyoda supramolekulyar assotsiatlarning komponentlari *retseptor* (ρ) va *substrat* (σ) deb ataladi. Bunda substrat – o'lchami kichik komponentdir. Kirishish birikmalari (соединение включения, inclusion compounds), *klatratlar* (clathrate) va *mehbon-mezbon tipidagi* birikmalar kabi tushunchalar qattiq holatdagi supramolekulyar ansambllarga tegishli bo'ladi.

Ma'lum σ substratning ρ retseptor bilan σρ *supermolekula*ni hosil qilishi "*molekulyar bilish*" jarayoni deyiladi. Agar retseptor bog'lanish markazlaridan tashqari funksional guruhlarga ega bo'lsa, u substratdagi kimyoviy *o'zgarish*larga *supramolekulyar katalizator* sifatida ta'sir ko'rsatishi mumkin. Membranada eriydigan lipofil retseptor unga bog'langan substratning tashuvchisi (transport) bo'la oladi. Demak, molekulyar bilish, o'zgarish, tashish – supramolekulyar ob'ektlarning asosiy funksiyalaridir.

Supramolekulyar kimyoda ikki katta guruh mavjud: 1) *supermolekulalar* - molekulyar bilish prinsiplari asosida faoliyat ko'rsatadigan, aniq, diskret oligomer mahsulotlar bo'lib, "maxsus dastur" asosida bir necha komponentlar (retseptor va substratlar)ning molekulalararo assotsiatsiyalanishidan tashkil topadi; 2) *supramolekulyar ansambllar* - polimolekulyar assotsiatlar bo'lib, juda ko'p sonli komponentlarning maxsus fazaga spontan (birvarakayiga) assotsiatsiyalanishidan hosil bo'ladi. U mikroskopik darajada noaniq tashkil qilinsa ham, fazalarning (parda, qatlam, membrana, vezikula, mezomorf faza, kristall va b.) tabiatiga bog'liq bo'lgan makroskopik xossalarga ega bo'ladi.

Substratlarning retsertorlarga nisbatan joylashishini tasvirlash uchun maxsus belgilar ishlatiladi. Tashqi komplekslar – adduktlar [A,B] yoki [A//B] bilan belgilanadi. Kirishish komplekslarida matematik kirishish ⊐ va kesishish ∩ belgilari ishlatiladi: [A⊂B] va [A∩B] kabi. Zamonaviy kimyo adabiyotlarida ∩ belgi o'rnida @ belgisi ham ishlatiladi.

Supramolekulyar kimyodagi asosiy sinf birikmalari quyidagilardir: *Retseptorlar*: kavitandlar, kriptandlar, kaliksarenlar. *Supermolekulalar*: mehmon-mezbon tipidagi komplekslar, rotaksanlar, katenanlar. *Ansambllar*: mitsellalar, vezikullar, membranalar, suyuq kristallar. *Qattiq kirishish birikmalari*: klatratlar, interkalatlar (intercalations).

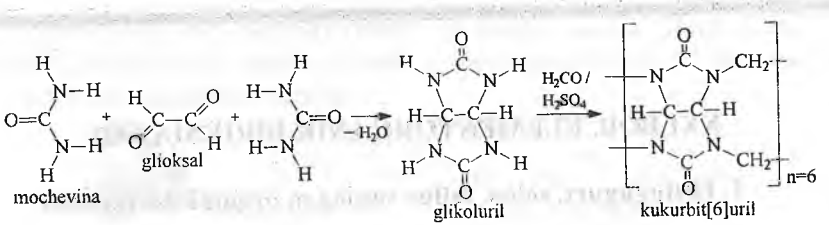
 Supramolekulyar ansambl (Len)		Xlor ioni, kukurbit[5]uril va kukurbit[10]urillardan iborat supramolekulyar kompleks (chapda)
		
Rotaksanning mexanik mahkamlangan molekulyar ansambli	p-Ksililammoniyning kukurbituril bilan hosil qilgan mehmon-mezbon tipidagi kompleksi	Jan-Mari Len foldamerining o'z-o'zidan yig'ilgan ichkimolekulyar ansambli

Rotaksanlar – gantelsimon shakldagi molekulaga siklik molekulaning "kiydirilishi"dan iborat birikmalar sinfidir (I. Xarrison, S. Xarrison, 1967y). Uning komponentlari (chiziqli va siklik molekulalar) kimyoviy bog'lar ishtirokisiz mexanik bog'langan. Molekulalarning bunday bog'lanish usuli topologik bog' deyiladi. Shunday bog'li birikmalarga katenanlar (lot. catena – zanjir) ham kiradi. Katenanlarda siklik makromolekulalar zanjir qismlari kabi bog'lanadi.

Rotaksanlar halqali birikmani gantelsimon molekula yordamida "tiqinlash" usulida, asosiy molekula atrofida siklik molekulaning halqalanishi usulida sintez qilinadi. Shuningdek, termik usuldan ham foydalaniladi. Bunda yuqori haroratda makrotsikl gantelsimon molekulaning cheklangan qismidan o'ta oladi, temperatura pasaytirilganda shu qismda qolib ketadi.

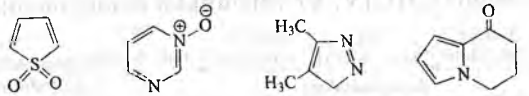
Rotaksanlar ma'lumotni saqlovchilar sifatida qiziqish uyg'otadi. Ular molekulyar mashina sifatida asosiy o'q atrofida aylanishi yoki molekulaning ikki chetiga o'tib yurishi mumkin.

Kukurbiturillar (cucurbiturils) glikoluril ($=C_4H_2N_4O_2=$) monomerlarining metilen ko'priklari orqali bog'langan makrotsiklik molekulalardir. Kislorod atomlari chetki chiziqlar bo'ylab joylashgan va ichkariga egilib bo'shliq hosil qilgan. Birikmalarning nomi qovoqqa (Cucurbitaceae) o'xshashligidan kelib chiqqan. Ularning vakili kukurbit-[6]urilni mochevina va glioksalning kondensatsiyasi va mahsulotning formaldegid bilan kondensatsiyasidan (110°C) sintez qilinadi:

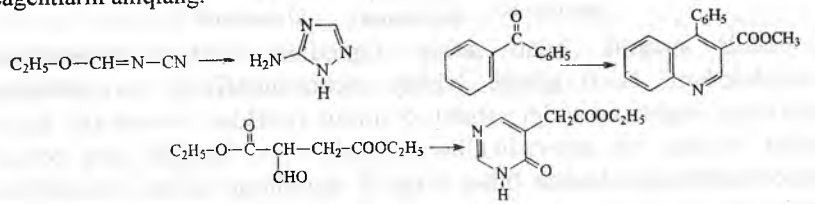


Savol va topshiriqlar

1. Quyidagi qaysi birikmalarni aromatik geterotsikllar qatoriga kiritish mumkin?

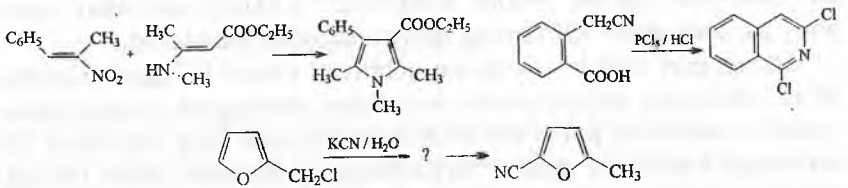


2. Berilgan o'zgarishlarni amalga oshirish uchun kerak bo'ladigan reagentlarni aniqlang:



3. Tiofen toshko'mir tarkibidagi benzol bilan ifloslangan bo'ladi va haydash jarayonidan undan ajralmaydi. Tiofenni benzoldan kimyoviy tozalashda ishlatiladigan reaksiya tenglamasini yozing.

4. Quyidagi jarayonlarning mexanizmlarini taklif eting:



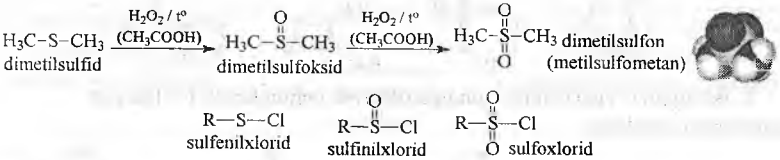
5. Fisher reaksiyasi sharoitida quyidagi birikmalardan indolning qanday hosilalari olinadi:

a) metiletilketonning p-nitrofenilgidrazoni, b) atsetonning p-xlorfenilgidrazoni, d) siklogeksanonning fenilgidrazoni, e) pirouzum kislotasining p-metoksifenilgidrozoni.

XXI BOB. ELEMENTORGANIK BIRIKMALAR

1. Oltingugurt, selen, tellur saqlagan organik birikmalar

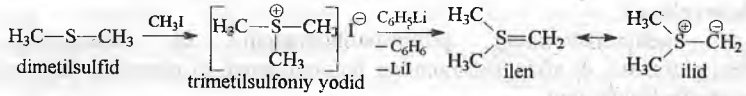
Oltingugurtli organik birikmalar (OOB, organosulfur compounds)da S atomi to‘g‘ridan-to‘g‘ri C atomiga bog‘lanadi (C-S bog‘i) yoki O va N kabi geteroatomlar orqali bog‘langan bo‘ladi. OOB tarkibidagi S atomi II, III, IV, VI valentliklar namoyon qiladi. Masalan:



OOB osonlik bilan donor ligandlari sifatida qatnashuvchi komplekslarni hosil qiladi. Nisbiy elektromanfiyligi va elektronga moyilligi yuqori emasligi sababli S atomi OOBdan S-markazli kation, anion, radikal va ion-radikallar holatida oson ajraladi. Bu xossalar yuqori qutblanuvchanlik bilan birga S atomining ushbu zarrachalarni barqarorlashtiruvchi ta’sirini ta’minlaydi.

OOB tabiatda keng tarqalgan bo‘lib, tirik organizmlarda muhim vazifalarni bajaradi. Ular orasida aminokislotalar - sistein, sistin va metionin, vitaminlar - tiamin, biotin, lipoy kislotasi, A kofermenti va b. bor. Tarkibida Sga boy neftlar, toshko‘mir va slanets smolalari, ayrim tabiiy gaz zahiralari OOBlarning tabiiy manbalari hisoblanadi.

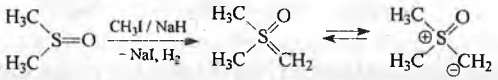
Oltingugurt ilidlari – reaksion qobiliyati yuqori bo‘lgan birikmalar bo‘lib, oksiranlar, siklopropanlar, aziridinlar, shuningdek, boshqa karbo-, getero-, makro- va politsiklik birikmalar sintezida keng ishlatiladi. Ilid tarkibidagi karbanion musbat zaryadlangan geteroatom bilan bevosita bog‘lanadi. Oltingugurt ilidlari 2ta rezonans - *ilid* va *ilen* shakllarida bo‘ladi:



Oltingugurt ilidlarini sulfoniy tuzlarining deprotonlanishidan, sulfidlarning katalizatorlar ishtirokidagi diazobirikmalar bilan o‘zaro ta’siridan sintez qilish mumkin. Masalan, Kori-Chaykovskiy reagenti

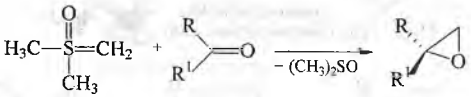
(dimetiloksosulfoniy metilid) DMSO ga kuchli asoslar (NaH, C_4H_9Li, uchl.-C_4H_9OK) ta'sir ettirib olinadi. U inert atmosferada 0°C haroratda bir necha oy saqlanishi mumkin:



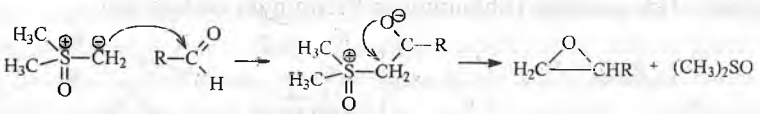


dimetilsulfoksid Kori-Chaykovskiy reagenti

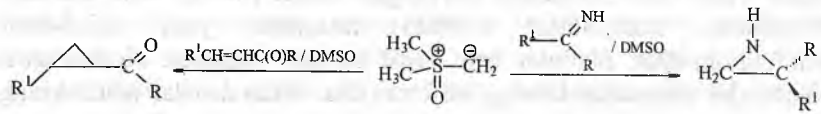
Karbonil birikmalarga dimetiloksosulfoniy metilid ta'sirida epoksidlar sintez qilinadi (Kori-Chaykovskiy-Jonson (Corey-Chaykovsky-Johnson) reaksiyasi).



Aldegidlar bu reagent ta'sirida yuqori unumlarda epoksidlar hosil qiladi. Reaksiya mexanizmi 2 bosqichdan iborat: 1) karbonil guruhga S ilidining nukleofil birikishidan alkogolyat hosil bo'ladi; 2) C atomining ichkimolekulyar nukleofil almashinishidan oson chiqib ketuvchi sulfoksoniy guruhi ajraladi va epoksid hosil bo'ladi.

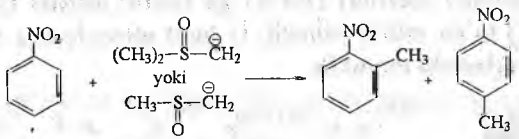


Kori-Chaykovskiy reagenti yordamida α,β-to'yinmagan karbonil birikmalardan siklopropan va metilen iminlardan aziridin halqalarini hosil qilinadi.



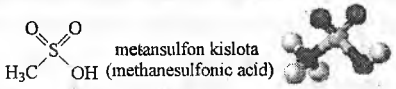
Ilidlar nukleofil reagentlar bo'lib, ularning faolligi barqarorligiga teskari proporsional. Karbanionlardagi elektronakseptor o'rinbosarlar ta'sirida elektron zichlikning delokallanishi hisobiga ilidlar barqaror bo'ladi. Bunday ilidlarni individual holda ajratib olish mumkin.

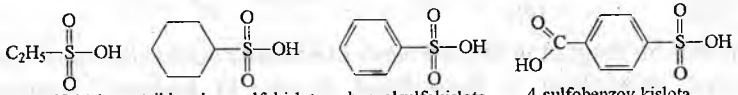
Dimetiloksosulfoniymetilid- yoki metilsulfinil-karbanioni kondensirlangan aromatik birikmalar (antratsen, fenantren), aromatik nitrobirikmalar (nitrobenzol) va ba'zi geterotsiklik birikmalar (xolin)ni metillashda ishlatiladi:



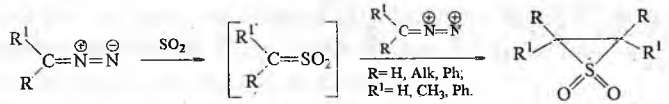
Keltirilgan birikmalarni Fridel-Krafts bo'yicha metillash imkoni yo'qligi sababli bu reaksiya muhim ahamiyatga ega.

Tarkibida sulfoguruh $-SO_3H$ tutgan uglevodorod hosilalari *sulfon kislotalari (sulfokislotalar)* deb ataladi:

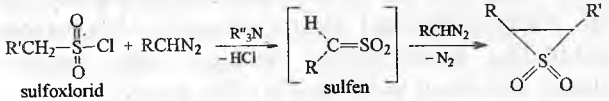




Oltingugurt atomi halqa tarkibiga kirgan va kislorodga bog'langan *episulfonlar*ni (tiiranoksidlar) SO_2 ning alifatik diazobirikmalarga ta'siridan olish mumkin (Shtaudinger-Pfenninger reaksiyasi):



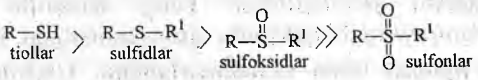
Reaksiyada *sis-* va *trans-* izomerlar aralashmasi hosil bo'ladi. *Sis*-izomer miqdori erituvchi qutbliligi ortganida ko'payadi. Reaksiya dietil efir, geksan yoki CS_2 eritmasida sovutilgan holda (-40°C) olib boriladi. Qo'shimcha mahsulotlar sifatida ketazinlar yoki 1,3,4-tiadiazolidindioksidlar, olefinlar ham hosil bo'lishi mumkin. Nosimmetrik episulfonlar diazoalkanlarning sulfoxloridlar bilan asoslar ishtirokidagi o'zaro ta'siridan olinadi:



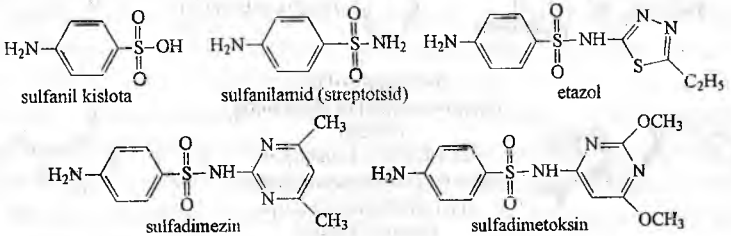
Oraliq mahsulot sifatida reaksion qobiliyati yuqori bo'lgan sulfen hosil bo'ladi. U azot ajralishi hisobiga diazoalkan bilan bog'lanadi.

OOB sanoat va qishloq xo'jaligida bo'yoqlar, ekstragentlar, yuvish vositalari, monomerlar, antioksidantlar, vulkanizatsiya va polimerlanish regulyatorlari, erituvchilar, yarim mahsulotlar, moy qo'shimchalari (присадки), pestitsidlar va veterinariya preparatlari sifatida ishlatiladi. Ko'pgina OOB ekologik xavfli hisoblanadi. Ayniqsa past molekulyar

uchuvchan tiollarning zaharliligi yuqori. Umuman OOB zaharliligi quyidagi qatorda kamayadi:

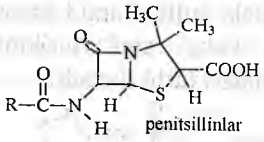


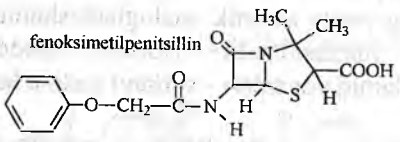
Tabiiy va sintetik OOB dori vositalari sifatida ham qo'llaniladi. Masalan, β-laktam tipidagi *penitsillin* va *sefalosporin* antibiotiklari, ularning yarim sintetik analoglari, shuningdek, sulfanilamid preparatlar shular jumlasidandir. Dorivor modda katta sinf birikmalarini sulfanilamid vositalari - sulfanil kislota hosilalari tashkil etadi:



Antibiotiklar mikroorganizmlar tomonidan ishlab chiqariladigan va boshqa mikroorganizmlar rivojlanishini sekinlashtiradigan birikmalardir. Ular yuqumli va boshqa kasalliklarni davolashda keng ishlatiladi. Odatda ularning zahri inson va issiqqonli hayvonlar uchun katta xavf tug'dirmaydi, shu sababli ular kuchliroq zaharli bo'lgan ilgari tibbiyotda ishlatib kelingan dori vositalarining o'rnini egalladi. Antibiotiklarni sintez qilish mushkul. Sanoat miqyosida ular mikrobiologik usullarda olinadi. Shuningdek, ularni olishning yarim sintetik usullari ham mavjud. Buning uchun ma'lum mikroorganizm shtammlari tomonidan ishlab chiqilgan madaniy suyuqlikdan antibiotik asosga ega birikma ajratiladi, uning molekulasini sintetik organik kimyo usullari yordamida o'zgartiriladi va dastlabki antibiotikning tuzilishiga o'xshash bo'lgan analoglari olinadi. Shu usulda tayyorlangan birikmalar *yarim sintetik antibiotiklar* deyiladi. Masalan, mog'or zamburug'i Penicilliumning madaniy suyuqligidan 6-aminopenitsillin kislotasi ajratilgan, uning asosida esa (atsillash bilan) yarim sintetik penitsillinlar: *ampitsillin, metitsillin, oksatsillin, nafsillin, kloksatsillin* va b. olingan. Ko'p ishlatilgan antibiotiklarga nisbatan *rezistent* bo'lgan bakteriya shtammlarining tez rivojlanishi antibiotiklarning keng namunalarini ishlab chiqish ehtiyojini yuzaga keltiradi. Biosintetik penitsillinlar guruhi antibiotiklari mikroorganizmlar hujayra devorlari sintezini sekinlashtirishi sababli bakteritsid ta'sir ko'rsatadi.

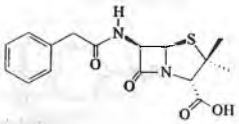
Inson va hayvonlarning kelib chiqishi turlicha bo'lgan ko'pgina kasalliklariga qarshi *penitsillinlar* keng ishlatilib kelingan va ishlatilmoqda. *Penitsillinlar* tarkibida gidrogenlangan tiazol halqasi 4 a'zoli β-laktam halqasi bilan kondensirlangan. Ularning atsil guruhi tarkibidagi radikal turi penitsillinni nomlashda ham ishlatiladi. Masalan, benzilpenitsillin, fenoksimetilpenitsillin:

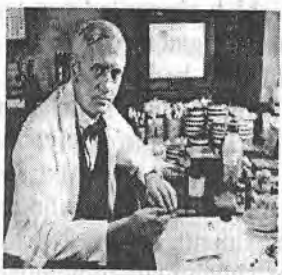






benzilpenitsillin – 6-aminopenitsillan kislotaning hosilasi, (2*S*,5*R*,6*R*)-3,3-dimetil-7-okso-6-(2-fenilatsetamido)-4-tia-1-azabitsiklo[3.2.0]-geptan-2 kislota





A. Fleming
(1881-1955)

1945y. fiziologiya va tibbiyot sohasida Nobel mukofoti sovrindori A. Fleming penitsillin va uning turli yuqumli kasalliklardagi dorivor ta'sirini kashf qilgan.



E.B. Cheyn
(1906-1979)

1945y. Nobel mukofoti sovrindori E. Cheyn (Chain) penitsillin miqdorini ilmiy izlanishlar uchun yetarli darajada oshishiga olib keladigan liofillash usulini taklif etgan. Bu usul bilan penitsillinni konsentrlangan holda olish va klinik sinovlarda qo'llash imkoniyati ochilgan.



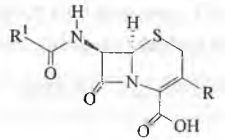
X.U. Flori
(1898-1968)

1945y. Nobel mukofoti sovrindori X. Flori (Florey) penitsillin va uning yuqumli kasalliklardagi ta'sirini o'rgangan.

Penitsillin - dastlabki antibiotik, ya'ni mikroblarga qarshi vosita bo'lib, mikroorganizmlar hayotiy faoliyatining mahsulidir. U 1928y Fleming tomonidan Penicillium notatum zamburug'i shtammlaridan

ajratib olingan. Ingliz bakteriologi Flori, biokimyogarlar Cheyn va Xitli 1940-1941 yillarda penitsillinni ajratish va sanoat miqyosida ishlab chiqarish ustida izlanishlar olib borishgan. Ular birinchi bo'lib, penitsillinni bakteriya infeksiyalarini davolashda ishlatishgan (1941y).

Sefalosporinlar (cephalosporins) β-laktam sinfiga oid antibiotiklar bo'lib, ularning tuzilishi asosida *7-aminotsefalosporan kislota* (7-ATsK) yotadi. Sefalosporinlar penitsillinlardan farqli o'laroq mikroorganizmlar tomonidan ishlab chiqariladigan β-laktamaza fermentlariga nisbatan katta rezistentlikka ega. Birinchi antibiotiklar bo'lgan sefalosporinlar yuqori antibakterial faollikka ega bo'lgani holda β-laktamazalarga nisbatan barqaror emas. Plazmid laktamazalariga nisbatan rezistent bo'lgani holda ular grammanfiy bakteriyalar ishlab chiqaradigan xromosoma laktamazalari tomonidan emiriladi. Sefalosporinlar barqarorligini oshirish, ularning antimikrob ta'sir doirasini kengaytirish, farmakokinetik ko'rsatkichlarini yaxshilash uchun ularning ko'plab yarim sintetik hosilalari sintez qilingan. Tarkibida sefalosporinlar bilan birga ularni yemiruvchi fermentlarga qarshi ingibitor faollikka ega vositalar (masalan, *sulperazon*) ham yaratilgan.

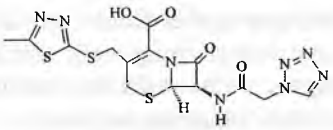


Sefalosporinlarning umumiy formulasi

Sefalosporinlar bakteritsid ta'sir ko'rsatadi, ya'ni bakteriyalarning ko'payish bosqichidagi hujayra membranalarini zararlaydi.

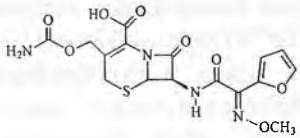
Sefalosporinlarning 4ta avlodini ajratib ko'rsatish lozim. Ularning dastlabki 3tasi parenteral va peroral ishlatishga mo'ljallangan preparatlardir. Samaradorligining yuqoriligi va zaharliligining kamligi sababli sefalosporinlar klinik sinovlarda ishlatiladigan antimikrob vositalar orasida etakchi o'rin tutadi. Har qaysi avlod sefalosporinlarining ishlatish me'yorlari va tavsiya qilinishi ularning antimikrob faolligi va farmakokinetikasiga bog'liq bo'ladi. Ularning tuzilishi va ta'sir mexanizmi penitsillinlarga yaqin.

Sefazolin (cefazolin) - birinchi avlod sefalosporin antibiotigi. Yuqumli shamollash kasalliklarida, endokardit, sepsis, peritonit, nafas a'zolari infeksiyasi, tanosil a'zolari (shu jumladan sifilis va gonorey), suyak va bo'g'imlarning infeksion zararlanishi, jarrohlikdan so'ngi murakkabliklar profilaktikasida ishlatiladi.



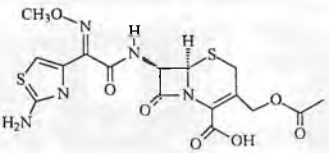
Sefazolin (6*R*,7*R*)-3-{[(5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-il)tio]metil}-8-okso-7-[(1*H*-tetrazol-1-ilatsetil)amino]-5-tia-1-azabitsiklo[4.2.0]okt-2-en-2-karbon kislotasi

Sefuroksim (cefuroxime) - ikkinchi avlod tsefalosporin antibiotigi, ta'sir qiluvchi moddasi sefuroksim atsetil.



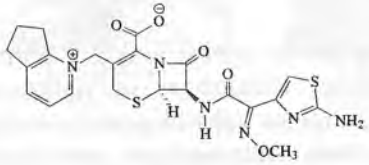
Sefuroksim (6*R*,7*R*)-3-{[(aminokarbonil)-oksi]-metil}-7-{[(2*Z*)-2-(2-furil)-2-(metoksi-imino) atsetil]amino}-8-okso-5-tia-1-aza-bitsiklo[4.2.0]okt-2-en-2-karboksilati

Sefotaksim - 3-avlod sefalosporin antibiotiklarining yarim sintetik vakili. Penitsillin, aminoglikozidlar, sulfanilamidlarga nisbatan barqaror bo'lgan bakteriyalarga qarshi samarali ta'sir ko'rsatadi.



Sefotaksim ([6R-[6-α, 7-β-(Z)]]-3-[(Atsetiloksi)metil]-7-[[(2-amino-4-tiazolil) (metoksiimino) atsetil]amino]-8-okso-5-tia-1-azabitsiklo[4.2.0]okt-2-en-2-karbon kislota (va uning Na^+ tuzi)

Sefpirom - 4-avlod tsefalosporin antibiotigi. Keng sohadagi antibakterial, bakteritsid ta'sirga ega.



Sefpirom [6"R"-[6-α, 7-β-(Z)]]-1-[[7-[[(2-Amino-4-tiazolil)(metoksiimino)-atsetil]amino]-2-karboksi-8-okso-5-tia-1-azabitsiklo[4.2.0]okt-2-en-3-il]metil]-6,7-digidro-5H-1-piridiniy gidroksid (ichki tuz) (va sulfat holida)

Selenorganik (organoselenium) **birikmalar** tarkibida Se-C bog'i bo'ladi. Bu bog'ni hosil qilish uchun Se ning aromatik va alifatik Grinyar reagentlari bilan ta'siridan foydalanish mumkin. Masalan:

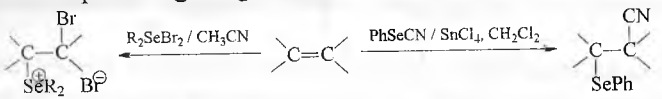
$$PhMgX + 2\ Se + PhH \rightarrow PhSeMgX + PhSeH$$

yoki Na_2Se ning alkillovchi agentlar bilan reaksiyasi:

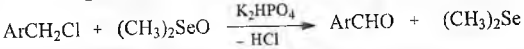
$$Na_2Se + 2\ RX \rightarrow RSeR + NaX$$

Selenollar va selenidlar selenorganik birikmalar olishda dastlabki moddalar bo'lib qatnashadi. Selenorganik birikmalarning xossalari OOBga yaqin bo'ladi, ammo ularning reaksion qobiliyati birmuncha yuqori, shuningdek, o'ziga xos xususiyatlari ham mavjud. Selenorganik

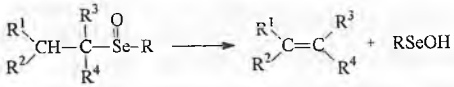
birikmalar elektrofil va nukleofil reagentlar, faol tanlab ta'sir qiluvchi oksidlovchilar sifatida reaksiyalarda qatnashadi. Ular elektrofil sifatida C=C, C=C=C qo'sh bog'lariga birikadi (*trans*-birikish). Masalan:



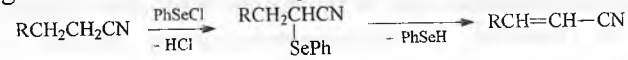
Selen tutgan o'rinbosarlar turli funksional guruhlarga oson almashinadi. Ayrim selenorganik birikmalar kuchli oksidlovchi xossalariga ega bo'lib, aminlar, spirtlar, arilgalogenidlarni oksidlaydi. Masalan:



Tarkibida β-vodorod atomlari tutgan selenoksidlar uchun alkenlar hosil bo'lishi bilan boradigan *sin-eliminirlanish* reaksiyasi xarakterli:

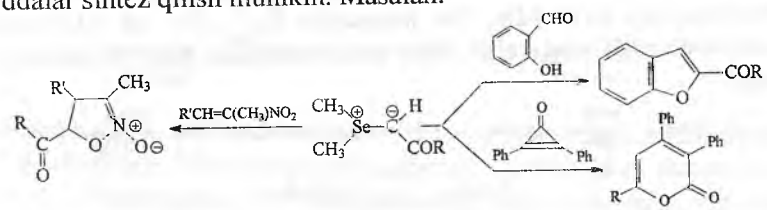


Organoselenilgalogenidlar va selenidlar boshqa organik birikmalar tarkibidagi H atomi o'rnini oson egallaydi (*selenillash*), masalan:

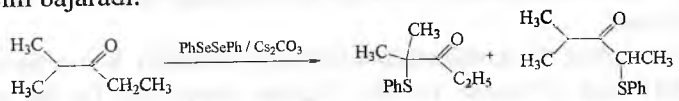


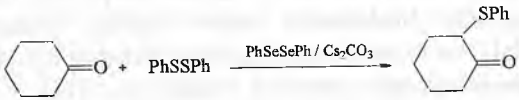


Selenorganik birikmalar yordamida karbo- va geterotsiklik moddalar sintez qilish mumkin. Masalan:

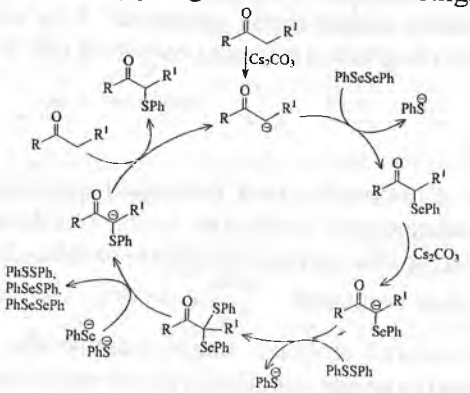


Selenorganik birikmalarning ko'pgina reaksiyalari regio- va stereoselektiv ravishda yumshoq sharoitlarda boradi. Masalan, karbonil birikmalarni α-feniltiollash reaksiyasida difenildiselenid katalizator vazifasini bajaradi:





Ushbu reaksiyalar uchun quyidagi mexanizm taklif etilgan:



Selenorganik birikmalarning biologik faolligi keng qamrovlidir. Masalan, 6-selenopurin, selenoguanidin va b. o'sma kasalliklari tashxisida ishlatiladi, selenotsistin va seleno-sistamin antivirus, n-amino-fenildiselenid - antibakterial, dibenzo-N-almashgan selenozin - antigistamin faolliklariga ega. Selenorganik birikmalar antioksidantlar, katalizatorlar (masalan, N-fenilselenosuksinimid) sifatida ishlatiladi. Ular asosida polimer materiallari ham olingan.

Tellurorganik (organotellurium) **birikmalar**ning tarkibida Te-C bog'i bo'ladi. Uni hosil qilishning keng tarqalgan usuli Te ni metall-uglerod bog'iga kiritishdir. Shu maqsadda Te_2^{2-}, Te^{2-} va RTe^- anion-larining elektrofil reagentlar bilan reaksiyalaridan ham foydalaniladi. Masalan:

$$ArLi \xrightarrow{Te} ArTeLi \xrightarrow[-LiHal]{RHal} ArTeR \qquad RC{\equiv}CNa \xrightarrow{Te} RC{\equiv}CTeNa \xrightarrow[-NaHal]{R^1Hal} RC{\equiv}CTeR^1$$

$$Na_2Te_2 \xrightarrow[-2\ NaHal]{2\ RHal} RTe_2R$$

Tellurorganik birikmalar $TeCl_4$ va $RTeCl_3$ larning olefinlar, atsetilenlar, aromatik va karbonil birikmalar bilan reaksiyalaridan ham olinadi. Masalan, diviniltellurid $(CH_2{=}CH)_2Te$ atsetilenning Te yoki Na_2TeO_3 bilan KOH, $SnCl_2$ va H_2O ishtirokidagi reaksiyasi natijasida sintez qilinadi.

Tellurorganik birikmalarning kimyoviy xossalari S- va Se-organik birikmalarnikiga o'xshash bo'ldi. Ulardan farqi esa Te da metallik xossalari yaqqolroq ifodalanishi bilan bog'liq. Masalan, RTeHal beqaror, $RTeHal_3$ esa S- va Se-analoglariga nisbatan barqaror, R_2TeHal_2 lar kovalent tuzilishga ega, ularning S-analoglari (Hal = Br, I) va Se-

analoglari (Hal = I) – zaryad ko'chishiga ega komplekslardir, Ar_4Te – barqaror birikmalar bo'lgani holda, ularning S- va Se-analoglari disproporsiyalanishi natijasida diaril-xalkogenidlar va diarillar hosil qiladi.

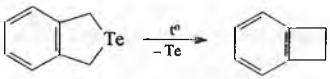
Tellurorganik birikmalar uchun Te(II) va Te(IV) hosilalarning bir-biriga o'tishi xarakterli hisoblanadi. R_2Te va ayrim koordinatsion soni 2 va 4 bo'lgan hosilalarni qaytarish to'yingan uglevodorodlar va diarillarga olib keladi:

$$Ar_2TeCl_2 \xrightarrow[-\ TeCl_2]{\text{Reney-Ni}} Ar—Ar$$

Telluroksidlar va tellurimidlar parchalanishidan olefinlar hosil bo'ladi:

$$ArTe(O)CH_2CHR \xrightarrow{t^o} H_2C{=}CHR + ArTeOH$$

Tellur saqlagan geterotsiklik birikmalardan *Te ekstruziyasi* (ajralib chiqishi) natijasida siklik uglevodorodlar hosil bo'ladi:



Ariltellurgalogenidlar Ar_2TeHal_2 va $ArTeHal_3$ olefinlarni arillashda ishlatiladi:

$$Ar_2TeCl_2 + H_2C{=}CHR \xrightarrow{Pd^{2+}} ArCH{=}CHR + Ar—Ar$$

$RTeCl_3$ – olefinlarning $TeCl_4$ ta'siridagi izomerlanish jarayonining oraliq mahsuloti hisoblanadi. Masalan:

$$\underset{\text{E-izomer}}{RCH{=}CHR^1} \xrightarrow{TeCl_4} RCHClCHR^1TeCl_3 \xrightarrow{Na_2S} \underset{\text{Z-izomer}}{RCH{=}CHR^1}$$

Tellurorganik birikmalar organik sintezda reagentlar, katalizatorlar sifatida ishlatiladi. Ular orasida bakteritsidlar, insektitsidlar, fungitsidlar topilgan. Tellurorganik birikmalar o'smaga qarshi moddalar, kauchuk vulkanizatsiyasini tezlashtiruvchi, metallar karroziyasi ingibitorlari, antioksidantlar, flotoreagentlar, fotoo'tkazgichlar sifatida ishlatiladi. Tellurorganik birikmalar Ag tutmagan fotosezgir materiallar, yuqori o'tkazuvchanlikkka ega ion-radikal tuzlar sifatida o'rganilmoqda.

2. Fosfororganik birikmalar

Fosfororganik (organophosphorus) birikmalar (FOB) molekulasida P atomi organik radikalga bevosita yoki geteroatom (O, S, N va b.) orqali bog'langan bo'ladi. Dastlab FOB (metilfosfinlar aralashmasi) 1846y Tenar va Berseliuslar tomonidan Ca_3P_2 ni metillash jarayonida

ajratib olingan. FOB olishning umumiy usuli 3ta bosqichdan iborat: mineral xomashyodan elementar P olish, uni noorganik hosilalarga o'tkazish (P_4O_{10}, PCl_3, PCl_5, $POCl_3$) va bu hosilalarning olefinlar, spirtlar, aldegidlar, aminlar va b. bilan o'zaro ta'siridan FOB sintez qilish. Masalan, fenolga $POCl_3$ ta'siridan trifenilfosfat (triphenylphosphate) olinadi:

$$3\ C_6H_5OH + POCl_3 \longrightarrow O{=}P(OC_6H_5)_3 + 3\ HCl$$

Noorganik hosila olmasdan ham FOB sintez qilinadi (masalan, elementar P ning alkilgalogenidlar yoki spirtlar bilan ta'siri). Birlamchi va ikkilamchi alkilfosfinlar quyidagi reaksiyalar asosida olinadi:

$$2\ RI + 2\ PH_4I \xrightarrow[-\ ZnI_2,\ H_2O]{ZnO\ /\ t^\circ} 2\ RPH_2 \cdot HI \qquad 2\ RI + PH_4I \xrightarrow[-\ ZnI_2,\ H_2O]{ZnO\ /\ t^\circ} R_2PH \cdot HI$$

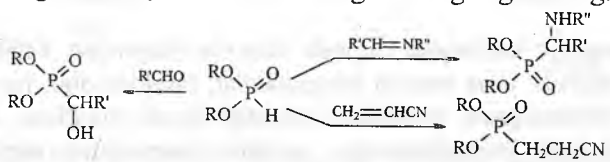
Alkilfosfinlarni oksidlash alkilfosfin va alkilfosfon kislotalariga olib keladi:

$$H_3C{-}PH_2 \xrightarrow{[O]} \underset{HO}{\overset{H_3C}{}}\!\!>\!P{=}O \quad \text{metilfosfon kislota} \qquad (CH_3)_2PH \xrightarrow{[O]} \underset{H_3C}{\overset{H_3C}{}}\!\!>\!P{=}O \quad \text{dimetilfosfin kislota}$$

Fosfinlar va gidrofosforil (tiogidrofosforil) birikmalar gomolitik reaksiyalar sharoitida olefinlarga oson birikib, C–P bog'ini hosil qiladi:

$$RPH_2 + \underset{H}{\overset{H}{}}\!\!>\!C{=}C\!<\!\underset{R'}{\overset{H}{}} \xrightarrow{1:1} RPHCH_2CH_2R' \qquad \xrightarrow{1:2} RP(CH_2CH_2R')_2$$

Aynan shu birikmalar geterolitik reaksiya sharoitida C=O, C=N, C=S, C=C bog'lariga birikib, turli funksional guruhlarga ega FOBga o'tadi:



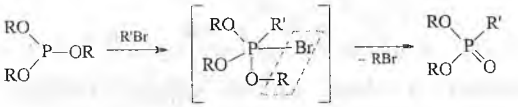
Ikkilamchi fosfinlarning kross-birikishidan uchlamchi fosfinlar sintez qilinadi:

$$\underset{R}{\overset{R}{}}\!\!>\!P{-}H + Ar{-}Br \longrightarrow \underset{R}{\overset{R}{}}\!\!>\!P{-}Ar + HBr$$

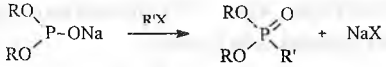
Aril- yoki vinilgalogenidlar (yoki psevdogalogenidlar) dialkilfosfitlar bilan reaksiyaga kirishib, C-P bog'i hosil qiladi va tegishli aril (yoki vinil)fosfonatlarga aylanadi.

Fosforning III valentli kislotasi o'rta efirlarini alkillash va arillashda qayta guruhlanish natijasida yangi C–P bog'i hosil bo'ladi (Arbuzov

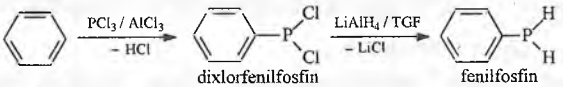
reaksiyasi - fosfit kislota efirlarining alkinfosfin kislota efirlariga katalitik izomerlanishi).



Gidrofosforil birikmalarning tuzlari reaksiyasi (Mixaelis-Bekker) fazalararo katalizator ishlatilganda yaxshi natijalar beradi.

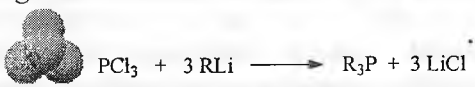


Alkan yoki alkenlarning PCl_3 va kislorod bilan o'zaro ta'siri mahsulotlarining asosiy tarkibini fosfon kislotalari dixlorangidridlari tashkil qiladi (oksidlanish bilan boradigan xlorfosfonlash reaksiyasi). Aromatik birikmalar PCl_3, P_2S_5 va boshqa elektrofillar ta'sirida oson fosforillanadi. Olingan dixlorfenilfosfin oson qaytariladi:

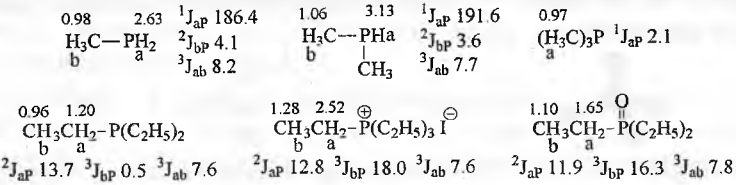


Alkilgalogenidlar Lyuis kislotalari ishtirokida PCl_3 ta'sirida alkillanadi, bunda C–P bog'i hosil bo'ladi. Oq va qizil fosforlarni alkil- va arilgalogenidlar bilan qizdirilganda galogenfosfinlar aralashmasi hosil bo'ladi. Ulardan fosforni yod ishtirokida alkillash amaliy ahamiyatga ega.

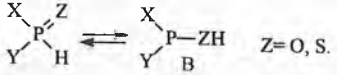
Fosfor kislotalari galogenangidridlari MOB bilan ta'sirlashganda bir yoki bir necha galogen atomlari uglevodorod radikallariga almashinadi va C–P bog'i vujudga keladi:



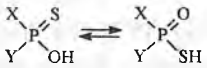
FOB gaz, suyuq yoki qattiq agregat holatlarda bo'ladi. Ularni aniqlash va o'rganishda barcha fizikaviy-kimyoviy usullar, ko'proq ^{31}P-YaMR-spektroskopiyasi ishlatiladi. Ayrim FOB larning ^1H YaMR spektrida protonlarning k.s. qiymatlari:



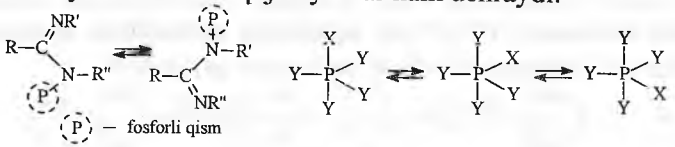
1. *Tautomeriya.* Gidrofosforil va tiogidrofosforil birikmalari uchun quyidagi prototrop izomeriya kuzatiladi:



Odatda muvozanat A shakl tomon siljigan bo'ladi, lekin, kuchli elektronakseptor guruhlar X va Y mavjud bo'lganda [masalan, $(CF_3)_2POH$] muvozanat B tautomer tomon siljiydi. Fosfor tiokislotalari o'ziga xos prototropiyaga ega. O'rinbosarlarning elektromanfiyligi ortishi bilan tiol shakl hissasi orta boradi.

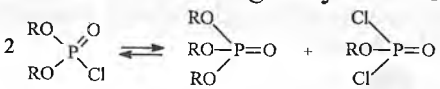


FOB kimyosida fosfotrop jarayonlar ham uchraydi:



Fosforanlar uchun tautomeriyaning yana boshqa turi xarakterli (*psevdoburilish*), bunda P atomidagi aksial va ekvatorial joylashgan o'rinbosarlar o'rni almashinadi. Psevdoburilish prinsipidan FOB reaksiyalarining mexanizmlarini tushuntirishda keng foydalaniladi.

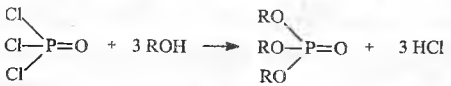
2. *Disproporsiyalanish.* P atomi turli elektronakseptor guruhlar bilan bog'langan fosforning V va asosan III valentli birikmalari ushbu guruhlarni molekulalararo almashtirishga moyillik ko'rsatadi. Masalan:



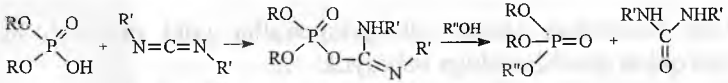
Disproporsiyalanish odatda kislotalar katalizatorligida boradi. Molekulada siklik qismlarning mavjudligi disproporsiyalanishga to'sqinlik qiladi.

3. *Fosforillash* - molekulasida elektronakseptor (ketuvchi) guruh tutgan FOB yordamida fosforni nukleofillar tarkibiga kiritish usuli. Galogenidlar, alkiloksi- va tioalkoksiguruhlar chiqib ketuvchi guruhlar sifatida qatnashadi:



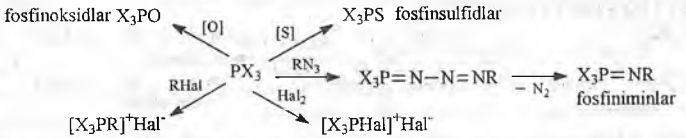


Oson chiqib ketuvchi OH guruhga ega kislotalar ham fosforillovchi agent bo'lishi mumkin.

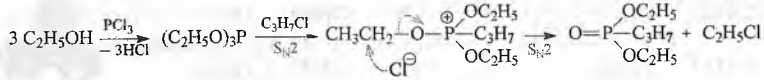


III Valentli fosfor kislotalarining fosforillash xossasi V valentli kislotalarga nisbatan faol hisoblanadi.

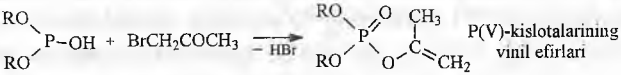
4. *Fosforning III valentli hosilalarining muhim reaksiyalari.* Ular oson oksidlanadi, S, Se, Te, Hal atomlarini biriktiradi, iminlanadi va alkillanadi:



Arbuzov reaksiyasida (X=OAlk) mustahkam P=O bo‘gi hosil bo‘lishi sababli spirtlar alkilgalogenidlarga osonlik bilan o‘tadi:



O‘rta fosfitlarning α-galogenkarbonil birikmalar bilan o‘zaro ta’siri Arbuzov reaksiyasi kabi yoki boshqa yo‘nalishda fosfovinil efirlari hosil qilish bilan boradi (Perkov reaksiyasi):

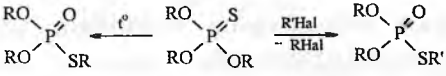


Perkov reaksiyasida qatnashadigan reagentlarning reaksion qobiliyati $R_2POR' > RP(OR')_2 > (RO)_3P$ va $Cl_3CHO > Cl_2CHCHO > ClCH_2CHO$ qatorlarida kamayadi. Galogen tabiati I < Br < Cl o‘zgarishi bilan Arbuzov reaksiyasiga nisbatan Perkov reaksiyasining borish ehtimolligi ortadi.

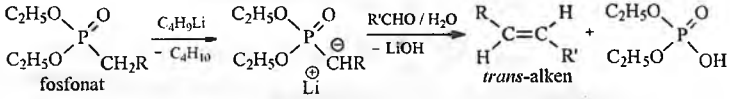
Fosforning III valentli birikmalari kon’yugirlangan dienlarga va boshqa p,p-tutash sistemalarga birikadi, bunda hosil bo‘ladigan mahsulotlar ajratib olinishi yoki ajratilmasdan keyingi o‘zgarishlarga kiritilishi mumkin. Shuningdek, P(III) birikmalari oraliq metall hosilalari bilan oson komplekslar hosil qiladi.

5. *Fosforning V valentli hosilalarining muhim reaksiyalari.* FOB tarkibidagi fosforil guruhi O atomi P_2S_5 ta’sirida S ga almashinadi. Uchlamchi fosfinoksidlarda u trixlorsilan bilan qaytarilganda eliminirlanadi.

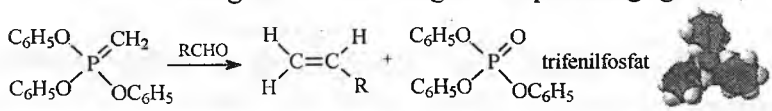
Tion kislotalari efirlari alkilgalogenidlar yoki qizdirish ta'sirida tion-tiol qayta guruhlanishiga uchraydi:



C-P bog'ga ega fosforil guruhning α-metilen protonlari harakatchan bo'lib, kuchli asoslar ta'sirida ular deprotonlanadi. Bunda hosil qilingan karbanionlar aldegid va ketonlar bilan reaksiyada olefinlarni hosil qiladi (Xorner (Horner) reaksiyasi):



Karbonil birikmalar va alkilidenfosforan (fosfinalkilen)larning o'zaro ta'siridan ham olefinlar sintez qilinadi (Vittig reaksiyasi). Masalan, fosfinmetilidenlar aldegid va ketonlardagi C=O qo'sh bog'iga birikadi:

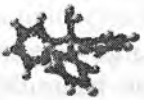


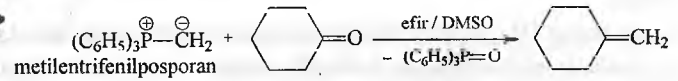
Vittig reaksiyasi – qo'sh bog'ining o'rni aniq bo'lgan alkenlarni sintez qilishning regiospetsifik usuli bo'lib, fosfor ilidlari karbonil birikmalar bilan o'zaro ta'sirlashganda alken va fosfin oksidi hosil bo'ladi. Bunda ilidning karbanioni CO guruhning O atomiga almashinadi. Natijada CO guruh o'rnida yangi C-C bog'ga ega bo'lgan olefin hosil bo'ladi:

$$(C_6H_5)_3P + CH_3Br \rightarrow [(C_6H_5)_3P\text{-}CH_3]Br$$

$$[(C_6H_5)_3P\text{-}CH_3]Br + C_6H_5Li \rightarrow (C_6H_5)_3P\text{-}CH_2\text{:}_{\text{(radikal)}} + C_6H_6 + LiBr$$

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + (C_6H_5)_3P\text{-}CH_2\text{:} \rightarrow CH_3\text{-}C(CH_3)=CH_2 + (C_6H_5)_3P=O$$





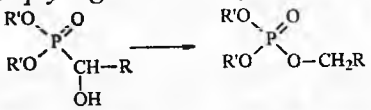
Vittig reaksiyasi uchun 2 xil mexanizm taklif etilgan. Ularning birinchisiga ko'ra karbonil guruhning C atomiga ilidning nukleofil birikishidan *betain* (ikki qutbli 4 markazli oraliq mahsulot), so'ngra oksafosfetan, undan fosfin oksidining eliminirlanishidan alken hosil bo'ladi. Ikkinchi mexanizmga ko'ra fosfor ilidi karbonil birikma bilan siklobirikish reaksiyasiga kirishadi. Har ikki mexanizmda ham *eritro*-betaindan *sis*-alken, *treo*-betaindan *trans*-alken hosil bo'ladi.



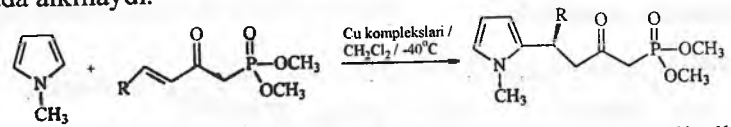
G. Vittig
(1897-1987)

1979y. Nobel mukofoti sovrindori G. Vittig (Wittig) murakkab tuzilishdagi fosfororganik birikmalar sintezining yangi usullarini ishlab chiqqan. Ilidlarning karbonil birikmalar bilan reaksiyalarini o'rgangan (Vittig reaksiyasi). Bu reaksiyalar vitamin A sintezi, vitamin D hosilalari, steroidlar, feromonlar va prostaglandinlar sintezida ishlatiladi. Litiyorganik birikmalar (o-litiyftor-benzol) sintez qilgan. Degidrobenzolning mavjudligini isbotlagan, uning asosida ko'p yadroli aromatik birikmalar, benzol polimerlarini sintez qilgan. α-β yuqori to'yinmagan bog'ga ega bo'lgan siklik birikmalar trubasimon va spiralsimon polimerlar hosil qilishini ochib bergan. Fenillitiy ta'sirida oddiy efirlarning spirtlarga qayta guruhlanishini kashf qilgan (Vittig qayta guruhlanishi). Pentafenilfosfor, fenantrenlar, triptitsen sintez qilgan. Fenilazid va 2,5-difenil-3,4-benzofuranlar ishtirokida bis-gidrazonlarning oksidlanishida oraliq C_5-C_7 sikloalkinlar hosil bo'lishini, aromatik propellan tuzilishini YaMR usulida aniqlagan.

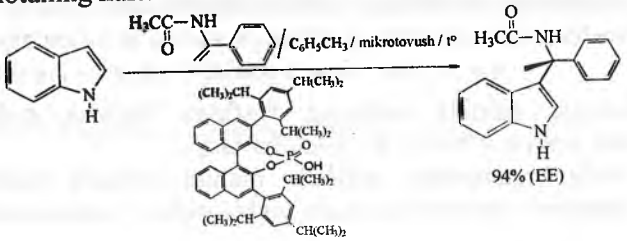
α-Gidroksifosfonatlar asoslar ishtirokida qizdirilganda fosfatlarga o'tadi (*fosfonat-fosfat qayta guruhlanishi*):



Fosforil birikmalar fosforil guruh O atomi ishtirokida turli metallar bilan komplekslar hosil qiladi. Kompleksning barqarorligi metalning xelatlanishi natijasida ortadi. α'-Fosfonat enonlar mis(II)komplekslari katalizatorligida N-metilpirrolni Fridel-Krafts reaksiyasi bo'yicha 2-holatda alkillaydi.



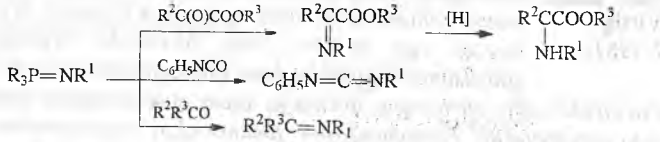
Fridel-Krafts bo'yicha indolni alkillab asimmetrik markaz hosil qilishda fosfat kislotaning naftil hosilasi katalizator sifatida ishlatilgan:



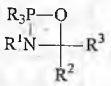
Karbonil birikmalarning iminofosforanlar bilan o'zaro ta'siridan iminlar sintez qilinadi (iminlash, Shtaudinger reaksiyasi):



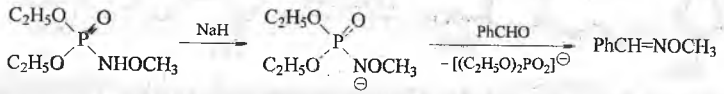
Reaksiyada aldegidlar, ketonlar, izotsianatlar, ketenlar, CO_2 va ularning tioanalogiari (tioketonlar, CS_2, izotiotsianatlar) va SO_2 qatnashadi:



Ketonlarning fosfingidrazinlar $R_3P{=}NNH_2$ bilan reaksiyasida gidrazonlar, aromatik aldegidlar va iminofosforanlar $Ar_3P{=}NN{=}PAr_3$ reaksiyasida esa azinlar $ArCH{=}NN{=}CHAr$ hosil bo'ladi. Umumiy formulasi $X_3P{=}NR$ (X=OR, Hal) bo'lgan iminofosforanlar va fosfazinlar $R_3P{=}NN{=}CR_2$ ham Shtaudinger reaksiyasida qatnashadi. Shtaudinger reaksiyasi organik erituvchida (TGF, benzol, dietil efiri) yoki erituvchisiz olib boriladi. Reaksiyada oraliq mahsulot sifatida betain $R_3P^+NR^1C(O)R^2R^3$ yoki 4 a'zoli siklik addukt hosil bo'ladi. Reaksiya mexanizmi Vittig reaksiyasiga o'xshash bo'ladi.



Amidofosfat anionlari ham Shtaudinger reaksiyasiga o'xshash reaksiyalarda qatnashadi:



Shtaudinger reaksiyasi laboratoriyada formulasi RC(=NR")COOR bo'lgan efirlarni qaytarib aminokislotalar sintez qilish imkonini beradi.

Iminofosforanlar uchlamchi fosfinlarga azidlar ta'sirida olinadi:



Oraliq birikma sifatida azidning fosfinga birikish mahsulotlari ($R_3P{=}NN{=}NR^1$ yoki $R_3P^+N{=}N{-}N^-R^1$) hosil bo'ladi.

FOB tirik organizmlar tarkibida muhim biologik funksiyalarni bajaradi. Masalan, *nuklein kislotalar, nukleotidlar*, monosaxaridlarning

fosfatlari (glyukozo-1- va -6-fosfatlar), nukleozidmonotsiklofosfatlar (siklik adenozinmonofosfat), turli fosfolipidlar va b.

Nuklein kislotalar (nucleic acids) organizmda nasliy belgilarni (genetik ma'lumotlarni) tashish va oqsillar biosintezi jarayonini boshqarish vazifasini bajaradi. Dastlab Misher (1868y) tomonidan hujayra yadrosidan ajratilgan kislota tabiatli modda nuklein deb nomlanadi, keyinchalik esa unga *nuklein kislota* nomi beriladi. Hujayra yadrosi ichidagi modda nasliy belgilarni tashish xossasiga ega ekanligi nuklein kislotalarni ajratib olishdan oldin ma'lum bo'lganligi bois, ularga bo'lgan qiziqish katta edi. Qisqa muddatda nuklein kislotalar sohasida katta yutuqlarga erishildi. Nuklein kislotalar yuqori molekulyar birikmalar bo'lib, ularning molekulyar massalari 25000dan 1mln.gacha boradi. Ularning polimer zanjirlari monomer birliklar – *nukleotid*lardan tashkil topgan, shuning uchun nuklein kislotalar *polinukleotidlar* ham deyiladi.

Nukleoproteidlar tirik hujayralar yadrosi va viruslarning asosiy tarkibiy qismi bo'lgan oqsillardir. Ularda nuklein kislotaga asos tabiatli oqsil molekulasi tuz holida yoki vodorod bog'lari hisobiga bog'langan bo'ladi, bu bog'lar tuzli koagulyatsiyada oson uziladi. Natijada esa nuklein kislotani ozod holda ajratib olish mumkin bo'ladi. Nuklein kislotalar molekulasi asosida uglevod va fosfat kislotalari hosil qilgan murakkab efir zanjirlari yotadi (Todd). Ularning asosini tashkil qiluvchi purin va pirimidin asoslari esa uglevod qoldiqlari bilan bog'langan. Ushbu ma'lumotlar *nuklein kislotaning birlamchi strukturasi* deyiladi.

Nukleoproteidlar bir necha bosqichlarda gidroliz qilinishi va u istalgan bosqichda to'xtatilishi mumkin:

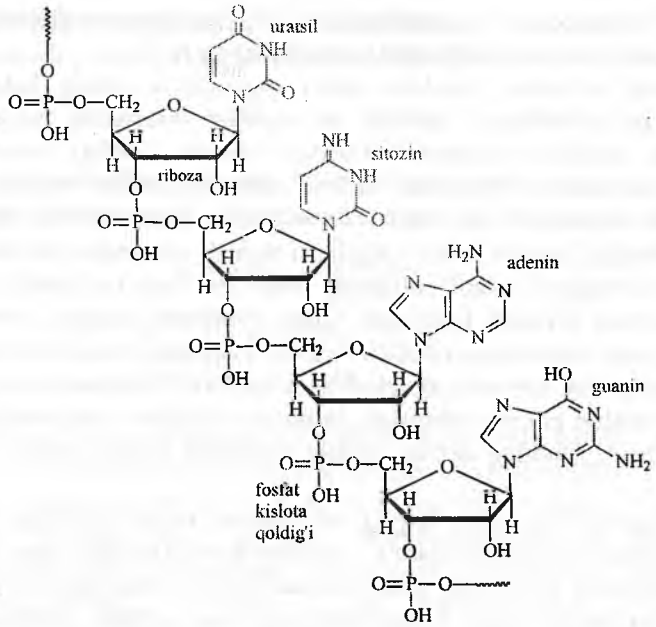
$$\text{NUKLEOPROTEID} \xrightarrow[-\text{oqsil}]{H^+/H_2O} \text{Nuklein kislota} \xrightarrow{H^+/H_2O} \text{Nukleotidlar} \xrightarrow[-H_3PO_4]{H^+/H_2O}$$

$$\longrightarrow \text{Nukleozidlar} \xrightarrow{H^+/H_2O} \text{Geterotsiklik asos} + \text{Uglevod}$$

Nuklein kislotalar ribonuklein va dezoksiribonuklein kislotalarga bo'linadi.

1. Ribonuklein kislotalar (RNK).

$$\text{RNK} \xrightarrow{\text{to'la gidroliz}} \text{Riboza} + \text{Adenin} + \text{Guanin} + \text{Uratsil} + \text{Sitozin} + H_3PO_4$$



Ribonuklein kislota molekulasining bir qismi.



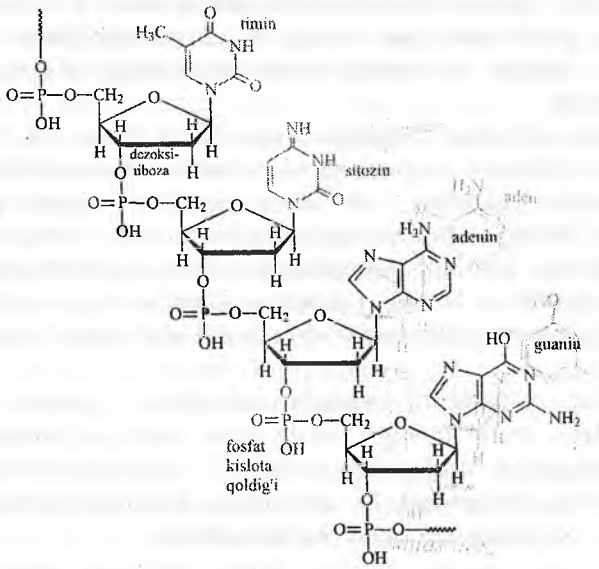
A.R. Todd
(1907-1997)

1957y. Nobel mukofoti sohibi A.R. Toddning ilmiy ishlari nukleotidlar va nuklein kislotalar kimyosiga bag'ishlangan. U sintetik organik kimyo, tabiiy birikmalar kimyosi, B_{12} vitamini sintezi va tuzilishi sohasida izlanishlar olib borgan.

2. Dezoksiribonuklein kislotalar (DNK).

$$\text{DNK} \xrightarrow{\text{to'la gidroliz}} \text{Dezoksiriboza} + \text{Adenin} + \text{Guanin} + \text{Timin} + \text{Sitozin} + H_3PO_4$$

DNK tuzilishidagi ketma-ketlik Uotson va Krik tomonidan (Uotson-Krik modeli, 1953y) aniqlangan.



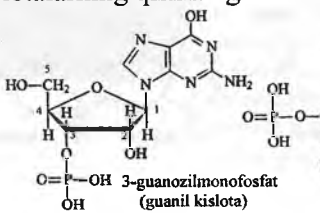
Dezoksiribonuklein kislota molekulasining bir qismi.

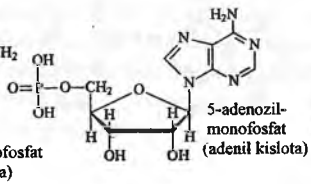


A. Klug
(1926)

1982y Nobel mukofoti sohibi A. Klug organik birikmalarni rentgen nurlari difraksiyasi yordamida o'rgangan. Gemoglobindagi O_2 va CO_2 almashinishini tadqiq etgan. Tamaki mozaikasi virusining keng spiralsimon tuzilishini aniqlagan. Poliomielitga olib keluvchi virus tuzilishini o'rganish uchun kristallografik elektron mikroskopiya usulini ishlab chiqqan. DNKga bog'langan xromatin (giston)larni tahlil qilib, uzunligi 2m bo'lgan inson DNKsi diametri millimetrning 0.01 qismidan kichik bo'lgan hujayra yadrosida sferasimon o'ralib joylashishini ko'rsatib bergan. DNK transkripsiyasi omilini o'rganib yangi domen – ruxli "barmoq"qismini kashf etgan.

Nukdeotid tarkibida 3ta komponent: geterotsiklik asos, uglevod qoldig'i va fosfat kislota guruhlari mavjud bo'lib, ularni nuklein kislotalarning qisman gidrolizidan olinadi. Masalan:





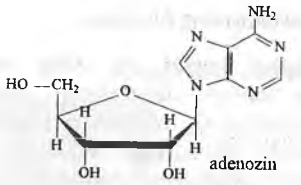


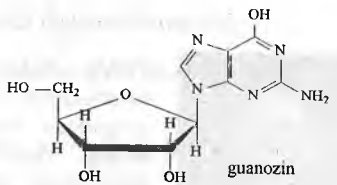
RNKning boshqa nukleotidlari sitidil va uridil kislotalari deyiladi. DNKning gidrolizidan ham uning 4 xil nukleotidlarini (adenozin-, guanozin-, sitidin- va timidindezoksoribozofosfat kislotalari) ajratib olish mumkin.

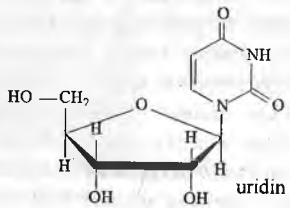
Nuklein kislotalar tarkibiga kiruvchi pirimidin va purin qatori birikmalari (*pirimidin va purin asoslari*) *nuklein asoslari* deb yuritiladi.

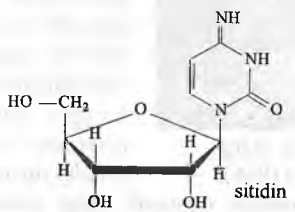
Ma'lumki, gidroksi- va amino-guruhlar tutgan geterotsiklik birikmalar laktam-laktim va amino-imino tautomer shakllarda mavjud bo'ladi. Ammo, fiziologik sharoitlarda nuklein asoslari faqatgina laktam va amino-shakllarda bo'ladi. Laktam tautomerlarida, ya'ni okso-shaklda geterotsikllar aromatiklik saqlanishi sababli ular termodinamik barqaror bo'ladi.

Nuklein kislotalarni yanada chuqurroq gidroliz qilinganda (nukleotiddan fosfat qoldig'i ajralganida) *nukleozidlar* hosil bo'ladi, ularda riboza yoki dezoksiribozalarning C^1 atomi pirimidin asoslaridagi N^1 va purin asoslaridagi N^9 atomlariga birikkan bo'ladi. RNKdan ajratilgan 4 xil nukleozid azotli N-glikozidlardir:

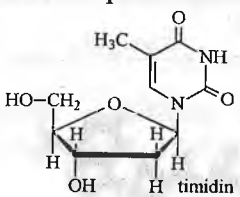


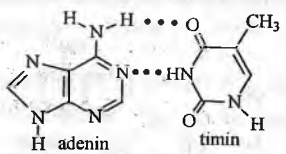


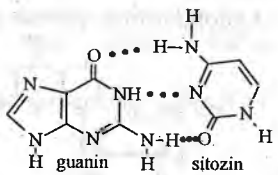




DNKdan ajratiladigan 4 xil nuklozidlar uridin o'rnida timidin bo'lishi bilan farqlanadi:







Demak, DNK molekulasining *birlamchi strukturasi* uning fosfat kislotalari orqali bog'langan nukleozidlar zanjiridan iboratligini (ya'ni polinukleotid ekanligini) ko'rsatadi. *Ikkilamchi strukturasi* esa 2ta polinukleotid zanjirlarining umumiy o'q bo'ylab α-spiral shaklda o'ralishini bildiradi. Bir zanjirdagi pirimidin va purin asoslari ikkinchi zanjirning purin va pirimidin asoslari bilan vodorod bog'lar hosil qiladi. Bunda adenin va timin, guanin va sitozin vodorod bog'lar orqali bog'langan bo'ladi. Demak, ularning qo'sh spirallardagi nisbatlari 1:1 bo'lib, Chargaff tomonidan kashf qilingan qonuniyat o'z isbotlanadi. *Chargaff qonuniyati*: DNK tarkibidagi azotli asoslarning miqdori ma'lum qonuniyatga bo'ysunadi, ya'ni adenin miqdori timinga, guanin miqdori sitozinga teng bo'ladi. Bu qonuniyat DNK qo'shaloq spiralida azotli asoslarning komplamentar joylashishi aniqlanishi bilan o'z tasdig'ini topdi.

Molekulyar biologiya fanida organizmdagi oqsillarning sintez bo'lish mexanizmlari o'rganiladi. Tirik organizm tarkibida RNK (yoki DNK) mavjud bo'lib, ular oqsillar sintezida hal qiluvchi o'rin tutadi. DNKning uzun zanjiridagi ayrim qismlari ma'lum tartibdagi azotli asoslarga ega bo'lib, ular nasliy beglilarni tashuvchilar hisoblanadi va "*gen*" deb ataladi. Hujayrada 3 xil turdagi RNK mavjud bo'ladi:

1. Axborot RNK (a-RNK) ushbu hujayrada qanday oqsil sintez qilinishining axborotini o'zida saqlaydi.
2. Ribosoma RNK (r-RNK) ribosomalarda oqsil sintezini amalga oshiradi.
3. Transport RNK (t-RNK) ayrim aminokislotalarni oqsil sintezi uchun ribosomalarga etkazib beradi.

DNK va RNKlarning xususiyatlarini biokimyo fani o'rganadi.



T. Chek
(1947y.t.)

1989y Nobel mukofoti sovrindori T. Chek (Cech) ribonuklein kislotalarining katalitik xossalarini kashf etgan. Telomerazalar va fermentlarni, hujayra yadrosidagi transktipsiya jarayonida DNKdan genetik kodning RNKga o'tishini o'rgangan. Bunda RNK passiv qabul qiluvchi emas, balki katalizatorlik qilishini ko'rsatib bergan. Shuningdek, ribosomalardagi oqsillar sintezida RNK katalizator bo'lishini isbotlagan. Telomerazalar insondagi saraton rivojlanishini 90% holatda faollashtirishini ko'rsatib bergan. Bu saratonni davolashda transferazani ingibirlash kerakligi xulosasini beradi.



S. Oltman
(1939y.t.)

1989y Nobel mukofoti sovrindori S. Oltman (Altman) P ribonukleaza ribozimazasining katalitik xossalarini o'rgangan. Kimyoviy reaksiyalarda oqsil molekulalaridan tashqari RNK molekulasi ham katalizatorlik qilishi mumkinligini ko'rsatib bergan. 2013y "oligonukleotidlar asosidagi RNKga yo'naltirilgan bakteriya va viruslarga qarshi vositalar" megagrantini yutib olgan.

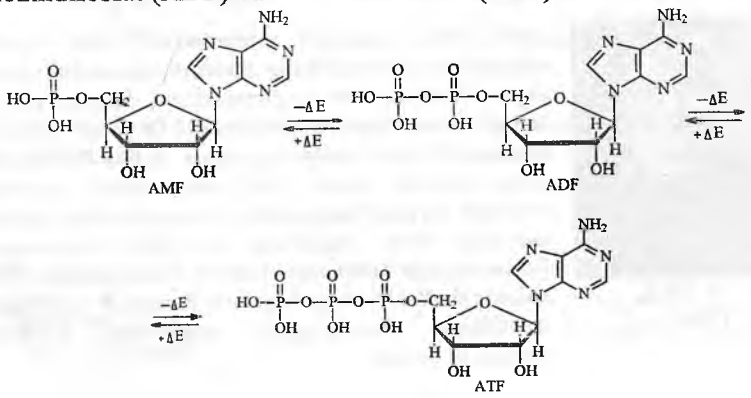
Nuklein kislotalar tarkibiga kirgan nukleotidlardan tashqari tirik organizm to'qimalarida erkin holdagi nukleotidlar ham uchraydi. Ular moddalar almashinuvida o'ta muhim vazifa bajaradi.



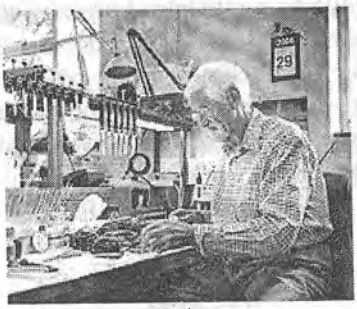
P.D. Mitchell
(1920-1992)

1978y Nobel mukofoti sohibi P.D. Mitchell ATF sintezining xemoosmotik mexanizmini kashf etgan. Oksidlanish bilan boruvchi fosforillashning xemoosmotik nazariyasi asoschisi. Penitsillinning ta'sir mexanizmini o'rgangan. Vektorli biologiyaga asos solgan.

Masalan, adenozinmonofosfat (AMF) bir yoki ikki fosfat kislota qoldiqlarini biriktirishi natijasida energiya zahirasiga boy bo'lgan adenozindifosfat (ADF) va adenozintrifosfat (ATF) hosil bo'ladi:



ATFdan biror biologik akseptorga fosfat kislota qoldig'i o'tganida katta miqdorda energiya ajraladi. ATFda to'plangan energiyani organizm biokimyoviy sintezlardan tashqari mushaklarning mexanik ishlarida, maxsus organlarning elektr yoki nur energiyalari sifatida ham ishlatadi.



Y.X. Skou
(1918)

1997y Nobel mukofoti sovrindori J.X. Skou Na^+-K^+-ATFazalarni kashf etgan. Anestetiklar (anaesthetics)ning ta'sir mexanizmini o'rgangan. Anestetik hujayra membranasining lipid qavatida eriydi va Na^+ kanallarini qoplaydi. Skouning fikricha kanal oqsil molekulasidan iborat bo'lib, uning neyronlardagi to'silishi natijasida nerv hujayralarining qo'zg'alish qobiliyati yo'qoladi, bu esa enestaziyaga olib keladi. Na^+-K^+-nasosi ingibitori – kardiotoksik yabain (ouabain) glikozidini qo'llab ATFaza fermenti va ion kanali orasidagi bo'gliqlikni isbotlab bergan.



J.E. Voker
(1941y.t.)

1997y Nobel mukofoti sovrindori J.E. Voker (Walker) dastlab peptid antibiotiklari sohasida ishlagan. So'ngra membrananing mitoxondrial oqsillarini (ATF-sintaza) o'rgangan. Voker hujayradagi ATF sintezining ferment tabiatini ochib bergan.



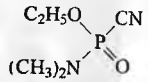
P.D. Boyer
(1918y.t.)

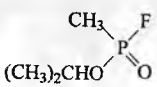
1997y Nobel mukofoti sovrindori P.D. Boyer ATF sintezining mexanizmini o'rgangan. Fermentlar ta'sirini o'rganishda kinetik, izotop va kimyoviy usullarni qo'llagan. Nuklein kislotalar va fermentlarning strukturasi va funksiyalari orasidagi bog'liqlikni izotoplar yordamida o'rgangan.

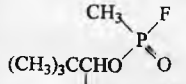
R.N. Nuriddinov (1927) O'zbekistonda o'suvchi o'simlik alkaloidlari va nuklein kislotalari kimyosi sohalarida tadqiqotlar olib borgan. Enollanuvchi laktamlarning natriy amidi ta'sirida parchalanishini o'rgangan. Delsemin atsetatini olish usulini ishlab chiqqan. Psevdoefedrin va efedrinning bir-biriga izomerlanishini aniqlagan, 29ta yangi alkaloid ajratib olgan. Steroid alkaloidlarining 5ta tizimida ularning mass-spektroskopik fragmentlarga bo'linish sxemalarini, g'o'za urug'i nuklein kislotalarining tuzilishini o'rgangan.

Biologik ob'ektlardagi RNK miqdorini aniq topish mumkinligini amaliyotda isbotlagan.

Tabiiiy FOBga fosfon kislota hosilalari – fosfomitsetin antibiotigi, α- va β-aminokarbon kislotalarning fosforli analoglari va ular asosidagi peptidlar ham kiradi. FOB texnika, qishloq xo'jaligi (kompleksonlar va ekstragentlar sifatida rangli va nodir metallarni ajratishda, korroziyaga qarshi, texnik suvlarni tuzlardan tozalashda) va tibbiyotda keng ishlatiladi. FOBning fiziologik faolligi ko'pincha yuqori bo'ladi. Masalan, ular qatorida kuchli insektitsidlar – xlorofos, difos, karbofos va b. olingan. Ayrim organik fosfatlar (tabun, zarin va zoman) nervni shol (paralich) qiladigan kuchli zaharlar hisoblanadi:


tabun


zarin


zoman

3. Kremniyorganik birikmalar

Kremniyorganik birikmalar (KOB) tarkibida Si–C bog'i bo'ladi. Ba'zan tarkibida Si bo'lgan har qanday organik birikma ham KOBga kiritiladi. Bunga kremniy kislotalarining efirlarini misol keltirish mumkin. Dastlabki KOB tetraetoksisilan $Si(OC_2H_5)_4$ Ebelman tomonidan (1845y), Si–C bog'iga ega bo'lgan tetraetilsilan $(C_2H_5)_4Si$ esa Fridel va Krafts tomonlaridan (1863y) sintez qilingan. Kremniy-organik polimerlar ham bo'ladi.

IUPAC nomenklaturasiga ko'ra bitta Si atomi tutgan KOB silan SiH_4 hosilalari deb qaraladi, bunda Si atomiga bog'langan vodoroddan tashqari barcha o'rinbosarlar nomi ko'rsatiladi. Masalan, $(CH_3)_2SiHCl$ dimetilxlorsilan, $CF_3CH_2CH_2SiCl_3$ 3,3,3-triftorpropiltrixlorsilan. Asos sifatida organik birikma nomi olinib, unga Si tutgan o'rinbosar nomi qo'shilishi mumkin. Masalan, $Cl_2(CH_3)SiCH_2Si(CH_3)Cl_2$ – bis-(metil-dixlorsilil)metan.

Dastlab Si dan xlorsilanlar va organoxlorsilanlar sintezi amalga oshiriladi, ular yordamida boshqa KOB sintez qilinadi. Sanoat miqyosida metil-, etil- va fenilxlorsilanlar ishlab chiqarishda Si ning CH_3Cl, C_2H_5Cl bilan to'g'ridan-to'g'ri (Cu - initsiator) reaksiyalaridan foydalaniladi.

$$R_3SiCl + CH_3COOH \rightarrow R_3SiOCOCH_3 + HCl$$

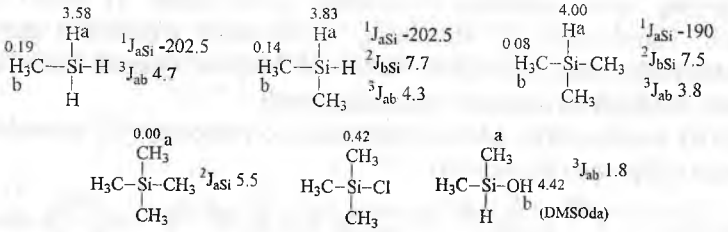
Organoxlorsilanlarni olish uchun $SiHCl_3$, CH_3SiHCl_2 kabi birikmalar xlorbenzol yoki vinilxlorid bilan gaz fazadagi termik kondensatsiyaga kiritiladi.

Mg, Li, Al (ba'zan Na, Zn, Hg) larning hosilalarini qo'llash orqali metalloorganik sintez usullarida KOB olinadi. Bunda $SiCl_4$, $Si(OC_2H_5)_4$ yoki organoalkoksisilanlardan foydalaniladi.

Disilanlardan tegishli disiloksanlarga o'tilganda molekulyar massalar ortsa suyuqlanish va qaynash temperaturalarining kamayishi kuzatiladi, bu disiloksanlarda molekulalararo ta'sirning kamayishi bilan izohlanadi. Ko'pchilik KOB organik erituvchilarda, gidrofil guruhlari bo'lgan ba'zi KOB ($[HO(CH_2)_2Si]_2O$) suvda eriydi. Organosilanlar, organosiloksanlar solishtirma qarshilik hajmi katta (1014-1016 Om-cm) va elektrik mustahkam (20-200 kV/mm) bo'lgan dielektriklardir.

IQ-spektrlarda Si tutgan qismlarning yutilish chiziqlari mos C analoglariga nisbatan 5 karra intensiv bo'ladi. Ularning IQ-spektrlariga quyidagi yutilish chiziqlari xarakterli (cm^{-1}): 2250-2150 (Si–H), 1250 (Si–CH_3), 1630, 1125 (Si–C_6H_5), 3700-3650, 3400-3200 (Si–OH ozod), 1100-1000 (Si–O–Si, 800-670 (Si–Cl).

Uglerodli birikmalardan farqli o'laroq, KOB YaMR spektrlarida Si bilan bog'langan bir xil o'rinbosarlarning soni bilan kimyoviy siljish orasida chiziqli bog'lanish mavjud emas.



KOBning mass-spektrida molekulyar (kvazimolekulyar) ion va uning bo'laklariga xos ma'lumotlar bo'ladi.

KOB kimyoviy xossalari Si atomi elekromanfiyligining kamligi va u 1 yoki 2ta d-orbitallari qatnashgan donor-akseptor bog'lari hosil qila olishi bilan bog'liq. Birikmalarda Si atomining koordinatsion soni 6 gacha borishi mumkin. Uning atom radiusi (0.133 nm) C atomi radiusidan (0.077 nm) ancha katta. Si qo'sh yoki uch bog'lar hosil qilmaydi. Kimyoviy reaksiyalarda Si–C bog'i o'zgarishsiz qoladi, boshqa bog'lar o'zgarishga uchraydi. Si–C bog' mustahkamligi organik radikal tabiatiga bog'liq bo'ladi: Si–C_6H_5 310kJ/mol, Si–CH_3

314kJ/mol, Si–C_2H_5 260kJ/mol. Si atomida faol o‘rinbosar bo‘lgan KOB gidrolizidan dastlabki silanollar hosil bo‘ladi:

$$R_3SiX + H_2O \rightarrow R_3SiOH + HX$$

Reaksiyalarda oraliq mahsulot sifatida hosil bo‘ladigan silanollar keyinchalik siloksanlarga o‘tadi. Shu sababli KOB gidrolizi “*gidrolitik polikondensatsiya*” deb ham ataladi. Tarkibida Si–H, Si–Si bog‘lari bo‘lgan KOB ishqoriy muhitda siloksanlargacha gidrolizlanadi, bunda vodorod ajraladi:

$$2R_3SiH + H_2O \rightarrow (R_3Si)_2O + H_2$$

Hajmi katta o‘rinbosarlar KOBning gidrolizga nisbatan barqarorligini oshiradi. Oson gidrolizlanadigan KOB spirtlar, kislotalar va aminlar bilan protolitik reaksiyalarga kirishadi:

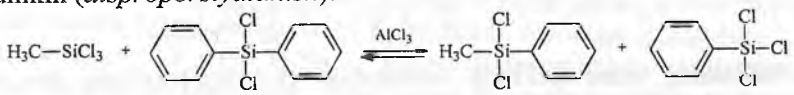
$$R_3SiX + AlkOH \rightarrow R_3SiOAlk + HX$$

Tarkibida Si–H yoki Si–Si bog‘lari bo‘lgan KOB galogenlar bilan oson ta’sirlashadi:

$$R_3SiH + X_2 \rightarrow R_3SiX + HX \qquad X = Cl, Br, I$$

Trialkilsilil guruhiga almashina oladigan faol H yoki metall atomiga ega bo‘lgan organik birikmalar “*silil himoyasida*” ishlatiladi. Buning uchun birikma katalizatorlar ($RdCl_2$, $NiCl_2$, asos) ishtirokida $(CH_3)_4SiX$ (X = Cl, $N(C_2H_5)_2$, $HN(CH_3)_2$) yoki $(C_2H_5)_3SiH$ bilan reaksiyaga kiritiladi. Olingan trialkilsilil hosilalarining suv, spirt, kislota va asoslarning suvli eritmalari ta’siridagi protolizidan H atomi qayta ajraladi. Harakatchan H atomining vaqtinchalik trialkilsilil guruhiga almashtirilishi kam uchuvchan va termik beqaror organik birikmalarni ajratish, tozalash va aniqlash imkonini beradi.

KOB katalizatorlar ($AlCl_3$) ishtirokida o‘rinbosarlarini almashtirishi mumkin (*disproporsiyalanish*):



Triorganosilanollar va diorganosilandiollar kislota va asoslar katalizatorligida kondensatsiyaga uchraydi:

$$2R_3SiOH \rightarrow R_3SiOSiR_3 + H_2O$$ geksametildisiloksan $(CH_3)_3Si\text{-}O\text{-}Si(CH_3)_3$

Si atomiga bog‘langan OH guruhlari sonining ortishi ularning kondensatsiyaga moyilligini oshiradi. KOB uchun geterofunksional kondensatsiya ham xos. Masalan, silanollar xlorsilanlar va silazanlar bilan shu turdagi reaksiyasiga kirishadi:

$$(C_6H_5)_2Si(OH)_2 + 2(CH_3)_3SiCl \rightarrow (C_6H_5)_2Si[OSi(CH_3)_3]_2 + 2HCl$$

Silanollarning atsetoksi-, alkoksisilanlar bilan havodagi nam ishtirokidagi kondensatsiyasi kremniyorganik kompozitsion materiallarning "*sovuq vulkanlash*" uslubiga asos bo'ladi.

Alkoksisilanlar galogen- yoki atsetiloksisilanlar bilan elektrofil katalizatorlar (HCl, H_2SO_4, $FeCl_3$) ishtirokida geterofunksional kondensatsiyaga kirishadi:

$$ROR^1 + XSiR_3 \rightarrow R_3SiOR + R^1X \qquad R' = CH_3, C_2H_5;\ X = Cl, CH_3COO$$

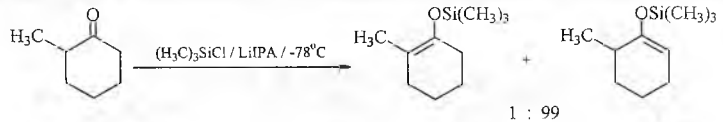
Silanollar, silanolyatlar, alkoksi- va atsiloksisilanlar metal va metalmaslarning (B, Al, Tl, Sn, P) xloridlari, alkoksidlari, atsetatlari bilan ta'sirlashadi:

$$4(CH_3)_3SiONa + TiCl_4 \rightarrow [(CH_3)_3SiO]_4Ti + 4NaCl$$

Bunda qo'shimcha reaksiya sifatida funksional guruhlarning almashinishi ham sodir bo'ladi:

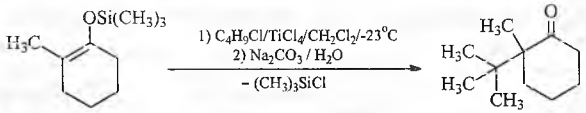
$$3R_3SiOR^1 + (CH_3COO)_3Al \rightarrow 3R_3SiOCOCH_3 + Al(OR^1)_3$$

KOB C-alkillash reaksiyalarida ishlatiladi. Masalan, 2-metil-siklogeksanon past haroratda (-78°C) litiyizopropilamid (LiIPA) ishtirokida trimetilxlorsilan bilan ta'sirlashganda mahsulotlar quyidagi nisbatda olinadi:



1 : 99

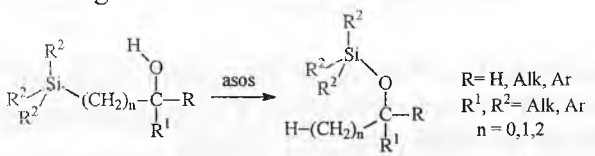
Mahsulotlardan birining uchlamchibutilxlorid bilan $TiCl_4$ ishtirokida alkillanishidan 2ta to'rtlamchi C tutgan keton olingan.



Si atomiga nisbatan o'rinbosarning β-holatida elektromanfiy guruh bo'lganda, β-parchalanish kuzatiladi:

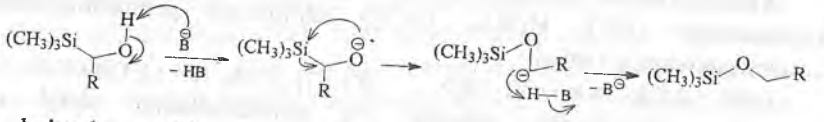
$$R_3SiCH_2CH_2Cl \rightarrow R_3SiCl + CH_2{=}CH_2$$

*Bruk qayta guruhlanishi*da kremniyorganik guruh C atomidan OH guruhning O atomiga ko'chib o'tadi va silil efiri hosil bo'ladi:

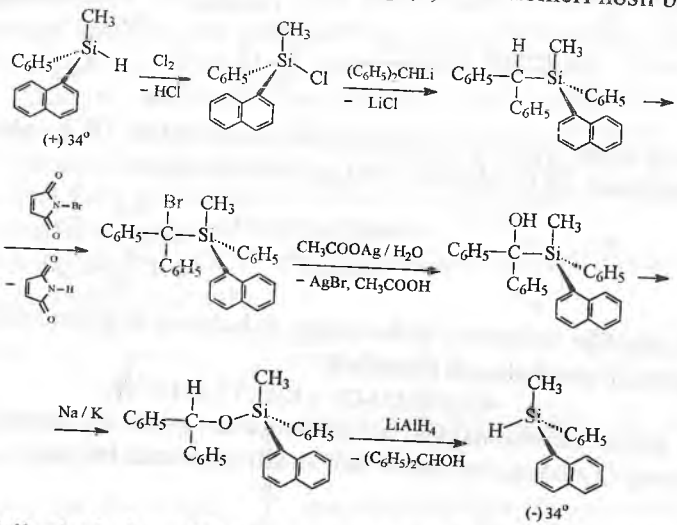


Dastlab asos (B) ta'siridan OH guruhning protoni H^+ ajraladi. Hosil bo'lgan alkoksi anioni nukleofil sifatida Si atomidagi metilen guruhiga

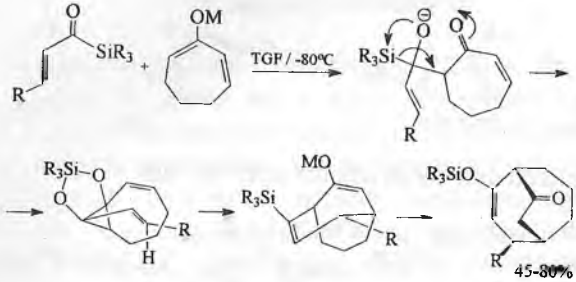
almashinadi. O'tish holati sifatida 3 a'zoli halqa va Si-O bog'i hosil bo'ladi, Si-C bog'i uziladi. Hosil bo'lgan karbanion tezda H^+ ni biriktiradi (masalan, erituvchidagi) va neytral mahsulot – silil efirining hosil bo'lishiga olib keladi.



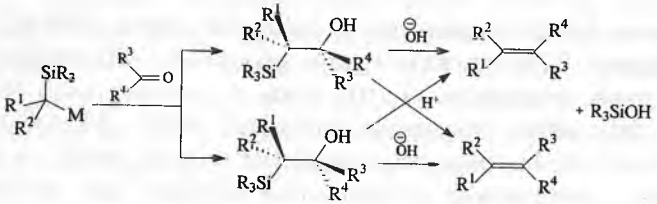
Reaksiyadagi Si-C va O-H bog'lari uzilishi uchun jami 451+427=878kJ/mol energiya sarflanadi, ammo 809 (Si-O) + 338 (C-H) =1147kJ/mol energiya ajralib chiqadi. Ushbu reaksiyada Si atomining konfiguratsiyasi saqlanadi. Bu quyidagi bosqichlarni o'z ichiga olgan *Valden aylanishi* bilan tasdiqlanadi: 1) (+)-sililgidrid Cl_2 ta'sirida xiral markazning konfiguratsiyasi saqlangan tegishli sililxloridni hosil qiladi; 2) difenilmetillitiy bilan nukleofil almashinish reaksiyasida konfiguratsiya buraladi; 3) bromlash va gidroliz (keyingi o'zgarishlarda konfiguratsiya o'zgarmaydi); 4) Bruk qayta guruhlanishi; 5) $LiAlH_4$ bilan qaytarilganda dastlabki moddaning (−)-enantiomeri hosil bo'ladi:



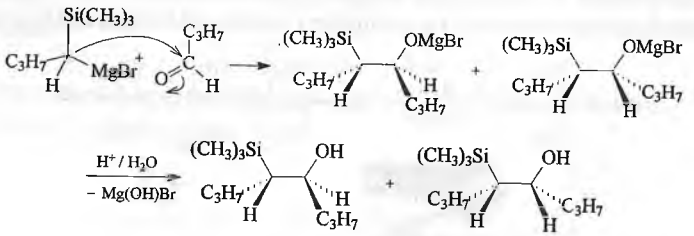
Atsilsilanlarda ham Bruk qayta guruhlanishi kuzatiladi. Bruk qayta guruhlanishi va [3+4]-annelirlanishdan 8 a'zoli halqalarni stereoselektiv sintez qilish usulini ishlab chiqilgan (Takeda):



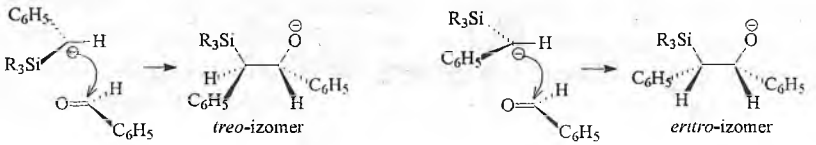
α-Sililkarbanionlardan alken olish (Peterson) usulida KOBning karbonil birikmalar bilan o'zaro ta'siridan oraliq β-gidroksisilan hosil bo'ladi (ajratib olingan), so'ngra tortib olinish reaksiyasida alken olinadi. Kislotali va ishqoriy tortib olinish reaksiyalarining yo'nalishi o'zaro farq qiladi va yuqori unumlarda alkenlar olish imkonini beradi. Buning uchun dastlab β-gidroksisilanning diastereomerlari ajratiladi.



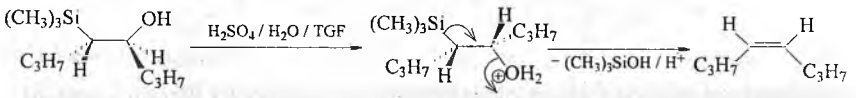
Reaksiyaning birinchi bosqichida sililkarbanioni karbonil birikmaga birikadi, suv bilan ishlov berilgandan keyin diastereomer mahsulotlar hosil bo'ladi.



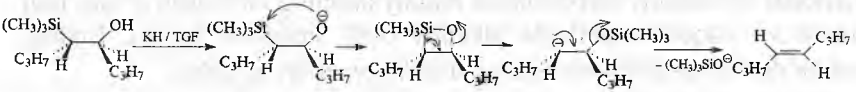
Ayrim reaksiyalar stereoselektiv boradi. Masalan, silil guruhi kichik bo'lganida benzaldegid va sililkarbanionidan *treo*-mahsulot olinadi. Reaksiya yo'nalishi o'tish holatida 2ta katta guruhning *anti*-holatni egallashi bilan tushuntiriladi. Silil guruhi trimetilsililga nisbatan hajmdor bo'lganda *eritro*-izomer hosil bo'ladi:



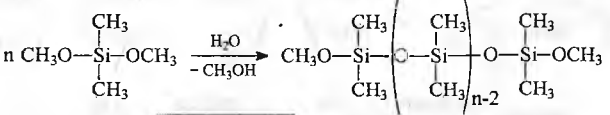
Kislotali gidrolizda *anti*-tortib olinish sodir bo‘ladi:



Ishqoriy gidrolizda tortib olinish deprotonlanishdan keyin silil guruhning 1,3-siljishi va halqaning ochilishi sodir bo‘ladi:



Monomer KOB kremniyorganik polimerlar sintez qilishda, mono- va difunksional KOB kremniyorganik suyuqliklar, difunksional KOB kremniyorganik kauchuklar, di-, tri-, tetra- va polifunksional KOB esa smola va lak ishlab chiqarishda ishlatiladi. KOB gidrofobizatorlar, antiadgezivlar, shisha tolasi uchun appretlar sifatida, tekstil va qurilish materiallari, plastmassalar to‘ldiruvchisi sifatida ham qo‘llaniladi, mikroelektron uskunalar uchun qoplamalar, maxsus keramika, olefinlar polimerlanishida ishlatiladigan katalizator olishda xomashyo, pestitsidlar, dori vositalari ishlab chiqarishda ishlatiladi. Tarkibida Si tutgan polimerlar – *polialkilsiloksanlar* (polikondensatsiya mahsuloti) issiqbardosh surkov moylari va rezinalar olishda ishlatiladi. Masalan:



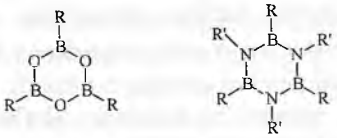


silikon germetigi

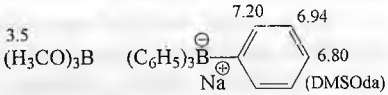
KOB yuqori issiqbardosh birikmalar bo‘lib, raketa texnikasi, samolyotsozlik sanoatida keng qo‘llaniladi. *Gidrosilillash* - Si–H guruhining to‘yinmagan birikmalarga kiritilishida H_2PtCl_6, $RhCl(PPh_3)_3$ katalizatorlari ishlatiladi; ular kremniy (silikon) polimerlari ishlab chiqarishda keng qo‘llaniladi.

4. Bororganik birikmalar

Bororganik birikmalar (BOB)da C-B bog'i bo'ladi. Organoboranlarda B atomi va u bilan bog'langan 3ta atom bitta tekislikda yotadi, bo'sh 2p-orbital shu tekislikka nisbatan perpendikulyar joylashadi, R–B–X burchaklari 120°ga yaqin bo'ladi. Koordinatsion soni 4 bo'lgan B birikmalari tetraedr tuzilishiga ega. Ko'pchilik organoboranlar monomer holda, ba'zilari assotsiatsiyalangan holda bo'ladi $[(R_2BONH_2)_2]$. Boroksollar $(RBO)_3$, borazollar $(RBNR')_2$ molekulalari 6 a'zoli halqalardan iborat.



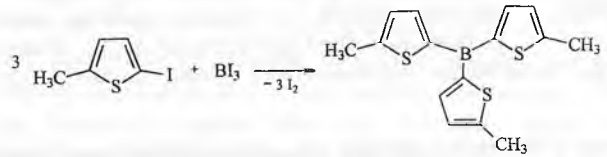
Organoboranlar Lyuis kislotalari bo'lib, asoslar bilan $(C_2H_3)_3B{\cdot}NH_3$ tipidagi kompleks birikmalar hosil qiladi. Ularning aminlar bilan kompleks hosil qilishi fazoviy kuchlanishlarni miqdoriy baholashda ishlatiladi. BOBlarni o'rganishda ^{11}B-YaMR-spektroskopiya usuli qulay, chunki ^{11}B izotopining kimyoviy siljishlari B atomi atrofidagi o'rinbosarlar tuzilishi va soni bilan aniqlanadi. Ayrim BOB ^{1}H YaMR spetrida protonlarning k.s. qiymatlari quyidagicha:



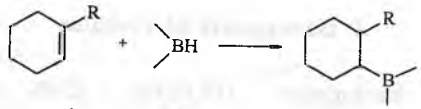
1. Qayta metallash reaksiyalari BX_3, RBX_2, R_2BX birikmalariga (X=Hal, OR', SR' NR'_2) metallorganik birikmalar ta'sirida sodir bo'ladi. Masalan:

$$R_3Al + BX_3 \rightarrow R_3B + AlX_3$$

2. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari, masalan, $BHal_3$ning ArH yoki ArI (HetI) bilan ta'siri:



3. Olefinlar, dienlar, atsetilenlar, allenlar, siklopropanlarni gidroborlash, allil-, karbo-, tio- yoki galoborlash mumkin. *Gidroborlash* – qo'sh bog'ga BH guruhiga ega moddalarning *sis*-birikishidan iborat.



Gidroborlovchi agentlar sifatida diboran (efirda), boranning tetragidrofuran (TGF), aminlar, dimetilsulfid bilan komplekslari, shuningdek, $H_3B \cdot TGF$dan olinadigan ditsiklogeksilboran va xiral reagent - diizopinokamfenilboran ishlatiladi.

4. Quyidagi almashinish reaksiyalari BH guruhi tutgan birikmalar katalizatorligida amalga oshadi:

$$BR_3 + BX_3 \rightarrow R_2BX + RBX_2 \qquad X=Hal, OR, SR, NR_2$$

Karbanion hosil qiluvchi asoslar ishtirokida organoboranlar bilan galoformlar, tiobirikmalar va α-galogenkarbonil birikmalarni alkillash, arillash va vinillash reaksiyalari amalga oshiriladi.

5. Trialkilboranlarni yuqori molekulyar olefinlar, atsetilenlar yoki dienlar bilan qayta alkillash (150-200°C) mumkin.

6. Alkil- yoki arilboranlar pirolizi. Tarkibida o'rinbosarlaridan biri 3tadan kam bo'lmagan C atomlari tutgan trialkilboranlar 200-300°C da boratsiklanlarga aylanadi (oraliq mahsulot sifatida dialkilboranlar va mos olefinlar hosil bo'ladi).

7. Diboran hosilalari yordamida olefinlar, atsetilenlar, siklopropanlar va aromatik birikmalarni diborlash mumkin.



G. Braun
(1912-2004)

1979y. Nobel mukofoti sovrindori G. Braun (Brown) murakkab tuzilishdagi bororganik birikmalar sintezining yangi usullarini ishlab chiqqan, ularning ishlatilishi sohasida katta yutuqlarga erishgan. Diboranning karbonil birikmalar bilan reaksiyalarida murakkab yuqori vakuumli texnologiya qo'llanilgan. Diboranning qaytaruvchiligini aniqlagan, uni olishning arzon va tezkor usulini (LiH, NaH ishlatish) va $NaBH_4$ ni kashf qilgan. Diboran va $NaBH_4$ yordamida qaytarish reaksiyalari, maxsus qaytaruvchilar - borgidridlar va metalgidridlarni olgan. Molekulyar (fazoviy) tuzilish va reaksion qobiliyat orasidagi bog'liqlikni aniqlashga katta hissa qo'shgan. Diboranning C=C qo'sh bog'ga birikishidan organoboranlar hosil bo'lishini (gidroborlash) aniqlagan.

B–C bog'i kovalent tabiatga ega, kam qutblangan. Shuning uchun RBX_2 organoboranlar karbanionlar hosil qilib dissotsiatsiyalanmaydi. BOB kimyoviy xossalari jahatidan metallarning organik birikmalaridan farq qiladi. Masalan, alkil- va arilboranlar CO_2, organik galogenidlar, epoksidlar, karbon kislota hosilalari bilan reaksiyaga kirishmaydi.

Trialkilboranlar, tritsikloalkilboranlar va alifatik boratsiklanlar suv, spirtlar, aminlar, keton va murakkab efirlar, noorganik kislota va ishqor eritmalari (100-130°C gacha) ta'sirida parchalanmaydi. Bu esa ularning ko'pgina reaksiyalarini suv va spirt eritmalarida olib borish imkonini beradi.

R_3B, R_2BX, boratsiklanlarning dastlabki vakillari havoda alangalanadi (alanganing yashil tusga kirishi birikma tarkibida B borligini bildiradi). Koordinatsion soni 4 bo'lgan B birikmalari havo ta'siriga nisbatan barqaror bo'ladi.

Organoboranlar olefinlarni spirtlarga yoki to'yingan birikmalarga o'tkazishda, texnikada va feromonlar sintezida ishlatiladi.

Litiy tetragidroborat va ammoniy xloridni qo'shib qizdirish orqali borazol olinadi:

$$3\,LiBH_4 + 3\,NH_4Cl \longrightarrow B_3H_6N_3 + 3\,LiCl + 9\,H_2$$

Diboranga ammiakning ta'siri ham qizdirish bilan boradi:

$$3\,B_2H_6 + 6\,NH_3 \longrightarrow 2\,B_3H_6N_3 + 12\,H_2$$

Bor trixloridning ammoniy xlorid bilan ta'siri ikki bosqichda amalga oshadi:

$$3\,BCl_3 + 3\,NH_4Cl \longrightarrow Cl_3B_3H_3N_3 + 9\,HCl$$

$$Cl_3B_3H_3N_3 + 3\,NaBH_4 \longrightarrow B_3H_6N_3 + 3/2\,B_2H_6 + 3\,NaCl$$

Borazolning reaksion qobiliyati benzolnikidan yuqori, chunki bog'larning qutbliligi yuqori (uchta azot atomi o'z juft elektronlarini borning bo'sh orbitallariga uzatadi). Borazol havoda oksidlanadi, suvda eriydi va sekin asta reaksiyaga kirishib $B(OH)_3$, NH_3 va H_2 hosil qiladi, benzolga nisbatan termik beqaror.



Borazol (borazin, borazine, triborintriimid, geksagidro-1,3,5,2,4,6-triazotriborin) $B_3H_6N_3$, rangsiz suyuqlik. Molekulasi 6 a'zoli tekis halqa bo'lib, B va N atomlari navbat bilan joylashadi, ularning har biri H atomi bilan bog'langan. Borazol molekulasi benzol bilan izoelektron bo'lib, o'xshash tuzilishga ega. Bog' (d(B-N) = 0.144nm uzunligining oddiy bog'ga nisbatan qisqarishi d(B-N) = 0.154nm) π-elektronlarning delokallanishi bilan bog'liq. Noorganik benzol - borazolning fizikaviy xossalari benzolga o'xshash, ammo ularning kimyoviy xossalari bir-biridan keskin farq qiladi.

Borazoldagi B atomiga bog'langan H atomlari halqa uzilmasdan boradigan almashinish reaksiyalariga kirishadi. Masalan, borazolga BCl_3 yoki BBr_3 qizdirib ta'sir qilinsa qattiq barqaror birikmalar -

trigalogenborazollar $B_3N_3H_3Hal_3$ hosil bo'ladi. Azot atomiga bog'langan H atomlari almashinish reaksiyalariga kirishmaydi.

Triarilboranlar Na (Li) yoki uning amalgamasi bilan yorqin rangli anion-radikallar $[Ar_3B]^{\bullet-}$ hosil qiladi, ular asoslar (masalan, piridin) ta'sirida barqarorlashadi. Nukleofil boril anionini gidroboranlar va galoboranlarga ishqor ta'sirida olib bo'lmasligi aniqlangan. Chunki gidroboranlar ishqor ta'sirida V ning bo'sh p-orbitali hisobiga Lyuis kislota-asos birikish mahsulotini hosil qiladi, galoboranlardan esa dastlab boril radikali, ikkita radikalning bog'lanishidan esa diboran hosil bo'ladi.

BOB ishqoriy muhitda H_2O_2, CrO_3, $KMnO_4$ ta'sirida oksidlanadi. Organoboranlarni R–B< gidroliz yoki atsidoliz qilinganda har doim RH va >BOH hosil bo'ladi. Organoboranlar elektrofil, organoboratlar esa nukleofil reagentlardir. Ularning reaksiyalari odatda $R_3B{\cdot}L$ komplekslari yoki boratlar hosil bo'lishi bilan boradi.

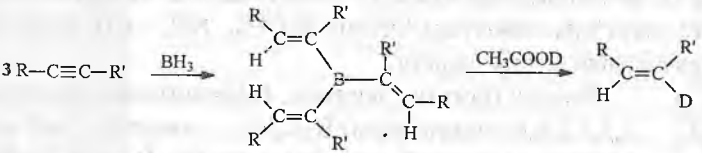
BOB reaksiyalari quyidagi turlarga bo'linadi:

1. B atomidagi funksional guruhlarni almashtirish:

$$R_3B + R^1SH \xrightarrow[-RH]{O_2} R_2BSR^1 \xrightarrow[-R^1SH]{NH_3} R_2BNH_2 \xrightarrow[-NH_3]{CH_3OH} R_2BOCH_3$$

2. Elektrofil deborlash, bunga protoliz, arilboranlarni galodeborlash, metall tuzlari bilan o'zaro ta'sir va almashinish reaksiyalari ham kiradi.

HX (H_2O, ROH, RCOOH, β-diketonlar, R_2NH va b.) reagentlari ta'siridagi protoliz BOBning turli hosilalarini olishda ishlatiladi.

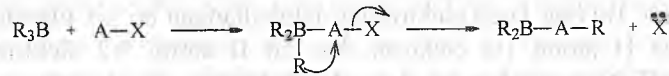


Trialkilboranlar va alifatik boratsiklanlar H_2O, KOH, R_2NH, H_2S, ishqorlar va noorganik kislotalar bilan 150°C da bitta B-C bog'i uzilishi hisobiga reaksiyaga kirishadi, bunda R_2BX, RH, H_2 va olefinlar hosil bo'ladi.

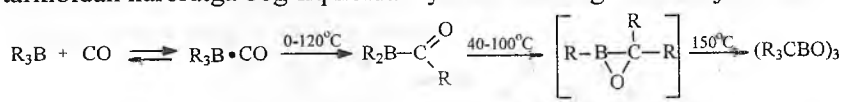
Ko'pgina BOB karbon kislotalar ta'sirida uglevodorodlargacha parchalanadi (bunda α-holatdagi atomning konfiguratsiyasi o'zgarmaydi). Alkinilboranlar suv va spirt ta'sirida 0°C da, aril- va vinilboranlar esa suv, spirtlar va karbon kislotalar ta'sirida 20-80°Cda parchalanadi. Arilboranlar galogenlar bilan o'zaro ta'sirlashib arilgalogenidlar hosil qiladi. BOBni qayta metallash tipik elektrofil almashinish reaksiyasi bo'lib, MeOB olishda ishlatiladi:



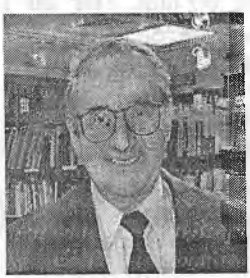
Qo'sh bog'larga birikish BOBlar uchun xos emas. Chunki C-B bog'i kuchsiz qutblangan. α-Galogenkarbonil birikmalar organoboranlar bilan o'zaro ta'sirda 1,2-anionotrop qayta guruhlanish natijasida α-galogen- yoki α-tioalkil guruhlari tutgan BOB hosil qiladi. Bu reaksiyalar ikkilamchi va uchlamchi spirtlar, aldegid va ketonlar sintezida ishlatiladi:



Barcha hollarda konfiguratsiya saqlanadi. Organoboranlar R_3B va boratsiklanlarga CO ta'siridan (*karbonillash*) ularning molekulalari tarkibidan haroratga bog'liq holda 1 yoki 2 va 3 R guruhlari ajraladi:



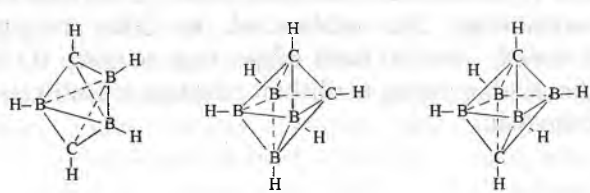
Karbonillash asosida spirtlar, aldegidlar, karbon kislotalarini sintez qilish mumkin.



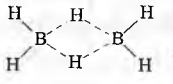
E.J. Kori
(1928y)

1990y Nobel mukofoti sohibi E.J. Kori (Corey) organik sintez nazariyasi va metodologiyasini rivojlantirgan, ko'plab reagentlar va uslublar (retrosintez tahlili prinsiplari) ishlab chiqqan. Murakkab tuzilishdagi organik birikmalar sintezini amalga oshirgan. Piridiniy xlorxromati va dixromatlarini spirtlarni aldegidlargacha oksidlashda; uchl.-butildimetilsilil efirini, triizopropilsilil efiri va metoksimetil efirlarini spirtlarni himoyalovchi guruhlar sifatida, Dils-Alder reaksiyasining asimmetrik katalizida va ketonlarni qaytarishda Bor atomi tutgan geterotsiklik birikmalarni qo'llagan.

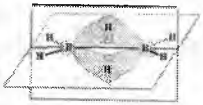
BOB organik sintezda keng ishlatiladi. BOBlarning ko'pyoq halqali vakillari - *karboranlar* dastlab 1962y R. Vilyamson tomonidan sintez qilingan.



Ma'lumki boran BH_3, diboran B_2H_6, tetraboran B_4H_{10} molekulalari 3 markazli bog'lar bilan xarakterlanadi. Bu bog'ning hosil bo'lishida vodorodning *s*-orbitali bir vaqtning o'zida 2ta B atomining cho'zilgan *p*-orbitallari bilan qoplanadi. BH_2 fragmenti joylashgan tekislikning osti va ustida 2ta bog' yuzaga keladi. Demak, juft elektronlar hisobiga yuzaga kelgan tekislik ustidagi B-H bog'iga yana bitta B atomi jalb qilinadi, keyingi B atomi bog' hosil qilishda elektroni bilan qatnashmaydi. Uning elektroni tekislik ostidagi xuddi shunday bog' hosil bo'lishida qatnashadi. Bu bog'larda elektronlar delokallangan bo'lib, ularning hosil bo'lishida H atomi 1ta elektron, har bir B atomi 1/2 elektron bilan qatnashadi. Natijada har bir 3 markazli bog'da 3ta atom 2ta elektron orqali bog'langan bo'ladi. Bunday sistemalar elektron tanqis hisoblanadi. Diboran tuzilishi quyidagicha yoziladi:



diboran



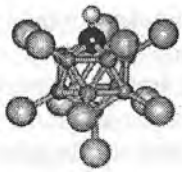
Uch markazli bog'lar 3ta B atomi orasida ham yuzaga kelishi mumkin. Masalan, karkas borvodorodlarda shunday bog'lar bo'ladi. Har bir B atomining 4ta orbitali (to'rtinchi orbital bo'sh) va 3ta elektroni bog' hosil bo'lishida ishtirok etadi. Bu sistemalar ham elektrontanqisdir.



V.N. Lipskomb
(1919-2011)

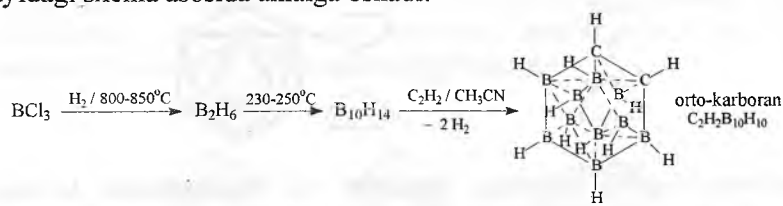
1976y Nobel mukofoti sohibi V.N. Lipskomb (Lipscomb)ning ilmiy izlanishlari Bor gidridlariga bag'ishlangan. Uch markazli ikki elektronli bog' nazariyasini ishlab chiqqan. U shuningdek, kashf etilmagan Bor gidridlarining tuzilishini oldindan aytib beruvchi topologik nazariyaning muallifidir. YaMR, nazariy kimyo, Bor kimyosi va biokimyo sohalarida faoliyat olib borgan. Metall-ditiolen komplekslari, metiletilenfosfat, simob amidlari, $P(CF_3)_5$, $Fe(CO)_3$ ning siklooktatrien bilan komplekslarini o'rgangan.

Karboran (1,2-dikarbaklozododekaboran-12, *orto*-karboran) to'g'ri ikosaedr tuzilishidagi 20ta uchburchak va 20ta cho'qqidan iborat molekula. Uning C atomlari hosil qilgan bog' uzunligi 0.164nm bo'lib o'ziga xosdir. Karboranning tuzilishini odatdagi valentliklar yordamida tasvirlab bo'lmaydi.



Karboran kislota Kaliforniya universitetida Amerika (K. Rid) va Rossiya (Novosibirsk) olimlari hamkorligida (2005y) olingan. U shisha idishlarda saqlash mumkin bo'lgan birinchi "superkislota"dir, barqarorligi yuqori. Rasmda karboran kislotasi $H(CHB_{11}Cl_{11})$ anionining 3D-modeli (H oq, B - yashil, Cl - sariq, C – qora rangda) tasvirlangan. Molekulaning karboran qismi ikosaedr tuzulishiga ega. Karboran kislota konsentrlangan H_2SO_4 kislotadan taxminan million marta kuchli.

o-Karboran tarkibidagi 2ta C atomi ham 3 markazli bog' hosil bo'lishida qatnashadi. Karboranning tuzilishi valent elektronlarning delokallanishi sababli barqaror bo'ladi. U aromatik birikmalar kabi xossalar namoyon qiladi. Yopiq elektron sistema yuqori kimyoviy barqarorlikning sababchisidir. Bor uchxloridan o-karboranni olish quyidagi sxema asosida amalga oshadi:



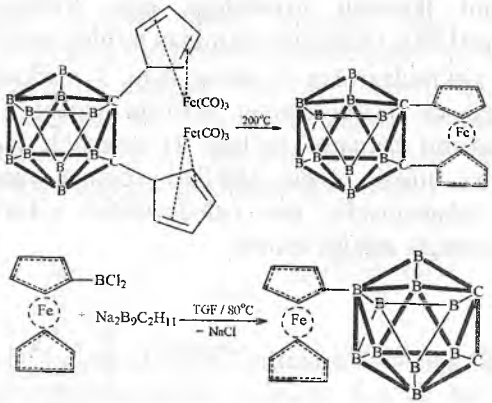
Kimyoviy o'zgarishlar o-karborandagi C va B atomlarida sodir bo'lishi mumkin. Bu markazlarning reaksion qobiliyati o'zaro farq qiladi. o-Karborandagi C atomiga bog'langan H sezilarli kislotali xossaga ega bo'lib, ishqoriy metallarga oson almashinadi. C atomida boradigan reaksiyalar asosan dastlab o-karborandagi C atomini Li ga (C_4H_9Li ta'sirida) almashtirish va mahsulotning alkilgalogenidlar, xlorangidridlar, aldegidlar bilan o'zaro ta'siriga asoslanadi. Bunda tegishli C-almashgan karboranlar olinadi. Kislotali muhitda CO_2 va suv ta'sir ettirilganda Li atomi karboksil guruhiga almashinadi va o-karboran kislotasi hosil bo'ladi.

Karboran molekulasining B-H bog'idagi vodorodlar elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishadi. Bunda almashinish C atomidan eng uzoqdagi B atomlarida sodir bo'ladi. Masalan, o-karboranning $AlCl_3$ ishtirokida xlor bilan reaksiyasidan xlorkarboran, alkilxloridlar bilan reaksiyasidan alkilkarboranlar, suyuq ammiakdagi natriy ta'sirida aminokarboran, nitrat kislotasi ta'sirida gidroksikarboran olingan. Amino- va gidroksikarboranlarni atsillash reaksiyalari amalga oshirilgan. Molekulaga aminoguruh kiritilganida C atomlariga yaqin

joylashgan B atomi faol reaksion markaz bo'ladi. Aminokarboranning xossalari organik aminlarnikiga o'xshash bo'ladi.

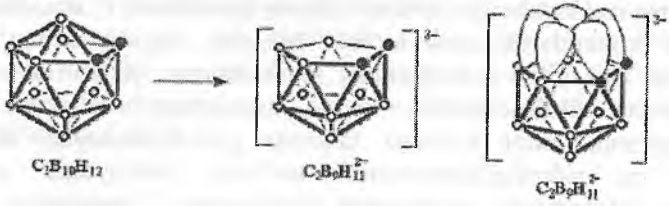
Karboranlardagi B-element (masalan O, N, C, Hal) bog'lari boshqa bororganik birikmalarga nisbatan barqarordir.

o-Karboranning C va B atomlariga ferrotsenni bog'lash reaksiyalari amalga oshirilgan. C atomiga bog'lashda "tayyor" karboran molekulasi atrofida ferrotsen sintez qilinadi, B ga bog'lash esa aksincha:



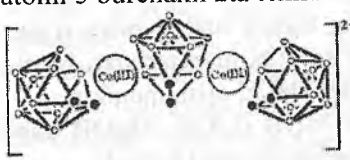
o-Karboran kuchli kislotalar, ishqorlar va oksidlovchilar ta'siriga chidamli. Suyuq.T. 287-293°C. Karboran 450°C gacha qizdirilganda o'zgarishga uchramaydi, undan yuqori haroratlarda molekula karkasi qayta tuziladi va o-karborandan C atomlarining joylashishi bilan farq qiladigan yana 2ta izomeri - *meta*- (450°C da) va *para*-karboranlar (600°C da) hosil bo'ladi. Almashinish reaksiyalari o-karboranda boshqa izomerlarga nisbatan oson boradi.

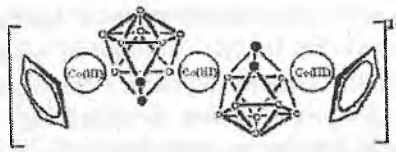
o-Karboran kimyosining o'ziga xosligi tuzilishidagi qayta shakllanishdir. Masalan, o-karboranga natriy alkogolyati, so'ngra NaH ta'sirida ko'pyoqning 1ta cho'qqisi olib tashlanadi va ochiq tuzilishli 2 zaryadli anion ($C_2B_9H_{11}^{2-}$) hosil bo'ladi. Ochiq tomonda 3ta B atomi va 2ta C atomining cho'zilgan p-orbitallari bo'ladi:



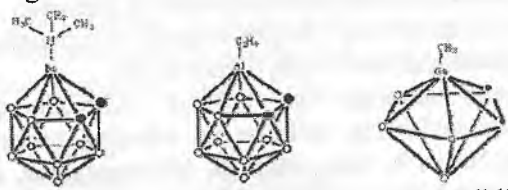
Bunday dianion oraliq metallar bilan kompleks hosil qilishi mumkin. Dastlab Fe bilan ferrotsenning analogi bo'lgan kompleks olingan. U termik barqaror (300°C gacha), kislota va ishqorlar ta'siriga chidamli. Shunday komplekslar Co va Ni bilan ham olingan, aralash ligandli komplekslar ham sintez qilingan.

Kuchli ishqoriy muhitda karborandagi yana bitta cho'qqidagi BH fragmenti ajralishidan 2ta ochiq beshburchak tekisligiga ega bo'lgan tetraanion hosil bo'ladi. Bu anion metall galogenidlari bilan ta'sirlashib bi- va trimetall birikmalar hosil qilishi mumkin. Ularda har bir metall atomi 5 burchakli 2ta tekislik orasida bo'ladi. Masalan:





Asosiy guruh metallarining ba'zilari karboran karkasi tarkibiga kirishi va B yoki C atomlari bilan ko'pmarkazli bog'lar orqali bog'lanishi mumkin. Bunda geterokarboranlar hosil bo'ladi:



Ferrotsen va karboranlar uchun 3 o'lchamli aromatiklik tushunchasi kiritilgan. Karboran va adamantan fragmentlari saqlagan birikma ham sintez qilingan. U yangi turdagi katalizatorlar va yupqa polimer plenkalar olishda ishlatilishi mumkin. Karboranlar polimerlar, keramika, katalizatorlar va radiofarmatsevtika materiallari olishda ishlatiladi.

5. Metalorganik birikmalar (MOB)

Metalorganik birikmalar organik va noorganik birikmalar orasidagi moddalar bo'lib, *metalorganik kimyo* fanining tadqiqot sohasi hisoblanadi.

Asosiy guruh metallarining birikmalari

Bu birikmalarning fizikaviy xossalari metall-uglerod (M-C) bog'i tabiatiga bog'liq. Ion bog'li MOB larning suyuqlanish temperaturasi yuqori, uchuvchanligi kam, qutbsiz erituvchilarda eruvchanligi kam

bo'ladi. Hg, Sn, Pb kabi metallarning birikmalari sof organik birikmalarnikiga o'xshash bo'lib, uchuvchan, inert organik erituvchilarda eriydi, suyuqlanish temperaturasi past, metallarning dastlabki alkil hosilalari – haydaluvchan suyuqliklardir. Aromatik MOB odatda qattiq moddalar bo'ladi. MOB olish usullari:

1. Metallning alkil- va arilgalogenidlar bilan ta'siridan MOB (asosan Li va Mg organik birikmalar) olinadi. Oksidlanish darajasi +1 bo'lgan metallar aralash MOB hosil qiladi. Metall qotishmalarini (Hg, Sn yoki Pb bilan Na yoki Mg) qo'llash (metallash) natijasida simmetrik alkil (Hg, Sn va Pb ning) birikmalari olinadi.
2. Litiy va magniy organik birikmalarning metall tuzlari bilan o'zaro ta'siri. Bu usulda ishqoriy va ishqoriy-yer metallaridan tashqari barcha metallarning to'la yoki aralash organik birikmalarini olish mumkin.
3. Yuqori reaksion faollikka ega bo'lgan MOB (LiOB, MgOB kabi) HgR_2 larning metallar bilan o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'ladi.
4. Diazousul (Nesmeyanov reaksiyasi) – metall kukunlarining arildiazoniy qo'sh tuzlari bilan o'zaro ta'siri asosiy guruh og'ir metallarining aromatik birikmalarini olishda qo'llaniladi.
5. Tarkibida C=C qo'sh bog'i tutgan organik birikmalarning Al, Sn va ba'zi boshqa metall gidridlari bilan o'zaro ta'siri.
6. Faol vodorod atomiga ega bo'lgan uglevodorodlar va ba'zi geterotsiklik birikmalarning metallar va ularning tuzlari bilan o'zaro ta'siri. Bu usul Na va K ning atsetilen, siklopentadien, inden, fluoren, arilalkenlar, tiofen bilan hosilalarini olishda ishlatiladi. Aromatik va geteroaromatik birikmalarning Hg tuzlari bilan o'zaro ta'siri simoborganik birikmalar olishda keng ishlatiladi.

Yuqoridagi usullarning birida tayyorlangan MOB odatda, keyingi sintez uchun ishlatiladi. Ularning kimyoviy xossalarini M-C bog'i qutbliligi belgilaydi.

$$R^{\delta-}\!\leftarrow\!Li^{\delta+} \qquad R^{\delta-}\!\leftarrow\!MgX^{\delta+} \qquad R^{\delta-}\!\leftarrow\!AlR_2^{\delta+}$$

M-C bog'i qutbliligi va reaksion qobiliyati davr raqami ortishi bilan IIb va III guruh metallari birikmalarida kamayadi, I, IIa, IV va V guruh metallarining birikmalarida esa ortadi.

Metall atomiga bog'langan guruh karbanion tabiatiga ega bo'lib, elektrofil reagentlar tomonidan, metall atomi esa nukleofil reagentlar tomonidan hujumga uchraydi.

Bu birikmalarning asosiy kimyoviy o'zgarishlari (oksidlanish, gidroliz, kislotalar, galogenlar va tuzlar bilan o'zaro ta'sir) M-C bog'i

uzilishi bilan sodir bo'ladi. Shuningdek, ular qo'sh bog'ga birikish, disproporsiyalanish, anionsimon qismlarning almashinishi kabi reaksiyalarga ham kirishadi.

Faol MOB funksional guruh saqlovchi organik birikmalar bilan reaksiyaga kirishadi. M-C bog'i uzilishi hisobiga boruvchi bu reaksiyalar organik sintezda keng ishlatiladi. II-IV guruh metallarining birikmalari uchun radikallarning qayta taqsimlanishi xarakterlidir. Ishqoriy va ishqoriy-yer metallari birikmalari CO_2 bilan ta'sirlashib, karbon kislota tuzlarini hosil qiladi. I-III guruh metallari birikmalari turli asoslar (efirlar, aminlar) bilan barqaror komplekslar hosil qiladi (masalan, $MZnR_3$, $MAlR_4$, M – ishqoriy metall).

Litiyorganik birikmalar (LOB) Li–C bog'iga ega. Datslabki metil-, etil- va uchl.butil-litiylar rangsiz kristallar, C_7–C_{12} vakillari qovushqoq suyuqliklar, yuqori vakillari esa yuqori temperaturada suyuqlanadigan parafinsimon moddalardir. Ular uglevodorodlarda va efirlarda yaxshi eriydi (CH_3Li dan tashqari). Aril- va alkinil-litiylar rangsiz yoki sarg'ish rangli qattiq moddalar bo'lib, uglevodorodlarda erimaydi, efirlarda eriydi. Qattiq, gaz fazalarda va eritmada RLi molekulalari assotsiatlar hosil qiladi. Kuchli solvatlovchi erituvchilarda RLi assotsiatlari (CH_3Li bundan mustasno) kamayadi, ularda LOB monomer yoki dimer holida mavjud bo'ladi.

Siklogeksan eritmasida n-C_4H_9Li geksamer, dietilefirda esa tetramer assotsiat hosil qilsa, uchl.-C_4H_9Li uglevodorod erituvchilarida faqat tetramer holatda bo'ladi.

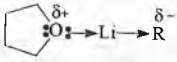


n-Butillitiy tetrameri

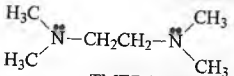


n-Butillitiy geksameri

Benzillitiy benzolda dimer, tetragidrofuranda monomer holatda bo'ladi. LOBning assotsiatlanish darajasi qanchalik kam bo'lsa, reaksion qobiliyati shunchalik yuqori bo'ladi. Shuning uchun reaksiyalarda erituvchi tanlash muhim ahamiyatga ega. Donor (asos) erituvchilar assotsiatlanish darajasini kamaytirishi hisobiga LOBning reaksion qobiliyatini oshiradi. Erituvchining metall bilan koordinatsiyasi natijasida karbanion faollashadi. Masalan:



tetragidrofuran koordinatsiyasi



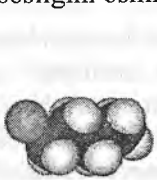
TMEDA

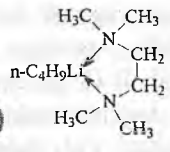


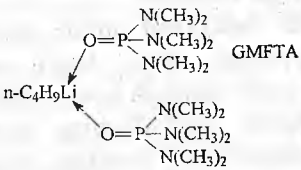
DABTsO

N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamin $(CH_3)NCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (TMEDA) va 1,4-diazabitsiklo[2.2.2]oktan (DABTsO) kabi bidentant ligandlar,

geksametilfosfortriamid va tetragidrofuran kabi elektrondonor erituvchilar LOB reaksion qobiliyatiga kuchli ta'sir ko'rsatadi (asosligini oshiradi):









Eritmada C–Li bog' tabiati ko'pmarkazli qutbli kovalent bog'dan ion bog'gacha o'zgarishi mumkin, sistemada kontakt ion juftlari R^-Li^+, erituvchi yordamida ajralgan ion juftlari R/S/Li (S – erituvchi) va ionlar R^-, Li^+ ham bo'ladi.

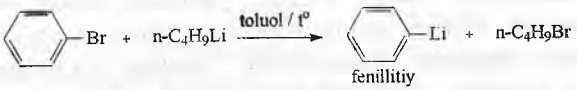
Alkilbromid yoki -xloridlarining organik erituvchida Li bilan o'zaro ta'siridan LOB olishda foydalaniladi. Masalan, CH_3Li va C_2H_5Li olish uchun mos ravishda CH_3Br va C_2H_5Br ishlatish mumkin. Reaksiya yakka elektron ko'chishi mexanizmida oraliq anion radikali $RHal^{\bullet-}$ hosil bo'lishi bilan boradi. Uning Li yuzasida parchalanishi RLi ni beradi:

$$RX + 2\,Li \xrightarrow{\text{alkan (yoki oddiy efir)}} RLi + LiX$$

LOB yordamida uglevodorodlarni metallash odatda CH_3Li, C_4H_9Li, C_4H_9Li va uchl.-C_4H_9OK aralashmasi, ba'zan $LiNR_2$ ta'sirida ham olib boriladi:

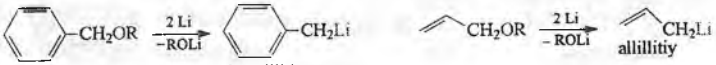
$$RH + R^1Li \rightleftharpoons RLi + R^1H$$

Reaksiya muvozanati kislotaligi yuqoriroq bo'lgan uglevodorodning LOB hosil bo'lish tomoniga siljiydi. Muhit asosliligining ortishi reaksiyaga ijobiy ta'sir qiladi. Masalan, benzol odatdagi sharoitda qiyin metallanadi, lekin xelatlovchi amin – TMEDA qo'shilganida oson metallanadi. Aromatik ArH uglevodorodning Li metali bilan dietil efiridagi ta'siridan yorqin rangli, paramagnit xossali LOB $[Ar]^-Li^+$ hosil bo'ladi:



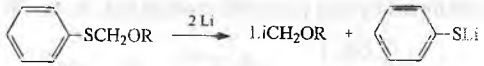
fenillitiy

Benzil- va allillitiylar olishda qo'shimcha reaksiyalar ketmasligi uchun efirlardan foydalaniladi:

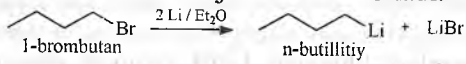


benzillitiy allillitiy

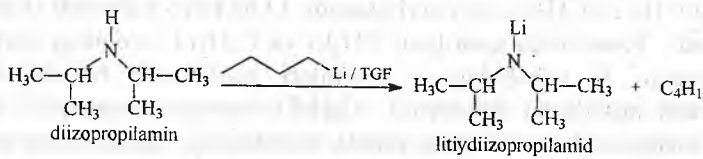
Sulfidlar efirlarga nisbatan oson qaytariladi:



To‘yingan alkillitiy birikmalari alkilgalogenidlarning Li metali bilan to‘g‘ridan-to‘g‘ri ta’sirlashishi natijasida hosil bo‘ladi:



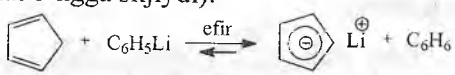
Harakatchan vodorod (masalan, diizopropilaminda) litiyga almashtirilishi ham mumkin:



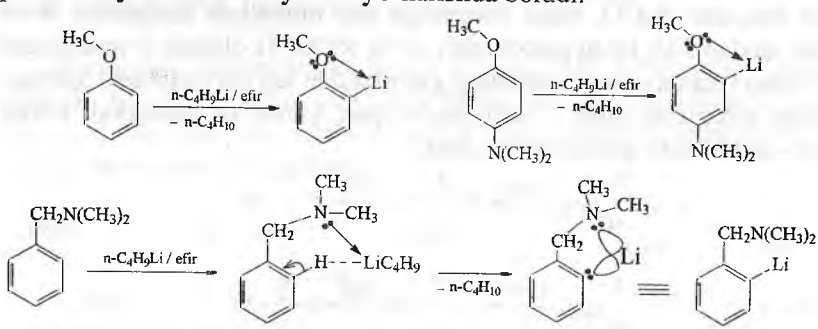
LOB ta’sirida CH-kislotalarni metallash Brenstedning kislota-asos reaksiyasi turiga kiradi. Reaksiyada alkillitiy birikmalari asos sifatida qatnashadi:



Arenlar, olefinlar va boshqa CH-kislotalarni metallash reaksiyasi kislota va asos orasidagi pK_a farqi qanchalik katta bo‘lsa, shunchalik oson boradi (muvozanat o‘ngga siljiydi):



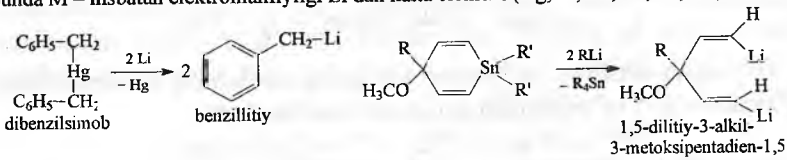
Aromatik substrat tarkibidagi elektronakseptor (-I) o‘rinbosarlar ta’sirida metallash *orto*-holatda sodir bo‘ladi. Bu nafaqat o‘rinbosarning induksion ta’siri, balki uning metall bilan koordinatsion bog‘ hosil qilishi tufayli ham reaksiya shu yo‘nalishda boradi:



Ko‘pgina elementorganik birikmalarga Li metali yoki alkillitiy ta’sir qilinganda, ular LOB hosil qilib parchalanadi:

$$R_nM + nLi \longrightarrow nRLi + M \quad \text{yoki} \quad R_nM + nR^1Li \longrightarrow nRLi + R^1{}_nM$$

bunda M – nisbatan elektromanfiyligi Li dan katta element (Hg, Si, Sn, Pb, Sb, Cd, Bi, Zn);



Kimyoviy xossalari jihatidan LOB Grinyar reagentlariga yaqin. Qizdirilganda parchalanadi yoki α-eliminirlanadi. Masalan: CH_3Li 250°C da CH_4 va CH_2Li_2 ga parchalanadi. LOB havo kislorodi ta'sirida oksidlanadi. Toza holda ajratilgan CH_3Li va C_2H_5Li birdaniga portlash bilan yonadi, R tarkibidagi C atomlari soni ortib borishi bilan alangalanish qobiliyati kamayadi, C_4H_9Li havoda yonmaydi. LOB efirdagi eritmalari O_2 ta'sirida ohista oksidlanadi, gidrolizdan so'ng organik gidroperoksidlarga aylanadi.

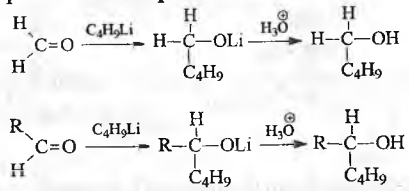
Suv, nam erituvchilar, havodagi nam, mineral kislotalar, spirtlar, tiospirtlar LOB eritmalarini parchalaydi. Individual LOB suv bilan shiddatli reaksiyaga kirishadi. Bu reaksiyadan uglevodorodlar tarkibidagi kam miqdordagi suvni aniqlashda foydalaniladi.

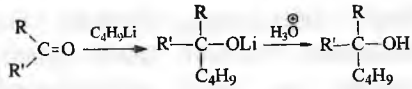
$$C_2H_5Li + H_2O \rightarrow LiOH + C_2H_6$$

LOBni D_2O ta'sirida parchalash organik molekula tarkibiga deyteriy kiritishning qulay usulidir:

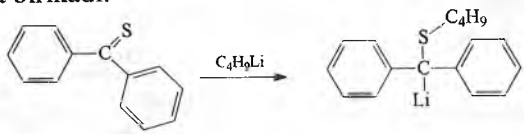
$$CH_3Li + D_2O \xrightarrow{efir} CH_3D + LiOD$$

LOBlar galogenlar bilan eritmada RHal va LiHal, yuqori bosim ostida H_2 bilan qaytarilganda – RH va LiH hosil qiladi. AlkLi oddiy efirlar bilan ta'sirlashganda AlkH, AlkOLi va olefinlarga aylanadi. LOB TGF bilan gidrolizdan so'ng $R(CH_2)_4OH$ olinadi. Past haroratda CO RLi bilan ketonlar R_2CO, xona haroratida esa murakkab aralashma hosil qiladi, undan CO_2 bilan gidrolizdan so'ng RCOOH olinadi. Formaldegid RLi bilan (reaksiya mahsulotining gidrolizidan keyin) birlamchi spirtlar, boshqa aldegidlar bilan – ikkilamchi spirt, keton va murakkab efirlar bilan – uchlamchi spirtlar hosil qiladi.

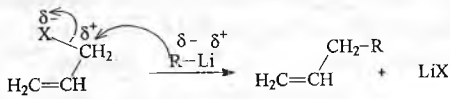




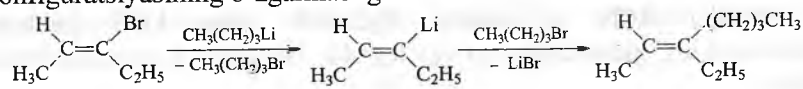
Grinyar reaktivlariga nisbatan LOB fazoviy tuzilishi murakkab spirtlarni sintez qilishda ustunlikka ega. Xuddi shunday reaksiyalarni C=S guruhi saqlagan birikmalar bilan olib borilganda yuqoridagilardan farq qilib, Li uglerod atomiga birikadi:



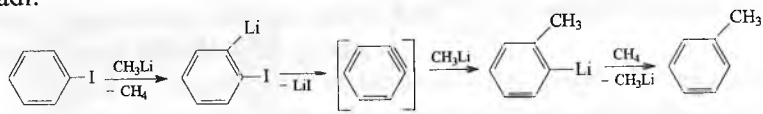
Allil va propargilgalogenidlarga LOB ta'sirida qayta guruhlanish bilan boradigan γ-alkillash sodir bo'ladi. Reaksiya S_N2 mexanizmda boradi:



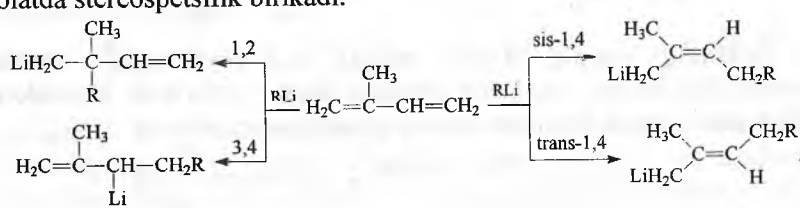
Vinilyodid va vinilbromid Ni, Pd katalizatorligida alkillitiylar bilan nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishadi. Reaksiya qo'sh bog' konfiguratsiyasining o'zgarmasligi bilan boradi:



Metillitiy Pd katalizatorligida yodbenzol bilan o'zaro ta'sirlashib toluol hosil qiladi. Reaksiya oraliq degidrobenzol hosil bo'lishi bilan ketadi:

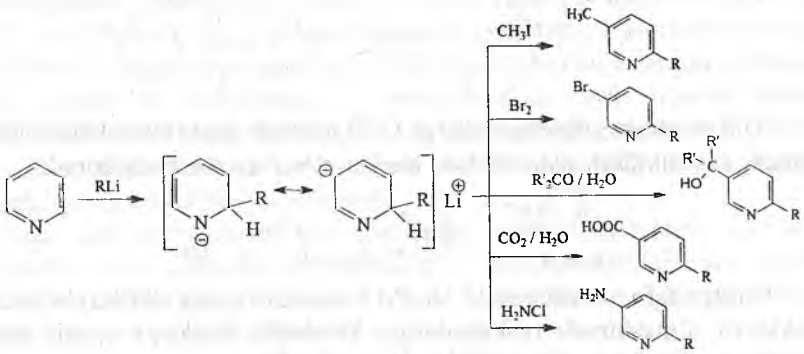


Bororganik birikmalardan farqli o'laroq LOB C=C qo'sh bog'ga birikadi. Kon'yugirlangan qo'sh bog'larda reaksiya oson ketadi va 1,2-, 3,4- va 1,4-birikish mahsulotlari hosil bo'ladi. Butillitiy izoprenga 1,4-holatda stereospetsifik birikadi.

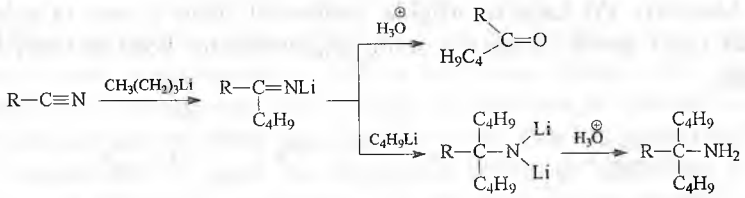


Ajralgan qo‘sh bog‘li birikmalarga birikish maxsus sharoitlarni (xelatlovchi qo‘shimchalar, bosim) talab qiladi. LOB ta’sirida kon’yugirlangan dienlar va stirol polimerlanadi (ushbu anion polimerlanish sanoatda ishlatiladi).

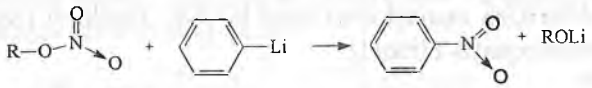
LOBning C=N qo‘sh bog‘iga ham birikadi. Masalan, piridinga LOB birikishi odatda 1,2-holatda borib, 2,5-almashgan piridinlar olish imkonini beradi:



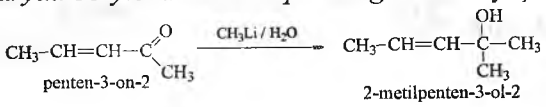
Nitrillar RCN va iminlar $R_2C{=}NR'$ bilan LOB (reaksiya mahsulotining gidrolizidan so‘ng) tegishli ketonlar va aminlarni hosil qiladi:



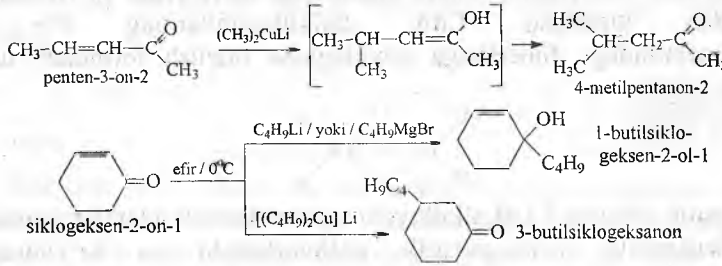
Alkilnitratlarga arillitiy ta’sirida aromatik nitrobirikmalar sintez qilish mumkin:



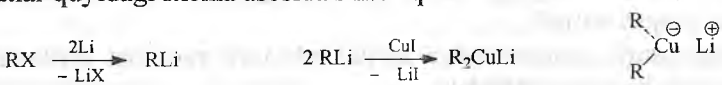
LOBning (qattiq Lyuis asosi) α,β-to‘yinmagan karbonil birikmalarga ta’siri (nukleofil birikish) faqat 1,2-birikish mahsulotiga olib keladi (*zaryad bo‘yicha nazorat qilinadigan reaksiya*):



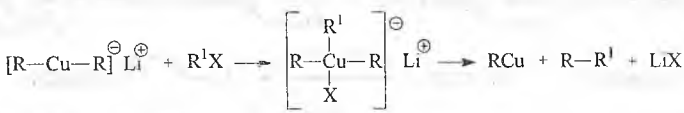
Dimetillitiy kupratning (yumshoq Lyuis asosi) birikishidan esa faqat 1,4-birikish mahsuloti (*termodinamik nazorat qilinadigan reaksiya*) olinadi:



Kupratlarning asosliligi alkillitiy asosliligidan sezilarli darajada kamligi sababli ular ishlatilganda substratdan proton ajralishi, tortib olinish kabi qo‘shimcha reaksiyalar sodir bo‘lmaydi. Bu esa litiydialkilkupratlarni organik sintezda ishlatishga keng yo‘l ochib beradi. Litiy dialkilkupratlar quyidagi sxema asosida sintez qilinadi:

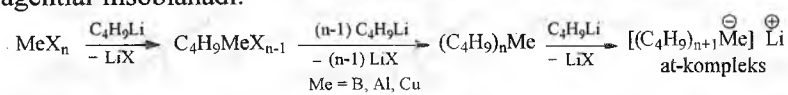


Litiy dialkilkupratlar laboratoriya sharoitida alkanlar sintezida ishlatiladi.

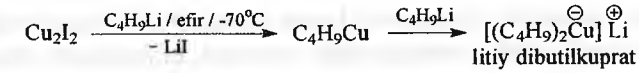


Gilman reagentining alkilgalogenid bilan o‘zaro ta’siri Cu(III) oraliq mahsulot hosil bo‘lishi bilan boradi.

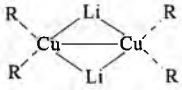
LOBning Li ga nisbatan elektromanfiyligi yuqori bo‘lgan metal tuzlari bilan o‘zaro ta’siridan yangi metalorganik birikmalar olinadi. Ortiqcha RLi ishlatilganda metall bilan bog‘langan alkil guruhlari soni metalning valentligidan bittaga ortiq bo‘lgan “*at-kompleks*”lar hosil bo‘ladi. B, Al va Cu larning at-komplekslari organik sintezda muhim reagentlar hisoblanadi:



Kupratlarni mis(I)galogenidlarining (Cl, Br, I) LOB bilan past haroratdagi ta’siridan olinadi. Dastlab beqaror, yorug‘lik va qizdirish natijasidan oson parchalanadigan alkilmis, so‘ngra at-kompleks hosil bo‘ladi:



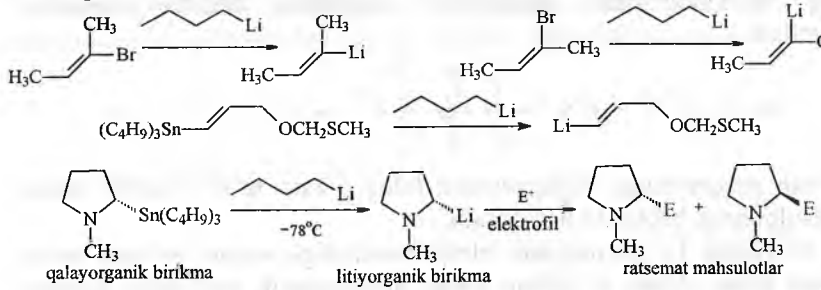
Alkillitiy kupratlar organik sintez amaliyotiga Kori, Xaus va Normanlar tomonidan kiritilgan. Litiy dialkilkupratlarning efir va tetragidrofurandagi dimerlariga quyidagicha tuzilish formulasi taklif etilgan:



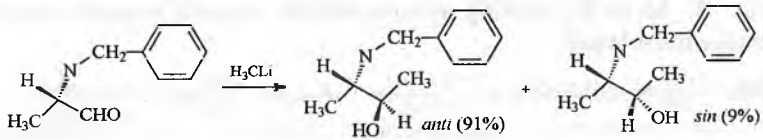
Organik sintezda LOB alkillovchi va metallovchi agentlar, sanoatda esa dienlarning stereospetsifik polimerlanishi va to'yinmagan birikmalarning sopolimerlanishida initsiatorlar sifatida qo'llaniladi.

Litiyorganik reagentlar (R-Li) organik sintezda asoslar yoki nukleofillar sifatida ishlatiladi. Ular ishtirokidagi reaksiyalar odatda past haroratda (-78°C) TGF, efir yoki TMEDA kabi erituvchilarda olib boriladi, bunda ularning ta'siri qutbsiz (geksan) erituvchilardagiga nisbatan yuqori bo'ladi.

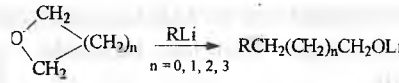
Litiyorganik reagentlardan foydalanib turli ratsemat birikmalarni sintez qilish mumkin. Masalan:



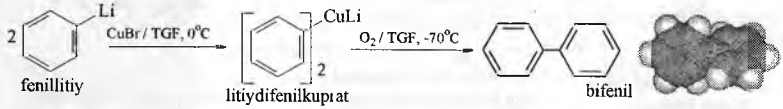
Alanindan olingan aldegidga litiymetilat ta'sirida *anti*-mahsulot miqdori ko'p bo'lgan diastereomerlar aralashmasi hosil bo'ladi:



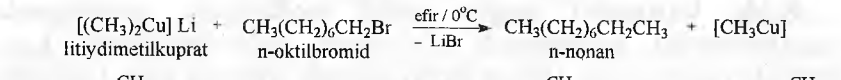
"Qattiq" tabiatli litiyorganik reagentlar elektrofil birikmalar bilan nukleofil sifatida reaksiyaga kirishadi.

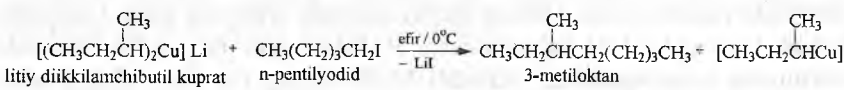


Litiy organik birikmalar bifenil hosilalarini olishda ham ishlatilishi mumkin:

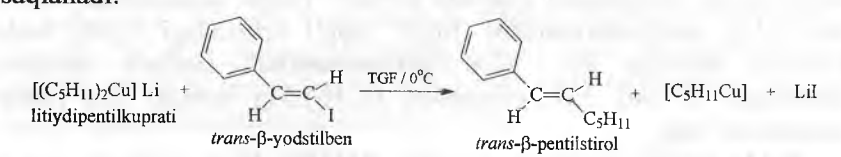


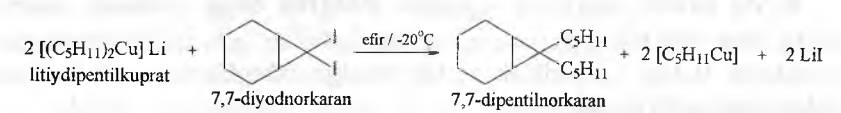
Tarkibida alkil, alkenil va aril radikallari tutgan kupratlar organik galogenidlar bilan *kross-birikish* reaksiyalariga kirishib nosimmetrik uglevodorodlar hosil qiladi. Reaksiyalar yuqori unum bilan boradi, qo'shimcha mahsulotlar chiqishi juda kam holatlarda sodir bo'ladi. Masalan, zamonaviy organik kimyoda ushbu reaksiyalar Vyurs reaksiyalarini amalda siqib chiqardi deyish mumkin:



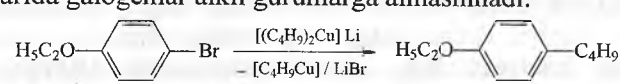


Dialkil- va dialkenilkupratlarning vinilgalogenidlar bilan kross-birikish reaksiyalarida vinil uglerod atomining konfiguratsiyasi to'liq saqlanadi:



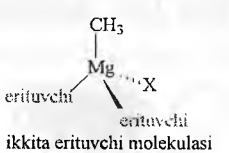


Dialkilkupratlarning arilbromid va arilyodidlar bilan kross-birikish reaksiyalarida galogenlar alkil guruhlarga almashinadi:

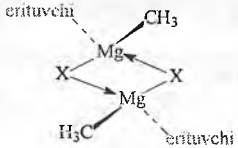


Magniyorganik birikmalar (MgOB) tarkibida Mg–C bog'i mavjud. Bular asosan simmetrik R_2Mg va aralash RMgX tarkibli Grinyar reagentlaridir. Ular rangsiz kristall yoki qovushqoq suyuqlik holatida bo'ladi. Efir eritmasida olinadi va ishlatiladi. Odatda erituvchi efir asosiy moddadan to'la ajralmaydi, vakuumda 100°Cda doimiy

massaga keltirilgan RMgHal tarkibi $MgHal_2$ va $[R_2Mg]_n$ aralashmasidan iborat; qattiq holda ajratilgan kompleks tarkibida 1:1 yoki 1:2 nisbatda erituvchi ham bo‘ladi:



ikkita erituvchi molekulasi tutgan tetraedr



bitta erituvchi molekulasi tutgan dimer


metilmagniy xloridning TGF bilan kompleksi modeli

MgOBlarning eritmada turli shakllarning o‘zaro muvozanatida bo‘lishi *Shlenk muvozanati* deb ataladi.

Ikkita metilen guruhi saqlovchi RMgHal 100°C dan yuqorida qizdirilganda β-elimirlanish usulida parchalanadi:

$$2RCH_2CH_2MgHal \rightarrow 2RCH{=}CH_2 + MgH_2 + MgHal_2$$

R_2Mg birikmalari rangsiz qattiq moddalardir, qizdirilganda suyuqlanmasdan parchalanadi. To‘yingan uglevodorodlarda kam, benzolda yaxshi eriydi. Odatda qutbli muhitda erituvchi bilan kompleks holida (1:1 yoki 1:2) kristallanadi, RMgHal dan farq qilib erituvchi vakuumda oson ajratiladi. Kristall holda R_2Mg ($R{=}CH_3$, C_2H_5) alkil guruhlari ko‘prik bo‘lgan chiziqsimon polimer tuzilishiga ega. Uglevodorodlarda R_2Mg dimer yoki trimer, efir yoki TGFda solvatlangan monomerlar shaklida bo‘ladi. Yuqori konsentratsiyalarda esa R_2Mg assotsiatsiyalanadi. Mg–C bog‘i eritmadagi R_2Mg larda kovalent tabiatga ega, lekin geksametapolda sezilarli darajada ionlashgan bo‘ladi. Efir eritmasida $(C_2H_5)_2Mg$ kontakt ion juftlar shaklida bo‘ladi.

R_2Mg larning kimyoviy xossalari RMgHal larga o‘xshash, ammo R_2Mg bilan olib borilgan reaksiya tezligi katta bo‘ladi. α,β-to‘yinmagan ketonlarga R_2Mg 1,2-birikish reaksiyalariga, RMgHal esa 1,4-birikish reaksiyalariga kirishadi.

R_2Mg olish uchun efirdagi RMgHal eritmasini dioksan yordamida cho‘ktiriladi yoki simob organik birikmalarga magniy ta’sir ettiriladi:

$$R_2Hg + Mg \rightarrow R_2Mg + Hg$$

Grinyar reaksiyasi Mg organik galogenidlar (RMgX, Grinyar reagentlari) ishlatib organik birikmalar sintez qilish usulidir. Kerakli reagentlar quyidagi reaksiya yordamida olinadi:

$$RHal + Mg \rightarrow RMgX$$

Harakatchan H atomiga ega birikmalardan Grinyar reagenti olish almashinish reaksiyasiga asoslanadi:

$$NC{\equiv}CN + RMgHal \rightarrow NC{\equiv}CMgHal + RH$$



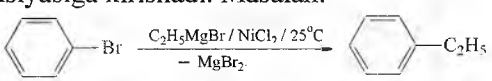
F.O.V. Grinyar
(1871-1935)

1912y. Nobel mukofoti sovrindori V. Grinyar (Grignard) organik sintez rivojiga salmoqli hissa qo'shgan, Grinyar reaktivlarini kashf qilgan. U aldegid va ketonlar kondensatsiyasi, uglevodorodlar krekingi, past bosimda katalitik gidrogenlash va degidrogenlash reaksiyalari ustida ham tadqiqotlar olib borgan.

Alkilmagniygalogenidlarni Vyurs – Grinyar usulida sintez qilish uglevodorodlar hosil bo'lishi bilan boradi:

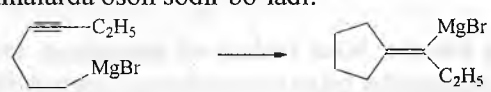
$$R'Hal + RMgHal \rightarrow R{-}R' + MgHal_2$$

Oraliq metall (Fe, Co, Ni, Ag) tuzlarining katalitik miqdorlari ishtirokida MgOB organik galogenidlar bilan kross-birikish (Karash reaksiyasi) reaksiyasiga kirishadi. Masalan:



brombenzol etilbenzol

Magniyorganik galogenidlarning reaksion qobiliyati juda yuqori bo'lsada oddiy alkenlar yoki RC≡CR tipidagi alkinlarga birikmaydi. Terminal RC≡CN alkinlar RC≡CMgX hosil qiladi. Birikish akseptor guruhlar ta'sirida (masalan, $F_2C{=}CF_2$) yoki ichki to'yinmagan bog'ga ega bo'lgan birikmalarda oson sodir bo'ladi:

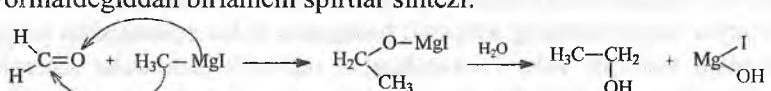


1-(4-geptinil)magniy bromid

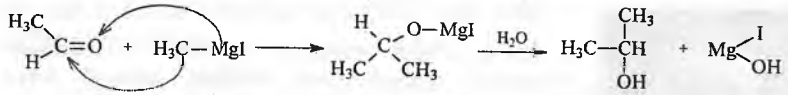
MgOB qutblangan qo'sh bog'li (masalan, C=O, CN, C=S) birikmalar bilan reaksiyalarga kirishadi.

Formaldegid, etilen oksid yoki etilenxlorgidrinlarning RMgHal bilan ta'siri natijasida birlamchi spirtlar, boshqa aldegid va formiat efirlaridan ikkilamchi spirtlar, ketonlar, angidridlar, xlorangidridlar va murakkab efirlar ishlatilganda esa uchlamchi spirtlar olinadi.

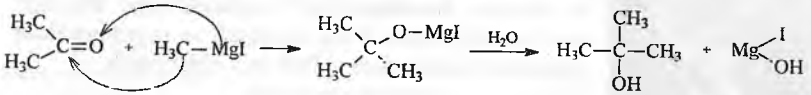
1.Formaldegiddan birlamchi spirtlar sintezi:



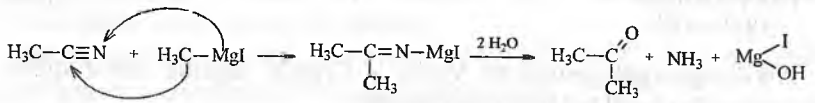
2. Aldegidlardan ikkilamchi spirtlar sintezi:



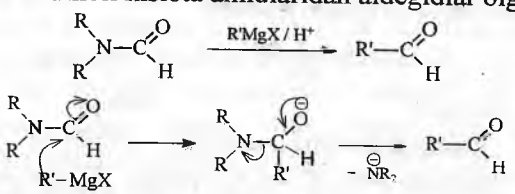
3. Ketonlardan uchlamchi spirtlar sintezi:



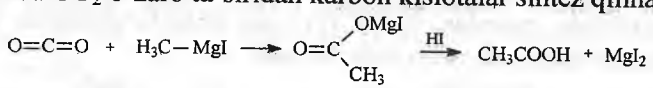
4. Nitrillardan dastlab imin hosil bo'ladi, so'ngra uning gidrolizidan ketonlar olinadi:



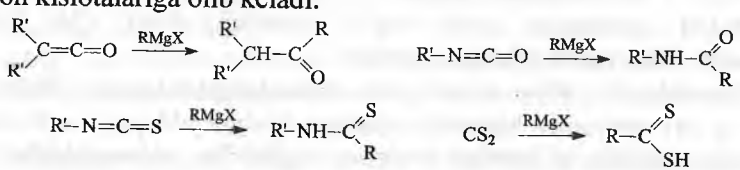
Angidrid va xlorangidridlarning maxsus sharoitlardagi RMgHal bilan o'zaro ta'sirlaridan ketonlar sintez qilinadi. Bu maqsadda ko'proq kislota amidlari va nitrillar ishlatiladi. Buvo reaksiyasini Komins takomillashtirib chumoli kislota amidlaridan aldegidlar olgan:



5. RMgX va CO_2 o'zaro ta'siridan karbon kislotalar sintez qilinadi.



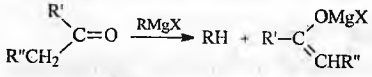
MgOBning ketenlar bilan reaksiyasi ketonlarga, izotsianatlar bilan amidlarga, izotiotsianatlar bilan tioamidlarga, uglerod disulfidi bilan esa tioltion kislotalariga olib keladi:

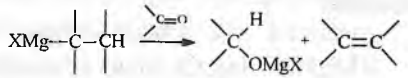


Aldegidlar sintez qilishda ortochumoli efirlari, formiatlar (efirlari va tuzlari) va formamidlar (odatda N-metilformanilid) ishlatiladi.

Grinyar reaktivlarining karbonil birikmalar bilan reaksiyalari yuqori unum bilan sodir bo'ladi. Tarmoqlangan radikalli birikmalar sintezida ko'p tarqalgan qo'shimcha reaksiyalar – enollanish va qaytarilish

kuzatiladi. Masalan, karbonil birikmada α-H atomi yoki Grinyar reaktivi tarkibida β-H atomi mavjud bo'lsa qo'shimcha reaksiyalar ham sodir bo'ladi:



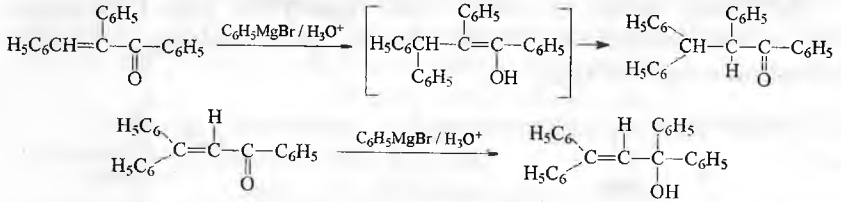


Hosil bo'lgan alkogolyat qaytaruvchi sifatida reaksiyaga kirishadi:

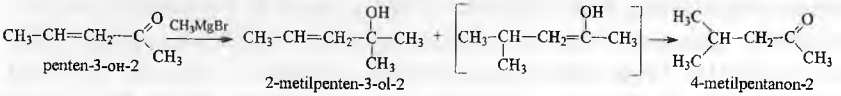
$$RRCH(OMgX) + R'CHO \rightarrow R_2CO + R'CH_2OH$$

Enollanish aldol-kroton yoki Klayzen kondensatsiyalari kabi o'zgarishlarga olib keladi.

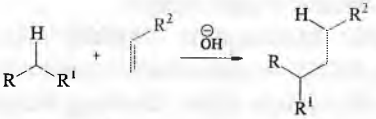
Aromatik ketonlar bilan reaksiyalar ko'pincha pinakonlar hosil bo'lishi bilan boradi. α,β-To'yinmagan birikmalarda 1,2- va 1,4-birikish, aromatik hosilalarda esa 1,6-birikish kuzatiladi. Masalan, fenilmagniybromid α,β-difenilvinilfenilketon bilan 1,4-birikish, β,β-difenilvinilfenilketon bilan esa 1,2-birikish mahsulotini hosil qiladi:



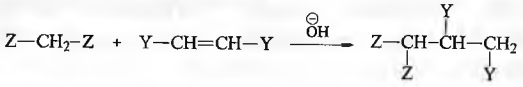
LOBdan faqrli o'laroq Grinyar reaktivlarining α,β-to'yinmagan karbonil birikmalar bilan o'zaro ta'sirida 1,2-birikish mahsulotlari bilan birga 1,4-birikish mahsuloti ham hosil bo'ladi (Mixael reaksiyasi):



Mixael (Michael) reaksiyasi – to'yinmagan birikmalarga nukleofil birikishdir:



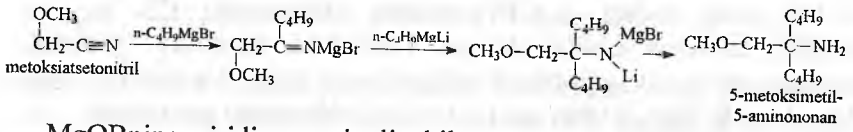
Odatda elektronakseptor (Z) o'rinbosarlari bo'lgan birikmalar bu reaksiyaga kirishadi. Masalan:



Karbonil birikmalarning reaksiyalari geterolik mexanizmda boradi. Bunda o'tish holati kvazi olti a'zoli halqadan iborat deb taxmin qilinadi. Grinyar reaktivlari elementorganik birikmalar sintezida keng ishlatiladi. Masalan:

$$RMgBr + HgBr_2 \rightarrow RHgBr + MgBr_2$$

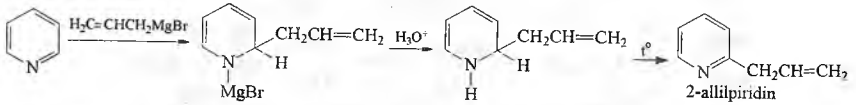
RMgHal ning O_2 bilan ta'siridan peroksidlar va spirtlar, galogenlar bilan ta'siridan alkilgalogenidlar, oltingugurt bilan sulfidlar va tiollar, suv bilan esa uglevodorodlar olinadi. Zamonaviy organik kimyoda MgOB ularga nisbatan birmuncha afzalliklarga ega bo'lgan LOB tomonidan siqib chiqarilmoqda. MgOBni LOB bilan birga ishlatish orqali nitrillardan uchlamchi aminlar sintez qilish mumkin:



metoksiatsetonitril

5-metoksimetil-5-aminononan

MgOBning piridin va xinolin bilan reaksiyalari yuqori haroratda, oddiy efirlar ishtirokisiz boradi. Bunda geterotsiklning 2-holatida alkilmahsulot hosil bo'ladi:



2-allilpiridin

Sintetik kimyoda kalit vazifasini o'tovchi Grinyar reagentlari kashf qilinishi turli tabiatli organik birikmalarni "tikish" imkoniyatlarini ochib berdi. Ishning yangiligi galogenli hosiladagi C va galogen atomlari orasiga magniyning kiritilishi edi. Magniy organik birikmalar karbonil birikmalar, galogenli hosilalar, tiollar, organik aminlar va sianidlar kabi turli moddalar bilan reaksiyaga kirishib, dastlabki organik fragment bilan ularning tikilishiga olib keldi. Bu yangi imkoniyatlarni ochgan bo'lsada bir qatorda muammolarni ham keltirib chiqardi. Chunki Grinyar reagentlarida tanlash yuqori emas.

Alyuminiyorganik birikmalar (AlOB) Al–C bog'iga ega. Simmetrik yoki to'liq AlOB va nosimmetrik yoki aralash AlOB bo'ladi. Dastlabki AlOB havoda alanga oladi. Shuning uchun ular bilan quruq inert gaz atmosferasida ishlanadi. Alk_3Al – rangsiz suyuqliklar, Ar_3Al – organik erituvchilarda eriydigan qattiq moddalardir.

Ayrim AlOB "elektron tanqis" birikmalar bo'lib, ularning molekulalari bir-biri bilan assotsiatlar hosil qiladi. Ular quyidagi usullarda olinadi:

1. Olefinlarning Al va H_2 bilan ta'siri (Sigler):

$$6CH_2=CH_2 + 2Al + 3H_2 \rightarrow 2(C_2H_5)_3Al$$

Trietilalyuminiy rangsiz zaharli suyuqlik, havoda o'z-o'zidan yonadi, qayn.T. 194°C. Suv, spirtlar, aminlar va galogenlar bilan shiddatli reaksiyaga kirishadi. Organik erituvchilar bilan aralashadi. Past bosim polietileni olishda ishlatiladigan Sigler-Natta katalizatori – $[(C_2H_5)_3Al + TiCl_4]$ tarkibiga kiradi.

2. Olefinlar yoki atsetilenlarning AlH_3 bilan o'zaro ta'siri (gidroalyuminiylash):

$$3CH_2=CHR + AlH_3 \rightarrow (RCH_2CH_2)_3Al$$

3. Triizobutilalyuminiyni olefinlar ta'sirida qayta alkillash:

$$(i\text{-}C_4H_9)_3Al + 3CH_2=CHR \rightarrow (RCH_2CH_2)_3Al + 3\ i\text{-}C_4H_8$$

4. Simmetrik AlOB Al galogenidlarining Grinyar reagentlari yoki alkillitiy bilan, dialkilsimobning Alga ta'siridan, shuningdek, nosimmetrik AlOBni degalogenlash oraqali ham olinadi:

$$3R_2AlHal + 3Na \rightarrow 2R_3Al + 3NaHal + Al$$

AlOB suv, kislotalar, spirtlar, aminlar va b. protonli birikmalar bilan shiddatli reaksiyaga kirishadi, bunda uglevodorodlar ajraladi. Ularni oksidlab alyuminiy alkogolyatlari hosil qilish mumkin:

$$(C_2H_5)_3Al + 1.5O_2 \rightarrow (C_2H_5O)_3Al$$

AlOBning CO_2 bilan reaksiyasi mahsulotlarining gidrolizidan yuqori karbon kislotalari olish mumkin:

$$R_3Al + CO_2 \rightarrow R_2AlOC(O)R \rightarrow RCOOH$$

$$[C_2H_5(CH_2CH_2)_n]_3Al \xrightarrow{3\ CO_2} Al[OOC(CH_2CH_2)_nC_2H_5]_3 \xrightarrow[-\ Al(OH)_3]{3\ H_2O} 3\ HOOC(CH_2CH_2)_nC_2H_5$$

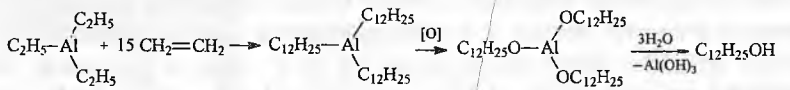
Al ga nisbatan elektromanfiyligi yuqori bo'lgan (B, Ga, Si, Sn, Pb va b.) elementlarning galogenidlari (EHal), oksidlari va alkogolyatlari bilan o'zaro ta'sirlashganda ularning alkil hosilalari olinadi.

$$R_3Al + EHal_n \rightarrow R_mEHal_{m-n} + AlHal_3$$

Simmetrik AlOB va galogenidlar (yoki alkogolyatlar) o'zaro ta'sirlashganda organik radikallarning qayta taqsimlanishi kuzatiladi:

$$2R_3Al + AlX_3 \rightarrow 3R_2AlX$$

Olefinlar qo'llash orqali yuqori molekulyar AlOB (alyuminiy trialkillar) olish mumkin. Ularni havo kislorodi ta'sirida oksidlash va olingan alyuminiy alkogolyatlarini gidroliz qilib yuqori spirtlar sintez qilinadi:



AlOB poliolefinlar va stereoregulyar dien kauchuklari sintezida, kaprolaktam olishda katalizatorlar sifatida ishlatiladi. AlOB asosida

normal tuzilishdagi yuqori alifatik spirtlar, yuqori alifatik kislotalar, tetraetilqo'rg'oshin sintezi amalga oshiriladi, shuningdek, ular yuqori tozalikdagi Al olishda ham qo'llaniladi. Alyuminiyalkillar oraliq metallarning karbonillarini olishda, dialkilalyuminiygidridlar esa organik sintezda qaytaruvchilar sifatida keng ishlatiladi.

Oraliq metallarning birikmalari

Bunday metallarning birikmalaridagi metall-uglerod bog'i oddiy σ-bog' yoki to'yinmagan organik birikmalar bilan p-komplekslar ko'rinishida bo'ladi. MO nazariyasiga ko'ra MOBlarda p-kompleks turidagi ligandlarning metall bilan bog'lari umumiy elektronlar sistemasi hisobiga amalga oshadi. Bu delokallashgan ko'pmarkazli bog'lar metall atomini va organik ligandning barcha C atomlarini yoki ularning bir qismini qamrab olishi mumkin. Bunda metall bilan bog'lanishda ligandning p-orbitallari hal qiluvchi vazifani bajaradi.

Metall atomi va ligand orasida elektron zichlikning taqsimlanishi metalning tabiatiga, oksidlanish darajasiga va organik ligand tuzilishiga bog'liq. Ularning natijaviy zaryadlari o'zgarishi p-bog' hosil bo'lishida katta emas. Bu metall-ligand bog'ining o'ziga xosligi bilan tushuntiriladi. Ushbu bog'lar ikkita komponentdan iborat: donor-akseptor va dativ. Ularning dastlabkisi ligand p-elektronlarining metallning d-elektronlari ishtirokida hosil bo'lgan kompleksning MOlariga uzatilishi bilan bog'liq. Ikkinchisi esa metall d-elektronlarining liganddagi bo'shashtiruvchi (bog'lamaydigan) p*-orbitallari va metallning d-orbitallari hisobiga hosil bo'lgan MOga uzatilishi bilan bog'liq.

Ko'pincha p-komplekslar stexiometriyasi *effektiv (samarali) atom raqami qoidasiga* bo'ysunadi (*EAR*, 18 elektron qoidasi, inert gaz qoidasi, Sijvik qoidasi). Unga ko'ra metallning kompleks valent elektronlari soni unga yaqin bo'lgan inert gazning tashqi qobig'idagi elektronlari soniga teng bo'lishi kerak.

1. Metallarning tuzlari yoki karbonil birikmalarga organik va metalorganik reagentlar ta'sirida MOB olish mumkin. Bunda organik ligand boshqa guruhlarni to'la yoki qisman almashtirgan holda metall atomiga bog'lanadi.
2. Bir turdagi MOB boshqasiga o'tadi. Bunda metallning koordinatsion sferasida o'zgarish bo'ladi yoki ichkimolekulyar qaytaguruhlanish sodir bo'ladi. Masalan, olefin komplekslari va M–C s-bog'li birikmalar, allil kompleks va dien (yoki olefin), aren va siklogeksadienil birikmalari va h.

MOB ko'pgina jarayonlarda katalizator va yarimmahsulot sifatida ishlatiladi. Masalan, olefin va atsetilen uglevodorodlarini gomogen suyuq fazali gidrogenlash (Rh, Ru, Co), ularning dimerlanishi va oligomerlanishi (Co, Ni, Cu, Rh, Pd), qayta taqsimlanish reaksiyalarida (olefinlar metatezisi), CO ishtirokidagi ko'pgina reaksiyalarda qo'llaniladi. Gidroformillash va karbonillash, etilenni oksidlab CH_3CHO va vinilatsetat olish (Pd), asimmetrik gidrogenlash va izomerlanishda (xiral fosfin-rodiyli katalizatorlar) foydalaniladi. MOB toza metall, metall plenka va qoplamalar, polimer stabilizatorlari, antidetonatorlar olishda dastlabki moddalar hisoblanadi.

p-Kompleks MOBlarning kimyoviy xossalari asosan ligand tabiatiga, kamroq darajada metallning markaziy atomiga bog'liq bo'ladi. Reaksiyada metall-ligand bog'i qisman yoki to'la saqlanishi va uzilishi mumkin. Ligandning almashinish reaksiyasi uning noorganik koordinatsion birikmalarga o'xshashligini bildirsa, elektrofil almashinish ularni aromatik birikmalarning analoglari deb atashga imkon beradi. Siklik to'yinmagan ligandlar, metallotsenlar (ferrotsen) aromatik tabiatga ega bo'ladi. Metall tabiati, ligandlar soni va tabiatiga bog'liq holda organik ligandlar karbanion, karbkation, karben yoki erkin radikallar xossasini namoyon qilishi mumkin. Masalan, p-komplekslarda to'yinmagan uglevodorod ligandlari (asosan kation) nukleofil reagentlar bilan o'zaro ta'sirlashadi.

Uilkinson katalizatori molekulasi 16-elektronli tekis kvadrat kompleks. U rodiy(III)xloridning ortiqcha trifenilfosfin bilan qaynoq etanoldagi ta'siridan olinadigan qizil-jigarrang kukun. Uni olishda trifenilfosfinning bir qismi qaytaruvchi sifatida qatnashadi va trifenilfosfin oksidiga o'tadi.

$$RhCl_3 + H_2O + 4\,P(C_6H_5)_3 \longrightarrow ClRh[P(C_6H_5)_3]_3 + OP(C_6H_5)_3 + 2\,HCl$$



J. Uilkinson
(1921-1996)

1973y. Nobel mukofoti sovrindori J. Uilkinson (Wilkinson) ferrotsen tuzilishini aniqlashga va metalorganik kimyoning sanoat miqyosiga chiqishiga katta hissa qo'shgan. Uilkinson – oraliq metallarning metallorganik birikmalari kimyosi asoschilaridan biri. U hamkasblari bilan ferrotsenning "sendvich" tuzilishini aniqlagan. U Uilkinson katalizatori muallifi - $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ tarkibli kompleks birikma, olefinlar va atsetilenlarni gidrogenlashda universal katalizator, geksametilvolfram va boshqa oraliq metallarning alkil hosilalarini sintez qilgan.

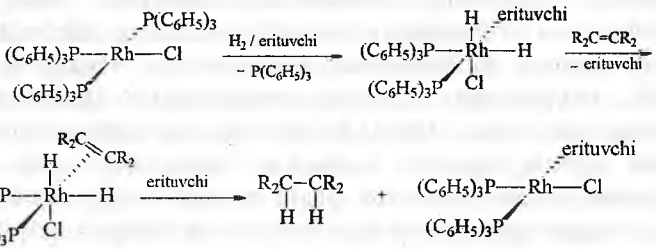


E. Fisher
(1918-2007)

1973y. Nobel mukofoti sovrindori E.O. Fisher (Fischer) metal karbonillar sohasida tadqiqotlar olib borgan. Temir ditsiklopentadienil (ferrotsen) tuzilishini rentgen tuzilishi analizi bilan o'rganib, uning barqarorligini tushuntirib bergan, natijada yangi sinf birikmalari (sendvich birikmalar) kashf qilingan. Fisher xrom dibenzolini sintez qilgan, oraliq metallarning aromatik uglevodorodlar bilan komplekslarini o'rgangan.

Uilkinson katalizatori alkenlarni gomogen gidrogenlashda katalizator bo'lib, vodorod bilan $[(C_6H_5)_3P]_2RhH_2Cl$ birikmasini hosil qiladi, u esa alken molekulasi tarkibiga 2ta vodorod olib kiradi:

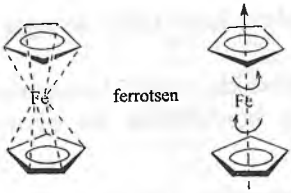




Ferrotsen (bis-η^5-siklopentadieniltemir(II), $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Fe$) sendvich (metallotsen) birikmalari vakili. U malla rangli kristall, suyuq.T. 173°C, qayn.T. 249°C, zichligi 1.49g/ml (25°C). Ferrotsen 470°C gacha qizdirilganda barqaror, atmosfera bosimida sublimatlanadi. Organik erituvchilarda eriydi, suvda erimaydi. Zaharliligi kam. Havo, qaynoq HCl va ishqor eritmalari ta'siriga nisbatan barqaror. U 1951y T. Kili va P. Poson tomonidan C_5H_5MgBr va $FeCl_2$ larning o'zaro ta'siridan tasodifan sintez qilingan.

$$FeCl_2 + 2\,C_5H_5MgBr \longrightarrow Fe(C_5H_5)_2 + MgCl_2 + MgBr_2$$

Uning tarkibida 2ta simmetrik joylashgan 5 a'zoli C_5H_5 halqasi orasida Fe atomi joylashgan. Bu halqalar erkin aylanishi mumkin. Bu turdagi tuzilish sendvich nomini olgan.



Uning reaksion qobiliyati benzolnikiga o'xshashligi sababli "ferrotsen" (benzene - ferrocene) nomini olgan. Ferrotsenning tuzilishi 1952y Vudvord va Uilkinsonlar tomonidan reaksion qobiliyatini o'rganish davomida, Fisher tomonidan rentgen tuzilish tahlili ma'lumotlari asosida aniqlangan.

Siklopentadienning temir pentakarbonili bilan reaksiyasidan ferrotsen sintez qilinadi:

$$Fe(CO)_5 + 2\,C_5H_6 \xrightarrow{200^oC} Fe(C_5H_5)_2 + 5\,CO + H_2$$

Uni $FeCl_2$ ning siklopentadien va dietilamin bilan o'zaro ta'siridan ham olish mumkin:

$$FeCl_2 + 2\,C_5H_6 + 2\,(C_2H_5)_2NH \longrightarrow Fe(C_5H_5)_2 + 2\,(C_2H_5)_2\overset{\oplus}{N}H_2\overset{\ominus}{Cl}$$

Ferrotsen olishning boshqa usullari quyidagi reaksiyalarga asoslanadi:

$$2NaC_5H_5 + FeCl_2 \rightarrow Fe(C_5H_5)_2 + 2NaCl$$

$$FeCl_2 + Mn(C_5H_5)_2 \rightarrow MnCl_2 + Fe(C_5H_5)_2$$

$$Fe + 2\,C_5H_6 \rightarrow Fe(C_5H_5)_2 + H_2$$

$$FeCl_2.4H_2O + 2C_5H_6 + 2KOH \rightarrow Fe(C_5H_5)_2 + 2KCl + 6H_2O$$

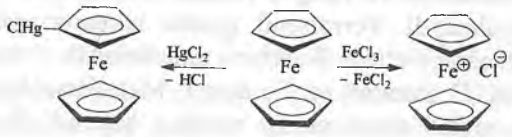
Ferrotsen nobenzoid aromatik sistemadir. Unga 3 turdagi reaksiyalar xarakterli: C_5H_5-halqasidagi H atomlarini almashtirish, Fe atomini oksidlash va Fe-C bog'ini uzish. Ferrotsenning elektrofil almashinish reaksiyalari benzolga nisbatan oson sodir bo'ladi va mono- va geteroannulyar (turli halqalarida o'rinbosar tutgan) di-almashgan hosilalar olinadi. Dastlab 1ta H atomi almashadi, so'ngra boshqa halqadagi 2-H atomi almashadi. Siklopentadienil halqalaridagi H atomlarini almashtirish va yangi o'rinbosarlarning turli o'zgarishlarida Fe-C bog'i uzilmaydi. Ferrotsenil guruhi barqaror radikal kabi bir moddadan boshqasiga o'tadi. Ferrotsen molekulasida 2 turdagi nukleofil markaz mavjud: C atomlari va Fe atomi. Metallotsenlardagi elektrofil almashinishda metall atomi asosiy vazifani bajaradi. Reaksiyaning 1-bosqichida elektrofil Fe atomiga tez birikadi (qaytar jarayon). Ikkinchi sekin sodir bo'ladigan bosqichda elektrofil halqaga ko'chib o'tadi va endotsiklik-kompleks hosil bo'ladi. Uchinchi bosqichda tezda H^+ ajraladi va almashgan ferrotsen olinadi. Taklif etilgan mexanizmning o'ziga xosligi elektrofilning 5 a'zoli halqaga Fe atomi tomondan hujumidir. Ammo qattiq elektrofillar ferrotsenga siklopentadienil halqasi tomonidan (ekzo-hujum) hujum qilishi, yumshoq elektrofillar esa

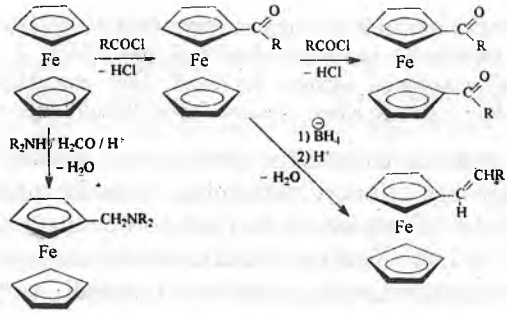
dastlab metall atomi bilan boshlang'ich kompleks hosil qilib, so'ngra 5 a'zoli halqaga hujum qilishi aniqlangan.

Toluoldagi vodorodning deyteriyga almashinishida tezlik konstantasi 1ga teng deb olinganda ferrotsen va uning hosilalarida bu qiymat quyidagicha bo'ladi:

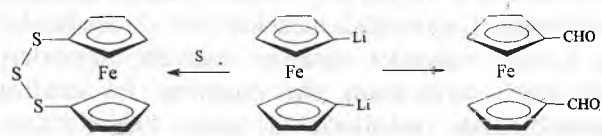
Ferrotsen	Atsetilferrotsen	1,1'-Diatsetilferrotsen	Toluol
5333	5.0	2.6	1

Demak, ferrotsendagi elektrofil almashinish toluoldagiga nisbatan minglab marotaba tez sodir bo'ladi. Ferrotsen yadrosiga atsetil guruhi kiritilganda siklopentadienil halqalaridagi vodorod almashinish reaksiyasining tezligi almashmagan ferrotsenga nisbatan 1000 marta kamayadi. Benzol bu sharoitlarda vodorod almashinish reaksiyalariga kirishmaydi. Benzoldan farqli o'laroq ferrotsenni galogenlash va nitrolash reaksiyalari uning oksidlanishiga olib keladi. Bu reaksiyalarda u temir tuzi kabi xossalar namoyon qiladi. Ferrotsen kislotali muhitda havo kislorodi, H_2O_2, I_2, $FeCl_3$ va b. ta'sirida osonlik bilan ferrotseniy kation-radikaliga oksidlanadi. Bunda molekulaning geometriyasida sezilarli o'zgarish kuzatilmaydi. Temir xloridlarining ferrotsen bilan reaksiyasidan barqaror tuz - ferrotseniy tetraxlorferrati $(C_5H_5)_2Fe^+FeCl_4^-$ - hosil bo'ladi. Ferrotseniy tuzlarining suyultirilgan eritmalari moviy rangli, konsentrlangan eritmalari qizil rangli bo'ladi. Ferrotsendagi Fe-C bog'ining reaksion qobiliyati kam bo'lib, faqat kuchli qaytaruvchilar ta'sirida uziladi. Masalan, Reney nikeli ishtirokidagi H_2 (300°C, 2.5 MPa), suyuq ammiak yoki amin eritmasidagi ishqoriy metall eritmalari bu bog'ni uzadi. Ferrotsenning $AlCl_3/Al$ ishtirokidagi arenlar bilan ta'sirida halqalardan biri arenga almashinadi va $[Fe(C_5H_5)(aren)]^+$ kationi hosil bo'ladi. Ferrotsenning muhim o'zgarishlari quyidagilardir:

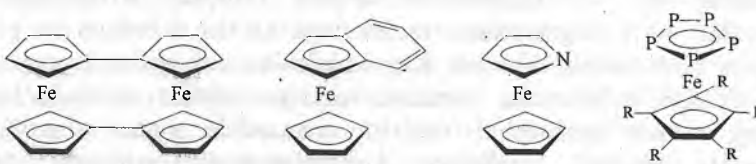




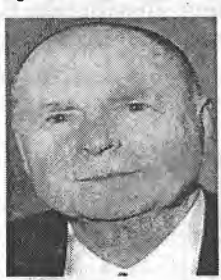
Dilitiyferrotsenning ayrim o‘zgarishlari:



Ferrotsen neft sanoatida antidetonator, polietilen va dien kauchuklari termostabilizatori, ayrim tibbiy vositalar sintezida ishlatiladi. Vinilferrotsen $(C_5H_5)Fe(C_5H_4\text{-}CH{=}CH_2)$ va ferrotsenilatsetilen $(C_5H_5)Fe(C_5H_4\text{-}C{\equiv}CR)$ asosida issiqbardosh polimerlar olingan. Ferrotsen analoglariga quyidagilar misol bo‘ladi:



Elementorganik birikmalar ishtirokidagi organik sintez keyingi yillarda jadal sur’atlarda rivojlanib bormoqda.



R. Xek
(1931y.t.)



E. Negishi
(1935y.t.)



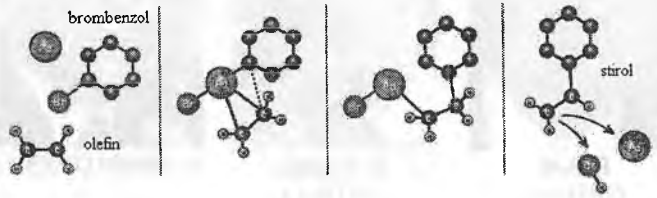
A. Suzuki (1930y.t.)

Palladiy Pd katalizatorligida boradigan kross-birikish reaksiyalari ustidagi tadqiqotlari uchun Amerika va Yapopiya olimlari R. Xek (Heck), E. Negishi va A. Suzuki 2010y Nobel mukofotiga sazovor bo'lishdi. Ular murakkab molekulalar sintezida C atomini bog'lashning yangi, samarador yo'llarini topganlar.

Organik reaksiyalarda tanlanishni oshirish va C atomini faollantirish muhim ahamiyatga ega. Yuqori molekulyar organik birikmalarda bir necha faol markazlar (C atomlari) mavjud bo'lib, ularning har birida bog'lanish sodir bo'lishi mumkin. Katalizatorsiz reaksiya olib borilganda bir necha mahsulotlarning aralashmasi olinadi, asosiy mahsulot unumi yuqori bo'lmasligi ham mumkin. Molekulalar murakkablashgani sari mahsulotlar soni ham ko'payadi. Natijada maqsad qilingan organik molekulani toza holda sintez qilish mushkul bo'ladi. Bu holda reaksiya tanlanishi va kerakli mahsulot unumini oshirish masalalari muhim ahamiyat kasb etadi. Ayni mana shu muammo Pd katalizatorligida boradigan kross-birikish reaksiyalarida ijobiy hal qilingan. Aslida katalizator reagentlar bilan o'zaro ta'sirlashadi: u o'tish holatida ishtirok etadi. Bunda faollanish energiyasi o'zgaradi.

Birikish reaksiyalari ikkita katta guruhga bo'linadi: 1) *kross-birikish* (yoki perekrest birikish), bunda turli organik fragmentlar orasida kondensatsiya (birikish) sodir bo'ladi; 2) *gomo-birikish*, bitta dastlabki moddaning bir xil fragmentlari o'zaro birikadi. Kross-birikish reaksiyalari turli fragmentlarni molekulaga kiritish hisobiga ko'plab moddalar olish imkonini beradi. Kross-birikishni olib borish jarayonida gomo-birikish qo'shimcha, keraksiz reaksiya sifatida sodir bo'ladi. Shuning uchun tanlanishni oshirish maqsadida sintez sharoitiga (reagentlar nisbati, katalizator konsentratsiyasi, erituvchi turi, temperatura va b.) qat'iy amal qilish talab etiladi.

Katalizator sifatida tuzlar va metall komplekslarini qo'llash organik sintezni yangi bosqichga olib chiqdi. XX asrning 70-yillarida R. Xek kichik molekulalardan katta molekulalarni "yig'ishda" metallokompleks katalizini qo'llashni taklif qildi. Usul alkenlarning Pd katalizatorligida galogenli hosilalar bilan o'zaro ta'siridan iborat.

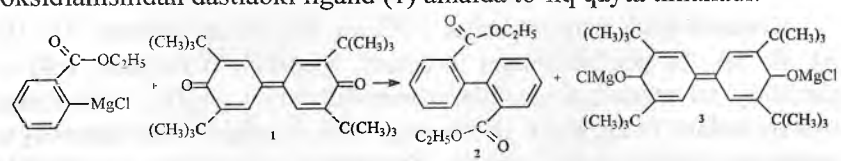


Xek reaksiyasi sxemasi
(sharlar kichiklashib borish tartibida Pd, Br, C, H atomlari)

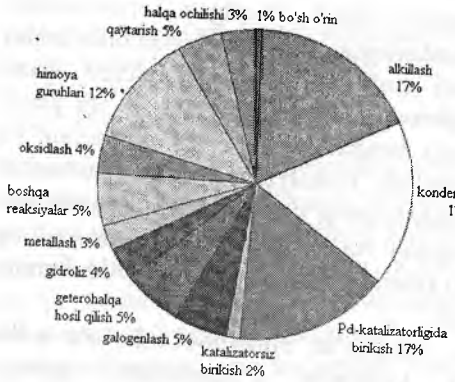
Yuqoridagi rasmda Xek tomonidan ishlab chiqilgan kross-birikish reaksiyasi sxemasi keltirilgan. Reaksiyaning birinchi bosqichida oraliq Pd-organik birikma hosil bo'ladi. So'ngra alkendagi uglerod atomi benzol halqasidagi faollangan uglerod atomiga hujum qiladi. Bu yangi C-C bog'i hosil bo'lishidagi asosiy bosqichdir. Keyin metall atomi va galogen (brom) kompleksdan ajraladi, reaksiyaning oxirgi mahsuloti hosil bo'ladi. So'ngi 10 yilda reaksiyaning uslubini takomillashtirildi. Negishi Zn-organik birikma ishlatishni taklif etdi, bu uglerod atomining Pd ga moyilligini oshirdi. Suzuki ruxni borga almashtirib moddalarning zaharliligini kamaytirishga erishdi.

"Zamonaviy organik kimyo - bu san'at. Sintetik-olimlar o'z kolba va probirkalarida mo'jizaviy kimyoviy o'zgarishlarni amalga oshiradilar. Natijada insoniyat yangi, samarali dori vositalari, aniq elektronika va yuqori texnologik materiallarga ega bo'ladi. Nobel mukofoti 2010yil kimyogarlar ishida eng zarur qurolga aylangan reaksiyalar uchun berildi" deb ta'kidlashdi Nobel qo'mitasi.

Yangi C-C bog'lari hosil bo'ladigan ko'pchilik kross-birikish (cross-coupling) reaksiyalari oraliq metall hosilalari yordamida boshlanadi. Mair, Knoxel kross-birikishda katalitik miqdordagi asosiy guruh metallarini ham (Mg) qo'llash mumkinligini ko'rsatib berishdi. "Katalitik" sharoitdagi Grinyar sintezlari oson qayta tiklanadigan ligand - 3,3',5,5'-tetra-*tret*-butildifenilenxinon sintez qilinishi evaziga yuzaga keldi. Almashgan bis-xinonni ishqoriy muhitda 2,6-di-*uchl*.-butilfenolni oksidlash orqali oson sintez qilish mumkin. Bis-xinon Mgning mono- va diorganil hosilalari bilan o'zaro ta'siri biaril mahsulotlar hosil bo'lishiga olib keladi (kross-birikish). Kross-birikish mahsuloti (2) hosil bo'lishidagi qo'shimcha mahsulot (3) reaksion aralashmadan pentan yordamida oson ajratiladi. Uning (3) havo kislorodi ta'sirida oksidlanishidan dastlabki ligand (1) amalda to'liq qayta tiklanadi:



Yuqoridagi reaksiyada fenilmagniybromid PhMgBr ishlatilsa difenil yuqori unumda olinadi. Shu usullarda E-alkenilmagniy birikmalaridan toza holdagi E,E-dienlar sintez qilingan.



Kross-birikishning tibbiyotdagi ahamiyatini Glaxo-SmithKline farmatsevtika kompaniyasi mutaxassislari Angewandte Chemie jurnalida ko'rgazmali tasvirlashgan. Diagrammadan ko'rinadiki "tibbiy" reaksiyalarning 17%i Pd katalizatorligida boradigan birikish reaksiyalariga to'g'ri keladi. U kondensatsiya va alkillash reaksiyalari kabi keng tarqalgan.

Oraliq metallar MOBlarining alkilgalogenidlar bilan C-C bog'i hosil bo'ladigan reaksiyalarida (Vyurs reaksiyasi) selektivlik kam. Bu reaksiyani galogeni faol bo'lmagan aril- va vinilgalogenidlarga qo'llab bo'lmaydi. Ammo diarillar, stirollar, dienlar hosil bo'lishiga olib keladigan ayni shu reaksiyalar katta qiziqish uyg'otadi. Aril (yoki vinil)galogenidlar va litiy(magniy)organik birikmalar orasida boradigan katalitik reaksiyalar (Kori, Kumada, 1972y) organik sintezda yangi davrni ochib berdi. Ular yuqoridagi reaksiyalarning Ni katalizatorligida yuqori unumda borishini ko'rsatib berishdi. Shuningdek, Pdning fosfin komplekslari ham turli MOB ishtirokidagi reaksiyalarda katalizatorlik qilishi topildi. *Sis-* va *trans*-alkenilgalogenidlarning reaksiyalari molekula geometriyasining saqlanishi va yuqori tanlanish bilan boradi.

Kross-birikish yangi C-C va C-geteroatom bog'larini sintez qilishning samarali usuli sifatida yuzaga keldi.

$$Ar{-}X \xrightarrow[-MX]{RM} Ar{-}R$$



Kross-birikish reaksiyalariga LOB va MgOBdan tashqari Zn, Hg, Al, B, Sn, Zr hosilalari ham kirishadi. Masalan, α-furillitiy yoki α-tienillitiy va alkenilgalogenidlar (bromstirol)ning $MgBr_2$ ishtirokidagi reaksiyasidan furan yoki tiofenning vinil hosilalari konfiguratsiyasi saqlangan holda sintez qilindi. Zn-organik birikmalar geterotsiklik birikmalar kimyosida aril-aril bog'larini hosil qilishda samarali ishlatilgan. Masalan, imidazolilrux va α-brompiridindan kross-birikish mahsuloti yuqori unumda hosil bo'ladi. Kross-birikishda qalay-organik birikmalarni qo'llashda (Stille reaksiyasi) aril-, alkenil-, alkinil- va alkilstannanlar aril- yoki alkenilgalogenidlar, triflatlar (triftormetil-

sulfonatlar), arildiazoniy yoki iodoniy tuzlari bilan Pd(0) komplekslari katalizatorligida reaksiyaga kiritiladi.

$$R{-}Sn(C_4H_9)_3 + R^1X \xrightarrow[X=Cl,\ Br,\ I,\ CF_3SO_3]{Pd\ /\ Ar} R{-}R^1 + X{-}Sn(C_4H_9)_3$$

Reaksiya inert atmosferada olib boriladi. Bu usul bilan prostaglandin hosilalari sintezida siklopentenononni alkenillash jarayoni amalga oshirilgan.

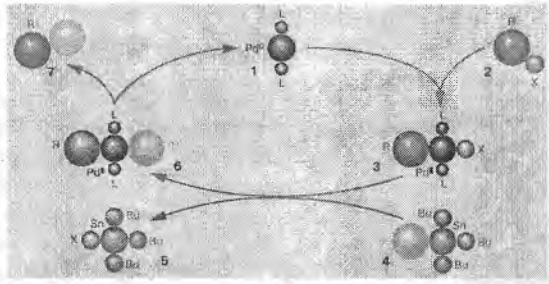
MOBning atsilgalogenidlar bilan *kross-birikish* reaksiyalari nosimmetrik ketonlar sintezida qulaydir:

$$R{-}Sn(C_4H_9)_3 + R'{-}C(=O){-}Cl \longrightarrow R'{-}C(=O){-}R + (C_4H_9)_3SnCl$$

Pd komplekslari katalizatorligida boradigan kross-birikish C-metall va C-element bog'larini hosil qilish uchun ham ishlatiladi. Masalan, organik galogenid (aril- yoki vinilgalogenid) geksaalkildistannan bilan birikib Sn-organik birikmalarni hosil qiladi.

$$Ar{-}Br + (C_4H_9)_3Sn{-}Sn(C_4H_9)_3 \longrightarrow Ar{-}Sn(C_4H_9)_3 + (C_4H_9)_3SnBr$$

Stille reaksiyasida dastlab Pd^{2+} ni qaytarib faol Pd(0) (**1**) kompleks hosil qilinadi. Organik galogenidning (**2**) oksidlanish bilan birikishi *sis*-intermediatga olib keladi, u tezda *trans*-izomer **3** ga o'tadi. Qalay organik birikma (**4**) ta'sirida transmetallashdan **6** intermediat hosil bo'ladi. Qaytarilish bilan boradigan tortib olinishda kross-birikish mahsuloti (**7**) vujudga keladi va katalizator (**1**) ajraladi. Oksidlanish-birikish va qaytarilish-tortib olinish jarayonlarida dastlabki moddalarning fazoviy konfiguratsiyasi saqlanadi.



Stille reaksiyasi modeli.
Pd li katalizator (**1**) ikkita organik birikmaning (**2** va **4** molekulalari) bog'lanishini osonlashtiradi va yangi **7** birikma hosil bo'ladi. Reaksiya ikkita intermediat (**3** va **6**) hosil bo'lishi bilan boradi.

Almashgan stannanlar qatorida reaksiya tezligi quyidagi qatorda kamayadi:

alkinil- > alkenil- > aril- > allil- = benzil- > α-alkoksialkil- > alkil-

Qalayning alkil hosilalari reaksion qobiliyati qutbli aproton erituvchilar (GMFTA, DMFA, dioksan) ishlatilganida ortadi. Palladiy $Pd(0)(PPh_3)_2$ kompleksi va transmetallash siklik intermediatlari -Pd(II)-X-Sn-C- mavjudligi 2007 yilda maxsus mass-spektrometriya usulida isbotlangan.

Stille reaksiyasi sanoat miqyosida, masalan, farmatsevtik preparatlar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Kross-birikish reaksiyalarida Sn-organik birikmalar o'rnida ularga nisbatan zaharliligi kam bo'lgan BOB ishlatish mumkin (Suzuki). Masalan, arilbor kislotalari asoslar ishtirokida suvda eruvchan bo'lganligi sababli, Pd komplekslari katalizatorligidagi kross-birikish reaksiyalarini suvda olib borish mumkin. Salitsil kislotasi hosilasi shu yo'l bilan olingan. Reaksiyalarda $Pd(OAc)_2$, $PdCl_2$ tuzlari katalizator sifatida ishlatiladi.



G. Taube
(1915-2005)

1983y Nobel mukofoti sohibi G. Taube oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida (oraliq metall (Ru, Os) komplekslari) elektron tashilishi mexanizmini o'rgangan. 600dan ortiq ilmiy maqolalar muallifi. Ligand almashinishining tezligi va metallning d-elektron konfiguratsiyasi orasidagi bog'liqlikni o'rgangan.



G. Ertl
(1936y.t.)

2007y Nobel mukofoti sohibi G. Ertl qattiq yuzadagi kimyoviy jarayonlarni o'rgangan. Temir katalizatorligida ammiak sintezi va palladiy katalizatorligida uglerod(II)oksidining oksidlanishi molekulyar mexanizmlarini o'rgangan. Platina sirtida boruvchi tebranma reaksiyalarni kashf qilgan. Reaksiya vaqtida sirt va qoplamalardagi tebranma o'zgarishlarni birinchi bo'lib fotoelektron microskopda suratga olgan. Uning sharafiga 2011/2012 o'quv yilida Xalqaro kimyo olimpiadasi o'tkazilgan.



Savol va topshiriqlar

1. Nukleofil sifatida ta'sir qiladigan reagentlarni ko'rsating: a) butillitiy, b) litiy dietilamidi, d) litiy xlorid, e) litiy, f) suv, g) H_2S, h) ammiak, i) xlor?

2. Trifenilvismutning xlorbenzol bilan, etilmagniybromidning atsetaldegid bilan reaksiyalari sxemalarini yozing. Mahsulotlarni nomlang.

3. Etilmagniyyodidning quyidagi moddalar bilan reaksiyalari tenglamalarini yozing:

a) suv b) metanol d) metilatsetilen e) sirka kislotasi. Nima uchun barcha berilgan reaksiyalarda bir xil (qaysi?) gaz hosil bo'ladi.

4. Ixtiyoriy noorganik reagentlardan foydalanib quyidagi o'zgarishlarni amalga oshiring (bosqichlardan birida metalorganik birikma ishlating!):

a) etilbromid → butanol-2 b) etanol → butanol-1 d) propilen → 2-metilpentanol-2 e) 1-brompropan → 2-metilpentanol-2 f) propilen → vinilsirka kislota g) atsetilen → vinilmetilkarbinol h) metilatsetilen → butin-2 kislota.

BESHINCHI QISM

XXII BOB. UGLEVODLAR

Uglevod (carbohydrate) - "uglerod" va "voda" so'zlarining qisqartirilgan shaklidir. *Uglevodlar* umumiy formulasi ko'pincha $C_n(H_2O)_m$ ga to'g'ri keladigan muhim tabiiy organik birikmalar bo'lib, o'simliklar tanasining 80%, hayvon organizmining esa 2% quruq moddasini tashkil qiladi. Yuqori molekulyar uglevod - *sellyuloza (cellulose)* o'simlik hujayrasining, muramin bakteriyalarining, xitin zamburug' hujayralarining asosiy qurilish materiali hisoblanadi. Uglevodlar asosidagi biopolimerlar (paxta, zig'irpoya tolasi, viskoza) insoniyatni kiyim-kechak, qurilish materiallari, yonilg'i (yog'och) va oziq mahsulotlari (shakar, kraxmal) bilan ta'minlaydi.

Tirik organizmda uglevodlar metabolizm jarayonining energiya manbalari (o'simlikda – kraxmal, hayvonlarda – glikogen) vazifasini o'taydi. Bunda uglevod to'la oksidlanadi yoki qisman o'zgarishga uchraydi:

$$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O + \text{energiya}$$

$$\underset{\text{glyukoza}}{C_6H_{12}O_6} \longrightarrow \underset{\text{pirouzum kislota}}{CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-COOH} \longrightarrow \underset{\text{sut kislota}}{CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}-COOH}$$

*Glikozid*lar (glucozides) uglevodlarning muhim tabiiy manbasi bo'lib, tarkibida uglevodlar bilan birga boshqa sinf birikmalari (masalan, fenollar yoki spirtlar) bo'ladi. *Tanin* (tannins)larda esa uglevodlarning gidroksil guruhlari aromatik polioksikislotalar bilan efir bog'lari hosil qiladi.

Hayvon organizmi uglevodlarni sintez qilmaydi, shuning uchun ularni o'simlik sifatidagi oziq ovqatlardan oladi. O'simliklarda uglevodlar *fotosintez* (photosynthesis) jarayonida yashil pigment (xlorofill) va quyosh nuri ishtirokida CO_2 va suvdan hosil bo'ladi:

$$6\,CO_2 + 6\,H_2O \xrightarrow{h\nu\ /\ \text{xlorofill}} C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 - Q$$



M.E. Kalvin
(1911-1997)

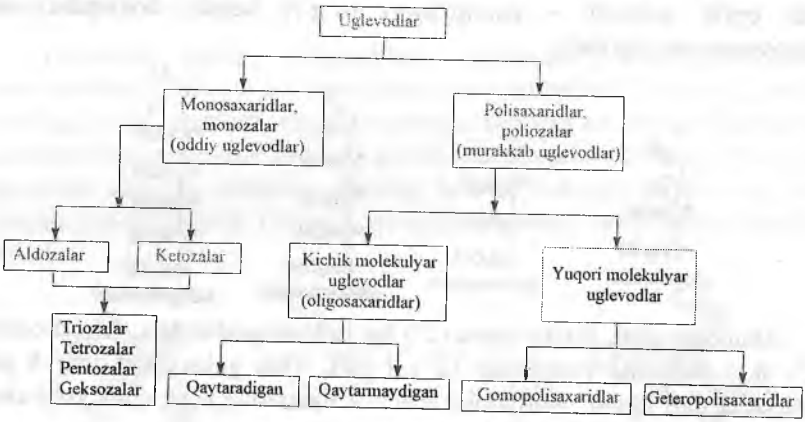
1961y Nobel mukofoti sohibi M. Kalvin (Calvin) tarkibida nishonlangan C atomi bo'lgan CO_2 ning o'simliklarda o'zlashtirilishi (fotosintez) sohasida izlanishlar olib borgan. O'simliklar fotosintezidagi CO_2 ning avtotrof o'zlashtirilish mexanizmini (Kalvin sikli) taklif etgan:

$$3CO_2 + 6NADF \cdot H + 5H_2O + 9ATF \rightarrow$$
$$\rightarrow C_3H_7O_3\text{-}PO_3 + 3H^+ + 6NADF^+ + 9ADF + 8F_n + 3H_2O$$

1. Klassifikatsiyasi va tuzilishi

Uglevod (uglerodning gidratlari) nomi ularning dastlabki vakillarida H va O atomlari o'zaro 2:1 nisbatda (suvdagi kabi) bo'lganligidan kelib chiqqan. Ammo keyinchalik bu atomlarning nisbati boshqacha bo'lgan uglevodlar ham aniqlangan.

Uglevodlar quyidagi sinflarga bo'linadi:



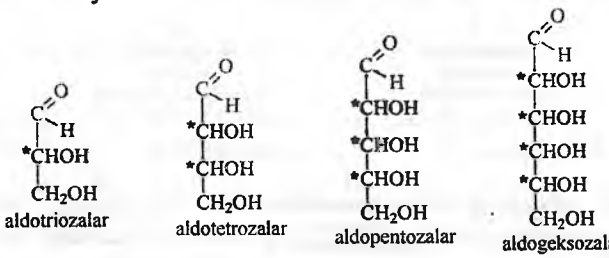
Monosaxaridlar (monosaccharides) ko'p atomli aldegido- (aldegid guruhiga ega, polioksialdegid) yoki ketospirtlardir (keton guruhiga ega, polioksiketon). Tarkibidagi C atomlarining soniga ko'ra ular tetroza (C_4), pentoza (C_5), geksoza (C_6) va h. larga bo'linadi.

Polisaxaridlar (polysaccharides) biosintez jarayonida monosaxaridlarning kondensatsiyasidan hosil bo'ladi. Polisaxaridlarning gidrolizidan esa monosaxaridlar olinadi. Polisaxaridlar qandsimon (oligosaxaridlar) va qandsimon bo'lmagan turlarga ajratiladi. *Kichik*

molekulyar polisaxaridlar molekulasi 2-10ta atrofidagi monozalar qoldig'idan tashkil topadi. Ular suvda yaxshi eriydi, shirin ta'mli va yorqin ifodalangan kristall tuzilishga ega. Ularning ba'zilari (maltoza, laktoza) Cu^{2+} ionlarini (Feling suyuqligi tarkibidagi) qaytaradi va *qaytaruvchi*, boshqalari esa (saxaroza, tregaloza) Cu^{2+} ionlarini qaytarmaydi va *qaytarmaydigan* oligosaxaridlar deyiladi. *Yuqorimolekulyar* (qandsimon bo'lmagan) *polisaxaridlar* tarkibida 10dan 10000gacha monozalar qoldiqlari bo'ladi. Ular suvda erimaydigan, ta'msiz, kristall tuzilishi yorqin ifodalanmagan birikmalardir. Polisaxarid faqat bir xil monosaxarid qoldiqlaridan tashkil topsa *gomopolisaxarid* (kraxmal, glikogen, sellyuloza, inulin), turli monosaxarid qoldiqlaridan iborat bo'lsa *geteropolisaxarid* (gialuron kislota, xondroitinsulfatlar) deyiladi.

2. Monosaxaridlar. Aldozalar. Izomeriyasi, konfiguratsiyasi, genetik qatorlari

Barcha aldozalar tarkibida asimmetrik C* atomi mavjudligi sababli bir necha optik izomerlarga ega bo'ladi. Har bir optik izomerga uning bitta optik antipodi – *enantiomeri* to'g'ri keladi, boshqalari esa *diasteromer*lar deyiladi.



Shunday qilib, ikkita trioza (2^1) bir juft antipodlardan, 4ta tetrozalar (2^2) ikki juft, 8ta pentozalar (2^3) 4 juft, 16ta geksozalar (2^4) 8 juft antipodlardan iborat. Antipodlar esa o'z navbatida o'ng (D-) yoki chap (L-) qatorga mansub bo'ladi.

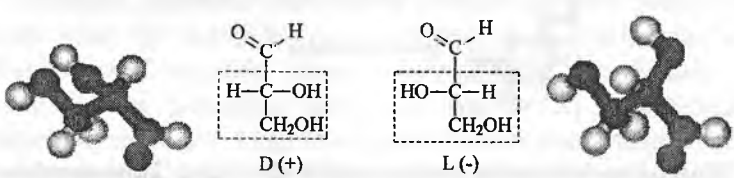
Aldozalar yaxshi o'rganilgan bo'lib, ularning ba'zilari tabiiy mahsulotlardan ajratilgan, boshqalari esa sintez qilingan. Ma'lum aldozalarning barchasi uchun *nisbiy konfiguratsiya* – asimmetrik C ga nisbatan o'rinbosarlarning fazoda joylashishi (D-glitserin aldegidi konfiguratsiyasiga nisbatan) aniqlangan.



E. Fisher
(1852-1919)

1902y Nobel mukofoti sohibi, organik kimyogar E. Fisher (Fischer) fenilgidrazinni kashf etgan. Kofein, teobromin alkaloidlari, peshob kislotasi va guanin bir-biridan sintez qilinishi mumkinligini ko'rsatib bergan, ksantin, gipoksantin, adenin, purinlarni sintez qilgan. Uglevodlar stereokimyosini o'rgangan, mannoza, fruktoza va glyukozani sintez qilgan, uglevodlarning bir-biriga o'tishini isbotlagan, ularning ratsional nomenklaturasini ishlab chiqqan. Ferment faolligi substrat tuzilishiga bog'liqligini kashf qilgan (ferment-kalit, substrat qulf). Ferment sintetik izomerlaridan birining parchalashidan foydalanib ularni ajratish usulini ishlab chiqqan. Ko'p sonli D - va L-aminokislotalarni sintez qilgan. Aminokislotalar analizida efir usulini taklif etgan, valin, prolin, oksiprolinni kashf etgan. Peptid va polipeptidlar sintezi usullarini ishlab chiqqan. Polipeptidlar peptid bog'i orqali bog'langan aminokislotlardan iboratligini isbotlagan. Oqsillar tarkibidagi aminokislotalar sonini va ularning o'zaro bog'lanish tartibini aniqlagan. Gidrolizda hosil bo'lgan aminokislotalar miqdori va turiga ko'ra oqsillarni 40dan ortiq turlarga ajratgan. E. Fisherning shogirdlaridan O. Dils, A. Vindaus, F. Pregl, O. Varburg va shogirdlarining shogirdlari - A. Butenandt, K. Alder, G. Krebs, G. Teorellar Nobel mukofoti sovrindorlari bo'lishgan.

Yuqorida aytib o'tilganidek, monozalar konfiguratsiyasini tasvirlashda *Fisher proyeksion formulalari* ishlatiladi. Bunda C zanjiri vertikal holda yoziladi, uning oxirlariga birinchi va so'ngi funksional guruhlar joylashtiriladi (aldegid guruh doim tepada yoziladi). H va OH guruhlari zanjirga nisbatan ularning fazoviy holatiga qarab o'ng yoki chapda joylashtiriladi. Glitserin aldegidi 2ta enantiomer (antipod)lardan iborat:



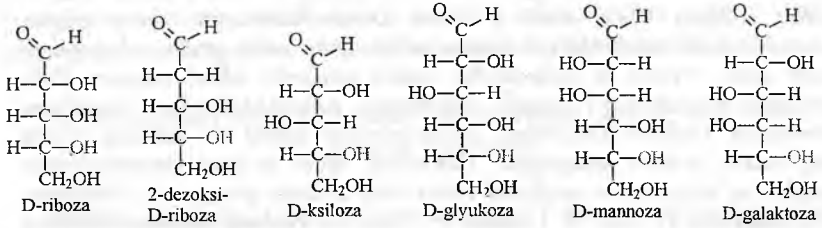
Monosaxaridning qaysi genetik qatorga kirishini aniqlashda oxirgi asimmetrik C atomiga qaraladi. Agar u D-glitserin aldegidiga mos kelsa (OH guruh o'ngda), D-qatorga, L-glitserin aldegidiga mos kelganida esa (OH guruh chapda) L-qatorga mansub deyiladi.

Monosaxarid eritmalarining qutblangan nur tekisligini burish yo'nalishi barcha asimmetrik C atomlari konfiguratsiyasiga bog'liq.

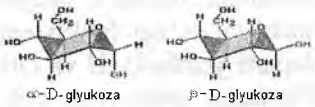
Shuning uchun genetik qatorlar D,L harflari bilan, burilish yo'nalishi esa (+) (o'ngga) va (-) (chapga) ishoralari bilan ko'rsatiladi.

Karbonil guruhga qo'shni bo'lgan asimmetrik C atomi konfiguratsiyasi bo'yicha bir-biridan farqlanuvchi aldozalar *epimerlar* deb ataladi. Umumiy holda faqat bitta asimmetrik C atomi konfiguratsiyasi bilan farq qiluvchi optik izomerlar *epimerlar* deyiladi. Uglevodlar kimyosida esa yuqoridagi ta'rif qo'llaniladi.

Tabiatda pentoza va geksozalar keng tarqalgan. Aldopentozalardan D-riboza va D-dezoksiriboza nuklein kislotalari tarkibiga kiradi, D-ksiloza esa pentozan polisaxaridlari tarkibida bo'ladi:



Aldogeksozalardan D-glyukoza, D-mannoza va D-galaktozalar keng tarqalgan. Aksariyat tabiiy monosaxaridlar D-qatorga mansub bo'ladi (oldingi bobga qarang).



D-glyukozaning yopiq zanjirli izomerlari



D-glyukoza - ochiq va yopiq zanjirli shakllarining modellari



galaktoza modeli

3. Monosaxaridlarning yopiq zanjirli shakllari. Tautomeriya

Ayrim monosaxaridlarning fuksinsulfit kislota bilan xarakterli reaksiya bermasligi va $NaHSO_3$ bilan juda sekin reaksiyaga kirishishi kabi xossalarini ularning oksialdegid yoki oksiketon tuzilishdagi formulalari orqali tushuntirib bo'lmaydi. Shuningdek, monosaxaridlar uchun ba'zi -OH guruhlarning boshqalariga nisbatan faol bo'lishi, ikki

karra ko‘p sondagi izomerlar mavjudligi, mutarotatsiya (quyiroqqa qarang) hodisalari kuzatiladi.

Bunday qarama-qarshilik monosaxaridlarning 2 xil: aldegidospirt (yoki ketonospirt) va yopiq zanjirli ichki poluatsetal shakllarda bo‘lishi bilan tushuntiriladi. Kristall holdagi monosaxaridlar (monozalar) yopiq zanjirli shaklda, eritmada esa dinamik muvozanatdagi yopiq va ochiq zanjirli (okso-shakl) shakllarda bo‘ladi. Eritmadagi dinamik muvozanat *halqa-zanjir tautomeriyasi* deyiladi. Shuning uchun monosaxaridlar sharoitga bog‘liq holda oksialdegid, oksiketon va yarim atsetal sifatida reaksiyalarga kirishadi. Muvozanat reaksiyaga kirishayotgan shakl tomon siljiydi, natijada butun monosaxarid bitta shakl bo‘yicha mahsulot hosil qiladi. Halqali shakllarning hosil bo‘lishi aldegid guruhi va C_5-gidroksil guruhining (ba’zan C_4-gidroksil guruhining) o‘zaro ta’siri natijasidir. Bunda C_5-gidroksil guruhidagi H atomi aldegid guruhning O atomiga π-bog‘ning uzilishi hisobiga birikadi, yangi hosil bo‘lgan OH guruh *yarimatsetal* yoki *glikozid gidroksili* deyiladi. C_5-gidroksil guruhidan H atomi chiqib ketgandan keyin uning O atomi aldegid guruhining C_1-atomi bilan bog‘lanadi. Natijada C_1 va C_5 atomlarini bog‘lovchi, 6 a’zoli halqa hosil qiluvchi O ko‘prigi yuzaga keladi. Hosil bo‘lgan birikma tuzilishi jihatidan ichki halqali yarimatsetallarga kiradi. Monosaxaridlarning 6 a’zoli halqalari *δ-oksidli*, 5 a’zoli halqalari esa *γ-oksidli yarimatsetallar* deb ataladi.

Yarimatsetal shaklda aldegid guruhi bo‘lmaydi. Molekulada yangi asimmetrik C atomi (C_1) yuzaga keldi. Ochiq zanjir holatidan halqali shaklga o‘tilganida ikkita siklik yarimatsetal shakllar hosil bo‘ladi. Ular bir-biridan glikozid OH guruhining fazoviy joylanishi bilan farq qiladi.

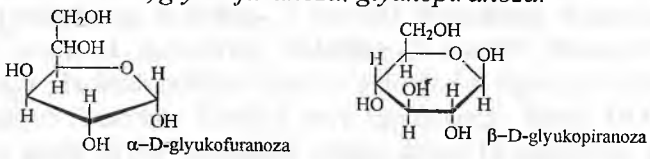
Glikozid gidroksili monozaning konfiguratsiyasini belgilovchi OH guruh bilan bir tomonda (*sis-*) joylashganda α-shakl, unga nisbatan qarama-qarshi tomonda (*trans-*) joylashganida esa β-shakl yuzaga keladi. α- va β-shakllar antipodlar emas, balki diastereomerlardir. Birinchi C atomi atrofidagi konfiguratsiya bilan bir-biridan farqlanuvchi diastereomer aldozalar *anomer*lar deyiladi (diastereomerlarning xususiy holati). Anomerlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari turlicha bo‘ladi. Masalan, α-glyukoza (suyuq.T. 146°C) β-D-glyukozaga (suyuq.T. 149°C) nisbatan suvda qiyin eriydi.

Monozalarning aldegid guruhi C_4–gidroksil guruhi bilan ta’sirlashganida C_1 va C_4 atomlari O ko‘prigi vositasida o‘zaro bog‘lanadi va 5 a’zoli halqa hosil qiladi.

Monozalarning halqali shakllarida bitta asimmetrik C atomi ortiqcha, shu sababli ulardagi optik izomerlar soni 2 marta ortiq (α- va β-shakllar hisobiga) bo'ladi. Bu esa haqiqatda mavjud bo'lgan izomerlar soniga to'g'ri kelmaydi. Monosaxaridlarning yarimatsetal shakllarini qulay yozish va nomlash uchun Xeuors ularni gidrogenlangan piran va furan hosilalari deb qarashni taklif qildi:

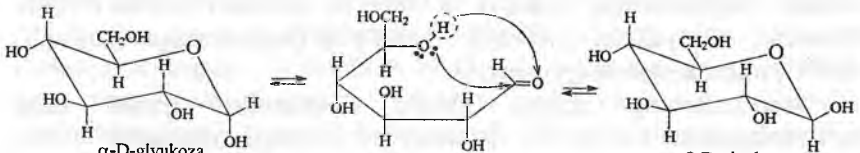


Unga ko'ra 5 a'zoli halqaga ega monosaxaridlar *furanozalar*, 6 a'zolilari esa *piranozalar* deyiladi. Halqani nomlashdan oldin uglevod qism ko'rsatiladi. Masalan, *glyukofuranoza, glyukopiranoza:*



Kristall holatda monosaxaridlar furanoza va piranozalar shaklida mavjud bo'ladi. Eritmada esa erituvchi ta'sirida ularning bir qismi ochiq zanjir shakliga o'tadi. Bu jarayon halqa hosil bo'lishiga teskari yo'nalishda sodir bo'ladi: kislorod ko'prigi uziladi, yarimatsetal gidroksilidagi H atomi ko'prikning O atomiga bog'lanadi va C_5 dagi OH guruhni hosil qiladi. Glikozid gidroksilidagi O atomi H ajralganidan keyin C_1 bilan qo'sh bog' orqali bog'lanadi va aldegid shakliga o'tadi. Molekulalarning bir qismi yana yarimatsetal shaklga o'tib, α- va β-shakllar hosil bo'ladi. Bunda 6 a'zoli halqalar bilan bir qatorda 5 a'zoli halqalar ham hosil bo'ladi.

Eritmadagi *tautomeriya* sababli ma'lum vaqtdan so'ng dinamik muvozanat qaror topadi va har bir shaklning miqdori o'zgarmas holga keladi. Bunday muvozanatda aldozalar asosan piranoza shaklida bo'lishi aniqlangan. Ulardagi aldegid shakllar 0.02-0.4% bo'lib, ularning kamligidan monosaxaridlar aldegidlarga xos sifat reaksiya bermasligi ham mumkin.



4. Mutarotatsiya

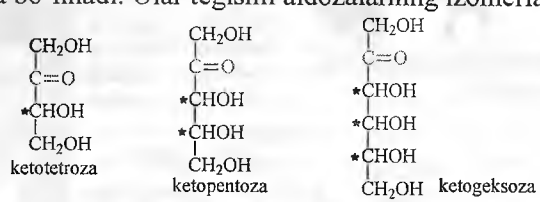
Toza holdagi α-D-glyukozani ($[\alpha]^{20}_D$= +113°) suvda eritilganda biroz vaqt o'tib aldegid shakllar, undan esa yana α- va β-shakllar (β-D-glyukoza uchun $[\alpha]^{20}_D$= +19°) hosil bo'ladi. Muvozanat o'rnatilgunga qadar α-shakl kamayib, β-shakl ortadi. Buning tashqi alomati sifatida burish burchagining +113° dan +52° gacha o'zgarishini ko'rsatish mumkin.

Shuningdek, toza holdagi β-D-glyukozani ($[\alpha]^{20}_D$= +19°) suvda eritilganda ham yuqoridagi kabi holat kuzatiladi. Molekulalarning bir qismi aldegid shaklga, so'ngra α- va β-shakllarga o'tadi. Muvozanat o'rnatilgunga qadar burish burchagi +19° dan +52° ga qadar ortadi. Muvozanat holatida barcha tautomer shakllar ma'lum miqdorlarda mavjud bo'ladi.

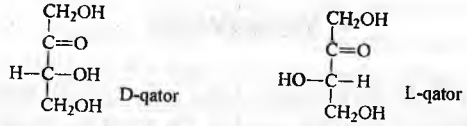
Shunday qilib, yangi tayyorlangan uglevod eritmasi burish burchagining o'zgarishi sodir bo'ladi va u *mutarotatsiya* deyiladi. U tautomer (halqa-zanjir tautomeriyasi) shakllarning muvozanat o'rnatilgunga qadar bir-biriga o'tishi bilan bog'liq. *Mutarotatsiya* yarim atsetal C atomi mavjudligi sababli uglevodning ochiq va yopiq zanjir shakllari orasida muvozanat o'rnatilishi va optik faollikning o'zgarishidir.

5. Ketozalar

Ketozalar C atomlari soniga ko'ra tetrozalar, pentozalar, geksozalar va h. turlarga bo'linadi. Ular tegishli aldozalarning izomerlaridir:

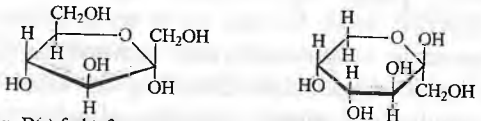


Ketozalardagi asimmetrik C atomlari soni tegishli aldozalarga nisbatan bittaga kam, shu sababli ularning optik izomerlari soni ham kam bo'ladi. Ketotetrozada 2ta, ketopentozada 2^2=4 ta, ketogeksozada esa 2^3=8 ta izomer bor. Bu optik izomerlar L- va D-qatorlarga mansub bo'lib, ularning qaysi qatorga tegishli ekanligi esa oxirgi (CO guruhdan boshlab hisoblaganda) asimmetrik C atomi gidroksilining joylashishini boshqa monosaxaridlar kabi tegishli glitserin aldegidiga nisbatan solishtirib aniqlanadi:

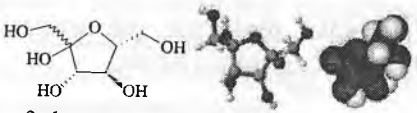


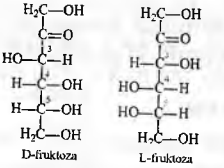
Ketozalar ham ochiq keton (*okso-shakl*) va yopiq yarimatsetal (*ketal*) shakllarda mavjud bo'ladi. Halqalanishda CO guruhga π-bog'ning uzilishi hisobiga OH guruh birikadi. Karbonil guruh C_5 gidroksili bilan bog'langanda furanoza, C_6 gidroksili bilan bog'lansa piranoza halqalari hosil bo'ladi. Yarimatsetal (glikozid) gidroksili C_2 atomida yuzaga keladi. Ochiq shakl orqali α- va β- yopiq halqali shakllar bir-biriga o'tishining tashqi alomati - *mutarotatsiya* hodisasi kuzatiladi.

Ketozalarning ochiq zanjir shakllarini tasvirlashda Fisherning proyeksion formulalari, halqali shakllarda esa Xeuors formulalari qo'llaniladi:

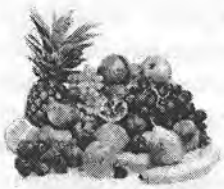


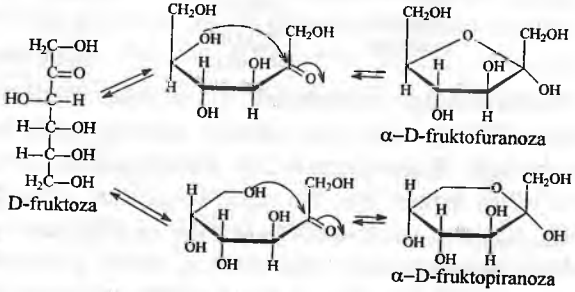
Fruktoza ham ochiq va yopiq zanjirli (α-D-fruktofuranoza va α-D-fruktopiranoza) izomerlar shaklida bo'ladi:


fruktoza molekulasining tuzilishi va modellari



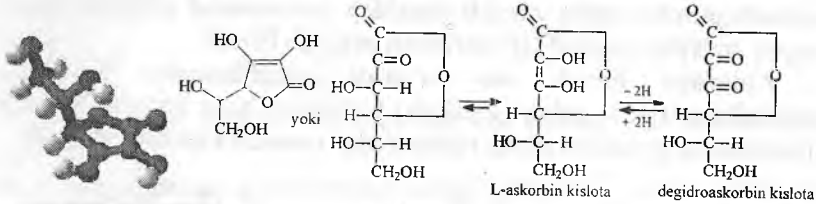

fruktoza kristallari





1969y Finlyandiyada oq kristall fruktoza birinchi marta sotuvga chiqarilgan. U tabiiy shakar bo'lib, asal, meva va sabzavotlar tarkibida bo'ladi.

L-qatorga mansub askorbin kislota (vitamin C) tuzilishi monosaxaridlarnikiga o'xshash. Uning tarkibidagi 2ta enol OH guruhlari kislota xossasiga ega, ishqoriy metallar bilan tuz hosil qiladi. Askorbin kislota kuchli qaytaruvchi, u kuchsiz oksidlovchilar ta'sirida ham oson oksidlanib degidroaskorbin kislotani hosil qiladi:





U.N. Xeuors
(1883-1950)

1937y Nobel mukofoti sovrindori U.N. Xeuors (Haworth)ning asosiy ilmiy ishlari uglevodlar kimyosiga bag'ishlangan. Ko'pgina uglevodlarning tuzilishini o'rganib sintezini amalga oshirgan (maltoza, laktoza, kraxmal, sellyuloza). Uglevodlar nomenklaturasini takomillashtirgan. Askorbin kislotani sintez qilgan. Fanga "konformatsiya" tushunchasini kiritgan.



P. Karrer
(1889-1971)

1937y Nobel mukofoti sovrindori, organik va biokimyogar, matematik P. Karrer metallarning kompleks tuzlari farmakologiyasi va kimyosini o'rgangan, kumush-salvarsan komplekslarini olgan. Faol tabiiy birikmalar tuzilishini o'rgangan va sintez qilgan (uglevodlar, alkaloidlar, letsitinlar, antotsianidinlar, karotinoidlar, vitaminlar: A, B_2, E, K, B_1 va ularning koferment shakllari).

Tabiatda keng tarqalgan *askorbin kislota* (singaga qarshi vitamin) na'matak mevasining 100 gramida 1g. gacha, limonda 50mg, petrushkada 150mg miqdorda uchraydi. Inson organizmining askorbin kislotaga bo'lgan kunlik ehtiyoji 70mg.ga teng. Askorbin kislota

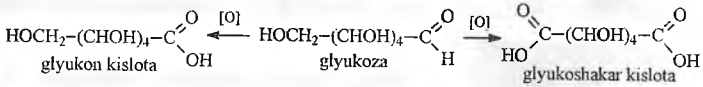
qizdirishga nisbatan beqaror, uni ochiq havoda uzoq saqlab ham bo'lmaydi. Uni D-sorbit asosida sanoat miqyosida sintez qilish usuli yo'lga qo'yilgan. C vitamini konservant xossaga ega bo'lib, quruq sut ishlab chiqarish va mevalarni konservalashda ishlatiladi.

6. Monosaxaridlarning xossalari

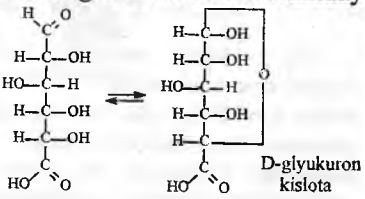
Monosaxaridlarning kimyoviy xossalarini ularning tarkibidagi karbonil guruhi (ochiq zanjirli shaklda), yarimatsetal gidroksil (yopiq zanjirli shaklda) va spirt OH guruhlari belgilab beradi.

1. Aldozalar bromli suv ta'sirida oksidlanganda bir asosli polioksikislotalar – aldon (glyukon) kislotalari hosil bo'ladi. Masalan, glyukozadan glyukon kislota, mannozadan mannon kislotalar olinadi:

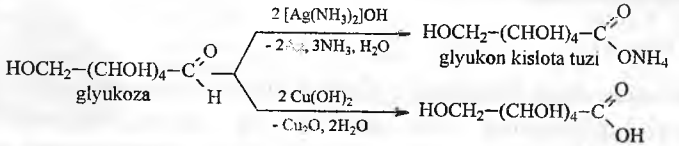




Nisbatan kuchliroq oksidlovchi (masalan, kons. HNO_3) ta'sirida esa ular ikki asosli oksikislotalarga (glyukoshakar kislotasiga) o'tadi. Turli oksidlovchilar ta'sirida turlicha mahsulotlar hosil bo'lishi monosaxaridlar tuzilishini aniqlashda ishlatiladi. Yuqoridagi reaksiyalarda olingan bir va ikki asosli polioksikislotalar tarkibida karbonil guruh mavjud bo'lmaganligi sababli halqa-zanjir tautomeriyasi kuzatilmaydi. Ulardan farqli o'laroq, tabiatda keng tarqalgan *uron kislotalari*da – polioksialdegid-kislotalarda shunday tautomeriya bo'ladi:



Tollens reagenti $[Ag(NH_3)_2OH]$ ta'sirida glyukoza kumush ko'zgu reaksiyasiga kirishadi va glyukon kislota hosil bo'ladi:

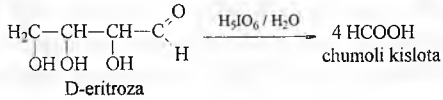


Benedikt-Feling reagenti (ishqoriy sharoitda Cu^{2+} tutgan havorang eritma) ta'sirida monosaxaridning glyukon kislotaga o'tishi va

g'ishtsimon-qizil cho'kma (Cu_2O) tushishi oson oksidlanuvchi aldegid guruh yoki α-gidroksioksoguruh (fruktozada) mavjudligini bildiradi.

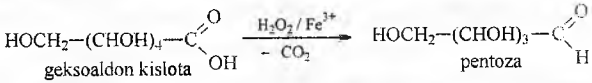
Kumush ko'zgu reaksiyasiga kirishadigan va Benedikt-Feling reagenti bilan qizil cho'kma hosil qiluvchi mono- va disaxaridlar *qaytaradigan*, bunday reaksiyalarga kirishmaydiganlari esa *qaytarmaydigan* saxaridlar deyiladi.

Peryodat kislota ta'sirida boradigan oksidlanishda monosaxaridlarning barcha C-C zanjirlari uziladi:



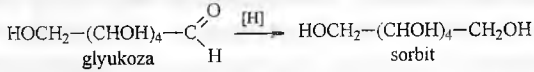
Shu maqsadda organik erituvchidagi qo'rg'oshin tetraatsetat ham ishlatiladi.

2. Aldon kislotasini (yoki uning kalsiyli tuzini) Fe^{3+} ionlari ishtirokida H_2O_2 ta'sirida oksidlanganda C atomlari soni dastlabki moddaga nisbatan 1taga kam bo'lgan (*zanjir qisqarishi*) aldoza hosil bo'ladi (Ruff usuli). Masalan:

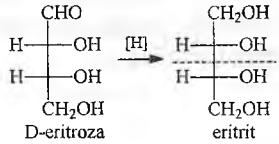


Reaksiya dastlab bromli suv ta'sirida aldon kislotani oksidlash orqali amalga oshiriladi.

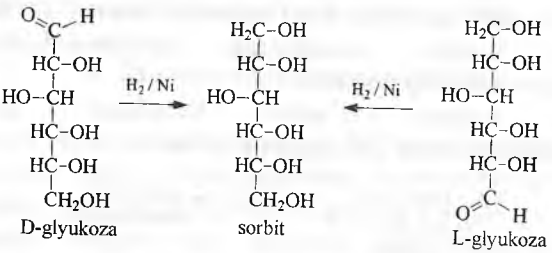
3. Monosaxaridlar qaytarilganda *ko'p atomli spirt (aldit)lar* hosil bo'ladi. Masalan, glyukozaning qaytarilishidan 6 atomli spirt – sorbit olinadi:



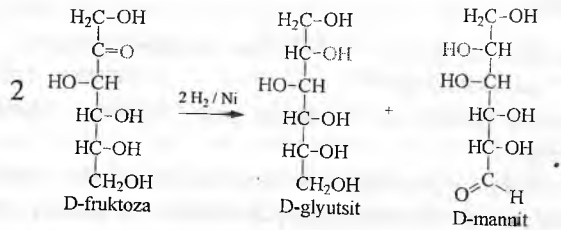
Qaytaruvchilar sifatida laboratoriyada $NaBH_4$, sanoatda H_2/Pt ishlatiladi. Shu usulda shakar o'rnini bosuvchi sorbit va D-ksilozadan ksilit olinadi. Aldozalarning qaytarilishidan zanjir oxirlaridagi funksional guruhlar bir xil bo'lib qoladi. Natijada ba'zi aldozalardan (eritroza, riboza, ksiloza, alloza, galaktoza) optik faol bo'lmagan *mezo*-shakllar hosil bo'ladi. Masalan:



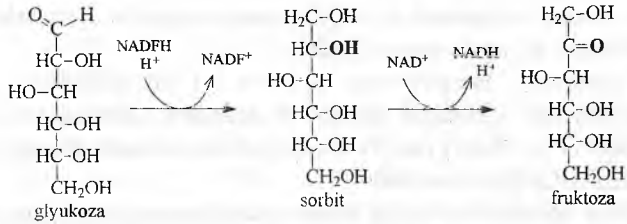
Turli aldozalarning qaytarilishidan bitta spirtni olish mumkin. Masalan, D- va L-glyukozalar qaytarilganda bitta mahsulot – sorbit (D-glyutsit) hosil bo'ladi:



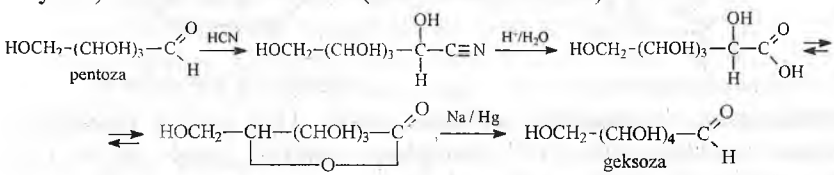
Aldozalardagi aldegid guruhning qaytarilishidan farqli ravishda ketozalardagi ketoguruh qaytarilganda yangi xiral markaz paydo bo'ladi va miqdorlari o'zaro teng bo'lmagan diastereomer spirtlar (alditlar) aralashmasi (C-2 bo'yicha epimerlar) hosil bo'ladi. Masalan, D-fruktoza qaytarilganda sorbit va D-mannit aralashmasi olinadi:



Glyutsitlar orasidagi bunday konfiguratsion bog'liqlik monosaxaridlarning stereokimyoviy konfiguratsiyasini aniqlashda ishlatiladi. Yuqoridagi reaksiya D-fruktoza, D-glyukoza va D-mannozalarning xiral C-2, C-3 va C-4 markazlari bir xil konfiguratsiyaga ega ekanligini tasdiqlaydi. Inson jigarida fruktoza poliol transformatsiyasi orqali glyukozaga o'tadi. Fruktoza sorbitgacha qaytariladi, sorbit degidrogenlanishidan glyukoza hosil bo'ladi. Glyukozaning sorbitgacha qaytarilishi va uning degidrogenlanishidan fruktoza hosil bo'lishi qandli diabet kasalligida kuzatiladigan zararli jarayondir. Sorbit va fruktozaning to'qimalarda to'planishi osmotik bosim muvozanatining buzilishi va hujayralarning zararlanishiga olib keladi:

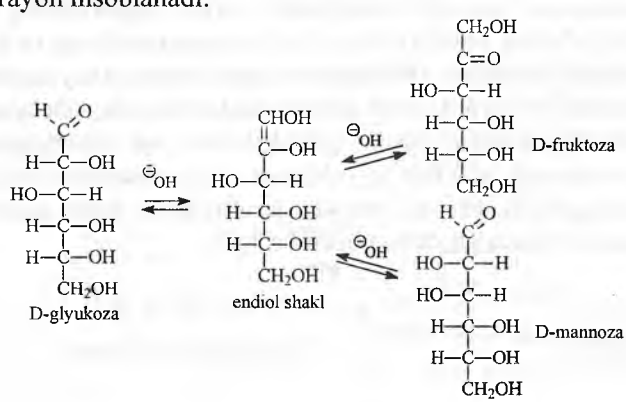


4. Aldozalarga HCN birikishidan tegishli siangidrin, uning gidrolizidan esa aldon kislota hosil bo‘ladi. Aldon kislotaning yopiq halqali shaklini qaytarish orqali dastlabki moddaga nisbatan 1ta C atomi ko‘p (zanjir uzayishi) aldoza olish mumkin (Kiliani-Fisher usuli):



Zanjir uzayish yoki qisqarish jarayonlarida molekulaning asosiy konfiguratsiyasi o‘zgarmaganligi sababli bunday reaksiyalar yordamida monosaxaridlarning konfiguratsiyasi aniqlanadi.

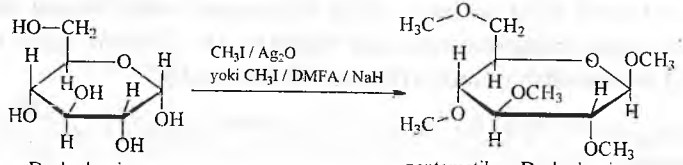
5. Organik asoslar yoki suyultirilgan ishqor eritmalari ta’sirida qizdirilganda epimer aldozalar bir-biriga va tegishli ketozaga o‘tadi. Masalan, D-glyukozani 2M NaOH eritmasi bilan qizdirilganida D-glyukoza, D-mannoza (epimer) va D-fruktozalar aralashmasi olinadi. Bunday *epimerlanish jarayoni* uglevodning ishqor ta’sirida enollanishidan kelib chiqadi. D-glyukoza, D-mannoza (epimer) va D-fruktozalar enollanishidan yagona endiol hosil bo‘ladi. Epimerlanish qaytar jarayon hisoblanadi:



Kuchli ishqor eritmalari ta'sirida monosaxaridlar parchalanadi va ularning eritmasi qo'ng'ir tusga kiradi.

6. Metall (ishqoriy, ishqoriy-yer, mis va b.) alkogolyatlari ta'sirida monosaxaridlardagi gidroksil guruh H atomlari (avvalo yarimatsetal gidroksilidagi H atomlari) metall ionlariga almashinadi. Bunda uglevod tuzlari – *saxaratlar* hosil bo'ladi.

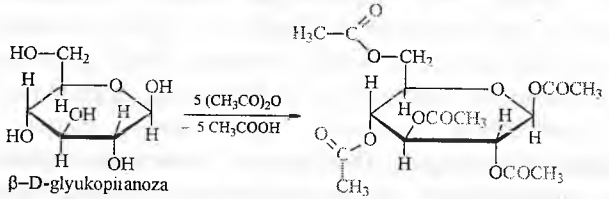
7. Alkillovchi agentlar ta'sirida monosaxaridlarning O-alkilhosilalarini olish mumkin (Kun):



α–D-glyukopiranoza — pentametil-α–D-glyukopiranoza

Glyukozaning metanoldagi eritmasi orqali HCl gazi o'tkazilganda anomer metilatsetallar (1-C atomidagi metoksil guruh aksial yoki ekvatorial joylashishi bilan farq qiladi) aralashmasi hosil bo'ladi.

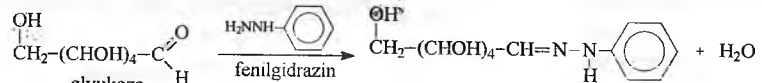
8. Monosaxaridlarga yoki saxaratlarga atsillovchi agentlar ta'sir qilinganda ularning yopiq zanjirli shaklining murakkab efirlari olinadi. Masalan:



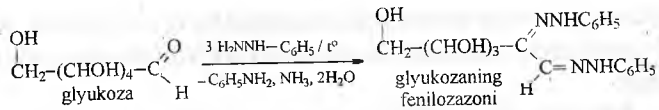
β–D-glyukopiranoza — pentaatsetil-β–D-glyukopiranoza

Ushbu reaksiyani ortiqcha miqdordagi sirka angidridining kuchsiz asoslar (CH_3COONa, piridin) ishtirokida monosaxaridlarga ta'siri orqali amalga oshirish mumkin. Alkillashdan farqli o'laroq (keyingi bo'limga qarang) barcha OH guruhlarning atsillanishi bir xil sharoitda boradi.

9. Aldozalardagi aldegid guruhi gidroksilamin va fenilgidrazin bilan reaksiyaga kirishadi. Masalan, glyukozaga oddiy sharoitda fenilgidrazin ta'sirida uning fenilgidrazoni, ortiqcha fenilgidrazon bilan qizdirilganda esa fenilozazoni (sariq cho'kma) hosil bo'ladi:



glyukoza — glyukozaning fenilgidrazoni

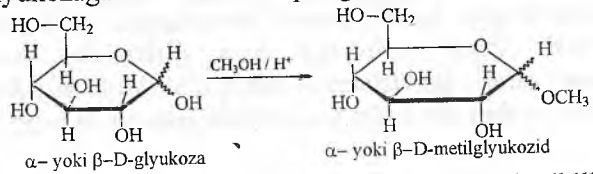


Ammo keyingi -OH guruhlar bunday reaksiyalarga kirishmaydi.

Alditlar (alditollar) $HOCH_2[CH(OH)]_nCH_2OH$ - atsiklik poliollar bo'lib, aldozalardagi -CHO guruhning qaytarilish mahsulotlari hisoblanadi. Ularning dastlabki vakili *glitserin*dir. Ularni nomlashda –*oza* qo'shimcha o'rnida *-it* qo'shimchasi ishlatiladi. Masalan, glyuk*oza* → glyuts*it*. Ularning tarixiy nomlari ham ishlatiladi. Masalan, *sorbit* (glyutsit), *adonit* (ribit) va h.k. Tabiatda keng tarqalgan alditlarda dastlab ajratilgan o'simlik nomi saqlanib qolgan. Masalan, sorbit lot. *sorbus* – chetan daraxti (рябина)dan ajratilgan. Aldit 2ta aldoza yoki aldoza va ketoza fragmentlari kombinatsiyasidan iborat bo'lsa, C zanjiri uzunligi ko'rsatilgan holda nomlanadi. Masalan, D-glitsero-L-galakto-geptit (D-glycero-L-galacto-Heptitol). Glitserindan tashqari alditlar shirin ta'mli rangsiz kristall moddalar bo'lib, suvda eriydi. Kislotali va ishqoriy muhitda alditlar tegishli aldoza va ketozalarga nisbatan barqaror bo'ladi. Alditlarni stereoselektiv olishning sanoatdagi umumiy usuli aldozalarni Reney nikeli yordamida katalitik gidrogenlashdir. Aldozalarning terminal karbonil guruhini qaytarish molekulaning fazoviy konfiguratsiyasiga ta'sir qilmaydi va alditning yagona stereoizomeri hosil bo'ladi. Pentoza va geksoza hosilalari bo'lgan pentitlar va geksitlar shakar almashtiruvchilari sifatida, qandli diabet bemorlari parhezida (masalan ksilit, mannit va sorbit) ishlatiladi. Shu maqsadda disaxaridlarning qaytarilish mahsulotlari bo'lgan alditlarning glikozidlari ham ishlatiladi.

7. Glikozidlar

Siklik monosaxaridning yarimatsetal gidroksilidagi H atomining almashinishi natijasida *glikozidlar* hosil bo'ladi. Masalan, kislotali muhitda glyukozaga metanol ta'sir qilinganda metilglyukozid olinadi:

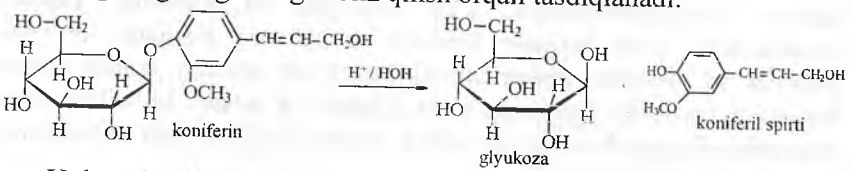


Kun usuli bo'yicha boshqa gidroksil guruhlarni alkillash uchun reaksiya sharoitini o'zgartirish zarur. Masalan, pentametil hosilalar olish

uchun uglevodga ishqor eritmasida dimetilsulfat ta'sir qilinadi. Reaksiya gidroksil guruhlardan alkoksid-ionlari hosil bo'lishi va uning alkillanishi bilan boradi.

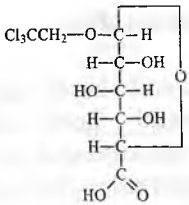
E.S. Kondratenko (1927) triterpen glikozidlari (*Gypsophilla perfoliata, Gleditchia triacanthos, Allochrusa gypsophiloides* o'simliklaridan) va rotenoidlar kimyosini o'rgangan. Rotenoidlar *Amorpha* o'simligi tarkibida bo'lib, baliqlarga nisbatan zaharli ta'sirga ega. E.S. Kondratenko Amorpha o'simligidan amorfin glikozidi va amorfigeninlarni ajratib olgan va tuzilishini o'rgangan. Sedativ ta'sirga ega Amorfin preparatini yaratgan. Piyozning 8ta navi uglevod tarkibi, saponin saqlovchi o'simlik polisaxaridlarini, *kupena*ning 3 navidagi mono- va oligosaxaridlar, suvda eruvchan polisaxaridlari, pektin moddalari va gemitsellyulozlar tadqiq etilgan. *Eremurus* uglevodlaridan 2ta glyukomannan va 2ta glyukofruktanning birlamchi tuzilishi aniqlangan.

O'simlik tarkibida keng tarqalgan tabiiy glikozidlarda shakar qism sifatida β-glikozid shaklidagi glyukoza qatnashadi. Molekulaning uglevod bo'lmagan qismi - *aglikon* odatda murakkab tuzilishga ega bo'ladi. Glikozidlar mana shu aglikon qismiga ko'ra sinflarga ajratiladi. Masalan, *koniferin* glikozidida (O-glikozid) glyukozaning koniferil spirti bilan bog'langanligi uni gidroliz qilish orqali tasdiqlanadi:



Uglevod qismga aglikon N-atomi orqali bog'lansa (masalan, nukleozidlar) *N-glikozidlar* deyiladi.

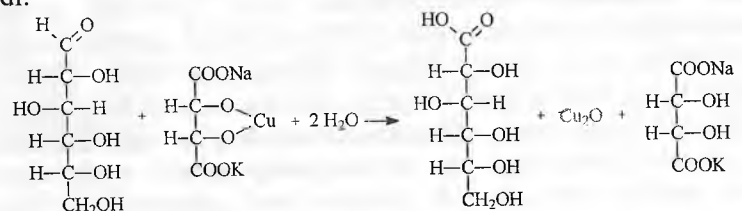
Glikozidlar tarkibida erkin yarimatsetal gidroksili mavjud bo'lmaganligi sababli ularning neytral suvli eritmalarida tautomeriya, mutoratsiya hodisalari kuzatilmaydi, shuningdek, ular qaytaruvchi xossaga ega emas. Ularning yarimatsetal gidroksili bo'yicha gidrolizi yumshoq sharoitlarda boradi, bunda monosaxarid va tegishli aglikon hosil bo'ladi. Uron kislotalari ham glikozidlar hosil qiladi. Organizmdagi zararli moddalarning glikozid shaklida bog'lanib, peshob orqali chiqib ketishi tufayli ular metabolizm jarayonida katta ahamiyatga ega:



D-glyukuron kislota va trixloretanoldan iborat glyukozid

8. Monosaxaridlar tuzilishini aniqlash

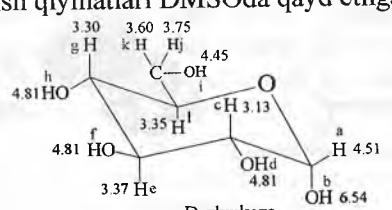
Uglevod tarkibidagi –OH va –CHO guruhlari tegishli sinf birikmalari (spirtlar, aldegidlar) kabi aniqlanadi. Lekin, monosaxaridlar eritmalarda asosan siklik shaklda mavjud bo'lishi sababli aldegidga xos reaksiyalarni bermasligi ham mumkin. Masalan, ular fuksinsulfit kislota bilan rang hosil qilmaydi, $NaHSO_3$ ni juda sekin biriktiradi. Aldoza va ketozalar epimerlanish sababli "kumush ko'zgu" reaksiyasiga kirishadi, Feling suyuqligidan Cu_2O ni ajratadi. Feling reaktivi – segnet (vino kislotasining aralash) tuzi $NaOCOCH(OH)CH(OH)COOK \cdot 4H_2O$ va $CuSO_4$ ning ishqoriy eritmasi ta'sirida aldozalar aldon kislotalarigacha oksidlanadi:



glyukoza (aldoza)

glyukon kislota (aldon kislota)

IQ- va UB-spektroskopiya usullari uglevodlar tarkibidagi –OH va –CHO guruhlarga xos ma'lumotlarni beradi. Quyida glyukozaning D_2O eritmasi ^1H YaMR-spektridagi protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari va spin-spin ta'sir kattaliklari keltirilgan (OH guruh protonlarining kimyoviy siljish qiymatlari DMSOda qayd etilgan):



α-D-glyukoza

$^3J_{bc} = 7.8$

$^3J_{ce} = 9.5$

$^3J_{cg} = 9.5$

$^3J_{gi} = 9.5$

$^3J_{ig} = 2.8$

$^3J_{ik} = 5.7$

$^2J_{jk} = -12.8$

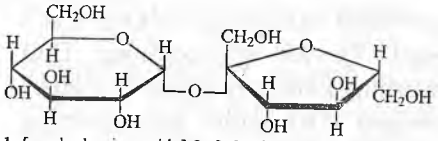
9. Di- va oligosaxaridlar

Gidroliz natijasida 2ta monosaxarid hosil qiluvchi uglevodlar *disaxarid*lar, bir necha monosaxarid hosil qiladiganlari esa *oligosaxarid*lar deyiladi. Tarkibidagi monosaxarid qoldiqlari bir necha o'ntadan yuz minggacha boradigan uglevodlar *polisaxarid*lardir. Di- va oligosaxaridlar odatda yaxshi kristallanadi, suvda eriydi, shirin ta'mga va ma'lum molekulyar massaga ega bo'ladi. Tabiiy disaxaridlardan saxaroza (shakar qamish, shakar jo'xori va qand lavlagida), maltoza (o'stirilgan arpa qandida), laktoza (sutda) va sellobioza umumiy $C_{12}H_{22}O_{11}$ formulaga ega. Ularning gidrolizi natijasida monosaxaridlar olinadi:

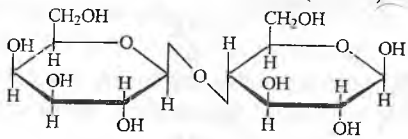
$$\underset{\text{saxaroza}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{glyukoza}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fruktoza}}{C_6H_{12}O_6}$$

$$\underset{\substack{\text{maltoza yoki}\\ \text{sellobioza}}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{glyukoza}}{2C_6H_{12}O_6} \qquad \underset{\text{laktoza}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{glyukoza}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{galaktoza}}{C_6H_{12}O_6}$$

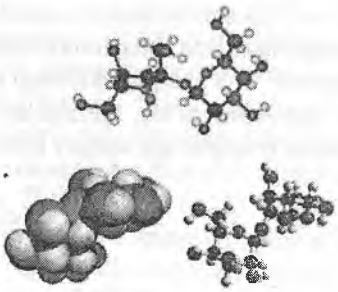
Ikkita monosaxaridning kondensatsiyasidan disaxarid hosil bo'ladi. Bunda monosaxaridlardan birining albatta glikozid (yarimatsetal) gidroksili qatnashadi. Kondensatsiyada qaysi gidroksil guruhlar qatnashganligiga ko'ra disaxaridlar *glikozid-glikozid (qaytarmaydigan)* va *glikozid-glyukoza (qaytaradigan)* turlarga bo'linadi. Saxaroza qaytarmaydigan, laktoza (sut shakari), maltoza va sellobioza qaytaradigan disaxaridlarga kiradi. Glikozid-glikozid bog'iga ega disaxaridlar erkin glikozid gidroksiliga ega bo'lmaganligi sababli ochiq zanjirli karbonil shaklga o'ta olmaydi (ozazon hosil qilmaydi) va metall oksidlarini (Ag_2O, $Cu(OH)_2$) qaytarmaydi, mutoratsiyaga uchramaydi:

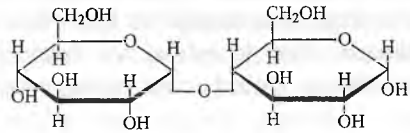


1–[α–glyukopiranozido]-β–fruktofuranozid (saxaroza)

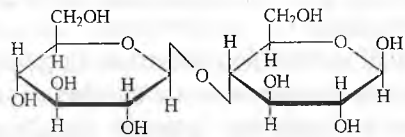


4–[1–α–galaktopiranozido]-β–D-glyukopiranoza (laktoza)





4–[1–α–glyukopiranozido]-α–D-glyukopiranoza (maltoza)



4–[1–α–glyukopiranozido]-β–D-glyukopiranoza (sellobioza)

Qaytaradigan disaxaridlardagi erkin glikozid gidroksil guruhi eritmada aldegid shaklga o'tadi va Cu^{2+} ionlarini qaytaradi, shuningdek, monosaxaridlarning boshqa reaksiyalariga ham kirishadi (mutoratsiyaga uchraydi).



L.F. Leluar
(1906-1987)

1970y Nobel mukofoti sohibi L.F. Leluar (Leloir)ning ilmiy ishlari uglevodlarning (laktoza) tirik hujayralardagi metabolizmiga bag'ishlagan, nukleotidlarning uglevod hosilalarini o'rgangan. Glikoproteinlarni o'rganib, galaktoza metabolizmining asosiy yo'llarini ko'rsatib bergan; laktozani qabul qilmaslik – galaktozemiya (galaktozaning etishmasligi kasalligining) rivojlanishi yo'llarini aniqlagan. Hamkasblari bilan uglevod almashinishi fermentlarini ajratib olgan va xossalarini o'rgangan.

10. Polisaxaridlar

Polisaxarid molekulasini ko'p sonli monosaxaridlarning kondensatsiya mahsuloti deb qarash mumkin. Uning makromolekulasida monosaxarid qoldiqlari O ko'prikchalari orqali tarmoqlangan yoki tarmoqlanmagan zanjirlar hosil qiladi. Bunda bitta monosaxaridning glikozid gidroksili boshqasining (odatda C_4 va C_6, kamdan-kam hollarda C_3 dagi) spirt gidroksili bilan bog'lanadi. 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 ham ega bo'ladi. Makromolekulaning oxirida qaytaradigan monosaxarid qoldig'i joylashsa ham uning butun molekulaga nisbatan ulushi kamligi sababli polisaxaridlarda qaytarish xossasi juda kuchsiz namoyon bo'ladi.

Demak, polisaxaridlardan sellyuloza, kraxmal tarkibidagi monosaxaridlar *glikozid-glyukoza bog'lari* orqali bog'langan bo'ladi. Shuning uchun ular *poliglikozidlar* hisoblanadi. Ular kislotalar va fermentlar ta'sirida nisbatan oddiyroq saxaridlarga, oxirida esa monosaxaridlargacha gidrolizlanadi:

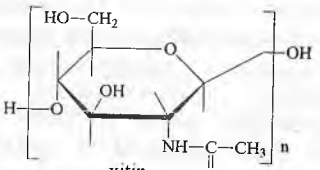
$$[C_6H_{10}O_5]_n \xrightarrow{(n-1)\ H_2O} n\ C_6H_{12}O_6$$

kraxmal — α–D-glyukoza

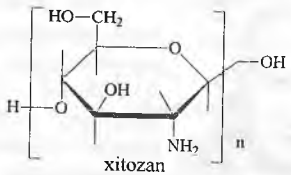
$$[C_6H_{10}O_5]_n \xrightarrow{(n-1)\ H_2O} n\ C_6H_{12}O_6$$

sellyuloza — β–D-glyukoza

Polisaxaridlar hosil bo'lishida pentozalar va geksozalar qatnashishi mumkin. Pentozalarning kondensatsiya mahsulotlari *pentozanlar* (arabinozalardan arabanlar, ksilozalardan ksilanlar va h.), geksozalarniki esa *geksozanlar* (glyukoza - kraxmal, glikogen, sellyuloza asosini; fruktoza esa inulin asosini tashkil qiladi) deyiladi. Tuzilishiga ko'ra polisaxaridlar chiziqli va tarmoqlangan turlarga bo'linadi. Chiziqli polisaxarid - *xitin* qisqichbaqasimonlar va hasharotlar qattiq terisining asosiy tarkibiy qismi hisoblanadi. Uning monomeri 2-N-atsetilamino-β-D-glyukopiranozadir:



xitin



xitozan

Xitinni deatsetillab *xitozan* olinadi. *Xitozan* D-glyukozamin va N-atsetil-D-glyukozaminning sopolimeridir. Deatsetillash reaksiyasining samaradorligiga ko'ra turli deatsetillanish sonidagi xitozanlar olinadi (80dan 90%gacha). Deatsetillanish soni xitozan molekulasidagi D-glyukozaminning %ini ko'rsatadi. Masalan deatsetillanish 85% bo'lsa, xitozan molekulasida o'rtacha 85% D- glyukozamin va 15% N-atsetil-D-glyukozamin qoldiqlari bo'ladi. Xitozan makromolekulasida ko'p sonli ozod aminoguruhlari borligi sababli u H^+ ionlarini biriktirib, ortiqcha musbat zaryad to'plashi mumkin. Shuning uchun xitozan *kationit* bo'la oladi. Ozod aminoguruhlarning metallar bilan koordinatsion bog' hosil qilishi xitozanning xelat va kompleks hosil qilish xossalarini belgilaydi. Xitozan ko'p miqdorda vodorod bog'larini hosil qiladi. Bu unga suvda eruvchan organik birikmalar, jumladan, toksinlarni bog'lash imkonini beradi. Vodorod bog'larining ko'pligi xitozanning suvda eruvchanligini kamaytiradi, chunki xitozan-xitozan vodorod bog'lari xitozan-suv vodorod bog'laridan ko'ra mutahkam bo'ladi. Xitozan organik kislotalarda (sirka, limon, oksalat, qahrabo)

bo‘kadi va eriydi. Shuningdek u erituvchi molekulalarini va erituvchi bilan birga bo‘lgan muallaq moddalarning zarrachalarini mustahkam “ushlash” xossasiga ega. Erigan xitozanning sorbsion xossasi erimagan holatiga nisbatan yuqori bo‘ladi. Xitozan to‘yingan uglevodorodlar, yog‘lar va yog‘da eruvchan moddalarni bog‘lash (gidrofob va molekulyar elak ta’sirlari) xossalariga ega. Uning sorbsion xossalari siklodekstrinlarnikiga yaqin. Xitin va xitozan mikrob fermentlari (xitinaza, xitobiaza) ta’sirida N-atsetil-D-glyukozamin va D-glyukozaminlarga parchalanadi. Xitozan hayvonlar ozuqasi hisoblanadi va u kosmetika, biotibbiyot, qishloq xo‘jaligida ishlatiladi. U samarali gemostatik (qon to‘xtatuvchi) xossaga ham ega. Xitozan asosidagi polimerlar bilan g‘o‘za chigitini kapsulalab ekish amaliyoti O‘zbekiston Fanlar Akademiyasi Polimerlar kimyosi va fizikasi institutida ishlab chiqilgan.

Akademik S.Sh. Rashidova (1943y) yuqori molekulyar birikmalar kimyosi sohasidagi yirik o‘zbek olimasi. Uning ilmiy izlanishlari ma’lum kimyoviy tuzilishga ega bo‘lgan biologik faol polimerlar, dorivor polimerlarning sintezi, o‘simliklarni himoya qilish vositalarini amaliyotda qo‘llashga bag‘ishlangan. Uning tadqiqotlari asosida qon plazmasi o‘rnini bosuvchi “Kovilon” preparati, o‘simlik o‘sishini boshqaruvchi – benzoilchumoli kislotasi sintezi, chigit, sholi va qand lavlagi urug‘larini ekishdan oldin polimer moddalar bilan kapsulalash yo‘lga qo‘yilgan.

11. Kraxmal. Glikogen. Inulin

O‘simliklarning (bug‘doy, sholi, kartoshka, makkajo‘xori va b.) asosiy ozuqa zahirasi *kraxmal* (starch)dir. Uning tarkibi bir komponentli emas, balki bir necha polisaxaridlar aralashmasidan iborat. Bu polisaxaridlar bir-biridan tarkibidagi α-D-glyukoza va fosfat kislota qoldiqlarining soni va zanjir tuzilishi bilan farq qiladi.

Kraxmal tarkibidagi polisaxaridlar asosan 2ta fraksiyaga ajratiladi: amiloza (15-20%) va amilopektin (80-85%). Amiloza $(C_6H_{10}O_4)_n$ tarmoqlanmagan yoki kam tarmoqlangan zanjirga ega bo‘lib, ~200ta glyukoza va 0.05% fosfat kislota qoldiqlaridan tashkil topadi. Uning tarkibidagi α-D-glyukoza qoldiqlari faqat 1-4-glikozid bog‘i bilan bog‘langan. Amiloza kristall tuzilishga ega, kraxmalni suv (amiloza suvda eriydi) bilan ishlab ajratiladi. Amilopektin suvda erimaydi, oqsil qatlam bilan o‘ralgan kraxmal don tarkibidan chiqib keta olmaydi.

Yod eritmasi amilozani ko‘k tusga kiritadi. Kislota va fermentlar ta’sirida u oson gidrolizlanadi, bunda maltoza va glyukoza hosil bo‘ladi. Amiloza makromolekulasining faqat oxirgi glyukoza qoldig‘ida yarimatsetal gidroksili mavjud, shuning uchun u amalda metall oksidlarini qaytarmaydi.

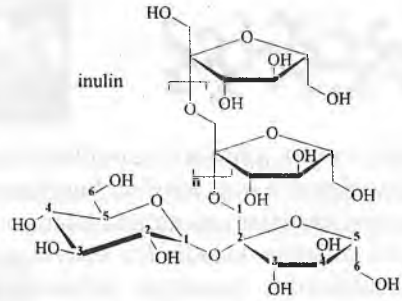
Amilopektin $(C_6H_{10}O_5)_n$ molekulalarida tarmoqlanish ko‘p, ~4000ta glyukoza va 0.4% fosfat kislota qoldiqlaridan tashkil topgan. Fosfat kislota qoldiqlari ba’zi spirt gidroksil guruhlari bilan murakkab efir bog‘lari hosil qiladi. Molekulaning tarmoqlanmagan qismlarida glyukoza qoldiqlarining 1,4-glyukozid-glyukoza, tarmoqlangan qismlarida esa 1,6-glyukozid-glyukoza bog‘lari mavjud. Toza amilopektin suvda amilozaga nisbatan kam eriydi. Yod bilan binafsha rangga kiradi. Metall oksidlarini qaytarmaydi.

Kraxmal tarkibidagi barcha polisaxaridlar qutblangan nur tekisligini o‘ngga buradi.

Hayvon organizmi glyukozani *glikogen* (glycogen) holida, asosan jigar va mushaklarda zahiraga to‘playdi. Amilopektindan farq qilib, glikogen molekulalarida tarmoqlanish yuqori, molekulyar massalari juda katta (100mln.gacha) bo‘ladi. U hujayrada glyukoza konsentratsiyasining doimiy holda saqlanishiga xizmat qiladi.

Ba’zi o‘simliklarda (masalan, yer nok - topinambur) zahira ozig‘i vazifasini *inulin* $(C_6H_{10}O_5)_n$ bajaradi. U suvda yaxshi eriydi. Uning asosini β-fruktofuranozid tashkil qilib, gidroliz qilinganda to‘laligicha fruktozaga o‘tadi.

Inulin $(C_6H_{10}O_5)_n$ shirin ta’mli polisaxarid. U qaynoq suvda yaxshi, sovuq suvda qiyin eriydigan amorf kukun va kristallar holida olinishi mumkin. Inulin kislotalar yoki inulaza fermenti ta’sirida D-fruktoza va oz miqdorda glyukozani hosil qiladi. Inulin va uning fermentativ parchalanishidagi oraliq mahsulotlar – inulidlarda qaytarish xossasi yo‘q. Inulin molekulasi 30-35ta furanoza shaklidagi fruktoza qoldiqlari zanjiridan iborat. U zahira uglevodi bo‘lib, ko‘pgina o‘simliklarda uchraydi (murakkabguldoshlar, qo‘ng‘iroqsimonlar va b.). Topinambur ildizida inulin miqdori 10-12% (quruq moddalarning 60%)ga etadi. O‘simlik tarkibida inulin fruktoza hosil qilib gidrolizlanadigan boshqa uglevodlar bilan birga uchraydi. Inulin inson organizmida oson o‘zlashtirilganligi uchun tibbiyotda kraxmal o‘rnida va qandli diabetda shakar o‘rnida ishlatiladi. U sanoatda fruktoza olishda dastlabki xomashyodir:



Meva sharbatlari tarkibida o‘ziga xos iviydigan moddalar – *pektin*lar bo‘ladi. Ularning makromolekulasi galakturon kislotalarining kondensatsiyasidan hosil bo‘lgan, sellyulozaga o‘xshash chiziqli zanjirga ega.

Pentozan polisaxaridlari o‘simlik po‘stloqlarida, somonida, urug‘ qobiqlarida, lishayniklarda ko‘p miqdorda uchraydi.

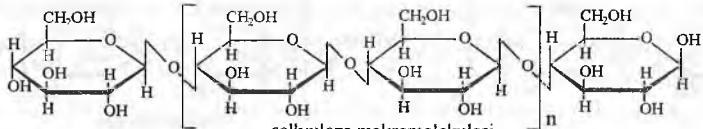
12. Sellyuloza

O‘simlik hujayrasi qobiqlarining asosiy tarkibi sellyulozadan iborat. *Sellyuloza biosferaning eng ko‘p tarqalgan organik birikmasidir.* Yer yuzidagi uglerodning deyarli yarmi sellyuloza tarkibida bo‘ladi. Boshqa polisaxaridlardan farqli o‘laroq u hujayradan tashqari molekuladir, tolasimon tuzilishga ega va suvda umuman erimaydi. Eng toza tabiiy sellyuloza – bu paxta (95%dan yuqori) tolasidir. Uning miqdori ignabargli daraxtlarning po‘stloqlarida ~50%ga yetadi.

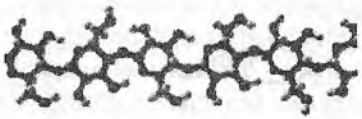
O‘zbekistonda paxta sellyulozasi kimyosini o‘rganish va polimerlar kimyosini rivojlantirishda akademik H.U. Usmonovning (1916) xizmatlari katta bo‘lgan.

Kraxmaldan farq qilib, sellyuloza odam organizmidagi fermentlar ta’sirida gidrolizga uchramaydi. Shuning uchun ham uni oziq sifatida ishlatib bo‘lmaydi. Hayvon organizmidagi fermentlar esa uni gidroliz qila oladi va undan oziqlanadi.

Sellyuloza makromolekulalari β-D-1,4-glyukozid-glyukoza bog‘lari orqali bog‘langan bir necha ming β-D-glyukoza qoldiqlaridan iborat:



sellyuloza makromolekulasi





Ipsimon sellyuloza zanjiri gidroksil guruhlarning o‘zaro vodorod bog‘ar hosil qilishi hisobiga o‘z o‘qi atrofida buralgan bo‘ladi. Alohida holdagi ipsimon makromolekulalar esa molekulalararo vodorod bog‘lari hisobiga to‘planib, *tola* holatiga keladi. Bu sellyulozaning o‘ziga xos yuqori mexanik mustahkamlik xossasini ta’minlaydi. Bu vodorod bog‘lar suv, suyuq ammiak ta’sirida uziladi, yog‘och yumshaydi va egiluvchan bo‘lib qoladi. Ammiak ta’sirida yog‘och shunchalik yumshaydiki, undan hatto prujina yasash mumkin bo‘ladi.

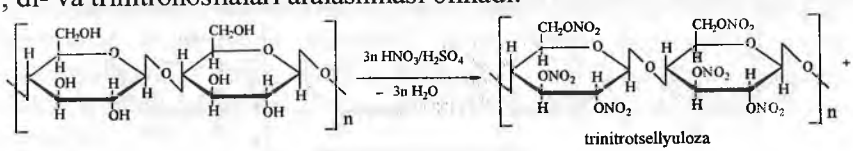
Qog‘oz ishlab chiqarishda sellyulozani toza holda olish muhim ahamiyatga ega. Bunda keng tarqalgan usul - sulfit usuli bo‘lib, maydalangan archa po‘stloqlari katta avtoklavlarda $Ca(HSO_3)_2$ bilan qizdiriladi. Po‘stloqni bog‘lovchi lignin eriydi, sellyuloza esa tolasimon massa holida qoladi. Uni ajratilib, bevosita qog‘oz uchun qayta ishlanadi. Qolgan sulfitli eritma tarkibida uglevodlar miqdori ko‘p bo‘ladi, ularni bijg‘itish orqali etil spirti (*gidroliz spirti*) olinadi.

Sellyuloza organik erituvchilar, ishqorlarning suvli eritmalari va suyultirilgan mineral kislota eritmalarida erimaydi. U konsentrlangan HCl, H_3PO_4, 72%li H_2SO_4, *Shveytser reaktivi* (Cu^{2+} tuzining ammiakdagi eritmasi) va ba’zi to‘rtlamchi organik asoslarning eritmalarida eriydi.

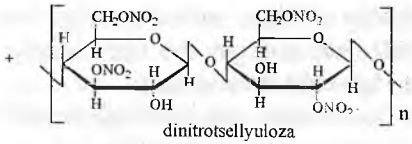
Sellyuloza kislotalar ta’sirida gidrolizlanib, sellodekstrinlar, sellobioza va glyukozani hosil qiladi.

Sellyuloza molekulasining har qaysi glyukoza qoldig‘i $C_6H_{10}O_5$ birligiga 3ta gidroksil guruh to‘g‘ri keladi. Shuning uchun u 3ta kislota qoldig‘iga ega bo‘lgan murakkab efirlar hosil qiladi. Sellyulozaning nitrat, sirka va ksantogen kislotalari bilan hosil qilgan murakkab efirlari muhim ahamiyatga ega.

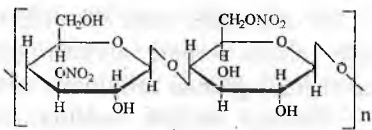
Nitrolovchi aralashma yordamida sellyuloza nitrolansa uning mono-, di- va trinitrohosilalari aralashmasi olinadi:



trinitrotsellyuloza

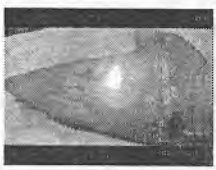


dinitrotsellyuloza

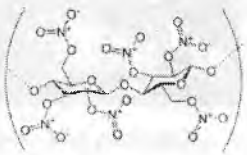


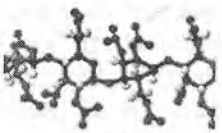
mononitrotsellyuloza

Tarkibida 13% azot bo'lgan nitrotsellyulozalar aralashmasi *piroksilin* kuchli portlovchi xossaga ega. *Kolloksilin*da 11% azot bo'lib, uning spirt va efir aralashmasidagi eritmasi - *kollodiy* tibbiyotda ishlatiladi.



Nitrotsellyulozaning kichik bo'lagi tez yonganidan qo'l kafti kuyushga ulgurmaydi.

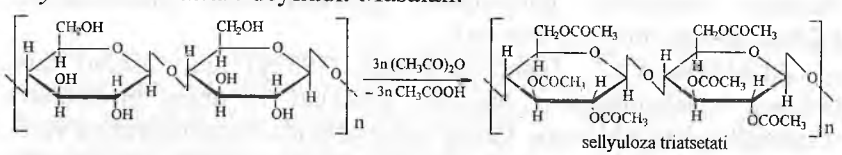




Sellyuloza nitratining tuzilishi va modeli

Kolloksilinning organik erituvchilardagi eritmalari *nitrolak*lar bo'lib, maxsus qo'shimchalar (suyultiruvchilar, plastifikatorlar) bilan birga ishlatiladi. Nitrolaklarga mineral va organik pigmentlar qo'shilib *nitrobo'yoq*lar va *emal*lar olinadi.

Sellyulozaning sirka kislota bilan hosil qilgan murakkab efirlari *sellyuloza atsetatlari* deyiladi. Masalan:



sellyuloza triatsetati

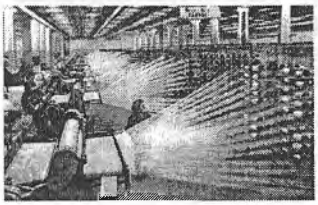
Sanoatda sellyulozaga kimyoviy ishlov berish orqali quyidagi *sun'iy tolalar* olinadi.

1. *Viskoza tolasi.* Sellyuloza dastlab NaOH ta'sirida ishqoriy sellyulozaga, so'ngra CS_2 bilan ishlanib, ksantogen kislotasining murakkab efiriga o'tkaziladi $(C_6H_9O_4\text{-O-CS-SNa})_n$. Bu ksantogenat suyultirilgan NaOH da eritilib, oquvchan *viskoza* eritmasi olinadi. Viskoza bosim ostida ingichka teshikchalar orqali kislota eritmasiga o'tkazilganda ishqor neytrallanadi, ksantogenatdan CS_2 ajraladi. Hosil bo'lgan toza sellyuloza ingichka iplar (tola) shaklida eritmadan ajraladi.

2. *Atsetat tola.* Sellyuloza atsetatlarini atsetonda eritib olingan quyuq eritma ingichka teshikchalar orqali issiq havo tomon o'tkaziladi. Havo erituvchi bug'larini olib chiqib ketadi, tola qoladi.

3. *Mis-ammiakli tola.* Shveytser reaktivida eritilgan sellyuloza ingichka teshikchalar orqali suyultirilgan H_2SO_4 va iliq suv bo'lgan idishga tushiriladi. Bunda sellyuloza eritmadan iplar shaklida ajraladi.

Hozirgi vaqtda boshqa sintetik tolalarning istiqbolliligi sababli tsellyuloza asosida tola ishlab chiqarish nisbatan kamaymoqda.



Kimyoviy tola zavodi

Tolalar olinish manbasi va usuliga ko'ra 3 turga bo'linadi:

1. *Tabiiy tolalar* – o'simlik yoki hayvonot dunyosi tomonidan ishlab chiqariladigan polimerlar (yuqori molekulyar birikmalar - YuMB). Masalan, paxta, kanop (o'simlik), ipak va jun (hayvon) tolalari.
2. *Sun'iy tolalar* – tabiiy tolalarga kimyoviy ishlov berish yo'li bilan olinadigan YuMB. Ularga yuqoridagi sellyuloza asosida olinadigan tolalar misol bo'ladi.
3. *Sintetik tolalar* – kimyoviy sintez yo'li bilan olinadigan YuMB. Masalan, polietilen, polipropilen, polivinilxlorid, polivinilatsetat, kapron, lavsan, nitron, xlorin va b.

Akademik Yu.T. Toshpo'latovning (1932y) ilmiy ishlari tabiiy polimer – sellyulozaning tuzilishi, xossalari va uning birikmalarini o'rganishga bag'ishlangan. Uning tadqiqotlarida rentgenografiya va IQ-spektroskopik usullar keng qo'llanilgan. To'qimachilik sanoati uchun yangi preparatlar olinib ishlab chiqarishga tadbiq etilgan.

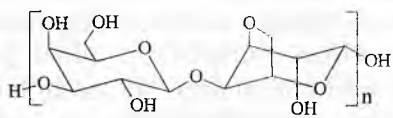
Quyosh nuri ta'sirida o'simlikda sintez qilinib, energiyani zahira holatida to'plagan uglevodlar parchalanish jarayonida shu energiyani qayta ajratadi. Bu energiyaning bir qismi issiqlik holida ajraladi, boshqa qismi organizmdagi biosintez jarayonida sarflanadi:

$$\underset{\text{uglevod}}{C_m(H_2O)_n} + m\,O_2 \longrightarrow m\,CO_2 + n\,H_2O + \underset{\text{energiya}}{Q}$$

Agar-agar - agaroza va agaropektin polisaxaridlari aralashmasi bo'lib, qizil (filofor) va qo'ng'ir (*Gracilaria* va b.) suv o'tlarini ekstraksiya qilib olinadi. U jelatinning o'simlikdan olingan almashtiruvchisi hisoblanadi. U oq-sariq tusli kukun bo'lib tarkibida 1.5-

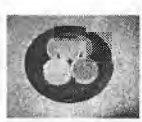
4 % mineral tuzlar, 10-20% suv va 70-80% polisaxaridlar (D- va L-galaktozalar, 3,6-angidrogalaktozalar, pentozalar, D-glyukuron va piro-uzum kislotalar) tutadi. Agar-agar sovuq suvda erimaydi, issiq 95-100°C li suvda to'liq eriydi. Qaynoq eritmasi shaffof va qisman qovushqoq. Uni 35-40°Cgacha sovutilganda toza va mustahkam gel hosil qiladi (*termoqaytar gel*: 85-95°Cgacha qizdirilganda suyuq eritma, 35-40°Cgacha sovutilsa gel bo'ladi). Mikrobiologiyada agar-agar zich (1.5-3%) va yarim suyuq (0.3-0.7%) oziq muhiti tayyorlashda ishlatiladi (Xosse, 1884y). Agar-agarda mikroorganizmlar ko'paytiriladi, ammo u parchalanishga uchramaydi, mikroorganizmlar o'sishini to'xtatmaydi, muhitning oziq qiymati kamaymaydi. Agar-agar geli DNK elektro-forezida, immunoelektroforezda va immunodiffuziyada, konditer mahsulotlari (marmelad, zefir, chaynaladigan konfetlar va b.), parhez mahsulotlari (jem, konfityur), muzqaymoq tayyorlashda ishlatiladi.

Agaroza - agar-agardan olinadigan chiziqli polisaxarid, navbat bilan 1→4 bog' orqali bog'langan β-D-galaktopiranoza va 3,6-angidrido-α-1-galaktopiranoza qoldiqlaridan iborat. Suyuq.T. 95°C. Gel hosil qilish T. 45°C. Immunoelektroforez va immunodiffuziyada veronal-atsetatli buferdagi 2% geli ishlatiladi.



Marmelad – qandolatchilik mahsuloti, shakar bilan qaynatilgan mevalar sharbati, pektin va ta'm qo'shimchalari qo'shib tayyorlanadi. Uning tarkibida vitaminlar, mikroelementlar, suv, yog'lar, mono- va disaxaridlar, kraxmal, organik kislotalar, K, Fe, Ca, Mg, P bo'ladi.


nondagi marmelad


qattiq marmelad


behi marmeladi

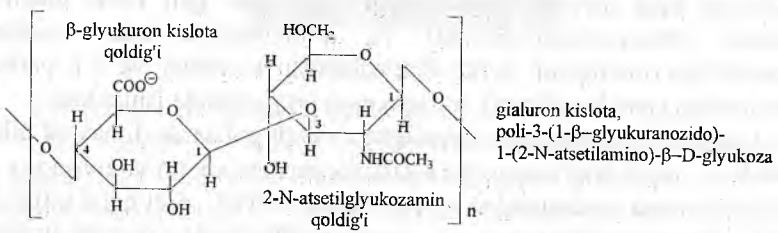

chaynaladigan marmelad

13. Geteropolisaxaridlar

Geteropolisaxaridlar tarkibida odatda ikki xil monomer qoldiqlari takrorlanib keladi. Hayvon va inson organizmi to'qimalarida geteropolisaxaridlar vakili – glikozaminoglikanlar (*mukopolisaxaridlar*)

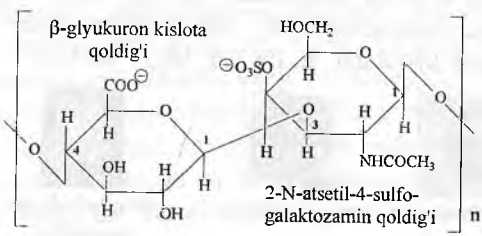
bo'ladi. Ularning zanjiri aminouglevodlar va uron kislota qoldiqlaridan iborat.

Gialuron kislota β-glikozid (1-4) bog'lari orqali bog'langan geteropolisaxarid bo'lib, ko'zning shishasimon moddasi tarkibida ham bo'ladi. Disaxarid fragmenti o'zaro β-glikozid (1-3) bog'lari bilan bog'langan D-glyukuron kislota va N-atsetil-β-D-glyukozamin qoldiqlaridan iborat. Gialuron kislotaning molekulyar massasi $(2\text{-}7)\cdot10^6$. Uning eritmalari yuqori qovushqoqlikka ega bo'lib, biriktiruvchi to'qimaning patogen mikroorganizmlarni o'tkazmaslik xossasini shunday eritmalar ta'minlaydi:



gialuron kislota, poli-3-(1-β–glyukuranozido)-1-(2-N-atsetilamino)-β–D-glyukoza

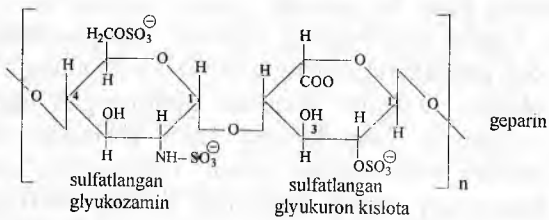
Xondroitinsulfatlar molekulasi o'zaro β-glikozid (1-3) bog'lari orqali bog'langan N-atsetillangan xondrozinning disaxarid qoldiqlaridan iborat. Ular H_2SO_4 efirlari (sulfatlar)dir. Sulfat guruhi N-atsetil-O-galaktozaminning 4- yoki 6-holatidagi OH guruhi bilan efir bog'i hosil qilgan. Shunga ko'ra xondroitin-4-sulfat va xondroitin-6-sulfatlar bo'ladi. Ularning molekulyar massalari $1\text{-}6\cdot10^4$ atrofida:



xondroitin-4-sulfat, poli-3-(1-β–glyukuranozido)-1-(2-N-atsetilamino)-4-sulfo-β-D-galaktoza

Xondroitinsulfatlar va gialuron kislota erkin holda emas, balki polipeptid zanjirlari bilan bog'langan holda uchraydi. Hujayralarning tuzilish komponentlari - tarkibida uglevodlar, oqsillar va lipidlar bo'lgan aralash biopolimerlardir. Polisaxarid qismi miqdori ko'p bo'lgan biopolimerlar *peptidoglikan*lar va *proteoglikan*lar, polipeptid qismi ko'p bo'lganda - *glikoprotein*lar, lipid qismi ko'prog'i *glikolipid*lar deb ataladi.

Oltingugurt tutgan mukopolisaxarid - *geparin* (grek. hepar - jigar) qon quyuqlashishiga to‘sqinlik qiluvchi modda. Uning molekulasi glyukozamin, glyukuron kislota qoldiqlari va ularga bog‘langan sulfat guruhlaridan tuzilgan. Molyar massasi $2 \cdot 10^4$ atrofida. Geparin qoramol jigari va o‘pkasidan olinadi, tibbiyotda trombozlarni davolash va profilaktika qilishda antikoagulyant sifatida ishlatiladi:



Gialuronat molekulasi oqsil molekulalari bilan kovalent bo‘lmagan bog‘ orqali, oqsillarning har biri xondroitinsulfat va keratansulfat molekulalari bilan kovalent bog‘ orqali bog‘lanadi. Glikozaminoglikanlarning 6ta asosiy sinfi mavjud. Ularning har biri takrorlanuvchi disaxarid birligiga ega. Bunday takrorlanuvchilarda har doim glyukuron yoki iduron kislota qoldiqlari bo‘ladi. Gialuron kislotadan tashqari barcha glikozaminoglikanlarda O- yoki N-sulfat guruhi tutgan monosaxarid qoldiqlari bor. Glikozaminoglikanlarning molekulyar massalari 10^4 Da (geparinda) dan 10^7 Da (gialuron kislota) gacha bo‘ladi (Da – Dalton). Glikozaminoglikanlar asosan mustahkamlik moddalari bo‘lib, suyak va biriktiruvchi to‘qimalarning tuzilish birliklariga bog‘lanadi. Shuningdek, ular katta miqdordagi suvni tutib turish va hujayralararo bo‘shliqni to‘ldirish vazifalarini bajaradi. Glikozaminoglikanlar – hujayradan tashqari moddaning asosiy tashkil qiluvchisidir. Ular jelatinasimon bo‘lib, bo‘g‘imlarni o‘rab turgan qovushqoq suyuqlik tarkibiga kiradi, surkov moyi va amortizator vazifasini bajaradi. Aminouglevodlar va uron kislota qoldiqlari ketma-ket kelib, oligo- va polisaxarid zanjirlarini – *glikanlar*ni hosil qiladi.

14. Ligninlar

Yog‘och tarkibida ~25% lignin (lignin) mavjud. Ligninning funksional guruhlari ko‘p bo‘lib, molekulyar massasi $1 \cdot 10^4$ atrofida.

Gidroliz qilish yoki yumshoq sharoitda oksidlash orqali undan polioksibenzaldegidlar va polioksibenzoy kislotalar ajratib olingan. Lignin koniferil spirtining polimerlanishi, oksidlanishi va kondensatsiyasi natijasida hosil bo'ladi degan taxmin (gipoteza) mavjud. Lignin barqaror polimer bo'lib, tuproq mikroorganizmlari tomonidan juda sekin emiriladi. U tirik organizmlar tarkibiga kiruvchi oqsillar, uglevodlar, lipidlar bilan bir qatorda *gumus* (tuproq) hosil bo'lishida ishtirok etadi. Lignin po'stloqning uglevod komponentlarini eritish (masalan, yog'och polisaxaridlarining gidrolizi) yoki uning o'zini eritish orqali ajratib olinadi. O'simlik tanasidan ajratilmagan lignin organik erituvchilarda erimaydi. Ishqorlarning suvli eritmalari uzoq ta'sir qilinganda va qizdirilganda ligninni eritadi. Tuzilishining murakkabligi va kimyoviy beqarorligi sababli ligninning tuzilishi hozirgacha to'liq o'rganilmagan. Lignin monomerlari fenilpropan hosilalari bo'lgan birikmalardir. Asosan aromatik tabiatli bo'lgan lignin aniq tarkib va tuzilishga ega toza kimyoviy modda emas. Kelib chiqishiga ko'ra ligninlar bir-biridan farq qiladi.

Lignin tarkibidagi spirt guruhlarining aksariyati ikkilamchi, ularning bir qismi aromatik halqaning yon zanjirida α-holatda (benzil gidroksili) joylashadi. Bu OH guruhlarning reaksion qobiliyati juda yuqori bo'lib, ligninlarga xos reaksiyalar aynan mana shu guruhlar hisobiga amalga oshadi. Lignin tarkibida karbonil (keton va aldegid) guruhlari ham mavjud. Har xil funksional guruhlarga ega bo'lganligi sababli lignin turli kimyoviy o'zgarishlarga kirishadi. Masalan, fenol sifatida oson nitrolanadi. Juda suyultirilgan (8-9%li) nitrat kislota ham uni nitrolashi mumkin. Bunda har 3ta elementar nitrolignin qismida 2ta NO_2- guruh bo'ladi. Bir vaqtning o'zida lignin karbon kislotalargacha oksidlanadi. Nitrolash sharoitida karbonil guruhlari sonini aniqlash mumkin bo'ladi. Lignin oson xlorlanadi, bunda xlor atomi aromatik yadroga ham, yon zanjirga ham boradi. Nam ishtirokida xlorlanganda uning oksidlanishi ham kuzatiladi, bunda karboksil guruhlari bo'lgan xlorlignin olinadi.

H.A. Abduazimov (1926) ligninlarni turli usullarda parchalab quyi molekulyar fenol birikmalarini olgan. Bir yillik va madaniy (g'o'za, kanop, alteylar, sholipoyasi) o'simliklarning tarkibidagi ligninlarni o'rgangan. Oziqa vanilini, korroziyaga bardoshli LEYVA 0011 elimi sanoatga, ammoniyli lignin, o'sishni boshqaruvchi va fungitsid – Roslin, Nitrolin preparatlari qishloq xo'jaligiga joriy qilingan. U ungerniya o'simligining 6 navi tarkibidagi alkaloidlarni ajratib, ba'zi-

larining kimyoviy o‘zgarishlarini o‘rgangan. Uning rahbarligida galantamin gidroxlorid, metilapogalantamin gidrobromid, likorin gidroxlorid dori preparatlari yaratilgan.



Savol va topshiriqlar

1. Aldegid guruhi bo‘lmagani holda D-fruktoza $Ag(NH_3)_2OH$ reaktivi bilan kumush ko‘zgu reaksiyasini beradi. Bu ketozaning asos ta’sirida enollanishi va endiol hosil bo‘lishi bilan tushuntiriladi, keyinchaoik muvozanatdagi o‘zarishlar sodir bo‘ladi. Bu o‘zgarishlar nimalardan iborat? Kumush oksidining ammiakdagi eritmasi bilan qanday birikmalar reaksiyaga kirishgan?

2. L-Mannoza bilan bir xil ozazon hosil qiladigan 2ta monosaxarid-ning nomini ayting.

3. Izomer triozalarning struktura formulalarini yozing. Ularni nomlang. Xiral C atomiga ega bo‘lgan birikma(lar)ni ko‘rsating. Enantiomerlarning proyeksion formulalarini keltiring, ularni D,L-qatorlarga mansubligini aniqlang va *R,S*-nomenklaturada nomlang.

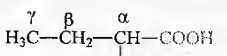
XXIII BOB. AMINOKISLOTALAR VA OQSILLAR

1. Aminokislotalar

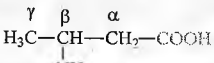
Aminokislotalar (amino acids) -NH_2 va –C(O)OH guruhlar tutgan bifunksional birikmalar bo'lib, ularning dastlabki vakili aminosirka (glitsin, glikokol H_2NCH_2COOH) kislotadir.

1.1. Klassifikatsiyasi

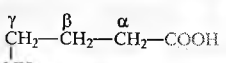
Aminoguruhning karboksil guruhga nisbatan joylashgan o'rniga ko'ra α-, β-, γ-, δ- va h. aminokislotalar bo'ladi. Masalan:



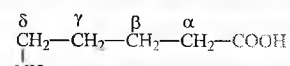
α-aminomoy kislota
(2-aminobutan kislota)



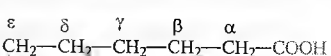
β-aminomoy kislota
(3-aminobutan kislota)



γ-aminomoy kislota
(4-aminobutan kislota)



δ-aminovalerian kislota
(5-aminopentan kislota)



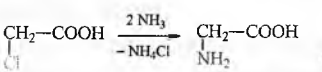
ε-aminokapron kislota
(6-aminogeksan kislota)

α-Aminokislotalar tirik organizm faoliyatida muhim ahamiyatga ega, chunki ular oqsil moddalarining asosi hisoblanadi.

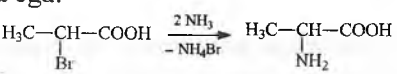
1.2. α-Aminokislotalarning sintezi

Tabiiy α-aminokislotalarni o'simlik yoki hayvon oqsillarini gidroliz qilib olish mumkin.

1. α-Galogenkislotalarga NH_3 ta'sir ettirilganda α-aminokislotalar hosil bo'ladi. Bu usul sanoat ahamiyatiga ega:

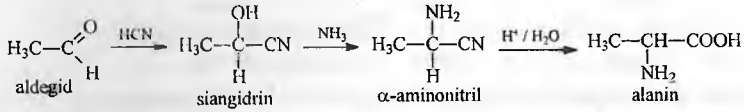


α-aminosirka kislota
(glitsin, glikokol)



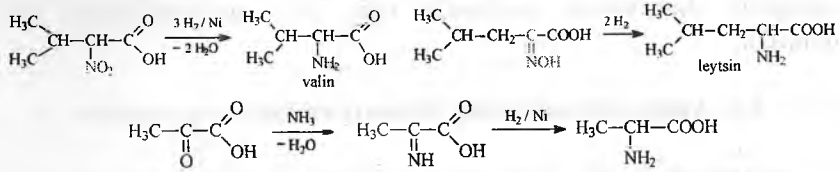
α-aminopropion kislota
(alanin)

2. Yuqorida keltirilgan aldegid va ketonlarga dastlab HCN, so'ngra NH_3 ta'sir ettirish orqali α-aminokislotalar olish usuli *siangidrinli sintez* deb ataladi:

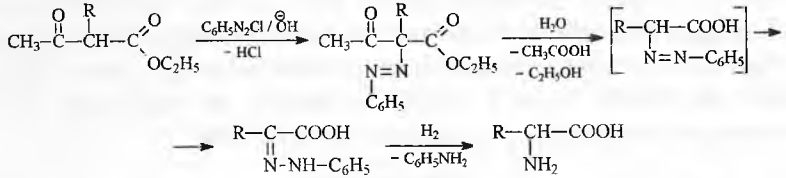


Karbonil birikmalarga KCN va NH_4Cl aralashmasining suvdagi eritmasi ta'siri ham xuddi shu natijani beradi (Zelinskiy reaksiyasi).

3. α-Nitrokislotalar, oksimlar yoki α-oksokislota gidrazonlari H_2 yordamida qaytarilganda, shuningdek, α-oksokislotalarni NH_3 ishtirokida H_2 bilan qaytarilganda ham α-aminokislotalar hosil bo'ladi:



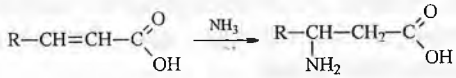
4. Almashgan atsetosirka efirlari orqali ham α-aminokislotalar olingan (Feofilaktov reaksiyasi).



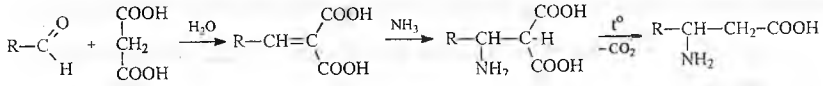
5. Chorvachilikda ozuqa sifatida ishlatiladigan aminokislotalarni (asosan almashtirib bo'lmaydigan aminokislotalarni) biotexnologiya usullarida ishlab chiqariladi. Masalan, glutamin va asparagin kislotalarni, treonin, alanin, triptofan, metionin, lizin va boshqalarni olish texnologiyalari o'zlashtirilgan.

1.3. Boshqa aminokislotalarning sintezi

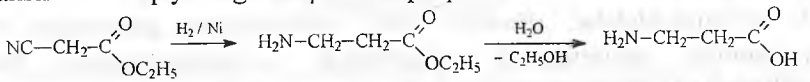
1. α,β-To'yinmagan kislotalarga NH_3 birikishidan β-aminokislotalar olinadi.



2. β-Aminokislotalar olishning umumiy usullaridan biri malon kislotasi va aldegidlarning kondensatsiyasidir (Rodionov reaksiyasi). Reaksiya NH_3 ning spirtli eritmasi ishtirokida boradi:



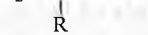
3. Sian almashgan kislotalar, aldegid va ketokislotalarning oksimlari yoki gidrazonlarini qaytarib aminokislotalar olish mumkin. Masalan, siansirka efiri qaytarilganda β-aminopropion kislota hosil bo'ladi.



4. Galogenkislotalardagi galogenning NH_3 ta'sirida aminoguruhga nukleofil almashinishi natijasida ham turli aminokislotalar olish mumkin.

1.4. Aminokislotalarning fizikaviy va kimyoviy xossalari

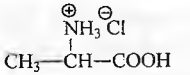
α-Aminokislotalar suvda oson eriydigan rangsiz kristall moddalar bo'lib, uchuvchan emas. Qutbsiz organik erituvchilarda kam eriydi yoki erimaydi. Ko'pgina α-aminokislotalar shirin ta'mli, ba'zilari yoqimsiz va boshqalari achchiq ta'mli bo'ladi. α-Aminokislotalar bir-biriga yaqin bo'lgan ancha yuqori suyuqlanish temperaturalariga ega. Shuning uchun ularni aniqlashda suyuq.T. etarli bo'lmaydi. Bu maqsadda qog'oz xromatografiyasidagi R_f qiymatlaridan foydalaniladi.



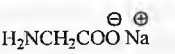
Yon zanjir tabiatiga ko'ra α-aminokislotalar ikkiga bo'linadi:

1. Qutbsiz (gidrofob) alifatik yoki aromatik R-guruhli aminokislotalar. Bularga alanin, valin, leytsin, izoleytsin, metionin, prolin (R-alifatik) va fenilalanin, triptofan (R-aromatik) kiradi.
2. Qutbli (gidrofil) R-guruhli aminokislotalar: serin, treonin, asparagin, asparagin kislota, glutamin, glutamin kislota, lizin, arginin, gistidin, sistein, tirozin.

Tarkibidagi $-NH_2$ guruhi asos, -C(O)OH guruhi esa kislota tabiatga ega bo'lganligi sababli α-aminokislotalar amfoter birikmalardir. Ularning eritmalari bufer tabiatga ega. Aminokislotalar asos va kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi:

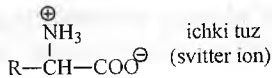


alanin xlorgidrati

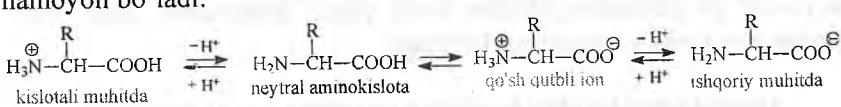


glitsinning natriyli tuzi

α-Aminokislotalarning suvli eritmalari neytral muhitga ega (pH≈6.8). Ularning IQ-spektrida dissotsiatsiyalanmagan karboksil (–COOH) guruhga mos 1650cm^{-1} sohadagi va birlamchi amin ($–NH_2$) guruhiga mos 3320-3380cm^{-1} sohadagi yutilish chiziqlari kuzatilmaydi. Shu bilan birga aminokislotaga boshqa kislota eritmasi qo'shilsa, -COOH guruhga mos yutilish, ishqor eritmasi qo'shilganda esa $–NH_2$ guruhga mos yutilish chiziqlari paydo bo'ladi. Bu ma'lumotlar ikkala funksional guruhning ichki tuz (svitter ion, zwitterions) holda bo'lishini ko'rsatadi:



Aminokislotalar molekulasi suvli eritmalarda qo'sh qutbli ion sifatida namoyon bo'ladi:

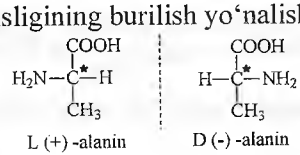


Elektr toki ta'sirida ular muhitga bog'liq holda anod yoki katod tomon boradi. Tok o'tkazish jarayoni xromatografik qog'oz yoki gelda olib borilsa *elektroforez* deyiladi. Bu usul aminokislotalarni aniqlash va ajratishda keng ishlatiladi.

Aminokislotalar molekulasining tuzilishiga bog'liq holda –COOH va $–NH_2$ guruhlardan birining ta'siri boshqasiga nisbatan kuchli ifodalanadi va suvli eritma muhiti pH=7dan farq qiladi. Aminokislotalarni titrlash egri chizig'idagi pHning ma'lum qiymatida - NH_3^+ va-COO^- guruhlar miqdori teng bo'ladi. Elektroforez sharoitidagi bu pH qiymatida ionlar tashilmaydi. pHning bu qiymati *izoelektrik nuqta* (isoelectric point) deyiladi.

Aminokislota efirlari yoki atsilaminokislotalar kabi qo'sh qutbli ion hosil qilmaydigan aminokislota hosilalari organik erituvchilarda eriydi va vakuumda parchalanmasdan haydaladi.

Glitsindan tashqari barcha α-aminokislotalar molekulasida asimmetrik C atomi (C*) mavjud. L va D harflari aminokislotaning L- yoki D- nisbiy optik izomerlar qatoriga mansubligini, (+) va (-) ishoralar esa qutblangan nur tekisligining burilish yo'nalishini ko'rsatadi:



Aminokislota konfiguratsiyasini solishtirish uchun L- va D-sut kislotalari olinadi; ularning nisbiy konfiguratsiyalari esa mos ravishda L- va D-glitserin aldegidlari konfiguratsiyasiga ko'ra aniqlanadi.

Oqsillar va boshqa tabiiy birikmalar tarkibiga kirgan aminokislotalar L-qatorga kiradi. D-qator aminokislotalari kamdan kam (masalan, gramitsidin-C antibiotigida) uchraydi.

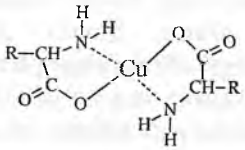
L-qatordagi ko'pgina aminokislotalar shirin ta'mli, D-qatordagilari esa ta'msiz yoki achchiq ta'mli bo'ladi.

Odatda, D-qator aminokislotalarini hayvon organizmi o'zlashtira olmaydi. Sintez yo'li bilan olingan aminokislotalar esa ratsematlardir. Ularni ajratish uchun kimyoviy, mikrobiologik va fermentli usullardan foydalaniladi.

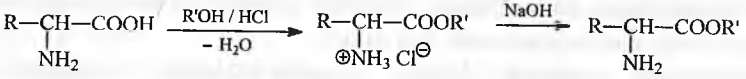
Karbon kislotalar kabi aminokislotalar –COOH guruh hisobiga tuz, efir, amid va galogenangidridlar hosil qiladi, shuningdek, ular $-NH_2$ guruhga xos reaksiyalarga ham kirishadi.

Aminokislotalarning karboksil guruhiga xos reaksiyalar

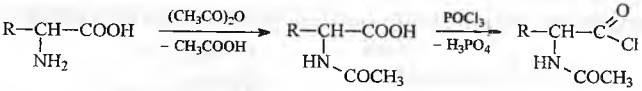
1. Odatdagi tuzlar bilan bir qatorda aminokislotalar og'ir metall kationlari bilan ichki kompleks tuzlar ham hosil qiladi. Mis bilan ko'k tusli kristall bo'lgan ichki komleks (xelat) hosil qilish barcha α-aminokislotalarga xos.



2. Aminokislotalarning spirt ta'siridagi eterifikatsiyasi HCl ishtirokida boradi.



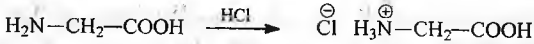
3. Aminoguruhi himoyalangan (atsillangan) aminokislotalarga $SOCl_2$ yoki $POCl_3$ ta'sirida ularning xlorangidridlari olinadi.



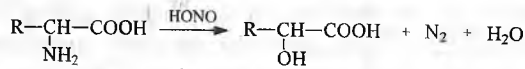
Xlorangidridlardan esa tegishli angidrid, amid va efirlar olish mumkin.

Aminokislotalarning aminoguruhiga xos reaksiyalar

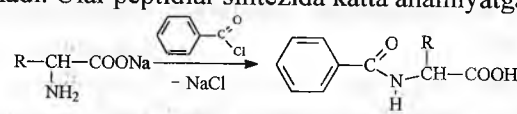
1. Aminokislotalar mineral kislotalar bilan aminlar kabi ammoniy tuzlarini hosil qiladi.



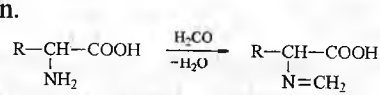
2. Nitrit kislota ta'sirida oksikislotaga aylanadi. Bunda erkin azot ajraladi. Ushbu reaksiya aminokislota, oqsil va uning parchalanish mahsulotlaridagi $-NH_2$ guruhni miqdoriy jihatdan aniqlash maqsadida ishlatiladi.



3. Xlorangidridlar va angidridlar ta'sirida aminokislotalarning N-atsil hosilalari olinadi. Ular peptidlar sintezida katta ahamiyatga ega.

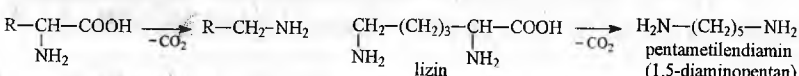


4. Kuchsiz ishqoriy muhitdagi (pH=9) formaldegidning aminokislotaga ta'siridan N-metilen hosila olinadi, undan -COOH guruhni titrlashda foydalanish mumkin.

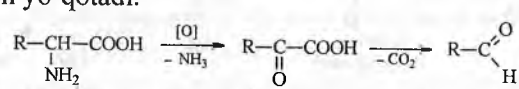


α-Aminokislotalarga xos reaksiyalar

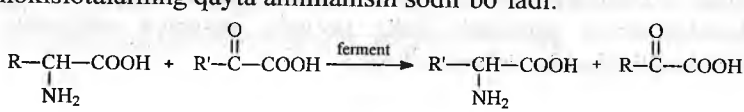
1. Fermentlar (dekarboksilaza) yoki ayrim mikroorganizmlar ta'sirida aminokislotalarning dekarboksillanishidan aminlar hosil bo'ladi. Masalan:



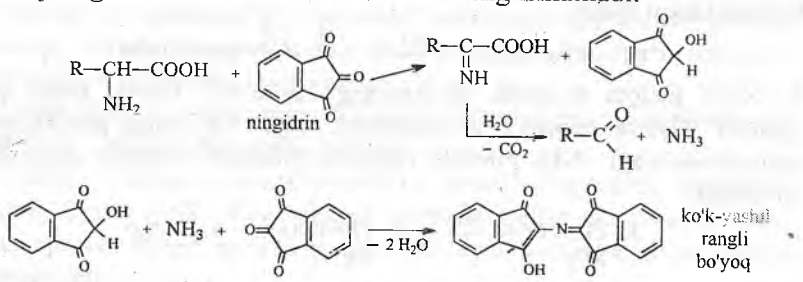
2. Oksidlovchilar ta'sirida aminokislotalar dezaminlanadi – aminoguruhini yo'qotadi.



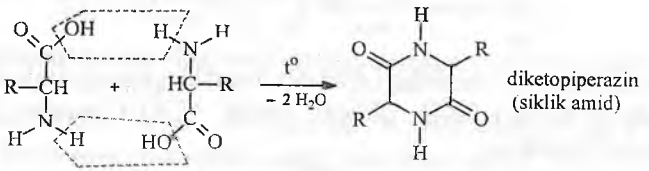
3. O'simlik va hayvon organizmida maxsus fermentlar ta'sirida aminokislotalarning qayta aminlanishi sodir bo'ladi:



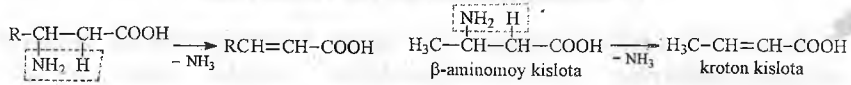
4. α-Aminokislotalarga ningidrin qo'shib qizdirilganda binafsha rang paydo bo'ladi. Shuning uchun ningidrin qog'oz xromatogrammasi va *elektroforegramma*larni ochiltirish uchun keng ishlatiladi:



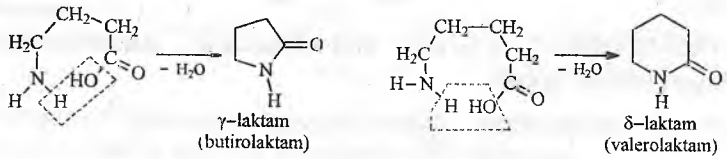
α-Aminokislotalar va ularning efirlari qizdirilganda molekulalararo degidratlanish va halqalanish natijasida *diketopiperazinlar* (siklik amidlar)ga o'tadi:



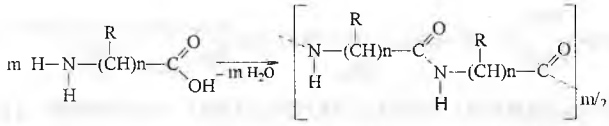
β-Aminokislotalar qizdirilganda $-NH_2$ guruh va α-holatdagi vodorod hisobiga NH_3 ajraladi, bunda α,β-to'yinmagan kislotalar olinadi.



γ- va δ-Aminokislotalar ichkimolekulyar degidratlanish va halqalanish natijasida ichki amidlar – laktamlarga o'tadi. Masalan:



Amino va karboksil guruhlari 5 va undan ortiq C atomlari bilan ajralgan aminokislotalar qizdirilganda "bosh-dum" tipidagi polikondensatsiya jarayoni sodir bo'ladi, reaksiya natijasida esa poliamid zanjiriga ega polimer olinadi:

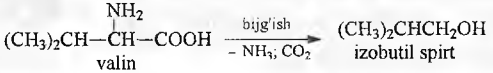


1.5. Oqsillar tarkibiga kiruvchi α-aminokislotalar

*Bir asosli monoaminokislota*larning dastlabki vakili *glitsin* H_2NCH_2COOH (glikokol) hayvon mushaklarida va ba'zi o'simliklarda (qand lavlagi) uchraydi. Ipakning oqsil moddasi (fibroin polipeptidi) gidrolizida 36%gacha glitsin ajraladi. U hayvon elimini suyultirilgan H_2SO_4 yoki baritli suv bilan ishlash orqali tabiiy manbadan, shuningdek, xlorsirka kislotaga NH_3 ta'sir ettirib sintetik usulda olinadi.

Ipak fibroini gidrolizidan alanin (α-aminopropion kislota) $H_3CCH(NH_2)COOH$ ham hosil bo'ladi. Boshqa oqsillar gidrolizida ham u oz miqdorda hosil bo'ladi.

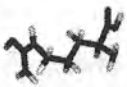
Kazein, gemoglobin va albumin kabi oqsillarda valin (α-aminoizovalerian kislota) ko'p miqdorda bo'ladi. Tarkibida valin bo'lgan uglevodlar bijg'ishi natijasida u izobutil spirtiga parchalanadi:



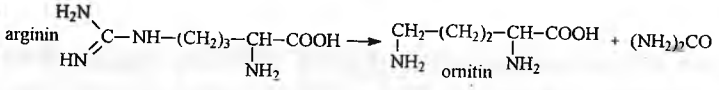
Qon gemoglobini, kazein, tuxum albumini kabi oqsillar gidrolizida *leytsin* (α-aminoizokapron kislota) $H_3CCH(CH_3)CH_2CH(NH_2)COOH$ ko'p miqdorda olinadi. Odatda, u bilan birga *izoleytsin* $H_3CCH_2CH(CH_3)CH(NH_2)COOH$ (2-amino-3-metilpentan kislota) ko'pgina oqsillar tarkibiga kiradi.

Asparagin (α-aminoqahrabo kislota) $HOOCCH_2CH(NH_2)COOH$ va glutamin (α-aminoglutar kislota) $HOOCCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$ kislotalar ikki asosli monoaminokislotalar bo'lib, ularda kislotali xossasi kuchliroq ifodalanadi. Ularning to'liq bo'lmagan amidlari - *asparagin* $H_2NCOCH_2CH(NH_2)COOH$ va *glutamin* $H_2NCOCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$ lar bilan kollagen, fibrinogen oqsillarida va o'simliklarda uchraydi.

Lizin $H_2N(CH_2)_4CH(NH_2)COOH$ va *arginin* $HN{=}C(NH_2)NH(CH_2)_3CH(NH_2)COOH$ bir asosli diaminokislotalar bo'lib, ularda asosli xossasi ustunlik qiladi. Ular ham ko'plab oqsillar tarkibiga kiradi. Arginaza fermenti ta'sirida arginin gidrolizidan ornitin (α,δ-diaminovalerian kislota) va mochevina hosil bo'ladi:



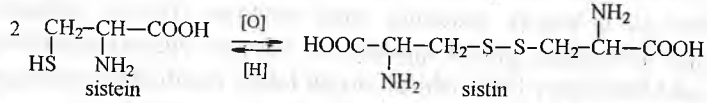
arginin



ornitin

Serin (β-oksialanin) $HOCH_2CH(NH_2)COOH$ va treonin (β-oksi-α-aminomoy kislota) $CH_3CH(OH)CH(NH_2)COOH$ oksiaminokislotalardir.

Sistein (β-merkaptoalanin) oksidlanganda tsistin hosil bo'ladi. Ikkala aminokislota tarkibida ham oltingugurt bo'lib, u oqsillardagi disulfid ko'priklar (uchlamchi struktura) hosil bo'lishida katta ahamiyatga ega:



sistein sistin

Sistin shox, teri va sochdagi oqsillar tarkibiga kiradi. Masalan, keratinlarning yuqori mexanik mustahkamligi tarkibida ko'plab disulfid ko'priklari evaziga tikilishlar mavjudligidan kelib chiqadi. Odam sochi keratini tarkibida ~14% sistein bo'ladi. Hayvon juni va insulin oqsili tarkibida esa sistin miqdori ko'p.

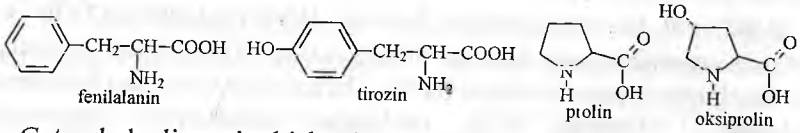
Tarkibida sistein bo'lgan glutation tripeptidi glutationperoksidazalar kofermenti bo'lib, tirik organizmlardagi oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida muhim ahamiyatga ega.



Glutation modeli

Tuxum oqsilida uchraydigan metionin (γ-metiltio-α-aminomoy kislota) $H_3CS(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$ tirik organizmlarda metillovchi agent vazifasini bajaradi.

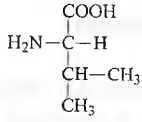
Deyarli barcha oqsillar tarkibida aromatik aminokislota vakillari - fenilalanin va tirozin mavjud:

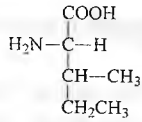


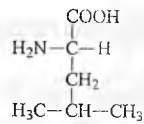
fenilalanin tirozin prolin oksiprolin

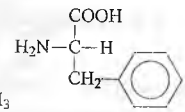
Geterohalqali aminokislotalar - prolin, oksiprolin, triptofan va gistidin asosan qon tarkibidagi oqsillarda uchraydi.

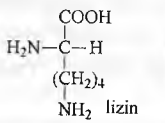
Inson va hayvon organizmi sintez qila olmaydigan, shu sababli oziq bilan olinadigan aminokislotalar - *almashtirib bo'lmaydigan aminokislotalar*dir. Ularga: *valin, izoleytsin, leytsin, lizin, metionin, treonin, triptofan, fenilalanin, (arginin), gistidin*lar kiradi:

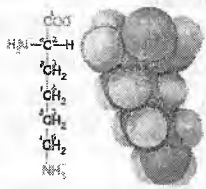

valin

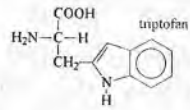

izoleytsin

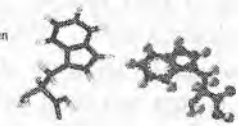

leytsin

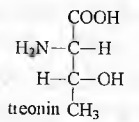

fenilalanin

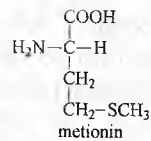

lizin

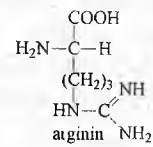


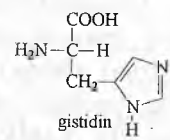

triptofan



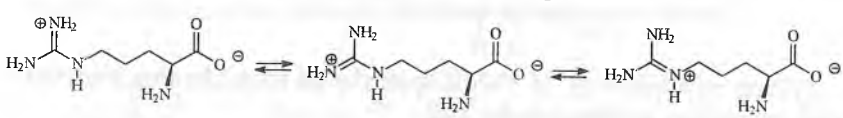

treonin


metionin


arginin


gistidin

Arginin hujayra metabolitlaridan sintez qilinishi mumkin bo'lsa ham, yosh bolalarda o'sishni meyorda ta'minlash uchun ularning ovqati tarkibiga kiritiladi. Argininning metabolizmidan mochevina hosil bo'ladi. L-argininning guanidin guruhida musbat zaryadning delokallanishi:



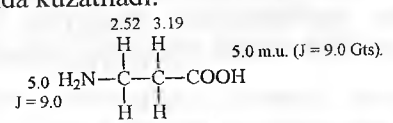
Aminokislotalar uchun quyidagi qisqartirilgan belgilar qabul qilingan:

Aminokislota	Belgi	Aminokislota	Belgi
Glitsin	Gly	Asparagin	Asn
Alanin	Ala	Glutamin kislota	Glu
Valin	Val	Glutamin	Gln
Leytsin	Leu	Sistein	Cys
Izoleytsin	Ile	Sistin	Cys | Cys
Serin	Ser	Metionin	Met
Treonin	Thr	Fenilalanin	Phe
Lizin	Lys	Tirozin	Tyr
Gidroksilizin	Hyl	Triptofan	Trp
Arginin	Arg	Gistidin	His
Asparagin kislota	Asp	Prolin	Pro
		Gidroksiprolin	Hyr

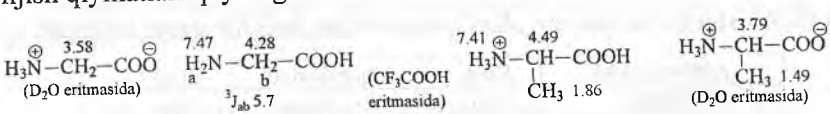
1.6. Aminokislotalarning tuzilishini aniqlash

Birikma amfoter xossaga ega bo'lib, uning tarkibida $-NH_2$ va -COOH guruhlari mavjudligi isbotlangandan keyin bu funksional guruhlarning o'zaro qanday joylashganligi topiladi. Tabiiy va sintetik α-aminokislotalarni aniqlash uchun yuqori aniqlikdagi qog'oz xromatografiyasi usuli ishlab chiqilgan. α-Aminokislotalarga ningidrin bilan o'ziga xos rang berishi, $FeCl_3$ suvli eritmasi bilan esa qizil tusga kirishi xarakterlidir. So'ngi holda eritmaga HCl qo'shilsa rang yo'qoladi.

IQ- va UB-spektroskopiya usullari faqatgina $-NH_2$ va –COOH guruhlarining mavjudligini aniqlab beradi. Aminokislotalarning ^1H YaMR spektrlari odatda D_2O eritmasida olib boriladi yoki aminokislota o'rniga uning hosilalari (efiri yoki atsilhosilasi) spektri olinadi. Masalan, β-alaninning ^1H YaMR spektrida $-NH_2$ va –COOH guruhlarning protonlari D_2O eritmasida izotop almashinadi va alohida ajralmasdan namoyon bo'ladi. Karboksil guruhiga yaqin metilen guruhi protonlari kuchsizroq maydonda kuzatiladi.



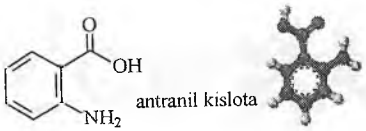
Glitsin va alaninning ^1H YaMR spektrlarida protonlarning kimyoviy siljish qiymatlari quyidagicha bo'ladi:



1.7. Aromatik aminokislotalar

Aromatik halqada $-NH_2$ va –COOH guruhlari tutgan birikmalar aromatik aminokislotalardir. Ularning dastlabki vakillari o-, m- va p-aminobenzoy kislotalardir.

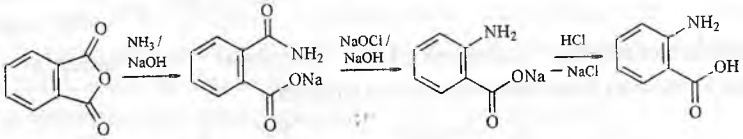
Antranil kislota (o-aminobenzoy kislota, anthranilic acid) $H_2NC_6H_4COOH$, rangsiz kristall, suyuq.T. 145°C (sublimatlanadi). Suvda kam, qaynoq spirt, xloroform va piridinda yaxshi eriydi. U amfoter tabiatga ega (pK_1=5, pK_2=12):



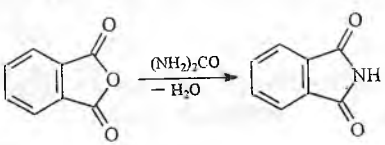
antranil kislota

Uning ishqoriy metall tuzlari va mineral kislotalar bilan hosil qilgan tuzlari suvda yaxshi erib, ko'k fluoressensiya beradi. Antranil kislotani haydalganda dekarboksillanadi va anilin hosil bo'ladi. Antranil kislota Cd, So, Cu (II), Ni, Zn, Pb va Hg bilan sirka kislota eritmasida (pH 2.5-5) kam eruvchan ichkimolekulyar komplekslar hosil qiladi. Bundan shu metallarni gravimetrik aniqlashda foydalaniladi. Diazotirlanganda antranil kislotadan o-diazobenzoy kislota (ichki tuz) hosil bo'ladi. Unga UB-nur ta'sir ettirib degidrobenzol olinadi. Antranil kislota sirka kislota eritmasida Cu(II) tuzlari bilan och-yashil cho'kma hosil qiladi (m-aminobenzoy kislota esa havorang kompleks beradi), bu kompleks m- va n-aminobenzoy kislotalarning komplekslaridan farq qiladi. Antranil kislotani ortiqcha $SnCl_4$ bilan suyuqlantirib, sovutilgan suyuqlanmani spirtning suvli eritmasi bilan ishlanganda qizil (fuksin) rang paydo bo'ladi.

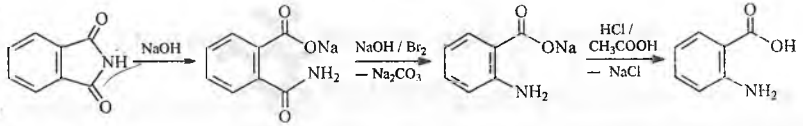
Sanoatda antranil kislota olish usullari: 1) ftal angidridiga ammiakli suv ta'siridan (pH 7.5-8.5, t°) olingan ftalamin kislotaning Na li tuzini NaOCl eritmasi bilan qizdirish (Gofman bo'yicha parchalash):



2) ftalimidning ishqoriy eritmasiga NaOCl yoki NaOBr ta'siri, so'ngra suyultirilgan HCl eritmasi bilan qo'shib qizdirish. Ftalimid olish uchun ftal angidridiga mochevina ta'sir ettiriladi.



Gofman qayta guruhlanishi reaksiyasida antranil kislota olish mumkin. Buning uchun ishqoriy sharoitda ftalimidga brom ta'sir qilinadi, so'ngra xlorid kislota bilan neytrallanadi. Antranil kislotani muz sirka kislota bilan cho'ktiriladi.



Antranil kislotasi indigo va boshqa azobo'yoqlar olishda oraliq mahsulot hisoblanadi. Uning efirlari parfyumeriyada ishlatiladi: $NH_2C_6H_4COOR$ - metilantranilat ($R=CH_3$) va etilantranilat ($R=C_2H_5$) apelsin daraxti gullarining hidiga ega. Antranil kislota geterotsiklik birikmalar (xinazolin hosilalari) olishda ham ishlatiladi. Paxta yog'iga antranil kislota qo'shib rafinatsiyalanganda uning tarkibidagi zaharli polifenol – gossipol cho'ktiriladi (tarkibida gossipol bo'lgan paxta yog'i iste'molga yaroqsiz).

1.8. Betainlar

Betainlar – N-trialkil aminokislotalardir. Azot atomining karboksil guruhga nisbatan joylashgan o'rniga qarab α-, β-, γ- va h.k. betainlar bo'ladi. Betainlar odatda suvda yaxshi, efirda esa kam eriydi.

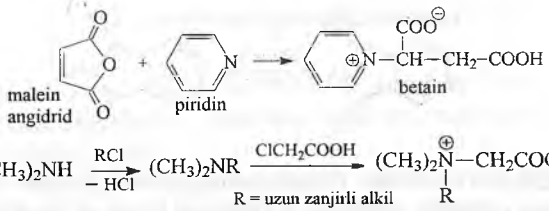
Aminokislotalarni $(CH_3)_2SO_4$ yoki CH_3Cl ta'sirida alkillab betainlar olinadi:



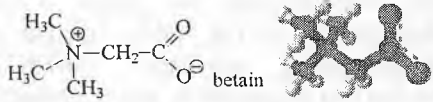
Trialkilaminlarning galogenkarbon kislotalar va laktonlar bilan reaksiyalaridan ham betainlar sintez qilinadi:



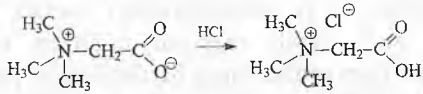
Betainlar olishning boshqa usullariga quyidagilarni misol qilib keltirish mumkin:



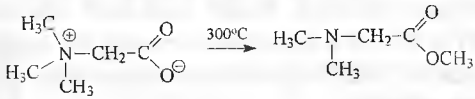
Betain (2-trimetilammoniy atsetat, trimetilaminosirka kislota, N,N,N-trimetilglitsin, betaine) neytral muhitda ichki tuz – svitter ion birikma.



Betainlar kuchli kislotali muhitda tuzlar hosil qiladi:

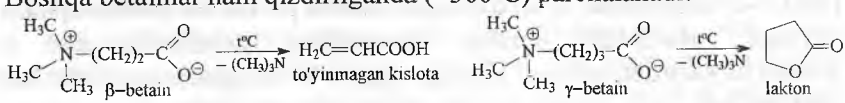


Betain qizdirilganda aminokislotaning metil efirini hosil qiladi:



100g oziq mahsulotida betain miqdori: ismaloq (spinach, 577 mg), bug'doy (wheat bran, 360 mg), lavlagi 256 mg ni tashkil etadi. Biosintezda xolinning oksidlanishidan dastlab betain aldegidi, uning oksidlanishidan esa betain hosil bo'ladi. Betain hujayra membranasida pospolipidlar sintezini faollashtiradi. U dori vositasi (jigar faoliyatini yaxshilovchi), oziq qo'shimchasi va biokimyoviy testlarda katalizator sifatida ishlatiladi. Betain yaxshi namlovchi va osmoprotektor bo'lib, hujayralarni suv yo'qotishdan saqlaydi. Krem va niqoblarda namlovchi sifatida ishlatiladi. Uning hosilalari sirt faol birikmalardir. Betain terining tashki ko'rinishini (konditsioner) yaxshilashi va kompozitsiyalarning oquvchanligini oshirishi sababli kosmetika vositalari tayyorlashda keng qo'llaniladi.

Boshqa betainlar ham qizdirilganda (~300°C) parchalanadi:



Betainlar og'ir metallar (Pb, Au, Pt) bilan kompleks birikmalar hosil qiladi.

2. Peptidlar va oqsillar. Klassifikatsiyasi. Umumiy xossalari

Oqsillar (belki; proteins) barcha tirik organizmlar tarkibiga kiradi, ularning, ayniqsa, inson va hayvon organizmidagi ahamiyati juda katta. Mushaklar, qoplama to'qimalar (teri), ichki a'zolar, qon asosan oqsil moddalaridan tashkil topgan.

Tuproqdan N, P, S, Fe, Mg kabi elementlarni o'zlashtirgan holda o'simlik fotosintez jarayonida aminokislota va oqsillarni sintez qiladi.

Ma'lumki o'simlik atmosferadagi N_2 azotni o'zlashtiradi. Hayvon organizmi aminokislotalarni tayyor holda oziqdan oladi va ularning asosida o'z organizmining oqsillarini quradi. Almashinadigan aminokislotalar esa hayvon organizmida sintez qilinadi.

Erda oqsil moddalarining hosil bo'lishini tushuntiruvchi nazariyalardan biriga ko'ra atmosferadagi metan, suv, ammiak va vodorod quyosh nuri, elektr razryadi ta'sirlari natijasida reaksion qobiliyati yuqori bo'lgan radikallarga parchalanadi. Bu radikallar bir biri bilan reaksiyaga kirishib murakkab organik birikmalarni hosil qiladi. Yuqorida keltirilgan nazariya Nobel mukofoti sovrindori X. Uri va uning o'quvchisi S. Miller tomonidan o'z tastig'ini topgan (1953y). Ular bunday aralashmadan tarkibida aminokislotalar ham bo'lgan murakkab moddalarni sintez qilganlar.

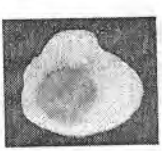
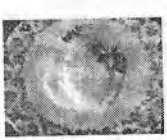


X.K. Uri
(1893-1981)

1934y Nobel mukofoti sohibi X.K. Uri (Urey) deyteriyni kashf etgan. Og'ir suvning mavjudligini ko'rsatib bergan. Keyinchalik kosmokimyo bilan shug'ullangan.

Oqsillar α-aminokislotalarning biopolimerlaridir. Gidrolizlanganida faqat α-aminokislotlar hosil qiladigan oqsillar *proteinlar (oddiy oqsillar)* deyiladi. *Murakkab oqsillar (proteidlar)* gidrolizida esa α-aminokislotalardan tashqari boshqa organik va noorganik moddalar ham hosil bo'ladi.

Oqsillar yuqori molekulyar massaga ega, ularning ko'pchiligi suvda erib kolloid eritmalar hosil qiladi. Bu eritmalarga noorganik tuzlar, og'ir metall tuzlari, organik erituvchilar qo'shilganda yoki qizdirilganda *denaturatsiya* (tabiiy tuzilishining buzilishi) hisobiga oqsillar cho'kmaga tushadi.


Pishirilganda denaturatsiya bo'lgan tovuq tuxumi oqsillari

Oqsillarni ajratish va tozalashda maxsus usullar ishlatiladi. Masalan, *dializda* noorganik tuzlar va kichik molekulyar organik birikmalar kollodiy, sellofan kabi yarim o'tkazgich membranalar orqali o'tkaziladi. Oqsillar yuqori molekulyar birikma bo'lganligi sababli bu membranalar orqali o'ta olmaydi. Shuningdek, *elektroforez, ion-almashinish smolalari* va *molekulyar to'rlarda xromatografiya qilish, liofil vakuumda quritish* (muzlagan suvni yuqori vakuumda bug'latish) usullari ham qo'llaniladi. Oqsillarning molekulyar massalari yuqori molekulyar birikma kimyosi usullarida aniqlanadi.

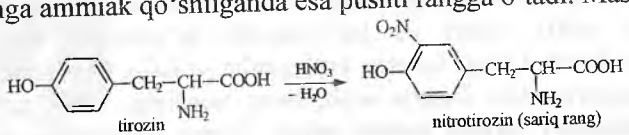


A. Tiselius
(1902-1971)

1948y Nobel mukofoti sohibi A. Tiseliusning asosiy ishlari yuqori molekulyar birikmalarning elektroforezi va xromatografiyasiga bag'ishlangan. U qon zardobi oqsillarining kompleks tabiatini ko'rsatib bergan.

Oqsillarga xos sifat reaksiyalar

1. Barcha oqsillar (va peptidlar) ishqoriy muhitda Cu^{2+} tuzlari bilan ($CuSO_4$/NaOH) ishlanganda binafsha rangli kompleks hosil qiladi – *biuret reaksiyasi*. Bu kompleksni spektrofotometrik usulda miqdoriy aniqlash mumkin.
2. Ningidrinning suvli eritmasi bilan qaynatilganda ko'k rang paydo bo'lishi – *ningidrin reaksiyasi* deyiladi. Bu reaksiya yordamida aminokislota, peptid va oqsillardagi aminoguruhlar miqdori aniqlanadi (19.7.4. bo'limga qarang).
3. *Ksantoprotein reaksiyasi* – tarkibida aromatik halqa tutgan aminokislotaga ega oqsillar konsentrlangan HNO_3 ta'sirida sariq tusga kiradi, unga ammiak qo'shilganda esa pushti rangga o'tadi. Masalan:



tirozin nitrotirozin (sariq rang)

4. *Millon reaksiyasi* – tarkibida tirozin tutgan oqsillar simob nitrati, nitrat va nitrit kislotalari aralashmasi bo'lgan eritmada qaynatilganda qizil-jigar rang cho'kma tushadi.

5. Arginin tarkibidagi guanidin guruhini aniqlashda *Sakaguchi reaksiyasi* ishlatiladi. Unga ko'ra guanidinlar α-naftol va NaOCl ta'sirida ishqoriy muhitda qizil rang beradi.
6. Triptofandagi indol halqasi *Erlix reaksiyasi* (sulfat kislotada p-dimetilaminobenzaldegid bilan ta'sirlashib qizil-binafsha rang hosil bo'lishi) bo'yicha aniqlanishi mumkin.
7. *Pauli reaksiyasi* – gistidin va tirozin qoldiqlari ishqoriy muhitda diazobenzolsulfokislota bilan ta'sirlashib, qizil rangli birikmalar hosil qiladi.

Oddiy oqsillar xossalariga ko'ra bir necha turlarga bo'linadi.
1. *Albumin*lar suvda eriydi, qizdirilganda quyuqlashadi, neytral muhitga ega, tuz eritmalari ta'sirida cho'kmaga tushishi qiyin. Tovuq tuxumi oqsili, qon zardobi, mushak to'qimalari va sut albuminlari shular jumlasidandir. Sut albumini boshqa oqsil – kazein bilan birga sut tarkibida bo'ladi; sut qaynatilganda hosil bo'ladigan ko'piklar asosan albuminlardan iborat.
2. *Globulin*lar suvda erimaydi, tuzlarning past konsentratsiyali eritmalarida eriydi. Lekin tuz konsentratsiyasi oshirilganda qayta cho'kmaga tushadi. Ular kuchsiz kislota xossasiga ega. Ularga fibrinogen, qon zardobi globulini, mushak to'qimasi globulini, tovuq tuxumi oqsili globulini misol bo'ladi. Ko'pgina o'simlik oqsillari globulinlardan iborat.
3. *Giston*lar asos xossali oqsillar bo'lib - leykotsit va qizil qon tanachalari nukleoproteidlari tarkibiga kiradi.
4. Kristall tuz hosil qiluvchi *protamin*lar tarkibida oltingugurt bo'lmaydi. Ular kuchli asos xossaga ega va eng sodda tuzilishdagi oqsillar bo'lib, baliq spermatozoidi nukleoproteidlari tarkibiga kiradi.
5. *Prolamin*lar 80%li spirtda eriydigan donli o'simliklar tarkibida uchraydigan oqsillardir. Ularning vakili gliadin unning elimi (masalan, bug'doy uni) tarkibida ko'p bo'ladi. Elim tarkibidagi boshqa oqsillar spirtda erimaydi.
6. *Skleroprotein*lar erimaydigan oqsillar bo'lib, hayvonlarning qoplovchi to'qimalari (teri), skleti va biriktiruvchi to'qimalari shu turdagi oqsillardan iborat. Ularga keratin, kollagenlar, elastin, fibroinlar kiradi.

Oltingugurtga boy *keratin* soch, shox, tumshuq, tirnoq va terining yuqori qatlamlari asosini tashkil etadi. Tovuq tuxumining po'chog'i tarkibi ohak va keratindan tashkil topgan. Agar tuxum ohagi kislotada eritilsa, keratinli yumshoq parda qoladi, tuxum po'chog'i ichidagi parda ham keratindan iborat.

Kollagenlar hayvon organizmida keng tarqalgan. Biriktiruvchi to'qimalar (teri), tog'aylar kollagenlardan (asosan glitsin, prolin va oksiprolin) tashkil topadi. Umurtqali hayvon suyaklari noorganik moddalar ($CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$), yog'lar va kollagenlardan tashkil topgan.

Elastin pay va boshqa elastik biriktiruvchi to'qimalar tarkibiga kiradi.

Xom ipak iplari *fibroin* oqsilidan (asosan glitsin, L-alanin, L-serin va L-tirozindan) iborat, ular seritsin – elim vazifasini o'tovchi oqsil moddasi bilan qoplangan. Suvda qaynatilganda ipak seritsindan (erib ketishi hisobiga) tozalanadi.

Murakkab oqsil – proteidlar ham bir necha xil bo'ladi.

1. *Fosfoproteid*lar tarkibida fosfat kislota bo'lib, ular kislota tabiatga ega. Ularning vakili bo'lgan sut kazeini ishqorlarning kuchsiz eritmalarida eriydi va tuz hosil qiladi. Karbonat tuzlaridan CO_2 ni siqib chiqaradi. Sut tarkibida u kalsiyli tuz holida bo'ladi. Kezein tuzlari kezeinatlar deyiladi. Fosfoproteidlarning boshqa vakili vitellin tuxum sarig'i tarkibiga kiradi.

2. *Nukleoproteid*lar hujayra yadrolarida bo'lib, ular gidrolizlanganda oqsil va nuklein kislotalarga ajraladi. Nukleoproteidlarga ribosoma misol bo'ladi.

3. *Xromoproteid*lar oqsillarning bo'yovchi moddalar bilan hosil qilgan birikmalaridir. Masalan, qizil qon tanachalarining bo'yoq moddasi gemoglobin inson va hayvon hayotida katta ahamiyatga ega. U o'pkadagi kislorodni barcha to'qimalarga tashiydi. Shuningdek, u plazma bilan birgalikda qon pHini boshqaradi, organizmda karbonat kislotasini tashiydi. Gemoglobin zaharli CO gazini biriktirganida kislorod tashish xossasini yo'qotadi.



V. dyu Vino
(1901-1978)

1955y Nobel mukofoti sohibi dyu Vino (du Vigneaud) siklik peptid gormonlari bo'lgan oksitotsin (mayin mushaklar qisqarishini boshqaruvchi) va vazopressinlarni (suv almashinishini boshqaruvchi) sintez qilgan. U siklik peptidlarni ajratish, identifikatsiya qilish va umumiy sintezi sohasida izlanishlar olib borgan.

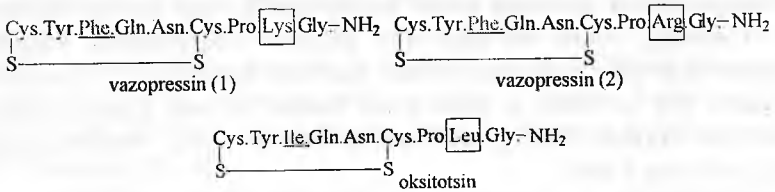
4. *Glikoproteid*lar oligo- va polisaxaridlarning oqsillar bilan birikmalaridir. Odatda ular jag' osti bezlari, jigar, oshqozon va ichak

bezlarida hosil bo'ladi. Boshqalari tog'aylarda, tuxum oqsilida, ko'zning shishasimon tanasida uchraydi.

5. *Lipoproteid*lar gidroliz qilinganda oqsil bilan birga efirda eriydigan yog'lar, letsitinlar va boshqa fosfatidlarni hosil qiladi.

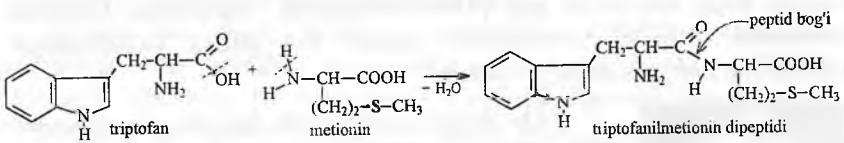
Ayrim peptidlar tirik organizmlar hayotida muhim vazifani bajaradi. Bir qator oksidlanish-qaytarilish fermentlarining faol markazlari tarkibiga kiruvchi glutation peptidi to'qimalarda erkin holda uchraydi.

Cho'chqa vazopressini (1), buqa vazopressini (2) (bunday vazopressin ko'plab hayvonlar va inson tanasida ham uchraydi) va buqa oksitotsini tuzilishi o'xshash, ammo kelib chiqishi va xossalari turlicha bo'lgan peptid – gormonlarga misol bo'ladi:

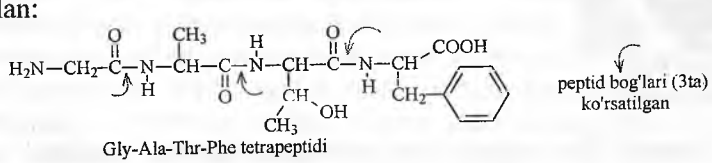


2.1. Peptid bog'i

Oqsillar tarkibidagi aminokislotalarning karboksil va aminoguruhlari hosil qilgan bog'ni *amid bog'i* deyiladi (Danilevskiy, 1891y). Bu holda oqsilni aminokislotalarning "bosh-dum" tipidagi polikondensatsiyasi mahsuloti deb qaraladi.



Biror aminokislotaning -COOH guruhi bilan boshqa aminokislotaning $-NH_2$ guruhi orasidagi kondensatsiyadan hosil bo'ladigan amid bog'i *peptid bog'i* deyiladi. O'zaro peptid bog'lar orqali bog'langan birikmalar *peptid*lar (yoki *polipeptid*lar) deb ataladi. Masalan:



Oqsillarning qisman gidrolizi natijasida peptidlar hosil bo'ladi. Oqsil tuzilishining *peptid nazariyasi* (oqsillar bir-biri bilan peptid bog'lari orqali bog'langan aminokislotalarning sopolimerlaridir) Fisher va Gofmeysterlar tomonidan rivojlantirilgan va u hozirda to'la tasdiqlangan. Polipeptid tarkibiga kirgan aminokislota qoldiqlari soniga ko'ra di-, tri-, tetra- va h. peptidlar bo'ladi. Ulardagi -CO-NH- guruhi *peptid guruhi* deb ataladi.



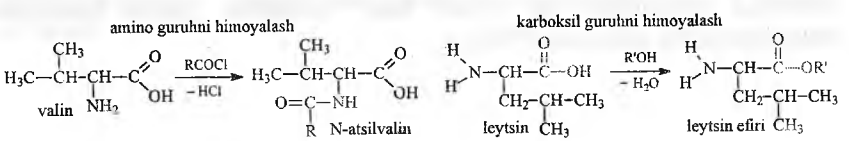
F. Senger
(1918-2013)

Ikki karra Nobel mukofoti sohibi 1958y va sovrindori 1980y F. Senger (Sanger)ning asosiy ilmiy ishlari oqsillar va nuklein kislotalar kimyosiga bag'ishlangan. Peptidlardagi oxirgi aminoguruhni aniqlashning dinitroftorbenzol usulini ishlab chiqqan, insulin tuzilishini aniqlagan ($C_{337}N_{65}O_{75}S_6$, 3ta sulfid ko'prigi va 2ta zanjirdan iborat: A zanjir 22ta aminokislota qoldig'idan, B zanjir 30ta aminokislota qoldig'idan iborat). Bu insulin va boshqa gormonlarni sintez qilishga asos bo'ldi. RNK va DNK tuzilishini o'rganishda R^{32} izotopidan foydalanishni taklif etgan, bu 10^{-6} g miqdordagi modda bilan ishlash imkonini beradi. Matritsada DNKning fermentativ sintezi asosida uning birlamchi tuzilishini aniqlash usulini taklif etgan

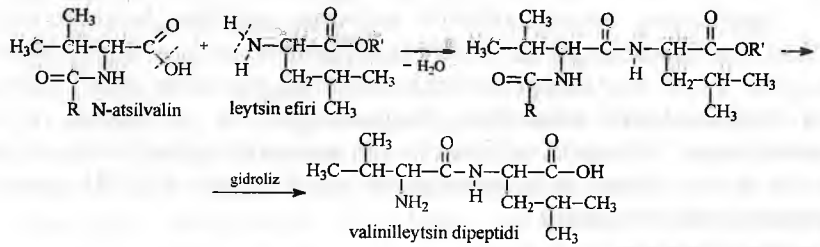
Hozirda peptidlar sintez qilishning ko'plab usullari ishlab chiqilgan, shuningdek, ular asosida nisbatan sodda oqsillar – insulin, ribonukleaza, vazopressin, oksitotsin va h. sintezlari amalga oshirilgan.

Ikkita aminokislotani (masalan, valin va leytsin) peptid bog'i orqali biriktirish (valinilleytsin olish) uchun 1) dastlab valinning aminoguruhi va leytsinning karboksil guruhi himoya qilinadi (qo'shimcha reaksiyalar oldini olish maqsadida); 2) peptid bog'i hosil qilinadi; 3) himoya guruhlari olib tashlanadi. Himoya guruhlari peptid sintezi jarayonida -NH_2 va -COOH guruhlarni ishonchli himoyalashi va jarayon oxirida peptidni parchalamasdan oson ajralishi kerak.

Odatda aminoguruhni himoyalash uchun uni atsillanadi, karboksil guruh esa murakkab efirga o'tkaziladi:

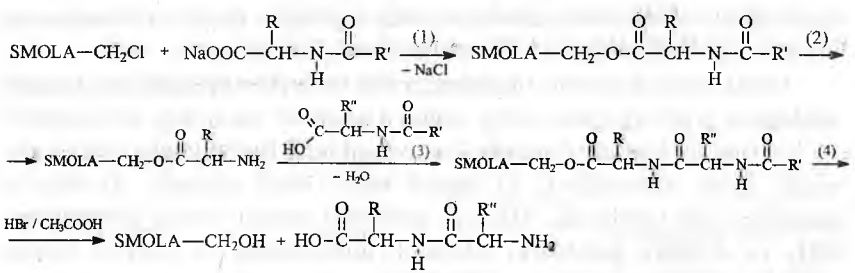


So'ngra peptid bog'i hosil qilish uchun N-atsilvalinning karboksil guruhi faollashtiriladi (masalan, xlorangidridga o'tkazish yoki kuchli suv tortib oluvchi moddalar qo'llash) va kondensatsiya jarayoni olib boriladi:



Jarayon oxirida himoya guruhlari olib tashlanadi (gidroliz).

Merrifild (1960y) tomonidan *peptidlarning qattiq fazadagi sintezi* taklif qilingan. Bunda himoyalangan -NH_2 guruhli birinchi aminokislota qattiq tashuvchi - ion-almashinish smolasiga biriktiriladi (uning tarkibida dastlab -CH_2Cl guruhi bo'ladi) va "langar" bog'l hosil qilinadi (1-bosqich). So'ngra aminoguruh himoyasi olib tashlanadi (2-bosqich). Smola orqali -NH_2 guruhi himoyalangan boshqa aminokislota eritmasi suv tortib oluvchi moddalar ishtirokida o'tkaziladi va birinchi-ikkinchi aminokislotalar orasida peptid bog'i hosil qilinadi (3-bosqich). Himoya guruhini uzib, peptid sintezini davom ettirish mumkin. Peptid zanjiri o'stirilishi tugatilgandan keyin "langar" murakkab efir bog'ini gidroliz qilinadi va polipeptidni smoladan yuvib olinadi:



Usul peptid sintezi jarayonini avtomatlashtirish imkonini beradi. Masalan, 124 aminokislota qoldiqlaridan iborat ribonukleaza oqsili Merrifild tomonidan bir oydan kam muddatda (369ta ketma-ket reaksiya) sintez qilingan (1968y).



R.B. Merrifild
(1921-2006)

1984y Nobel mukofoti sohibi R.B. Merrifild (Merrifield) istalgan tuzilishdagi peptidlarni qattiq fazada sintez qilish sohasida ishlagan. Pirimidinlarni miqdoriy tahlil qilishning biokimyoviy usulini ishlab chiqqan. Bradikinin, angiotenzin, deaminooksitotsin, insulin va A ribonukleazani birinchilardan bo'lib sintez qilgan. Uning izlanishlari enzimlar, gormonlar va antitelalar tuzilishi bo'yicha biokimyo, farmakologiya va tibbiyot sohasidagi ishlarga katta turtki bo'lgan.

Tirik organizmda aminokislotalardan oqsillar sintezi ribosomada RNK olib kelgan genetik ma'lumot asosida amalga oshadi. Bu jarayon *translyatsiya* deb ataladi.



U. Gilbert
(1932y.t.)

1980y Nobel mukofoti sovrindori U. Gilbert DNKni sekvenirlashning yangi usulini kashf qilgan. Gilbert hayotning paydo bo'lishida "RNK dunyo-si" gipotezasini qo'llagan.



P. Berg
(1926y.t.)

1980y Nobel mukofoti sovrindori P.N. Berg aminokislotalarni faollantirish va oqsil sintezida DNK va RNK ning boshqaruvchiligi mexanizmini o'rgangan. Berg hamkasblari bilan birinchi rekombinant DNK (r-DNK)ni sintez qilgan. Har bir aminokislota uchun o'zining t-RNKsi bo'lishini aniqlagan. Bunda ishtirok etadigan fermentlar tuzilishi va o'ziga xosligini o'rgangan. DNK transkripsiyasi mexanizmini o'rganib, RNK-polimerazani ajratib olgan. Ikkita DNK molekulasini bir-biriga ulash sohasida katta ishlarni amalga oshirgan.



K. Mullis
(1944y.t.)

1993y Nobel mukofoti sovrindori K. Mullis oqsillar strukturasi va sintezini o'rgangan.



M. Smit
(1932-2000)

1993y Nobel mukofoti sovrindori M. Smit (Smith) nuklein kislotalar sintezi sohasida izlanishlar olib borgan. Polimeraza zanjir reaksiyasini kashf etgan.



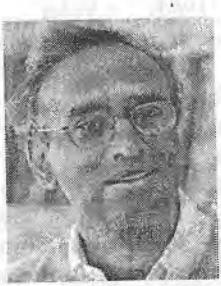
A. Yonat
(1939y.t.)

2009y Nobel mukofoti sovrindori A. Yonat kristallograf olima, ribosomaning strukturasi va funksiyalarini o'rgangan. U ribosoma strukturasini rentgen tuzilish usulida o'rganuvchilarning peshqadamlaridan biridir. Past haroratdagi oqsillar kristallografiyasi usulini birinchi bo'lib amaliyotda qo'llagan. Antibiotiklarning ribosomaga ta'siri va organizmning antibiotiklarga qarshi kurashishi mexanizmlari sohasidagi izlanishlari muhim ahamiyatga ega.



T. A. Steitz
(Steitz, 1940y.t.)

2009y Nobel mukofoti sovrindorlari prokariot ribosomaning strukturasi va funksiyalarini o'rgangan.



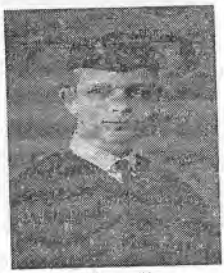
V. Ramakrishnan
(1952y.t.)

2.2. Oqsil molekulalarining tuzilishi

Oqsilning o'ziga xosligi uning molekulasi tarkibidagi polipeptid zanjiri uzunligi, tarkibi va tuzilishi, shuningdek, polipeptid zanjiridagi

orientatsiyalar, konformatsiyalar, ularning gidratlanish darajalari kabi juda ko'p omillarga bog'liq.

Ko'plab polipeptidlar va oqsillar uchun eng qulay joylashish α-spiral konformatsion shakl hisoblanadi (Poling, 1952y). α-Spiraldagi peptid zanjirlari shunday o'ralganki, 3-4 aminokislota qoldiqlari bilan ajratilgan –CONH- amid guruhi H atomi va karbonil >C=O guruhlari orasida vodorod bog'lari yuzaga keladi. Vodorod bog'lari spiralning asosiy o'qiga parallel holda bo'lib, uning o'ramlari orasidagi masofa 0.55nm ga teng. Spiralning bitta o'ramida ~3.6ta aminokislota qoldig'i joylashadi. Aminokislotalarning yon zanjirlari α-spiralning tashqi tomonida bo'ladi. Yon zanjir guruhlarining fazoviy ta'siri natijasida normal α-spiral birmuncha egilishi (buralishi) mumkin.



L.K. Poling
(1901-1994)

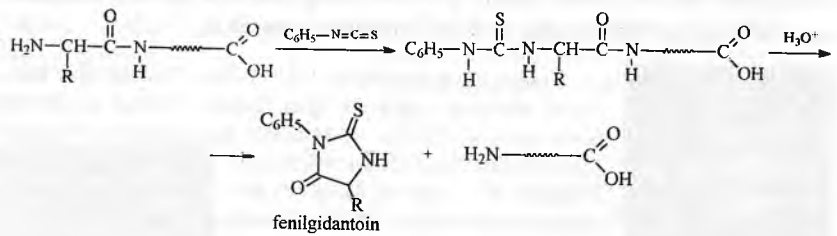
Kimyogar, kristallograf L.K. Poling (Pauling) ikki karra Nobel mukofoti sohibi bo'lgan: kimyo (1954y) va tinchlik ishlari uchun (1962y). U kimyoviy bog' tabiatini o'rganish (oqsillarning molekulyar tuzilishi) bilan shug'ullangan. Vitamin C ning biologik ta'siri, amaliy va nazariy tomonlarini o'rganib, u bilan davolash terapiyasini qo'llab quvvatlagan. Ortomolekulyar tibbiyot nazariyasida vitaminlar va aminokislotalar ahamiyatini yoritib bergan. Kimyogar bo'lgani holda gemoglobindagi 1ta amino-kislotaning boshqasiga almashib qolishi uning kislorod tashish xossasini yo'qotishini aniqlab, serpovid anemiya kasalligining sababini ochib bergan.

Oqsillarning tuzilishida bir necha murakkablashish darajalari mavjud. Masalan, *oqsillarning birlamchi strukturasi* polipeptid zanjiridagi aminokislotalarning bog'lanish ketma-ketligini ifodalaydi. Zanjirning buralganligi (α-spiral, vodorod bog'lari hisobiga) *oqsillarning ikkilamchi strukturasi* deyiladi. Spiral shaklda buralgan zanjirning egilishi va gidratlanishi *oqsillarning uchlamchi strukturasini* belgilaydi. Bir necha polipeptid zanjirlaridan iborat oqsillarda shu zanjirlarning o'zaro ta'sirini aniqlovchi *to'rtlamchi struktura* ham mavjud bo'ladi.

Oqsillarning birlamchi strukturasi bosqichma-bosqich kimyoviy yoki "proteaza" fermentlari ta'sirida parchalash (destruksiya) orqali aniqlanadi. Ma'lum aminokislotalar orasidagi bog'larnigina uzadigan proteazalarni tanlash va gidroliz jarayonini boshqarish (vaqt, temperatura va pH) hisobiga turli bo'laklarni olish mumkin, ular asosida esa dastlabki oqsil molekulasi tuzilishi haqida xulosa qilinadi.

Zanjirning oxirgi guruhlarini aniqlash usuli birlamchi strukturani aniqlashda katta ahamiyatga ega.

C-Oxirgi (ozod –COOH guruhli) aminokislotalar karboksipeptidaza fermenti orqali aniqlanadi. Bu ferment polipeptid yoki oqsil molekulasidan C-oxirgi aminokislotani tanlab ajratadi. Jarayonni takrorlab barcha aminokislotalar ketma-ketligini aniqlash mumkin. N-Oxirgi (ozod -NH_2 guruhli) aminokislotani aniqlash usulida (Edmon) polipeptid yoki oqsilga fenilizotiotsianat ta'sir ettiriladi. Bunda oxirgi -NH_2 guruh hisobiga tegishli feniltiomochevina hosil bo'ladi. Uning gidrolizidan fenilgidantoin ajralib, molekulaning boshqa qismlari o'zgarishsiz qoladi:



Fenilgidantoindagi aminokislotani aniqlangandan (gaz suyuqlik xromatografiyasi) so'ng jarayon barcha aminokislotalar aniqlanguncha davom ettiriladi.

Qisqa uzunlikdagi chiziqli polipeptidlar (asosan siklik peptidlar) tarkibidagi aminokislotalar ketma-ketligi mass-spektrometriya usulida ham muvaffaqiyatli aniqlanadi. Oqsillarning kislota-asos xossalari va izoelektrik nuqtalari ularning molekulalari tarkibidagi kislota va asos xossali aminokislotalar soni va joylashishi bilan belgilanadi.



T. Svedberg
(1884-1971)

1926y Nobel mukofoti sohibi T. Svedbergning ilmiy izlanishlari kolloid kimyo, molekulalarning shakli va o'lchamini aniqlash, elektroforezga bag'ishlangan. Braun harakatini amalda isbot qilgan. Eritmalardan kolloid zarrachalarni ajratishning ultratsentrifugalash usulini ishlab chiqqan. Birinchi ultratsentrifugalarni yasab, oqsillar fizik-kimyosi rivojiga katta hissa qo'shgan. Sedimentatsion analizda sedimentatsiya tezligining markazdan qochma tezlanishga nisbati birligi – svedberg uning sharafiga qo'yilgan (1 svedberg = 10^{-13} soniya, S. Masalan, oqsil 7S.

Aminokislotalar ketma-ketligi oqsilning eruvchanligiga va undagi molekulalararo ta'sirlar darajasiga ham hissa qo'shadi. Bir xil turdagi

aminokislotalardan iborat peptidlarda, odatda, kuchli ichkimolekulyar ta'sirlar sababidan eruvchanlik kam bo'ladi. Boshqa turdagi aminokislotalar zanjirga kiritilganda esa ichkimolekulyar ta'sirlar susayadi. Oqsillarning molekulyar massalarini diffuziya tezligini, ultratsentrifugadagi sedimentatsiya tezligini o'lchash va elektron mikroskop yordamida oqsil molekulasining o'lchamlarini aniqlash orqali topiladi.

Elektron mikroskop va rentgen tuzilishi analizi yordamida oqsil molekulasi va uning og'ir metallar bilan komplekslari shakli haqida ma'lumot olish mumkin.



M.F. Peruts
(1914-2002)

1962y Nobel mukofoti sovrindori M.F. Peruts (Perutz) oqsil kristallanishida og'ir metall tuzlarini qo'llab, ularning rentgen tuzilish analizini takomillashtirgan. Gemoglobin misolida oqsillarning fazoviy tuzilishi haqidagi ma'lumotni birinchi bo'lib olgan. Keyinchalik Peruts usuli minglab oqsillarning tuzilishini o'rganishga tadbiq etildi. U 1980 yillarda oqsillarning kichik molekulyar birikmalar bilan ta'sirini analiz qilish asoslarini yo'lga qo'ydi, bu farmatsevtika sanoatida dori vositalarining dizaynini qurishga imkon berdi.

Oqsillar moddalar almashinishini boshqaruvchi *gormon*lar, biologik jarayon katalizatorlari - *ferment*lar, organizmning qurilish materiallari (kollagen biriktiruvchi to'qima, keratin soch), Fe^{+2} ionlariga ega gemoglobin O_2 tashuvchi bo'lib, bir qator biologik funksiyalarni bajaradi.

Akademik Sh.I. Solihov (1944y.t.) biorganik kimyo va biotexnologiya sohasidagi yirik olimdir. Uning tadqiqotlari peptidlar va oqsillar tuzilishi va xossalarini o'rganish bilan bog'liq. U O'rta Osiyo hayvonlarining zaharlari tarkibidagi toksinlar, fermentlar va boshqa biologik faol birikmalarning tuzilishi va funksiyalarini o'rgangan. Natijada 50 dan ortiq zaharli fiziologik faol oqsillar va peptidlar ajratib olgan, tuzilishini aniqlagan. U g'o'za fitogormonining ta'sir mexanizmini tadqiq etgan, etilen, auksin, sitokinin retseptorlarini olgan va funksiyalarini o'rgangan. Bu izlanishlari asosida defoliatsiyalash va o'stiruvchi moddalar skriningi mezoni ishlab chiqilgan. Uning rahbarligida kam miqdorda gossipol saqlagan kunjara olish texnologiyasi ishlab chiqarishga joriy qilingan.



J. Samner
(1887-1955)

1946y. Nobel mukofoti sovrindori J.B. Samner (Sumner) - birinchi marta kristall fermentni (ureaza) ajratib olgan va fermentlarning oqsil tabiatini isbotlagan.



J. G. Nortrop
(1891-1987)

1946y. Nobel mukofoti sovrindori J. G. Nortrop (Northrop)ning asosiy ilmiy izlanishlari fermentlar biokimyosiga bag'ishlangan. Hamkasblari bilan birinchi marta proteolitik fermentlarni kristall holda ajratib olgan: pepsin, tripsin va b., shuningdek, viruslar-dan birini va difteriya antitoksinini ajratgan. J. Samnerdan keyin fermentlarning oqsil tabiatini isbotlab bergan. "Fermentlar va virus oqsillarini toza holda ajratish sohasida ishlagan.



U.M. Stenli
(1904-1971)

1946y. Nobel mukofoti sovrindori U.M. Stenli (Stanley)ning asosiy ilmiy izlanishlari viruslarning kimyoviy tarkibi, ularning biokimyosi, reproduksiyasi, mutatsiyalari, saraton muammolariga bag'ishlangan. Tamaki mozaikasi virusini kristall holda ajratib olgan, bu bilan toza holdagi virus vositalarini olish va ularni o'rganishni boshlab bergan. Poliomielit virusini ajratib olgan.



K. B. Anfinsen
(1916-1995)

1972y Nobel mukofoti sovrindori K. B. Anfinsen fermentlar tuzilishini o'rgangan. Uning 200 dan ortiq maqolalari oqsillar tuzilishi va funksiyasi orasidagi bog'liqlikni aniqlashga bag'ishlangan. Ribonukleaza A qaytar denaturatsiyaga uchrashi va fermentativ faolligini saqlab qolishini aniqlagan. U oqsilning fazoviy tuzilishga ega bo'lish informatsiyasi aminokislotalar ketma-ketligida saqlanadi deb hisoblagan. Ribonukleaza A ning aminokislota ketma-ketligi va uning biologik faol konformatsiyasi orasidagi bog'lanishni aniqlagan.

Qondagi ayrim oqsillar antitelalar hosil qilib, organizmning kasalliklarga qarshiligini ta'minlaydi. Nukleoproteidlar genlarning muhim tarkibiy qismi bo'lib, irsiy ma'lumotlarni nasllarga o'tkazadi. Viruslar ham oqsil qobig'iga joylashgan nukleoproteidlardan iborat.



S. Mur
(1913-1982)

1972y Nobel mukofoti sovrindori S. Mur (Moore) oqsillar, jumladan, ribonukleaza fermenti tuzilishini o'rgangan; kimyoviy tahlilning xromatografik usullarini ishlab chiqqan; U.Stayn bilan hamkorlikda aminokislotalarni xromatografik ajratish va miqdoriy aniqlash avtomatik qurilmasini taklif qilgan. Fermentlar kimyosiga katta hissa qo'shgan.



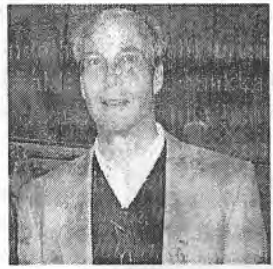
U.G. Stayn
(1911-1980)

1972y Nobel mukofoti sovrindori U.G. Stayn (Stein)ning ilmiy ishlari oqsillar va fermentlarning analitik kimyosiga bag'ish-langan. Ion-almashinish xromatografiyasida aminokislotalarni miqdoriy aniqlash usulini ishlab chiqqan. Ribonukleaza fermentining birlamchi tuzilishini hamkorlikda aniqlagan. Fermentlarning faol markazlari tuzilishini o'rgangan.



E. Buxner
(1860-1917)

1907y Nobel mukofoti sohibi E. Buxner (Buchner) hujayradan tashqaridagi fermentatsiyani kashf etgan, biologik kimyo sohasida izlanishlar olib birgan. Zimazani ajratib olgan.

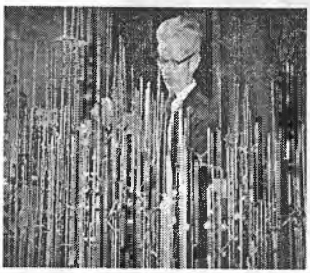


R.D. Kornberg
(1947y.t.)

2006y Nobel mukofoti sohibi R.D. Kornberg hujayralarning genetik ma'lumotlarni nusxa ko'chirishi mexanizmini o'rgangan.

Oqsillarning birlamchi tuzilishidagi aminokislotalarning o'zaro bog'lanishi misolida oqsillarning qanchalik turli-tuman bo'lishini tasavvur qilish mumkin. Masalan, 2ta aminokislota qoldig'idan iborat peptid 2ta izomerga ega (Ala.Gly va Gly.Ala.) bo'lsa, 3ta aminokislotadan iborat dipeptid izomerlari soni 6taga etadi; 4ta aminokislota 24ta izomer tripeptidlarni hosil qiladi; 5tasi – 120ta; 20tasi

– 243290200817664000ta izomer peptidlarga ega bo‘ladi. Polipeptid zanjirlaridan iborat oqsil molekulalari tarkibida 20dan ortiq aminokislota qoldiqlari bo‘lishi va ularda bitta aminokislota bir necha marta takror kelishi mumkinligi, shuningdek, oqsilning 2 va undan ortiq polipeptid zanjirlaridan iborat bo‘lishi mumkinligi izomerlar sonining juda ko‘p bo‘lishiga olib keladi.



J.K. Kendryu
(1917-1997)

1962y Nobel mukofoti sovrindori J.K. Kendryu (Kendrew) globulin oqsili tuzilishini o‘rgangan. Oqsil molekulalarini rentgen tuzilish analizi usulida o‘rgangan. Birinchi bo‘lib mioglobin oqsilidagi polipeptid zanjirlarining fazoviy joylashishini, α-spiral mavjudligini isbot qilgan. "Journal of Molecular Biology" jurnalining asoschisi va bosh redaktori bo‘lgan.

Tirik organizmlardagi biokimyoviy reaksiyalar *fermentlar* katalizatorligida amalga oshadi. Fermentlar ko‘pincha faqat oqsildan iborat bo‘lishi yoki oqsil qism (apoferment, apoenzim) va oqsil tabiatli bo‘lmagan koferment guruhlar (koenzim) birikmasidan iborat bo‘lishi ham mumkin. Odatda kofermentlar biror vitaminga o‘xshash tuzilishga ega bo‘ladi.



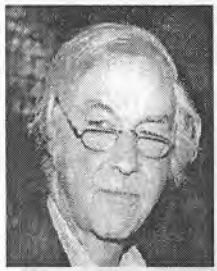
P. Agre
(1949y.t.)

2003y Nobel mukofoti sovrindori P. Agre akvaporin 1 ni kashf etgan va unung xossalarini o‘rgangan. Akvaporin (aquaporin)lar membranada kanallar hosil qiluvchi oqsillar bolib, hujayraga suv kirishi va chiqishini ta’minlaydi, boshqa eruvchan moddalar va ionlarning oqimiga to‘sqinlik qiladi. Akvaglitseroporinlar suvdan tashqari glitserin, CO_2, NH_3 va mochevinani o‘tkazadi. Ammo akvaporinlar zaryadlangan zarrachalarni umuman o‘tkazmaydi. Bu esa membranada elektrokimyoviy potensialning saqlanishiga xizmat qiladi.



R. Makkinnon
(1956y.t.)

2003y Nobel mukofoti sovrindori R. Makkinnon (MacKinnon) biokimyogar va krisstallograf, ion kanallarini o'rgangan. Kalsiyning hujayra membranasidagi tashilishini, kaltsiy kanalining chayon zahridan olingan toksin bilan o'zaro ta'sirini tadqiq etgan. Kalsiy kanallari nerv tizimi va yurak faoliyatida muhim ahamiyatga ega. Makkinnon bakteriya kaltsiy kanalining 3 o'lchamli molekulyar strukturasini kristallografiya usuli yordamida aniqlagan va bu kanallar selektivligini (kanalning Ca^{2+} ionlarini o'tkazishi va Na^{+} ionlarini o'tkazmasligining sababini) kashf etgan.



R. Xuber
(1937y.t.)

1988y Nobel mukofoti sovrindori R. Xuber (Huber) organik birikmalar, jumladan, oqsillarning kristallografiyasini o'rgangan. Pushti Rhodopseudomonas viridis bakteriyasi tarkibidagi fotosintezda ishtirok etuvchi oqsilning kristall tuzilishini o'rganib, reaksion markazning tuzilishini aniqlagan. Bu esa yuqori o'simliklardagi fotosintez (xloroplastlarda) jarayoni mexanizmini tushinishga katta xizmat qilgan.



I. Dayzenxofer
(1943y.t.)

1988y Nobel mukofoti sovrindori I. Dayzenxofer (Deisenhofer) Xuber va Mixel bilan birgalikda 10000 dan ortiq atomlarning oqsillar bilan kompleks hosil qilishini o'rgangan.



H. Mixel
(1948y.t.)

1988y Nobel mukofoti sovrindori H. Mixel (Michel) galobakteriyalardagi ATFaza faolligini, membrana oqsillarining rentgen tuzilishini o'rgangan.

P.X. Yo'ldoshev (1929y.t.) g'o'za urug'i oqsillarining tuzilishi va funksiyalarini o'rgangan. Ikki turdagi 8ta polipeptid zanjiridan iborat 7S

globulinining tuzilishini o'rgangan. Bu oqsilning polipeptid zanjiridagi 135ta aminokislotaning ketma-ketligini aniqlagan. G'o'za urug'idan bir necha ferment ajratib olingan va biokimyoviy xossalari o'rganilgan. O'rta Osiyo kanakunjuti (клещевина)dan zaharli oqsil – Ritsin ajratilgan va uning birlamchi tuzilishi o'rganilgan. Gossipium hirsutum va Gossipium barbadense g'o'za urug'laridan maxsus belgili oqsillar ajratilgan. Carica papaya o'simligi fermentlarini o'rganish asosida Kukumazim dori vositasi yaratgan. P.X. Yo'ldoshev Vinca turiga mansub o'simliklardan 36ta alkaloid ajratib olgan; ularning tuzilishi va absolyut konfiguratsiyasini o'rgangan. U ajratib olgan alkaloidlaridan *vinkanin* – markaziy nerv tizimi qo'zg'atuvchisi, *vinkametrin* – tug'ishni stimullovchi bachadon vositasi, *ervinin* - nafas analeptigi, *metvin* – jarrohlik amaliyotida boshqariladigan gipotoniyada ishlatish uchun taklif qilingan.

Hozirda yashil, sariq, ko'k, qizil rangli fluoressensiya beruvchi oqsillar aniqlangan bo'lib ular biologiya, biotexnologiya va boshqa sohalarda qo'llanilmoqda.



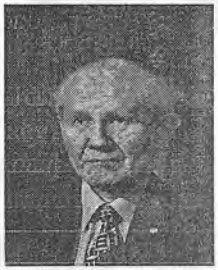
M. Chalfi
(1947y.t.)

2008y Nobel mukofoti sovrindori M. Chalfi (Chalfie) yashil fluoressent oqsillar (GFP)ni kashf etgan, ularning ishlatilishini rivojlantirgan. Nerv hujayralarining rivojlanishi va funksiyalarini o'rganishda C. elegans nematodasini ishlatgan.



R. Sien
(1952y.t.)

2008y Nobel mukofoti sovrindori R. Sien yashil fluoressent oqsillarni kashf etib. ishlatilishini rivojlantirgan. Soatlab kimyo laboratoriyasida tajribalar olib borgan Sien 16 yoshida iqtidorli yoshlarni izlash umummilliy tanlovida o'zining dastlabki mukofotini Intel kompaniyasidan olgan edi.



O. Simomura
(1928y.t.)

2008y Nobel mukofoti sovrindori O. Simomura yashil fluoressent oqsillarni kashf etib, ularning ishlatilishini rivojlantirgan. U organik kimyo va dengiz biologiyasi sohalarida faoliyat olib borgan.

2.3. Sun'iy oziqlar

Inson va hayvon organizmi o'z hayotiy faoliyatini me'yorida davom ettirishi uchun suv va noorganik tuzlardan tashqari, oqsillar, uglevodlar, yog'lar va boshqa organik birikmalarni o'zlashtirishi shart. Hozirgi vaqtda oziq-ovqat mahsulotlarining ishlab chiqarilishi, iste'moli va tarkibining tahlili dunyo aholisining yarmi qoniqarsiz ovqatlanishini ko'rsatadi. Bu birinchi navbatda oqsil tanqisligi bilan bog'liq. Insoniyat ehtiyojini minimal qondirish uchun hozirgidan ko'ra bir necha marta ko'p oqsil ishlab chiqarilishi zarur bo'ladi.

Ma'lumki o'simlik va hayvon mahsulotlarining tarkibidagi aminokislotalar o'zaro farq qiladi. Masalan, o'simliklarda lizin, treonin va triptofan bo'lmaydi yoki juda kam miqdorlarda bo'ladi. Ular inson organizmida ham sintez qilinmaydi. Shuning uchun ham insoniyatga o'simlikdan olinadigan oziqadan tashqari hayvon oqsillari ham zarurdir.



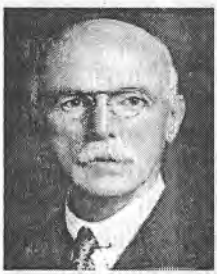
A. Virtanen
(1895-1973)

1945y Nobel mukofoti sohibi A. Virtanen qishloq xo'jaligi va oziq moddalari kimyosi sohasida ilmiy izlanishlar olib borgan. Omuxta emni konservatsiyalash usulini ishlab chiqqan. Em tarkibidagi oqsil va vitaminlarning parchalanishiga olib keluvchi kimyoviy reaksiyalarni nazorat qilishga erishgan. O'simlikning azotni o'zlashtirishi bo'yicha tadqiqotlar olib borgan.

Oqsillar odatda rangsiz, hidsiz va ta'msiz bo'ladi. To'laqonli oqsil saqlagan oziq albatta, o'z tarkibida almashinmaydigan aminokislotalarga ega bo'lishi zarur. Oqsilli oziqning sun'iy sintezi quyidagi bosqichlarni o'z ichiga oladi: - ko'p tonnali arzon sintez usuli; - sintetik ratsematlar aralashmasidan L-qator antipodlarni ajratish; - oziqni shakllantirish, unga rang va hid berish. Sanoat miqyosidagi oqsil sintezining istiqbolli usuli biotexnologik sintezdir.

Sun'iy oziq (artificial food) turli moddalar (aminokislotalar, oqsillar, lipidlar, uglevodlar)dan olinadi. Buning uchun ular dastlab go'sht va sut sanoatining ikkilamchi xom-ashyosidan, boshoqli (злаковых), yog'li va dukkakli (бобовых) o'simliklardan, mikroorganizmlardan, oziq qo'shimchalaridan ajratiladi. Sun'iy oziq tabiiy xom-ashyodan ajratilishi yoki mineral xom-ashyodan maqsadli sintez usulida olinishi mumkin.

Ularga oziq qo‘shimchalari, vitaminlar, mineral kislotalar, mikroelementlar va b. qo‘shiladi. Ular glyukoza, saxaroza, sirka kislotasi, metanol, uglevodorodlardan mikrobiologik usulda, fermentativ yoki organik sintez usullarida olinadi. Sun’iy oziq eruvchan bo‘lishi, bo‘kishi, qovushqoqligi, sirt faolligi, tola va gel hosil qilishi, oshqozon-ichak tizimida hazm bo‘lishi talab etiladi.



A. Garden
(1865-1940)

1929y Nobel mukofoti sovrindori A. Garden (Harden) spirtlarning bijg‘ishi va unda qatnashuvchi fermentlarni o‘rgangan.



S.f. E.-Xelpin
(1873-1964)

1929y Nobel mukofoti sovrindori S.f Eyler-Xelpin (Euler-Chelpin) uglevodlar o‘zgarishining kinetikasini o‘rgangan, ularning fermentatsiyasi mexanizmini aniqlagan. Tirik organizmdagi reaksiyalar fermentlar ta’sirida tezlashishini qayd qilgan va uni biokataliz deb atashni taklif etgan. Vitamin A ning tuzilishi va ta’sir mexanizmini o‘rgangan, β-karotin ko‘z pigmentida bo‘lishi va u provitamin A ekanligini ko‘rsatib bergan. O‘smalar biokimyosi sohasida tadqiqotlar o‘tkazgan.

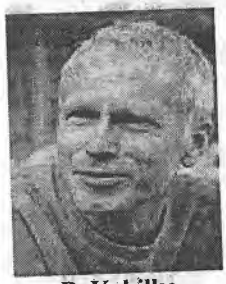
“Sintetik oziq” – sintez qilingan birikmalardan iborat bo‘ladi, masalan, maxsus dori xossali parhez taomlar. “To‘plam mahsulotlar” tabiiy oziqqa qo‘shimchalar qo‘shib tayyorlanadi, masalan, kolbasa mahsulotlari, farsh. Sanoatda oqsil almashtiruvchilari soya, bug‘doy, sutdan olinadi. Dunyo bo‘yicha aminokislotalar ishlab chiqarish yiliga 600 ming tonna, glyukoza-fruktoza sharbatlari - 3 mln. tonnadan ortiqni tashkil etadi. AQShda yiliga soya dukkaklaridan ~300 ming tonna oqsil ajratilib, ular yordamida go‘sht mahsulotlarining deyarli 10% almashtiriladi. Sun’iy oziq olinishi ularni arzonlashtirish va oziq mahsulotlari ishlab chiqarilishini ko‘paytirish imkonini beradi. Ularning tarkibida mikroorganizmlar rivojlanishi uchun sharoit yo‘qligi bois uzoq saqlanishi mumkin.

Sun'iy oziq tushunchasini sintetik usulda polimerlar ishlab chiqarish kabi oziq mahsuloti ishlab chiqarish deb tushunmaslik kerak. Shu bilan birga sun'iy ravishda tayyorlanadigan oziqlar organizmga salbiy ta'sir ko'rsatmasligi zarurdir. Akademik A. N. Nesmeyanov va uning shogirdlari tomonidan olib borilgan ishlar oziq mahsulotlariga ma'lum shakl va ta'm kiritishdan iborat bo'lgan. Masalan, pishloqdan "qora ikra" tayyorlangan. Keyinchalik sun'iy oziqqa dengiz tuhfasining qayta ishlanish mahsulotlari ham kira boshlagan. Masalan, o'simlik xom-ashyosidan sun'iy go'sht tayyorlash uchun soya oqsili ajratiladi va undan tola hosil qilinadi, natijada go'sht tuzilishiga o'xshash qavatlar olinadi. Yog' va boshqa qo'shimchalar qo'shilganida bu mahsulot hayvon go'shti almashtiruvchisi sifatida ishlatilishi mumkin.



R. Lefkovits
(1943y.t.)

2012y Nobel mukofoti sovrindori R. Lefkovits (Lefkowitz) G-oqsillarga bog'langan retseptorlar sohasida kimyoviy tadqiqotlar olib borgan vrach. U retseptorlar biologiyasi va signallarni qayta ishlash bilan shug'ullangan, β-adrenergik va unga yaqin retseptor-larning ketma-ketligi, tuzilishi va vazifalarini batafsil bayon qilgan; ularni boshqaruvchi GRK-kinaza va β-arrestinlarni kashf qilgan; β-adrenergik retseptor ishiga javobgar genni klonlashtirgan. Natijasida 8ta boshqa adrenergik (adrenoretseptor, noradrenalin) retseptorlarning genlari ham klonlashtirilgan. Bu tajribalar β-adrenergik retseptorlar o'xshash molekulyar tuzulishga ega ekanligini ko'rsatgan. Hozirda inson tanasida bu turga mansub 1000ta retseptor aniqlangan. Ularning barchasi o'xshash mexanizmda ishlaydi, bu esa ularni samarali qo'llash imkonini beradi. Masalan, retsept bo'yicha beriladigan 30-50% dori preparatlari bunday retseptor-"qulflar" uchun "kalit" vazifasini bajaradi.



B. Kobilka
(1955y.t.)

2012y Nobel mukofoti sovrindori B. Kobilka amerikalik kristallograf, kimyo sohasida G-oqsillar bilan bog'langan retseptorlarni o'rganish sohasida tadqiqotlar olib borgan. U Lefkovits rahbarligida β_2-adrenergik retseptorlarni klonlashtirgan. Kobilka G-oqsillar bilan kon'yugirlangan retseptorlarning tuzilishi va funksionalligini o'rgangan. β_2-Adrenergik retseptorlarning molekulyar tuzilishini aniqlagan. GPCR-retseptorlari tuzilishini o'rgangan.

Jelatin (jelatina) - rangsiz yoki och sariq tusli oqsil, shaffof qovushqoq massa, hayvonlar biriktiruvchi to'qimalarini (kollagen) qayta ishlash

(denaturatsiya) mahsuloti. Jelatin oziq-ovqat, farmatsevtika sanoatlarida ishlatiladi, fotomateriallar, matbaa bo'yoqlari, kosmetika vositalari tarkibiga kiradi.



A. Gershko
(1937y.t.)

2004y Nobel mukofoti sovrindori A. Gershko (Hershko) proteasomalardagi oqsillar degradatsiyasi jarayonida ubikvitinning ahamiyatini o'rgangan.



A. Chexanover
(1947y.t.)

2004y Nobel mukofoti sovrindori A. Chexanover (Ciechanover) lizosomasi bo'lmagan hujayra ichki proteolizini o'rgnishda retikulotsitlarni model sifatida qo'llagan.



I.A. Rouz
(1926y.t.)

2004y Nobel mukofoti sovrindori I.A. Rouz (Rose) proteasomalardagi oqsillar degradatsiyasi jarayonida ubikvitinning ahamiyatini o'rgangan.



Savol va topshiriqlar

1. Rentgen tuzilish tahlili aminosirka kislotasidagi 2ta C-O bog'i bir xil (0.127nm) uzunlikda bo'lib, karboksilat ionidani C-O bog' uzunligiga tengligini ko'rsatgan. Aminokislotaning qanday struktura formulasi keltirilgan ma'lumotga mos keladi?

2. Nima sababdan xlorsirka va oksisirka kislotalari past suyuqlanish temperaturalariga ega (61 va 80°C) bo'lgani holda aminosirka kislota 250°C dan yuqorida parchalanish bilan suyuqlanadi?

3. L-Alaninning IQ-spektrida (KBr tabletkalarida olingan) quyidagi yutilish chiziqlari mavjud: 3040-2400, 2105, 1623, 1592, 1527, 1456, 1412cm^{-1}. Ular qaysi guruhlarning tebranishlariga mos keladi? Nega spektrda karbonil CO (1720 cm^{-1}) va aminoguruh (3300-3400 cm^{-1})larga mos yutilish chiziqlari qayd etilmagan?

OLTINCHI QISM

XXIV BOB. ORGANIK BIRIKMALARNING BIOLOGIK FAOLLIGI

Atrof-olam qo'ynidagi inson unga zarar yetkazadigan bo'lsa, bu oxir oqibat o'ziga zarar bo'lishi bugungi kunda yoshu-qariga ma'lum. Inson boshqa vositalar qatori kimyoviy birikmalar yordamida o'z hayotini yaxshilashga urinar ekan, Yeru ko'kdagi barqaror muvozanatga salbiy ta'sir qilmaslik yo'llarini izlashi lozim. Insoniyatning oziq-ovqatga bo'lgan ehtiyojini ta'minlashda qishloq xo'jaligining rivojlanishi muhim o'rin tutadi. Qishloq xo'jaligining rivoji esa ma'lum ma'noda ekologik muvozanatning buzilishiga olib keladi. Bu organik va mineral o'g'itlar, tuproqqa kimyoviy ishlov berish, shuningdek, pestitsidlarni qo'llash bilan bog'liq. Pestitsidlarning qo'llanilishi albatta atrof muhitga salbiy ta'sir qiladi. Ammo masalaning ijtimoiy, iqtisodiy, ekologik tomonlarini kompleks o'rganib, pestitsidlarni ishlatish masalasini ijobiy hal qilish mumkin.

1. Pestitsidlarning klassifikatsiyasi

Zararli organizmlarni yo'qotishda ishlatiladigan kimyoviy birikmalar *pestitsidlar* deb nomlanadi. Pestitsidlar organizmdagi fermentlarga ingibitor sifatida ta'sir qiladi (zaharlaydi) va ayrim biologik jarayonlarni to'xtatadi.

Ishlatish yo'nalishiga ko'ra pestitsidlarning quyidagi turlari mavjud: *akaritsidlar* - kanalarga qarshi, *algitsidlar* - suv o'tlari va boshqa suv o'simliklarini yo'qotishda, *antiseptiklar* - mikroorganizmlar tomonidan metall bo'lmagan qurilmalarni himoyalash, *arboritsidlar* - keraksiz yog'ochlashgan va buta o'simliklarni yo'qotish, *bakteritsidlar* - bakteriyalar va o'simliklarning bakteriyalar bilan bog'liq kasalliklariga qarshi, *gerbitsidlar* - begona o'tlarga qarshi, *zootsidlar* (*rodentotsidlar*) - kemiruvchilarga qarshi, *insektitsidlar* - zararli hashoratlarga qarshi, *limatsidlar (mollyuskotsidlar)* - mollyuska va qorinoyoqlilarga qarshi, *nematotsidlar* - nematodalar(chuvalchanglar)ga qarshi, *fungitsidlar* - o'simlik kasalliklari va turli zamburug'larga qarshi ishlatiladi.

O‘simliklarni o‘stiruvchi (*stimulyatorlar*) yoki o‘sishni tormozlovchi kimyoviy vositalar, o‘simlik bargini to‘kuvchi (*defoliantlar*) va qurituvchilar (*desikantlar*), hashoratlarni qo‘rqituvchi (*repellentlar*), hashoratlarni jalb qiluvchi (*attraktantlar*) va hashoratlarni sterillovchilar (jinsiy *sterilizatorlar*) ham pestitsidlar qatoriga kiritiladi.

Qishloq xo‘jaligi va boshqa sohalarda gerbitsidlar, fungitsidlar va insektitsidlar keng ishlatiladi. Pestitsidlarga quyidagi talablar qo‘yiladi: - yuqori biologik faollik, - sarf me’yorining kamligi, - zararli organizmga tanlab ta’sir qilishi, - inson va hayvonlarga zaharli ta’sir qilmasligi, - tuproq mikroorganizmlari tomonidan tez faolsizlanishi (parchalanishi) va h.k.

2. Gerbitsidlar

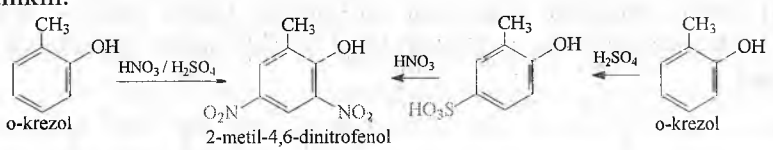
O‘simlikka ta’sir qilish tabiatiga ko‘ra gerbitsidlar 2ta asosiy guruhga bo‘linadi: *yoppasiga* barcha turdagi o‘simliklarga *ta’sir qiluvchi* va *tanlab* (selektiv) ba’zi o‘simliklarga *ta’sir qiluvchi*, boshqalariga nisbatan zararsiz bo‘lgan gerbitsidlar. Yoppasiga ta’sir qiluvchi gerbitsidlar sanoat korxonalari, aerodrom, avtomobil va temir yo‘llari, yuqori kuchlanishli elektr tarmoqlari joylashgan hudud va ba’zi suv havzalari atrofidagi o‘simliklarni yo‘qotishda ishlatiladi. Ikkinchi guruh gerbitsidlar esa madaniy o‘simliklarni begona o‘tlardan himoyalash maqsadida qo‘llaniladi. Gerbitsidlarning bunday bo‘linishi shartli bo‘lib, ular konsentratsiya va sarf me’yori o‘zgarganida bir turdan ikkinchisiga o‘tishi mumkin. Shuningdek, sarf meyori kamayganda o‘simlikka o‘stiruvchi ta’sir ko‘rsatadigan, ya’ni stimulyatorlik xossali gerbitsidlar (masalan, 2,4-dixlorfenoksisirka kislota) ham ma’lum.

Ta’sir qilish mexanizmiga ko‘ra fitogormonlar kabi regulyator (boshqaruvchi) tipidagi va zaharlovchi (toksikant) - fotosintez ingibitorlari bo‘lgan gerbitsidlar bo‘ladi. O‘simlikka ta’sirining tashqi belgilariga ko‘ra gerbitsidlar 3 turga bo‘linadi: *kontakt* ta’sir qiluvchi, *sistemali* ta’sir qiluvchi, o‘simlik ildiz tizimiga yoki urug‘iga ta’sir qiluvchi gerbitsidlar. Kontakt ta’sir qiluvchi gerbitsidlar bevosita o‘simlikka tegishi natijasida uning bargi va tanasini zararlaydi, bunda o‘simlikning me’yoriy hayot faoliyati buziladi va nobud bo‘ladi. Bunday gerbitsidlar qo‘llanilganda ba’zan o‘simlikning ayrim qismlari rivojlanishda davom etishi mumkin. Bu ushbu guruhga mansub gerbitsidlardagi ta’sir qiluvchi moddalarning o‘simlik tanasida harakatlana olmasligi bilan bog‘liq. Sistemali ta’sir qiluvchi gerbitsidlarning ta’sir qiluvchi moddalari o‘simlik tanasida harakatlana oladi. Ular

o‘simlik bargi va ildiziga tushganidan keyin tezda butun tanasiga tarqaladi va uni nobud qiladi. Bu turdagi gerbitsidlarni qo‘llash ildiz tizimi baquvvat bo‘lgan begona o‘tlar va ko‘p yillik begona o‘tlarga qarshi kurashda yaxshi samara beradi. O‘simlik ildiz tizimiga yoki urug‘iga ta’sir qiluvchi gerbitsidlar bilan tuproqqa ishlov berilib, ular ta’sirida begona o‘tlarning urug‘i, o‘sayotgan urug‘i va ildizi zararlantiriladi. Ularni *tuproq gerbitsidlari* (почвенные гербициды) deb ham ataladi. Kontakt tipidagi gerbitsidlar o‘stirilayotgan madaniy o‘simlik urug‘lariga zararsiz bo‘lgan hollarda defoliant va desikant sifatida ham ishlatilishi mumkin. Arboritsid va algitsidlar ko‘p hollarda gerbitsidlarga kiritiladi.

Myrmelachista schumanni Emery (“limon chumolilari”) turiga mansub ishchi chumolilar *Duroia hirsuta* turidan boshqa barcha yashil o‘simliklar bargiga chumoli kislotasini gerbitsid sifatida purkash orqali uni nobud qiladi. Amazonka qirg‘oqlaridagi ba’zi o‘rmonlarda shu sababli Duroia hirsuta turidan tashqari daraxtlar bo‘lmaydi.

Dastlabki organik gerbitsid - 2-metil-4,6-dinitrofenolning natriyli tuzi bo‘lgan. Uni o-krezolni nitrolovchi aralashma bilan nitrolash yoki dastlab kons. H_2SO_4 bilan sulfolab, so‘ngra nitrolash orqali olish mumkin:



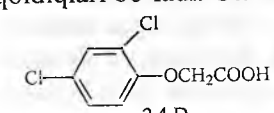
Fenollarning fiziologik faolligi spirtlarnikidan sezilarli darajada yuqori. Ular gerbitsid, fungitsid, insektitsid va bakteritsid xossalarga ega. Aromatik halqaga galogen, nitro-, tiotsianat, alkil-guruhlari kiritilishi ularning pestitsid faolligini oshiradi. Alkil radikali zanjirining ortishi ham dastlab pestitsid faolligi ortishiga olib keladi, so‘ngra kamayadi. C_4 va C_5 alkil guruhi tutgan alkilfenollarning gerbitsid faolligi eng yuqori bo‘lishi aniqlangan.

Regulyator tipidagi gerbitsidlar - *ariloksialkilkarbon kislotalari hosilalari* bo‘lib, ularda indolilsirka kislotadagi kabi gormonal funksiyalar mavjud. Bunday gormonal preparatlar bilan o‘simlikka ishlov berilganda fitogormonlar disbalansi yuzaga keladi, o‘simlikning normal rivojlanishi buziladi, u nam va oziq moddalari yetishmasligidan nobud bo‘ladi. Fenoksisirka kislotasi tarkibiga galogen atomlarining kirishi ularning fiziologik faolligini oshiradi. Shuningdek, ularning

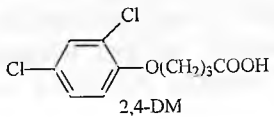
faolligi galogen atomlarining aromatik halqadagi joylashgan o‘rniga ham bog‘lik bo‘lib, dixlorli hosilalar uchun quyidagi qatorda ortadi:

2,6- < 3,5- < 3,4- < 2,5- < 2,4-.

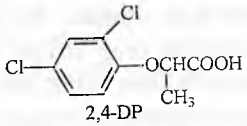
2,4-Dixlorfenol yoki 2-metil-4-xlorfenol hosilalari (2,4-D, 2,4-DM, 2,4-DP, 2M-4X va b. kabi shartli belgili moddalar) shu turdagi gerbitsidlarga kiradi. Ularning tarkibida sirka, propion va moy kislota qoldiqlari bo‘ladi. Ular sut emizuvchilar uchun zararsiz.



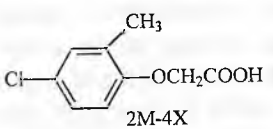
2,4-D



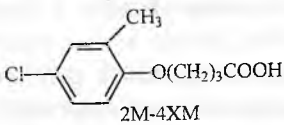
2,4-DM



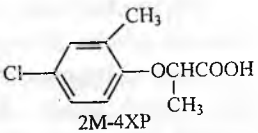
2,4-DP



2M-4X



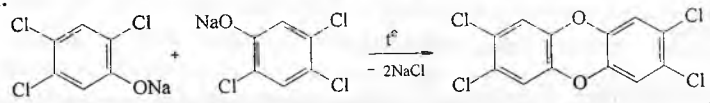
2M-4XM



2M-4XP

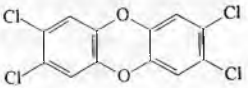
Bu turdagi gerbitsidlarning ko‘pchiligi 0.01% konsentratsiyalarda gerbitsid sifatida ishlatiladi, 0.001% dan kam konsentratsiyalarda esa o‘stiruvchi ta’sirga ega bo‘ladi.

2,4,5-Trixlorfenoksisirka kislota ilgari gerbitsid sifatida ishlatilgan. Uni ishlab chiqarish jarayonida qo‘shimcha kuchli zahar - *dioksin* (2,3,7,8-tetraxlordibenz-p-dioksin) hosil bo‘lishi salbiy oqibatlarga olib keladi.



Oz miqdordagi dioksin ta’sirida insonlarda teri kasalliklari kelib chiqadi, immun va qon aylanish sistemasi buziladi, jigar va buyrak zararlanadi, o‘sma (rak) kasalliklari rivojlanadi.



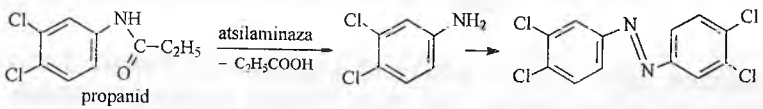


Dibenzo[b,e]-1,4-dioksinning xlorli hosilalari qatoridagi kuchli zaharli ta’sir ko‘rsatuvchi 2,3,7,8-tetraxlordibenzo-*para*-dioksin modeli va tuzilish formulasi

*Dioksin*ning suyuq.T. 320-325°C bo‘lib, u 750°C gacha parchalanmaydi, suvda eruvchanligi taxminan 0.001%. Inson organizmiga tushsa, juda ko‘p vaqtda chiqib ketadi. Dioksinning zaharliligi sinil kislotasi, strixnin va b. toksin moddalarga nisbatan ancha

kuchli. Kuzgi xazon barglar yoqilganda dioksin ajralishi sababli ularni yoqish tavsiya etilmaydi.

Propanid gerbitsidining salbiy ta'sirlari ham dioksin tipidagi birikmalar hosil qilishi bilan bog'liq:

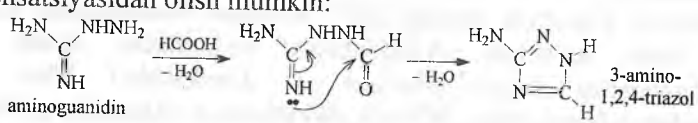


propanid

Regulyator tipidagi gerbitsidlarning ayrim guruhi o'simlik tanasida auksinlar tashilishini to'xtatadi. Ularga fenoksifenoksi-α-propion kislota hosilalari kiradi.

Boshqa guruh regulyator gerbitsidlar - *retardantlar* gibberellinlar biosintezini kamaytiradi va o'simlikning vegetativ o'sishiga to'sqinlik qiladi. Ularga malein kislotasi gidrazidi, xlorxolinxlorid kabi to'rtlamchi ammoniy tuzlari kiradi (keyingi bo'limlarga qarang).

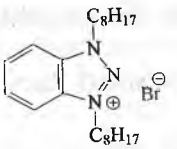
Triazin guruhiga mansub gerbitsidlarning birinchi vakili 2-xlor-4,6-bis(dietilamino)-*simm*-triazin bo'lgan (1955y). Gerbitsid sifatida *3-amino-1,2,4-triazol* (aminotriazol, amitrol – oq kristall, suyuql.T. 159°C, suv va spirtda yaxshi eriydi) keng ishlatilgan. U o'simlikning ildizi va yer ustki qismlari tomonidan oson o'zlashtiriladi va tezda xlorozga olib keladi. Bunga aminotriazolning xlorofill molekulasidan pirrol halqalarini siqib chiqarishi va metallar bilan xelat tipidagi birikmalar hosil qilishi sabab bo'ladi. Aminotriazol defoliant va o'sishni boshqarish xossalariga ham ega. Uni aminoguanidinning chumoli kislotasi bilan kondensatsiyasidan olish mumkin:



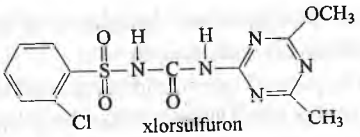
aminoguanidin

3-Amino-1,2,4-triazolning N- va C-atomlarida turli o'rinbosarlar tutgan hosilalarida gerbitsidlik xossa sust ifodalanadi. Ba'zi atsilaminotriazollar qatorida kuchli gerbitsidlar topilgan. Masalan, 1,2,4-triazolil-3-mochevina kuchli gerbitsidlik ta'siridan tashqari, defoliant va desikant faolligiga ham ega.

1,2,3-Triazol hosilalari ham gerbitsidlik faollik namoyon qiladi. Masalan, benztriazol o'simlikning ildiz sistemasi orqali ta'sir qilib, barglar shaklini o'zgartiradi. Dialkilbenztriazolning to'rtlamchi tuzlari yuqori gerbitsid, fungitsid va bakteritsid ta'sirlarga ega. Dioktilbenztriazoliy bromid ularning vakilidir:



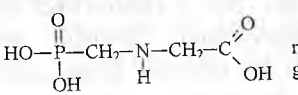
dioktilbenztriazoliy bromid



xlorsulfuron

Xlorsulfuron (glin. telar) - 3-(6-metil-4-metoksi-1,3,5-triazinil-2)-1-(2-xlorfenilsulfonil)mochevina, Du Pont firmasi mahsuloti. Hidsiz oq kristall modda, suyuq.T. 174-178°C. Eruvchanligi (22°C, g/kg): atsetonda 57, geksanda < 0.01, metanolda 14, dixlormetanda 102, toluolda 3, suvda (25°C) 27.9. Kuchsiz kislotali muhitdagi (pH < 5.0) suvli va qutbli erituvchilarda (metanol, atseton) beqaror. Kalamushlar uchun LD_{50} 5545- 6293mg/kg. Teri va ko'z shilliq pardasini yallig'lamaydi. Bug'doy dalalarida ekishdan oldingi va unib chiqishdan keyin tanlab ta'sir qiluvchi gerbitsid sifatida ishlatiladi. Katta bargli bir pallali va dukkakli begona o'tlarga nisbatan 10-50g/ga meyorida samarali ta'sir qiladi. Ta'siri 2-3 yil davom etadi.

Glitsin asosida katta bargli begona o'tlarga qarshi kam zaharli *raundap* (glifosat) gerbitsidi olingan:



raundap gerbitsidi

Akademik H.N. Oripov (1940-1998) tabiiy birikmalar va o'simliklarni kimyoviy himoya qilish vositalari texnologiyasi sohasiga katta hissa qo'shgan. Alkaloidlarni o'simlikdan ajratib olish texnologiyalarini takomillashtirgan. U hamkasblari bilan yangi fungitsidlar (Uzgen, Olgin, KMAX, Nikamizolon, Ridomil), gerbitsidlar (Toluin, Etoksilin, Kussid), o'stiruvchi stimulyatorlar (Rozalin, Tetranil, Doronin, Roslin), defoliantlar (Butilkaptaks) ishlab chiqarildi. Dori vositalari olish texnologiyalari yo'lga qo'yildi (Dezoksipeganin, Medamin, Medapek, Fenasal va b.), dori vositalarini olish sohasiga mexanokimyo tatbiq etildi.

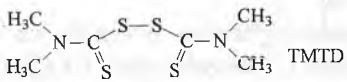
3. Fungitsidlar

Fungitsidlarning o'simlik rivojlanishi davridagi kasalliklariga qarshi kurashda va urug'larga ishlov berishda qo'llaniladigan 2 asosiy turi mavjud. Ekishdan oldin urug'larga ishlov berish ularni turli kasalliklardan himoya qilish maqsadida ishlatiladi. Yashil o'simliklarda

ishlatiladigan fungitsidlar kasallikning oldini oluvchi va uni davolovchi turlarga ham bo‘linadi. Fungitsidlarning ham ta’sir mexanizmiga ko‘ra kontakt va sistemali ta’sir qiluvchi guruhlari bo‘ladi. Antiseptik xossali birikmalar va bakteritsidlar ham fungitsid sifatida qo‘llanilishi mumkin. Ko‘pgina fungitsidlarda kuchsiz ifodalangan bakteritsidlik xususiyati bo‘ladi.

Simoborganik birikmalar (alkilsimob, arilsimob) 1930 yillardan buyon fungitsid sifatida ishlatilib kelingan. Keyinroq ditiokarbamatlar, tiuram-disulfidlar, trixlormetilsulfenilimidlar, benzimidazol va pirimidin hosilalari ishlatilishi yo‘lga qo‘yildi.

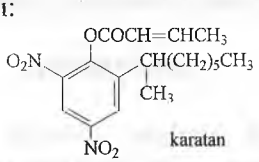
Tiuram (TMTD) ditiokarbamin kislotasi hosilasi, makkajo‘xori va qand lavlagi urug‘lariga ishlov berishda keng miqyosda ishlatilgan. U va uning asosidagi *fentiuram* g‘o‘zaning gommoz va ildiz chirishi kasalliklarida urug‘ga ishlov berish yo‘li bilan qo‘llanilgan. Hozir ularni ishlatish man etilgan.



TMTD

Almashgan fenollarning fungitsid va bakteritsid xossalari ularning gerbitsid va insektitsid xossalaridagi kabi qonuniyatlarga bo‘ysunadi. 4-Xlor(brom)-2-alkilfenollarda fungitsid va bakteritsid xossalari eng yuqori bo‘ladi.

Karatan (mildeks) - fenol hosilasi bo‘lgan fungitsid. Kuchli zahar. Uning sintezi fenolni okten-1 bilan *orto*-alkillashdan boshlanib, jami 5 bosqichni o‘z ichiga oladi:

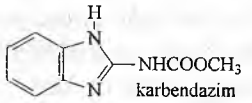


karatan

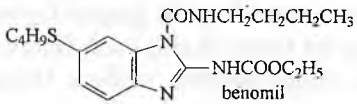
Ridomil gold MTs - sistemali va kontakt ta’sir qiluvchi fungitsid. Kartoshka va pomidorning fitoftoroza va alternarioza, bodring va piyozning peronosporoza, uzum zararkunandalariga qarshi samarali ta’sir ko‘rsatadi.

Olgin ildiz tizimiga ta’sir qiluvchi himoya va davolovchi fungitsid. Ta’sir qiluvchi moddasi - *karbendazim* - benzimidazolil-2-karbamin kislotasining metil efiri, hidsiz kristall. Olgin suvda va ko‘pgina organik erituvchilarda kam, kislotalarda yaxshi eriydi. Ishqoriy muhitda parchalanadi. Olgin 50%-li namlovchi kukun holida ishlab chiqarilgan. Uzumdagi oidium va kulrang chirish kasalligiga qarshi ishlatiladi. Sarf

me'yori 2-3kg/ga. Asalarilarga nisbatan xavfsiz bo'lsada, ishlatilganida 1 sutka himoya qilish zarur. Issiqqonlilarga nisbatan kam zaharli:



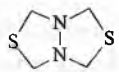
karbendazim



benomil

Benomil (benleyt, uzgen) namlovchi kukun. Sistemali fungitsid, don ekinlari, sabzavotlar (ekishdan oldingi ishlov berish) va mevali daraxtlar kasalliklariga qarshi ishlatiladi. Benomil ko'pgina qishloq xo'jaligi va dorivor madaniy o'simliklarda qo'llashga ruxsat etilgan (0.3-0.6kg/ga). O'simlikning ildiz va bargida yutiladi, asosan kontakt tipida ta'sir qiladi. O'simlik tanasida karbendazimga aylanadi va yuqori fungitsid ta'sir ko'rsatadi. Teri va shilliq pardani zararlantirmaydi, issiqqonlilarga va asalariga nisbatan zararsiz. Benomil va karbendazimlarning o'simlik ildiz tizimiga ta'siri patogen organizm hujayralarining bo'linishini to'xtatishi bilan bog'liq.

Mikroskopik zamburug'lardan o'simlik va materiallarni himoya qilish uchun 3,7-ditia-1,5-diazabitsiklo[3.3.0]oktan birikmasi taklif etilgan, u *Bipolaris sorokiniana, Fusarium oxsporium, Aspergillus fumigates, Aspergillus niger* zamburug'lariga nisbatan fungitsid faolligiga ega. Uni H_2S ning formaldegid va gidrazin bilan siklo-kondensatsiyasidan olish mumkin:

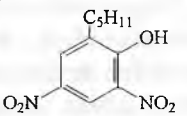


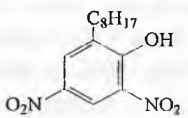
3,7-ditia-1,5-diazabitsiklo[3,3,0]oktan

4. Insektitsidlar

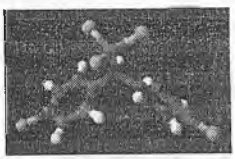
Hasharot tanasining istalgan qismiga tegishi natijasida uni zararlaydigan *kontakt,* oziq orqali hasharot tanasiga kirib uning ichak tizimini zararlantiradigan, o'simlik tanasida harakatlanib, zararkunandalarni zaharlash yo'li bilan ta'sir qiluvchi *sistemali*, nafas yo'llari orqali ta'sir qiluvchi *fumigantlar* kabi insektitsid turlari mavjud.

Germaniyada 4,6-dinitro-2-metilfenol (*antinonnin*) 1892 yilda insektitsid sifatida ishlatilgan. 2,4-Dinitro-6-alkilfenollarning eng yuqori insektitsid faolligi amil- va oktil- guruhli hosilalarda kuzatiladi.

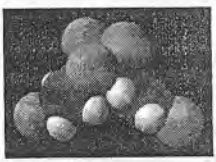




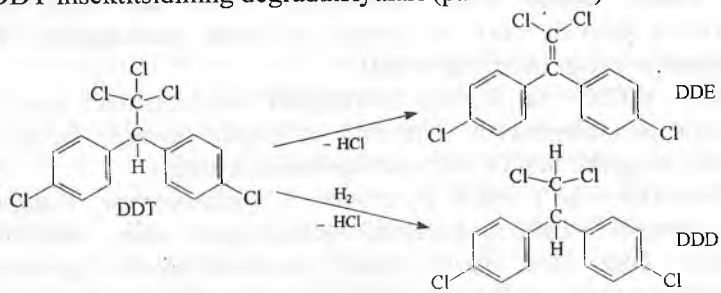
DDT (1,1,1-trixlor-2,2-di(4-xlorfenil)etan yoki trixlormetildi(*p*-xlorfenil)metan, dixlordifeniltrixlormetilmetan) insektitsidi pashshalarga qarshi va g'o'za, soya, araxis zararkunandalariga qarshi ishlatilgan. Chigirtkaga qarshi samarali ta'sirga ega. Inson va hayvon organizmida to'planishi sababli ko'pgina mamlakatlarda ishlatilishi taqiqlangan.



1,1,1-Trixlor-2,2-di-(4-xlorfenil)etan (DDT) modellari



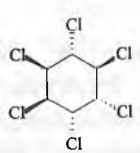
DDT insektitsidining degradatsiyalari (parchalanishi):

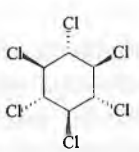


DDE - 1,1'-dixlor-2,2-bis(p-xlorfenil)etilen, DDD - 4,4'-dixlordifenil-dixlor-metilmetan.

Geksaxlorsiklogeksan (GXSG, geksaxloran), 8ta barqaror izomerlarga ega. Ulardan γ-izomerning faolligi eng yuqori.

Izomer	α-	β-	γ-	δ-	ε-	ξ-	η-	θ-
Suyuq.T., °C	157.5-158.5	209	112.8	138-139	218.5-219.5	88-89	89.8-90.5	124-125



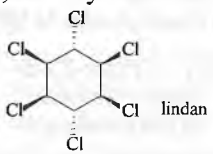


α-1,2,3,4,5,6-Geksaxlorsiklogeksan β-1,2,3,4,5,6 Geksaxlorsiklogeksan

Texnik geksaxlorsiklogeksan tarkibida 60-70% α-izomer, 7-10% β-, 10-15% γ-, 6-7% δ- va 5% atrofida boshqa izomerlar bo'ladi. U sanoatda benzolni fotokimyoviy xlorlash natijasida olinadi. Mahsulot oq yoki oqish rangli, o'ziga xos hidli bo'lib, ko'pgina organik erituvchilarda yaxshi eriydi, suvda erimaydi, qizdirilganda sublimattsiyalanadi. Yorug'lik, oksidlovchilar, kislotalar ta'siriga chidamli. Ishqor eritmalari

ta'sirida trixlorbenzolgacha (asosan 1,2,4-izomer), kislotali sharoitda Zn ta'sirida benzolgacha parchalanadi.

Lindan (1R,2*R*,3*S*,4R,5*R*,6*S*)-1,2,3,4,5,6-geksaxlorsiklogeksan, γ-izomer) insektitsidi kontakt, ichak yo'llari va fumigant ta'sirga ega:

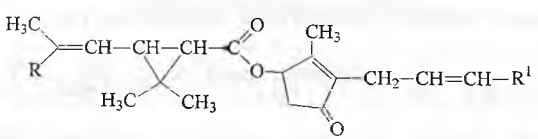


lindan

Hasharotlar organizmiga oson kirib boradi va tezda markaziy nerv tizimini zaharlaydi. Hasharotlarga nisbatan zaharliligi DDT dan 3-4 marta kuchli, ammo ta'sir davomiyligi DDT dan kam, chunki geksaxloran quyosh nuri va issiqliq ta'sirida parchalanadi, ishlov beriladigan yuzadan oson bug'lanadi.

DDT, GXSG va boshqa xlororganik insektitsidlar uzoq vaqt davomida parchalanmaydi. Ularning qoldiqlari hozirgi kunda ham okeanlar, dengizlar tubida, ekin maydonlarida topilgan.

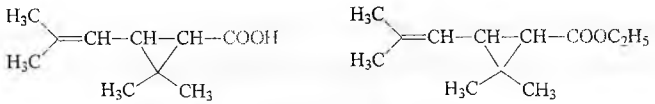
*Piretrin*lar - ko'p yillik *Pirethrum (Chrisanthemum, Tanacetum)* turiga mansub o'tlarning gullarida uchraydigan tabiiy insektitsidlar guruhidir. Ular optik faol, yuqori temperaturalarda qaynaydigan suyuqliklar bo'lib, ko'pchilik organik erituvchilarda eriydi, suvda erimaydi, havoda, asosan yorug'da oson oksidlanadi. Ishqorlar ta'sirida gidrolizlanadi. Kimyoviy tarkibiga ko'ra piretrinlar – murakkab efirlardir:



O'simliklarda hosil bo'ladigan barcha piretrinlar (1R, 3R, 4'S)-konfiguratsiyaga ega. R va R'- tegishlicha E va Z. Piretrinlar kontakt ta'sir qiluvchi insektitsidlardir. Piretrinlar ilgari hasharotlarga qarshi keng ishlatilgan bo'lsada, hozirda ular sintetik piretroidlar tomonidan siqib chiqarilgan. Shunday bo'lsada, piretrinlar ekologik xavfsiz vositalar sifatida ektoparazitlarga (pedikulyoz, kana, ftiriaz va b.) qarshi preparatlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Piretroidlar - tabiiy piretrinlarning sintetik analoglari bo'lgan insektitsidlar. Ular piretrinlarning strukturasini kimyoviy o'zgartirib olinadi. Piretrinlardan farqli ravishda ular barqaror birikmalardir.

1-Avlod piretroidlari - xrizantem kislotasi efirlaridir:



xrizantem kislotasi va uning etil efiri

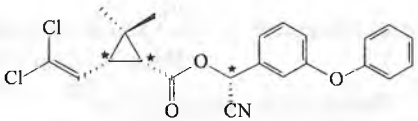
Xrizantem kislotasi suvda kam eriydi, organik erituvchilarda yaxshi eriydi, suyuq.T. 47-50°C. Uning etil efiri suvda erimaydi, etanol, benzol, atseton, dietil efir va boshqa organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

Xrizantem kislotasi efirlarini xrizantem kislotasi xlorangidridi va tegishli spirtning uchlamchi aminlar bilan o‘zaro ta’siridan yoki xrizantem kislotasi etil efirini Na ishtirokida qayta efirlash orqali olinadi. Hasharotlarga qarshi samarali birikmalar siklopentenollar, almashgan benzil spirtlarining efirlari va N-oksimetilimidlar orasida ham topilgan.

1-Avlod piretroidlari asosida quyidagi preparatlar ishlab chiqarilgan: alletrin (2-allil-3-metil-2-siklopenten-4-ol-1-onilxrizantemat), furetrin (2-furfuril-3-metil-2-siklopenten-4-ol-1-onilxrizantemat), sikletrin (2-siklopentenil-3-metil-2-siklopenten-4-ol-1-onilxrizantemat), bartrin (6-xlorpiperonilxrizantemat), dimetrin (2,4-dimetilbenzilxrizantemat), neopinamin [N-(3,4,5,6-tetragidroftalimido)metilxrizantemat]. Bu birikmalar yuqori insektitsid faolligiga ega. Ular ham tabiiy piretrinlar kabi yorug‘lik ta’sirida oson oksidlanadi va shuning uchun asosan yopiq inshootlarda ishlatiladi.

2-Avlod piretroidlari fotooksidlanishga birmuncha barqaror. Ularga 3-(2,2-digalogenvinil)-2,2-dimetilsiklopropankarbon kislotasi efirlari - *permetrin, sipermetrin, deltametrin* (dekametrin, “detsis”) va siklopropan halqasiga ega bo‘lmagan piretroid - *fenvaleratlar* kiradi. Bu birikmalarning samaradorligi yuqori bo‘lib kam miqdorlarda (16-300g/ga, deltametrin 5-20g/ga) qo‘llaniladi. 2-Avlod piretroidlari insektitsid faolligi bo‘yicha piretrinlardan sezilarli ustunlikka ega. Masalan, optik faol *deltametrin* tabiiy piretrindan 900 marta faol. Ular bilan g‘o‘za, kartoshka va boshqa qishloq xo‘jaligi ekinlari va bog‘larda ishlov beriladi, xo‘jalik zararkunandalariga qarshi ham qo‘llaniladi. Kamchiligi: asalari va baliqlarga qarshi kuchli zaharli ta’sir ko‘rsatadi. Sistemali ta’sir ko‘rsatmaydi.

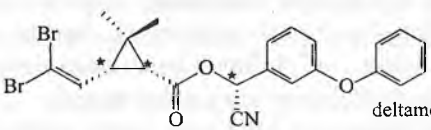
Sipermetrin - (R,S)-α-sian-3-fenoksibenzil (1RS)-*sis-trans*-3-(2,2-dixlorvinil)-2,2-dimetilsiklopropankarboksilat qishloq xo‘jaligida eng ko‘p ishlatiladigan insektitsid:



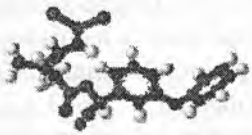
sipermetrin molekulasidagi asimmetrik markazlar

Molekulasida 3ta asimmetrik markazi bo'lgan sipermetrinning 2^3=8ta izomeri mavjud. Bu izomerlarning har biri ma'lum darajada insektoakaritsid faolligi namoyon qiladi. Texnik sipermetrin qovushqoq sariq yoki och-jigarrang asalsimon suyuqlik. Chumolilarga qarshi samarali qo'llaniladi.

Deltametrin $C_{22}H_{19}Br_2NO_3$, (1R)-*sis*-3-{2,2-dibromvinil)-2,2-dimetilsiklopropankarbon kislotasi (S)-3-fenoksi-α-sianbenzil efiri, oq kristall, suyuq.T. 98-101°C. Suvda erimaydi, ko'pgina organik erituvchilarda eriydi. Yorug'likka nisbatan barqaror. Uning molekulasida ham 3ta asimmetrik C mavjud:



deltametrin



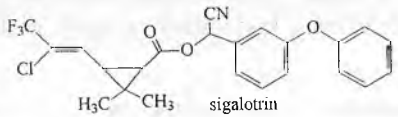
O'simliklarning turli zararkunandalariga qarshi tavsiya qilinadi: olma, o'rik, gilos, anor, donli va dukkakli ekinlar, makkajo'xori, kartoshka, sholi, karam, piyoz, pomidor, g'o'za va b. Ishlatilish me'yori so'ruvchi hasharotlarga qarshi 5-12.5g/ga, kemiruvchilar uchun 12.5-17.5g/ga, qattiq qanotlilar uchun 25-50g/ga ni tashkil etadi.

3-Avlod piretroidlariga *sigalotrin, flutsitrinat, fluvalinat, tralometrin, siflutrin, fenpropatrin, bifetrin, sikloprotrin* va murakkab efir guruhi tutmagan *etofenproks*lar kiradi. Sigalotrin deltametrindan 2.5 marta samarali bo'lib, keng ishlatiladi. Bu piretroidlarning ba'zilari kanalar (akaritsidlar)ga nisbatan samarali, ularning asalari va baliqlarga nisbatan zaharliligi kam.

Karate - piretroid insektitsid bo'lib, qishloq xo'jaligi mahsulotlarini ko'pgina zararkunandalardan (jumladan, kanalardan) saqlashda ishlatiladi.

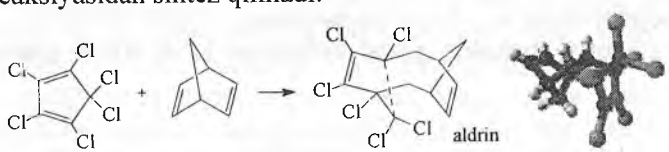
Sigalotrin (3-(2-xlor-3,3,3-triftorpropenil)-2,2-dimetilsiklopropan-karbon kislotasining α-sian-Z-fenoksibenzil efiri) - piretroid insektitsidi. U izomerlar aralashmasidan iborat bo'lib, ulardan λ-sigalotrin eng faolidir. *λ-Sigalotrin* - (Z)-(1R)-*sis*-3-(2-xlor-3,3,3-triftorpropenil)-2,2-dimetilsiklopropankarbon kislotasi (S)-α-sian-3-fenoksibenzil efiri va

(Z)-(1S)-*sis*-3-(2-xlor-3,3,3-triftorpropenil)-2,2-dimetilsiklopropankarbon kislotasi (R)-α-sian-3-fenoksibenzil efirlarining (1:1) aralashmasi:



sigalotrin

Siklik uglevodorodlarning poligalogenli hosilasi bo'lgan *aldrin* geksaxlorsiklopentadien va bitsiklo[2.2.1]geptadien-2,5 larning Dils-Alder reaksiyasidan sintez qilinadi:



aldrin

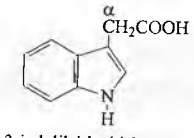
Aldrinning tuproqda yuqori barqarorlikka egaligi sababli ishlatilishi ta'qiqlangan.

Isman (Vankuver, Kanada, 2009y) ayrim o'simliklar ekologik toza pestitsidlar sifatida ishlatilishi mumkinligini aniqlagan (BBC xabari). U *rozmarin, toshcho'p (мимян), chinnigul (гвоздика)* va *yalpiz*ning insektitsid xossalarini o'rganib, ular qishloq xo'jaligi o'simliklarining zararli hasharotlariga qarshi samarli qurol bo'lishi mumkin, degan xulosaga kelgan. Yangi avlod zamonaviy pestitsidlari efir moylariga boy 3-4 turga mansub o'simlik namunalarining suvli eritmalaridan iborat bo'ladi. Bu aralashmalar hozirda ba'zi fermerlar tomonidan qulupnay, ismaloq (шпинат) va tomatlarni kanalardan himoyalash uchun ishlatilmoqda. Ularni ishlatish fermerlar sog'ligi uchun mutlaqo zararsiz bo'lib, zararkunandalar preparatlarga o'rganib qolmaydi. Bu pestitsidlarning kamchiligi ularning ta'sir vaqti kamligidir. Efir moylari bug'lanishi natijasida ular insektitsid ta'sirini yo'qotadi. Demak, qishloq xo'jaligi ekinlariga bu vositalar bilan tez-tez ishlov berilishi kerak. Hozirda olimlar bu preparatlarning samaradorligini, ta'sir vaqtini oshirish yuzasidan ishlanishlar olib borishmoqda.

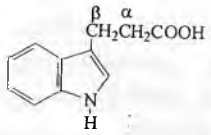
5. O'simlik o'sishini boshqaruvchi birikmalar

Ko'pgina organik birikmalar turli sabablarga ko'ra o'simlik o'sishiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. *Geteroauksin* – 3-indolil sirka kislotasining natriyli tuzi birinchi marta mikroorganizmlardan Kegl tomonidan (1934y) ajratilgan. U shuningdek, yuqori o'simliklarning bargida triptofan aminokislotasidan hosil bo'ladi va o'simlikning o'sayotgan novda va ildizlariga boradi.

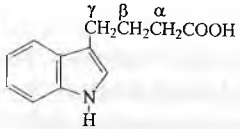
Indolil karbon kislotalar. Vegetativ ko'payishda ildiz hosil bo'lishini jadallashtiradigan 3-indolilsirka kislotasi, β-(3-indolil)propion kislotasi va γ-(3-indolil)moy kislotalari samarali o'stiruvchi xossalariga ega:



3-indolilsirka kislota

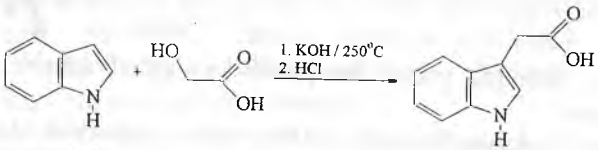


β–(3-indolil)propion kislota



γ–(3-indolil)moy kislota

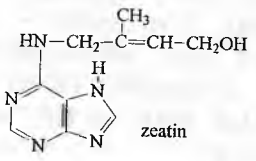
Indolga ishqoriy sharoitda glikol kislotasini ta'sir ettirib geteroauksin olinadi:



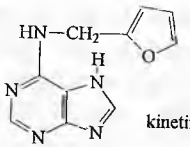
Shuningdek, uni indolil-3-atsetonitrilni gidroliz qilib, indolni Fisher usulida sintez qilish orqali, indolning diazosirka efiri bilan reaksiyasi natijasida, indolil-3-pirouzum kislotasini oksidlab va b. usullarda olish mumkin. Indolilsirka kislotasi 50-200mg/l meyorida ishlatiladi.

Auksinlar – o'simlik kurtaklashi (meva tugushi) stimulyatori bo'lib, yuqori fiziologik faollikka ega. Tabiiy auksinlarga 3-(3-indolil)propion, indolil-3-moy, 4-xlorindolil-3-sirka va 3-indolilsirka kislotalar misol bo'ladi. Eng ko'p ishlatiladigan geteroauksin - indolil-3-sirka kislotasidir. Auksinlar hujayra bo'linishida asosiy o'rin tutib, o'simlik to'qimalarini differentsiallaydi: hujayra o'sishiga cho'zilish fazasida ta'sir qiladi; kambiy hujayrasi o'sishini stimullaydi; alohida organlarning o'zaro ta'sirini ta'minlaydi; korrelyativ o'sishni boshqaradi.

Sitokininlar - 6-aminopurin qatori o'simlik gormonlari bo'lib, ular hujayra bo'linishini (sitokinez) kuchaytiradi. Bu ta'sir birinchi bo'lib koks sutida Skug (Skoog) tomonidan (1940y) aniqlangan. Tabiiy sitokininlarga *kinetin, zeatin* va 6-benzilaminopurinlarni misol tariqasida keltirish mumkin:



zeatin

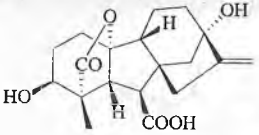


kinetin

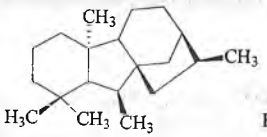
Kinetin o‘simlikdan ajralgan, sarg‘aygan bargni yashil tusga kiritish xossasiga ega. Sitokininlarning sintetik vakillari qatoriga fenilmochevina hosilalaridan N,N'-difenilmochevina va tidiazuron (N-fenil-N'-(1,2,3-tiadiazol-5-il)-mochevina)lar kiradi.

Tabiiy sitokininlar asosan ildizlarda, shuningdek, novda va barglarda, hamda kambiy va o‘simlikning faol bo‘linuvchi to‘qimali qismlarida sintez qilinadi. Ular o‘simlik tanasida auksin va gibberellinlarga nisbatan kam harakatlanadi.

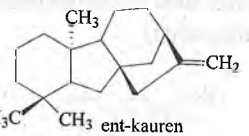
Gibberellinlar - o‘simlik gormonlari guruhi bo‘lib, o‘sish va rivojlanishning turli jarayonlarini (poya uzayishi, urug‘ unib chiqishi, gullash, jinsiy etilish) boshqaradi, turli stressorlarga (sho‘rlanish, suv bosishi) qarshi javob berishda qatnashadi. Auksinlardan farqli o‘laroq, gibberellinlarni alohida guruhga kiritish ularning ma’lum kimyoviy tuzilishga egaligidan kelib chiqadi. O‘simlik, zamburug‘ va bakteriyalarda tuzilishi o‘xshash bo‘lgan 136ta gibberellin aniqlangan. Gibberellinlar fitogormonlarning eng ko‘p tarqalgan sinfidir. Ular *ent*-gibberellan hosilalari bo‘lib, diterpenoidlar sinfiga kiradi. Ularning biosintezi *ent*-kaurendan boshlanadi. Gibberellinlar tetra- yoki pentatsiklik tuzilish (qo‘shimcha besh a’zoli lakton halqasi)da bo‘lib, 20 (C_{20}-gibberellinlar, masalan GK_{12}) yoki 19ta (C_{19}-gibberellinlar) uglerod atomlari tutadi. Ko‘pchilik gibberellinlar kislota tabiatli bo‘lganligi sababli GK (gibberel kislotasi) belgisi kiritilgan. Uning indeksi kashf qilinish tartibini bildiradi, masalan GK_1, GK_3. Gibberellinlar ko‘p bo‘lsada, ularning ayrimlarigina yuqori biologik faollik namoyon qiladi (GK_4, GK_1, GK_7, GK_3), boshqalari esa biosintezda ishtirok etadi yoki faol bo‘lmagan shakl hisoblanadi. Amaliyotda ko‘pincha GK_3 ishlatiladi. Gibberellinlar beqaror bo‘lib, kislotali yoki ishqoriy sharoitlarda tezda parchalanadi:



gibberellin A1 (GK_1)



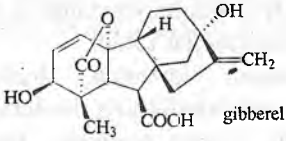
ent-gibberellan



ent-kauren

Gibberellinlarni birinchi bo‘lib Kurosava (1926y) sholining juda o‘sib ketish kasalligini o‘rganish davomida kashf qilgan, bunga *Gibberella fujikuroi Sow* zamburug‘i sabab bo‘lgan. Bu zamburug‘dan gibberellinlar kristall holda ajratilgan va ularga shu nom berilgan (Yabuta, 1935y). Gibberellinlar ayrim zamburug‘lar va yuqori

o‘simliklardan ajratib olingan, terpenoidlar sinfiga mansub murakkab tarkibli birikmalardir. Gibberel kislotasi 5ta halqaga ega:



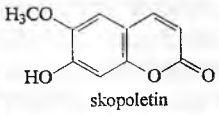
gibberel kislota

Yuqori o‘simliklarning tez o‘suvchi to‘qimalari gibberellinlarga boy bo‘ladi. Ular etilmagan urug‘ va mevalarda, kurtaklarda, rivojlanayotgan barg kurtaklari va barglarda bo‘ladi. Gibberellinlar o‘simlikshunoslik amaliyotida kanop hosildorligini oshirishda, urug‘siz uzum mevalarining o‘lchamini kattalashtirishda, ko‘katlar hosildorligini oshirishda, urug‘ unishini stimullashda (gibberelin bilan ishlov berilganda to‘qimalarning tinch holati buzaladi va urug‘ga qo‘zg‘atuvchi ta’sir ko‘rsatiladi, urug‘ning tabiiy unib chiqishida endogen gibberellinlar miqdori ortadi) ishlatiladi. Ular ishlatilganida o‘simlikni etarlicha oziqlantirish zarur bo‘ladi, chunki gibberellinlar o‘simlikning yashil qismi massasi ortishini tezlashtiradi. Gibberellinlar asosan mikrobiologik usulda Fusarium zamburg‘larining chiqindilaridan olinadi. Pomidor, olcha, olma mevalarini etiltirish, don ekinlarini yiqilishdan saqlash maqsadida gibberellinlar ta’sirini tormozlovchi vositalar - *retardantlar* (masalan, 2-xloretilfosfon kislotasi, etefon) ishlatiladi. Xlorxolinxlorid bug‘doy yiqilishining oldini oladi va ildiz chirishi kasalligidan saqlaydi.

Yuqorida keltirilgan auksin, sitokinin va gibberellinlar (fitogormonlar)dan farqli o‘laroq o‘simlik o‘sishini tormozlovchi – *tabiiy ingibitorlar* ham mavjud. Tabiiy ingibitorlar asosan fenol (salitsil kislota, p-oksibenzoy kislota, eskuletin, skopoletin, naringenin) va terpenoid tabiatli (abssiz va fazeol kislotalari, ksantoksin) birikmalar bo‘lib, ular o‘simlikdagi barcha fitogarmonlarning faolligini kamaytiradi (antagonist):



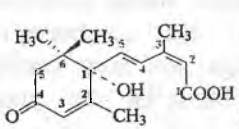
eskuletin



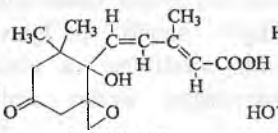
skopoletin



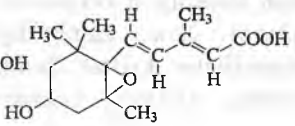
naringenin



abstsiz kislota



fazeol kislota



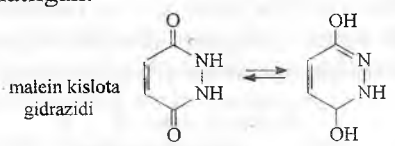
ksantoksin

Bu ingibitorlar o‘simlik mevasining urug‘larida, tinch holdagi tugunaklarning po‘stlog‘ida, yog‘ochlashgan o‘simliklarning kuzgi kurtaklarida to‘planadi. Tinch holdagi o‘simlikdan ajratilgan ingibitorlar unib chiqayotgan kurtaklar va o‘sayotgan urug‘larning o‘sishini to‘xtatadi.

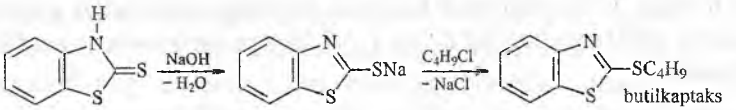
Abssiz [(*S*)-(*Z,E*)-3-metil-5-(1-gidroksi-4-okso-2,6,6-trimetil-2-siklogeksenil)-2,4-pentadien kislota] *kislota* rangsiz kristal, suyuq.T. 160-162°C, xloroform, efir, atseton, etilatsetatda eriydi, suvda kam eriydi. U o‘simlik mevalari va barglarida quruq vaznga nisbatan 10^{-9}-10^{-6}mg/g miqdorida bo‘lib, shu qismlardan ajratib olinadi. Abssiz kislotaning ratsematini (suyuq.T.191°C) 3-metil-5-(2,6,6-trimetil-1,3-siklogeksadienil)- *sis,trans*-2,4-pentadien kislotaning fotokimyoviy oksidlanishidan olish mumkin.

6. Defoliantlar

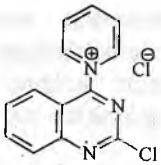
O‘simliklar o‘sishini boshqaruvchi vositalarning boshqa turini *defoliantlar* tashkil etadi. Ilgari paxta bargini to‘kish uchun malein kislotasi gidrazidi ishlatilgan:



I.P. Sukervanik va N. Rojkovalar tomonidan 1960yilda 2-merkaptobenztiazol (kaptaks) va uning alkil hosilalarini defoliant sifatida ishlatish tavsiya etilgan. Shu birikmalar qatoridagi *butilkaptaks* (2-n-butiltiobenztiazol)ning $Mg(ClO_3)_2$ bilan 1:1 nisbatdagi aralashmasi 5+5kg/ga me’yorida ingichka tolali g‘o‘zani defoliyatsiya qilishda samarali ishlatilgan. Bu aralashma yumshoq ta’sir qiluvchi defoliant turiga kiradi:



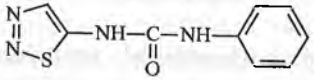
Xinazopin (2-xlorxinazolin-4-il piridiniy xloridi) defolianti o‘rta tolali g‘o‘za navlarida ta’sir qiluvchi modda me’yori 0.5kg/ga bo‘lganida samarali ta’sir ko‘rsatgan. U bilan ishlov berilganida 90% barg to‘kilishiga erishilgan (1988y, Toshkent viloyati):



xinozapin

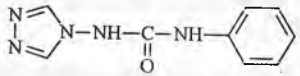
Xarveyd (dimetipin, 2,3-digidro-5,6-dimetil-1,4-ditiin-1,1,4,4-tetraoksid,) ingichka va o'rta tolali g'o'zada 2-2.5kg/ga me'yorida havo haroratining sutkalik o'rtacha qiymati 22°C dan kam bo'lmagan sharoitda samarali ishlatilishi mumkinligi aniqlangan.

Dropp (tidiazuron) 0.1-0.7kg/ga me'yorida ingichka tolali g'o'za defolianti sifatida, keyinchalik uning yangi namunasi - *dropp ultra* (tidiazuron+diuron) tavsiya etilgan. Droppga (0.2-0.4kg/ga) butilkaptaks (4kg/ga) qo'shib ingichka tolali g'o'za navlarida ishlatilganida uning ta'siri yanada samarali bo'lgan, g'o'za barglari yashil holida to'kilgan:



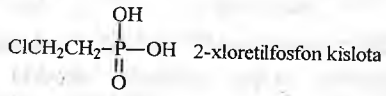
dropp

Sitodef (N-fenil-N'-(1,2,4-triazol-4-il)mochevina 0.8-1.0kg/ga me'yorida ingichka va o'rta tolali g'o'za navlarida samarali defoliant. Uni 3 bosqichda sintez qilingan: dastlab 4-amino-1,2,4-triazolni va fenilizotsianatlarni olish va ulardan sitodefni sintez qilish:



sitodef

Etilen hosil qiluvchi defoliantlar tarkibida 2-xloretil kabi fragmentlar bo'ladi. Ular orasida hozirgi kunda eng faoli 2-xloretilfosfon kislotasi bo'lib qolmoqda. Bu birikma asosida bir qator preparatlar (*etrel, kampozan, flordimeks, seron, etevers, prep, gidrel, digidrel, optim, morel*) taklif etilgan. Ushbu preparatlar tarkibini 2-xloretilfosfon kislotasi yoki uning gidraziniy tuzlarining suvli eritmasi tashkil etadi. 2-Xloretilfosfon kislotasi asosidagi defoliantlar g'o'za navi va tashqi omillarga bog'liq holda 1.7-7.5kg/ga me'yorida samarali ta'sir ko'rsatadi:



2-xloretilfosfon kislota

Akademik S.I. Iskandarov (1938y.t.) ilmiy izlanishlari natijasida paxtani o'stiruvchi Bahor, A-1, ketoksim preparatlari, "optim" defolianti, mumiyo, diazolin, vazelin emulsiyasi va giyohlar asosidagi dorilari, pilla qurti sifati va hosildorligini oshiruvchi "mikrofit"

preparatlarini ishlab chiqqan. U o‘simlik alkaloidlari (xinolizidin, bisxinolizidin) kimyosi va tuzilishini aniqlash sohasida, fiziologik faol birikmalar, pestitsidlar, dori preparatlari olish va ularni amaliyotga joriy etish bilan shug‘ullangan.

*Gidrel*ning *butilkaptaks* bilan 3+3kg/ga me’yoridagi aralashmasi o‘rta tolali g‘o‘za navlarida samarali defoliant sifatida ko‘rsatilgan. Shunday defoliantlardan yana biri *mezon* ($NaClO_3$ + 2-aminotiazolning 2-xloretilfosfonati), sarf me’yori 7.0-8.0 kg/ga.

Fosfororganik birikmalar qatorida *butifos* (S,S,S-tributiltritiofosfat) 1.5-2.0kg/ga me’yorlarida o‘rta tolali g‘o‘za navlarida samarali defoliant:

$$C_4H_9OH \xrightarrow[-H_2O]{HCl/ZnCl_2} C_4H_9Cl \xrightarrow[-NaCl]{NaSH} C_4H_9SH \xrightarrow[-HCl]{PCl_3} (C_4H_9S)_3P \xrightarrow{O_2} \underset{\text{butifos}}{(C_4H_9S)_3P{=}O}$$

Kremniyorganik birikmalar qatorida (*defloraks, dixlosil*)gi defoliantlar ekologik toza preparatlar hisoblanib, insonlar, havonlar va baliqlar uchun xavfsiz, zaharli bo‘lmagan moddalarga parchalanadi. Tris-(2-metoksietoksi)-2-xloretilsilan, di(benziloksi)-2-xloretilmetilsilan kabi kremniyorganik birikmalar ham etilen hosil qiluvchi defoliantlar sifatida ishlatilishi mumkin.

Ekologik xavfsiz bo‘lgan butindiol-1,4 ning sarf me’yori 4.0-5.0kg/ga bo‘lgan holatda yuqori defoliantlik xossasi aniqlangan. U o‘rta tolali g‘o‘za navlarida samarali ta’sir ko‘rsatgan.

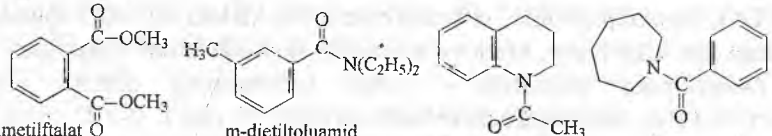
7. Repellentlar

Repellentlar - hasharotlar, kanalar, kemiruvchilar, qushlarni qo‘rqituvchi kimyoviy birikmalardir. Dimetilftalat, dietiltoluamid (DETA), benzoilpiperidin, α-bromizovalerian kislota etil efiri shunday ta’sirga ega. Ular loson, krem va aerozollar shaklida ishlab chiqariladi.

Dimetilftalat (repudin) - o-ftal kislotasining dimetil efiri, $C_6H_4(COOCH_3)_2$, rangsiz, kuchsiz hidli suyuqlik. Suyuq.T. 0-2°C, qayn.T. 282°C. Etanol, benzol, dietil efiri, atseton, xloroformda eriydi; suvda kam eriydi (0.5%, 25°C). U kislota katalizatorligida (H_2SO_4, 100-120°C) ftal angidridining metanol bilan eterifikatsiyasidan olinadi. U qon so‘ruvchi bo‘g‘imoyoqlilarga qarshi repellent komponentlari sifatida ishlatiladi. *Sitronell moyi* - efir moyi, sitronella (*Cymbopogon nardus* L. va *Cymbopogon winterianus* J.) o‘simligining bargi va poyalarida uchraydi. Sitronell moyi 2ta xemotipga bo‘linadi: 1) seylon (*Cymbopogon nardus* L. dan olinadi), asosiy tarkibi - geraniol (18-20%), limonen (9-11%), metilevgenol (7-11%), sitronellol (6-8%), sitronellal (5-15%);

2) yavan (*Cymbopogon winterianus* J. dan olinadi), asosiy tarkibi - sitronellal (32-45%), geraniol (11-13%), geranilatsetat (3-8%), limonen (1-4%). Bu xemotip, tarkibida geraniol va sitronellal konsentratsiyasi yuqoriligi sababli qadrlanadi. Sitronell moyi – yangi ko'kat-gul hidli, och-sariq yoki jigar rang suyuqlik. Etanolda eriydi (1:2 -80%li eritmada); suvda erimaydi. Moy tarkibida yuqoridagilardan tashqari geranilatsetat, dipenten, γ-kardinen, kadinol, izomoy aldegidi, tsitral, vanilin, xavikol, furfurol va boshqa komponentlar bo'ladi. U yangi novdalar va gullagan bir yillik murtaklardan suv bug'ida distillash orqali olinadi, moy chiqishi 1.0-2.5%. Hozirda dunyo bo'yicha bu moy 4000 t atrofida ishlab chiqariladi. Asosiy ishlab chiqaruvchilar Xitoy va Indoneziya (40%) bo'lib, tsitronell moyi Tayvan, Gvatemala, Gonduras, Braziliya, Shri-Lanka, Hindiston, Argentina, Ekvador, Yamayka, Meksika, Madagaskar va Janubiy Afrikaning qator mamlakatlarida ham ishlab chiqariladi. Sitronell moyi yaxshi o'simlik repellenti sifatida 1948y AQShda ro'yxatga olingan. Atrofni muhofaza qilish tashkilotlari bu efir moyini zaharsiz biopestitsid sifatida e'tirof etadi. Tadqiqotlarda uning zamburug'ga qarshi xossalari aniqlangan. Bu moy parfyumeriya qo'shimchalari, kosmetika, sovun va maishiy kimyo mahsulotlari hidlantiruvchilari sifatida ishlatiladi. U asosan sitronellal va geraniol olishda ishlatiladi.

Ta'sir mexanizmiga ko'ra repellentlar *olfaktor* – hasharotning retseptorlariga ta'sir qiluvchi (dimetilftalat, m-dietiltoluamid, atsetiltetragidroxinolin), *kontakt* – ta'm bilish a'zolariga ta'sir qiluvchi (benzoilgeksametilenimin) va *g'iloflovchi* – hasharotlarni jalb qiluvchi, limon-moyini nobud qiluvchi turlarga bo'linadi:



8. Attraktantlar (feromonlar)

Hasharotlar ba'zi hidli kimyoviy moddalarni ajratish va qabul qilish orqali o'zaro muloqot qiladi. Juda oz miqdorlarda havoda tarqaladigan bu moddalar *feromonlar*dir. Ipak qurti feromoni (*bombikol*, $C_3H_7(CH=CH)_2-(CH_2)_9-OH$) $1cm^3$ havoda 200ta molekula bo'ladigan miqdorda ham ta'sir ko'rsatadi. Feromonlarning molekulyar massalari odatda 300dan oshmaydi. Ta'sir mexanizmiga ko'ra feromonlar *jinsiy*

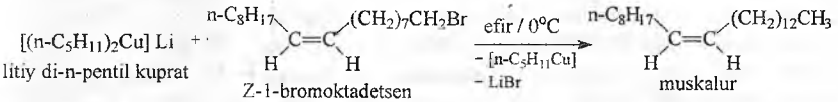
attraktantlar (masalan, 2-metilgeptadekan, $(CH_3)_2CH(CH_2)_{14}CH_3$), *xavf feromonlari* va *to'daga chaqiruvchi* (n-undekan, $C_{11}H_{24}$) turlarga bo'linadi.

Tarkibida funksional guruh tutmagan alkanlar qatorida ham feromonlar aniqlangan. Masalan, n-undekan Blaffidae oilasiga mansub hasharotlarning to'daga chaqiruvchi feromoni; 2-metilgeptadekan esa sher urg'ochi pashsha g'umbagining jinsiy-attraktantidir.

Tabiiy alken - *muskalur* (*sis*-trikozen-9 yoki 9-Z-trikozen) urg'ochi uy pashshasi (*Musca domestica*) jinsiy attraktanti hisoblanadi.



Uni litiy dipentilkupratning Z-1-bromoktadetsen bilan efirdagi kross-birikishidan olish mumkin:



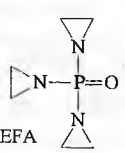
Akademik A.A. Abduvaxobov (1941-2013) organik kimyo, bioorganik va fosfororganik birikmalar kimyosining yirik olimlaridan hisoblanadi. Ilmiy ishlari nozik organik sintezning fiziologik faol moddalar olinishi, stereokimyosi, quyi molekulyar bioregulyatorlar ta'siri mexanizmini o'rganishga bag'ishlangan. U fosfororganik birikmalarning xolinergik sistemalarga ta'sirini o'rgangan. Alkaloidlar va ularning sintetik analoglari asosidagi fosfororganik kislotalar efirlarining asimmetrik sintezi, ularning tuzilishini aniqlagan. Hasharotlarning kimyoviy kommunikatsiyasi, jumladan, feromon ta'sirini o'rgangan. Feromonlar bilan hasharotlarni jalb qilish ularga qarshi kurashishda ekologik toza usuldir. Tarkibida Li, Na, Mg, P, Zn, Cu, Cd va boshqa elementlar tutgan, turli tuzilish va funksiyalarga ega feromonlar sintez qilingan. Optik faol feromonlar sinteziga alohida e'tibor berilgan. Feromonlarni paxtachilikda qo'llashda ijobiy natijalar olgan.

9. Xemosterilizatorlar

Xemosterilizatorlar (xemosterilyantlar) - zararkunandalarni pushtsiz qiluvchi moddalardir. Bu maqsadda tez bo'linuvchi hujayralarga (jinsiy a'zolar tizimi, ichak epiteliysi va gemolimfa) tanlab ta'sir etuvchi birikmalar ishlatiladi. Kimyoviy tarkibi jihatidan ular 3 guruhga bo'linadi. *Antimetabolitlar* - metotreksat, aminopterin, ftoruratsil va b.

bo‘lib, hasharot tanasiga tushganida almashinish reaksiyalarida normal metabolitlarni siqib chiqaradi, jinsiy hujayralar yadrosida DNK va RNK sintezini izdan chiqaradi, odatda urg‘ochi hasharotlarga yaxshi ta’sir ko‘rsatadi. *Alkillovchi moddalar* - xlorambutsil, afolat, afoksid (TEF), uning analoglari - meTEF, tioTEF va b., jinsiy hujayralarning xromosomalaridagi o‘zgarishlarga olib keladi, asosan erkak hasharotlarga ta’sir qiladi. Uchinchi turga esa triazonlar tipidagi gerbitsidlar, ksilogidroxinon, ba’zi antibiotiklar, alkaloidlar, ayrim hasharotlarning alohida gormonlari kiradi.

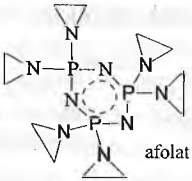
Ikkinchi guruh birikmalari etileniminning 3 a’zoli geterotsiklik birikmalari (tiotef, tretamin, afolat, morfimid va b.) qatorida topilgan. Bu halqa sterillovchi ta’sir tashuvchisi hisoblanadi:



TEFA



etilenimin



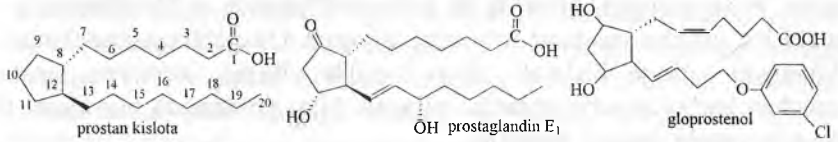
afolat

Hasharotlarga (chivin, pashsha, kapalak) jinsiy etilmagan holatida xemosterilizatorlar bilan ishlov berish samaralidir. Uzumzorning 1ga maydonida shingilni qirquvchi hasharot (*grozdevaya listovertka)*ga qarshi 8-25ta attraktant-sterillovchi qopqonlar qo‘yilishi bu zararkunandalar sonining 96% kamayishiga olib kelgan. Inson va hayvonlar uchun xemosterilizatorlar xavfi turlicha. Ayniqsa, xloretilamin hosilalari xavfli. Xemosterilizatorlarning o‘simliklarga ta’siri kam o‘rganilgan.

Xona pashshasiga nisbatan 5-ftoruratsil va 0.05-0.1% konsentratsiyadagi aminopterin va uning natriyli tuzi (yegulik bilan berilganda) samarali hisoblanadi. AQShda qora molning asosiy zararkunandasi - kallitrogi pashshasiga qarshi kurashish uchun biofabrikalar qurilgan. Xemosterilizatorlar setse, bezgak va b. qon so‘ruvchi pashshalar, tarakanlar, olma va sitrus kanalari va b. turdagi zararli bo‘g‘imoyoqlilarga qarshi ishlatilgan. Ko‘pgina xemosterilizatorlar inson salomatligiga ham xavfli bo‘lib chiqdi. Keyinchalik hasharotlar rivojlanishini boshqaruvchi gormonlar sintez qilindi. Ular 1ga maydonga 10-100g me’yorida samarali ta’sir ko‘rsatadi. Bunday gormonlarning inson, hayvonot va o‘simliklarga salbiy ta’siri aniqlanmagan. Xemosterilizatorlarni boshqa vositalar (masalan, insektitsidlar) bilan birga qo‘llash yanada yaxshi samara beradi.

10. Prostaglandinlar

Prostan kislotasining polifunksional hosilalari bo‘lgan *prostaglandinlar*ning dastlabki vakillari U. Eyler tomonidan ajratib olingan. Molekulaning markaziy qismida 5 a’zoli halqa bo‘lib, unga bog‘langan 2ta zanjir o‘zaro *trans*-holatda joylashadi. Tabiiy manbalardan bir qancha prostaglandinlar ajratilgan, shuningdek, ularning sintetik vakillari sintezi ham amalga oshirilgan:





U. Eyler
(1905-1983)

Eyler-Xelpinning o‘g‘li U. Eyler (Euler) 1970y fiziologiya va tibbiyot sohasida nerv tugunlarida gumoral o‘tkazgichlar, ularning saqlanish mexanizmlari, ajratish va inaktivatsiya qilish sohasidagi ilmiy ishlari uchun Nobel mukofoti olgan. Uning spermadan ajratib olgan birikmalari muskul qisqarishi va qon bosimiga juda kuchli ta’sirga ega bo‘lib, keyinchalik prostaglandinlar deb nomlandi.

Prostaglandinlar qon tomirlarni kengaytirish, yurak urishi ritmini o‘zgartirish, jigardagi glikogen sintezi, nerv qo‘zg‘alishlari va siklik adenozinmonofosfat to‘planishiga, urg‘ochi hasharotlar jinsiy sikliga ta’sir qilish va boshqa bir qancha fiziologik faolliklarga ega. Ularning ta’sir mexanizmi hujayra membranalari darajasida bo‘lib, gormon-retseptor ta’siri jarayoniga aralashish bilan bog‘liq. Shuning uchun prostaglandinlarning ta’sir me’yorlari 10^{-5}-10^{-6}g ni tashkil etadi. Ular akusher-ginekologiya amaliyotida va homilaning oldini olishda ishlatiladi. Prostaglandinlarning saqlaganda, tirik organizmga kiritilganda tez parchalanishi va biologik funksiyalarining turli-tumanligi ularni ishlatishni birmuncha cheklaydi. Prostaglandinlar chorvachilik va qorako‘lchilikda nasldorlikni boshqarishda keng qo‘llanilishi mumkin.

11. Tabiiy pestitsidlar

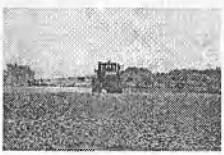
Zamonaviy qishloq xo‘jaligida kimyoviy pestitsidlarni tabiiylariga almashtirish muhim yo‘nalishdir. Ayrim mamlakatlarda bunday zaharsiz

pestitsidlar ancha oldin qo'llanila boshlagan. Masalan, AQShda 1849y mikroskopik diatomey suv o'tlaridan "diatomli yer" himoya vositasiga patent olingan. Ularning ta'siri mexanik usulda bo'ladi, ya'ni kichik zarrachalar zararkunandalarning bo'g'zi (traxeyasi)ga tiqilib qoladi. Qushlarning changda cho'milishi shunga o'xshab ketadi. Bunda teri va pat osti parazitlaridan xalos bo'linadi. Saqlanadigan donning har 1 tonnasiga 0.5-3.0kg "diatomli yer" qo'shilganida don zararkunandalardan himoyalangan. Hozirda Si kukunlari asosida uy hasharotlariga qarshi bir qancha vositalar ro'yxatga olingan. Qisqichbaqasimonlardan olinadigan xitinga kislotali ishlov berilib xitozan, keyinroq suvda eruvchan karboksimetilxitozanlar olingan. Ular yordamida mevalarni 9 oygacha yaxshi saqlash mumkin.

Qalampir va xandal urug'i ekstraktlaridan olingan pestitsidlar uy hasharotlari, zamburug'lar va nematodalarga qarshi samarali ta'sir ko'rsatadi. U qishloq xo'jaligi zararkunandalariga qarshi AQShda ko'p ishlatiladigan CH_3Br o'rnini egallashi mumkin. Biohimoyaning o'ziga xos yo'nalishi o'simliklardan olinadigan vositalardir. Masalan, kartoshkaning quritilgan va maydalangan barglari sepilganda ombordagi kartoshka saqlanishini 40%ga yaxshilagan. Yashil qalampir (*Capsicum frutecens*)ning spirtli ekstrakti (ba'zan sarimsoq aralashtirib) sepilganda kolorada qo'ng'izi (Leptinotarsa decimlineata) va ko'pgina viruslarga (masalan, tamaki virusi) qarshi samarali kurashilgan. Derris (*Derris elliptica*) boshqa o'simliklar bilan birgalikda Lotin Amerikasi va Indoneziyada sholi dalalarini himoyalashda ishlatiladi. Nim (*Azodirachta indica*) daraxti mevalari kukun yoki eritma holida qurtlar, kapalaklar, kanalar, shira (o'simlik biti, shirasi, тля)lar, chigirtkalar, qattiqqanotlilar va b. zararkunandalarga qarshi keng ishlatiladigan pestitsiddir. Tamaki, safora, sarimsoq, piyoz, erqalampir (хрен), xantal (горчица), petrushka, lolaqizg'aldoq va boshqa o'simliklardan olingan spirtli ekstrakt va kukunlarning insektitsid ta'siri ham aniqlangan.



Pestigidni qo'lda sepish uskunasi



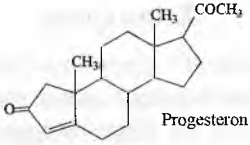
Ekishdan oldin pestisid sepish



Unib chiqqandan keyingi pestisid sepish

Ko‘p komponentli (domino) reaksiyalar. Odatda murakkab organik birikmalarning sintezi ko‘p bosqichli bo‘ladi. Organik reaksiyalarning o‘ziga xosligidan kelib chiqqan holda har bir bosqichda maqsad qilingan mahsulotdan tashqari qo‘shimcha mahsulotlar ham hosil bo‘ladi. Har bir bosqichda mahsulotlarni ajratishda ular yo‘qotiladi (unum kamayadi). Natijada nazariyga nisbatan 60% unum yaxshi, 80% juda yaxshi deb baholanadi. Agar birikma 15 bosqichda sintez qilinib, har bir bosqich unumi 70%ni tashqil qilsa, oxirgi mahsulot nazariyaga nisbatan 0.5% unumda olinadi. Reaksiya bosqichlari soni ortadigan bo‘lsa, unum juda kamayib ketadi va bunday sintezning amaliy ahamiyati yo‘qoladi. Shuning uchun *zamonaviy organik kimyo* sintetik kimyogarlar oldiga har bir bosqichda miqdoriy unum (100%)ga erishish, reaksiya bosqichlarini kamaytirishni maqsad qilib qo‘ymoqda. Kolbaga kerakli reagentlar birvarakayiga solinib, ular zarur ketma-ketlikda reaksiyaga kirishsa va maqsad qilingan birikma sintez qilinsa juda ajoyib ish bo‘lardi. Ammo buning iloji yo‘q. Shunday bo‘lsada bunday ideal holatga yaqin sintezlarni amalga oshirishga harakat qilinmoqda. Masalan, *ko‘p komponentli (domino) reaksiyalar*da faqat dastlabki bosqich initsiator yordamida boshlanadi (masalan, fotokimyoviy usulda), keyingi bosqichlar esa o‘z-o‘zidan sodir bo‘ladi. Ushbu zanjirli reaksiyalar borishini ta’minlovchi faol markaz kation, anion yoki radikal tabiatli bo‘lishi mumkin.

*Kation domino reaksiya*ga progesteron gormoni sintezini (Jonson) misol bo‘ladi. Bunda dastlabki polito‘yinmagan uchlamchi spirtga kislota ta’sirida kation, keyinchalik uning elektrofil birikishidan 1ta, so‘ngra 2ta 6 a’zoli halqalar hosil bo‘ladi. Xullas, 1ta bosqichda 4ta halqa saqlagan molekula sintezi amalga oshiriladi. Umuman progesteron sintezini 2 bosqichda amalga oshdi deyish mumkin: domino-reaksiya va halqalanish bilan yakunlanadigan oksidlanish.



Progesteron

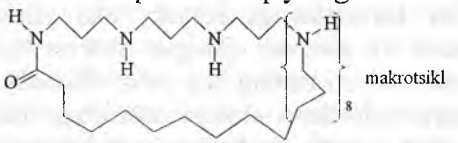
Radikal domino reaksiya bir necha to‘yinmagan bog‘larga ega bo‘lgan polien molekulasi yordamida amalga oshirilishi mumkin. Bunda radikal manbai (aza-bis-izobutironitril) va ingibitor (tributilgermaniygidrid)

ishlatiladi. Shu usulda dodekatrienning to‘yinmagan bromli hosilasidan 1ta bosqichda tritsiklik uglevodorod sintez qilingan:



bromdodekatrien

*Anion domino reaksiya*ga zip-reaksiya yordamida makrogeterotsikl olish misol bo‘ladi (Kramer). Bunda karbonil guruh zanjir bo‘ylab chaqmoq kabi siljiydi. Dastlabki birikmaga juda kuchli asos - kaliy 3-aminopropilamidi ta’sirida iminoguruhlarning juda ko‘p H atomlari metalga almashadi. Metallangan hosila zanjir reaksiyaga kirishadi: amid-anioni karbonil guruhga birikadi, hosil bo‘lgan 6 a’zoli halqa laktam hosil qilib ochiladi, so‘ngra navbatdagi amid-anioni birikadi, bu karbonil guruhning birlamchi aminoguruhga etib borishigacha davom etadi. Reaksion aralashmani parchalab quyidagi makrotsikl olingan:



makrotsikl

Domino reaksiya nomi yangi bo‘lsada bunday reaksiyalar ancha oldin amalga oshirilgan. Masalan, 1917y Robinson qahrabo aldegidi, metilamin va atsetondikarbon kislotalaridan *tropinon* sintez qilgan. Bunda bir vaqtning o‘zida 2ta Mannix kondensatsiyasi sodir bo‘ladi. Tilichenko (1950yy) siklogeksanon va benzaldegidni etil spirti muhitida ishqor ishtirokida aralashtirganida dastlab kroton kondensatsiyasidan benzilidensiklogeksanon hosil bo‘lgan. So‘ngra Mixael reaksiyasidan 1,5-diketon olingan. Keyinchalik aldol kondensatsiyasidan mahsulot sintez qilingan. Domino reaksiyalar haqida “Бочков А.Ф., Смит В.А. Органический синтез: Цели, методы, тактика, стратегия. М.: Наука, 1987. 304с.” kitobidan ko‘plab ma’lumotlar olish mumkin.

Erituvchilar

Erituvchilar – individual kimyoviy birikmalar yoki ularning aralashmasi bo‘lib, turli moddalarni eritish xususiyatiga ega, ya’ni ular bilan ikki yoki undan ortiq bir jinsli, o‘zgaruvchan tarkibli sistemalar hosil qiladi.

Erituvchilar gomogen muhit hosil qilib, o‘zaro ta’sirlashuvchi zarrachalar orasidagi to‘qnashishni ta’minlaydi, kimyoviy reaksiyalar mexanizmiga, tezligiga va muvozanat o‘rnatilishiga ta’sir qiladi.

Ekzotermik jarayonlarda erituvchilar o‘zaro ta’sirlashayotgan moddalar konsentratsiyasini kamaytirgan holda ortiqcha issiqlikning yo‘qotilishiga xizmat qiladi.

Ixtiyoriy modda boshqa moddaga nisbatan erituvchi bo‘lishi mumkin. Lekin amaliyotda ayrim talablarga javob beradigan moddalargina *erituvchi* deb yuritiladi. Ular avvalo yaxshi eritish xossasiga ega va eritilayotgan moddaga nisbatan yetarlicha inert bo‘lishi talab etiladi. Sanoatda ishlatiladigan erituvchilar oson topilishi, arzon va xavfsiz bo‘lishi zarur. Sanoatning tarmog‘iga qarab erituvchilarga maxsus talablar ham qo‘yiladi.

Erituvchilarni klassifakatsiyalashda ma’lum prinsiplarga amal qilinadi. Kimyoviy tarkibiga ko‘ra organik va noorganik erituvchilar, agregat holatiga ko‘ra gaz, suyuq va qattiq erituvchilar bo‘ladi. Erituvchilarni miqdoriy va yarim miqdoriy klassifikatsiyalash usullari ham bor.

*Organik erituvchilar*ga uglevodorodlarning galogenli hosilalari, spirtlar, oddiy va murakkab efirlar, ketonlar, nitrobirikmalar va b. kiradi.

*Noorganik erituvchilar*ga suv, suyuq ammiak (ishqoriy metallar uchun yaxshi erituvchi), suyuq sulfit angidrid (SO_2, suyuq.T. -75.5°C, qayn.T. -10°C, ko‘plab organik va noorganik moddalar erituvchisi), brom uchftoridi (BrF_3, suyuq.T. 9°C, qayn.T. 126°C), sulfurilxlorid (SO_2Cl_2, suyuq.T. -55°C, qayn.T. 69°C), tionilxlorid ($SOCl_2$, suyuq.T. -105°C, qayn.T. 76°C) va b. kiradi.

Qayn.T. 100°C gacha bo‘lgan erituvchilar *past haroratda qaynaydigan* (masalan, etil spirti, metilatsetat), qayn.T. ~140°C dan yuqori bo‘lgan erituvchilar *yuqori haroratda qaynaydigan erituvchilar* (masalan, ksilollar) deyiladi. Uchuvchanligiga ko‘ra *uchuvchan, o‘rtacha uchuvchan* va *qiyin uchuvchan erituvchilar* farq qilinadi. Qovushqoqligiga ko‘ra kam qovushqoq (2 mPa·s dan kam), o‘rtacha qovushqoq (2-10 mPa·s) va qovushqoqligi yuqori (10 mPa·s dan katta) erituvchilar bo‘ladi.

Dipol momentiga ega yoki ega emasligi va dielektrik singdiruvchanligi kattaligiga ko‘ra *qutbli* va *qutbsiz erituvchilar* farq qilinadi. Dielektrik singdiruvchanligi va donor-akseptorlik xossalariga ko‘ra erituvchilar 4 guruhga bo‘linadi:

1. *Proton erituvchilar*: suv, spirtlar, karbon kislotalar va b. Ular proton donorlari bo‘lib, yuqori dielektrik singdiruvchanlikka ega ($\varepsilon >$ 15).

2. *Aproton bipolyar erituvchilar*: ketonlar, ayrim aproton amidlar, sulfoksidlar. Ular yuqori dielektrik singdiruvchanlikka ega, ammo donor-akseptorlik xossalariga ega emas.

3. *Elektrondonor erituvchilar*: efirlar.

4. Dielektrik singdiruvchanligi kichik bo'lgan *qutbsiz erituvchilar* ($\varepsilon < 15$). Bu turga CS_2, uglevodorodlar kiradi. Ular proton va elektronga nisbatan donor-akseptorlik xossalari namoyon qilmaydi.

Kislota-asosli xossalariga ko'ra erituvchilar *kislotali* (masalan, sirka kislota), *asosli* (masalan, piridin) va *neytral* (masalan, benzol) turlarga bo'linadi.

Yuqorida ko'rib o'tilganidek, erituvchilarning klassifakatsiyasi turli tumandir.

Organik erituvchilar plastmassalar, laklar, bo'yoqlar, sintetik tolalar, smolalar, yelimlar ishlab chiqarishda; poligrafiyada, rezina sanoatida, o'simlik yog'larini ekstraktsiya qilishda, kiyimlarni kimyoviy tozalashda ishlatiladi. Shuningdek, ular kimyoviy birikmalarni qayta kristallab tozalashda, moddalarni xromatografiya usulida ajratishda, ma'lum muhit hosil qilish maqsadlarida ham qo'llaniladi.

Mebel sanoatida asosan uglevodorodlar, spirtlar va murakkab efirlar ishlatiladi.

Uglevodorod erituvchilariga benzin, uayt-spirit (lak kerosini), skipidar, benzol va b. kiradi. Ular olovga nisbatan xavfli, suvda erimaydi, yog'lar, moylar, ayrim smolalar, kauchuklarni yaxshi eritadi, sellyuloza efirlarini eritmaydi.

Skipidar- terpen va terpenoidlar aralashmasi. Uning harakatchan (живичный) va siqilgan (пневый) turlari bo'ladi. Harakatchan skipidar rangsiz yoki och-sariq rangli suyuqlik. Zichligi 0.86-0.87. Qayn.T. 152-155 dan 180°C gacha. Siqilgan skipidarning o'tkir hidi bo'ladi va u quyuqroq bo'yalgan. Moy laklari, bo'yoqlar, gruntovkalar va shpatlevkalarni suyultirish uchun ishlatiladi. Smola va moylarni yaxshi eritadi. Efirlar, spirtlar va xlorli hosilalar bilan aralashadi. Moysimon qoplamalarning qurishini tezlashtiradi. Mum mastiklari tayyorlashda qo'llanilishi mumkin. Yuzalarni nam shlifovkalashda ishlatilishi mumkin. Mum, oltigugurt, fosfor, yog' va smola (linoleatlar, rezinatlar va b.) kislotalarining metall tuzlarini eritadi.

Uayt-spirit. Neftni haydashda benzin va kerosin orasida olinadigan fraksiya bo'lib, shaffof. Zichligi 0.970, qayn.T. 165°C dan katta emas. Uchuvchan, neytral. Moysimon bo'yoq va laklar erituvchisi sifatida skipidardan keyingi o'rinda turadi.

Benzin. Neftni haydab olinadigan uchuvchan fraksiya. Yong'indan xavfli. Havo bilan portlovchi aralashma hosil qiladi. Oson uchuvchanligi va yonish xavfi borligi sababli mum va moylar erituvchisi sifatida cheklangan miqdorda ishlatiladi.

Benzol. Harakatchan, uchuvchan va rangsiz suyuqlik. Uning 90%li va 50%li (solventnafta) turlari bo'ladi. Odatda qo'shimcha sifatida toluol va ksilollar saqlaydi. Suvda erimaydi. Kanifol, mum, kauchuk, kamfora va b. moddalarni yaxshi eritadi. Benzol bug'lari zaharli. Moy laklari quyuqlashishining oldini olishda, nitrolaklar uchun boshqa erituvchilar bilan suyultiruvchi aralashma holida ishlatiladi.

Metil spirti - rangsiz harakatchan suyuqlik. Odatda atseton, yuqori molekulyar ketonlar va efirlar saqlaydi. Zaharli. Ayrim smolalar va moylarni eritadi.

Etil spirti - rangsiz harakatchan suyuqlik. Lak sanoatida 90%dan yuqori spirt ishlatiladi. Nitrolaklar uchun boshqa erituvchilar bilan suyultiruvchi aralashma holida ishlatiladi. *Butil spirti* - nitrotsellyuloza laklari uchun yaxshi erituvchi. *Etiletilenglikol* - rangsiz, hidsiz harakatchan suyuqlik, qovushqoqligi yuqori. Suv bilan ixtiyoriy nisbatda aralashadi. Nitrotsellyulozalar uchun yaxshi erituvchi. Bug'lanish tezligi kam. Tabiiy va sun'iy smolalar asosidagi laklar erituvchisi.

Murakkab efir erituvchilariga asosan metil-, etil-, butil- va amilatsetatlar kiradi. Ular asosan nitrotsellyulozalar erituvchisi, nitrolaklarning suyultiruvchisi sifatida ishlatiladi.

Metilatsetat – past haroratda qaynaydigan, rangsiz harakatchan suyuqlik, yuqori uchuvchan. Qayn.T. 56-58°C. Yong'indan xavfli va zaharli.

Etilatsetat – kam bug'lanuvchi suyuqlik. Qayn.T. 77-82°C. Yoqimli hidli, spirt, efirlar, yog'lar va moylar bilan ixtiyoriy nisbatda aralashadi. Smola va mumni yaxshi eritadi.

Butil atsetat – qisman sariq rangli suyuqlik, kam bug'lanuvchan bo'lganligi sababli qurish tezligini kamaytirish uchun ishlatiladi.



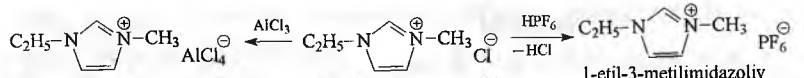
Amilatsetat – rangsiz, harakatchan, yoqimli hidli suyuqlik, nitrotsellyuloza, moy va ayrim smolalarni yaxshi eritadi. Bug'lanish tezligi kam. Nitrolaklar erituvchisi sifatida ishlatiladi.

Ketonlar sinfi vakili *atseton* – uchuvchan suyuqlik, nitrotsellyuloza, smolalar va moylarni yaxshi eritadi. Yong'indan xavfli. Suv, spirt va efirlar bilan aralashadi. Yoqimsiz hidga ega.

Erituvchilarga qo‘yiladigan xavfsizlik talablari ham bo‘ladi. Ko‘pchilik erituvchilar fiziologik faol, organik erituvchilar yong‘in va portlashdan xavfli. Aromatik uglevodorodlar, galogenli hosilalar, aminlar, ketonlar yuqori konsentratsiyalarda jiddiy zaharlanishga olib kelishi, teri kasalliklarini chaqirishi mumkin. Ular bilan ishlashda ma’lum ko‘rsatmalarga amal qilish talab etiladi.

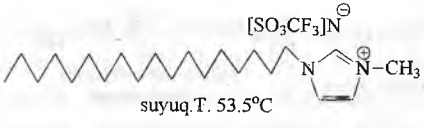
Ion suyuqliklar

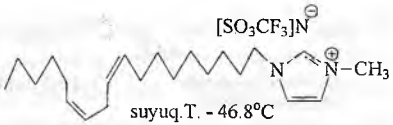
Ion suyuqliklar (IS) – tarkibida faqat ionlar bo‘lgan suyuqliklar bo‘lib, noorganik tuz suyuqlanmalaridan faqrli o‘laroq nisbatan past suyuqlanish temperaturalariga ega. Asosan suyuq.T.<100°C bo‘lgan tuzlarning suyuqlanmalarini *ion suyuqliklar* deb ataladi. IS qattiq holatda oq kukun yoki mumsimon shaklda, suyuq holatda esa ular rangsiz, ammo qovushqoqligi yuqori bo‘ladi. 1-Etil-3-metilimidazoliy ditsianamidi −21°C da suyuqlanadi, piridiniy xloridi 144.5°C da, 1-butil-3,5-dimetilpiridiniy bromidi −24°C dan pastda shishasimon holda qotadi. IS quyidagicha klassifikatsiya qilinadi: organik kation va noorganik aniondan iborat IS, noorganik kation va organik aniondan iborat IS, to‘la organik IS, xiral IS. Etanolammoniy $[HOC_2H_4NH_3]^+[NO_3]^-$ (suyuq.T. 52-55°C) va etilammoniy $[C_2H_5NH_3]^+[NO_3]^-$ (suyuq.T. 12°C) nitratlari ISning dastlabki vakillaridir. IS sifatida xloralyuminatlar, alkilammoniy xloridlarining CuCl bilan aralashmasi, tetra-n-geksilammoniy benzoati $[(n\text{-}C_6H_{13})_4N^+C_6H_5COO^-]$ olingan. IS bir vaqtda erituvchi va katalizator sifatida Fridel-Krafts reaksiyasini o‘tkazishda (1981y), fazalararo katalizda (Shoven), etilenning Sigler-Natta katalizatorligidagi polimerlanishida qo‘llanilgan. Imidazoliy tetraftorborati $[BF_4]^-$ va atsetati CH_3COO^- havo va namga chidamli IS vakilidir. IS sintezi asosan ikki bosqichdan iborat: kationni shakllantirish va anionni almashtirish. Odatda kationlar galogenli tuz holida sotuvga chiqariladi. Ularning kislota bilan o‘zaro ta’siridan yoki amin, fosfin va sulfidni kvaternizitsiya qilish bilan kation shakllantiriladi. Oxirgi holda odatda galogenalkanlar yoki dialkilsulfatlar ishlatiladi. Kvaternizatsiya – dastlabki amin (yoki fosfin) alkillovchi agent bilan erituvchisiz aralashtiriladi va qizdiriladi. Reaksion qobiliyati xlordan yodga tomon ortadi. Ftorli hosilalarni bu usulda olib bo‘lmaydi. Anionlar almashinishi galogenid tuzlarining Lyuis kislotalari bilan ta’siri yoki anionlar metatezisi usullarida amalga oshadi. Masalan:



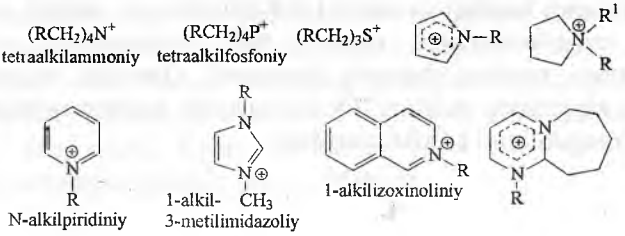
1-etil-3-metilimidazoliy tetraxloralyuminat | 1-etil-3-metilimidazoliy xlorid | 1-etil-3-metilimidazoliy geksaftorfosfat

Tuzlar metatezisi reaksiyasida oson ajraladigan yangi tuzlar juftligi hosil qilinadi. Masalan, kumush galogenidlari cho'kmaga tushadi. Suv bilan aralashmaydigan ISda kislota qoldiqlarini suv bilan yuvish mumkin. Masalan, yuqoridagi reaksiyada hosil bo'lgan HCl suvli eritmada qoladi, etilmetilimidazoliy geksaftorfosfati suv bilan aralashmaydi. Laboratoriya sharoitida IS hosil qilish oson bo'lsada ularni sanoatda olish iqtisodiy jihatdan noqulay hisoblanadi. Masalan, ISni galogenidlardan tozalashda ko'p miqdorda organik erituvchilar ishlatiladi. Hozirda zaharsiz, atrof muhitda parchalanadigan, galogen aralashmalari bo'lmagan, ishlab chiqarilishida erituvchilar talab etilmaydigan (ya'ni yashil kimyo talablariga javob beruvchi) ECOENG 212 IS Solvent Innovation firmasi tomonidan patentlangan bo'lib ko'p miqdorda ishlab chiqariladi. Uning yagona qo'shimcha mahsuloti etil spirtidir. ISning to'yingan bug' bosimi deyarli 0 (nol) bo'lganligi sababli ularni haydash usulida tozalab bo'lmaydi. Shuning uchun amaliyotda IS olinadigan dastlabki moddalar tozalanadi. IS 400°C gacha parchalanmasligini inobatga olsak, ularni har qanday organik qo'shimchadan nazariy tozalash mumkin. Masalan, buning uchun faol ko'mir ishlatiladi, Al_2O_3 solingan qisqa kolonka yordamida filtrlanadi. Suv esa past bosimda 60°Cda bir necha soat davomida qizdirish bilan haydaladi. Sanoatda ISni qayta tozalab ishlatish muhim ahamiyatga ega. Ularni tozalashda CO_2 yoki membarana texnikasi yordamida ekstarksiya qilish taklif etilgan. Hujayra membranalarining suyuq holatda bo'lishini ta'minlovchi tabiiy jarayondan foydalanib ISning suyuqlanish temperaturasini kamaytirish mumkin degan g'oyalar ilgari surilgan. Bunda yog' kislotalari va fosfolipidlarning tuzilishi haqidagi ma'lumotlar muhim ahamiyat kasb etadi. Kation-anion juftligida simmetriyaning kamligi va zaryad delokalizatsiyasi sababli ion kristall panjara mustahkamligiga putur yetadi, birikmaning suyuqlanish temperaturasi sezilarli darajada kamayadi. Quyidagi misoldan alkil guruh C zanjirining tuzilishi IS suyuqlanish temperaturasiga qanday ta'sir ko'rsatganligini ko'rish mumkin:



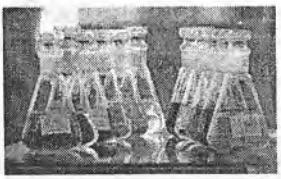


Fosfolipidlardagi alkil fragmentlarining tuzilishi ularning zich joylashishiga yo'l qo'ymaydi, natijada hujayra membranasining qo'sh qavati suyuq holatda bo'ladi. Lipidsimon IS xolesterinni yaxshi eritadi. Bu ularni dori vositalarining transporti sifatida ishlatishga yo'l ochadi. Masalan, IS lipaza fermenti katalizatorligida boradigan reaksiyalarda erituvchi bo'lish mumkin. IS kimyoviy barqaror, yonmaydi, uchuvchan emas, korroziyaga olib kelmaydi va ekologik xavfsiz. IS erituvchi (hatto sellyuloza erituvchisi) va kimyoviy reaksiyalarda muhit sifatida, elektrotexnika jihozlarida ishlatilishi mumkin. Ular superkondensatorlar uchun elektrolitlar sifatida istiqbolga ega. IS elektrolit sifatida qatnashadigan zamonaviy metall-havo ion batareyalarining (metal-air ionic liquid battery) solishtirma sig'imi litiy-ionli akkumulyatorlarga nisbatan o'nlab marotaba katta bo'lishi kutilmoqda. Suyuqlanish temperaturasi xona haroratidan past bo'lgan IS (Room-Temperature Ionic Liquids) o'ziga xos ahamiyatga ega erituvchilardir. ISga xos fizikaviy-kimyoviy xossalar quyidagilardan iborat: past suyuqlanish temperaturasi, to'yingan bug' bosimi va qovushqoqligining deyarli yo'qligi, yonuvchan emasligi, yuqori qutbliligi va ko'plab birikmalarni eritish qobiliyati, elektrokimyoviy barqarorligi va elektr o'tkazuvchanligi. ISning xossalari tarkibidagi kation va anionning o'zaro mosligi, o'lchamlari, geometriyasi va zaryad taqsimoti bilan bog'liq. Odatda ular o'lchami katta organik kation va organik yoki noorganik anionlardan tashkil topadi. Nosimmetrik tuzilishi va zaryadning fazoviy to'silganligi kristall struktura hosil bo'lishiga to'sqinlik qiladi va suyuq faza ion (nomolekulyar) tabiatga ega bo'ladi. IS tarkibida kationlar sifatida ammoniy, fosfoniy, sulfoniy, pirrolidoniy, piridiniy, imidazoliy, pikoliniy, tiazoliy, oksazoliy va pirazoliy kationlari qatnashadi:

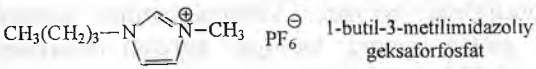


Anionlar sifatida xloridlar, bromidlar, nitratlar, geksaftorforfatlar va tetraftorboratlar keng ishlatiladi:

suv bilan aralashmaydi (water immiscible)	⟶	suv bilan aralashadi (water miscible)
$[PF_6]^{\ominus}$	$[BF_4]^{\ominus}$	$[CH_3COO]^{\ominus}$
$[N(SO_2CF_3)_2]^{\ominus}$	$[CF_3SO_3]^{\ominus}$	$[CH_3SO_2]^{\ominus}$
$[BR_1R_2R_3R_4]^{\ominus}$		$NO_3^{\ominus}$ $Cl^{\ominus}$

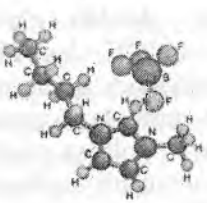


Alkil radikallaridan etil, butil, geksil, oktil va detsil radikallari ko‘p uchraydi. Tarkibida bitta kation tutgan ISda turli anionlarni ishlatib uning gidrofobligi, qovushqoqligi, zichligi kabi xossalarini o‘zgartirish mumkin. Masalan, 1-n-butil-3-metilimidazoliy kationi va PF_6^-anioniga ega IS suvda erimaydi, anion BF_4^-ga o‘zgartirilganda IS suvda eriydi:

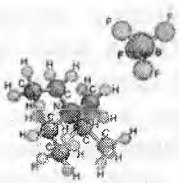


1-butil-3-metilimidazoliy geksaforfosfat

Nosimmetrik N,N-dialkilimidazoliy kationining turli anionlar bilan hosil qilgan tuzlari xona haroratidan past temperaturada suyuqlanadigan IS sifatida ishlatiladi. Odatda kationning hajmi va nosimmetrikligi ortganida ISning suyuqlanish temperaturasi pasayadi, alkil zanjirining tarmoqlanishi ortganida suyuqlanish temperaturasi ortadi. IS erituvchilar, katalizator va reaksion muhit sifatida, biotexnologiya, energetika, elektrokimyo, kompleks birikmalarni spektral o‘rganish sohalarida ishlatiladi. IS “yashil kimyo” talablariga javob beruvchi “yashil erituvchi”dir. Ion suyuqliklar sirtiga yozish va uni o‘chirish tajribalari amalga oshirilgan. Bu nanometr o‘lchamdagi ehtiyot qismlar olishda qo‘llanilishi mumkin. Ion suyuqliklar bug‘ bosimining yo‘qligi sababli ular bilan ikkilamchi ion mass-spektrometriyasida [secondary ion mass spectrometry (SIMS)] ham tadqiqotlar olib borilmoqda.



1-Butil-3-metilimidazoliy $([C_8H_{15}N_2]^+[BF_4^-]$ va N,N,N-trietil-N-metilammoniy $([C_7H_{18}N]^+[BF_4^-]$ tetraftorboratlarining tuzilishi



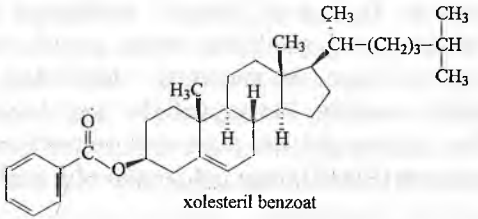


Lidokain dokusat

Og'riq qoldiruvchi lidokain gidroxlorid tuzi shaklida ishlatiladi. Uning anionini dokusat (dioktilsulfosuksinat)ga almashtirilganida xona temperaturasidagi IS (Lidocaine docusate) hosil qilingan. Bunday dorining ta'siri uzoq vaqt davom etadi.

Suyuq kristallar

Moddalarning *suyuq kristall (mezomorf) holati* qattiq kristallar va suyuqliklar oralig'ida bo'ladi. Termodinamika qonunlariga ko'ra moddalarning qattiq, suyuq va gaz agregat holatlarga bo'linishi moddalarning ichki tuzilishini va uning zarrachalari qanday tartiblanganligini aks ettirmaydi. Ayrim moddalar (shisha, smola) ikkiyoqlama, ya'ni qattiq moddalar uchun ham, sovutilgan oquvchan suyuqliklar uchun ham xarakterli bo'lgan xossalarga ega. Bunday organik birikmalar qattiq holatdan suyuq holatga kelgunicha bir necha o'tishlar davomida yangi fazalar hosil bo'ladi, bu esa suyuq kristall (SK) holatdir. Reyniser 1888y xolesterilbenzoatning o'ziga xos faza hosil qilishini aniqlagan:



xolesteril benzoat

Bu efirning suyuqlanishi 2 bosqichda boradi: dastlab g'uborli suyuqlanma hosil bo'ladi, harorat ko'tarilganda (145°C dan 179°C gacha) rangsiz suyuqlikka o'tadi. Ushbu SK qizdirilganida uning rangi qizildan ko'kgacha, sovutilganida rangi teskari tartibda o'zgarishi aniqlangan. Shuningdek, uning kristall holatdan suyuq holatga o'tishida oraliq optik anizotrop xossalarga ega (yorug'likni kuchli sochuvchi) shakl hosil qilishi topilgan. O'tish oralig'i 34°C ni tashkil etadi. Keyinchalik (1963y) IQ-spektr usulida yupqa SK spektri olingan. Bu ishlar tadbiqi sifatida raqamli va harfli indikatorlar (elektron soat) ishlab

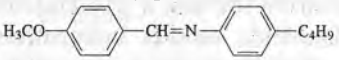
chiqarishga asos solindi. SKning yupqa qavati shaffof elektrodli tekis yacheykaga joylanadi. Elektrodlarga uzatilgan tok maydoni ta'sirida SK rangini o'zgartiradi va indikatorlik vazifasini bajaradi. SKni xossalariga ko'ra 2 guruhga bo'lish mumkin: 1) termotrop SK - qattiq moddalarni qizdirish yoki sovutish natijasida hosil bo'lib, ma'lum temperatura va bosim oralig'idagina mavjud; 2) liotrop SK - 2 va undan ortiq komponentli sistemalar bo'lib, birikmaning suv yoki boshqa qutbli erituvchilar bilan aralashmasidan iborat. Bu sterjensimon molekulalar chetida qutbli guruh bo'lgan uglevodorod zanjirlaridan iborat. Ularga amfifil moddalar (masalan, fosfolipidlar) misol bo'ladi.

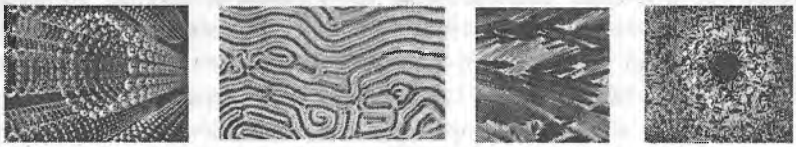
L. Gatterman (Gattermann) 1890y *p*-azoksianizol va *p*-azoksifenetolning SK xossalariga ega ekanligini ko'rsatib bergan. Turli holatlarda molekulalarning joylashishi:



kristall suyuq kristall suyuqlik

Termotrop SK guruhiga kiruvchi nematik SKda qavatli tuzilish va molekula og'irlik markazining uzoq tartibi mavjud emas. Ular suyuqliklarga o'xshaydi. Axiral birikmalarda nematik SK hosil bo'ladi. Masalan, N-(p-metoksibenziliden)-p-butilanilin:





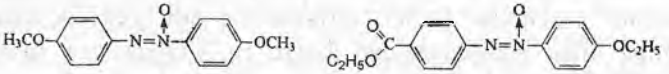
Suyuq kristallarning kattalashtirilgan ko'rinishlari

Ma'lumki suyuqlikda molekulalar erkin aylanadi va ixtiyoriy yo'nalishda ko'chib yuradi. Qattiq kristall modda molekulalari esa kristall panjara tugunlarida joylashadi va faqatgina ma'lum darajada shu tugun atrofida harakatda bo'ladi. SK molekulalari ma'lum darajada tartiblangan va ko'chib yurish imkoniyati mavjud. SK oquvchanlik, tomchi hosil qilish (suyuqliklarga xos) va anizotropiya (qattiq kristallarga xos) xossalariga ega.

Hozirda aniqlangan SKlarning deyarli barchasi organik tabiatli moddalardir. Mavjud organik birikmalarning 50%i qizdirilganida SK

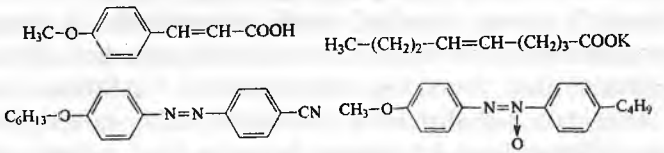
hosil qiladi. Ayrim noorganik birikmalarning SK hosil qilishi (masalan, $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$) ham topilgan.

Odatda molekulalari tayoqchasimon yoki cho'zinchoq shaklda bo'lgan birikmalar SK hosil qiladi. Masalan, p-azoksianizol (114-135°C oralig'ida), azoksibenzoy kislota etil efiri (100-120°C), xolesterinning propil efiri (102-116°C) shular jumlasidandir:

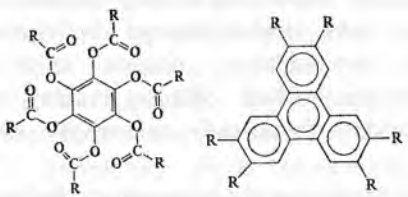


Liotrop SK - ayrim birikmalarning ba'zi erituvchilardagi eritmalari. Masalan: γ-benzil-L-glutamatning suvli eritmasi, sintetik polipeptidlarning sovundagi eritmalari (dioksan, dixloretan). Termotrop SKlardan farq qilib, liotrop SKlar amfifil birikmalarni ma'lum erituvchilarda eritish orqali hosil qilinadi. Ularning tuzilishi termotrop SK larnikidan murakkab. Amfifil birikmalar gidrofil va gidrofob guruhli molekulalardan iborat bo'lib, tabiatda keng tarqalgan. Masalan, har qanday alifatik kislotasi amfifildir. Ularning molekulasi 2 qismdan: qutbli "bosh" (COOH-guruh) va uglevodorod "dum" $[CH_3(CH_2)_n-]$. Ular suvda eritilganda mitsellyar eritmalar hosil qiladi. Qutbli guruhlar sirtga tomon yo'nalib, suv molekulalari bilan o'zaro ta'sirda bo'ladi; uglevodorod qismi esa bir-biri bilan o'zaro ta'sirda ichki tomonni egallaydi. Shunday mitsellalar liotrop SKning tuzilish elementlaridir. Ular silindr yoki laminariya (dengiz o'ti) shakllarni hosil qiladi. Liotrop sistemalarning shakllanishida modda konsentratsiyasi va temperatura muhim rol o'ynaydi. Liotrop SKlar suvli muhitda mavjud bo'ladigan biologik sistemalarda ko'p uchraydi. Aynan shu sistemalarda SKning o'zgaruvchanligi va o'z-o'zini hosil qilish xossalari namoyon bo'ladi. Masalan, hujayra va uning ichidagi organellalarga kiruvchi, yuqori tartiblangan po'stloq bilan qoplangan membrana shunday xususiyatga ega bo'ladi. Zamonaviy tadqiqotlar asosida membranalarning liotrop lamellyar (qavatli) labil SK tuzilishda bo'lishi aniqlangan. Ular qalinligi 8nm atrofida bo'lgan fosfolipidlarning 2 qavatidan iborat, oqsillar, polisaxaridlar, xolesterin va boshqa hayotiy komponentlar ularda "erigan". Membrananing bunday anizotrop tuzilishi bir tomondan uning ichki qismini tashqi ta'sirdan himoya qiladi, ikkinchidan uning "suyuqlik" tabiati yuqori transportlik xossalarini (o'tkazuvchanlik, ionlarni tashish va b.) ta'minlaydi. Bu bilan hujayraning hayotiy jarayondagi vazifasi bajariladi.

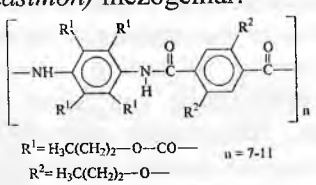
Hozirda yuzminglab organik SKlar ma'lum. Ular turli shakllarda bo'lishi mumkin. Sterjensimon (kalamitiklar), disklar, plastinalar va b. SK molekulalari *mezogen* deb ham ataladi. *Sterjensimon* mezogenlar:



Xolesterilbenzoat va xolesterilatsetat ham shularga kiradi. *Disksimon* mezogenlar:



Pardasimon (plenkasimon) mezogenlar:



Mezogen guruhlar qatoriga turli kimyoviy guruhlar vositasida bog'langan benzol halqalari (-CH=CH-, -CH=N-, -NH-CO va b.) kiradi. SK birikmalar molekulasi asimmetrik shakldagi molekulaga ega, bu esa anizotrop qutblanuvchanlikka sabab bo'ladi, natijada molekulalar parallel joylashadi. SK turlari:



smekatik nematik xolesterik

Smekatik SK uchun ikki o'lchamli tartiblanganlik xos. Molekulalar o'qlari parallel holatda joylashadi. Qatorlari smekatik tekisliklarda, eni esa nematik bo'ladi. Ular uzoq muddatli xotiraga ega bo'ladi. Bunday kristallga tasvir chizib, uzoq saqlash mumkin. Bu televizor va displeylar

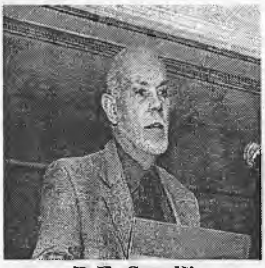
uchun qulay emas. Ulardan bosim indikatorlari sifatida foydalanish imkoni bor. Nematik kristalda tartiblanganlik smekatikka nisbatan past. Bir tomonlama tartiblangan, tashqi ta'sirga reaksiyasi tez bo'lib, xotirasi kam. "Xolesterik suyuq kristallar" vakili xolesterindir. Xolesterin va uning analoglari molekulasi nematik tekisliklarda joylashadi. Sovunning suvdagi eritmasi juda murakkab suyuq kristall tuzilishlar, masalan, qatlamli, disksimon va sharsimon tuzilishlar hosil qilishi mumkin. Kristall suyuqlikning katta hajmlarida domenlar hosil bo'ladi, ularning fizik xossalari kristallarnikiga o'xshashdir. Lekin ular oddiy suyuqliklar kabi xossalarga ham ega. SKlarning domen tuzilishi segnetoelektrik va ferromagnetiklarniki kabi qonuniyatlarga bo'ysunadi. Pardalarning qalinligi suyuqlik molekulalari o'zaro ta'siri radiusi bilan solishtiriladigan darajada bo'ladi. SKning bunday ta'sirlari va shakl hosil qilish xossalaridan foydalanib zamonaviy elektron qurilmalar yasaladi.

SK molekulalarining joylanishi temperatura, bosim, elektr va magnit maydoni ta'sirida o'zgaradi. Bu esa optik (rang, shaffoflik, qutblangan nur tekisligini burish) xossalarining o'zgarishiga olib keladi. Xolesterik-nematik SKlarda qutblangan nur tekisligini burish xossasi juda kuchli ifodalanadi. Ushbu xossalar SKlarning ishlatilishi asosida yotadi. Masalan, rangning temperaturaga bog'liqligi tibbiyotda diagnostika maqsadlarida ishlatiladi. Jihozlarning sifatini ularni parchalamagan holda, temperatura - rang o'zgarishi bog'liqligi bilan nazorat qilish mumkin. Metall buyum qizdirilganda uning ichki defekti yuzasidagi temperatura taqsimotini o'zgartiradi. Bu defektlar uning sirtiga surtilgan SK rangining o'zgarishi bilan aniqlanadi.

Plastmassa yoki shisha qavatlari orasiga joylashgan SK yupqa pardalari indikator jihozlarida keng ishlatiladi (tanlangan pardaning turli qismlarga past kuchlanishdagi elektr maydoni ta'sir qilib ko'z bilan ko'radigan shakllar hosil qilish mumkin). SK matritsalar asosida uglerod va polimer tolalar olingan. SK - siferblat bo'lib, soat, daqiqa, soniya va uning bo'laklarini hisoblaydi, SK-indikatorlar zamonaviy hisoblagichlar, "Notebook"lar, televizorlarning tekis ekranlari, lug'at-tarjimonlar, peydjerlar va boshqa zamonaviy elektron texnika va xizmat ko'rsatish asbob va uskunalari demakdir. SK - indikatorlar va displeylarning dunyo miqyosidagi ishlab chiqarilish soni milliardlar bilan sanaladi. Fan va texnikaning rivojini hozirda SK sohasidagi ishlanishlarsiz tasavvur qilib bo'lmaydi. SK biologiya va hayot jarayonlarida ham muhim. Hujayra membranalari va DNKning ishlashi, nerv impulslarining uzatilishi,

mushaklar ishi SK fazasida sodir bo'ladi, ular o'z-o'zini tashkil etish va yuqori darajada molekulyar harakatchanlik xossalariga ega. Tabiiy va sintetik ob'ektlarni qamrab olgan SKlar zamonaviy kimyo, fizika, biologiya, texnika mutaxassislarining qiziqish sohalariga kiradi.

Uglerod atomlarining turli xil zanjirlar hosil qilishi asosiy organik kimyo kursida ko'rib o'tildi. O'ziga xos C zanjiriga ega bo'lgan birikmalar sinfini fullerenlar tashkil etadi. **Fulleren (bakibol, bukibol, fullerene)lar** – uglerogning allotropik shakllaridan biri bo'lib, qavariq yopiq ko'pyoqlardan iborat molekulyar birikmalardir. Ularning tarkibida juft sondagi C atomlari koordinatsion soni 3 bo'lgan bog'lar orqali bog'lanadi. Ularning nomi geodeziya inshootlari konstruktori, muhandis va dizayner R.B. Fuller sharafiga qo'yilgan. Fullurenda C atomlari 5 va 6 burchaklarning cho'qqilarida joylashgan. Fulleren molekulasi tarkibida ugleroddan boshqa element atomlari ham bo'lishi mumkin. Bu heteroatomlar C qafasining ichida (endoedral) yoki tashqarisida (ekzoedral) joylashadi. R. Smolli, H. Kroto, R. Kyorl va boshqa olimlar guruhi grafitning qattiq namunasini lazer yordamida nurlantirib olingan bug'larining mass-spektrida 60-70 uglerod atomlaridan iborat karkasga mos keluvchi cho'qqilarni qayd etganlar.

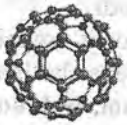


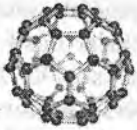
R.E. Smolli
(1943-2005)

1996y Nobel mukofoti sovrindori R.E. Smolli (Smalley) fullerenlarni kashf etgan. O'ta yuqori tovush oqimidagi lazer spektroskopiyasi sohasida izlanishlar olib borgan. Turli birikmalarning lazer ta'sirida bug'lanishi va keyingi yuqori tovushli oqimda sovutilishidan hosil bo'lgan atom klasterlarini tahlil qilgan. Bunday usulning qo'llanilishi sferasimin fullurenlarning kashf etilishiga olib keldi. U C_{28}, C_{70} va endoedral fullerenlar, turli katalizatorlar ishtirokida uglerod nanonaylari sintezini amalga oshirgan. Uning guruhi yuqori bosimda CO dan nanonaylar sintez qilish usulini ishlab chiqqan. Smollining shiori "olim bo'l - dunyoni qutqar" edi.

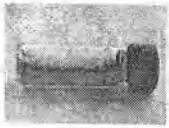
Fullerenlar hozirda sintetik usulda olinadi (2007y). Fullerenlar grafit elektrodlarning yoy zaryadidan hosil bo'luvchi qurum (сажа) tarkibida ko'p miqdorda uchraydi. Fullerenlar vakili C_{60} – bakminsterfulleren eng ko'p o'rganilgan, 20ta 6 burchak, 12ta 5 burchakdan iborat kesilgan ikosaedr shakliga ega, futbol topini eslatadi. Har bir C atomi bir vaqtning o'zida 2ta 6 burchakka va 1ta 5 burchakka tegishli bo'ladi. C_{60} ning barcha C atomlari bir xil bo'lishini ^{13}C YaMR spektrida yagona chiziq mavjudligi tasdiqlaydi.

Ikkita 6 burchak uchun umumiy bo'lgan C=C bog'i uzunligi 0.139nm, 5 va 6 burchaklar uchun umumiy bo'lgan C-C bog' uzunligi 0.144nm ni tashkil etadi.



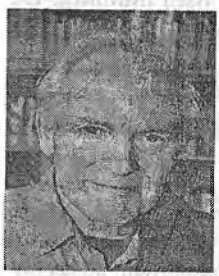


fulleren C_{60}



Gidratlangan fulleren $C_{60}HyFn$ (C_{60} 0.22mg/ml).

C_{70} fulleren C_{60} dan 10 C atomlaridan iborat ekvatorial tasmasi bilan farq qiladi, u regbi topini eslatadi. Molekulasi tarkibida 400 gacha C atomlari saqlagan yuqori fullerenlar kam uchraydi, ularning isomer tarkibi juda murakkab. Ulardan C_n, n=74, 76, 78, 80, 82 va 84 yaxshi o'rganilgan.



H.V. Kroto
(1939y.t.).

1996y Nobel mukofoti sovrindori H. Krotoning ilmiy izlanishlari impulsli fotolizda hosil bo'ladigan erkin radikallarning electron spektri, C=P bo'gi saqlagan fosfoalkenlar va O=C=C=C=O kabi molekulalar sinteziga bag'ishlangan. Sianoatsetilen H-C≡C-C≡N, sianobutadiin H-C≡C-C≡C-C≡N va sianogeksatriin H-C≡C-C≡C-C≡C-C≡N kabi molekulalarning mavjudligini isbotlagan. Bu ishlarning natijasi o'laroq C_{60} aniqlandi. Uglerodli yulduzlarda karrali bog'lar tutgan uglerod birikmalarining hosil bo'lishini spectral usullarda o'rgangan. Hozirda nanotexnologiyalar sohasida izlanishlar olib bormoqda. U ilm-fan yutuqlarini televideniya orqali targ'ibot qilish tashkilotchilaridan biridir. 2013y 7-11 yoshdagi 250 nafar bolalar uchun "Fullerenlar" mavzusida seminar tashkil etgan.



R.F. Kyorl
(1933y.t.)

1996y Nobel mukofoti sovrindori R. Kyorl (Curl) 9 yoshida "yosh kimyogar" yigmasini sovg'a sifatida olib kimyogar bo'lishga qaror qilgan. Fizikaviy kimyo, DNK sohalarida faoliyat olib borgan.

Fullerenlar past bosimda geliy atmosferasidagi grafit elektrodlarini elektr yoyida yondirib 10-20% (yoqilgan grafitga nisbatan) unumda

olinadi. Anodning eroziyasi jarayonida kamera devorlarida hosil bo'ladigan qurum tarkibida fulleren bo'ladi. Mitsubishi firmasi uglevodorodlarni alangada yondirib fullerenlar olishni sanoat miqyosiga olib chiqdilar. Ammo bunday usulda olingan fullerenlar tarkibida O bo'ladi. Fullerenlar hosil bo'lishida grafit alohida atomlar darajasigacha parchalanadi va fullerene molekulasi shakllanadi. Grafitning yondirilishidan olingan qurum toluol (yoki boshqa erituvchi) bilan aralashtiriladi. Aralashma filtrlanadi yoki sentrifugada haydaladi. Qolgan eritmani bug'lantiriladi. Erituvchi yoqolganida qora mayday kristallardan iborat fullerit – fullerenlar aralashmasi olinadi. Uning asosiy tarkibi C_{60} va C_{70} ning mayday kristallari, C_{60}/C_{70} qattiq eritmalari va 3%gacha yuqori fullerenlardan iborat bo'ladi. Fullerenlar aralashmasidan toza holdagi molekulyar fraksiyalar kolonkadagi suyuqlik xromatografiyasi va yuqori bosim suyuqlik xromatografiyasi usullarida ajratiladi. Qattiq fullerene namunasidagi erituvchi qoldiqlari uni danamik vakuum sharoitida 150-250°C haroratda ushlab turish bilan yo'qotiladi.

Fulleren tarkibidagi C atomlari σ- va π-bog'lar orqali bog'langan. Ammo kristalda alohida fulleren molekulalari orasida bog'lanish mavjud emas. Kristalda ular *Van-der-vaals* kuchlari hisobiga ushlab turiladi.

Gidratlangan fulleren ($C_{60}HyFn$) gidrofil supramolekulyar kompleks bo'lib C_{60} fulleren molekulasi 24ta suv molekulasidan iborat qobiqqa joylashadi: $C_{60}@(H_2O)_{24}$. Suvdagi O atomlarining taqsimlanmagan electron juftlari fullerene sirtidagi electron akseptor markazlar bilan donor-akseptor ta'sirlashadi. Gidrat qobig'idagi suv molekulalri vodorod bog'larning fazoviy to'ri orqali o'zaro bog'lanadi. $C_{60}HyFn$ ko'lami 1.6-1.8nm ni tashkil etadi.

Ko'rinuvchan, UB- va qisqa to'lqinli nurlanish ta'sirida fullerenlar polimerlanadi va bu holatda ular organik erituvchilarda erimaydi. Fullerenlar Dils-Alder reaksiyasi kabi reaksiyalarga kirishishi, ularning hidrogenlanishidan esa $C_{60}H_2$ dan $C_{60}H_{50}$ gacha mahsulotlar olish mumkin. Fullerenlar havoda tez oksidlanadi.

Fullerenning molekulyar kristali yarimo'tkazgich xossasiga ega. Ular elektronikada diod, transistor, fotoelement sifatida ishlatilishi mumkin. Fullerenlarni qo'shimcha sifatida ishlatish olmos plenkalari olish tezligini 5 marta oshirgan. C_{60} fullerenni oz miqdordagi ishqoriy metal bilan legirlash past haroratlarda yuqori elektr o'tkazuvchan material (K_3C_{60}, $RbCs_2C_{60}$) olish imkonini beradi. Li katodli akkumulyatorlarda K_3C_{60} qo'shimcha sifatida ishlatiladi. Fullerenlar

allergiya va VICh ga qarshi vositalar, quyosh batareyalari ishlab chiqarishda istiqbolga ega. Fullerenlar lazer nurlarini cheklashda ishlatilishi mumlin.

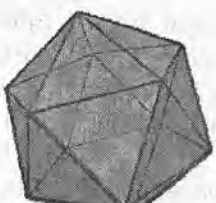
Kvazikristallar. Kristall va amorf fazalar orasida yangi faza *kvazikristall* bo'lib, u uzoq tartibli simmetriyaga ega qattiq jismdir. Kvazikristallarni dastlab D. Shextman tez sovutilgan Al_6Mn (86% Al, 14% Mn, shextmanit) suyuqlanmasidagi elektronlar difraksiyasi jarayonida kuzatgan (1984y). Olingan difraksiya ko'rinishida kristallarga xos keskin cho'qqilar mavjud bo'lgan. Shuningdek, u ikosaedrning nuqtaviy simmetriyasiga, ya'ni 5-tartibli simmetriya o'qiga ega edi. Bu esa 3 o'lchamli davriy panjarada mumkin bo'lmagan holatdir. Ya'ni, bunday simmetriya klassik kristallografiyada mavjud emas deyilar edi. Kashfiyotning ilk davrigacha (XX asrning 80-90 yillari) kristallografiyaning asosiy postulatlaridan birida kristallar 1, 2, 3, 4- va 6-tartibli simmetriyaga ega bo'lishi, 5- va 6 dan yuqori tartibli kristallar mavjud emasligi (I. Kepler, R. Guk, M. Lomonosov, R.J. Gayui, Brave) aytilgan.

Ikosaedr (icosahedron) – 20talik ko'pyoq (грань, face), yoqlarining har biri teng tomonli uchburchak, 12ta cho'qqi (вершина, vertice) va 30ta qirra (ребро, edge)dan iborat. Ikosaedr 5-tartibli simmetriyaga (5-fold symmetry) ega, ya'ni uning har bir cho'qqisida 5ta yog'i birlashgan. Kvazikristall difraksiyasi diskret ko'rinishga ega bo'ladi.



D. Shextman
(1941y.t.)

2011y Nobel mukofoti sohibi D. Shextman qvazi-kristallarni kashf etgan. U titan alyuminidlarini sintez qilgan. Alyuminiyning ora-liq metallar bilan tez sovutilgan qotishmalarini o'rganish jarayonida iko-saedr fazani va keyinchalik qvazidavriy kristallarni kashf etgan. Gaz fazadan kimyoviy cho'ktirish usulida "o'stirilgan" kristallardagi struktura defektlarining ularning o'sishi va xossa-lariga ta'sirini o'rgangan.



ikosaedr

Kvazikristallar *meta*-stabil fazalar ekanligi haqida 2ta gipoteza ilgari surilgan:

1. Kvazikristallarning barqarorligi ulardagi ichki energiyaning boshqa fazalarga nisbatan minimalligi bilan • tushuntiriladi. Kvazikristallar absolyut nol haroratda ham barqaror bo'lishi kerak. Bunday

kvazikristallar deterministik deyiladi. Kvazikristaldagi atomlar 3 o'lchamli R^D fazoning davriy D-3 o'lchamdagi fazo bilan kesishish nuqtalarida joylashadi.

2. Kvazikristallarning barqarorligida entropiya muhim o'rin tutadi. Ammo hozirda bu gipoteza o'z tastig'ini topmagan.

Kvazikristallarning suyuqlanmalardan olinishi ularni olishni qiyinlashtiradi. Suyuqlanmaning tarkibi qattiq faza tarkibidan farq qiladi (inkogurentlik). Hozirda kvazikristallarning mexanokimyoviy va yuqori temperaturali tarqaluvchi sintez usullari ishlab chiqilgan.

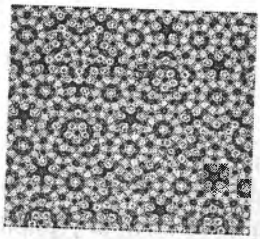
Al-Cu-Li va boshqa sistemalarda suyuq.T.gacha barqaror bo'ladigan va muvozanat holatida oddiy kristallardagi kabi o'sadigan kvazikristallar aniqlangan.

Tabiiy Fe-Cu-Al-kvazikristallar 1979y topilgan bo'lsa-da, ularning tuzilishi 2009ylga kelibgina aniqlangan.

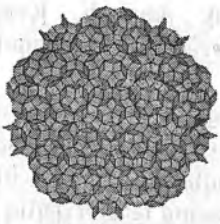
Kvazikristallarda elektr qarshiligi, metallardan farqli o'laroq, past haroratlarda anomal darajada yuqori bo'lib, harorat ortishi bilan qarshilik kamayadi. Ko'pchilik kvazikristall suyuqlanmalari diamagnit, Mn suyuqlanmalari esa paramagnit xossaga ega. Kvazikristallarning egiluvchan (elestik)ligi kristallarga nisbatan amorf moddalarga yaqin. Ammo ularning plastik xususiyati tarkibi o'xshash kristallarga qaraganda kam bo'ladi.

Quyida Al(65%)-Cu(20%)-Fe(15%) kvazikristalining ba'zi xossalari solishtirilgan:

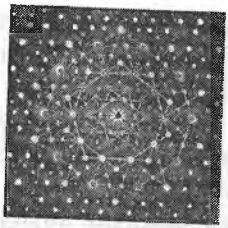
	Qattiqligi, kg/mm^2	Issiqlik o'tkazuvchanlik, Vt/(m·K)	Po'latga nisbatan ishqalanish koeffitsienti
Olmos	6000-10000		
Shisha	750-1200		
AlCuFe	800-1000	2	0.14
Po'lat (C kam)	70-200	50	0.22
Cu	40-105	390	0.24
Al	25-45	170 (Al qotishma)	0.55 (Al qotishma)
Teflon			0.14



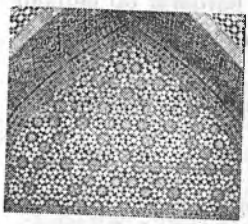
Al-Pd-Mn kvazikristall yuzasining atom modeli



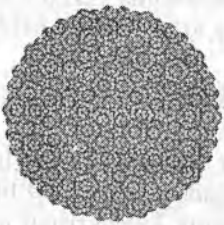
Penrouz (Penrose) parketi



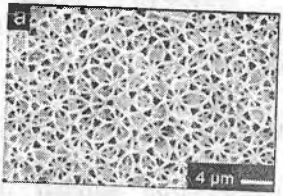
Ikosaedral Ho-Mg-Zn kvazikristalining diffraktogrammasi



Qadimiy binodagi shakl

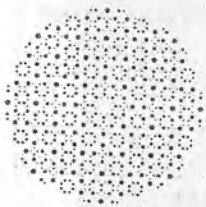


Kvazikristall ko'rinishi

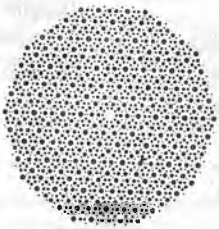


Kvazikristall ko'rinishi

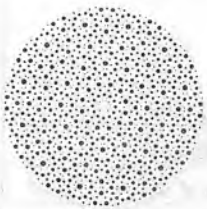
Hozirgi davrda 5-tartibli ikosaedr simmetriyasidan tashqari 7-, 8-, 10-tartibli geksagonal va 12-tartibli dodecagonal simmetriyaga ega kvazikristallar aniqlangan. Kvazikristallarning kashf etilishi minerallar (5-tartibli simmetriya mumkin emas edi) bilan tirik tabiat (5-tartibli simmetriya keng tarqalgan) orasidagi to'siqni olib tashladi.



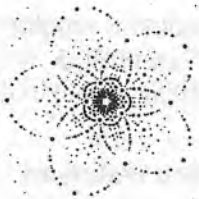
Oktagonal kvazikristall
V-Ni-Si; Cr-Ni-Si; Mn-Si; Mn-Si-Al; Mn-Fe-Si



Dekagonal kvazikristall
Al-M
(M=Ir,Pd,Pt,Os,Ru,Rh,Mn,Fe,Co,Ni,Cr)
Al-Ni-Co*; Al-Cu-Mn; Al-Cu-Fe; Al-Cu-Ni; Al-Cu-Co*; Al-Cu-Co-Si*; Al-Mn-Pd*; V-Ni-Si; Cr-Ni



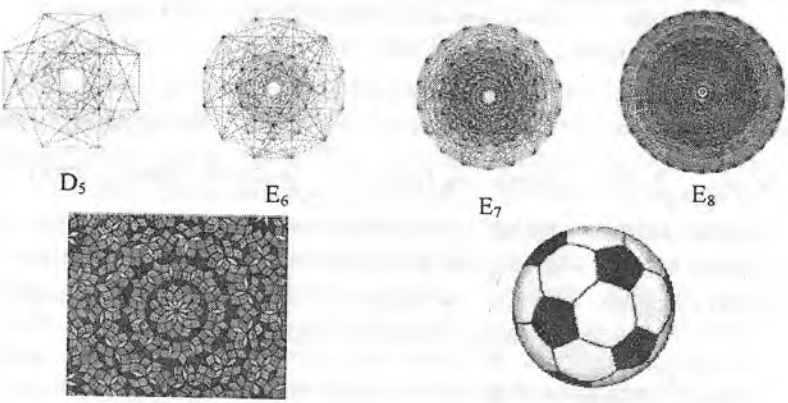
Dodekagonal kvazikristall
Cr-Ni; V-Ni; V-Ni-Si



Ikosaedr kvazikristall

Al-Mn; Al-Mn-Si; Al-Li-Cu*; Al-Pd-Mn*; Al-Cu-Fe Al-Mg-Zn; Zn-Mg-RE* (RE=La,Ce,Nd,Sm,Gd,Dy,Ho,Y) Ti-TM (TM=Fe, Mn, Co, Ni) Nb-Fe; V-Ni-Si; Pd-U-Si	Barqaror binar kvazikristall (singan ikosaedr simmetriyasi): Cd-Yb* * - barqaror fazaga ega

Kvazikristallar yuqori korroziyaga chidamli xususiyatga ega. Termomagnit xotira (Al-Pd-(Mn, Fe)) va yuqori o'tkazuvchanlikka (Ti-Zr-Ni) ega kvazikristallar aniqlangan. Kvazikristallarni kelajakda istiqbolli qo'llanilish sohalari kutmoqda.
Kvazikristall shakllariga misollar:



Alkaloidlarni aniqlash usullari. Alkaloidlarni aniqlashda umumiy va maxsus reaksiyalardan foydalaniladi. Umumiy reaksiyalar alkaloidlarning asos sifatida ba'zi reagentlar bilan suvda qiyin eriydigan oddiy yoki kompleks tuzlar hosil qilishiga asoslanadi. Alkaloidlarni cho'ktirish uchun yodning KI dagi eritmasi (Vagner reaktivi), HgI_2 ning KI dagi eritmasi (Mayer reaktivi), BiI_3 ning KI dagi eritmasi (Dragendorf reaktivi), tanin, pikrin kislota eritmalari ishlatiladi. Konsentrlangan sulfat, nitrat kislotalari yoki ularning aralashmasi (Erdman reaktivi), sulfat kislota va formaldegid aralashmasi (Marki reaktivi) va boshqalar bilan alkaloidlar rangli eritmalar hosil qiladi (maxsus reaksiyalar). Bunda degidratlanish, oksidlanish, kondensatsiya va h. jarayonlar sodir bo'ladi. Ushbu reaksiyalar alkaloid tuzilishiga bog'liq bo'lganligi sababli ma'lum guruhga tegishli alkaloidlarni

aniqlash imkonini ham beradi. Individual holdagi alkaloidni aniqlash uchun esa uning molekulasi tarkibidagi funksional guruhlarga xos maxsus reaksiyalar o'tkaziladi, shuningdek, fizikaviy-kimyoviy usullardan keng foydalaniladi.

Ba'zi organik birikmalarning oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi tenglamalari

$$5C_4H_{10} + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \longrightarrow 5CH_3COOC_2H_5 + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 14H_2O$$

$$3C_2H_4 + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow 3HOCH_2\text{-}CH_2OH + 2MnO_2 + 2KOH$$

$$3C_2H_2 + 8KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow 3HOOC\text{-}COOH + 8MnO_2 + 8KOH$$

$$5C_6H_5CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \longrightarrow 5C_6H_5COOH + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 14H_2O$$

$$5C_6H_5C_2H_5 + 12KMnO_4 + 18H_2SO_4 \longrightarrow 5C_6H_5COOH + 5CO_2 + 12MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 28H_2O$$

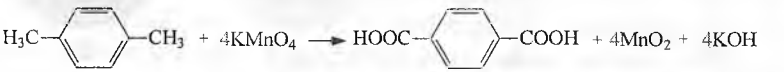
$$5C_6H_5C_2H_5 + 42KMnO_4 + 63H_2SO_4 \longrightarrow 40CO_2 + 42MnSO_4 + 21K_2SO_4 + 88H_2O$$

$$C_6H_5CH_3 + 2KMnO_4 \longrightarrow C_6H_5COOK + 2MnO_2 + KOH + H_2O$$

$$C_6H_5C_2H_5 + 4KMnO_4 \longrightarrow C_6H_5COOK + 4MnO_2 + K_2CO_3 + KOH + 2H_2O$$

$$5C_6H_5C_3H_7 + 18KMnO_4 + 27H_2SO_4 \longrightarrow 5C_6H_5COOH + 10CO_2 + 18MnSO_4 + 9K_2SO_4 + 42H_2O$$

$$5C_6H_5CH{=}C_2H_5 + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 \longrightarrow 5C_6H_5COOH + 5C_2H_5COOH + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 12H_2O$$

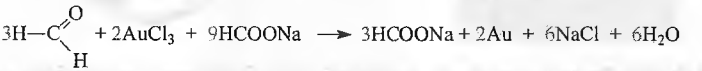


$$5CH_3OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 5HCOOH + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$$

$$5C_2H_5OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 5CH_3COOH + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$$

$$3CH_3OH + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 3HCOOH + 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$$

$$C_2H_5OH + 4CrO_3 \longrightarrow 2Cr_2O_3 + 2CO_2 + 3H_2O$$



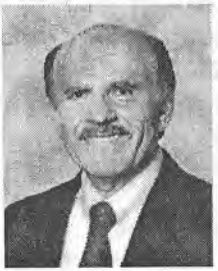
$$5HOOC\text{-}COOH + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$5NaOOC\text{-}COONa + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 8H_2O$$

$$5C_6H_{12}O_6 + 24KMnO_4 + 36H_2SO_4 \longrightarrow 30CO_2 + 24MnSO_4 + 12K_2SO_4 + 66H_2O$$

1998y Nobel mukofoti sovrindorlari Ignarro, Farchgott, Murad "Azot oksidi kardiovaskulyar sistemada signal molekula" bo'lishini aniqlaganlar. Hujayrada gaz hosil bo'lishi membranalar orqali boshqa hujayralarning funksiyasini boshqarishi tirik organizmlardagi signal uzatilishining yangi shaklidir. Farchgott dorilarning tomirlarga ta'sirini o'rganib, bir xil dorilar bir xil sharoitda qon tomirlarini kengaytirishi, boshqa holatlarda toraytirishi mumkinligini aniqlagan. U qarama-qarshi natijalar qon tomir ichidagi hujayra ichki yuzasining holatiga bog'liqligi bilan qiziqqan. Atsitelxolin zararlanmagan tomir devorlarini kengaytiradi. Bunda endoteliy hujayralari noma'lum signal ishlab chiqaradi, u tomirlarning yumshoq mushaklarini bo'shashtiradi. Bu signalning NO ekanligini Ignarro aniqlagan. Murad

nitroglitserin va boshqa tomirlarni kengaytiruvchi moddalarning farmakologik ta'sirini o'rgangan. Bu birikmalarning NO ajratishini aniqlagan. Bu oksid hujayralarning yumshoq mushaklarini kengaytiradi. Azot oksidining yurakni himoya qilishi, miyani stimullashi, bakteriyalarni o'ldirishi aniqlandi. Keyingi izlanishlar bu gazning kardiovaskulyar, nerv va boshqa tizimlarlarda signal molekula bo'lishini ko'rsatdi.



L. Ignarro
(1941y.t.)



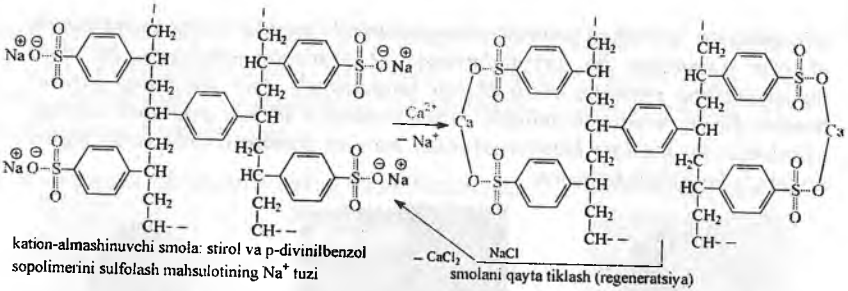
R. Farchgott (Furchgott)
(1916-2009)



F. Murad
(1936y.t.)

Bu oksid ko'pgina tirik organizmlarda bo'ladi, turli hujayralarda ishlab chiqarilishi mumkin. U qon bosimini nazorat qiladi, tromblar rivojining oldini oladi. Oksid nerv to'qimasida hosil bo'lganida u tezda barcha yo'nalishlarda tarqaladi, qo'shni hujayralarni faollashtiradi. U oq qon tanachalarida hosil bo'lganida bakteriyalar va boshqa parazitlar uchun zaharlidir. Ishning natijalari yangi yurak dorilari yaratishga yo'l ochib beradi. Ko'krak kasalliklarini davolashda NO gazidan foydalanish jadal rivojlangan. U hidlarni farqlash va ko'rish jarayonlarida ham muhimdir. Ko'krak va ichakda NO hosil bo'lishini aniqlash astma, kolit va boshqa kasalliklarni diagnostika qilishda ishlatiladi. Gaz turli a'zolarga qon quyilishini taqsimlaydi. U hujayra ichki fermenti - guanilatsiklazani faollashtiradi, ferment siklik guanozinmonofosfat sintezini ta'minlaydi. Turli nitrozo- va nitrobirikmalarning gipotenziv, spazmolitik, trombozga qarshi ta'siri mexanizmi aniqlangan. L-arginin aminokislotasi endoteliyda NOga parchalanadi.

Ion-almashinish smolalari. Hozirda noorganik tuzlar hosil qiluvchi, suvda erimaydigan polimerlar sintez qilingan bo'lib, ular kation (RSO_3H) yoki anion ($RCH_2N^+R_3$) almashtiruvchi smolalar (R-smola) sigatida ishlatiladi. Masalan, suvni yumshatishda quyidagi YuMB ishlatiladi:



kation-almashinuvchi smola: stirol va p-divinilbenzol sopolimerini sulfolash mahsulotining Na^+ tuzi

smolani qayta tiklash (regeneratsiya)

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Дж. Марч, Органическая химия, т.1-4, Москва, Мир, 1988.

2. О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин, Органическая химия, т.1-4, Москва, 2004.

3. В.Ф. Травень, Органическая химия, т. 1-2, Москва, Академкнига, 2004.

4. Шабаров Ю.С. Органическая химия. М.: Химия, 2002. - 846с.

5. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия Москва: "Химия", 1979. - 831 с.

6. А.С. Днепровский, Т.И. Темникова, Теоретические основы органической химии, Ленинград, "Химия", 1991.

7. П. Сайкс, Механизмы реакций в органической химии, Москва: "Химия", 1991.

8. В.П. Черных, Б.С. Зименковский, И.С. Гриценко, Органическая химия, Харьков, 2007.

9. Р. Моррисон, Р. Бойд, Органическая химия, Москва: "Мир", 1974.

10. Т. Джилкрист, Химия гетероциклических соединений, Москва: "Мир", 1996.

11. Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер, Определение строения органических соединений, Москва: "Мир", Бином, 2006.

12. W. Carruthers, Lain Coldham "Modern methods of organic synthesis", Cambridge, 2006.

13. A. Jacobs "Understanding organic reaction mechanisms", Cambridge University press. 1997.

14. Tajimuxamedov X.S., Shaxidoyatov H.M. "Organik birikmalarning reaksion qobiliyati. II-qism. Organik reaksiyalarning mexanizmlari". Toshkent 2001.

15. Дж.Дж. Ли Именные реакции, Механизмы органических реакций. Москва, 2006.

16. Шахидоятов Х.М., Ходжаниязов Х.У. "Функционально-замещенные пиримидины", Ташкент, 2010.

17. Ф.Н. Джахангиров, С.Ф. Соколов, Аллапинин, Ташкент, 2004.

18. Л.А. Федоров, А.В. Яблоков, Пестициды – токсический удар по биосфере и человеку, Москва, 1999.

19. Т.К. Веселовская, И.В. Мачинская, Н.М. Пржиялговская, В.П. Горбунова, Ю.И. Смушкевич. Вопросы и задачи по органической химии. Москва, "Высшая школа", 1988.

20. Д.Ю. Корулькин, Ж.А. Абилов, Р.А. Музычкина, Г.А. Толстиков. Природные флавоноиды. Новосибирск, 2007.

21. Химическая энциклопедия, т.1-3, Москва, 1988, 1990, 1992.

22. Internet sahifalari.

Shartli qisqartmalar izohi

ADF- adenozindifosfat
AMF- adenozinmonofosfat
AlOB- alyuminiyorganik birikmalar
AO - atom orbitallari
AOChK - atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyasi
ATF- adenozintrifosfat
atm – atmosfera (bosim o'lchov birligi)
AtsK - aminotsefalosporan kislota
b. – boshqalar
BOB- bororganik birikmalar
BSI- N-bromsuksinimid
°C – Selsiy (Celsius, tempetatura o'lchov birligi)
cm – santimetr
daq – daqiqa
Da – Dalton (atom massa birligi)
DABTsO- 1,4-diazabitsiklo[2.2.2]oktan
DEAD - azodikarbon kislotasining dietil efiri
DME – dimetoksietan
DMFA - dimetilformamid
DMSO - dimetilsulfoksid
DNK- dezoksiribonuklein kislota
FOB - fosfororganik birikmalar
EAR - effektiv atom raqami
EPR - elektron paramagnit rezonansi
ESR - elektron spin rezonansi
gem – geminal
GMFTA-geksametilfosfortriamid
GSX - gaz-suyuqlik xromatografiyasi
h.k. – hokazo
IQ - Infraqizil
IS - Ion suyuqliklar
KIE - Kinetik izotop effekti
KOB- kremniyorganik birikmalar
kons. – konsentrlangan
KPa – kilopascal (bosim o'lchov birligi)
KS - kombinatsion sochilish
k.s. – kimyoviy siljish
l – litr (hajm o'lchov birligi)
LD – o'ldirish me'yori (летальная доза, letale dose)
LiIPA - litiyizopropilamid

LOB- litiyorganik birikmalar
m- meta
max – maksimal (eng ko‘p, eng yuqori, eng katta)
min – minimal (eng kam, eng past, eng kichik)
ml – millilitr (10^{-3}l)
MgOB- magniyorganik birikmalar
MO - molekulyar orbitallar
m.u. – million ulushi
MOB- metallorganik birikmalar
MPa – megapaskal (10^{6} Pa)
NAD - nikotinamidadenindinukleotid
NADF – nikotinamidadenindinukleotid fosfat
NAD·H – degidrogenaza fermenti
NEM – nisbiy elektromanfiylik
nm – nanometr (10^{-9}m)
OAJ – ochiq aksiyadorlik jamiyati
o- orto
OOB – oltingugurt organik birikma
p- para
PMR - proton magnit rezonansi
PVA – polivinilatsetat
S.s. – sovunlanish soni
simm. - simmetrik
suyuq.T. - suyuqlanish temperaturalari
TGF – tetragidrofuran
TMEDA- N,N,N’,N’-Tetrametiletilendiamin
TMS – tetrametilsilan
Tos -
UB-nur – Ultra Binafsha nur
uchl. - uchlamchi
vits - vitsinal
qayn.T. - qaynash temperaturalari
QBMO - quyi bo‘sh molekulyar orbitallar
QYuKA - Qattiq va yumshoq kislota va asoslar
RNK- ribonuklein kislota
YaMR – Yadro magnit rezonansi
YuBMO - yuqori band molekulyar orbitallar
YuES - yutilishning elektron spektri
YuMB – yuqori molekulyar birikmalar
YuQX - Yupqa qatlam xromatografiyasi
YuSSX - Yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi
YuSYuQX - Yuqori samarali yupqa qatlam xromatografi

Mualliflar ko'rsatgichi

Abduazimov X.A. 694
Abduvaxabov A.A. 751
Abdullayev N.J. 72
Abdurasulyeva A.R. 328, 352
Abubakirov N.Q. 230
Adams R. 334, 383
Adkins X. 320
Agre P. 724
Albert A. 528
Al-Kindi A.Yu.Ya 7
Allan 576
Alder K. 11,44, 146, 164,180,183,207
Anfinsen K.B. 722
Arbuzov A.Y. 10, 606
Armit 235
Arndt F. 410
Ar-Roziy M. 7
Armstrong G.E. 232
Aston F.U. 73
Asqarov M.A. 374
At-Tusiy M.N. 7
Axmedov Q.N. 241

Bayer A. 8, 9, 204, 232, 422
Baklund B. 128
Balandin A.A. 104
Balts 287
Barton D. 116
Bazarov 461
Baxman V.Y. 247
Beylshteyn F.F. 301
Bekker T. 607
Bekman 357, 451, 452
Belokon Y.N. 487
Benari Y. 537
Benedikt 674
Benson S.V. 208
Berg P. 717
Bergius F. 85
Bertlo M. 7, 437
Beruniy A.R. 7
Berselius Y.Y. 7, 534, 605
Blank G. 246, 431
Bor N. 25
Borodin A.P. 9
Bosh K. 86
Boyer P.D. 619
Braun G. 11, 136, 628
Bregg 74
Brensted Y.N. 52, 53, 419
Brigleb G. 16
Bruk 623
Burgess 124
Butenandt A.F.I. 10, 230
Butlerov A.M. 9, 12, 403
Buttenberg V. 156
Byorch 244
Byuxner E. 8, 207, 723
Buvo L. 431, 648
Byuxi Y. 523

Daff J. 332, 403
Dalton 693
Danilevskiy 714
Dayzenxofer I. 725
Debay P.Y.V. 74,75
Debyus G. 553
Devi X. 99
Delepin M. 403
Demyanov N.Y. 363
Dessi 41
Dikman V. 419, 432
Dils O.P.G. 11,44, 146, 164, 180,182,207
Dolimov D.N. 578
Dragendorf 775
Dyobner O. 564
D'yuar J. 232
Dyuma J.B.A. 8
Dyuma J.B.F. 15

Ebelman M. 620
Edmon 720
Eglinton 166
Ekton N. 211
Elbs K.Y.K. 333
Eltekov A.P. 161
Epplikvist 41
Erdman 775
Erlix P. 712
Ernst R.R. 69
Ertl G. 662
Evans M.G. 46
Eygen M. 48
Eyler U. 753
Eyler-Xelpin S.f. 726
Eyring G. 46
Eystert B. 410
Eshvayler V. 376

Favorskiy A.Y. 9, 155, 165, 323
Fagnu 551
Farchgott R. 776, 777
Feling G.X. 666
Fenn J.B. 74
Feyst F. 537
Finkelshteyn G. 103
Fisher G.E. 8, 479, 545, 667
Fisher E.O. 654
Fisher X. 536
Fittig R. 241
Fleming A. 600
Flori P.J. 33
Flori X.U. 600
Franklend 8
Freynd 206
Fridel Sh. 9,39,40, 57, 240, 246
Fridlender 565
Fris K. 328
Frich P. 156
Frost 187, 237
Fukui K. 26, 27
Fuks 155
Fuller R.B. 769

Gabriel Z. 463
Gammet L. 56
Garden A. 728
Gatterman L. 246, 287, 377, 765
Gershko A. 730
Gey-Lyussak J.L. 8
Gilbert U. 717
Gilman 97
Glazer K. 166
Glushenkova A.I. 445
Gmelin X.G. 6
Goldshmidt Sh. 10
Gomberg M. 10, 247, 248, 285
Gofman A.V. 8, 124, 355, 455
Grabbs R. 126
Grebe K. 8
Grignar V. 9,16,189, 314, 647
Guben J. 383
Gund 237
Gustavson G.G. 206
Gyutshe D. 330

Hayyon J. 6

Ibn Sino H.A. 7
Ibragimov B.T. 592
Ignarro L. 776, 777
Ingold K. 10, 480
Iskandarov S.I. 748
Isman M. 743
Ismoilov Z.F. 568
Ismoilov A.I. 221
Iton F. 211

Jerar K.F. 8, 90
Jiok V.F. 283
Jonson 597, 755

Kadio P. 157
Kalvin M.E. 665
Kalderon N. 127
Kan R.S. 480
Kannitsaro 398
Karash A.A. 135, 303
Karius 16
Karimov I.A. 114
Karle J. 76
Karplus M. 77
Karrer P. 10, 673
Kastro 309
Kats T. 211
Kazanskiy B.A. 240
Kegl F. 743
Keldal 15
Kekule F.A. 8, 232
Kendryu J.K. 724
Kijner N.M. 207, 241, 390
Kili T. 655
Kiliani G. 677
Kindler 400
Kistyakovskiy 208
Klaus A.K.L. 232

Klayzen L. 9, 419, 649
Klark X. 376
Klemmensen E. 241, 390
Klug A. 615
Kobilka B. 729
Kohn V. 28
Kolbe A.V. 7, 414, 501
Komb 564
Komins 648
Konant J. 56
Kondakov I.L. 450
Kondratenko E.S. 680
Konovalov M.I. 103
Konnor L. 206
Koran X.G. 11
Kori E.J. 128, 155, 398, 493, 596, 631
Kornberg R.D. 723
Kornblyum N. 298
Kornfort J.V. 482
Kossel V. 19
Kotton 488
Kox Y. 147, 246
Kozmin A.S. 152
Knyovenagel E. 9, 127, 128
Knorre D.G. 9
Knor L. 530
Knoxel P. 659
Kram D. 590
Kramer 756
Krafts J.M. 9, 39, 57, 240, 246
Krik F. 614
Krige R. 140, 143
Kroto H. 769, 770
Krutzen P.J. 305
Kulinkovich O.G. 432
Kumada M. 660
Kun R. 10, 225, 677
Kuper A.S. 8
Kurosava Y. 745
Kursius T. 207
Kucherov M.G. 161, 168
Keldal I.G.K. 15
Kyori R. 769, 770

Laar K. 9
Ladenburg A. 211
Langmyur I. 86
Lassen 426
Lavuaze A.L. 7
Laue 74
Lebedev S.V. 174
Le Bel J.A. 9
Lederer L. 329
Lefkovits R. 729
Lefort 141
Leluar L.F. 683
Len J-M. 591
Levina 207
Levitt M. 77
Leykart 375
Libbi V.F. 266
Liberman K. 8
Libix Y. 8
Lindlar 160
Lipskomb V.N. 632
Lossen 357
Louri 419
Lousson S.O. 540
Lukas G. 236
Lyuis G.N. 10,19,40,52,54

Mair X. 659
Makdiarmid A. 170
Makkinnon R. 725
Mak-Murri 127
Malikov V.M. 526
Malliken R. 26
Manasse O. 329
Mannix 393, 463, 550
Markovnikov V.V. 9,135,142,162,177
Markus R.A. 50
Martin A. 80
Mayer 775
Menshutkin N.A. 355
Meslans M. 303
Meerveyn G.L. 378
Meyzengeymer 277
Meyer Y.V. 8, 236
Merrifild R.B. 716, 717
Miller V. 564
Miller S. 710
Mitchell P.D. 618
Mixel H. 725
Mislou 490
Mullis K. 718
Mixael A. 9, 649
Mixaelis A. 607
Misher F. 613
Molina M. 305
Mukayama T. 430
Mur S. 723
Murad F. 776, 777

Natta J. 144,169, 651
Neber 523
Negishi E. 657
Nernst 15
Nesmeyanov A.N. 11, 729
Nikol U. 476
Nobel A.B. 447
Noyori R. 489
Norman 644
Norrish R. 48
Nortrop J.G. 722
Noulz U. 489
Nuriddinov R.N. 619
Nyulend Y. 163
Nyumen M. 483

Obidova M.F. 110
O'Brayen 41
Ola J.A. 40
Orexov A.P. 10, 560
Oripov X.N. 736
Oripova S.F. 548
Ostvald V.F. 57
Oltman S. 618

Paal K. 530
Paterno E. 523
Pauli V. 712
Pedersen Ch.J. 585
Perkin U.G. 8, 9, 426, 545
Peruts M.F. 721
Peterson V.R. 320, 625
Petit R. 187
Pirson R. 57
Pixter 282
Plate A.F. 240
Poling L.K. 19, 234, 719
Polani J.Ch. 46, 47
Popl J.A. 28
Popov A.N. 394
Porter J. 49
Pregl F. 10, 61
Prelog V. 432, 480, 482

Razuvayev G.A. 11
Ramakrishnan V. 718
Ramberg L. 128
Rashidova S.Sh. 685
Rashiga 307
Rashkes Y.V. 73
Reformatskiy S.N. 497
Reney 130
Reppe V.Y. 146, 165
Reymer K.L. 303
Reynitser F. 764
Rezerford 25
Rid S.F. 103
Robinson R. 10, 179, 525, 576
Rodionov 697
Rouland F.Sh. 304
Rouz I.A. 730
Rojkova N. 747
Roylen 146
Rujichka L.S. 10, 231, 381
Ruff O. 675
Ruel I. 7

Sabatye P. 130
Sagdullayev Sh.Sh. 217
Sadriddinov F.S. 216
Sakaguchi 712
Samner J. 722
Semyonov N.N. 43, 44
Senger F. 715
Serevitinov 238
Sidorova N.G. 241
Sijvik 652
Sidyakin G.P. 434
Sien R. 726
Sigler K.V. 134,144,559, 651
Simomura O 726
Sinj R. 80
Skott K.V. 127
Skou J.X. 619
Skraup Z.X. 564
Skug F. 744
Smayls 287

Smit M. 718
Smolli R.E. 769
Sobrero A.
Sodiqov O.S. 11, 12
Solixov Sh.I. 721
Somle 403
Stayn U.G. 723
Stefens 309
Stenli U.M. 722
Steitz T. 718
Stille 661
Stuart G. 16, 551
Suzuki A. 657
Sultonov A.S. 198
Svedberg T. 720
Svet M.S.
Sukervanik I.P. 240, 747

Takana K. 74
Takeda K. 624
Tashxodjaev B. 573
Taube G. 662
Tenar L.J. 605
Tiffeno 364
Tile 232
Tilichenko M.N. 756
Timan I.K.F. 303
Tiselius A. 711
Tishenko V.E. 394
Todd A.R. 11, 613, 614
Tojimuhamedov H.S. 352
Tollens B. 674
Torp J. 470
Toshmuxamedova O.K. 589
Toshpo'latov Y.T 690
Trofimov B.A. 531

Uald D. 224
Uilkinson J. 11, 131, 653, 654
Uilson 206
Uinter 128
Ulman F. 247
Uotson D. 614
Uri X.K. 710
Usmonov H.U. 687

Vagner Y.Y. 140, 775
Vallax O. 220
Valden P. 297, 624
Van-der-Vaals I.D. 38, 100, 116
Vant-Goff Y. 9, 203
Varshel A. 77
Veygand K. 3
Viland G.O. 8, 10, 229
Vilgerodt 400
Villanova A. 7
Villiger V. 399
Vilsmeyer A. 397, 456
Vilshtetter R. 9, 534
Vilyamson R. 631
Vilyamson A.U.
Vindaus A. 10, 229
Vino V.Dyu. 713
Virtanen A. 727
Vislitsenus Y. 9
Vitta O.N. 87
Vittig G. 11, 610, 611
Vixell X. 156
Voker J.E. 619
Volf L. 241, 390, 410
Vulf 74
Vudvord R.B. 11,27,178,179
Vyo'ler F. 7, 459
Vyurs Sh.A. 9, 96, 206
Vyutrix K. 74

Xaak A. 397, 456
Xalpern J. 491
Xanter 329
Xarrison I. 594
Xarrison S. 594
Xassel O. 116
Xauptman X.A. 76
Xaus 644
Xey D. 247
Xemmond 46, 48
Xek R. 657
Xelpin S..E. 726
Xersberg G. 65
Xershbax D.R. 47
Xeveshi G.Ch. 266
Xeuors U.N. 10, 673
Xiger A. 170
Xinkel 383
Xinshelvud S.N. 44
Xitli N.U. 601
Xodkevich V. 157
Xojkin D.K. 228
Xorner 490, 610
Xosse 691
Xoffman R. 27
Xuber R. 725
Xund F. 26
Xyukkel E.A.A.Y. 10, 27, 232, 527
Xyosh K. 383

Yabuta T. 745
Yakobsen 288
Yo'ldoshev H.Y. 241
Yo'ldoshev P.X. 725
Yonat A. 718
Yuan Tseh I. 47
Yunusov S.Y. 11, 12, 572
Yuri X.K. 54
Yuryev Y.K. 530

Zandmeyer T. 262, 286, 377, 549
Zaynutdinov U.N. 222
Zaytsev A.M. 9, 123, 319
Zevayl A.H. 49
Zelinskiy N.D. 9, 239
Zefirov N.S. 152
Zinin N.N. 8, 366
Zommerfeld A.I.V. 25
Zondxeymer F. 167

Shabarov 207
Shakirov R.Sh. 230
Shank E. 534
Sharpless B. 490
Shatenshteyn 41
Shaxidoyatov H.M. 572
Shevryol M.E. 8
Sheele K.V. 7
Sherrer 74
Shextman D. 772
Shill G. 11
Shiman G. 287
Shirakava X. 169
Shiff X.Y. 375
Shlenk 646
Shmidt K.G. 451
Shovin I. 126
Shorlemmer K.
Shrok R. 126
Shtaudinger G. 452, 612
Shtolle A. 432, 550
Shvexten 286
Shveytser 688

Chalfi M. 726
Chargaff E. 617
Chaykovskiy 398, 596
Chek T. 617
Cheyn E.B. 600
Chen X.Yu. 127
Chexanover A. 730
Chichibabin A.Y. 10, 232, 284, 559
Chugayev L.A. 238

Predmet ko'rsatgich

Abietin kislota 251
Adamantan 106, 210, 212
Adamantil-kation 214
Addukt 100, 180
Adenin 573
Adenozin 616
Adenozindifosfat 448, 618
Adenozinmonofosfat 618
Adenozintrifosfat 448, 618
Adipin kislota 411, 416
Adrenalin 374
Aflotoksinlar 503
Agar-agar 691
Agaroza 691
Aglikon 680
Akaritsid 731
Akridin 568
Akril kislota 411, 416, 423, 499
Akrilonitril 163, 423
Akrolein 396
Akseptor 22, 38, 52, 67, 70, 136, 146
Akvaporin 724
Alanin 696
Aldegid 44, 380
Aldozalar 666
Aldol 392
Alifatik qator 89
Alitsiklik qator 201
Alizarin 6, 9
Alkadien 171
Alkaloid 10, 525, 775
Alkan 63, 89
Alken 120
Alkillash
Alkil galogenid 291
Alkin 153
Allapinin 216
Allen 171, 188
Allil 177
-almashinish 134
-spirt 190, 321, 423
-xlorid 306, 321
Alyuminiy organik birikma 651
Ambident 51, 298, 505
Amidlar 450, 458
Amilopektin 686
Amiloza 685
Amin 354
Aminokislotalar 696
Aminometillash
Aminopiridin 563
Aminospirtlar 510
Amfetamin 372, 571
Ammonoliz 451
Ampitsillin
Anabazin 559
Analiz 15, 61
Analog 231
Angidrid 449
Anizol 348, 351, 352
Anilin 67, 366, 371
Annulen
Anomer 669
Antibiotik 599
Antidetonatorlar 110
Antioksidantlar 577
Antipod 474
Antifriz 323
Antotsianlar 583
Antranil kislota 706
Antratsen 242
Apotsinin 405
Arbuzov reaksiyasi 607
Arenlar 232
Arin 280
Aromatiklik 232
Asfalt 110
Asimmetrik uglerod 473
Asimmetrik sintez 486
Asinxron reaksiya 47
Askorbin kislota 673
Asparagin 703
Asparagin kislota 697
Aspirin 502
Assotsiatsiya 315
Atom 21
Atom orbitallari 25
Atropin 560
Atsetallar 387
Atsetaldegid 404
Atsetamid 458
Atsetanilid 368
Atsetilatseton 385
Atseton 404
Atsetilen 153, 168
Atsetilxlorid 413
Atsetilxolin 510
Atsetofenon 385
Atsetonitril 471
Atsetosirka
-kislota 503, 505
-efir 505
Atsetotsiangidrin
Atsidoliz
Atsillash 246, 265
Atsiltriflatlar 246
Attraktant 750
Auksinlar 744
Auksoxrom 66, 87
Axiral 485
Azeotrop 14
Azetidin 512, 524
Aziridin 512, 521
Azirin 522
Azobenzol 377
Azobirikish 378
Azobirikma 377
Azoguruh 376
Azollar 555
Azometinlar 368, 375
Azulen 235, 255

Barbitur kislota 460
Barbituratlar 569
Barmoq izlari 63
Batoxrom siljish 66
Benomil 738
Benzaldegid 396
Benzgidril 248
Benzidin 248
Benzil 239
-spirt 335
-xlorid 309
Benzimidazol 557
Benzin 109
Benzoil
-peroksidi 102, 285
-xloridi
Benzol 234, 254
Benzoy kislota 420
Benzofenon
Benzoxinon 164, 407
Benzvalen
Betain 610, 708
Bifenil 247
Biotin 543
Bitsikloalkan 202
Biuret 459, 711
Boran
Borazol 629
Bornan 219
Borneol 221
Brombenzol 241, 647
Brompeganol 76
Bromsuksinimid 133, 134, 464
Butadien 171, 174
Butan 25, 91
Butillitiy 637
Butirolakton 500
Bo'yoqlar 566, 689

DDT 739
Defoliant 747
Degalogenlash
Degidratlash 31
Degidrobenzol 281
Degidrogalogenlash
Degidrogenlash 104
Dekalin 253
Dekan 108
Dekantatsiya 13
Dekarboksillash 414
Dekstrin
Delfinidin 584
Denaturatsiya 730
Detergent 441
Detonatsiya 110
Dezoksipeganin 12, 75, 84
Dezoksiriboza 668
Diaminlar 142
Diastereomer 482
Diatsetil 405
Diazobirikma 376
Diazometan 207
Dienlar 171
Dienofil 146
Dietilamin 370
Dietilefir 72, 346, 350

Difenilmetan 248
Diketopiperazin 702
Dimerlanish 163
Dimetilamin 462
Dimetilformamid 51, 461
Dimetilefir 25
Dimetilsulfoksid 50, 597
Dimetilsulfon 596
Dimetilsulfat 447
Dipol moment 24
Dioksan 348, 351
Dioksin 734
Diollar 321
Disaxarid 682
Disrotator 179
Divinil 187
DNK 77, 614
Dolchin kislota 428
Dropp 748

Ebonit 198
Efedrin 372
Elektrofil 33, 151
- almashiniah 261
- birikish 130, 160
Elektroforez 699
Elektromanfiylik 19, 20
Elektron o'tishlar 65
Eliminirlanish
Enamin 470
Enantiomer 491, 666
Eozin 334
Epimer 668
Epixlorgidrin 520
Epoksid 141
Erituvchilar 50, 756
Estradiol 229
Etan 91
Etanal 348
Etanol 320
Eterifikatsiya 317
Etilatsetat
Etilbenzol
Etilen 120, 149
Etilenglikol 323
Etilendiamin 365
Etilenxlorgidrin 509
Evgenol 325, 352, 405
Ekstraksiya 15
Eykozan 108, 109

Farnezol 219
Faol(langan) kompleks 46, 297
Farg'onga azot
Fazoviy
- izomer 473
- ta'sir 37
Fenantren 242, 257
Fenetol 351, 352
Fenilalanin 704
Fenilatsetilen 166, 239, 242
Fenilendiamin 367
Fenilgidantoin
Fenilgidrazin 378, 678
Fenilsirka kislota
Fenol 324, 332
Fenol qizili 331

Fenolformaldegid smola 328, 329
Fenolftalein 331
Fenolyat 326
Ferment 721, 724
Feromon 750
Ferrotsen 11, 654
Fibroin 702, 713
Fitoaleksin 12
Fitosterin 228
Flavon 576, 580
Fluoren 260, 272
Flyuoressensiya
Floroglyutsin 333
Folat kislota 574
Formaldegid 402
Formalin 402
Formamid 458
Formillash
Fosgen
Fotosintez 664
Freon 294, 304
Frost aylanasi 187, 237
Fruktoza 672, 677
Ftal angidrid 422, 707
Ftal kislotalari 422
Ftalimid 422, 463, 707
Ftoroform 303
Fukoksantin 197
Fumar kislota 426
Fungitsid 12, 736
Furan 347, 512, 536
Furatsillin 539
Furfurol 538

Galaktoza 682
Galantamin 12
Gallat kislota 502
Galogenlash 101, 265
Galoformlar 302
Gammet 56
Geksametilendiamin 366
Geksan 83, 108
Geksaxlorsiklogeksan 245, 739
Geksogen 404
Gemodez 453
Gemoglobin 615
Geminal 155
Gen(om) 49, 617
Geparin 693
Geroin 567
Geraniol 218
Gerbitsid 732
Geteroauksin 743
Geteropolisaxarid 692
Geterotsikl 512
Gibberellinlar 745
Gibridlanish 27, 28, 29
Gidratlash 31, 313
Gidrazid 471
Gidroborlash 136, 627
Gidrogenlash 31, 130, 159
Gidroliz 454
Gidromerkurlash 193
Gidroperit 460
Gidroxinon 334
Gipsoxrom siljish 66
Gistidin 698

Glyukon kislota 674, 681
Glikozid 72, 679
Glioksal 389, 404
Giperkonyugatsiya 37
Giperxrom ta'sir 67
Gipoxrom ta'sir 67
Glitserin 323, 444
Glitsin 698
Glutamin 698
Glutamin kislota 697
Glutar kislota 418
Glyukoza 674, 682
Gomogen 131
Gomolog 90
Gormon 721
Gossipol 11, 221, 222
Guanidin 362
Guanin 573
Guttapercha 197
Gvayakol 405

Ilidlar 596
Imidlar 418
Imidazol 551, 553
Imin 471
Indan 259
Inden 259
Indigo 549
Indol 544

Inozit 444
Insektitsid 731, 738
Insulin 704
Intermediat 39
Inulin 686
Ion juft 39
Ion radical 72
Ion suyuqliklar 554, 760
Ipso-almashinish 287
Izatin 549
Izoflavon 576
Izoleytsin 704
Izomer 90, 473, 723
Izomerlanish 105, 146, 150
Izoniazid 561
Izooktan 108
Izopren 175, 187
Izoprenoid 215
Izoxinolin 568

Jelatin 729

Kaliksarenlar 329
Kamfen 221
Kamfora 220
Kanifol 217
Kanserogen 525
Kaprolaktam 358, 452, 453
Karatan 737
Karate 742
Karbazol 551
Karbanion 30
Karben 137
Karbenoid 137
Karbinol 311
Karbokation 30
Karbonillash 146

Karboran kislota 633
Karboranlar 631
Karotin 223, 225
Karotinoidlar 223
Karvon 219
Katenan 11
Katexin 581
Kationit 684
Kauchuk 197
Kekulen 258
Kempferol 579
Kerosin 109
Keten 433
Keton 44
Kimyoviy
- bog' 19, 22
- siljish 69
Kine-almashinish 282
Kinetik izotop effekti 45, 265
Kirishish birikmalari 99
Klatrat 100, 460
Kofein 573
Kokain 560
Koks 10, 239
Koks gazi 239
Kollagen 713, 729
Kompleks 132, 263
Kondensatsiya 32
aldol- 392
atsetilen-
atsiloin- 431
avtokatalitik- 284
benzoin- 397
Dikman- 207, 419
Klayzen- 505
kroton- 393
Konfiguratsiya 115
Konformatsiya 92, 115, 173
Konformatsion analiz 115
Konrotator 179
Konyugirlangan 171
Koranulen 258
Koronen 258
Kortikosteron 230
Kotton effekti 488
Kraun-efir 11, 287, 585
Kraxmal 685
Krezol 324, 325
Kreking 105, 112
Kriptand 11, 589
Kross-birikish 125, 189, 661
Ksantin 573
Ksilol 242, 255
Kuban 210
Kumarin 72, 503
Kumol 235, 325
Kunean 211
Kvant kimyo 27
Kversetin 578

Lakrimatorlik 391
Laktam 452
Lakton 72, 400, 500
Laktoza 682
Lappakonitin 217
Laurin kislota 435, 436
Lavsan 323
Letsitin 444, 510
Levomitsetin 374
Levopimar kislota 251
Leytsin 697
Lignin 694
Likopin 223
Limon kislota 501
Limonen 219
Linalool 218
Linol 425
Linolein 425
Lipidlar 443

Malaxit yashili 249
Malein kislota 427
Malon kislota 417
Malon efiri 417, 508
Maltoza 682
Margarin 441
Marmelad 691
Membrana 225
Mentol 219
Merkaptanlar 340
Metakril kislota 423
Metamerlya 346
Metan 25, 89, 108
Metan sulfonkislota 598
Metanal (formaldegid)
Metanol 25, 51, 83, 320
Metatezis 125, 157
Metilamin 356, 371
Metil galogenid 295
Metil pushtisi 88
Mezitilen 264
Mezitil oksidi 385
Meyzengeymer komplekslari 277
Mirsen 218
Molekulyar orbital 25
Monosaxarid 665
Morfin 567
Morfolin 527
Moylar 434
Mochevina 7, 458, 594
Multiplet 69, 71
Mutarotatsiya 671

Naftalin 26, 234, 242, 252, 257
Naftol 335
Narkotik 305
Nastarin kislota 502
Navoiy azot 145, 424
Naylon 366
Neopentan 91
Neft 10, 13, 109
Nikotin 561
Ningidrin 260, 702, 711
Nitril xlorid 142
Nitrillar 470
Nitrobenzol 244
Nitrobirikma 356
Nitrozoamin 364
Nitroetan 103
Nitroglitserin 447
Nitrometan 103
Nitrolash 103, 264
Nitrozil xlorid 142
Nomenklatura 16

Noradrenalin 372
Norbornadien 225
Novokain 422
Nuklein kislota 612
Nukleofil 33, 300
-almashinish 261, 275, 318
-birikish 162
Nukleotid 613
Nukleozid 613
Nyumen proyeksiyasi 483

Oddiy efir 346
Oksazol 551, 555
Oksalat kislota 419, 540
Oksepin 527
Oksetan 512, 523
Oksidlanish 27, 105, 185, 319
- darajasi 118
Oksidlanish-qaytarilish 32, 776
Oksim 390
Oksiprolin 704
Oksiran 515
Oksitotsin 711
Oksosintez 146
Oktan soni 110
Olein kislota 425
Olma kislota 500
Opiy 567
Optik faollik 473, 474
Optik tozalik 487
Orientatsiya 267
Oqsil 74, 709
Ovalen 259
Ozazon 389
Ozonid 143
Ozonoliz 274

Palmitin kislota 436
Papaverin 567
Paraform 402
Parafin 101, 109
Pektin 687
Penitsillin 599, 600
Pentatsen 258
Peptidlar 714
Peptid bog` 714
Pestitsid 731
Peshob kislota 573
Petroley efiri 113
Pikolin 560
Pikrin kislota 327
Pinan 220
Pinen 220
Piperazin 526
Piperidin 559
Pirazol 551, 552
Pirazin 527, 571, 574
Piran hosilalari 575
Piretrin 740
Piridin 29, 512, 528, 558
Pirimidin 512, 569
Pirogallol 333
Pirokatexin 334, 400
Pirouzum kislotasi 503
Pirrol 512, 528, 529
Pirrolidin 512, 515
Pirrolidon 544
Pirrolizidin 524
Pirrolin 536
Plastifikator 199
Plastmassa 199
Poliatsetilen 169
Polifenollar 576
Poliizoprenoid 225
Polikondensatsiya 32
Polimerlanish 143
-anion 145
-kation 144
-koordinatsion 144
-radikal 145
Polimetilmetakrilat 200
Polipeptid 714
Poliprenol 226
Polisaxarid 72, 665, 683
Polistirol 255
Poliuretan 469
Polivinil
-atsetat 162
-spirt 162, 321
-xlorid 144, 200
Polivinilpirrolidon 453, 544
Porfirin 533
Porolon 470
Prednizolon 230
Prizman 210
Proantotsianidin 582
Prolin 698
Propanal 384
Propanon (atseton)
Propargil 155
Propin 158
Propilen 121, 150
Propiolakton 433
Prostaglandinlar 753
Pteridin 574
Purin 573
Purin asoslari 573

Qahrabo
-angidrid 251
-kislota 418
Qahva kislota 502
Qayta guruhlanish 32
-atsetilen-allen 155, 189, 194
-Bekman 357, 451
-benzidin 369
- Bruk 623
-Demyanov 363
- fosfonat-fosfat 611
-Gofman 357, 455, 466
-Kursius 357, 359
-Lossen 357
- Neber 523
-Perkin 426, 428, 545
-prototrop 194
-Smayls 287
-Fris 328
-Vagner 221
-Vagner-Meerveyn 221
-Volf 410
-Shmidt 451
Qayta kristallash 13
- cho'ktirish 13
Qaytarilish 27, 31

Qattiq kislota va asoslar 57, 59
Qoidalar
- Alder 182
- Vudvord 178
- Gund 237, 238
- Zaytsev 123, 319
- Kornblyum 298
- Markovnikov 135
- Popov 394
- Xyukkel 232
- Eltekov 321
QYuKA prinsipi 57

Radikal 34
- almashinish 102, 262, 284, 292
- birikish 194
erkin- 39
Ratsemat 477
Reagent 33
Reaksiya
elektrotsiklik- 178
-molekulyarligi 34
peritsiklik- 44, 178
siklobirikish- 180
-tartibi 35
- tezligi 45
Reaksion qobiliyat 27, 30, 43, 507
Regioselektivlik 152, 191
Reney nikeli 130
Repellent 749
Resveratrol 250
Retardant 735
Retro-dien sintez 184
Rezina 197
Rezonans 234
Rezorsin 333
Riboflavin 574
Ribosoma 617, 713, 717, 718
RNK 613
Rotaksan 11, 593
Rutin 579

Salitsil kislota 501
Saxaroza 682
Sellobioza 683
Sellozolvlar 516
Sellyuloza 664, 687
Semikarbazid 460
Serebrozidlar 445
Serin 698, 704
Serotonin 547
Siangidrin 386
Sifat reaksiya 133
Sikloalkanlar 201
Siklobirikish 147
Siklobutadien 187
Siklobutan 204
Siklodimerlanish 147
Siklogeksan 205, 210, 240
Siklogeksanol 137
Siklogeksanon 398, 402, 407
Siklogeptatrien 234
Siklopentadien 235
Siklopentan 210
Siklopropan 210
Siloksanlar 446
Sintin 98
Sintol 98
Sinton 493
Sinxron reaksiya 47
Sipermetrin 741
Sirka
-aldegidi 161, 404
- angidridi 413
-kislotasi 415
Sistein 704
Sistin 704
Sitizin 572
Sitozin 616
Sitokininlar 744
Sitral 218, 396
Skvalen 219
Skipidar 217, 758
Sopolimerlanish 186
Sorbit 675
Spektroskopiya 61
Spin-spin ta'sir 69
Spiroalkanlar 202
Spirtlar 311
Sovunlar 441
Stabilizator 199
Stearin kislota 436
Stereoselektivlik 152
Steroidlar 227
Sterollar 227
Stilben 249
Stirol 239, 255
Streptomotsin
Substrat 33
Sulfamid 450
Sulfidlar 340
Sulfinatlar 343
Sulfin kislota 343
Sulfokislota 343
Sulfolash 103
Sulfooksidlash 104
Sulfonlar 598
Sulfoxlorid
Sulfoxlorlash 103
Sulfuril xlorid 758
Superkislota 56, 598
Supramolekulyar kimë 591
Sut kislotasi 478, 499, 664
Svitter-ion 699

Tabiiy gaz 13, 96, 109
Tanin 502, 664
Ta'sir
-induksion 35
-mezomer 36, 172, 271
-transannulyar 234
Tautomeriya 328, 455, 507, 552, 562, 608, 669
Teflon 144, 200
Telomerlanish 145, 495
Teobromin 573
Terminal 155
Terpenlar 215
Testosteron 229
Tetragidrofuran 350, 512
Tetratsiklin 374
Tetraxlormetan 304
Tiamin 556
Tiazol 551, 556
Tiiran 512, 520

Timin 570
Tiollar 340
Tiomochevina 100
Tiofen 512, 539
Tirozol 336
Tola 453, 462, 688, 690
Toluidin 367
Toluol 37, 206, 254
Tortib olinish 123, 319, 626
Toshko'mir 10, 13, 239
Trifenilen 257
Trifenilmetan 248
Triftoretanol 51
Triftorsirka kislota 498
Trimerlanish 163
Triptofan 704
Treonin 704
Tryoger asosi 479
Tvistan 215

Uratsil 570
Ureidlar 460
Uretan 466
Uridin 616
Uron kislotalari 680
Urotropin 386, 403

Vaker jarayoni 382
Valden aylanishi 297
Valerolakton 434
Valin 697
Vanilin 405, 504
Vazopressin 714
Vinil 121, 191
Vinilatsetilen 163, 169
Vinilxlorid 306
Vinil spirti 161, 321
Vino kislota 501
Vitamin 223, 543, 557, 673
Vitsinal 155
Vodorod bog' 23
Vulkanlash 197, 623

Xarakteristik chastota 64
Xemosterilizatorlar 751
Xinazolin 75, 572
Xinin 566
Xinolizidin 526
Xinolin 564
Xinonlar 406
Xinuklidin 526
Xiral 474
-katalizator 490
-markaz 484
Xitin 684
Xitozan 684
Xloral 331
Xloralgidrat 322
Xlorbenzol 307, 309
Xlormetillash 246
Xlorofill 534
Xloroform 83, 291, 302
Xlorpren 175, 198
Xol kislotasi 228
Xolesterin 227
Xolin 444, 520
Xrizantem kislota 741
Xrizofenin 249
Xromatografiya 77
Xromofor 66, 87, 376
Xromon 576

O'sishni boshqaruvchi 12, 743
O'tish holati 46, 49, 297

Yarim atsetal 669
Yodoform 303
Yonish 105
Yonuvchi slanets 13
Yog'lar 434
Yumshoq kislota va asoslar 57

Zetren 258

Shiff asoslari 368, 375
Sho'rtangaz 113

Chiqib ketuvchi guruh 275, 277, 278
Chumoli
-aldegidi 402
-kislotasi 399, 462

MUNDARIJA

So‘zboshi 3
BIRINCHI QISM. KIRISH 6
1. Organik kimyo fani 6
2. Organik kimyoning rivojlanish tarixi va dastlabki nazariyalar 6
3. Tuzilish nazariyasi 12
4. Organik birikmalarning tabiiy va ikkilamchi manbalari 13
5. Organik birikmalarni ajratish va tozalash usullari 13
6. Miqdoriy element analizining asosiy prinsiplari 15
7. Organik molekulalarni tasvirlash usullari, fazoviy modellar 16
8. Organik birikmalarning nomlanishi 16
9. Organik birikmalarning klassifikatsiyasi 17
I Bob. KIMYOVIY BOG’ 19
1. Elementlarning nisbiy elektromanfiyligi 19
2. Ion, kovalent va vodorod bog‘lar 21
3. Bog‘ning xususiyatlari 23
4. Kovalent bog‘ning fizik tabiati. Atom va molekulyar orbitallar. Gibridlanish 25
Savol va topshiriqlar 29
II Bob. ORGANIK BIRIKMA REAKSION QOBILIYATINING ASOSIY PRINSIPLARI 30
1. Organik reaksiyalar borishining o‘ziga xos xususiyatlari 30
2. Organik reaksiyalarning turlari 31
3. Molekulada atomlarning o‘zaro ta’siri. Induksion va mezomer ta’sirlar 35
4. Fazoviy ta’sir 37
5. Molekulalararo tortishish kuchlari 38
6. Organik reaksiyalar vaqtida hosil bo‘ladigan oraliq zarrachalar: anionlar, kationlar va erkin radikallar 38
7. Organik reaksiyalarning mexanizmlari 43
8. Organik birikmalarning kislotaliligi va asosliligi nazariyalari 52
Savol va topshiriqlar 60
III Bob. ORGANIK BIRIKMALAR TUZILISHINI ANIQLASHNING FIZIK-KIMYOVIY USULLARI 61
1. Optik spektroskopiya va uning umumiy tavsifi 61
1.1. Infraqizil spektroskopiya 62
1.2. Ultabinafsha va ko‘rinadigan nur sohasi spektroskopiyalari 64
2. Yadro magnit rezonansi spektroskopiyalari 68
3. Mass-spektrometriya 72

4. Rentgen tuzilish tahlili 74
5. Xromatografiya usullari 77
6. Moddalarning rangi 86
Savol va topshiriqlar 88
IKKINCHI QISM. UGLEVODORODLAR 89
ALIFATIK QATOR UGLEVODORODLARI
IV Bob. ALKANLAR (TO'YINGAN UGLEVODORODLAR)
1. Alkanlarning gomologik qatori, izomeriyasi va nomlanishi 89
2. Olinish usullari 96
3. Fizikaviy xossalari 98
4. Kimyoviy xossalari 101
5. Alkanlar tuzilishini aniqlash. Ayrim vakillari 107
6. Neft va gazni qayta ishlash. 109
7. Konformatsiya va konfiguratsiya 115
8. Organik birikma tarkibidagi uglerod atomining oksidlanish darajasi 118
Savol va topshiriqlar 118
V Bob. TO'YINMAGAN UGLEVODORODLAR. ALKENLAR 120
1. Alkenlarning nomlanishi va izomeriyasi 121
2. Olinish usullari 123
3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari 129
4. Qo'sh bog'ning mavjudligini aniqlashning fizikaviy va kimyoviy usullari 148
5. Alkenlarning ayrim vakillari va ularning ishlatilishi 149
Savol va topshiriqlar 152
VI Bob. ALKINLAR 153
1. Alkinlarning nomlanishi va olinish usullari 153
2. Fizikaviy va kimyoviy xossalari 158
3. Alkinlar tuzilishini aniqlash 168
4. Alkinlarning ayrim vakillari va ularning ishlatilishi 168
Savol va topshiriqlar 170
VII Bob. DIENLAR 171
1. Dienlarning tuzilishi va nomlanishi 171
2. Dienlarning olinishi 174
3. Kimyoviy xossalari 176
4. Dienlar tuzilishini aniqlash. Ayrim vakillari 186
5. Allenlar 188
6. Kauchuklar 197

7. Plastmassalar 199
Savol va topshiriqlar 200
ALITSIKLIK QATOR UGLEVODORODLARI 201
VIII Bob. ALITSIKLIK UGLEVODORODLAR (SIKLOALKANLAR)
1. Tuzilishi, nomlanishi va izomeriyasi. Konformatsion analiz asoslari 201
2. Olinish usullari 206
3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari 208
4. Sikloalkanlarning tuzilishini aniqlash. Ayrim vakillari 209
5. Ko'pyoqli halqaga ega bo'lgan sikloalkanlar 210
6. Izoprenoidlarning turlari va tabiiy manbalari 215
6.1. Oddiy terpenlar va terpenoidlar 218
6.2. Karotinoidlar 223
6.3. Poliizoprenoidlar. Poliprenollar 225
7. Steroidlar 227
Savol va topshiriqlar 231
AROMATIK QATOR UGLEVODORODLARI 232
IX Bob. AROMATIK UGLEVODORODLAR (ARENLAR) 232
1. Aromatiklik 232
2. Benzol qatori uglevodorodlarining nomlanishi va izomeriyasi 238
3. Olinish usullari 239
4. Fizikaviy va kimyoviy xossalari 241
5. Ko'p yadroli aromatik uglevodorodlar 246
6. Arenlar tuzilishini aniqlash. Ayrim vakillari 253
7. Aralash halqali uglevodorodlar 259
Savol va topshiriqlar 260
X. Bob. AROMATIK HALQADAGI ALMASHINISH REAKSIYALARI 261
1. Almashinish reaksiyasining turlari 261
2. Aromatik yadroda elektrofil almashinish reaksiyasining mexanizmi 262
3. Elektrofil almashinishda aromatik birikmalarning reaksion qobiliyati. Orientatsiya qoidasi. Kelishilgan va kelishilmagan orientatsiya 267
4. Aromatik yadroda nukleofil almashinish reaksiyasi va uning mexanizmi 275
5. Aromatik yadrodagi radikal almashinish 284
6. Ipso-almashinish 287

7. Yon zanjirdagi almashinish reaksiyalari 289
Savol va topshiriqlar 290
UCHINCHI QISM. 291
UGLEVODORODLARNING HOSILALARI
XI Bob. UGLEVODORODLARNING GALOGENLI HOSILALARI
1. Tuzilishi, izomeriyasi va nomlanishi 291
2. Olinish usullari 292
3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari 295
4. Galogenli hosilalarning tuzilishini aniqlash 301
5. Di- va poligaloidli hosilalar 301
6. To'yinmagan va siklik galoidli birikmalar 305
7. Aromatik uglevodorodlarning galoidli hosilalari 307
Savol va topshiriqlar 310
XII Bob. SPIRTLAR, FENOLLAR, MERKAPTANLAR 311
1. Spirtlarning izomeriyasi va nomlanishi 311
2. Spirtlarni olish usullari 312
3. Spirtlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari 315
4. Spirtlarning ayrim vakillari 320
5. To'yinmagan spirtlar 321
6. Ko'p atomli spirtlar 321
7. Fenollar 324
8. Spirtlar va fenollarning tuzilishini aniqlash 336
9. Merkaptan, sulfid, sulfoksid va sulfonlar 340
Savol va topshiriqlar 344
XIII Bob. SPIRTLAR VA FENOLLARNING ODDIY EFIRLARI 346
1. Oddiy efirlarning nomlanishi va izomeriyasi 346
2. Oddiy efirlarning olinishi 347
3. Oddiy efirlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari 347
4. Oddiy efirlar tuzilishini aniqlash 349
5. Fenollarning oddiy efirlari 351
Savol va topshiriqlar 353
XIV Bob. AMINLAR VA DIAZOBIRIKMALAR 354
1. Klassifikatsiyasi, tuzilishi, nomlanishi va izomeriyasi 354
2. Olinish usullari 355
3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari 361
4. To'rtlamchi ammoniy asoslari 365
5. Diaminlar 365

6. Aromatik aminlar 366
7. Aminlarning tuzilishini aniqlash 370
8. Aminlarning ishlatilishi va ayrim vakillari 371
9. Shiff asoslari 375
10. Diazobirikmalar 376
Savol va topshiriqlar 379
XV Bob. OKSOBIRIKMALAR. XINONLAR 380
1. To'yingan aldegid va ketonlarning nomlanishi va olinish usullari 380
2. Fizikaviy va kimyoviy xossalari 384
3. To'yinmagan aldegid va ketonlar 395
4. Aromatik aldegid va ketonlar 396
5. Aldegid va ketonlarni bir-biridan ajratish 401
6. Aldegid va ketonlarning tuzilishini aniqlash 401
7. Aldegid va ketonlarning ayrim vakillari 402
8. Xinonlar 406
Savol va topshiriqlar 407
XVI Bob. KARBON KISLOTALAR 408
1. Nomlanishi va izomeriyasi 408
2. Olinish usullari 408
3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari 410
4. Kislotalar tuzilishini aniqlash 416
5. Dikarbon kislotalar 417
6. Aromatik kislotalar 420
7. To'yinmagan karbon kislotalar. Karbon kislotalarning ayrim vakillari 422
Savol va topshiriqlar 428
XVII Bob. KARBON KISLOTALARNING HOSILALARI 429
1. Karbon kislotalarning murakkab efirlari, laktonlar 429
2. Yog'lar va yog' kislotalari 434
3. Glitseridlarning tuzilishi 436
4. Yog'larning fizik xossalari 438
5. Yog'larning analitik xususiyatlari 438
6. Yog'larning kimyoviy xossalari 439
7. Sovunlar va detergentlar 441
8. Mumlar 443
9. Murakkab lipidlar 443
10. Ayrim anorganik kislotalarning murakkab efirlari 445
10.1. Bor va silikat kislotalarining efirlari 445

10.2. Nitrat va nitrit kislota efirlari 447
10.3. Fosfor kislotalarining efirlari 448
10.4. Sulfat kislota efirlari 449
11. Karbon kislotalarning angidridlari va galogenangidridlari 449
12. Karbon kislota amidlari, imidlari va uretanlar 450
13. Nitrillar 470
Savol va topshiriqlar 472
XVIII Bob. OPTIK IZOMERIYA 473
1. Optik faollik 473
2. Solishtirma burilish 476
3. Bitta asimmetrik uglerod atomli optik faol moddalar 477
4. Proyeksion formulalar 479
5. Optik izomerlarning (D,L- va *R,S*-) nomlanishlari 480
6. Bir nechta asimmetrik uglerod atomiga ega optik faol moddalar 482
7. Asimmetrik uglerodga ega bo'lmagan optik faol moddalar 484
8. Ratsematlarni optik antipodlarga ajratish 485
9. Asimmetrik sintez 486
10. Optik burilish dispersiyasi 488
11. Dinamik stereokimyo 492
Savol va topshiriqlar 493
TO'RTINCHI QISM 495
XIX Bob. GETEROFUNKSIONAL BIRIKMALAR
1. Galoid kislotalar 495
2. Oksikislotalar 498
3. Fenolkarbon kislotalar 501
4. Aldegid- va ketokislotalar 503
5. Galoidspirtlar 509
6. Aminospirtlar, aminofenollar va boshqa geterofunksional birikmalar 510
Savol va topshiriqlar 511
XX Bob. GETEROHALQALI BIRIKMALAR 512
1. Klassifikatsiyasi va nomlanishi 512
2. Aromatik bo'lmagan geterohalqali birikmalar 514
3. Geterohalqali birikmalarda aromatiklik 528
4. Besh a'zoli bir geteroatomli aromatik geterohalqali birikmalar 529
5. Benzol halqasi bilan kondensirlangan besh a'zoli geterotsiklik birikmalar 545
6. Indol guruhi 545

7. Pirazol, imidazol, oksazol, tiazol, selenazol guruhlari 552
8. Piridin guruhi 558
9. Kondensirlangan olti a'zoli geterotsiklik birikmalar 564
10. Pirimidin guruhi 569
11. Benz-, tieno-, piridopirimidinlar 572
12. Purin guruhi 573
13. Pteridin guruhi 574
14. Piran hosilalari. Ularning tabiatda tarqalishi. Polifenollar 575
15. Kraun-efirlar 585
Savol va topshiriqlar 594
XXI Bob. ELEMENTORGANIK BIRIKMALAR 596
1. Oltingugurt (selen, tellur) saqlagan organik birikmalar 596
2. Fosfor organik birikmalar 605
3. Kremniy organik birikmalar 620
4. Bor organik birikmalar 627
5. Metalorganik birikmalar 635
Savol va topshiriqlar 663
BESHINCHI QISM 664
XXII Bob. UGLEVODLAR
1. Klassifikatsiyasi va tuzilishi 665
2. Monosaxaridlar. Aldozalar. Izomeriyasi, konfiguratsiyasi, genetik qatorlari 666
3. Monosaxaridlarning yopiq zanjirli shakllari. Tautomeriya. 668
4. Mutarotatsiya 671
5. Ketozalar 671
6. Monosaxaridlarning xossalari 674
7. Glikozidlar 679
8. Monosaxaridlar tuzilishini aniqlash 681
9. Di- va oligosaxaridlar 682
10. Polisaxaridlar 683
11. Kraxmal. Glikogen. Inulin 685
12. Sellyuloza 687
13. Geteropolisaxaridlar 692
14. Ligninlar 694
Savol va topshiriqlar 695
XXIII Bob. AMINOKISLOTALAR VA OQSILLAR 696
1. Aminokislotalar 696
1.1. Klassifikatsiyasi 696
1.2. α-Aminokislotalarning sintezi 696

1.3. Boshqa aminokislotalarning sintezi 697
1.4. Aminokislotalarning fizikaviy va kimyoviy xossalari 698
1.5. Oqsillar tarkibiga kiruvchi α-aminokislotalar 703
1.6. Aminokislotalarning tuzilishini aniqlash 706
1.7. Aromatik aminokislotalar 706
1.8. Betainlar 708
2. Peptidlar va oqsillar. Klassifikatsiyasi. Umumiy xossalari 709
2.1. Peptid bog'i 714
2.2. Oqsil molekulalarining tuzilishi 718
2.3. Sun'iy oziqlar 727
Savol va topshiriqlar 730
OLTINCHI QISM 731
XXIV Bob. ORGANIK BIRIKMALARNING BIOLOGIK FAOLLIGI
1. Pestitsidlarning klassifikatsiyasi 731
2. Gerbitsidlar 732
3. Fungitsidlar 736
4. Insektitsidlar 738
5. O'simlik o'sishini boshqaruvchi birikmalar 743
6. Defoliantlar 747
7. Repellentlar 749
8. Attraktantlar (feromonlar) 750
9. Xemosterilizatorlar 751
10. Prostaglandinlar 753
11. Tabiiy pestitsidlar 753
ILOVA 755
Foydalanilgan adabiyotlar 779
Shartli qisqartmalar izohi 780
Mualliflar ko'rsatgichi 782
Predmet ko'rsatgich 785

H.M.SHOHIDOYATOV, H.O'.XO'JANIYOZOV,
H.S.TOJIMUHAMEDOV

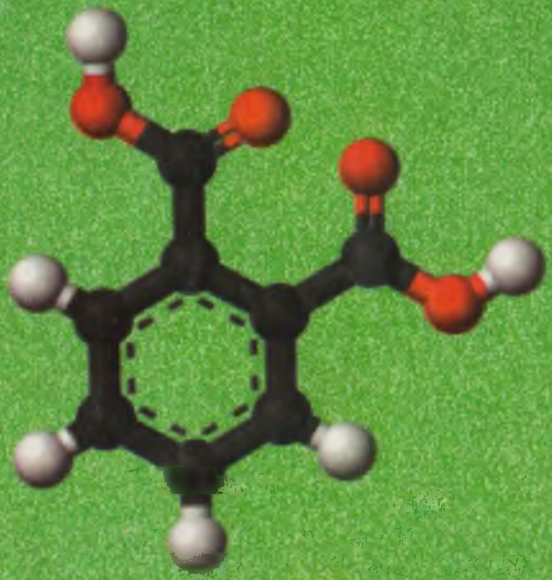
ORGANIK KIMYO

Toshkent – «Fan va texnologiya» – 2014

Muharrir:	F.Ismoilova
Tex. muharrir:	M.Holmuhamedov
Musavvir:	D.Azizov
Musahhih:	N.Hasanova
Kompyuterda sahifalovchi:	Sh.Mirqosimova

E-mail: tipografiyacnt@mail.ru Tel: 245-57-63, 245-61-61.
Nashr.lits. AI№149, 14.08.09. Bosishga ruxsat etildi 03.10.2014.
Bichimi 60x84 $^{1}/_{16}$. «Timez Uz» garniturasi. Ofset bosma usulida bosildi.
Shartli bosma tabog'i 49,75. Nashriyot bosma tabog'i 50,0.
Tiraji 500. Buyurtma №162.

«Fan va texnologiyalar Markazining
bosmaxonasi» da chop etildi.
100066, Toshkent sh., Olmazor ko'chasi, 171-uy.





ISBN 978-9943-4497-4-9

FAN VA TEXNOLOGIYALAR