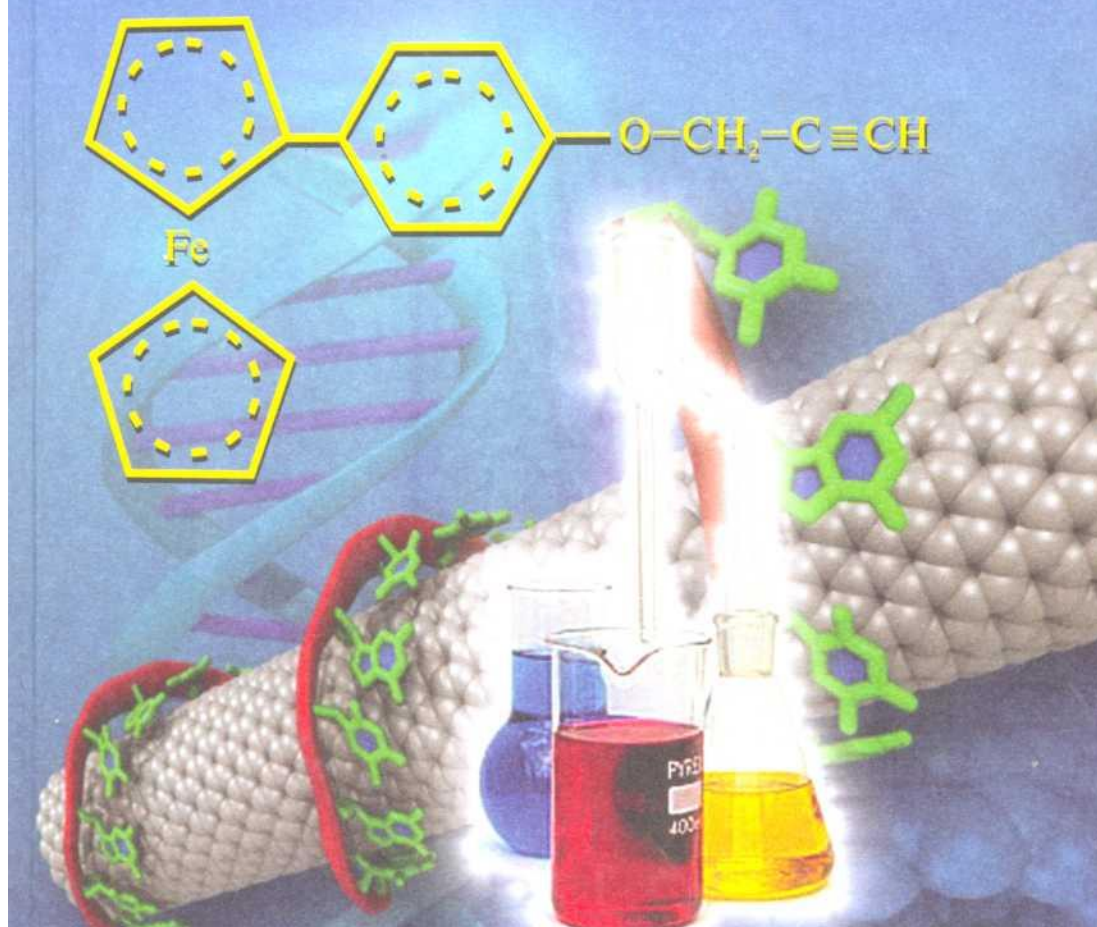


I. R. Asqarov, Y.T. Isayev,
A.G. Mahsumov, Sh.M. Qirg'izov

ORGANIK KIMYO



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

ORGANIK KIMYO

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

Ikkinchi nashri

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

УДК 547 (075)
КБК 24.2 я 73
О-65

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

Taqrizchilar:

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

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

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

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

ISBN 978-9943-03-446-4

УДК 547 (075)
КБК 24.2ya 73

ISBN 978-9943-03-446-4

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

SO'Z BOSHI

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

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

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

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

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

Mualliflar

KIRISH

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

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

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

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

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

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

ning mikrozarrachalaridan boshlanishligi ilmiy jihatdan asoslab berildi.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

dekarbonillash, gidratlash, uglerod kislotasi bilan birikish reaksiyalarini tezlashtirish uchun yangi katalizatorlar ishlab chiqildi va neft kimyosi muammolari bilan shug'ullanib, o'z ilmiy natijalarini amaliyotga joriy etdilar.

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

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

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

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

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

1-§. ORGANIK MODDALARNI TOZALASH USULLARI

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

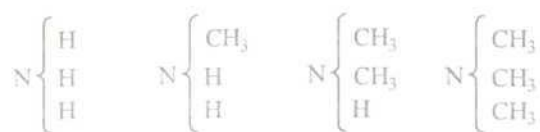
Organik kimyo fanining nazariy asoslarini mazkur qisqa bo'lim doirasida to'la yoritib bo'lmaydi. Shuning uchun fanning eng muhim nazariy tushunchalari bilan qisqacha tanishib chiqamiz.

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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



A. Butlerov nazariyasi quyidagicha ta'riflanadi:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Elektronlar nuqtalar ko'rinishida ifodalangan formulalar Lyuis formulalari deyiladi.

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

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



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



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



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

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

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

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

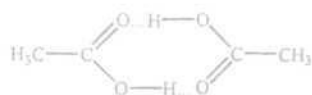
Agar kimyoviy bog' elektromanfiyligi har xil bo'lgan elementlar orasida hosil bo'lgan bo'lsa, manfiy zaryad elektromanfiyroq atomda ko'proq bo'ladi, ya'ni qutblanish sodir bo'lib, kimyoviy bog' qutbli bo'lib qoladi. Kimyoviy bog'da elektronlar zichligi notekis taqsimlangan bo'lsa bunday bog' *qutbli*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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

3-§. ORGANIK BIRIKMALARNI SINFLANISHI, NOMENKLATURASI VA IZOMERIYASI

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

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

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

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

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

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

2. Karbosiklik birikmalar:

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

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

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

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

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

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

- a) nofunktsional o'rinbosarlar, masalan, -F, -Cl, -Br, -I, -NO₂ va b.
- b) funksional guruhlilar, masalan, -NH₂, -OH, -SH, >C=O, -COOH va b.

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

Barcha organik moddalar uch xil nomenklatura bo'yicha nomlanadi.

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

Organik kimyoning dastlabki rivojlanish davrida organik birikmalar asosan olingan manbasiga, tashqi belgilariga qarab, masalan, chumol aldegid, vinospiriti, limon kislotasi, oksalat kislotasi, gliitsin, glitserin kabi nomlar tarixiy nomlardir.

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

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

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

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

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

IYUPAK qoidalarini nomlashni ko'rib chiqish uchun birinchi tamoyilni taklif qiladi. Birinchisi – o‘rin olish tamoyili. Unga ko‘ra o‘rinbosar nomenklaturasi ishlab chiqilgan. Ikkinchi tamoyil – bir xil xarakteristik guruhlar (funktsiyalar) va uglevodorod qoldiqlari (o‘rinbosarlar, radikallar) tamoyili. Ushbu tamoyilga muvofiq radikal-funksional nomenklatura ishlab chiqilgan.

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

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

1-jadval

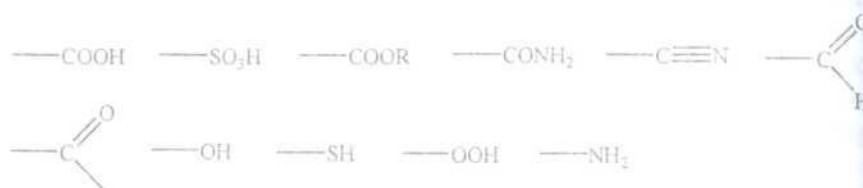
Asosiy funksional guruhlar va ularning nomlanishi

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

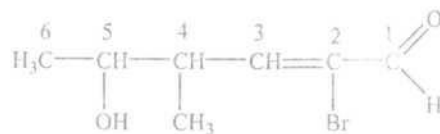
O‘rinbosarlar va funksional guruhlar bitta va undan ortiq bo‘lishi, o‘rinbosarlar bir xil yoki har xil bo‘lishi mumkin. Bir turdagi ikkita va undan ortiq o‘rinbosar tutuvchi birikmalar *gomofunksional* birikmalar deyiladi. Bunga diollarni, dikarbon kislotalarni misol qilish mumkin. Ikkita va undan ortiq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

O‘rinbosar nomenklaturasining asosiy qoidalarini misol tariqasida keltirish mumkin:

1. Organik birikma nomining asosini bosh struktura – molekulaning asosiy zanjiri yoki siklik sistema tashkil qiladi.
2. Xarakteristik guruhlar va o‘rinbosarlar (struktura elementlari) old qo‘shimchalar va so‘z oxiridagi qo‘shimchalar bilan belgilanadi.
3. Asosiy zanjirning uglerod atomlari 1 dan boshlab raqamlanadi.
4. Xarakteristik guruhlar kattaligi bo‘yicha tabaqalanadi. Masalan, xarakteristik guruhlarning kattaligi quyidagicha tartibda kamayib boradi.



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



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

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

4-§. MOLEKULALARDA ELEKTRON ZICHLIGINING TAQSIMLANISHI. ELEKTRON EFFEKTLAR

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

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



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

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



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

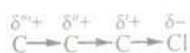


Agar molekulada elektronoakseptor atom yoki guruh (X), yoki elektronodonor atom yoki guruh (Y) bo'lsa bog'larning qutblanishi butun molekulaga ta'sir qiladi.

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

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

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



$$(\delta''' < \delta'' < \delta')$$

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

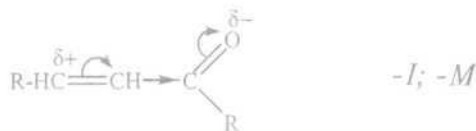
Induktiv effektning kuchi o'rinbosar tabiatiga bog'liq. Masalan galogenalkanlarda fluoralkanlardan yodalkanlarga tomon manfiy induktiv effekt ortib boradi.

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

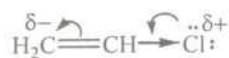
Mezomer effekt. Mezomer effekt tarkibida bir nechta karrali bog'lar va taqsimlanmagan elektron juftlar tutuvchi atomlarga ega bo'lgan molekullarda kuzatiladi. Mezomer effekt ta'sirida elektron zichligi qayta taqsimlanadi. Biroq, induktiv effektidan farqli ravishda δ -bog'lar orqali emas, asosan π -bog'lar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

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

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



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



-I; +M

Bunday elektronodonor o'rinbosarlarga galogenlar, aminoguruh, alkilaminoguruh, dialkilaminoguruh, alkoksiguruh kabilar kiradi. Mezomer effektning bunday ko'rinishi ρ, π -bog'lanish ham deyiladi. Jumladan, oqsillar va peptidlarning struktura birligi hisoblanadigan peptid (amid) bog'larida ρ, π -bog'lanish mavjud.

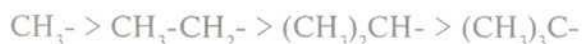
Alkil guruhlar elektronodonor guruhlar bo'lib, musbat induktiv effekt (+I) va musbat mezomer effekt (+M) hosil qiladi.



Bunday effekt *giperkonyugatsiya* deyiladi.

Giperkonyugatsiya, yoki δ, π -bog'lanish π, π - va ρ, π -bog'lanishlarga qaraganda kuchsizroq. Chunki uglerod-vodorod bog'larining elektron bulutlari ρ -orbitalning o'qiga parallel bo'lmagan π -elektronlar bilan qoplanadi. Shuning uchun elektron bulutlarning qoplanishi to'liq bo'lmaydi.

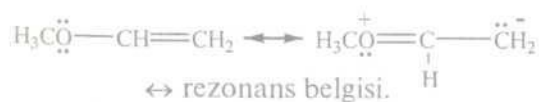
Qo'shbog'ning π -elektronlari faqat qo'shni uglerod-vodorod bog'larning δ -elektronlari bilan qoplana oladi. Shuning uchun δ, π -bog'lanish effektining kuchi qo'shni uglerod-vodorod bog'larning soniga bog'liq. Bundan kelib chiqadiki, mezomer effekt metil guruhdan tarmoqlangan uglevodorod qoldiqlariga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



+M effekt kamayadi \rightarrow

+I effekt ortadi \rightarrow

Tutash sistemalaridagi elektron siljishlar, ya'ni elektron effektlar haqidagi dastlabki tushunchalar 1915-yilda rus kimyogari V. Izmil'skiy tomonidan ilgari surilgan. Elektron effektlar haqidagi tasavvurlar va ularni sinflanishi tamoyillarini 1926-33-yillarda ingliz olimi K. Ingold ishlab chiqqan. Mezomer effektni tushuntirish uchun K. Ingold mezomeriya haqida tushunchani ishlab chiqdi. Ushbu tushunchaga muvofiq, real tutash sistemali molekulada elektron zichligining taqsimlanishi odatdagi struktura formulalari bilan tasvirlangan ikkita struktura o'rtasidagi oraliq holatdir.



\leftrightarrow rezonans belgisi.

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



5-§. KIMYOVIIY BOG'LANISH HAQIDAGI ZAMONAVIIY TASAVVURLAR

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

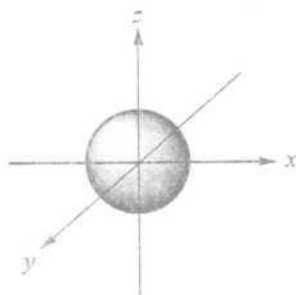
$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0$$

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

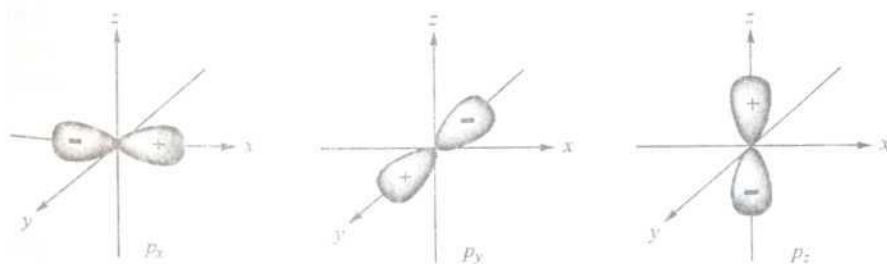
Hozirgi vaqtda Shredinger tenglamasi bitta elektronli sistemalar, masalan, H_2^+ He^+ lar uchun to'liq yechilgan. Ko'p elektronli sistemalar uchun esa katta taxmin bilan hal qilingan.

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

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



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



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

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

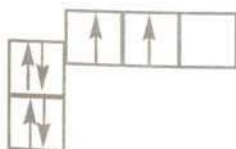
Shredinger tenglamasidan elektronni mavjud bo'lishi ehtimoli 90 % bo'lgan fazo konfiguratsiyasi haqida ma'lumot olish mumkin. Ta'sirlashayotgan atom orbitallarining turiga qarab har xil molekulyar orbitallar hosil bo'ladi. Mumkin bo'lgan molekulyar orbitallardan biri silindrsimon simmetriyaga ega bo'lib,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

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

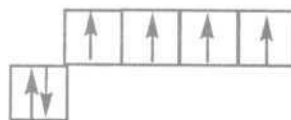
Bo'shashtiruvchi orbitallarda atomlar orasida bog'lovchi tekislik bo'lganligi uchun elektronlarning ushbu orbitallarda bo'lishi bog' hosil bo'lishiga sabab bo'lmaydi.

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

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



Uglerod atomining boshlang'ich normal holati



qo'zg'algan holati

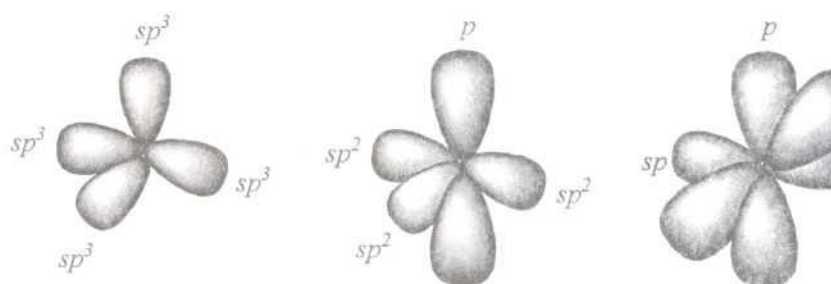
Ushbu holatda *gibridlanish* haqidagi gipotezadan foydalaniladi. Mazkur gipotezaga ko'ra, har xil energiyali va har xil simmetriyali bir nechta atom orbitallardan shuncha bir xil energiyali va bir xil simmetriyali gibrid orbitallar hosil bo'ladi. Gibridlanish faqat kimyoviy bog'lar hosil bo'lishidagina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

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

Gibril danishda bitta yoki ikkita p -orbital qatnashishi ham mumkin. Bitta p -orbital gibril danishda qatnashmasa sp^2 -gibril danlangan uchta orbital hosil bo'ladi. Bunda simmetriya o'qlari bitta tekislikda joylashadi, orasidagi burchak 120° ni tashkil qiladi (trigonal burchak). Gibril danmagan p -orbitalning o'qi uchta gibril orbital tekisligiga perpendikulyar yo'naladi.

Gibril danishda ikkita p -orbital qatnashmasa sp -gibril danlangan ikkita orbital hosil bo'ladi. Gibril orbitalning simmetriya o'qlari bitta to'g'ri chiziqda joylashadi (digonal burchak). Gibril danishda qatnashmagan p -orbitallar o'zaro perpendikulyar holatda bo'ladi.

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



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

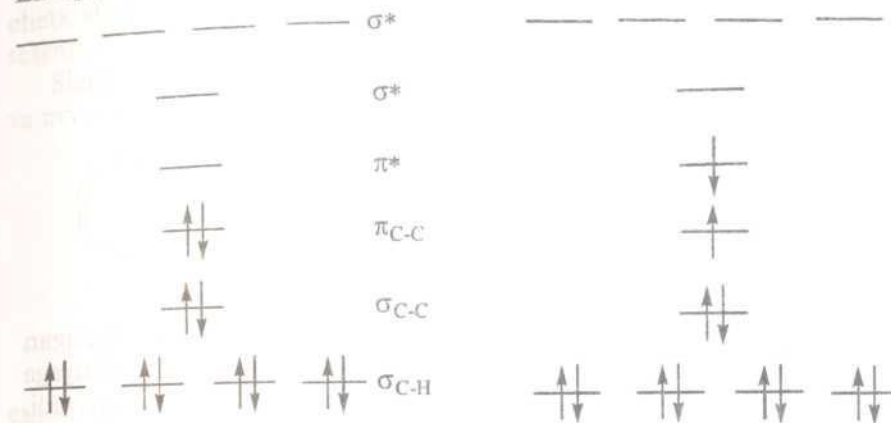


Metan molekulasining qo'zg'alishi.

Agar barcha bog'lovchi molekulyar orbitallar elektronlar bilan to'ldirilgan bo'lsa molekula asosiy holatda hisoblanadi. Bunday holat S_0 t

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

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



Etilen molekulasining qo'zg'alishi.

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

6-§. ORGANIK REAKSIYALAR VA REAGENTLARNING TURLARI

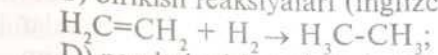
Barcha organik reaksiyalar reaksiyaning qanday amalga oshish yo'nalishi va reaksiya natijasida hosil bo'ladigan mahsulotlar asosida oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari, birikish reaksiyalari, parchalanish reaksiyalari, o'rin olish reaksiyalari, qayta gruppalanish yoki izomerlanish reaksiyalari, siklobirikish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

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

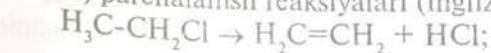
1. Reaksiya yo'nalishi va oxirgi natijasiga ko'ra quyidagicha sinflanadi:

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

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



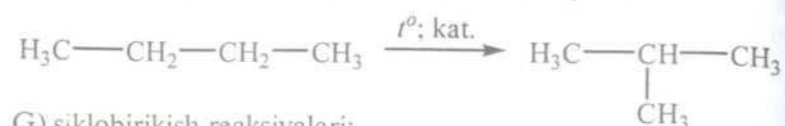
D) parchalanish reaksiyalari (inglizcha *elimination E*):



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



F) qayta gruppalanish va izomerlanish reaksiyalari:



G) siklobirikish reaksiyalari:

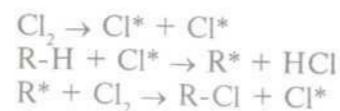


Siklobirikish reaksiyasi deb ikkita va undan ortiq to'yinma molekuladan bitta siklik birikma hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiya aytiladi. Bunday reaksiyalarda karrali bog'larning umumiy soni kamayadi. Reaksiya peritsiklik yoki ko'p bosqichli bo'lishi mumkin.

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

2. Reagentlarning tabiati va kovalent bog'ning uzilish turiga qarab reaksiyalar gomolitik, geterolitik va peritsiklik reaksiyalarga bo'linadi.

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



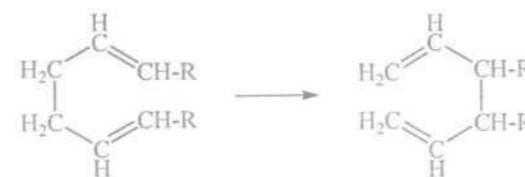
Gomolitik reaksiyalar gaz fazasida yoki qutbsiz erituvchi muhitda yuqori temperatura yoki yuqori energiyali yorug'lik ta'sirida boradi.

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

D) Peritsiklik reaksiyalar – bog'ning uzilish va hosil bo'lish vaqtining o'zida tutash siklik oraliq holat orqali boradigan reaksiyalar. Bunday reaksiyalarga ayrim siklobirikish reaksiyalari va qayta gruppalanish reaksiyalari, jumladan elektrosiklik reaksiyalar va sigmatrop qayta gruppalanish reaksiyalari kiradi.

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

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



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

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

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

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



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

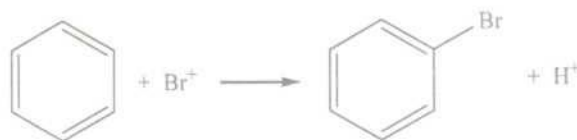
Nukleofil zarracha deb manfiy zaryadli ionlar (anionlar) va taqsimlanmagan elektron juftiga ega bo'lgan neytral zarrachalarga aytiladi. Misol uchun NH_3 , RNH_2 , $\text{RR}'\text{NH}$, $\text{RR}'\text{R}''\text{N}$, H_2O , ROH , ROR , H_2S , RSH , RSR kabi birikmalar neytral nukleofil zarrachalar hisoblanadi.

Nukleofil reagentlar nukleofil atomning turiga qarab quyidagicha sinflanishi mumkin:

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

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

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



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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

7-§. KISLOTALAR VA ASOSLAR NAZARIYASI

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



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

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

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

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



Sirka kislotasining kislota konstantasi quyidagicha aniqlanadi:

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

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

$$pK_a = -\lg K_a$$

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

pK_a qiymati qancha kichik bo'lsa kislota shunchalik kuchli bo'ladi. Aksariyat organik moddalar tarkibida vodorod atomlari bo'lganligi uchun ular Brensted bo'yicha kislota bo'lishi mumkin. Ajralib chiqishi mumkin bo'lgan vodorod atomi qaysi atom bilan bog'langanligiga qarab kislotalar quyidagi guruhlarga bo'linadi:

- S-H-kislotalar (masalan, tiospirtlar, gidrosulfidlar);
- O-H-kislotalar (masalan, karbon kislotalar, spirtlar);
- N-H-kislotalar (aminlar, amidlar);
- C-H-kislotalar (masalan, to'yinmagan uglevodorodlar, arenlar).

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



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

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

BIRINCHI QISM

OCHIQ ZANJIRLI UGLEVODORODLAR

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

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

I-BOB. ALKANLAR

NOMLANISHI VA IZOMERIYASI

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

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

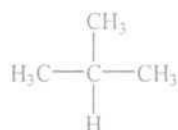
Agar normal alkanlarni bittadan – CH_2 - ga ortib borish tartibida joylashtirib chiqilsa gomologik qator hosil bo'ladi. Alkanlarning nomlari yunoncha va lotincha sanoq sonlari bilan nomlanadi.

CH_4 – metan	C_6H_{14} – geksan
C_2H_6 – etan	C_7H_{16} – heptan
C_3H_8 – propan	C_8H_{18} – oktan
C_4H_{10} – butan	C_9H_{20} – nonan
C_5H_{12} – pentan	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ – dekan va h.k.

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



Butan



Izobutan (2-metilpropan)

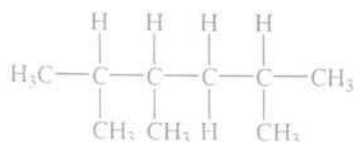
Atomlarni molekulada joylashuv ketma-ketligi bilan farq qiladigan izomerlar *struktura izomerlar* deyiladi.

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

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

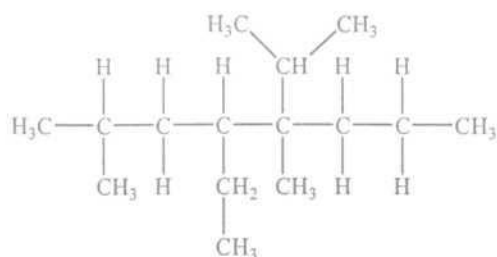
IYUPAK nomenklaturasi bo'yicha tarmoqlangan alkanlar quyidagi qoidalar bo'yicha nomlanadi:

- 1) Eng uzun tarmoqlanmagan zanjir tanlanadi, uning nomi asos (o'zak) bo'lib xizmat qiladi.
- 2) Tarmoqlar o'rinbosar sifatida nomlanadi, bunda tarmoqlanmagan zanjirdagi uglerod atomlari eng kichik lokant prinsipida raqamlanadi.



2,3,5-trimetilgeksan

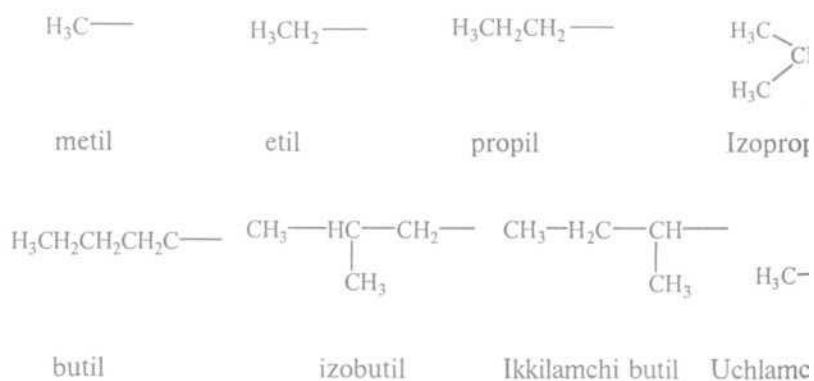
Agar alkanning molekulasida uglerod atomlarining so' tarmoqlanish darajasi bilan farq qiladigan bir nechta o'rinbosarlar alkanni nomlashda o'rinbosarlar alifbo tartibida keltiriladi.



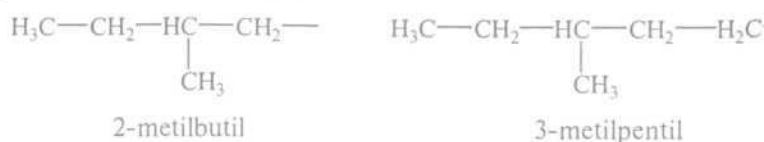
5-izopropil-2,5-dimetil-4-etiloktan.

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

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



Tarmoqlangan alkil guruhlarni nomlash uchun asosiy raqamlanishi ham mumkin.



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

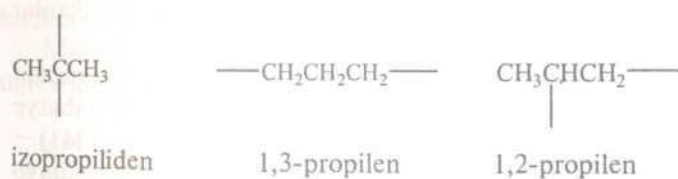
1) uglerod-vodorod bog'ining gomolitik parchalanishi natijasida juftlashmagan elektronga ega bo'lgan zarracha — erkin alkil radikali hosil bo'ladi.

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

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

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

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



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



OLINISH USULLARI

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

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

qaynash temperaturasi 40...180°C, uglerod atomlari C₆ dan C₁₀ gacha bo'lgan alkanlar aralashmasi; 2) kerosin fraksiyasi – qaynash temperaturasi 180...230°C, uglerod atomlari C₁₀ dan C₁₂ gacha bo'lgan alkanlar aralashmasi, 3) dizel yoqilg'isi – qaynash temperaturasi 230...305°C, uglerod atomlari C₁₃ dan C₁₇ gacha bo'lgan alkanlar aralashmasi. Qolgan qismidan, ya'ni mazutdan pasaytirilgan bosim ostida yoki suv bug' yordamidan solyar moyi (C₁₈-C₂₅), surkov moylari (C₂₈-C₃₈), vazeli qattiq parafin olinadi.

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

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

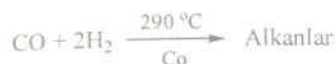
Gidridlash jarayoni maxsus uskunalarda – avtoklavlarda 30 MPa gacha bosim ostida o'tkaziladi. Ko'mir va katalizator mayda kukun holatiga keltiriladi va organik erituvchilarda (neftni qayta ishlash mahsulotlaridagi suspenziyaga aylantiriladi. Aralashma qizdiriladi va vodorod yuboriladi (F.Bergius, 1925).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

CO₂ va CO ni Ni ishtirokida vodorod bilan qaytarilsa odatda metan hosil bo'ladi. Ushbu reaksiya 1902-yilda fransiyalik olimlar P.Sabatye va I.Sanderan tomonidan ishlab chiqilgan. **(Pol Sabatye (1854 – 1941) fransuz kimyogari, M.Bertloning shogirdi. Asosiy ishlari termokimyo va katalizga bag'ishlangan. 1912-yilda «Organik birikmalarni mayda dispersli metallar ishtirokida gidrogenlash metodi» uchun V.Griny bilan birgalikda Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan.**



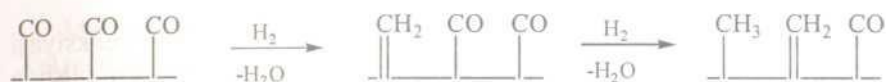
Is gazini katalitik gidridlash reaksiyasi ishlatiladigan katalizatorning temperaturaga bog'liq ravishda turlicha borishi mumkin: Co yoki Ni tutuvchi katalizator ishtirokida 180°–300°C da is gazini H₂ bilan ta'sirlashtirish

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



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

Hozirgi vaqtda Fisher – Tropsh metodi bilan ham motor yoqilg'ilari, ham alohida uglevodorodlar – alkanlar, sikloalkanlar, arenalar olinishi yo'lga qo'yilgan. Reaksiya mexanizmi murakkab bo'lib, reaksiya katalizator sirtiga CO ning yutilishi bilan boshlanadi. Buning natijasida kobaltning karbonil birikmalari hosil bo'ladi. Vodorod sorbsiyalangan uglerod oksidiga birikib katalizator sirtiga bog'langan karben (:CH₂) va metil radikalini hosil qiladi. Karben CO - CH₃ bog'i bo'yicha birikishi mumkin, natijada uglerod zanjiri uzayib boradi.



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

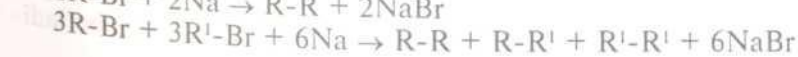
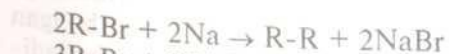
Metall – uglerod bog'i tutuvchi birikmalar suv bilan oson ta'sirlashib uglevodorodlar hosil qiladi. Masalan:



CaC₂, SrC₂ va BaC₂ suv bilan ta'sirlashib atsetilen hosil qilsa, Fe₃C va Ni₃C larning kislotalar bilan ta'sirlashishi natijasida uglevodorodlar aralashmasi hosil bo'ladi.

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

Reaksiya:



Karbon kislotalar tuzlarining eritmalari elektroliz qilinganda anodda CO₂ ajralib chiqadi va alkanlar hosil bo'ladi. Ushbu reaksiyani birinchi marta A.Kolbe 1849-yilda o'rgangan.

Bu reaksiyada karbon kislotaning anionidan anodda elektron ajralib chiqadi va erkin radikalga aylanadi. Radikal o'z navbatida CO₂ ga va erkin radikalga parchalanadi.



Alkil radikallari anodning sirtida dimerlanadi:



Karbon kislotalarning suvsiz tuzlari ishqorlar bilan qizdirilganda (250–300°C) parchalanish sodir bo'ladi va alkan ajralib chiqadi.



Karbon kislota molekulasidan CO₂ ajralib chiqishi reaksiya dekarboksillanish deyiladi. Ushbu reaksiya odatda metan, etan olinib qo'llaniladi.

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

FIZIK XOSSALARI VA TUZILISHI

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

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

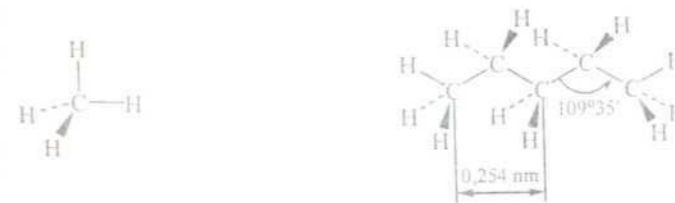
Ayrim alkanlarning fizik xossalari

Alkan	T _c °C	T _k °C	d ₄ ²⁰
CH ₄	-182,5	-161,6	0,436 (-170°C)
C ₂ H ₆	-183,3	-88,6	0,561 (-100°C)
C ₃ H ₈	-187,7	-42,1	0,501 (bos. ost.)
C ₄ H ₁₀	-138,4	-0,5	0,573 (-25°C)
n - C ₄ H ₁₀	-159,6	-11,7	0,551 (-25°C)
i - C ₄ H ₁₀	-129,7	36,1	0,626
n - C ₅ H ₁₂	-129,7	27,8	0,620
i - C ₅ H ₁₂	-159,9	9,5	0,591 (bosim ost.)
C(CH ₃) ₄	-16,6	68,7	0,660
n - C ₆ H ₁₄	-94,0	125,7	0,702
n - C ₈ H ₁₈	-56,8	174,0	0,730
n - C ₁₀ H ₂₂	-29,7		

Metan molekulasining fazoviy tuzilishi tetraedrik shaklga ega. Tetraedrning cho'qqilarida vodorod atomlari joylashgan. Bog'lar rasidagi burchaklar 109°28' ga teng. Uglarod atomlari ko'proq bo'lgan ormal alkanlarning molekulari zigzagsimon tuzilishga ega, bunda glarod atomlari biroz chetlanish bilan bitta tekislikda joylashadi.

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

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



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



Enantiomerlar (ko'zgu izomerlari)

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



S-3-metilgeksan

R-3-metilgeksan

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

Bir nechta uglerod atomi tutuvchi alkanlarda uglerod-ug σ -bog'lari ham mavjud. Uglerod-uglerod va uglerod-vodorod bog'li o'zaro ta'siri minimal bo'lib, valent elektronlar ma'lum bog lokallashgan. Lekin σ -bog'lar sonining ortishi alkanning xossalariga ta'sir ko'rsatadi. Elektron sistema xossalarining eng ahamiyatli jihatl biri ionlanish energiyasidir. σ -bog'lar sonining ortishi alkank elektronodonor xossasini kuchaytiradi (ionlanish energiyasi kamay:

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

Alkanlar juda kuchsiz elektronodonor xossalariga ega. Alkanlarning molekulasida faqat σ -bog'lar mavjud, shuning elektronni ajratib olish qiyin. Molekulaning qo'zg'alishi uchun (elektron o'tishi) katta energiya talab qilinadi. Alkanlar faqat vak UB sohada nur yutadi (125–140 nm), shuning uchun suyuq all har xil moddalarning yutilish yoki chiqarish elektron spektrlarini o qulay erituvchilar hisoblanadi.

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

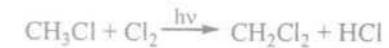
KIMYOVIIY XOSSALARI

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

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

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

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



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



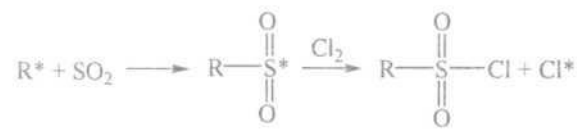
Reaksiyaning har bir bosqichida erkin radikal vujudga kelib, bu radikal reaksiyaning davom etishini ta'minlaydi. Bunday reaksiyalar zanjir

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

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

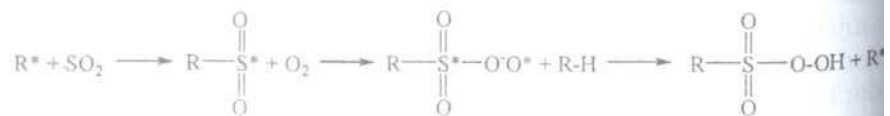
Shuni ta'kidlash kerakki, alkanlarining galogenlanish reaksiyalarida faolligi n -alkan zanjiridagi uglerod atomlarining sonini ortishi bilan kuchayadi.

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

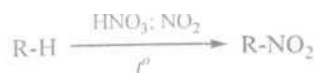


Alkansulfokislotalarning xlorangidridlari sintetik yuvuvchi vositalar ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi.

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

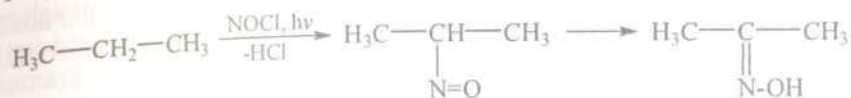


Alkanlarni suyultirilgan HNO_3 yoki azot oksidlari bilan ta'sirlashuv natijasida alkan molekulasidagi vodorod atomlari nitroguruhga almashadi va nitroalkanlar hosil bo'ladi (Konovalov metodi).



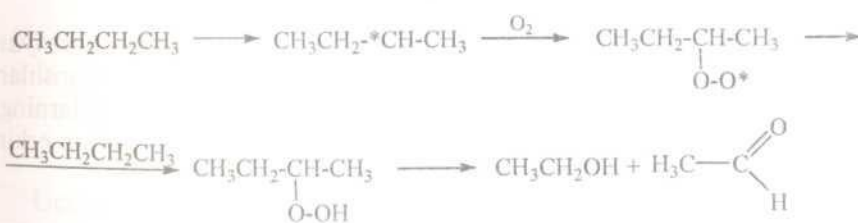
Reaksiya radikal mexanizm bo'yicha boradi.

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



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

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



Spirtlar va aldegidlar oraliq mahsulotlar hisoblanadi.

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

Bu reaksiya sanoatda qo'llaniladi.

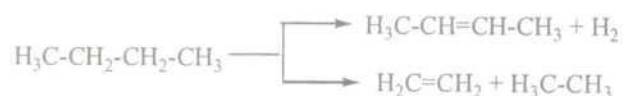
500 °C dan yuqori temperaturada alkanlar beqaror bo'lib qoladi va vodorod ajralib chiqishi, hamda kichikroq molekulyar massali uglevodorod hosil bo'lishi bilan parchalanadi. Katalizatorlar parchalanish temperaturasini kamaytiradi. Bunday reaksiyalarda C - C va C - H bog'larning gomolitik uzilishi sodir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



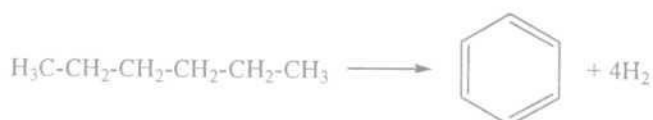
Etan pastroq temperaturalarda parchalanadi.



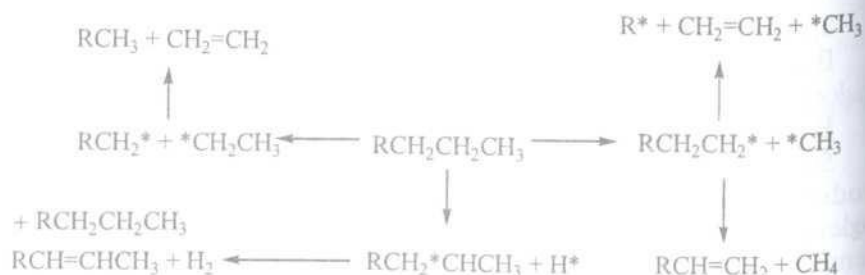
Uzunroq uglerod zanjirli alkanlar to'yinmagan uglevodorodlar hosil qiladi yoki kichik molekulyar massali uglevodorodlarga parchalanadi. Masalan:



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



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



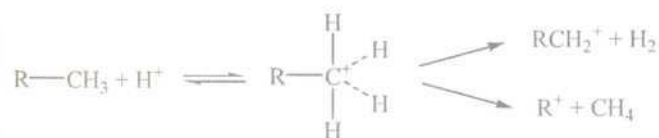
Kuchli elektrofil reagentlar (Lyuis kislotalari) ta'sirida normal alkanlar qisman izoalkanlarga, izoalkanlar esa normal alkanlarga aylanadi. Normal alkan va izoalkan muvozanat aralashmasi hosil bo'ladi.

Elektrofil reagent sifatida yuqori temperaturada $AlCl_3$ yoki $AlEt_3$ dan foydalanish mumkin. Juda kuchli kislotalardan ($HF+BF_3$, $HF+SbF_5$, SbF_5+FSO_3H) foydalanish istiqbolli hisoblanadi. Bunday kislotalar juda katta proton faolligiga ega va alkanlarni odatdagi temperaturadayoq izomerlaydi.

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

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

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



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

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

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

Ayrim C-H bog'larning dissotsiyalanish energiyasi

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

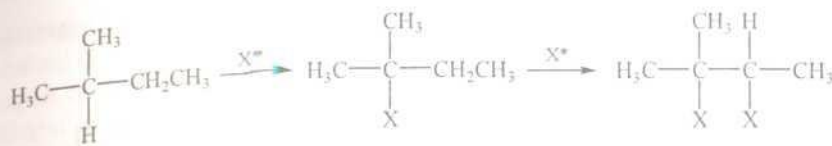
Jadval ma'lumotlaridan ko'rinib turibdiki, $-\text{CH}_3$ va CH_3-CH_2- radikallarining barqarorligi kam. Ularning o'rtacha mavjud bo'lish muddati $10^{-3} \dots 10^{-1}$ sekundni tashkil qilishi aniqlangan. Tarmoqlangan erkin radikallar barqarorroq bo'lib, bu fazoviy effektlar va toq elektronning delokalizatsiyasi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

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

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

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

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



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

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

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

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

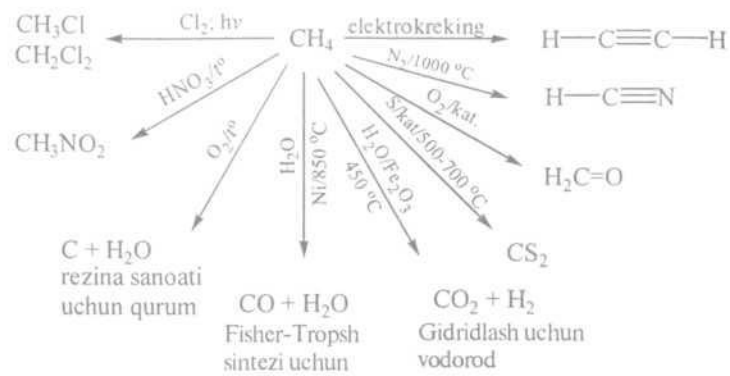
Metan – rangsiz, hidsiz gaz, suvda kam eriydi (20°C da 100 gr suvda taxminan 50 ml, yoki 0,033 gr). Tabiatda botqoq gazi, kon gazi ko'rinishida uchraydi. Toshko'mir quruq haydalganda, ko'mir gidridlanganda ham metan hosil bo'ladi.

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

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

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

Metanning eng muhim kimyoviy xossalari



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

Alkanlar uch xil yo'l bilan oksidlanishi mumkin:

1. Uglerod zanjiridagi chetki uglerod atomining spirt, aldegid va keyin karbon kislota hosil bo'lishi bilan oksidlanishi. Karbon kislota keyin β -oksidlanishga uchraydi.

2. Ikkinchi uglerod atomining oksidlanishi va ikkilamchi spirt hosil bo'lishi, uning metilketonga aylanishi.

3. Ikkita chetki uglerod atomining oksidlanishi va dikarbon kislotaning hosil bo'lishi.

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

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

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

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

2-BOB. ALKENLAR

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

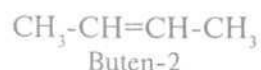
Alkenlarga etilen – C_2H_4 , propilen – C_3H_6 , butilen – C_4H_8 , pentilen – C_5H_{10} , geksilen – C_6H_{12} kabi birikmalar kiradi. Etilenning tuzilish formulasida uglerod atomlari orasiga qo'shbog' yoziladi $H_2C=CH_2$.

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

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

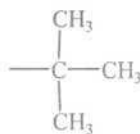
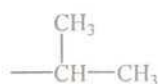
NOMLANISHI VA IZOMERLANISHI

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

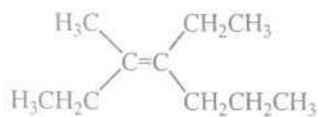


Alkenlarning qo'shbog'ning holati bo'yicha ham izomerlanishi ko'proq, chunki alkenlar qo'shbog'ning holati bo'yicha ham izomerlanishi mumkin. Shuningdek alkenlarda fazoviy (geometrik) izomeriya ham kuzatiladi. Masalan, buten-2 ikki xil izomer, ya'ni *sis*-buten-2 va *trans*-buten-2 hosil qiladi. Odatdagi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

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

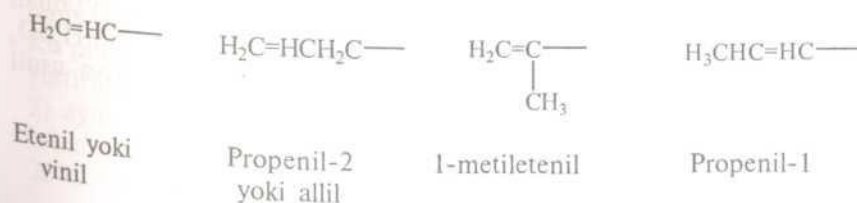


Izomerning tuzilishini belgilash uchun ikkita eng katta izomer aniqlab olinadi. Agar ikkala izomer qo'shbog' joylashgan tekislikning bir tomonida joylashgan bo'lsa *Z*-izomer bo'ladi, aksincha bo'lsa *E*-izomer bo'ladi. Masalan,



Z-3-metil-4-etilgepten-3

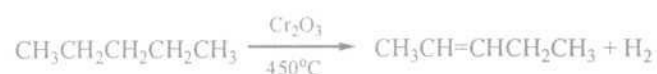
Alkenlar qoldiqlarining nomi tegishli alken nomiga -il qo'shimchasi qo'shib yasaladi. Ba'zi alken qoldiqlari trivial nomlarini saqlab qolgan.



OLINISH USULLARI

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

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



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

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



Galogenvodorod termik yo'l ajratilishi ham mumkin.



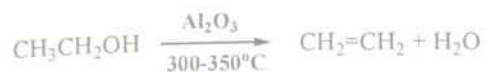
Vitsinal digalogenalkanlarga rux ta'sir ettirilganda ham alkenlar hosil bo'ladi.



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

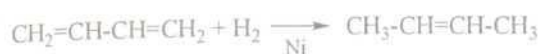


Ikkinchi usulida spirtlar qattiq katalizatorlar, odatda Al_2O_3 ishtirokida qizdiriladi.



Ushbu metod sanoatda ham qo'llaniladi.

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



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



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



R, R¹, R², R³= H yoki boshqa organik o'rinbosarlar.

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

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

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

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

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

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



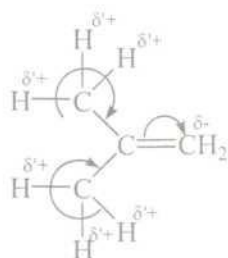
FIZIK XOSSALARI VA TUZILISHI

Alkenlarning dastlabki vakillari (C₂-C₃) odatdagi sharoitda gazsimon, keyingi vakillari esa rangsiz suyuq yoki kristall moddalardir. Molekuladagi uglerod atomlari soni va tarmoqlanish darajasi ortib borishi bilan alkenlarning hidi o'tkir, shilliq pardaga ta'sir etuvchi bo'lib boradi.

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

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

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

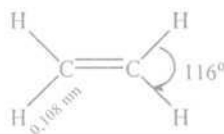


Masalan, izobutilenning dipol momenti $\mu = 1,64 \cdot 10^{-30} \text{ Kl m}$ (0,49D) ga teng.

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

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

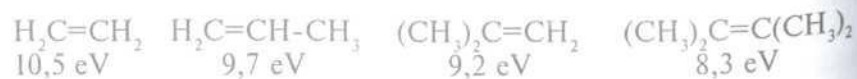
Elektronografik tekshirishlar natijalariga ko'ra etilen molekulasining fazoviy (geometrik) shakli yassi, bog'lar orasidagi burchaklar 120° ga yaqin (trigonal burchaklar), $>C=C<$ bog'ining uzunligi $0,133 \text{ nm}$ ni tashkil qiladi.



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

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

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



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

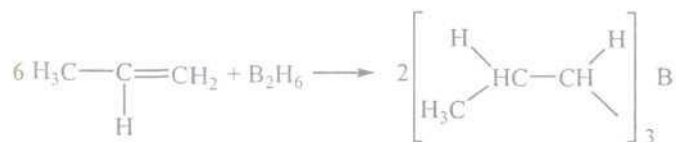
1. Alkenlarning gidridlanishi. Alkenlarni qo'shbog' uzilishi evaziga boradigan birikish reaksiyalaridan biri gidridlanish reaksiyasidir. Alkenlar faqat katalizatorlar ishtirokida gidridlanadilar. Gidridlanish reaksiyasini umumiy tarzda quyidagi ko'rinishda ifodalash mumkin:



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

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

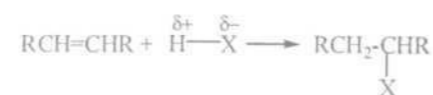
2. Alkenlarni gidrobirlash. Alkenlar qo'shbog'ni oson uzilishi evaziga bor gidridi bilan birikish reaksiyasiga oson kirishadi. Hatto xona temperaturasida diboranni biriktirishi mumkinligi isbotlangan. Reaksiya natijasida *cis*-birikish mahsuloti hosil bo'lishi tasdiqlangan.



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

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

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



X=Cl, Br, I, OSO₃H va boshqalar.

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

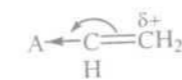
Galogenvodorodlar nosimmetrik alkenlarga ikki xil yo'nalishda birikishi mumkin. Aksariyat holatlarda reaksiya yo'nalishi alkenning tuzilishiga bog'liq. 1870-yilda rus olimi V.V.Markovnikov alkenlarni birikish reaksiyalarida o'rganish natijasida vodorodli birikmalar qo'shbog'ga birikanda vodorod atomini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



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

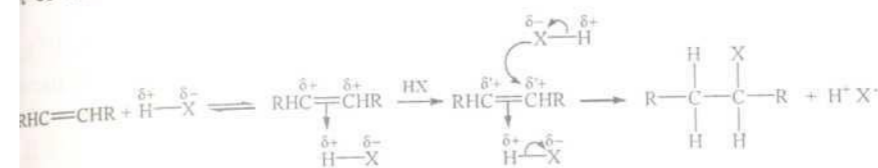


Alkil guruhlar kuchsiz donorlar bo'lganligi uchun reaksiya yo'nalishi reaksiya sharoitiga, erituvchiga konsentratsiya va haroratga bog'liq ravishda o'zgarishi mumkin. Erkin radikallar bilan boradigan reaksiya elektronakseptor o'rinbosarlar tutuvchi alkenlardagi kabi Markovnikov qoidasiga «teskari» boradi.



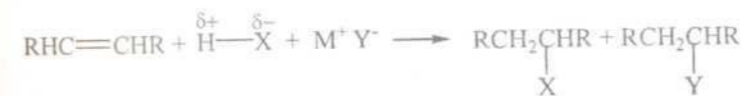
(A= CN, NO₂, COR)

Reaksiya ion mexanizmi bo'yicha boradi. Protonning birikishi natijasida karbokation hosil bo'lib, unga o'z navbatida anion birikadi. Biroq erkin karbokationlarning (*uchlamchi* karbokationdan tashqari) hosil bo'lish ehtimoli juda kam, chunki ular juda faol zarrachalar hisoblanadi. Birikishni trimolekulyar jarayon deb qarash mumkin, bunda kislotaning bitta molekulyari alken bilan π-kompleks hosil qilib π-elektronlarni qutblaydi, ikkinchisi esa anion hosil qiladi.

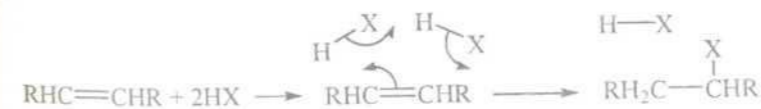


Shuningdek oraliq ion juftlari hosil bo'lishi ham mumkin.

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

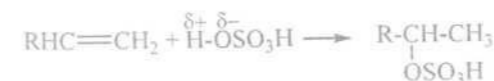


Gidrogalogenlash reaksiyalarda birikishning molekulyar mexanizmi bo'lishi mumkin bo'lib, ionlar hosil bo'lishi mumkin emas va reaksiya siklik o'tish holati orqali boradi.



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

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



AMKUSUNDAKI SUV UZAN VA SHILASHO ALKANOLGA AYLANADI.



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

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

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

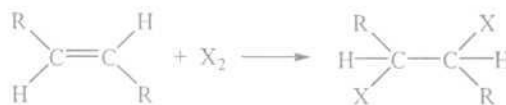
Reaksiya natijasida yangi karbokation hosil bo'lib, u o'z navbatida keyingi o'zgarishlarga uchraydi. Mazkur jarayon alkenlarni karbokation mexanizmi bo'yicha polimerlanishiga asos bo'lgan.

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

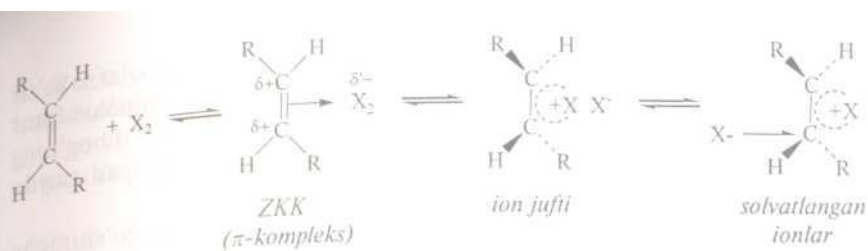


C-F bog'i hosil bo'lishida 443 kJ/mol, C-Cl bog'i hosil bo'lishida 328 kJ/mol, C-Br bog'i hosil bo'lishida 279 kJ/mol, C-I bog'i hosil bo'lishida 240 kJ/mol energiya ajralib chiqadi.

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

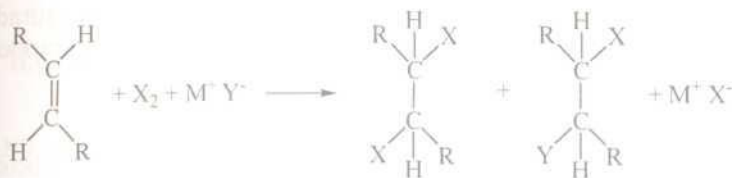


Reaksiyaning stereoselektivligi galogen molekulasi fazoviy ta'siri bilan tushuntiriladi. Alkenning galogen bilan o'zaro ta'siri natijasida qo'shbog' bo'yicha elektron zichligini taqsimlanishi o'zgargan π -kompleks (zaryad ko'chirish kompleksi - ZKK) hosil bo'lishi aniqlangan. Taxmin qilinishicha, π -kompleks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



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

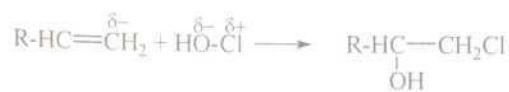
Alkenlarni boshqa anionlar yoki nukleofillar ishtirokida galogenlash natijasida digalogenli birikmalar, hamda aralash birikish mahsulotlari hosil bo'ladi.



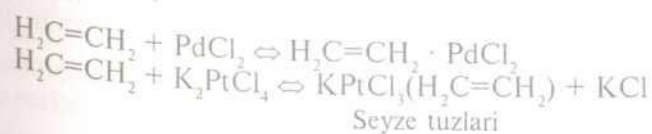
Masalan, alkenlar xlorli suv bilan xlorlanganda xlorgidrinlar (xlorkanollar) hosil bo'ladi.



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



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



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

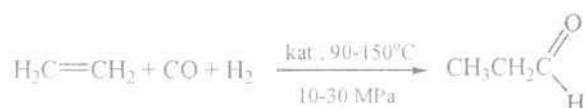
π -Komplekslardagi bog'ning tabiati murakkab. Bunda qo'shimcha dativ bog' ham hosil bo'ladi. *Dativ bog'* yoki *metallning dativ effekti* deb elektronodonorning bo'shashtiruvchi orbitali bilan metall atomi elektronlarining o'zaro ta'siri natijasida paydo bo'ladigan qo'shimcha bog'ga aytiladi.

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

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



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

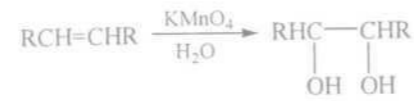


Oksosintez katalizatori sifatida odatda g'ovak tashuvchiga cho'k-tirilgan kobalt yoki uning tuzlari ishlatiladi. Ta'sir etuvchi katalizator kobalt tetrakarbonilgidrid $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ekanligi aniqlangan. Mazkur birikma kislota tabiatiga ega bo'lib, kislotaliligi jihatdan nitrat va xlorid kislotalariga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

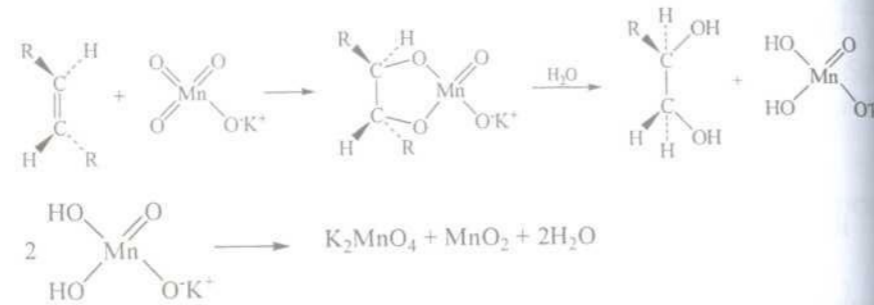
Gidroformillash reaksiyasining mexanizmi ancha murakkab. $\text{HCo}(\text{CO})_4$ kuchli kislota sifatida qo'shbog'ga birikadi deb taxmin qilinadi.



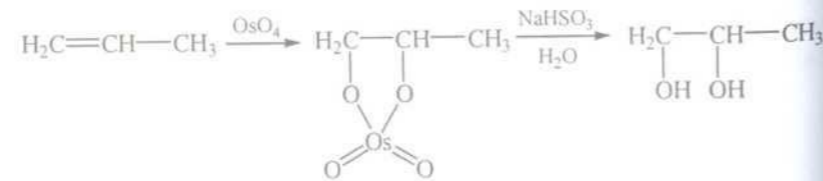
A) KMnO_4 va CrO_3 bilan oksidlash. Alkenlar kuchsiz ishqoriy muhitda KMnO_4 ning suvli eritmalar bilan oksidlanadi. Reaksiya natijasida glikollar hosil bo'ladi. Mazkur reaksiya to'yinmagan uglevodorodlarga sifat reaksiya hisoblanadi, ya'ni eritmaning binafsha rangi yo'qoladi va MnO_2 cho'kmaga tushadi.



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

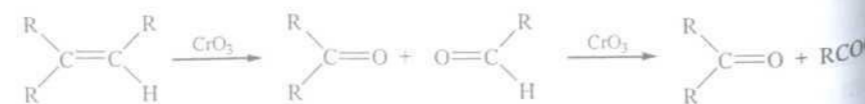


Alkenlar OsO_4 bilan oksidlanganda ham glikollar hosil bo'ladi. Mazkur reaksiya alkenlarni sifat reaksiyasida qo'llaniladi.



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

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



70

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

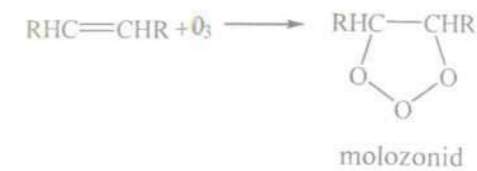


Reaksiya 1909-yilda rus olimi N.A.Prilejyev tomonidan ochilgan. Peroksibenzoy kislota Prilejyev reaktivi ham deyiladi.

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

Oksidlovchilar sifatida katalizator ishtirokida gidroperoksidlar ham ishlatiladi.

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



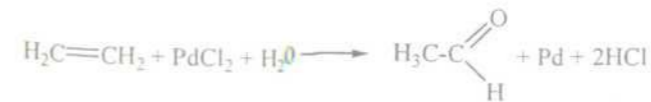
Molozonid uglerod – uglerod bog'ining uzilishi bilan qayta guruhlanib ozonidga aylanadi. Ozonidlar turiga qarab ozonidlar besh yoki olti a'zoli sikllar hosil qilishi mumkin.



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

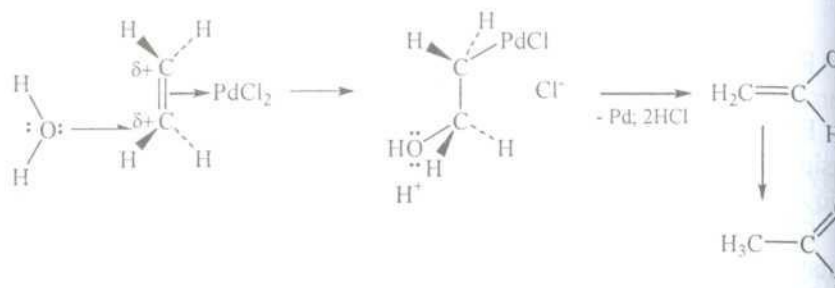
Ozonlash reaksiyasi alkenlarning tuzilishini aniqlash uchun qo'llaniladi, chunki ozon alken molekulasini qo'shbog' turgan joydan tanlab parchalaydi.

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

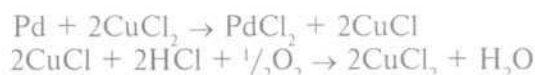


71

Aniqlanishicha, PdCl₂ etilen bilan π-kompleks hosil qilishi natijasida etilendagi qo'shbog'ning nukleofil reagentlarga nisbatan faolligi ortadi. Suvning birikishi va palladiyorganik birikma hosil bo'lishi ham mumkin. Ushbu birikma sirka aldegidga (vinil spirti orqali) va palladiy parchalanadi.

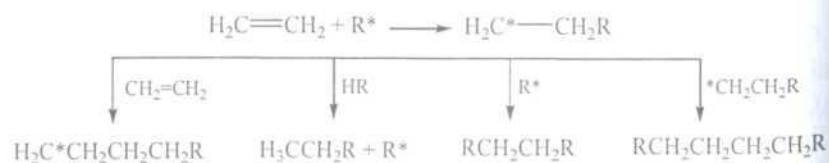


Ushbu reaksiya asosida sanoat miqyosida etilendan sirka aldegi olish metodi ishlab chiqilgan. Reaksiyon aralashmaga CuCl₂ qo'shis bilan palladiy yana reaksiyaga qaytariladi. Havoyordamida CuCl CuCl₂ ga aylantiriladi.



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

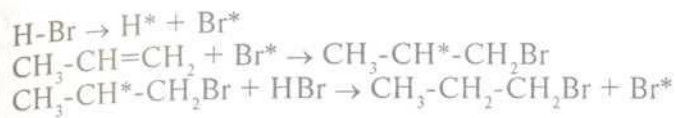
6. Alkenlarning erkin radikallar bilan reaksiyalari. Alkenlar erkin radikallarni biriktirib yangi erkin alkil radikallari hosil qiladi. Ular o'navbatida keyingi o'zgarishlarga uchraydi.



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



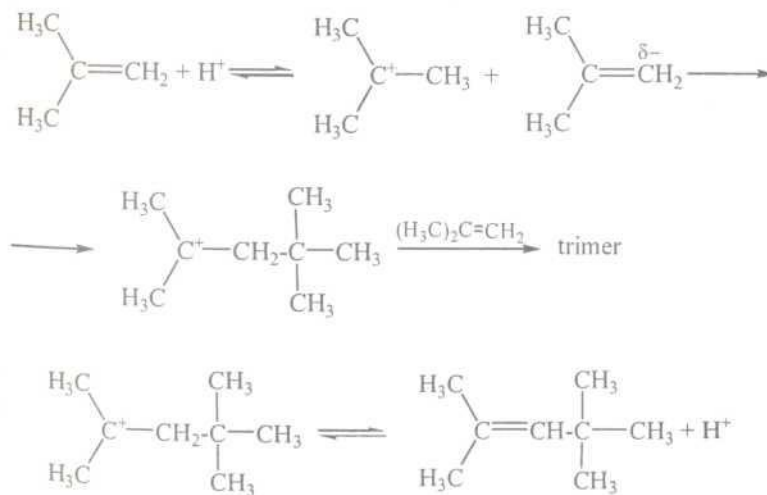
Nosimmetrik alken molekulasiga erkin radikalning birikish yo'nalishi yangi hosil bo'layotgan erkin alkil radikalning barqarorligiga bog'liq. Ko'proq tarmoqlangan alkil radikallar barqarorroq bo'ladi. Masalan, propenga HBr ni radikal mexanizm bo'yicha birikishi quyidagicha:



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

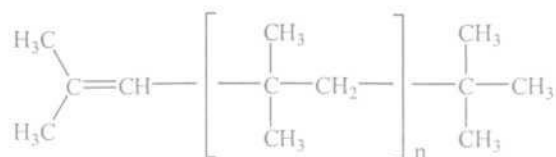
7. Alkenlarning oligomerlanishi va polimerlanishi. Alkenlar o'zaro birikib uzun uglerod zanjirli birikmalar hosil qilish qobiliyatiga ega. Bunday reaksiyalar faqat faol oraliq zarrachalar keltirib chiqaruvchi moddalar – initsiatorlar ishtirokida va maxsus sharoitlardagina boradi.

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



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

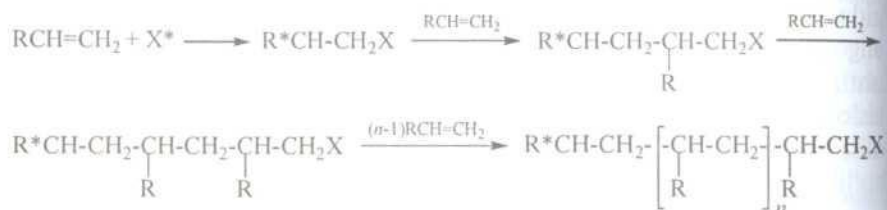
Reaksiya davom ettirilsa poliizobutilen hosil bo'ladi.



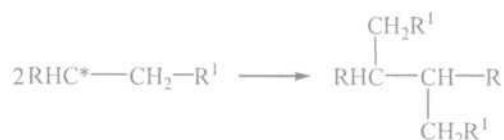
poliizobutilen

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

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



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

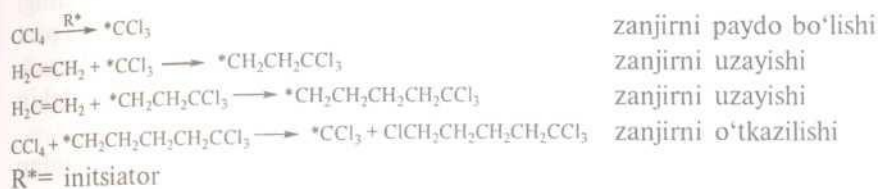


Etilen qiyin polimerlanadi. Polimerlanish reaksiyasi yuqori 150 MPa (1500 atm) bosim ostida biroz miqdor kislorod ishtirokida olib boriladi. Bunday sharoitda etilen suyuq holatda bo'ladi. Shu yo'l bilan molekulyar massasi 20000 ÷ 40000 bo'lgan yuqori bosimli polietilen olinadi. Bunday polietilen rangsiz,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

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

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

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



Yuqoridagi reaksiya natijasida tetraxloralkanlarning aralashmasi hosil bo'ladi.



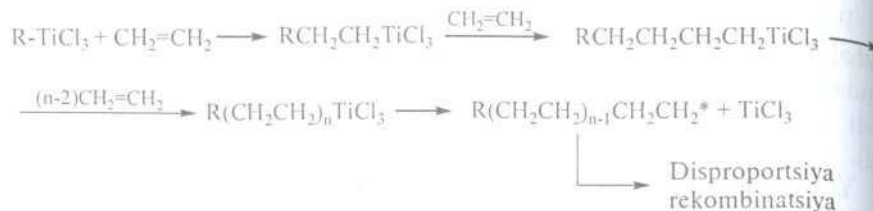
Reaksiya sanoat miqyosida amalga oshiriladi, $n=3-5$ bo'lgan tetraxloralkanlar gidroksi- va aminokislotalar olishda boshlang'ich moddalar hisoblanadi.

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



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

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

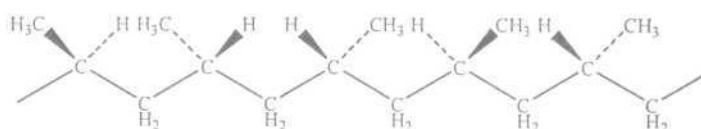


Ushbu katalizatorlar 1953–1955-yillarda K.Sigler va J.Natta tomonidan tatbiq qilingan va sanoat miqyosida qo'llash joriy etilgan. Shuning uchun Sigler-Natta katalizatorlari ham deyiladi.

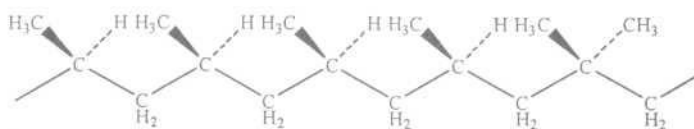
Etilenni Sigler-Natta katalizatorlari yordamida polimerlash reaksiyasi 150 MPa dan pastroq bosim ostida olib boriladi va katta molekulyar massali ($100000 \div 1000000$), $125-130^\circ C$ da yumshaydigan, zichligi $0,95-0,97 \text{ gr/sm}^3$ bo'lgan polietilen hosil bo'ladi. Bunday polimer past bosimli (yoki yuqori zichlikka ega bo'lgan) polietilen deyiladi. Texnik ko'rsatkichlari jihatdan yuqori bosimli polietilendan ustun turadi, lekin tezroq eskiradi.

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

Propenni yuqori bosim ostida polimerlanishi natijasida $-CH_3$ guruhleri fazoviy muntazam bo'lmagan polipropilen (ataktik polimer) hosil bo'ladi. Sigler-Natta katalizatorlarida polimerlanish jarayoni stereoregulyar tarzda boradi, ya'ni $-CH_3$ guruhlar uglerod zanjirining bir tomonida joylashadi (izotaktik polimer):



ataktik polipropilen

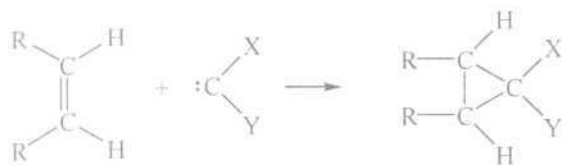


izotaktik polipropilen

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

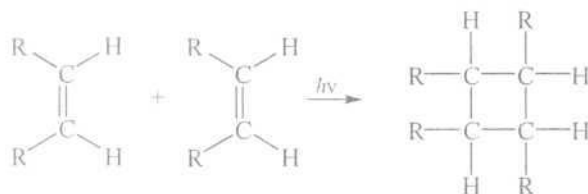
Sikllar hosil bo'lishida qatnashadigan atomlar soniga ko'ra reaksiyalar abaqalanadi (raqamlar kvadrat qavslar ichiga yoziladi).

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

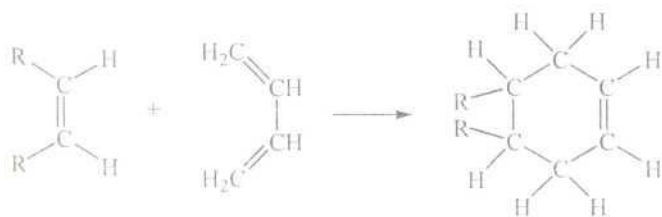


Epoksidlar hosil bo'lish reaksiyalari ham qisman [2+1] siklobirikish reaksiyalariga kiradi.

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



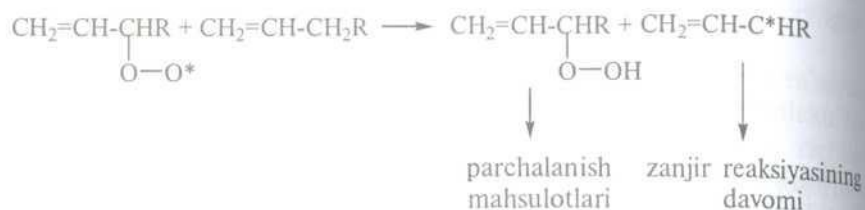
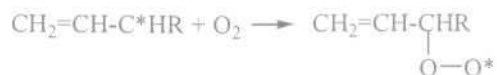
D) [2+4] siklobirikish. Alkenlar bog'langan diyenlar bilan o'zaro ta'sirlashib siklogeksan hosilalarini hosil qilishi mumkin (diyen sintezi):



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

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

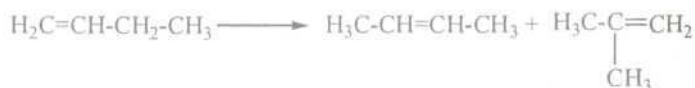
reaksiya aini uridagi erkin radikalni hosil bo'lish bilan boshlanadi va ular yo'qolguncha davom etadi.



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



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

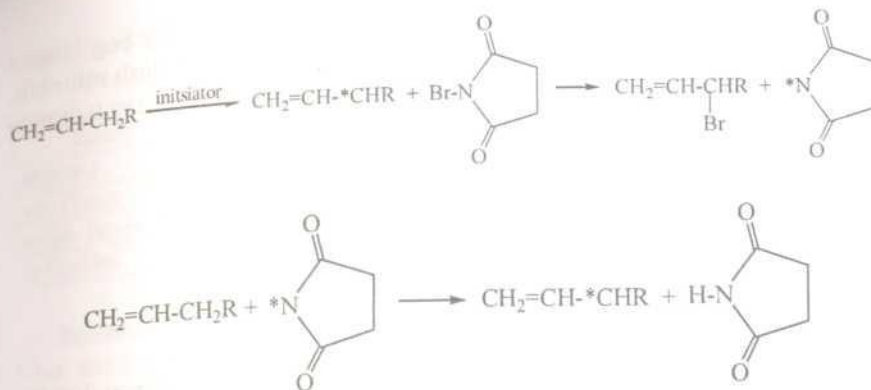


Ushbu reaksiyalarda qayta gruppalanish qobiliyatiga ega bo'lgan erkin radikallar hosil bo'ladi.

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



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



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



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

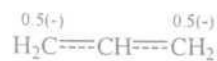


Allil radikallar oddiy alkil radikallarga qaraganda barqarorroq bo'lib, oson hosil bo'ladi va reaksiyalarga oson kirishadi.

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



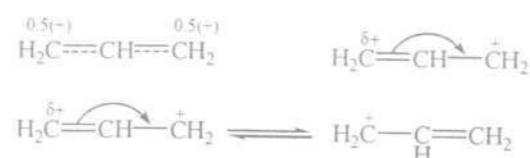
Bog'langan sistemalarni tasvirlash biroz qiyin. Buning uchun punktir chiziqlardan foydalaniladi va elektronlar zichligi qiymatlari ko'rsatiladi.



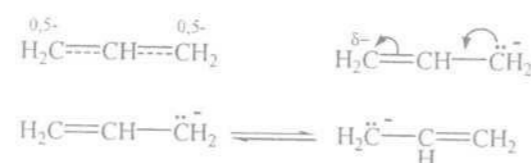
Ba'zan elektron zichligini siljishini ifodalovchi egri strelkalardan foydalaniladi.



Yuqoridagi kabi tasvirlashni allil tipidagi boshqa oddiy bog'lanish zarrachalar-allil-kationlar va allil-anionlar uchun ham qo'llash mumkin. Allil-kation 2 ta π -elektron tutadi. Musbat zaryad birinchi va uchinchi uglerod atomlari orasida delokallashgan.

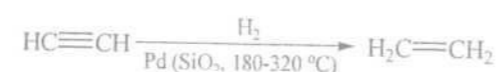


Allil anion esa 4 ta π -elektron tutadi. Ulardan ikkitasi bog'lanish maydigan orbitallarda joylashgan bo'lib, birinchi va uchinchi uglerod atomlari orasida delokallashgan.



ENG MUHIM VAKILLARI

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



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

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

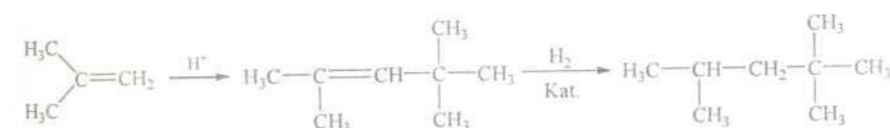
Butenlarning fizik konstantalari

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

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

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

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



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

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

Organizmga alkenlar nafas yo'llari orqali tushadi va lipidlarga bog'langan to'qimalarga tarqaladi. Masalan, etilen mitoxondriyalarni membrana lipidlarida to'planishi aniqlangan. Alkenlarning metabolizmi kam o'rganilgan.

Atmosfera havosidagi etilen va propen uchun maksimal bir marta konsentratsiya (PDK_{mm}) va mumkin bo'lgan o'rtacha sutkalik konsentratsiya (PDK_s) — 3 mg/m³, penten-1 uchun — 1,5 mg/m³, geksen uchun PDK_{mm} — 0,4 mg/m³ va PDK_s — 0,085 mg/m³.

3-BOB. ALKADIYENLAR

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

NOMLANISHI VA IZOMERIYASI

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



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



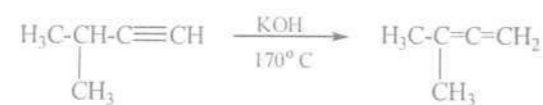
Bunday alkadiyenlar *bog'langan diyenlar* deyiladi. Qo'shbog'lar 1,4-, 1,5-, 1,6- va h.k. tartibda joylashgan diyenlar ham ma'lum.



Allenlar digalogenalkanlarni rux metali ishtirokida degalogenlanishini mumkin:



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

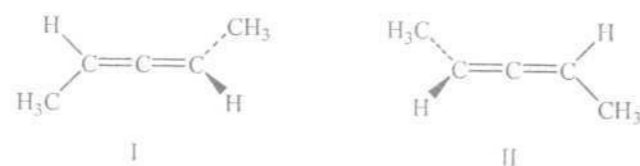


Allenlarning dastlabki ikkita vakili kuchsiz hidli rangsiz gazlar, yuqori vakillari esa suyuq moddalardir.

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

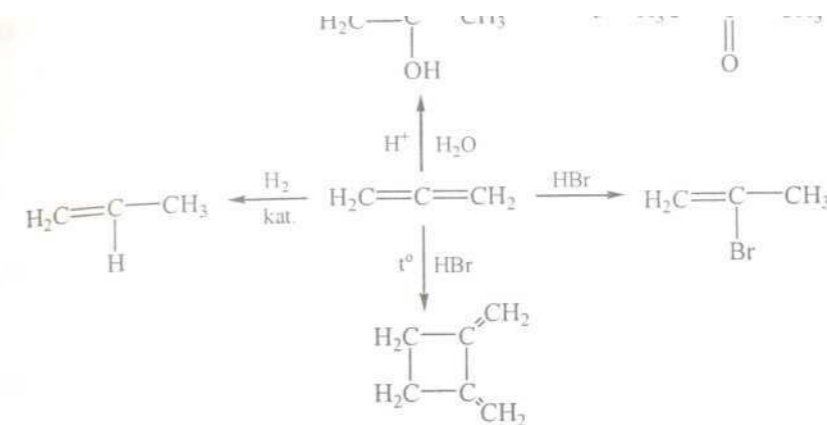


Ikki almashingan allenlar stereoizomerlar hosil qiladi:



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

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



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

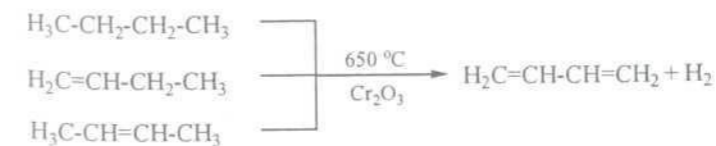
Alkadiyen-1,3 lar alkanlardan, alkenlardan, galogenli hosilalardan, spirtlardan va glikollardan olinishi mumkin.

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

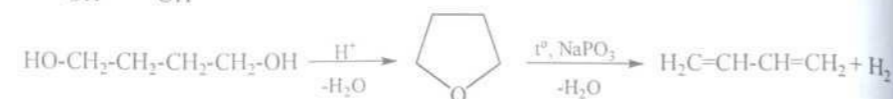
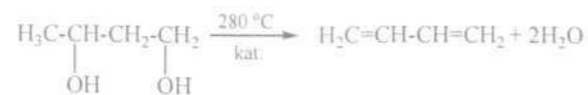


Reaksiya unumi unchalik katta emas. Taxmin qilinishicha katalizator sirtida etil spirti degidridlanib sirka aldegidga aylanadi, u o'z navbatida aldol kondensatsiyasiga uchraydi va hosil bo'lgan aldol keyingi o'zgarishlarga uchraydi.

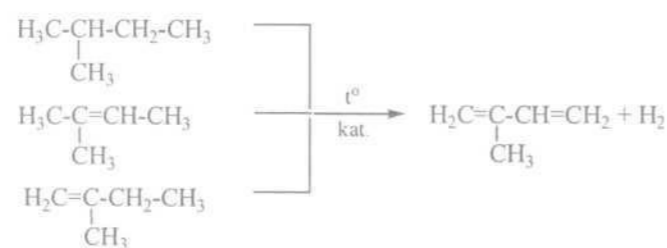
Butadiyen-1,3 olish uchun neftni qayta ishlashda hosil bo'ladigan butan-buten fraksiyasini degidridlash qo'llaniladi:



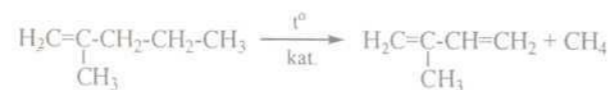
butandiol-1,4 dan foydalanish mumkin (V.Reppe).



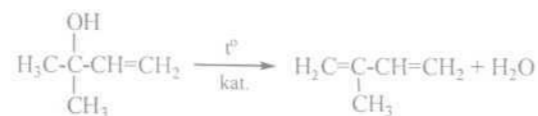
Izopren olish uchun neftni qayta ishlashda hosil bo'ladigan izopentan-izopenten fraksiyasini degidrogenlanadi:



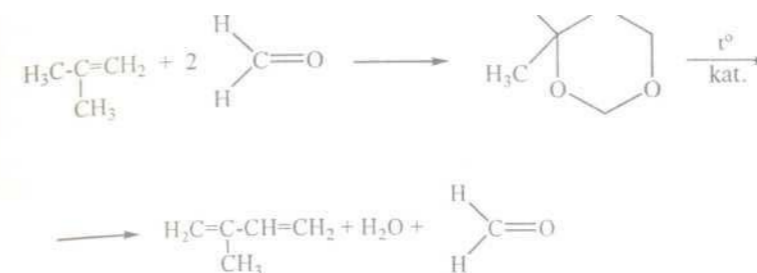
Izopren 2-metilpenten-1 (propenning dimeri) ni katalitik parchalab olish ham mumkin:



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



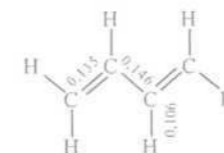
Izopren olishning sanoat metodlaridan biri izobutilen va formaldegiddan olinadigan geterosiklik birikma – 4,4-dimetil-1,3-dioksanni katalitik parchalashga asoslangan:



FIZIK XOSSALARI

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

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



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

atomdagi π -elektron zichligi yig'indisi birga teng, π -bog' tartibi birdan kichik, oddiy bog'niki esa noldan ancha katta. Bog' tartibi butadiyen sistemasidagi bog'larning sezilarli darajada tenglashishidan dalolat beradi.

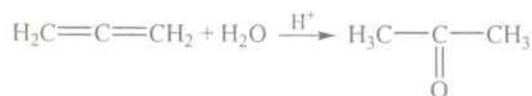
Butadiyen-1,3 ning ionlanish energiyasi (9,1 eV) etilenning ionlanish energiyasi (10,5 eV) dan kam.

KIMYOVIY XOSSALARI

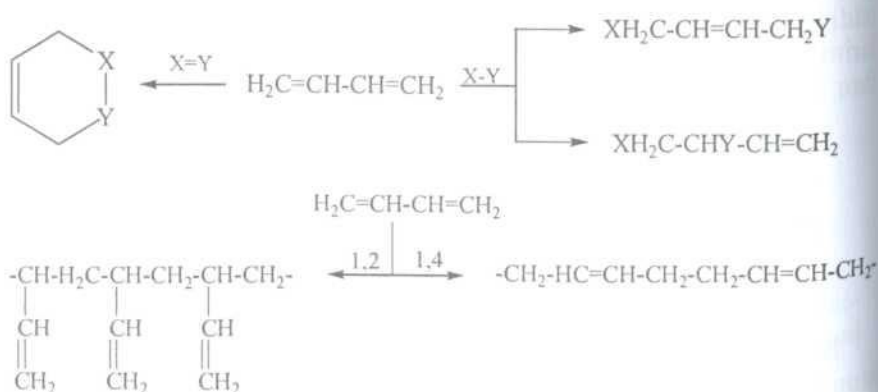
Alkadiyenlar qo'shbog'ni juftligi evaziga o'ziga xos kimyoviy faollikni namoyon qiladilar. Qo'shbog'lar yonma-yon joylashgan alkadiyenlar allenlar deb yuritiladi. Allenlar asos katalizatorlari ishtirokida izomerlanib alkinlarga aylanadi. Masalan, allendan propin hosil bo'ladi.



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

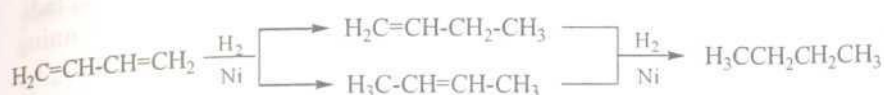


Alkadiyen-1,3 lar asosan birikish reaksiyalariga, jumladan polimerlanish reaksiyalariga kirishadi.

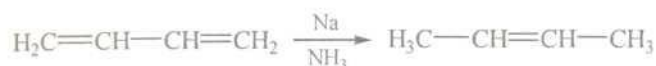


Alkadiyen-1,3 larning o'ziga xos xususiyati shundaki, birikish reaksiyasi 1,2- yoki 1,4- tarzida borishi mumkin. Hosil bo'ladigan izomerlarning nisbati reaksiya temperaturasi, erituvchi va reagent tabiatiga bog'liq.

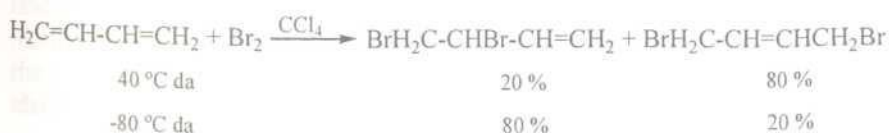
Alkadiyen-1,3 lar katalitik gidridlanganda alkenlar, keyin alkanlar hosil bo'ladi:



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



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

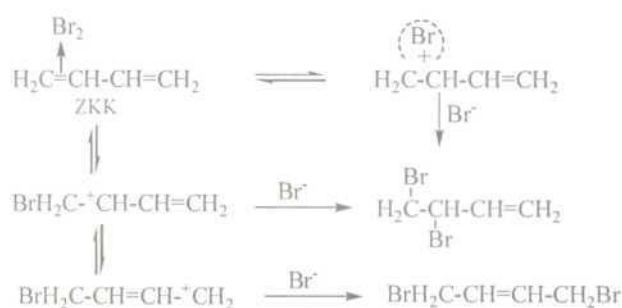


Past temperaturalarda hosil bo'lish tezligi yuqori bo'lgan mahsulot ko'proq hosil bo'ladi (reaksiyaning kinetik nazorat qilinadigan mahsuloti). Yuqori temperaturalarda termodinamik barqarorroq bo'lgan mahsulot ko'proq hosil bo'ladi (reaksiyaning termodinamik nazorat qilinadigan mahsuloti).

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

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

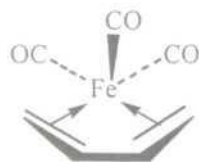
Birikish reaksiyasi zaryad ko'chirish kompleksi (ZKK) hosil bo'lishi orqali boradi. Ushbu kompleks alkenlar kabi oxirgi mahsulotga aylanishi mumkin. Bunday holatda faqat 1,2-birikish mahsulotgina hosil bo'ladi. Zaryad ko'chirish kompleksi barqarorlashgan karbokationga aylanishi ham mumkin. Bunda 1,2-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



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

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

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

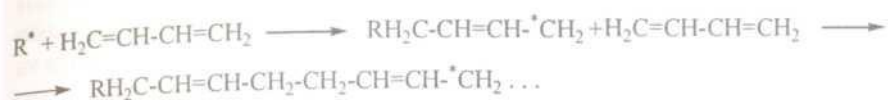


Kompleksda butadiyen sis- shaklda bo'lishi va barcha C-C bog'lar teng (0,145 nm) ekanligi aniqlangan. Butadiyen to'rt elektronli ligand vazifasini bajaradi, $\text{Fe}(\text{CO})_3$ guruh esa butadiyen molekulasi tekisligining tepasida joylashadi.

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

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

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



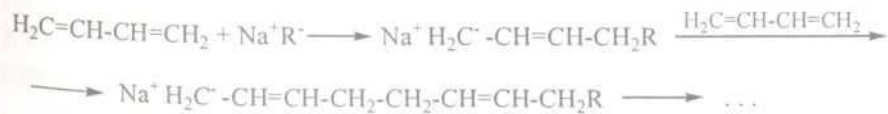
Orada hosil bo'ladigan erkin radikalda toq elektron delokallasadi.

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



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

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



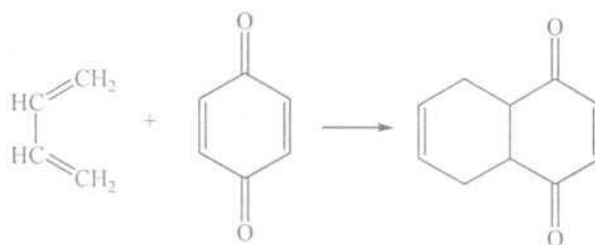
Karbanion allil tipidagi bog'langan zarracha hisoblanadi. Karbanion mexanizm bo'yicha polimerlanish reaksiyalari alkadiyen-1,3 larga nukleofil birikish reaksiyalariga kiradi.

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

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

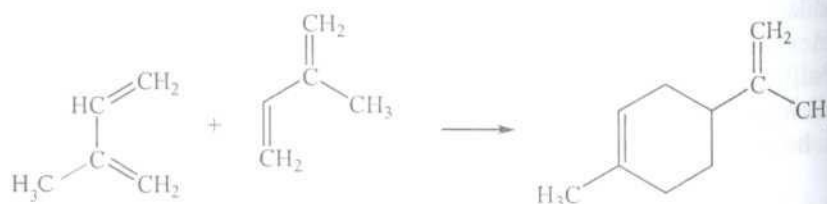
Alkadiyen-1,3 lar alkenlarning hosilalari bilan birgalikda polimerlanganda *sopolimerlanish* reaksiyasi boradi va aralash zanjirli polimerlar — *sopolimerlar* hosil bo'ladi.

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



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

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



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

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

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

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

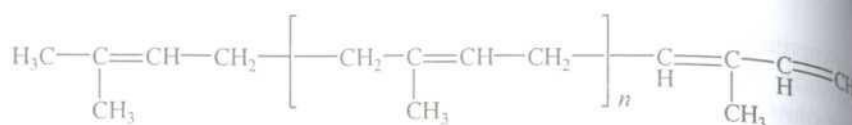
Butadiyen-1,3 organizmga nafas yo'llari orqali tushadi va 1,2-epoksi-buten-3 ga aylanadi. *In vitro* tadqiqotlarida 1,2-epoksi-buten-3 ni diepoksibutanga, buten-3-diol-1,2 ga, 3,4-epoksi-butandiol-1,2 ga va eritritga aylanishi aniqlangan.

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

KAUCHUK

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

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



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

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

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

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

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

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

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

4-BOB. ALKINLAR

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

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

NOMLANISHI, IZOMERIYASI VA OLINISH USULLARI

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

6-jad

Ayrim alkinlarning nomlanishi

Birikma	Nomenklatura	
	IYUPAK	Ratsional
H-C≡C-H	Etin	Atsetilen
CH ₃ -C≡C-H	Propin	Metilatsetilen
CH ₃ CH ₂ -C≡C-H	Butin-1	Etilatsetilen
CH ₃ -C≡C-CH ₃	Butin-2	Dimetilatsetilen
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -C≡C-H	Pentin-1	Propilatsetilen
CH ₃ CH ₂ -C≡C-CH ₃	Pentin-2	Metiletilatsetilen
H-C≡C-CH ₂ -C≡C-H	Pentadiin-1,3	

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

H-C≡C-	Etil
CH ₃ -C≡C-	Propinil-1
H-C≡C-CH ₂ -	Propinil-2 (propargil)

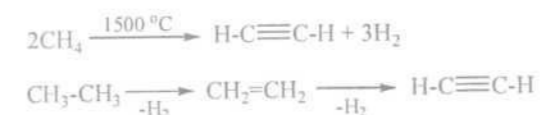
Alkinlar turli xil usullar bilan olinadi. Quyidagi asosiy olinish usullari bilan tanishib chiqamiz.

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



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

2. Atsetilen metan va etanni piroliz qilib olinadi.



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

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



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

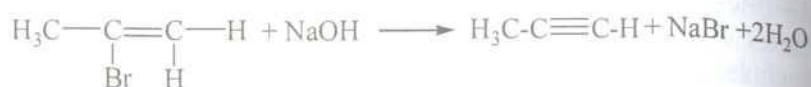
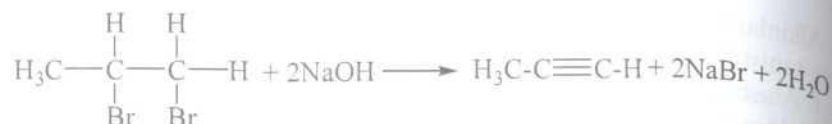


Magniy karbidi Mg_2C_3 suv bilan ta'sirlashib propin hosil qiladi.



Ushbu metod ham sanoat miqyosida qo'llaniladi.

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



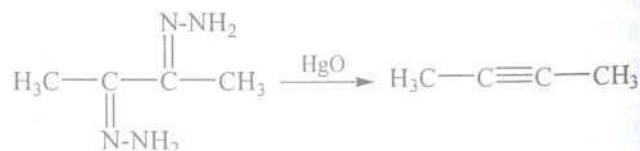
Digalogenalkanlar alkenlarga galogen biriktirib olinadi.

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



Palladiy tuzlari ishtirokida alkinlarning galogenalkanlar bilan bevosita reaksiyasi ketadi.

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



FIZIK XOSSALARI

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

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

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

Ayrim alkinlarning fizik xossalari

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

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

Atsetilenning ionlanish energiyasi etilenning ionlanish energiyasidan katta.

Uglerod-uglerod bog'larining bog' energiyalari

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

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

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

Birikma	μ , Kl · m · 10 ³⁰	μ , D
CH ₃ -CH=CH ₂	1,17	0,35
CH ₃ -C≡C-H	2,51	0,75
(CH ₃) ₃ C-C≡C-H	2,17	0,65

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

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

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

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

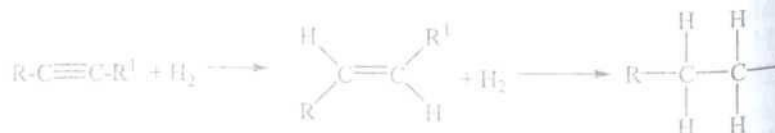


Atsetilen molekulasida π -bog'larni hosil bo'lishi

KIMYOVIY XOSSALARI

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

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



Reaksiya jarayonida ham *cis*- ham *trans*- izomerlar hosil bo'ladi. Alkinlar elektrofil reagentlar (kislotalar, galogenlar, metallarning ionlari va b.) bilan alkenlarga qaraganda sustroq reaksiyaga kirishadi. Atsetilen

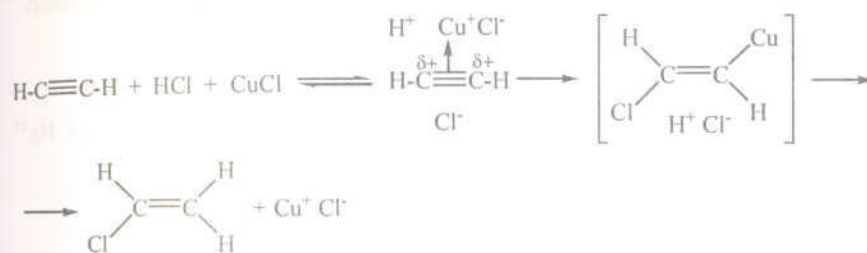
eng passiv alkin hisoblanadi. Almashingan alkinlarning aktivligi yuqoriroq. Bu alkinlarning ionlanish energiyasi qiymatlariga muvofiq keladi.

Masalan, alkinlarning vodorod galogenidlar bilan reaksiyasi ancha sekin boradi.



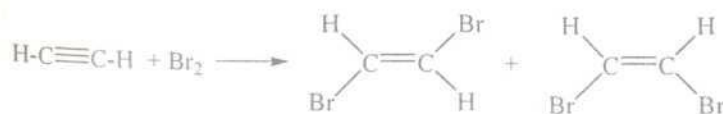
Alkilatsetilenlar osonroq va Markovnikov qoidasiga binoan reaksiyaga kirishadi. Odatda *trans*-izomer hosil bo'ladi.

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



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

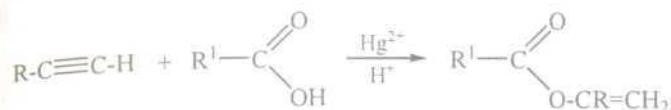
Alkinlarning galogenlar bilan reaksiyasi alkenlarga qaraganda sekinroq boradi. Reaksiya natijasida ham *sis*- ham *trans*- izomerlar hosil bo'lishi mumkin.



Reaksiya alkenlarga galogenlarning birikishi kabi ketadi deb taxmin qilingan.

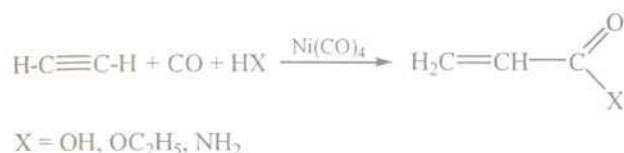
Atsetilenlar suv, spirtlar, kislotalarning anionlari kabi nukleofil reagentlar bilan asosan mis va simob tuzlari ishtirokida birikish reaksiyalariga kirishadi. Ayrim holatlarda, masalan, alkoksidlarning bilan boradigan reaksiyalar yuqori temperaturada katalizatsiz ketadi.

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

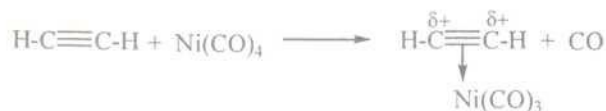


Atsetilenga sianid kislotasining birikishidan sintetik tolalar ishlab chiqarishda ishlatiladigan birikma – akril kislotasining nitrili (akrilonitril) hosil bo'ladi.

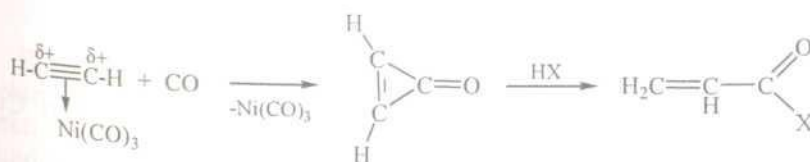
Alkinlar, asosan atsetilen nikelli katalizatorlar ishtirokida is gazii bilan reaksiyaga kirishadi. Mazkur reaksiya 1944–49-yillarda V.Reppe tomonidan ishlab chiqilgan. Atsetilendan akril kislotasi yoki uning hosilalari hosil bo'ladi.



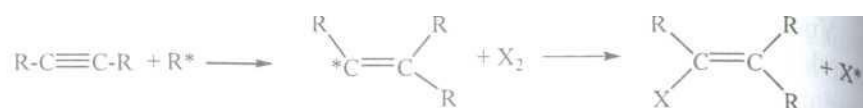
Nikel tetrakarbonil π-kompleks hosil bo'lishi bilan uchbog'ni aktivlab reaksiyani katalizlaydi.



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



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



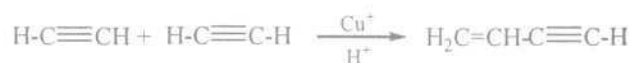
Ushbu reaksiyada alkenil – radikal oraliq mahsulot hisoblanadi. Undagi toq elektron sp^2 -gibridlangan orbitalda lokallashadi. Erkin radikalning birikishi natijasida ikki xil fazoviy tuzilishga ega bo'lgan alkenil-radikal hosil bo'ladi. Shuning uchun reaksiya natijasida *sis*- va *trans*- izomerlar aralashmasi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

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



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

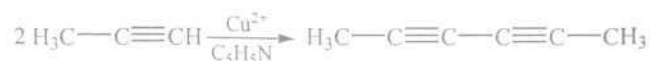
Atsetilen Cu^+ ishtirokida kislotali muhitda oson dimerlanib vinilatsetilenga aylanadi.



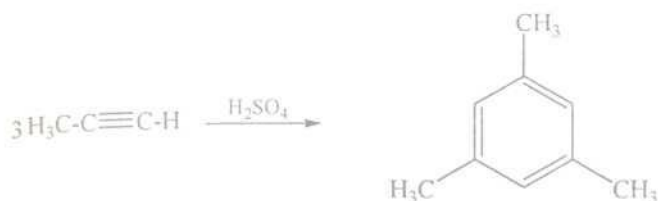
Mazkur reaksiya atsetilen molekulasini aktivlangan uchbog'ga birikishidir. Shuningdek divinilatsetilen ham hosil bo'ladi.



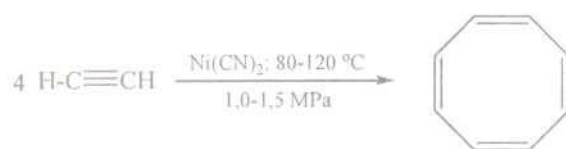
Chetki uchbog' tutuvchi alkinlar piridindagi eritmalari Cu^{2+} ishtirokida qizidirilganda tutash alkadiinlar hosil bo'ladi.



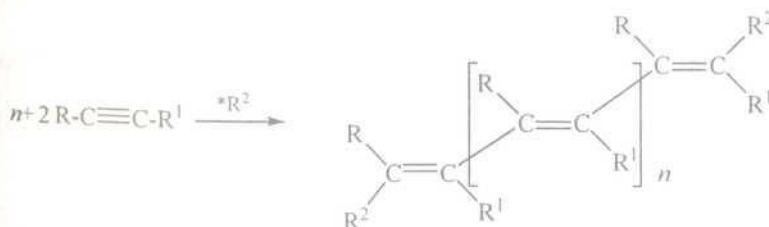
reaksiya yuqori temperaturada osonroq boradi. Ir, Ni, Co kabi metallarning metallorganik birikmalari ishtirokida boradi. Atsetilen qiyinroq, almashingan atsetilenlar osonroq reaksiyaga kirishadi.



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



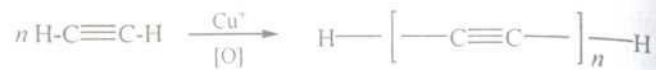
Alkinlar radikal initsiatorlar yoki osonroq maxsus metallorganik atalizatorlar ishtirokida polimerlanadi. Reaksiya natijasida poliyenlar hosil bo'ladi.



Bunday poliyen sistemalar kukun yoki plyonka shaklida o'ziga xos lektrofizik xossaga, ya'ni yuqori elektr o'tkazuvchanlikka, yoritilganda elektr o'tkazuvchanlikni orttirish (fotoo'tkazuvchanlik) qobiliyatiga ega. Bunday materiallar *organik yarimo'tkazuvchilar* deyiladi. Ularga xlor ug'lari yoki AsF_5 kabi kuchli elektronoakseptor birikmalar bilan ishlov berilsa elektr o'tkazuvchanlik keskin ortadi va material ma'lum tem-

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

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



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

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

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



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

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



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

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

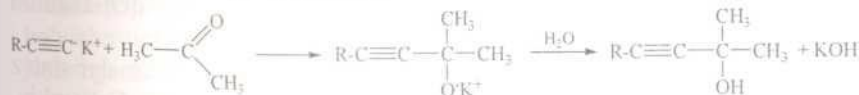
Atsetilenidlar galogenalkanlar bilan nukleofil reagentlar sifatida reaksiyaga kirishadi va almashingan atsetilenlarni hosil qiladi.



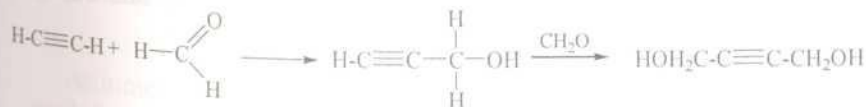
Reaksiya uchun, ayniqsa yoduglevodorodlar bilan boradigan reaksiyalarda mis atsetilenidlarini qo'llash mumkin. Yodarenlar faqat mis atsetilenidlar bilan reaksiyaga kirishadi. Pd tuzlari ishtirokida alkinlar galogenuglevodorodlar bilan bevosita reaksiyaga kirishadi.

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

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



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



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



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

ENG MUHIM VAKILLARI

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

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

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



Pechdagi gazlar temperaturasi $1500^\circ C$ ga yetadi. Chiqayotgan gaz tezda sovutiladi. Gaz tarkibida 8 % atsetilen, 54,5 % vodorod, 26 % gazi, ozroq karbonat anhidrid va reaksiyaga kirishmagan metan bo'lishi.

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

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

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

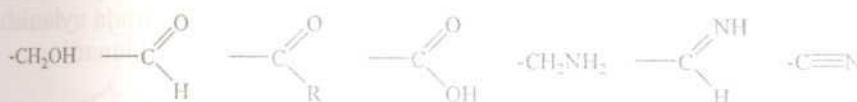
IKKINCHI QISM

GOMOFUNKSIONAL BIRIKMALARI

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

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

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



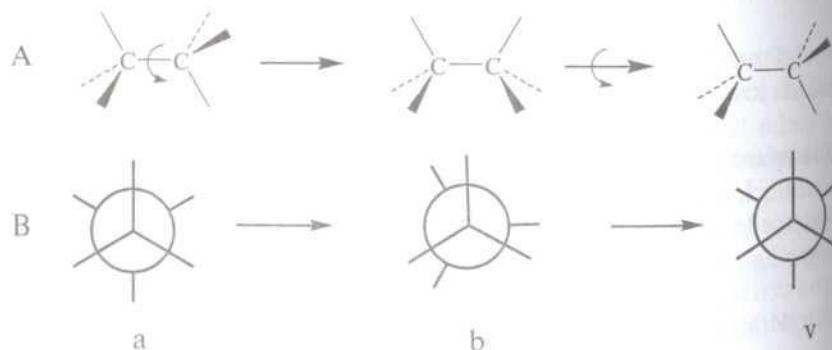
R,S-nomenklaturani qo'llash uchun molekula fazoda ma'lum shaklda joylashishi kerak. Molekulaga uglerod – kichik o'rinbosar o'qi bo'yicha uchta o'rinbosar kattadan kichikka tomon qanday tartibda joylashganligiga qaraladi. Agar o'rinbosarlarning kattaligi soat strekcasiga muvofiq kamayib borsa molekula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

5.1. MOLEKULALARNING XIRALLIGI. PROYEKSION FORMULALAR. ENANTIOMERLAR VA RATSEMATLAR.

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

Har bir enantiomer molekulasi o'zining *absolyut konfiguratsiyasiga* ya'ni xiral element atrofida o'rinbosarlarning fazoviy joylashuviga ega. Enantiomerlarning absolyut konfiguratsiyasini belgilash uchun maxsus tizim – R,S - nomenklatura qabul qilingan.

Uglevodorodlardagi uglerod – uglerod bog'lari atrofida oson aylanish sodir bo'ladi, shuning uchun molekulaning atomlarni fazoda joylashuv bilan farq qiladigan shakllari, ya'ni konformatsiyalar mavjud. Ma'lum konfiguratsiyali molekulaning konformatsiyasi deb bog'lar ajrofiga aylanish natijasida molekulaning atomlarini fazoda har xil joylashuvdan kelib chiqadigan holatiga aytiladi. Konformatsiyalar bir-biridan barqarorligi bilan farq qiladi. Fizik-kimyoviy metodlar yordamida aniqlanadigan barqaror konformatsiyalar konformerlar deyiladi. Konformer – biroz siljishlardan keyin atomlarni o'z-o'zini qaytadigan konformatsiyadagi molekuladir. Atomlararo itarilishlar eng kam bo'lgan konformatsiyalar eng barqaror konformatsiyalardir. Ular *tormozlangan konformatsiyalar* ham deyiladi. Aksincha atomlari yaqin joylashgan konformatsiyalar (alkanlarda vodorod atomi) beqaror bo'ladi va *to'silgan konformatsiyalar* deyiladi. Amalda har xil konformatsiyalar dinamik muvozanatda bo'ladi va bitta tormozlangan konformatsiyani to'silgan konformatsiya orqali ikkinchi tormozlangan konformatsiyaga o'tish, aylanish baryeri bilan belgilanadi. Konformerlarning strukturasi va tartibini, hamda aylanish energiyasini aniqlash konformatsion analiz vazifalari hisoblanadi.



A - yon proyeksiya, B - Nyumen proyeksiyasi: a, d - tormozlangan konformatsiyalar, b - to'silgan konformatsiya (aylanishi baryeri - 12,57 kJ/mol).

Uglerod-uglerod bog'lar bo'yicha aylanish jarayonini M.Nyumenning ikki o'lchamli shakllari, ya'ni *Nyumen proyeksiyalari* yordamida tasvirlash juda qulayligi ko'rsatib o'tilgan (1955).

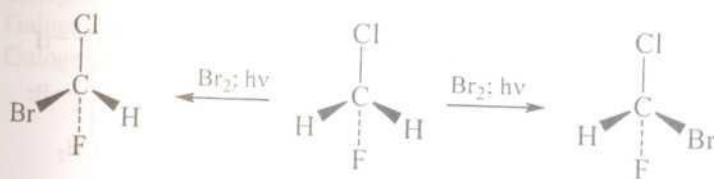
Nyumen proyeksiyalari molekulani tegishli uglerod-uglerod bog'i bo'yicha yasaladi. Old tomondagi (frontal) uglerod atomi undagi bog'larni

kesishish nuq...
ko'rinishida tasvirlanadi.

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

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

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

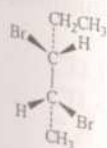


S -bromftorxlorometan

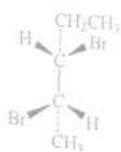
R - bromftorxlorometan

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

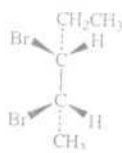
Organik birikma molekulasida ikkita asimmetrik uglerod atomi bo'lishi ham mumkin. Bunda fazoviy izomerlar soni to'rttaga yetadi. Masalan,



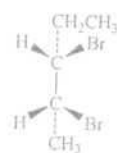
R,R-2,3-dibrom-pentan



S,S-2,3- dibrom-pentan



R,S-2,3-dibrom-pentan

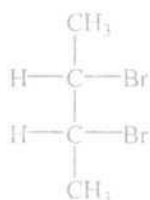


S,R-2,3- dibrom-pentan

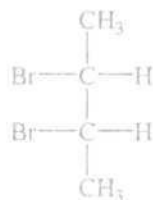
(ko'zgu izomerlari) hisoblanadi. Lekin, R,R- va R,S- izomerlar yoki S,S- va S,R-izomerlar optik antipodlar emas, balki *diastereomerlar* deyiladi. Diastereomerlar fizik xossalari va qisman kimyoviy xossalari bilan farqlanadi. Agar molekulada yangi asimmetrik uglerod atomi paydo bo'lsa diastereomerlar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

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

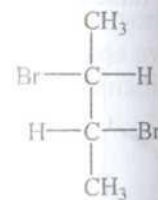
Agar ikkita asimmetrik atomda bir xil o'rinbosarlar bo'lsa, molekula simmetrik bo'lganligi uchun stereoizomerlar bittaga kamayadi. Masalan, 2,3-dibrombutan uchta stereoizomer hosil qiladi: optik faollikka ega R,R-2,3-dibrombutan va S,S-2,3-dibrombutan va optik faol bo'lmagan mezo-shaklga ega bo'lgan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



S,S-2,3-dibrombutan



R,R-2,3-dibrombutan



R,S-2,3-dibrombutan

6-BOB. GALOGENUGLEVODRODLAR

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

Galogenalkanlar;

Galogensikloalkanlar;

Galogenalkenlar;

Galogenalkinlar;

Galogenarenlar.

Galogenarenlar keyingi boblarda alohida ko'rib chiqiladi.

6.1. GALOGENALKANLAR

NOMLANISHI VA IZOMERIYASI

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



Ftormetan

Xlormetan

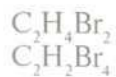
Brometan

Yodetan

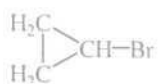
Dixlormetan

Trixlormetan

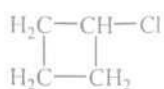
Tetraxlormetan



Dibrometan
Tetrabrometan

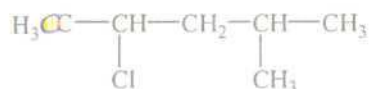


Bromsiklopropan

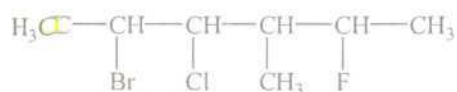


Xlorsiklobutan

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



2-metil-4-xlorpentan



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

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



Xloroform
Bromoform
Iodoform

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



Perftoretan
Perxlorpropan

OLINISH USULLARI

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

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

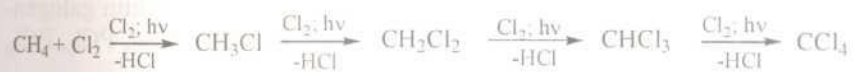
Fluor alkanlar bilan juda shiddatli, hatto portlash bilan reaksiyaga kirishadi. Chunki reaksiya natijasida katta miqdorda issiqlik ajralib chiqadi. Shuning uchun alkanlarni fluorlash uchun fluor azot bilan suyultiriladi, reaksiya ajralib chiqayotgan issiqlikni kamaytirish uchun mis to'r bilan jihozlangan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

Fluor tashuvchi birikmalar sifatida metallarning fluoridlari, masalan, CoF_2 , AgF , MnF_4 kabi fluoridlardan foydalaniladi. Shunday yo'l bilan perfluoralkanlar olinadi.



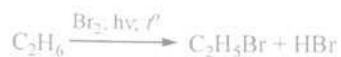
Reaksiya erkin radikal mexanizm bo'yicha boradi.

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



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

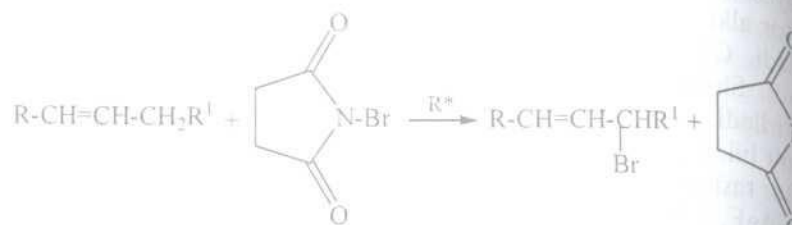
Alkanlarni bromlash reaksiyasi UB-nur va temperatura ta'sirida boradi.



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



radikal initsiatorlar ishtirokida allilbromidlar hosil qiladi.



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

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

Har xil galogenlovchi reagentlar ta'sirida karbonil birikmala kislород atomini, spirtlardagi -OH guruhini galogenga almash mumkin.

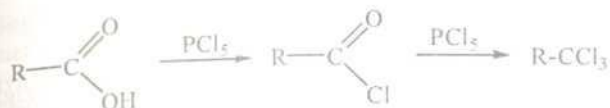
Spirtlardagi -OH guruhini galogenga almashtirish uchun galc vodorodlar yoki fosfor va oltingugurt galogenidlari, masalan, PCl₃, POCl₃, PBr₃, PBr₅, PI₃, SOCl₂, SF₄ ta'sir ettiriladi.



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



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



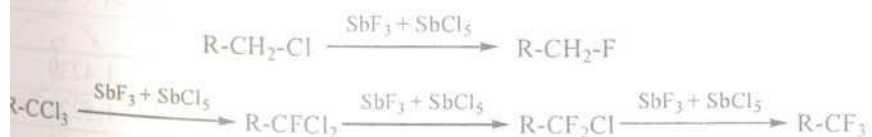
Karbon kislotalar bosim ostida va yuqori temperaturada SF_4 bilan reaksiyaga kirishib trifloruglevodorodlarni hosil qiladi.



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



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



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



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

FIZIK XOSSALARI VA TUZILISHI

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

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

10-jadval

Ayrim galogenalkanlarning fizik xossalari

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

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

Uglerod-galogen bog'larinig xarakteristikasi

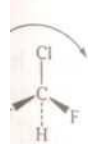
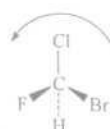
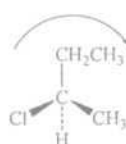
le- d- lo- n g'i	Bog' ener- giyasi kJ/mol	CH ₃ -X uchun dipol mo- menti μ		Bog' uzunligi, nm	Galogen atomining kovalent radiusi, nm	Bog'- lar ref- raksiya- si R
		Kl·m·10 ³⁰	D			
F	443	6,05	1,81	0,141	0,060	1,44
Cl	328	6,11	1,83	0,176	0,099	6,51
Br	279	5,98	1,79	0,191	0,114	9,38
I	240	5,34	1,60	0,210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

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

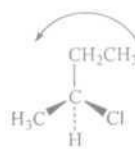


Galogen atomida taqsimlanmagan elektronlar mavjudligi uchun lekula kuchsiz elektronodonor xossalarga ega bo'ladi. Masalan, Br uchun IE 10,5 eVga, R-I uchun IE 8,5 eVga teng.

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

Bromftorxor-
metanS-bromftorxor-
metan

R-2-xlorbutan



S-2 xlorbutan

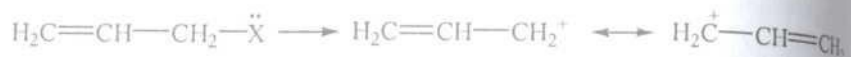
KIMYOVIY XOSSALARI

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

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



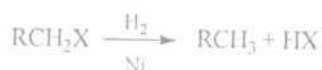
Galogenalkanlardan ko'ra allil va benzilgalogenidlarda uglerod-galogen bog'ining geterolitik uzilishi osonroq kechadi, chunki galogen ajralib chiqishi natijasida hosil bo'lgan oraliq zarracha barqarorlashadi. Masalan,



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

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

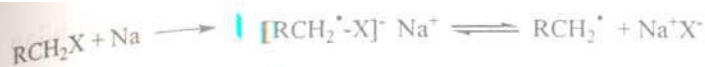
Galogenuglevodorodlar katalizatorlar ishtirokida vodorod bilan uglevodorodlargacha qaytariladi.



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



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



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



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

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

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

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



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



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

monomolekulyar reaksiyalar deyiladi va S_N1 simvoli bilan belgilanadi.

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

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



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

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

Optik faol 2-iodbutan NaI bilan reaksiyaga kirishganda ratsenar hosil bo'ladi. Chunki *R*-2-yodbutan iodid-ion bilan ta'sirlashib *S*-2-yodbutanga aylanadi, *S*-2-yodbutan esa o'z navbatida muvozanatda *R*-2-yodbutan bo'lguncha *R*-2-yodbutanga aylanadi.

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

Ayrim bromalkanlarning gidrolizlanish reaksiyasi tezlik konstantalari

Birikma	S _N 1 reaksiyaning tezlik konstantasi	S _N 2 reaksiyaning tezlik konstantasi
CH ₃ Br	3,5 • 10 ⁻⁶	2,14 • 10 ⁻²
CH ₃ CH ₂ Br	1,4 • 10 ⁻⁶	1,71 • 10 ⁻³
(CH ₃) ₂ CHBr	~ 10 ⁻⁵	5 • 10 ⁻⁵
(CH ₃) ₃ CBr	~ 1	-

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

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

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

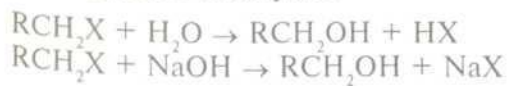
S_N2 reaksiyaga fazoviy omillar kuchli ta'sir ko'rsatadi. Reaksiya markazidagi alkil guruhlar nukleofilning yaqin kelishiga xalaqit beradi. Shuning uchun uchlamchi galogenalkanlar S_N2 mexanizm bo'yicha reaksiyaga kirishmaydi.

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

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

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

- gidroliz reaksiyalari



- ammonoliz reaksiyalari



- oddiy efirlar olish



- murakkab efirlar olish



- nitrillar olish



- yoduglevodorodlar olish



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

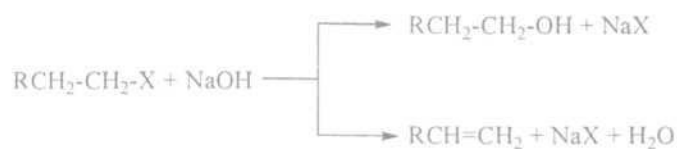
Avval ta'kidlanganidek galogenuglevodorodlarning reaksiya qobiliyati ko'p jihatdan uglerod-galogen bog'ining qutblanganligiga bog'liq. Uglerod-galogen bog'ining qutblanishi turli elektronoakseptor birikmalar yordamida orttirilishi mumkin. Buning uchun Lyuis kislotalaridan foydalaniladi.



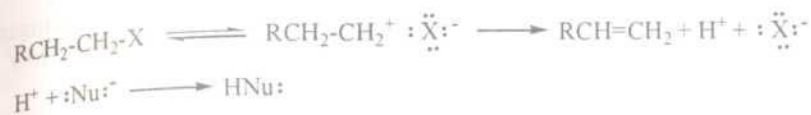
Shunday qilib arenlar kabi kuchsiz nukleofilarni alkillash mumkin.

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

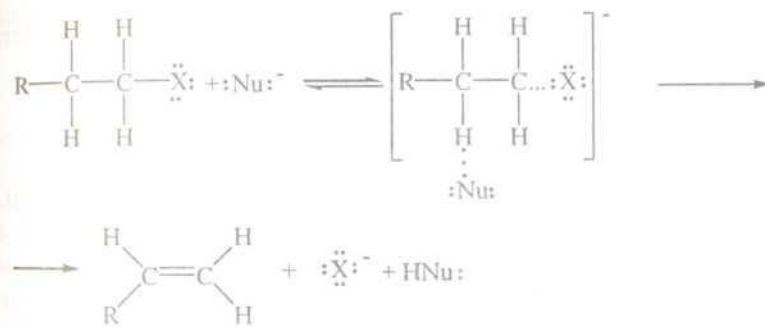
Nukleofil o'rin olish reaksiyalariga raqobatlashuvchi reaksiya sifatida ajralish reaksiyasi ham kuzatiladi. Ajralish reaksiyasi natijasida alken hosil bo'ladi.



Ajralish reaksiyasi E_N simvoli bilan belgilanadi (E-eliminirlanish). Eliminirlanish reaksiyalari ham o'rin olish reaksiyalari kabi monomolekulyar E_N1 va bimolekulyar E_N2 bo'lishi mumkin. E_N1 da qutblanish bosqichi ustunlik qiladi va reaksiya tezligini belgilaydi. Hosil bo'lgan karbokation tezda alken va protonga parchalanadi. Proton nukleofilga birikadi.



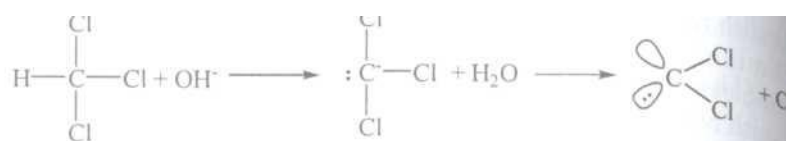
E_N2 reaksiyaning tezligi nukleofil reagentning konsentratsiyasiga bog'liq. Reaksiya davomida dastlab oraliq birikma hosil bo'ladi. Ushbu oraliq birikmada nukleofil zarracha taxminan β -holatdagi vodorod atomiga birikadi.



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

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

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



Dixlorkarbenning hosil bo'lishi keyingi reaksiyalar bilan tasdiqlan

MUHIM VAKILLARI

Flormetan va xlorometan – rangsiz gazsimon moddalar bo'lib, spiroefirlar va boshqa organik erituvchilarda yaxshi eruvchi, suvda erimaydigan birikmalardir.

Dixlorometan – suvda kam eriydigan, narkotik ta'sirga ega bo'lgan rangsiz suyuqlikdir.

Dixlorometan polimerlarni erituvchisi sifatida ishlatiladi.

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



Tuproqda dixlorometan mikroorganizmlar ta'sirida parchalanadi.

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

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

Trixlorometan yoki *xloroform* – suvda kam eriydigan, narkotik va o'ldiruvchi ta'sirga ega bo'lgan rangsiz suyuqlik. Sanoatda etil spiroefirli ohak bilan xlorlab olinadi.

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

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

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

Xloroformning korxonalarining chiqindilari bilan chiqariladi. Xloroform suvli xlorlash jarayonida ham hosil bo'ladi.

Xloroform atmosferada asta-sekin fotokimyoviy oksidlanishga uchraydi:



Xloroform suvga tushganda asta-sekin gidrolizlanadi:



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

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

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



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

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

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

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

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

13-jadval

Ayrim freonlarning fizik konstantalari

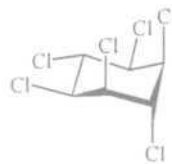
Birikma	Markasi	T_0 , $^\circ\text{C}$	Bug'lanish issiqligi (kJ/mol)
CCl_2F	F-11	23,8	182,1
CCl_2F_2	F-12	-29,8	167,1
CHClF_2	F-22	-40,8	234,1
$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$	F-114	3,6	137,3
C_2ClF_5	F-115	-38,0	

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

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

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

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



Lindan

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

BIOLOGIK VA EKOLOGIK JIHATLARI

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

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

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

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

larga qaraganda ko'proq zaharlidir. Ftorli birikmalarning zaharlili-
gini atami kiritilsa ham zaharligi ortishi amqilgungun. Ftorli birikmalarning
zaharlili-
gini kisl-
orod ishtirokida ortadi.

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

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

6.2. TO'YINMAGAN GALOGENUGLEVODORODLAR

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

OLINISH USULLARI

Galogenalkenlar asosan ikki xil yo'l bilan olinadi.

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



2. Alkinlarga galogenvodorodlarni biriktirish.

