

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА
ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ ЎЗБЕКИСТОН
МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**Ахмедов Н., Абдушукоров А.К.,
Тожимухамедов Х.С., Йўлдошев А.М.**

**«ОРГАНИК КИМЁ» УМУМИЙ КУРСИДАН
МАЪРУЗАЛАР МАТНИ**

ТОШКЕНТ-2000

Ушбу маъruzalар матни Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университетининг органик кимё кафедраси ўқитувчи ва профессорлари томонидан тайёрланниб, кимё факультети илмий кенгаши ва университет методик кенгаши томонидан (2000 й. 8 июнъ № 8 баённома) нашрга тавсия этилган.

Масъул мухаррир к.ф.д., проф. Бобоев Т.М.

Маъруза № 1. ОРГАНИК КИМЁ ФАНИ

Органик кимё фани, ривожланиши тарихи ва унинг хусусиятлари. Органик кимё фанига берилган таърифлар. Органик бирикмаларнинг табиий манбаълари. Органик бирикмаларни фарқ қиласиган хусусиятлари ва органик реакцияларнинг хоссалари. Назарий тушунчаларни ривожланиши: радикаллар, тиллар, унитар назариялар. Тузилиши назарияси

Таркибида углерод атоми тутган моддаларга органик бирикмалар дейилади. Органик бирикмалардан инсоният қадим замонлардан фойдаланиб келади. Органик бирикмалар ўсимлик ва щайвон организмларидан олинган. Щунинг учун органик бирикмалар кимёсини ўқитадиган фанга «органик кимё» деб айтилади. Органик бирикмаларга - метан, этан, этил спирти, сирка кислота, қанд мисол бўлади.

Органик кимё фанига олимлар турлича таъриф беришган. «Органик кимё углерод бирикмаларининг кимёси» (А.Кекуле 1851 й). Аникроқ таърифни 1889 йили К Шорлеммер берган: «Органик кимё углеводородлар ва уларнинг щосилаларини ўрганадиган фандир». Лекин бу таъриф щам ноорганик ва органик кимё ўртасидаги фарқни кўрсата олмайди, чунки CO_2 , CO , K_2CO_3 , H_2CO_3 ва бошқаларни ноорганик ва органик моддаларнинг щосиласи деб айтиш мумкин. Щамма органик бирикмалар асосан углерод, водород ва бошқа элемент атомларидан ташкил топган. Органик кимёнинг замонавий таърифи қўйидагича: «Органик кимё углероднинг бошқа элементлар билан щосил қилган бирикмаларини ўрганадиган фандир». Органик бирикмаларнинг табиий манбаъларига нефть, табиий газ, кўмир, сланецлар, торф, ёғоч, кишлоқ хўжалик машҳулотларининг чиқиндилари киради. Бу манбаълардан органик бирикмалар турли усууллар билан ажратиб олинади. Органик бирикмалар асосан синтез қилиб олинади. Маълумотларга қараганда 7-8 миллион органик моддалар мавжуд бўлиб, бир кунда тахминан 500 та янги модда синтез қилинади.

Углерод ўзига хос хусусиятларга эга:

1. Углерод даврий системада металлар ва металмаслар ўртасида жойлашган ва унинг валентлиги 4 га teng. У электронейтрал хоссани намоён этапи ва ковалент боғ щосил қиласи.
2. Углерод бошқа элементлар билан бирика олади. Углерод атомлари бир-бири билан боғланиб, узун занжир щосил қиласи. Занжир тўғри чизик, тармоқланган ёки Ѣалқа кўринишида бўлади. Углерод атомлари орасидаги боғлар-оддий, қўш ва уч боғ бўлади. Углерод-углерод боғи мустащкам бўлиб, кимёвий реакцияларда камдан-кам шолларда ўзгаради. Реакцияларда углерод скелети молекуладан молекулага ўзгармасдан ўтади. Бундай атомлар гурушига радикаллар деб аталади. M-н: CH_3 - метил, CH_3CH_2 - этил, C_4H_9 -бутил радикаллари.
3. Органик реакциялар радикаллар билан боғланган ва реакцияга кириш қобилияти юқори бўлган функционал гурушлар щисобига боради. Щозир юзга яқин функционал гурушлар мавжуд. M-н: >С₆O, -CH₃, -COOH, -OH, -NH₂, -X ва Ѣ-зо.

Органик кимёни алоцида фан қилиб ўқитишнинг асосий сабаблари:

1. Маълум бўлган органик бирикмаларнинг турли-туманлиги ва кўплиги (7-8 млн.);
2. Органик бирикмаларнинг тез ўзгарувчанлиги. Улар щарорат таъсирида суюқланади, парчаланади ва осон ёнади.

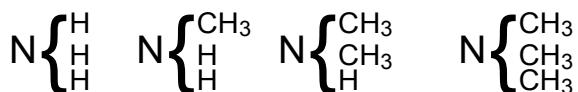
3. Органик бирикмалар таркибининг мураккаблиги ($C_6H_{10}O_5$)_n нқ10-100000;
4. Органик бирикмалар диссоцияланмайди, чунки углерод-углерод орасидаги боғ ковалент боғдир.
5. Органик бирикмаларнинг реакциялари секин вақтнинг ўтиши билан боради;
6. Органик бирикмаларда изомерия щодисаси мавжуд. М-н: C_5H_{12} углеводороднинг учта изомери бор: $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ н-пентан, $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$ 2-метилбутан, $CH_3C(CH_3)_2CH_3$ 2,2-диметилпропан.

Органик кимё назарий тушунчаларини ривожланиши

Органик бирикмаларнинг тузилиш назарияси ва реакцияга киришиш қобилияти, молекуладаги атомларнинг боғланиши түғрисидаги таълимот, молекуладаги атомларнинг ўзаро таъсири ва кимёвий реакцияга киришиши органик кимёнинг назарий асоси ларидир.

Радикаллар назарияси: органик кимёнинг биринчи тузилиш назарияси радикаллар назариясидир. И. Берцелиус ноорганик бирикмаларнинг кимёвий боғларини электрокимёвий назариясини яратган. Бу назарияга асосан щамма бирикмалар қарама-қарши ионлардан ташкил топган ва улар ўзаро электростатик тортилиб туради. Органик бирикмаларда ионларнинг ўрнида радикаллар бўлиб, бу радикаллар реакцияларда бир моддадан иккинчисига ўзгармасдан ўтади. М-н: C_6H_5-COOH , C_6H_5-CHO , C_6H_5-COCl . Аммо кейинчалик радикаллар назарияси инқирозга учради, яъни органик бирикмаларнинг водороди ўрнига хлор ва бошқа гурушларни алмаштириш мумкинлиги аниқланди. М-н: $CH_3H \rightarrow CH_3Cl$

Типлар назарияси: органик бирикмалар типлар бўйича синфлаштирилади. М-н: CH_3COOH , $ClCH_2COOH$ бир типга киради. Кейинчалик *аммиак типи* топилди:



Унитар назария. Типлар назарияси унитар назария билан тўлдирилди. Щамма органик бирикмалар маълум тип бирикмалар водород атомларини радикалларга алмашинишидан щосил бўлади. Асосий типлар қуйидагилар:



Бу назариялар изомерия щодисасини тушунтира олмайди.

Органик бирикмаларнинг тузилиш назарияси

Рус олими А.М.Бутлеров 1861 йилда тузилиш назариясини яратди. Назариянинг икки хил таърифи мавжуд: А.М.Бутлеров таърифи ва унинг щозирги замон таърифи.

А.М.Бутлеров таърифи: «мураккаб моддаларнинг кимёвий табиати унинг таркибига кирувчи элементар заррачанинг табиатига, уларнинг миқдорига ва кимёвий тузилишига боғлик».

Щозирги замон таърифи: «органик бирикмаларнинг физик ва кимёвий хоссалари унинг таркибига щамда кимёвий, электрон ва фазовий тузилишига боғлиқ». Бу таъриф бирикмаларнинг щамма хоссаларини ўнисобга олади.

А.М.Бутлеровнинг тузилиш назарияси гомология, изомерия, органик бирикмаларнинг синфланишини, фазовий тузилишини, реакция қобилиятини, кимёвий тузилишини тушунтириш учун илмий асос бўлади.

Назорат саволлари:

1. Органик кимё фанига таъриф беринг.
2. Органик бирикмаларнинг табиий манбаълари щақида маълумот беринг.
3. Органик бирикмаларни ноорганик бирикмалардан фарқини айтинг.
4. Органик бирикмаларнинг тузилиш назарияси таърифи.

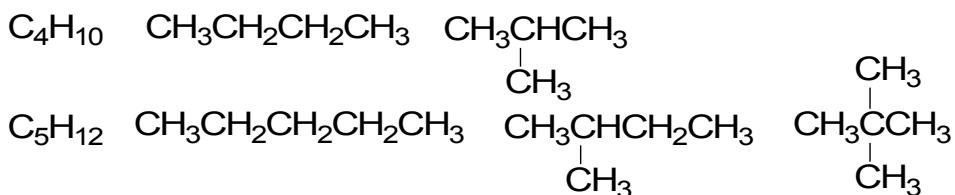
Адабиёт:

1. О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С.9-25.
2. А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов Начала органической химии. Книга 1. М.: 1969. С. 11-27.

Маъруза № 2. Алканлар

Алканларнинг гомологик қатори, гомологик қатор фарқи. Изомерланиши, номланиши-тасодифий, рационал, ИЮПАК номенклатураси

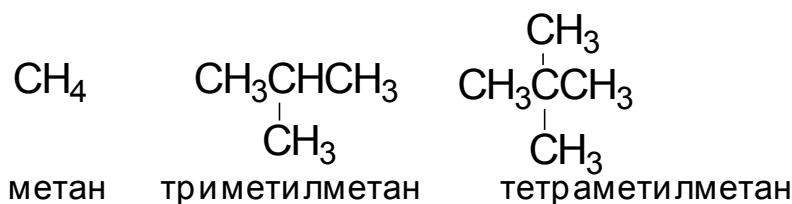
Энг оддий органик бирикмалар углеводородлардир. Молекуласидаги углерод атомлари ўзаро оддий боғ билан боғланган, қолган валентликлари водород атомлари билан тўйинган углеводородлар алканлар дейилади. Алканларнинг дастлабки вакили CH_4 метандир, ундан кейин C_2H_6 этан, C_3H_8 пропан, C_4H_{10} бутан, C_5H_{12} пентан, C_6H_{14} гексан, C_7H_{16} гептан, C_8H_{18} октан ва щакозо умумий формуласи $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ва бир-биридан CH_2 гурушга фарқ қилувчи қаторни алканларнинг гомологик қатори дейилади. Метан водородларини алкил радикалларига алмаштиришдан бошқа алканларни ўсолил қилиш мумкин. Алканлар тармоқланган ва тармоқланмаган занжирли бўлади. Изомерия ўодисаси бутандан бошланади:



Алканларни номлаш. Органик бирикмалар уч хил номенклатура бўйича номларади: тасодифий (эмпирик), рационал ва ИЮПАК бўйича.

Тасодифий номлаш: бу номлаш модданинг очилиш тарихи ёки унинг олиш манбаъи билан боғлиқдир. М-н. CH_4 -метан ботқоқ гази, HCOOH -чумоли кислота, $\text{CH}_3\text{CHONCOOH}$ -сут кислота ва Ѣ.к.

Рационал номлаш: барча алканлар гомологик қаторнинг дастлабки вакили метаннинг битта ёки бир неча водородини бошқа радикалларга алмашинган ўсолиласи деб қаралади:

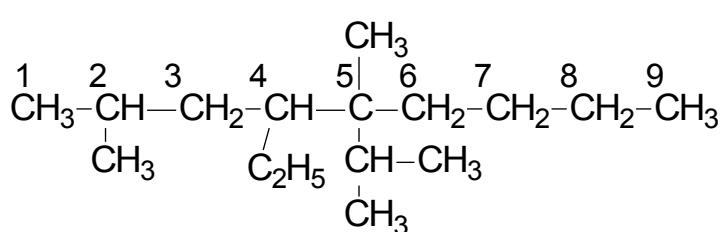


Бу номлаш мураккаб бўлмаган алканларни номлаш учун қулайдир.

ИЮПАК (систематик) номенклатурада номлаш

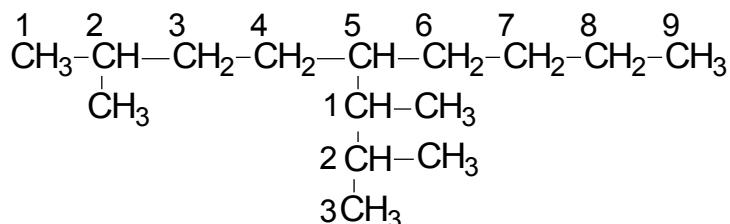
Алканларни ИЮПАК бўйича номлаш учун қуидаги тартиб қабул қилинган:

1. Асос сифатида углерод атомларининг энг узун занжири танлаб олинади. Занжирга боғланган алкил радикали ўринбосар сифатида қаралади;
2. Танлаб олинган энг узун занжир номерланади. Номерлаш занжирнинг тармоқланиши четга яқин бўлган томонидан бошланади;
3. Агар занжирнинг битта ёки бир нечта углерод атомларида ўринбосарлар жойлашган бўлса, номланганда номер шар бир ўринбосарга кўйилади ва вергул билан ажратилади, бир хил ўринбосарларнинг сони *ди-*, *три-*, *тетра-* ва Ѣ.к. грек сонлари билан кўрсатилади.
4. Алкан молекуласида турли ўринбосарлар бўлиб, улар углерод атомларининг сони ва тармоқланиш даражаси билан фарқ қилса, алканни номлашда ўринбосарлар алфавит бўйича номланади.

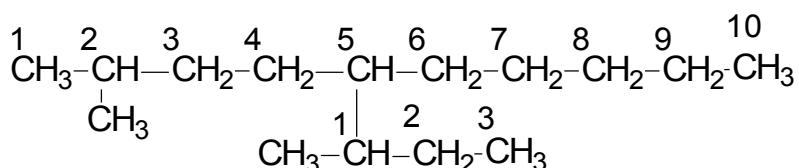


5-Изопропил-2,5-диметил-4-этилнонан

5. Алканнинг тармоқланган узун занжири номерланади, номерлаш углеводород асосий занжири билан боғланган углерод атомидан бошланади. Ўринбосар номи қавс ичида ёзилади:

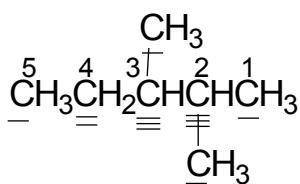


2-Метил-5-(1,2-диметилпропил)нонан

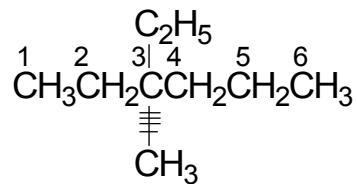


5-(1-метилпропил)декан, 5-иккиламчи-бутилдекан

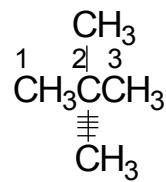
Углерод атомлари бирламчи (-), иккиламчи (қ), учламчи (=) ва тўртламчи (≡) бўлади. Битта углерод билан боғланган углерод атомига *бирламчи*, иккита билан боғланганига *иккиламчи*, учта билан боғланган бўлса *учламчи* ва тўртта билан боғланган бўлса *тўртламчи* углерод атоми дейилади. М-н:



2,3-диметилпентан 3-метил-3-этилгексан 2,2-диметилпропан

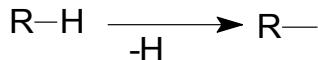


3-метил-3-этилгексан



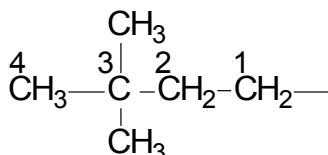
диметилпропан

Алкан молекуласидан битта водород тортиб олинса алкил радикали щосил бўлади:



Алкил радикалининг номи алканнинг *-ан* қўшимчасини *-ил* алмашгириб ўосил килинади. CH_3 -метил, CH_3CH_2 -этил, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ -пропил, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -изопропил, C_4H_9 -бутил, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ -изобутил, $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}$ -иккиламчи бутил, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -учламчи бутил радикаллари.

Тармоқланған алқыл гурушини номлаш үчүн занжир номерланади:



неогексил, 3,3-диметилбутилрадикали

Назорат саволлари:

1. +үйидаги углеводородларни қайси бири алканлар: C_5H_{12} , C_7H_{14} , C_8H_{18} , $C_{10}H_{22}$, $C_{22}H_{44}$, C_8H_6
 2. 8, 10, 13 углерод атоми тутган алканларни формулаларини ёзинг.
 3. Бутан, пентан, гексан изомерларининг тузилиш формулаларини ёзинг ва номланг.
 4. Гептан изомерларини ёзинг ва номланг. Бирламчи, иккиламчи, учламчи ва тўртламчи углерод атомларини белгиланг.
 5. Таркиби C_8H_{18} бўлган алканни узун занжирида 6 та углерод атоми тутган изомерларини тузилиш формулаларини ёзинг ва ИОПАК бўйича номланг.

Адабиёт:

1. О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Въсшая школа». 1990. С. 83-89.
 2. А.Н.Несмейнов, Н.А.Несмейнов Начала органической химии. Книга 1. М.: 1969. С. 60-75.
 3. Дж.Робертс, М.Касерио Основы органической химии. Часть 1. М.: «Мир», 1978. С. 79-91.
 4. А.Терней Современная органическая химия. Т. 1. М.: «Мир», 1991. С. 89-93.

Маъруза № 3. Алканларни олиш ўсуллари ва хоссалари

Алканларни табиий манбаълари ва олии усуллари. Алканларни физикавий хоссалари. Алканларни электрон ва фазовий тузилиши, кимёвий хоссалари. Богни гомолитик узилиши, эркин радикаллар ва уларнинг тузилиши. Алканлардаги занжирли эркин ради-

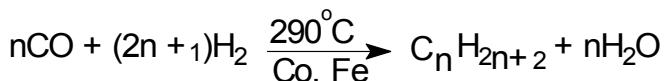
кал алмашиниши реакциясининг механизми шақида умумий түшүнчалар: галогенлаш, сульфохлорлаш, сульфооксидлаш, нитролаш, оксидлаш реакциялари

Алканлар асосан табиий манбаълардан ва синтез усули билан олинади.

1. Алканларнинг асосий манбаъни нефть ва табиий газдир. Табиий газ 95-98 % метан, 2-5% этан, пропан, бутандан иборат бўлади. Нефтни қайта ишлаб алканларни аралашмаси олинади.

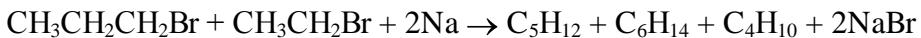
2. Тош ёки кўнгир кўмирни водород билан молибден, вольфрам ва никель металларининг оксидлари ва сульфидлари иштирокида 450-470°C, 300 атм босимда гидрогенланади. Бунинг натижасида алканлар ва циклоалканлар щосил бўлади.

3. Фишер-Тропш усули. Углерод(II)- ёки (IV)-оксили кобальт ва темир катализаторлари иштирокида қайтарила алканларнинг аралашмаси щосил бўлади:

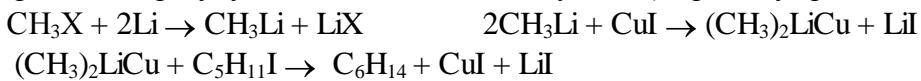


4. Карбидлардан олиш. Айрим карбидларга сув таъсир эттириб метан олинади: $Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3$

5. Вюрц (1855 й.) реакцияси бўйича галогеналканлардан олиш: $2CH_3CH_2CH_2CH_2Br + 2Na \rightarrow C_8H_{18} + 2NaBr$. Бу усул билан жуфт углерод атоми тутган алканларни олиш яхши унум билан боради. Тоқ сонли углерод атоми тутган алканларни ўшар хил галогеналканлардан олинганлиги сабабли алканларнинг аралашмаси щосил бўлади:



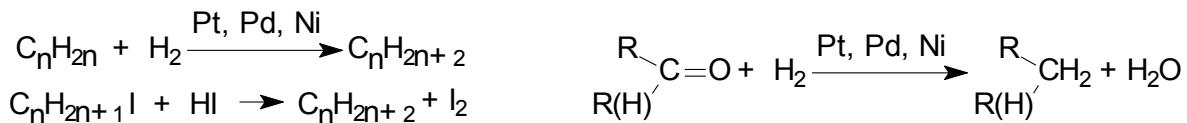
Бундай реакцияни литий метали ва мис тузлари иштирокида эфир эритмасида олиб борилса юқори унум билан алкан щосил бўлади (Кори-Хаус реакцияси):



Галогеналканларнинг реакцияга киришиш қобилияти ва реакция унуми қуйидаги каторда ўзгаради: $RX (\approx 100\%) > R_2CHX (50\%) > R_3X (30\%)$

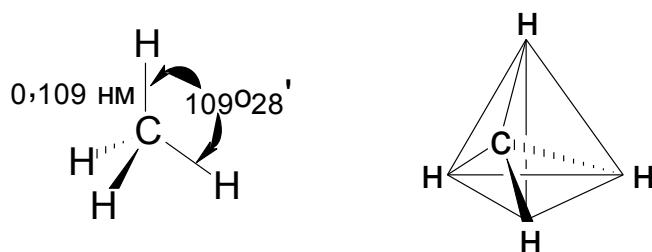
6. Кислота тузларидан олиш $RCOONa + NaOH \rightarrow RH + NaCO_3$.

7. Органик бирикмаларни қайтариб олиш:

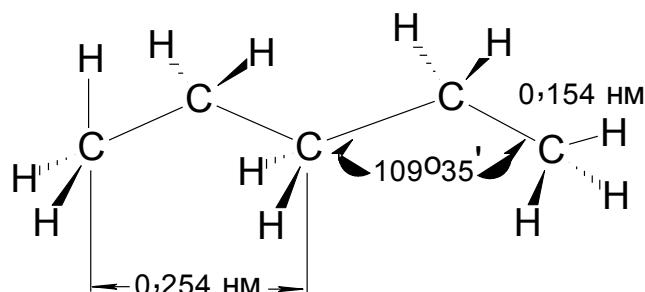


Физик хоссалари. $CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}$ газ моддалар. C_5H_{12} дан то $C_{15}H_{32}$ гача суюқ, $C_{16}H_{34}$ дан бошлаб қаттиқ моддалар. Улар сувда эримайди. Углерод атомлари бир чизикда ётмайди. н-Алканлар изоалканлардан мочевина ва тиомочевина ёрдамида ажратилилади.

Кимёвий хоссалари. Алканларда углерод атомлари sp^3 гибридланиш щолатида бўлади. Углероднинг 4 та sp^3 гибридланган орбиталлари тўртта водороднинг 1s орбитали билан қопланади ва σ -сигма боғларни щосил қиласди. Гибридланган орбиталларнинг учлари тўғри тетраэдрнинг учларига йўналган бўлади ва улар орасидаги бурчак $109^\circ 28'$ га тенг. С-С боғининг узунлиги 0,154 нм ва С-Н боғи 0,109 нмга тенг. Метан молекуласи тетраэдр кўринишида бўлиб, унинг учларида водород атомлари жойлашган ва бурчак $109^\circ 28'$ га тенг:

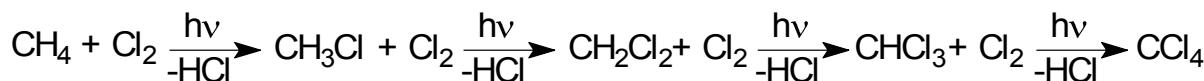


н-Алканларнинг молекуласида углерод атомлари кўп бўлса, уларнинг тузилиши синик чизик кўринишида бўлади ва углерод атомлари текислиқда қўйидагича ётади:

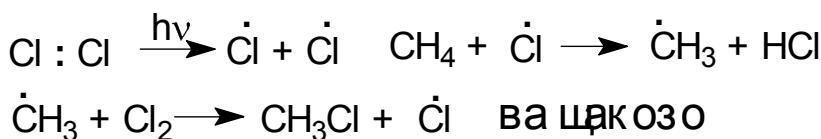


Алканларни парафинлар ўшам дейилади. Улар кислоталар, ишқорлар ва оксидловчилар таъсирига чидамли, аммо нур, шарорат таъсирида реакцияга киришади.

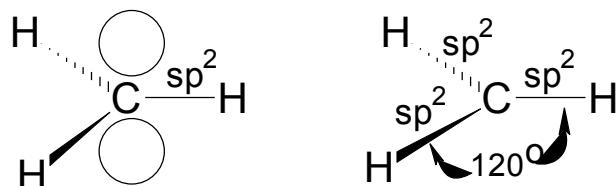
Галогенлаш. Алканлар фтор билан шиддатли, хлор билан нур таъсирида реакцияга киришади. Бромлаш қиздириш билан нур таъсирида боради. Метанни хлорлаш нур ёки қиздириш билан боради:



Реакция радикал механизмида боради (S_R):

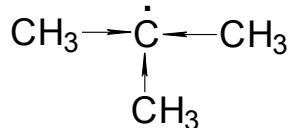


Реакция натижасида щосил бўладиган метил радикали деярли текис тузилишга эга бўлиб, реакцияга жуда тез киришади. Метил радикали углерод атоми sp^2 -гибридланиш Ѣлатида бўлиб, жуфтлашмаган электрон р орбитали σ -боғ текислигининг устида ва остида жойлашган:



Метил радикали σ -боғлари

Тармоқланган занжир тутган радикаллар баркарор бўлади. Улардаги жуфтлашмаган электрон бошқа атом ва гурушларнинг + I ва фазовий таъсирида делоколлашади.

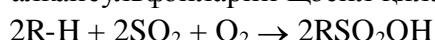


Радикалларнинг барқарорлиги куйидаги қаторда ортиб боради: $\bullet\text{CH}_3 < \bullet\text{CH}_2\text{CH}_3 < \bullet\text{CH}(\text{CH}_3)_2 < \bullet\text{C}(\text{CH}_3)_3$

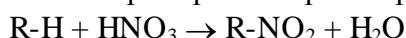
Сульфохлорлаш: Алканлар SO_2 ва Cl_2 билан УБ-нур таъсирида реакцияга киришади. $\text{R}-\text{H} + \text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{RSO}_2\text{Cl} + \text{HCl}$

Айникса, молекуляр массаси катта бўлган алканларни сульфохлорлаш амалий ашамиятга эга: $C_8H_{18} + SO_2 + Cl_2 \rightarrow C_8H_{17}SO_2Cl + HCl$ Щосил бўлган алкан сульфохлоридлар терини ошпашда ва алкилсульфонатлар-ювиш воситалари олишда ишлатилади.

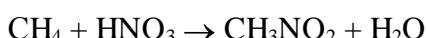
Сульфооксидлаш: Алканлар SO_2 ва O_2 билан УБ-нур таъсирида реакцияга киришиб алкансульфонларни ўосил килади:



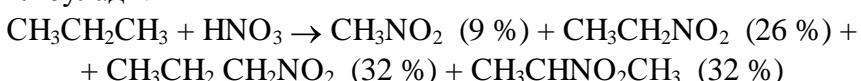
Нитролаш. Алканлар сүюлтирилган нитрат кислота ёки азот оксидлари билан киздирилса нитробирикмаларни беради:



Метанга суюлтирилган нитрат кислота таъсир эттирилганда деярли факт нитрометан ўосил бўлади:

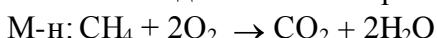


Аммо, этан, пропан, бутан ва бошқалар нитроланса нитробирикмаларнинг арадашмаси шосил бўлади:



Нитробирикмалар аминобирикмаларни синтез қилишда ишлатилади.

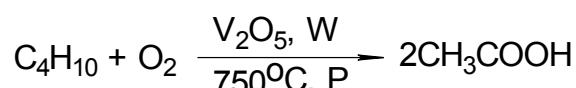
Оксидлаш. Алканлар кислородда ёниб CO_2 ва сувни беради.



Алканларни кислород билан катализаторлар иштироқида оксидлаб турли органик бирикмадар олиш мүмкін:



Буган шаво кислороди билан ваннадий оксида, вольфрам метали ишгирикода юқори шароратда оксидланса озик-овқат маңсулотлари учун иштаптандырылған сирка кислота шосил бўлади:



Агар оксидлаш щаво кислороди билан $Mn(OCOR)_2$ иштирокида олиб борилса карбон кислоталарнинг арадаптаси ўосил бўлади:



Ишлатилиши: Алканлар арзон ёқилғи ва кимё саноатида күп тонналаб ишлаб чиқарыладиган маңсулотлар учун хом ашёдир. Нефтни қайта ишлаб, мотор ва реактив ёқилғи олинади. Алканлардан алкенлар-этилен, пропилен, бутенлар синтез қилинади.

Назорат саволлари:

1. н-Декан, 2,5-диметилгексанларни синтез қилиш реакция тенгламаларини ёзинг.
2. Нефтдан қандай алканларни олиш мумкин.
3. Изоамилбромид ва этилбромиддан Вюрц реакцияси бўйича алкан синтез қилинг.
4. Таркиби C_8H_{18} бўлган алкан бирламчи галоид алкилдан Вюрц реакцияси бўйича битта модда сифатида ўосил бўлади, уни мононитроланса, учламчи нитробирикма ўосил бўлади C_8H_{18} ни тузилишини аниқланг.
5. Гексанни хлорлаш ва нитролаш реакция тенгламаларини ёзинг.

Адабиёт:

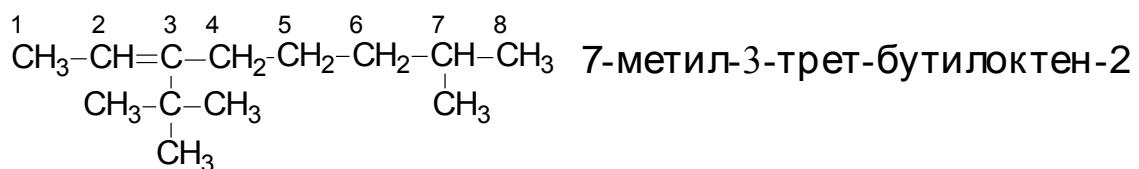
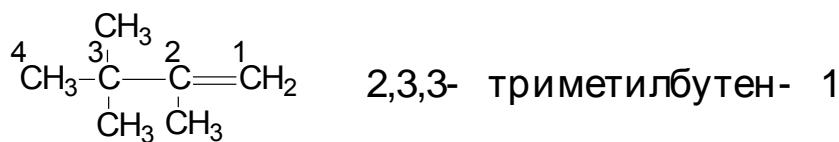
1. О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С. 89-109, 368-370.
2. А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов Начала органической химии. Книга 1. М.: 1978. С. 66-71.
3. Дж.Робертс, М.Касерио Основы органической химии. Часть 1. М.: «Мир», 1978. С. 91-116.
4. А.Терней Современная органическая химия. Т. 1. М.: «Мир», 1991. С. 100-112.
5. Дж. Марч Органическая химия М.: «Мир». 1987. Т.3. С.57-131.
6. Р.Моррисон, Р.Байд Органическая химия. М.: «Мир». 1974. С.42-67.
7. К.Н.Ахмедов, Щ.Й.Йўлдошев Органик кимё усуллари 1 қисм. Т.: «Университет». 1998. 3-13.

Маъруза № 4. Алкенлар. Изомерланиши, номланиши, олиш усуллари

Алкенларни изомерланиши, номланиши. +ўш боғни ўосил қилиши усуллари: алканлардан дегидрогенлаш, алкинларни қисман гидрогенлаш, спиртларни дегидратлаш, тўртламчи аммоний тузларини парчалаши

Молекуласида кўш боғ тутган углеводородларга **алкенлар** (олефинлар) дейилади. Гомологик қаторнинг умумий формуласи C_nH_{2n} . Гомологик қаторга қуйидагилар мисол бўлади: C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10} , C_6H_{12} . Алкенларнинг биринчи вакили **этилен**дир. Этиленнинг водородларини алкил гурущларга алмаштирилса, унинг гомологик қатори ўосил бўлади. М-н: этилен водородини метил радикалига алмаштирилса метилэтап ўосил бўлади. Метилэтапнда уч хил водородлар бўлиб, уларни CH_3 га алмаштирилса учта алкен ўосил бўлади: этилэтап $CH_3CH_2CH_2CH_2$, сим. диметилэтап $CH_3CH_2CH_2CH_3$, носим. диметилэтап $(CH_3)_2CH_2CH_2$. Бу алкенлар бир-бирига изомердир. Алкен бирикмаларни рационал номенклатурада номлаш учун этилен асос қилиб олинади ва радикалларнинг номи кўшиб ёзилади. Алкенларни систематик номенклатурада номлаш учун тегишли алканнинг **-ан** кўшимчаси **-ен** га алмаштирилади. Алкенларни номлаш учун узун занжир танлаб олинади ва кўш боғ яқин томондан номерланади:





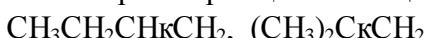
Алкенил радикаллар қуидагида номланады:



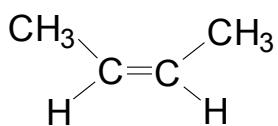
Алкендарда уч хил изомерия мавжуд:

1. Занжирдаги күш боғнинг щолатини ўзгариши щисобига изомерлар щосил бўлади: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3$

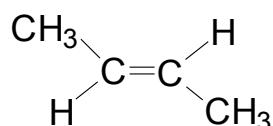
2. Занжирни тармоқланиши шисобига изомерлар шосил бўлади:



3.+ўш боғга нисбатан ўринбосарларнинг жойлашиши щисобига фазовий изомерлар ўсусид бўлади:



цис-бутен-2

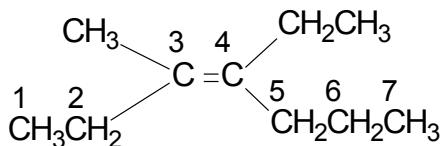


транс-бутен-2

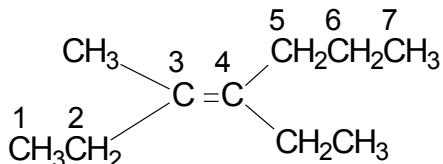
Три- ва тетра алмашган алкенларни цис- ва транс- изомерларини белгилаш учун E, Z системадан фойдаланилади. Бунинг учун қўш боғли углерод атомидаги ўринбосарларнинг катта кичиклиги аниқланади, каттаси 1, кичкинаси 2 билан белгиланади. Агар катта ўринбосарлар π -боғ текислигининг бир томонида бўлса Z (цис-), икки томонида жойлашган бўлса E (транс-) деб белгиланади. Алкен молекуласидаги ўринбосарларни катта кичиклиги аниқланади. Радикалларнинг катта кичиклиги куйидаги қаторда ортиб боради:

$$\text{-CH}_3 < \text{-CH}_2\text{CH}_3 < \text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 < \text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 < \text{-CH}(\text{CH}_3)_2 < \text{-C}(\text{CH}_3)_3.$$

Галогенларнинг катта кичиклик қатори қуйидагида $H < F < Cl < Br < I$. Шундай коидаларни писобга олиб алкенин қуйидагида номлаш мумкин:

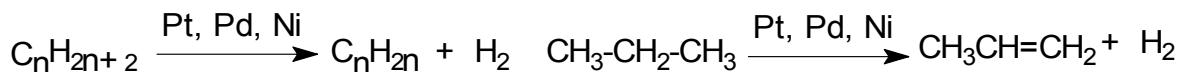


Z-3-метил-4-этилгептен-3 (цис)

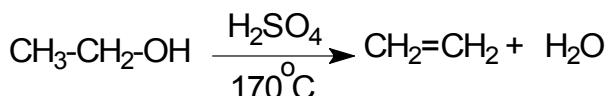


Е-3-метил-4-этилгептен-3 (транс)

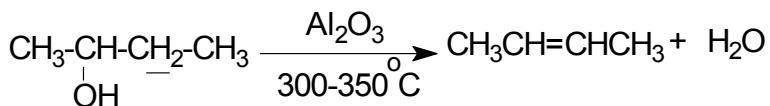
Олиш усуллари. 1. Түйинган углеводородлардан дегидрогенлаш орқали олиш:



2. Спиртларни дегидратлаш усули билан олиш:

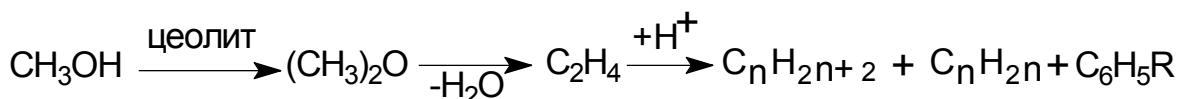


Катализатор сифатида H_2SO_4 , H_3PO_4 ва Al_2O_3 ишлатиш мумкин. Иккиламчи бутил спиртидан Al_2O_3 ёрдамида бутен-2 олинади:

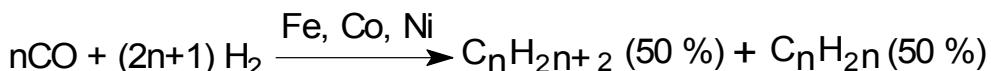


Реакция Зайцев A.M. қоидаси бўйича кетиб, водород водороди кам углерод атомидан кетади.

3. Молекуласида битта углерод атоми тутган бирикмалардан алканлар, алкенлар ва ароматик бирикмаларни олиш мумкин. Бунинг учун цеолит катализаторидан фойдаланилади:

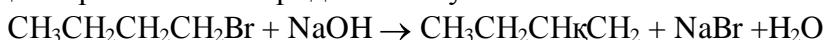


Углерод(II)- оксидини темир, кобальт, никел катализаторлари иштирокида қайтарылса алканлар ва алкенларнинг аралашмаси щосил бўлади:



Агар катализатор сифатида кобальт олинса алкеннинг унуми 80 % га етади.

4. Алкенларни моно- ёки дигалогенли бирикмалардан ишкорнинг концентрланган ёки спиртдаги эритмаси таъсирида олиш мүмкин:

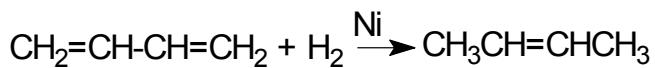


Дигалогенли бирикмалардан рух метали ёрдамида қиздириш оркали алкен олинади: $R-CHX-CHX-R + Zn \rightarrow R-CH=CH-R + ZnX_2$

5. Түртламчи аммоний асосларидан қиздириб алкен олинади:



6. Диен ва алкинларни селектив катализаторлар иштирокида водород билан қайтариб алкен олинади:



7. Нефтни крекинг қилишда щосил бўладиган машсулотларни босим остида шайдаб алкенлар олинади.

8. Кўмирни коклаш жараёнида щосил бўладиган газлардан шайдаб алкенлар олинади.

Назорат саволлари:

+уидаги алкенларни тузилиш формулаларини ёзинг: 3-метилпентен-1, 2,3,5-триметилгексен-2, симм-метилэтилен, носимм-дипропилэтилен.

C_4H_8 , C_5H_{10} ва C_6H_{12} ларнинг изомерларини тузилиш формулаларини ёзинг ва систематик номенклатурада номланг.

3-бром-2,2-диметилпентан ва 3,4-дибром-2,2-диметилпентандан қандай реагентлар таъсириб алкен олиш мумкин.

Галоидалкил ва бир атомлик спиртлардан носимметрик- диметилэтилен, триметилэтилен ва 3-метилгексен-1 ларни синтез қилиш реакция тенгламаларини ёзинг.

$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ нинг цис- ва транс- изомерларини тузилиш формулаларини ёзинг ва номланг.

Адабиёт:

1. О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С. 102-106.
2. А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов Начала органической химии. Книга 1. М.: 1969. С. 260-265.
3. Дж.Робертс, М.Касерио Основы органической химии. Часть 1. М.: «Мир», 1978. С. 171-194.
4. А.Терней Современная органическая химия. Т. 1. М.: «Мир», 1991. С. 294-300.
5. Р.Моррисон, Р.Бойд Органическая химия. М.: «Мир». 1974. С.143-210.

Маъруза № 5. Алкенларнинг хоссалари ва ишлатилиши

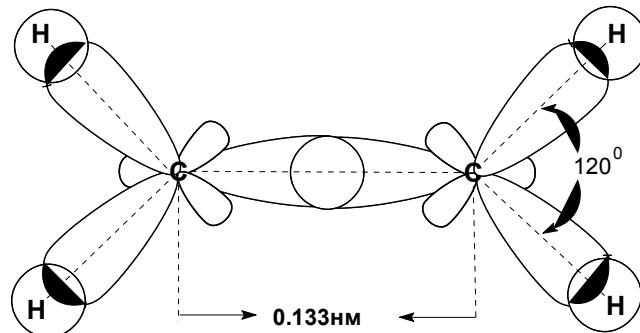
Алкенларнинг физик ва кимёвий хоссалари. Электрон тузилиши. Углерод-углерод боғининг табиати Электрофил реагентларнинг бирикимиши. Электрофил бирикимиш реакциясининг механизми. (π ва δ - комплекслар). Марковников қоидаси. Электрофил бирикимиш фазовий кимёси. Алкенларга радикал бирикимиш (Караши эфекти). Алкенларни гидрогенлаш ва оксидлаш реакциялари. Ишлатилиши

Этилен, пропилен ва бутиленлар оддий шароитда ўткир щидли газ моддалар. C_5 дан бошлаб суюқ моддалар. Этилен кутбланмаган модда, пропиленнинг дипол моменти $0.30 \mu\text{D}$, изобутиленники эса $0.49 \mu\text{D}$ га тенг. Цис- ва транс- изомерлар физик доимийликлари билан бир-биридан фарқ қиласи.

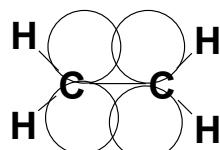
Алкен молекуласидаги электронни тортиб олиш энергияси ионланиш энергияси (ИЭ) дейилади. Бу жараённи қуйидагича ёзиш мумкин:



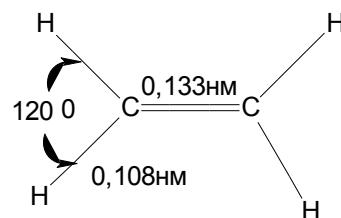
Умуман, π -орбиталнинг электронлари атом ядросидан узоқроқда жойлашган бўлиб, щаракатчан ва σ -орбиталнинг энергиясидан кичик. Шунинг учун алкенларнинг ИЭ алканларнидан кичик. Этилен углеводородларда углерод sp^2 гибридланниш щолатида бўлади. Битта 2s ва 2 та 2p орбиталлари гибридланади ва 3 та эквивалент гибридланган sp^2 -орбиталларни ўсил қиласди. Гибридланган орбиталлар тенг ёнли учурчак шаклида бўлиб, учурчакнинг марказида углерод атоми ётади ва орбиталлар учурчакнинг учларига йўналган бўлиб, орасидаги бурчак 120° га тенг. Этилен молекуласи ўсил бўлганда углерод атомининг sp^2 гибридланган орбитали иккинчи углерод атомининг sp^2 гибридланган орбиталини максимал қоплайди ва σ -боғини ўсил қиласди. Углерод атомларининг sp^2 орбиталлари водород атомларининг 1s орбиталларини қоплайди ва C-H σ -боғларни ўсил қиласди ва бир текисликда ётади.



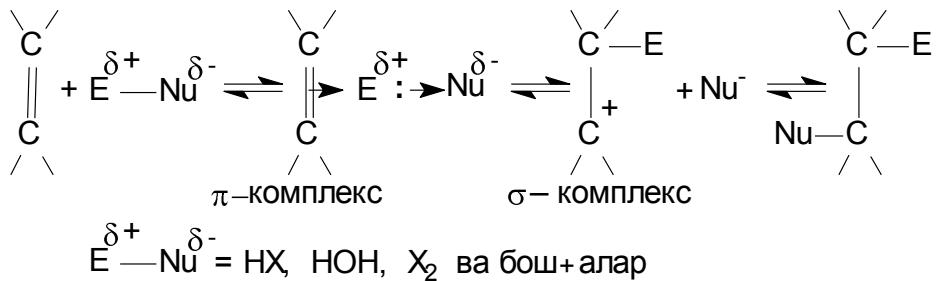
Гибридланмаган 2p орбиталларнинг гантел кўринишдаги шаклининг бир кисми этилен молекуласи ётган текислик устида ва остида ётади ва бир-бирини қоплаб, π -боғни ўсил қиласди:



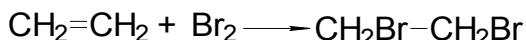
+ўш боғнинг узунлиги 0,133 нм ва C-H боғ узунлиги 0,108 нм га тенг.



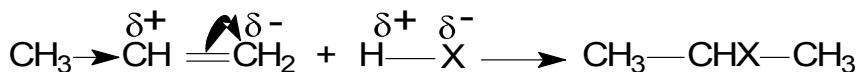
Алкенлар электрофил реагентлар билан π -, σ -комплекслар ўсил қилиб реакцияга киришади:



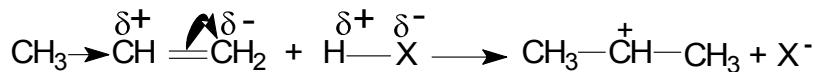
Алкенлар фтор, хлор, бром, йод билан осон реакцияга киришади. Фтор реакцияга шиддатли киришади, щатто портлаш рўй бериши мумкин. Йод билан реакция секин боради. Бромлаш алкен молекуласида қўш боғ борлигини исботлаш учун сифат реакция щисобланади. Реакцияда бромнинг ранги ўзгаради:



Алкенлар Н-электрофиллар билан осон реакцияга киришади. Носимметрик алкенларга Н-X бирикканда водород водороди кўп углерод атомига, галоген эса водород кам углерод атомига бирикади (*Марковников В.В.*):



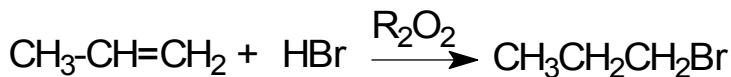
Реакция икки босқичда боради. Биринчи босқичда протон алкенга бирикади ва иккимчидан карбокатион ёссишади:



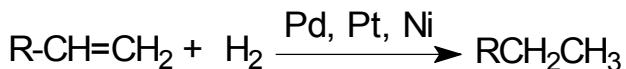
Иккинчи босқичда нуклеофил билан таъсирлашади ва реакция маъсулотини беради:



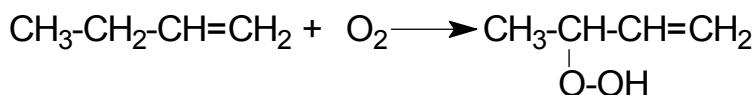
Пероксидлар иштирокида HBr пропиленга тескари бирикади (*Карааш эфекти*):



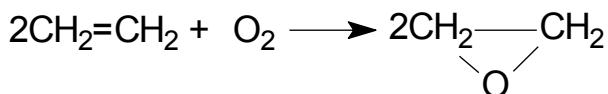
Алкенларни гидрогенлаш. Алкенларни водород билан Pt, Pd, Ni иштирокида қайтаришса алканлар ёссишади:



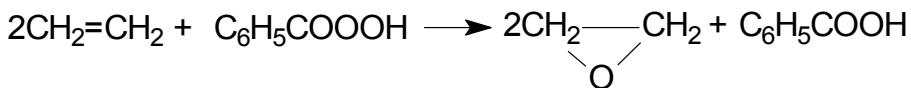
Алкенларни оксидлаш. Алкенларни оксидлагандага оксидловчиларнинг кучли ёки кучсиз эканлигига қараб щар хил бирикмалар ёссишади. Щаво кислороди щисобига оксидланганда гидропероксидлар ёссишади:



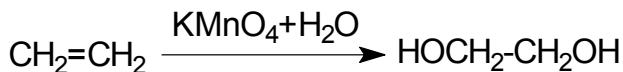
Этилен щаво кислороди билан кумуш катализатор иштирокида оксидланса этилен оксидини беради:



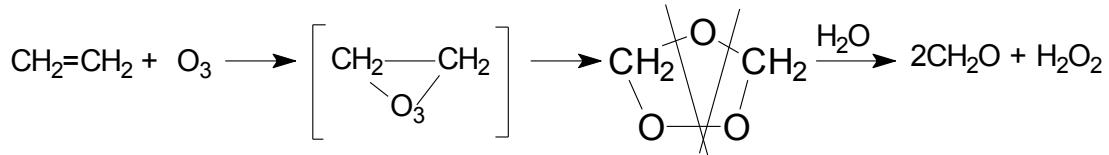
Этилен ва унинг гомологлари надқислоталар билан оксидланса щам оксидлар щосил бўлади:



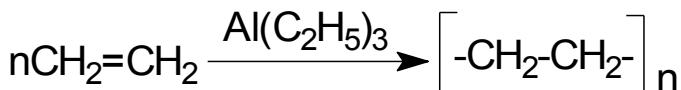
Алкенларни калий перманганатнинг эритмаси билан оксидланса гликолларни беради:



Алкенлар озон билан таъсирилашиб озонидларни беради. Озонидлар сув билан осон парчаланиб, альдегид ва кетонларни щосил қиласди:



Этилен ва унинг гомологларидан полимерлар олиш мумкин:



Ишлатилиши: C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 ни гликоллар, оксидлар, спиртлар, сирка альдегиди, сирка кислота, дивинил ва полимерлар олиш учун ишлатилади.

Назорат саволлари:

1. 7 грам қўш боғли углеводородга 16 грам бром бирикади. Углеводороднинг молекуляр массасини аниқланг.
2. +уидаги изомер бирикмаларни-2-метилгептен-3 ва 2-метилгептен-2 қандай реакциялар орқали фарқлаш мумкин.
3. Таркиби $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ бўлган спиртнинг иккита изомери дегидратлаш реакциясига учратилса бир хил алкен щосил бўлади. Алкенни оксидланса ацетон ва валериан кислота $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ щосил бўлади. Даастлабки спиртларнинг тузилиш формууларини ёзинг.
4. Трифтормпропенга $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ бромид кислотанинг бирикиши Марковников қоидасига тескари боради. Бунинг сабабини тушунтиринг.
5. Этиленнинг бром билан реакциясини метил спиртида олиб борилса $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$ билан бирга $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ щосил бўлади. Реакция тенгламасини ёзинг ва тушунтиринг.
6. Таркиби C_4H_8 алкеннинг изомерларини озонлашдан щосил бўлган бирикмаларни сув билан парчаланса қандай моддалар щосил бўлади.
7. Алкенларни ишлатиш сошаларига мисоллар келтиринг.

Адабиёт:

1. О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С. 106-158.

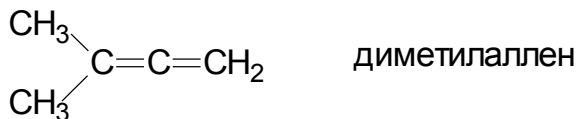
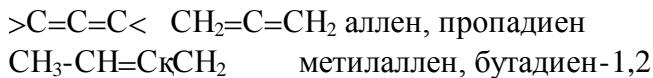
2. А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов Начала органической химии. Книга 1. М.: 1969. С. 265-277.
3. Дж.Робертс, М.Касерио Основы органической химии. Часть 1. М.: «Мир», 1978. С. 174-235.
4. А.Терней Современная органическая химия. Т. 1. М.: «Мир», 1991. С. 299-354.
5. З. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ремане Органическая химия. М.: «Химия». 1979. С.225-234.
6. Дж. Марч. В 4 Т. М.: «Мир». 1987. Т.3. С.132-157.
7. +Н. Ахмедов, Х.Й. Йўлдошев Органик кимё усуллари. I-кисм. Т.: «Университет». 1998. 44-53 б.

Маъруза № 6. Диен углеводородлар

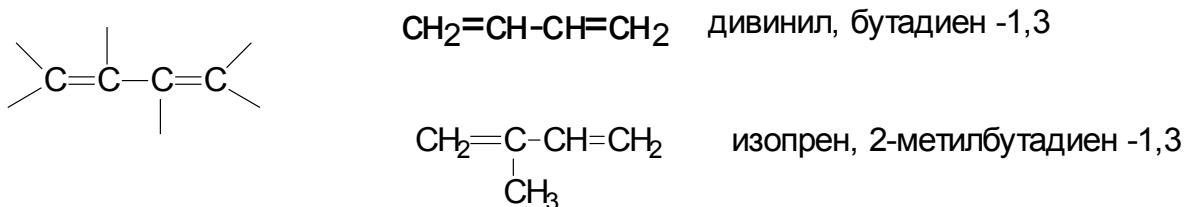
Диенларнинг номланиши, синфланиши, изомерланиши. Диенларни олиши усуллари. 1,3-диенлар. Конъюгирланган қўш боғларининг электрон тузилиши. Аллен туридаги диенлар. Тузилиши. Диенларнинг кимёвий хоссалари: галогенларнинг, водород галогенидларнинг электрофил бирикшии. Диен синтези. Полимерланиши реакциялари. Табиий ва сунъий каучук. Диенларнинг ишлатилиши

Молекуласида иккита қўш боғ тутган бирикмаларга *диен углеводородлар* дейилади. Умумий формуласи C_nH_{2n-2} . Молекулада қўш боғнинг бир-бирига нисбатан жойлашишига қараб, диенлар уч турга бўлинади.

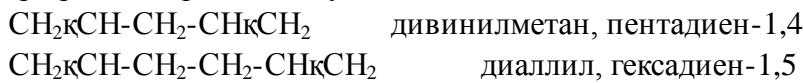
1. Аллен туридаги диен углеводородлар. М-н:



2. Конъюгирланган боғ тутган диен углеводородлар. М-н:



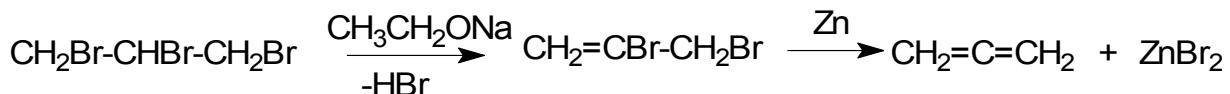
3. Ажратилган қўш боғ тутган диен углеводородлар. +ўш боғлар бир-биридан (CH_2) гурушлар орқали ажратилган бўлади.



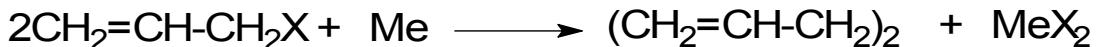
Бу тур бирикмалар ўзининг хоссалари билан алкенларга ўхшаб кетади.

Диенлар табиатда полимер щолида учрайди. Айниқса исмалоқ ўти, гевея дарахтининг ширасида изопрен каучук щолида учрайди. Диенлар асосан синтез қилиб олинади.

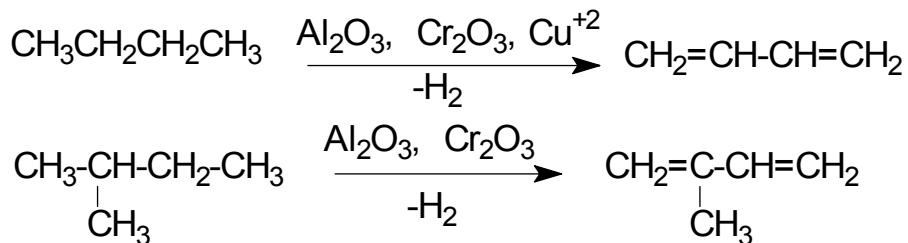
1. Аллен туридаги диенлар олишнинг умумий усули:



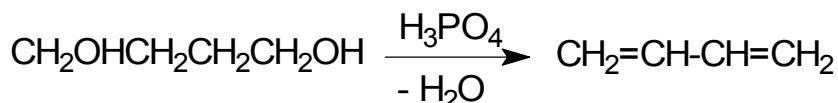
2. Ажратилган қүш боғ тутган диенларни аллил галогенидларга металлар таъсир эттириб олинади:



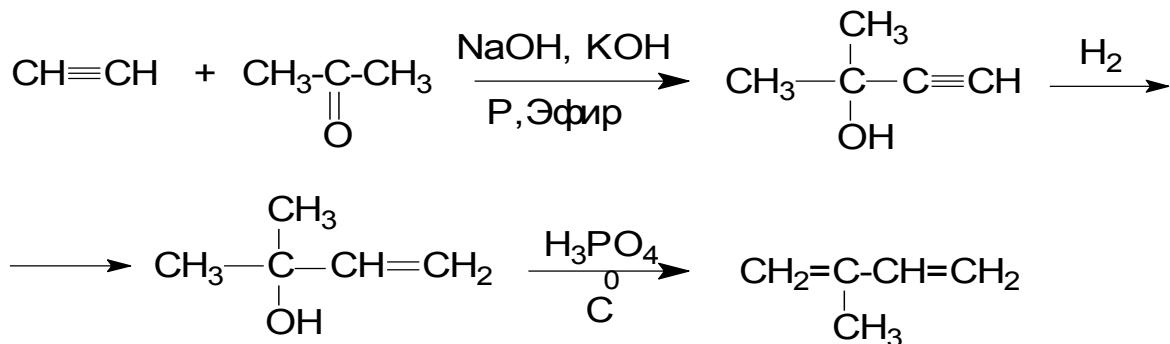
3. Конъюгирланган қүш боғ тутган диенларни синтез қилиш усуллари. а) Алканлардан дегидрогенлаш билан олиш:



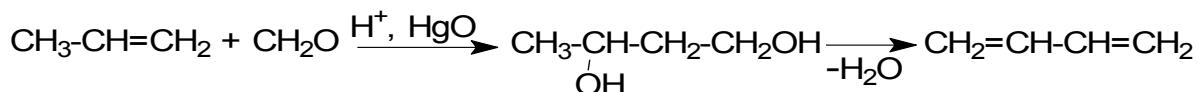
б) Гликоллардан олиш:



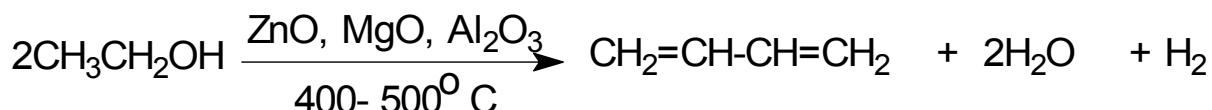
в) Ацетилен асосида диенлар олиш:



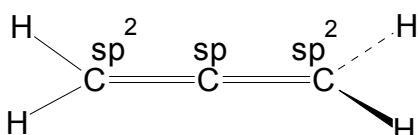
г) Пропилендан ва чумоли альдегидидан синтез қилиш.



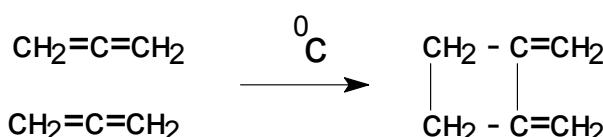
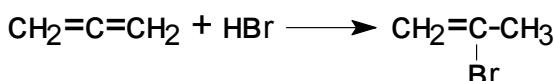
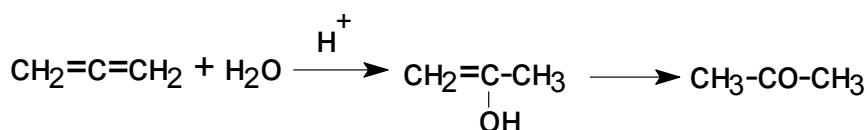
д) Лебедев С.В. усули бўйича олиш:



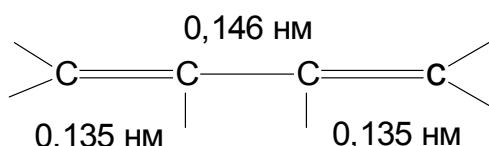
Аллен, дивинил, изопрен газ моддалар. Аллен молекуласи ўзига хос тузилишга эга бўлиб, ундаги тўртта водород атомлари иккита ўзаро перпендикуляр текисликларда ётади. Учта углерод атомлари щар хил гибридланиш щолатида бўлиб, тўғри чизиқда ётади:



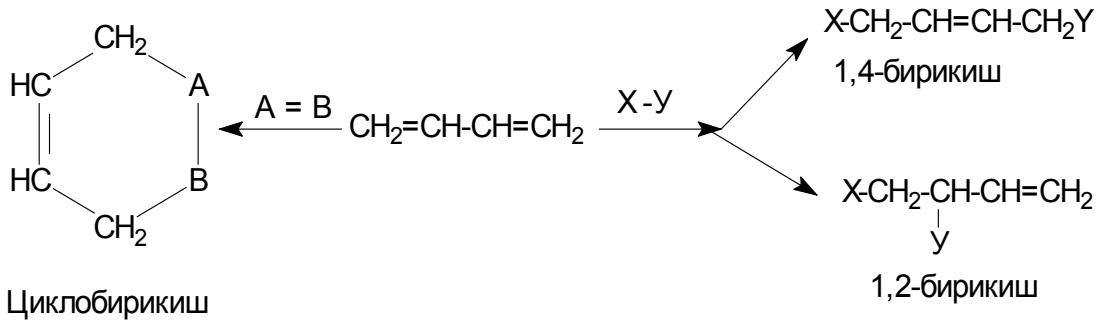
Аллен туридаги диенлар бирикиш ва полимерланиш реакцияларига осон киришади:



Бу диенлар ичида конъюгирланган боғ тутган бирикмаларнинг ащамияти катта. Бундай диен бирикмаларнинг иккита қүш боғи битта қүш боғдек реакцияга киришади. Бу боғларнинг узунлиги оддий ва қүш боғларнинг узунлигидан фарқ қилади:

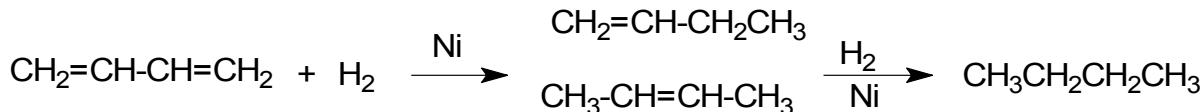


Диенлар учун бирикиш реакцияси характерли:

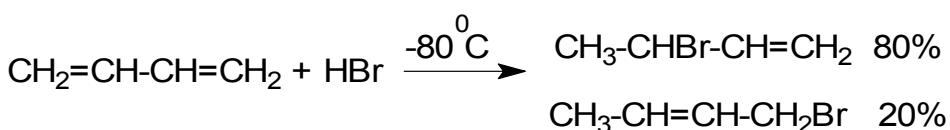
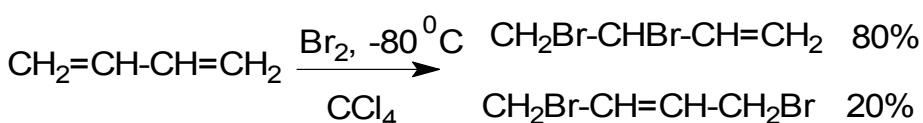


Реакциянинг боришига эритувчи, щарорат ва реагент таъсир қилади.

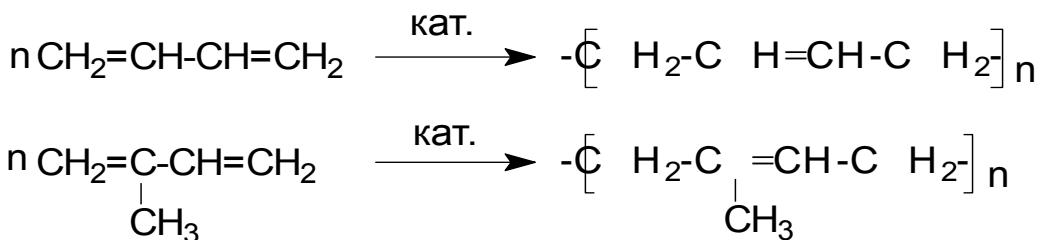
Гидрогенлаш. 1,3-Алкадиенларни алкенларга ёки алканларгача қайтариш мумкин.



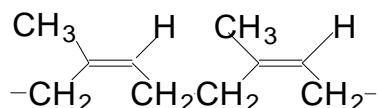
Алкадиен-1,3 га электрофил реагентлар осон бирикади:



Диенларнинг полимерланиши натрий метали ёки металлорганик бирикмалар таъсирида боради:



Табиий каучук цис-полиизопреннинг полимеридир:



Диен углеводородлар асосан синтетик каучук олиш учун ишлатилади.

Назорат саволлари:

- +уидаги углеводородларнинг тузилиш формулаларини ёзинг: бутадиен-1,2, бутадиен-1,3, изопрен, диаллил, цис-пентадиен-1,3, цис-цис-гексадиен-2,4, транс-транс-гексадиен-2,4.
- Аллил бромид ва 3-бромуутен-1 дан натрий метали таъсирида қандай диен синтез тқилиш мумкин.
- Диен углеводородга хлорнинг бирикишидан 2,5-дихлоргексен-3 ўюсил бўлади. Да-стлабки диен формуласини ёзинг ва номланг.
- 2-метилбутадиен-1,3 нинг водород, бром, водород бромид билан реакцияларини ёзинг ва ўюсил бўлган бирикмаларни номланг.
- Табиий каучукни қуруқ шайдашдан молекуляр формуласи C_5H_8 бўлган углеводород олинди. Бу углеводородни 2-метилбутадиен-1,3 эканлитини қандай исботлаш мумкин.

Адабиёт:

- О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С. 130-143.
- А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов Начала органической химии. Книга 1. М.: 1969. С. 286-302.
- Дж.Робертс, М.Касерио Основы органической химии. Часть 1. М.: «Мир», 1978. С. 286-305.
- А.Терней Современная органическая химия. Т. 1. М.: «Мир», 1991. С. 495-535.
- +Н. Ахмедов, Х.Й. Йўлдошев Органик кимё усуллари. I-қисм. Т.: «Университет». 1998. 53-55 б.

Маъруза №7. Алкинлар, номланиши ва олиш усуллари

Алкинларнинг номланиши ва изомерланиши. Уч боғни ўосил қилиши усуллари. сп-гибридланиши тушунчаси асосида уч боғни тушунтириши. Алкинларнинг физик хоссалари

Молекуласида уч боғ тутган углеводородлар алкинлар ёки ацетилен углеводородлар дейилади. Алкинларнинг гомологик қатори ацетилендан бошланади. Умумий формуласи C_nH_{2n-2} .

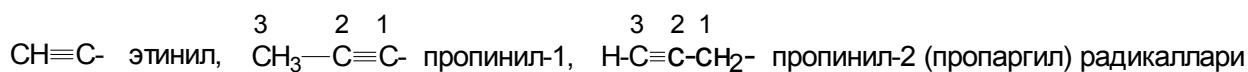
Ацетилен қатори бирикмаларида изомерланиш бутиндан бошланади ва уч боғнинг ўолати билан фарқ қиласи. C_5H_8 дан бошлаб эса изомерланиш углерод скелети билан боғлиқ бўлади.

Систематик номенклатурада ацетилен углеводородларини номлаш учун тўйинган углеводородланинг -ан қўшимчаси -ин га алмаштирилади. Узун занжир танлаб олинади ва уч боғ четга яқин томондан номерланади.

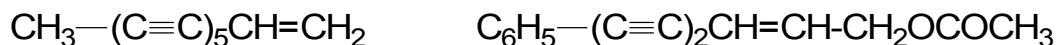
Рационал номенклатурада номлаш учун ацетилен гомологларини ацетиленнинг ўосиласи деб қаралади:

$CH \equiv CH$	этин, ацетилен
$CH_3—C \equiv CH$	пропин, метилацетилен
$CH_3—CH_2—C \equiv CH$	бутин-1, этилацетилен
$CH_3—C \equiv C—CH_3$	бутин-2, диметилацетилен
$CH_3—CH_2—CH_2—C \equiv CH$	пентин-1, пропилацетилен
$CH_3—CH_2—C \equiv C—CH_3$	пентин-2, метилэтилацетилен
$CH_3—CH—C \equiv CH$ CH_3	3-метилбутин-1, изопропилацетилен

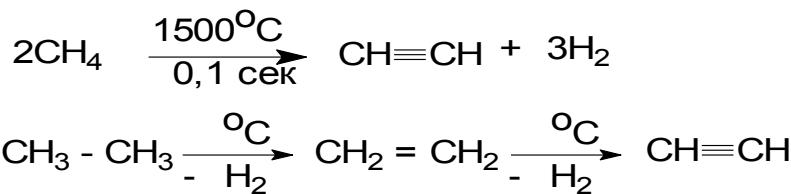
Алкин радикалларини номлаш учун унинг номига -ил қўшимчаси қўшилади:



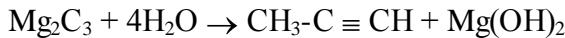
Оддий ацетилен бирикмалар табиатда эркин ўолда учрамайди. Аммо мураккаб полииинлар ўсимликларнинг гулларида учрайди:



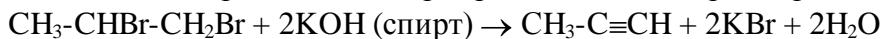
Ацетилен ва унинг гомологлари синтез қилиб олинади. Саноатда ацетилен мештан ва этандан синтез қилинади:



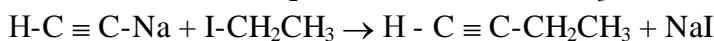
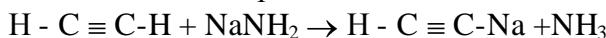
Металларнинг карбидларидан сув таъсир эттириб олинади:



Галогеналканларга KOH + спирт эритмасини таъсир эттириб олиш:



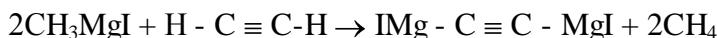
Ацетиленнинг гомологлари ацетилендан ёки алкилацетилендан олинади:



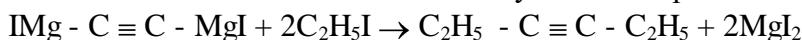
Алкилацетиленнинг галогеналкан билан реакцияси PdCl_2 катализаторлигига олиб борилса, ацетиленнинг янги гомологи ўосил бўлади:



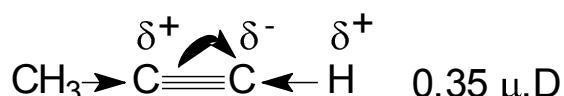
Иоцич комплекси ёрдамида олиш. Бунинг учун ацетиленга *Гринъяр* реактиви таъсир қилинади:



Синтез қилинган комплексга галогеналкан қўшиб қиздирилади:



Этин, пропин, бутинлар газ, C_5H_{10} дан бошлаб эса суюқ моддалар. Ацетиленнинг ионланиш энергияси (ИЭ) 11,4 эВ этиленга (10,4 эВ) нисбатан катта бўлиб, бу ундаги электрон кучлик боғланганлитини билдиради. Ацетилен молекуласи қутбланган эмас, аммо унга бирор алкил гурущ киритилса, у қутбланади ва дипол моментга эга бўлади:

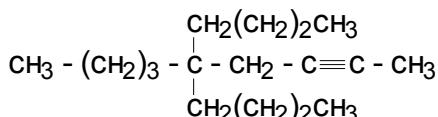
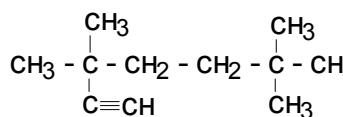


Ацетилен бирикмаларининг d_4^{20} а́а n_B^{20} лари алкенларга нисбатан юқори. C_2H_2 сувда яхши эрийди (1,15:1), ацетонда 25:1 ва ДМФА 33,5:1. Босим остида 1 щажм ацетонда 300 щажм C_2H_2 эрийди. C_2H_2 тутаб ёнади. C_2H_2 кислород оқимида ёнгандан алганнинг иссиқлиги 3150° етади. У қирқишиш ишларида ишлатилади. Ацетилен термодинамик қарорсиз модда у туртқидан портлайди.

Назорат саволлари:

+уийдаги алкинларнинг тузилиш формулаларини ёзинг: изопропилацетилен, этилтрет-бутилацетилен, 2,6-диметил-5-этил-3-пропилнонин-1.

+уийдаги бирикмаларни номланг:



3. Таркиби C_7H_{12} алкиннинг асосий занжирида 5 та углерод атоми тутган изомерларини тузилиш формулаларини ёзинг ва номланг.
4. Бутин-1 натрий амид ва этил йодиддан қандай алкин олиш мумкин.
5. 3,3-дихлорпентан, 2,2-дигром-3,3-диметилбутандан ишқорнинг спиртдаги эритмасини таъсир эттириб, қандай алкинлар олиш мумкин.

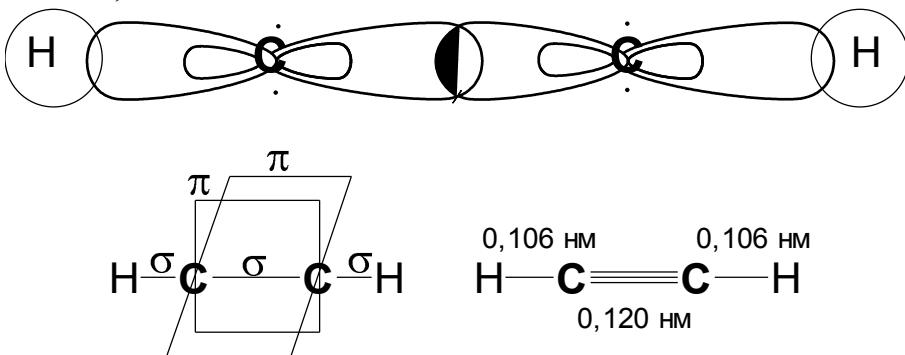
Адабиёт:

1. О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С. 144-149.
2. А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов Начала органической химии. Книга 1. М.: 1969. С. 277-279.
3. А.Терней Современная органическая химия. Т. 1. М.: «Мир», 1991. С. 355-362.
4. Р.Моррисон, Р.Байд Органическая химия. М.: «Мир». 1974. С.229-234.
5. З. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ремане Органическая химия. М.: «Химия». 1979. С.249-251.
6. +.Н. Ахмедов, Х.Й. Йўлдошев Органик кимё усуллари. I-кисм. Т.: «Университет». 1998. 55-57 б.

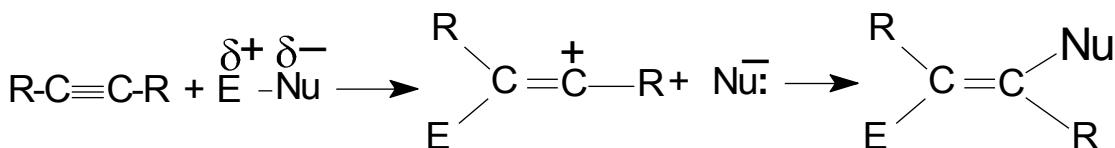
Маъруза № 8. Алкинларнинг кимёвий хоссалари

Алкинларнинг кимёвий хоссалари. Электрофил бирикши реакцияси. Механизми. Алкинларни цис- ва транс-алкенларгача қайтариши. Галоген ва сувнинг бирикшии. Галоген водородларнинг бирикшии. Алкин ваmonoалкинларнинг кислоталик хоссаси. Ишлатилиши

Алкинларда углерод атомлари sp -гибридланиши ўзатида бўлади. Битта 2s ва битта 2p орбиталлар гибридланади ва иккита эквивалент гибридланган чизиқли sp -орбиталларни ўсosил қиласди. Молекула ўсosил бўлганда углерод атомининг sp -гибридланган орбитали иккичи углерод атомининг sp -гибридланган орбиталини максимал қоплади ва ва C-C σ -боғни ўсosил қиласди. Щар бир углерод атомининг иккичи sp -орбитали водород атомларининг 1s-орбиталлари билан қопланади ва C-H σ -боғни ўсosил қиласди. C_2H_2 молекуласи битта чизиқда ётади ва sp -гибридланган орбиталлар орасидаги орасидаги бурчак 180° га teng. Щар бир углерод атомининг иккитадан электронлари иккита гибридланмаган 2p-орбиталларда жойлашади ва бу орбиталлар бир-бирини қоплаб, иккита π -боғни ўсosил қиласди:

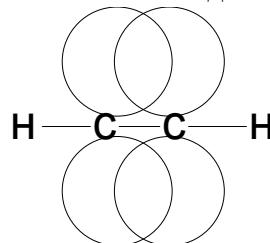


Алкинлар H-электрофиллар-HX, H_2SO_4 , X_2 билан реакцияга киришади. Бу реакцияни умумий ўзода куйидагича ёзиш мумкин:



Аммо алкинларда борадиган электрофил бирикиш реакциялари алкенларга қараганда ёмонрок боради. Бунинг қуйидаги сабаблари бор:

1. Алкинларда углерод-углерод боғи орасидаги масофа қисқарган бўлганлиги сабабли, 2р-орбиталларининг бир-бирини қоплаши ён томондан ортади:

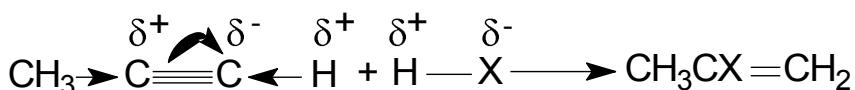


2. 2р-орбиталдаги 2 та жуфт π -электронлар ўзаро таъсиrlашади ва натижада бир бутун симметрик цилиндр шаклига ўхшаш π -электронлар системасини щосил қилади.
3. Углерод атомлари sp-гибридланиш щолатида бўлганда s δ^2 -гибридланиш щолатидаги углерод атомларига нисбатан электроманфий бўлиб қолади. Бу эса π -электронларнинг электрофил реагентларга нисбатан реакцияга киришиш қобилиятини сусайтиради. Шунинг учун алкинларда борадиган электрофил реакциялар асосан катализатор ишлатишни талаб этади.

Ацетиленга HCl секин бирикади:



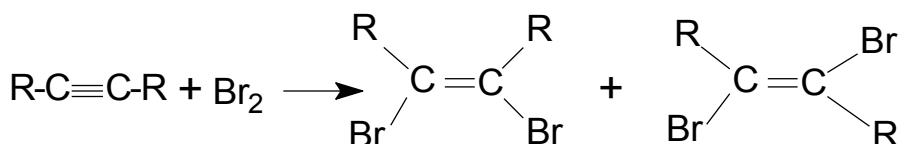
Унинг гомологларининг HCl билан реакцияси осонрок боради. Бирикиш Марковников коидасига биноан боради:



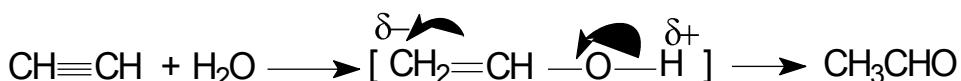
Ацетиленга цианид кислотасининг бирикишидан акрилнитрил щосил бўлади:



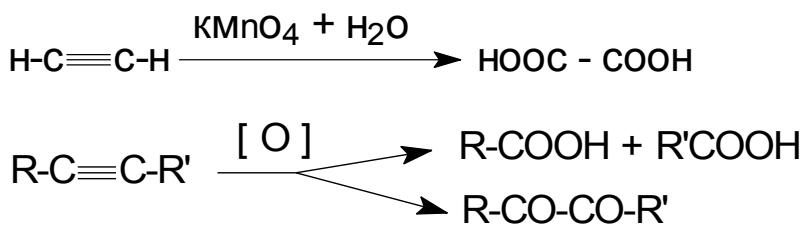
X₂- галогенлар щам секин бирикади ва цис-, транс-дигалогеналкенларнинг аралашмасини беради:



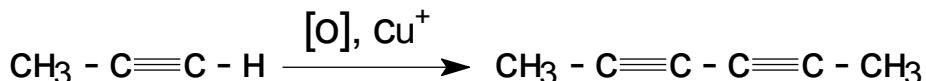
Сувнинг бирикиши HgSO₄ ва H₂SO₄ иштирокида боради:



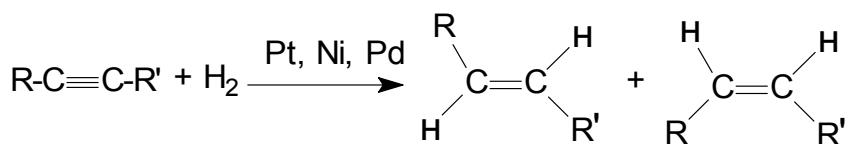
Оксидлаш: Алкинларни KMnO₄ билан оксидланса карбон кислоталар ёки α -дикетонлар щосил бўлади:



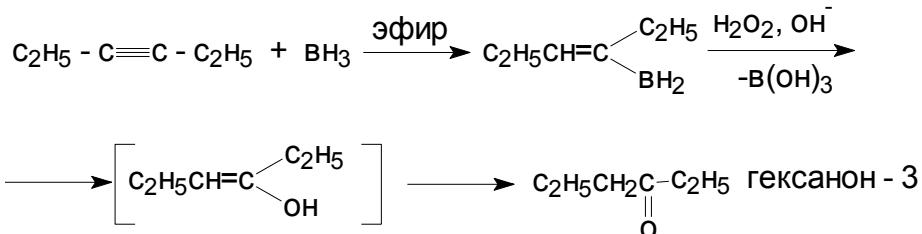
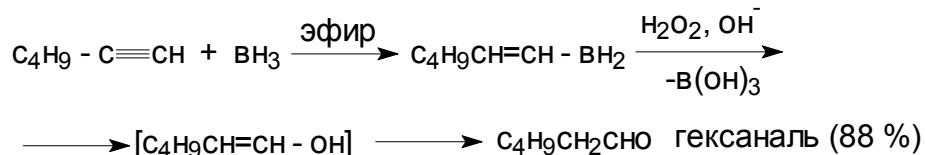
Ацетилен бирикмалари щаво кислороди ва бир валентли мис тузлари иштирокида оксидланса *дииналар* щосил бўлади:



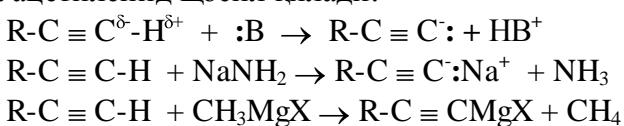
+айтариш: қайтариш натижасида цис-ва транс-алкен машсулотлар щосил бўлади:



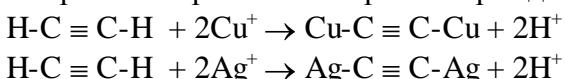
Алкинлар боргидридлар билан реакцияга осон киришади. Реакциянинг 1-босқичида борнинг моналкенил бирикмаси щосил бўлади. Уни ишқорий шароитда водород пероксид билан оксидлаб альдегид ёки кетонлар олинади:



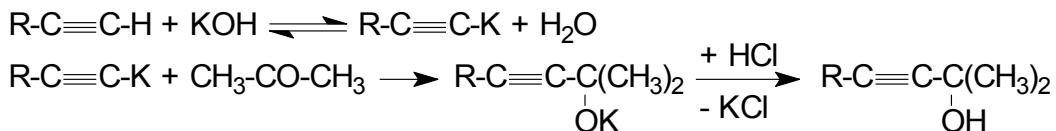
Ацетилен ва алкилацетиленларнинг С-Н боғлари щисобига кучли асослар иштирокида ацетиленид щосил қиласди:



Оғир металларнинг ионлари кам эрийдиган ацетиленидлар щосил қиласди:



Ацетилен ва унинг гомологлари КОН иштирокида альдегид ва кетонлар билан спиртларни беради:



Ацетилен саноатда қўп синтезларда хом ашё сифатида ишлатилади. Ацетилен ва унинг гомологларидан альдегидлар, кетонлар, полимерлар ва синтетик каучуклар оли-нади.

Назорат саволлари:

1. Нима учун ацетилен ва метилацетилен кислотали хоссага эга.
 2. Диметилацетилен бромланса асосан қандай бирикма щосил бўлади.
 3. Диметилацетилен ва бутин-1 ларни бир-биридан қандай реакциялар ёрдамида ажратиш мумкин.
 4. Ацетилендан фойдаланиб, метилацетилен, 4-метилпентин-1 ва 5-метилгексин-2 ларни синтез килинг.
 5. Этилацетиленнинг водород бромид билан билан реакцияси бензоил пероксиди иштирокида олиб борилса, қандай монобромалкен щосил бўлади.
 6. Таркиби C_4H_6 бўлган углеводород икки молекула бромни бириктиради, мис оксидининг аммиакли эритмаси билан реакцияга киришмайди. Бу углеводород сув билан сульфат кислотаси иштирокида қайнатилса, метилэтилкетон щосил бўлади. C_4H_6 нинг тузилиш формуласини аниқланг.

Адабиёт:

1. О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Въсшая школа». 1990. С. 147-159.
 2. А.Н.Несмейнов, Н.А.Несмейнов Начала органической химии. Книга 1. М.: 1969. С. 280-286.
 3. Дж.Робертс, М.Касерио Основы органической химии. Часть 1. М.: «Мир», 1978. С. 241-250.
 4. А.Терней Современная органическая химия. Т. 1. М.: «Мир», 1991. С. 356-383.
 5. 3. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ремане Органическая химия. М.: «Химия». 1979. С.352-357.
 6. +Н. Ахмедов, Х.Й. Йўлдошев Органик кимё усуллари. I-қисм. Т.: «Университет». 1998. 55-61 б.

Маъруза № 9. Галоидалкиллар изомерланиши, олиш усуллари

Углеводородларнинг галогенли ўсусилалари. Алифатик қатор углеводородларининг моногалогенли ўсусилалари. Номланиши, синфланиши, изомерланиши. Галоидалкилларни саноат, лабораторияда олиши усуллари

Углеводородларнинг галогенли бирикмаларини классификация қилишда углерод атомининг гибридланиши асос қилиб олинади. Гибридланиш sp^3 , sp^2 , sp бўлганлиги учун углерод атомининг атрофида ўринбосарларнинг фазовий жойлашиши тэтраэдрик, тригонал, диагонал бўлади.

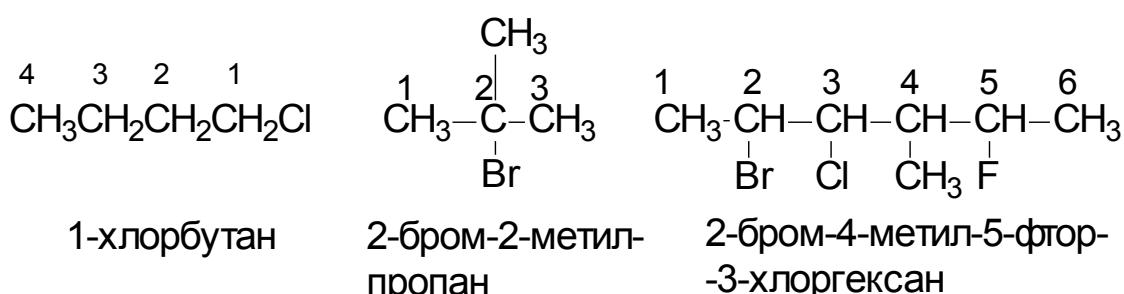
- I. $C_{(sp^3)}\text{-X}$ боғли галоидбирикмалар: $\text{RCH}_2\text{-X}$, RCHXR , R_3CX , RCX_3 , RCHX_2 , CX_4
 - II. $C_{(sp^2)}\text{-X}$ боғли галоидбирикмалар: R_2CkCRX
 - III. $C_{(sp)}\text{-X}$ боғли галоидбирикмалар: $\text{R-C}\equiv\text{C-X}$

Бу бирикмалар бир-биридан ўзларининг физикавий ва кимёвий хоссалари билан кескин фарқ қиласди.

Биринчи тур $C_{(sp^3)}$ -Х галоидбирикмалари. Тўйинган углеводородларнинг битта ёки бир неча водородларининг галогенга алмашишидан галогенли бирикмалар щосил бўлади. CH_3Br , CH_2Br_2 , $CHBr_3$, CBr_4 , CH_3CH_2I , CH_2ClCH_2Cl , CCl_3CCl_3 .

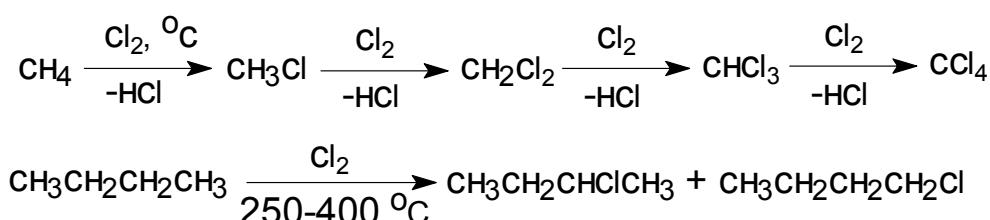
Галогенли бирикмаларда изомерланиш углеводород скелетининг тузилишига ва занжирдаги галоген атомининг щолатига боғлиқ. Изомерланиш қаторнинг учинчи аъзосидан бошланади. Оддий галогенли бирикмаларни номлаш учун радикалнинг номига галоиднинг номи кўшиб айтилади: CH_3Cl - метил хлорид, CH_3CH_2Cl - этил хлорид, $CH_3CH_2CH_2Br$ - пропил бромид, $CH_3(CH_3)CH_2Br$ - изопропил бромид ва Ѣшокозо. Айрим галогенли бирикмалрни тасодифий номда номлаш мумкин: $CHCl_3$ - хлороформ, $CHBr_3$ - бромоформ, CHF_3 - йодоформ. Тўла галогенланган углеводородларни номлаш учун *перкўшимчаси* кўшилади. C_2F_6 -перфторэтан, C_3Cl_8 -перхлорпропан, C_5F_{12} -перфторпентан.

Галогенуглеводородларни номлаш учун энг узун занжир танлаб олинади ва углерод атомлари номерланади. Сўнгра алфавит тартибида ўринбосарларнинг номи ёзилади:

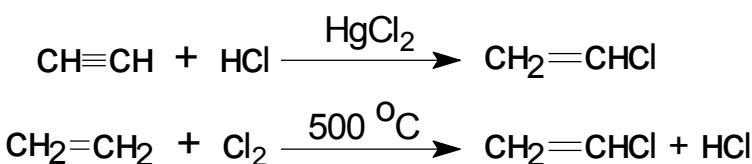


Галогенбирикмалар табиатда соф щолда учрамайди. Улар турли усуллар билан синтез қилинади.

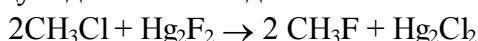
Саноат усуллари. Саноатда алканларни юқори щароратда хлорлаш олиб борилаади:



Реакция натижасида хлорли бирикмаларнинг аралашмаси щосил бўлади. Бу аралашмани ўзидаб тоза моддалар ажратиб олинади ёки аралашманинг ўзи ишлатилиди. Техник жиҳатдан мущим галогенли бирикмалар ацетилендан ва этилендан олинади:



Фторли бирикмалр эса хлорметан ва тетрахлорметандан фторнинг металл тузларидан қўйидагича олинади:

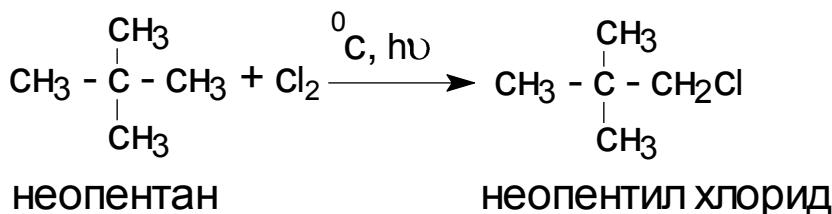


Мүштим полифторли бирикмалар түйинган углеводородлардан кобальт фторид таъсирида синтез қилинади:

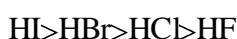


Галогенли бирикмалар лабораторияда қуидаги усуллар билан синтез қилинади:

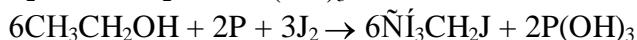
1. Айрим алканлардан олинади:



2. Спиртлардан олиш:



Спиртлардан PCl_3 , $POCl_3$, PCl_5 ва бошқалар ёрдамида олиш мүмкін: $6RCH_2OH + 2P + 3Br_2 \rightarrow 6RCH_2Br + 2P(OH)_3$

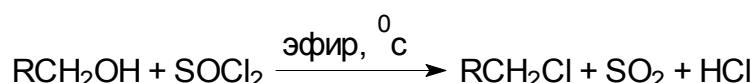


Реакция спиртнинг тузилишига караб, S_N1 ёки S_N2 әдәйеçшә айдалае.

Сіёдөйеаділә реакцияга киришиш қобиляти қуидаги қаторда камайиб боради:

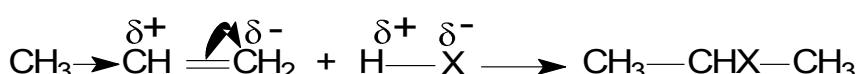
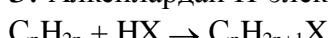


Тоза шолдаги алкил хлоридларни олишнинг энг яхши усули спиртларни тионилхлорид билан реакцияси шисобланади. Реакция тез ва қўшимча машсулот щосил қилмасдан боради:



Бу реакция S_N1 механизмда боради.

3. Алкенлардан Н-электрофиллар ёрдамида олиш:



4. Карбон кислота тузларидан галоген таъсири таъсири олиш: $RCOONa + AgNO_3$



Галоидбирикмалар газ ёки суюқ моддалардир. Улар сувдан оғир ва унда эримайды. Йодли бирикмалардан фторли бирикмаларга ўтган сари қайнаш щарорати камаяди: $RI > RBr > RCl > RF$

Бирламчи галоидалкилларнинг физик константалари

Формуласи ва номи	+айнаш ша- пора-ти, $^0 C$	Формуласи ва номи	+айнаш ша- пора-ти, $^0 C$	Формуласи ва номи	+айнаш ша- пора-ти, $^0 C$
CH_3Cl иадеे дөйееда	-23,7	CH_3Br иадеे бромеа	+3,6	CH_3J иадеे йұдеа	42,5

C ₂ H ₅ Cl этил хлорид	+12,4	C ₂ H ₅ Br этил бромид	38,4	C ₂ H ₅ J этил йодид	72,3
C ₃ H ₇ Cl пропил хло- рид	46,6	C ₃ H ₇ Br пропил бро- мид	71	C ₃ H ₇ J пропил йодид	102,5
C ₄ H ₉ Cl бутил хлорид	78,5	C ₄ H ₉ Br бутил бромид	101,6	C ₄ H ₉ J бутил йодид	130,4
C ₅ H ₁₁ Cl амил хлорид	108,4	C ₅ H ₁₁ Br амил бромид	127,9	C ₅ H ₁₁ J амил йодид	154,2

Галоидбирикмаларнинг H₃C^{δ+}-X^{δ-} боғи қутбланган.

Назорат саволлари:

Органик моддалар таркибидаги галогенни қандай аниқлаш мумкин.

C₄H₉J, C₄H₈N₂I₂, C₂H₄BrCl, C₃H₄Br₂, C₃H₅Br₃, C₂H₂N₂I₄, галогели бирикмаларнинг изомерлари тузилиш формулаларини ёзинг.

2,3-дихлорбутандан 2,2-дихлорбутан синтез қилиш реакция тенгламасини ёзинг.

Ацетилендан винил хлорид, трихлорэтилен, тетрахлорэтан синтез қилиш реакция тенгламаларини ёзинг.

C₅H₁₁OH спиртнинг изомерларини ёзинг ва PBr₃ билан амил бромидлар синтез қилинг.

Оптик фаол бутил спиртидан қандай реагент таъсир эттириб, оптик фаол бутил хлорид олиш мумкин.

Изобутиленга HBr нинг бензоил пероксида иштирокидаги реакциядан қандай бутил бромид ўссоли бўлади. Реакция боришини изошланг.

Адабиёт:

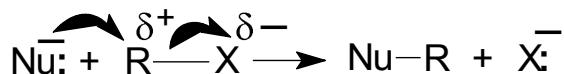
1. О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С. 219-228, 236-240, 245-248.
2. А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов Начала органической химии. Книга 1. М.: 1969. С. 75-80.
3. Дж.Робертс, М.Касерио Основы органической химии. Часть 1. М.: «Мир», 1978. С. 315-370.
4. А.Терней Современная органическая химия. Т. 1. М.: «Мир», 1991. С. 356-383.
5. З. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ремане Органическая химия. М.: «Химия». 1979. С.283-302.
6. Р.Моррисон, Р.Байд Органическая химия. М.: «Мир». 1974. С.442-446.
7. +Н. Ахмедов, Х.Й. Йўлдошев Органик кимё усуллари. I-қисм. Т.: «Университет». 1998. 14-22 б.

Маъруза №10. Галоидбирикмаларнинг кимёвий хоссалари

Галоидбирикмаларнинг кимёвий хоссалари. Углерод-галоген боғи қутбланишини галоген атомининг табиатига боғлиқлиги. Нуклеофил ва нуклеофиллик. Нуклеофил алмашиниш реакциялари. S_N1, S_N2, S_Ni механизmlар ва уларнинг фазовий кимёси. Реакция маъсулотлари нисбатининг нуклеофил ва асоснинг табиатига, концентрациясига, суб-

стратнинг тузилишига, эритувчининг табиатига боғлиқлиги. Амбидент ионлар. Тўйинмаган галоидбирикмалар. Олии усуллари, кимёвий хоссалари, ишилатилиши

Галоидбирикмаларнинг углерод-галоген боғи қутбланган бўлганлиги учун турли реакцияларга осон киришади. Бу реакциялар нуклеофил механизмда боради. Нуклеофил алмашиниш реакциясида нуклеофил реагент-Nu: ўзининг тақсимланмаган электрон жуфти билан субстрат ($R^{\delta+}-X^{\delta-}$) молекуласининг электрон булути зичлиги нисбатан камайган реакция марказига шужум қилиб, \square -боғни гетеролитик узди ва углерод билан боғланган X: ни электрон жуфти билан сиқиб чиқаради:



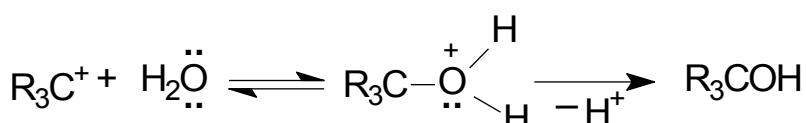
Нуклеофилнинг щужуми билан борадиган реакцияларга нуклеофил алмашиниш реакциялари дейилади. Нуклеофил реагентлар деб, тақсимланмаган электрон жуфтини ёки қутбли боғнинг иккита боғловчи электронини реакцияларда осон бериб, электрофил билан боғ щосил қиласидан электронодонор хоссага эга бўлган заррачаларга айтилади. Буларга тақсимланмаган электрон жуфти тутган анионлар, ион жуфтлари ва кучли ионланишга миол бўлган қутбли нейтрал молекула киради. Атомлари тақсимланмаган электрон жуфтлари тутган ёки нисбатан кичик ионланиш энергиясига эга бўлган нейтрал бирикмалар щам нуклеофил бирикмаларга киради. Нуклеофил алмашиниш реакциясининг икки хил механизми бор:

1. Мономолекуляр нуклеофил алмашиниш реакциялари, белгиси S_N1 ;
2. Бимолекуляр нуклеофил алмашиниш реакциялари, белгиси S_N2 ; 1 сони мономолекуляр, 2 сони эса бимолекуляр реакция эканлигини билдиради.

Учламчи радикал тутган галогеналканларнинг реакцияси S_N1 механизmdа икки босқичда боради:



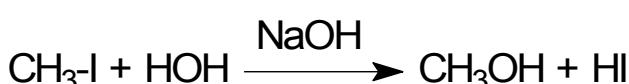
Иккинчи босқичда карбокатион нуклеофил реагент билан реакцияга киришади:



Реакциянинг тезлиги R_3CX нинг концентрациясига боғлиқ бўлади.

$\propto k [R_3CX]$

Бирламчи галогеналканларнинг нуклеофил алмашиниш реакцияси S_N2 механизmdа боради. Бунга метил йодиднинг реакцияси мисол бўлади:



Реакциянинг тезлиги метил йодид ва ишқорнинг концентрациясига тўғри пропорционалдир: $\propto k [CH_3I] [OH^-]$

Галоидбирикмаларнинг реакцияга киришиш қобилияти хлорли бирикмалардан бромли бирикмаларга ва иодли бирикмаларга ўтган сари ортиб боради. Галоидбирикмаларни реакцияга киришиш қобилиятига қараб уч турга бўлинади:

- Нормал реакцияга киришадиган галоид бирикмалар: CH_3I , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$;
- Реакцияга киришиш қобилияти юқори бўлган галоид бирикмалар: $\text{CH}_2\text{ClCH}-\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{CHClCH}-\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHBr}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$;
- Реакцияга киришиш қобилияти ёмон бўлган галоидбирикмалар: CH_2ClCHCl , CH_2ClCHBr , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$.

Галоидбирикмаларни реакцияга киришишдаги фарқини сезиш учун бир хил шароитда уларни гидролиз реакцияси олиб борилади. Биринчи тур галоидбирикмалари реакцияга нормал киришади. Иккинчи тур бирикмалари эса жуда осон ва учинчи тур галоидбирикмалар ёмон реакцияга киришади.

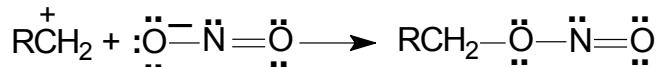
Галогеналканлардан нитробирикмалар ёки эфир олиш мумкин. Агар галогеналкан AgNO_2 билан реакцияга киритилса асосан эфир щосил бўлади:



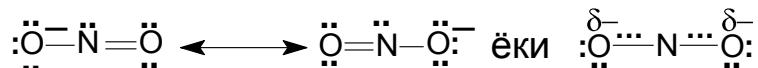
Реакция $S_{\text{N}}1$ механизмда боради. Кумуш иони галоидбирикмадан галоидни тортиб олади ва карбокатион щосил бўлади.



Нитрат анион электрон зичлиги юқори бўлган кислород атоми билан карбкатионга шужум қиласди:



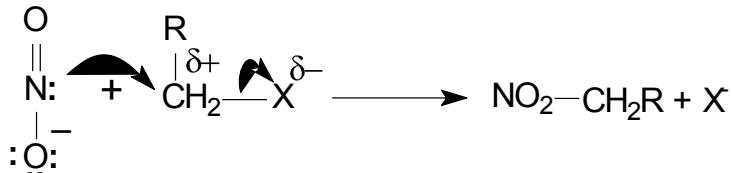
Нитрит анион амбидент ион бўлиб, у икки хил реакцияга киришади:



Бу реакция учун NaNO_2 , ва ДМФА ишлатилса нитробирикма щосил бўлади:



Реакция $S_{\text{N}}2$ механизмда боради ва нуклеофил фаоллиги юқори бўлган азот атомининг тақсимланмаган электрон жуфтининг щужуми билан бошланади:



ДМФА натрий ионини сольватлайди.

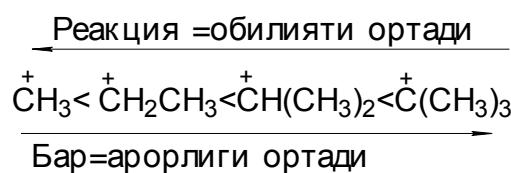
Галоидалкилларни цианид кислота билан реакцияси щам икки хил йўналишда боради. Бирламчи галоид алкилнинг AgCN билан реакцияси изонитрилни беради ва реакция $S_{\text{N}}1$ механизмда боради:



Реакцияга реагент сифатида $\text{Na}^+[\text{CN}]^-$ олинса, реакция S_N2 механизмда боради ва нитрил бирикма щосил бўлади:



Умуман, карбокатионларнинг барқарорлиги ва уларнинг реакцияга киришиш қобилияти қўйидагича ўзгаради:



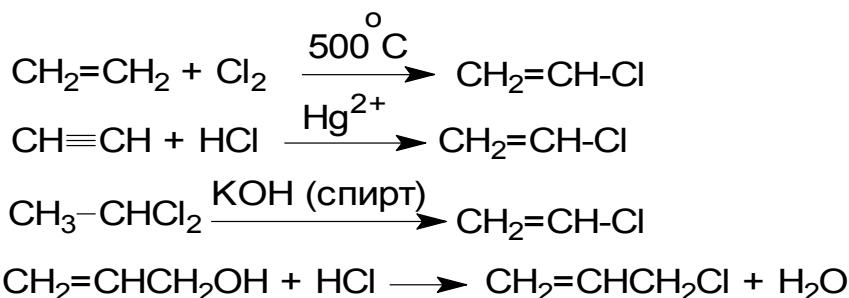
Метилгалогениддан учламчи галогенид бирикмаларга ва улардан бензилгалогенидларга ўтган сари мономолекуляр реакцияларнинг тезлиги қўйидагича ортиб боради: $\text{CH}_3\text{X} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{X} < (\text{CH}_3)_3\text{CX} < \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{X} < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{X} < (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHX} < (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CX}$.

Умуман, галогеналканлардан спиртлар, карбон кислоталар ва Ѣакозо органик бирикмаларнинг барча синфларини олиш мумкин.

Тўйинмаган галоидбирикмалар. Алкенларнинг бир ёки бир неча водороди ўрнини галоген олишдан тўйинмаган галоидбирикмалар щосил бўлади. Улар икки турули бўлади. Винил туридаги ва аллил туридаги галоидбирикмалар:

CH_2CHCl	винил хлорид, 1-хлорэтен
CH_2CHBr	винил бромид, 1-бромэтен
$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$	аллил хлорид, 3-хлорпропен
$\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{Cl}$	1-хлорбутен-2

Бу галоидбирикмалар қўйидагича синтез қилинади:

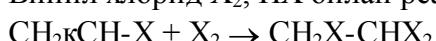


Винил хлорид, винил фторид, тетрафторэтлен оддий шароитда газ моддалар. Аллил бромид, аллил хлорид қўзни ёшлантирадиган суюқлик.

Винил хлорид алмашниш реакциясига киришмайди.

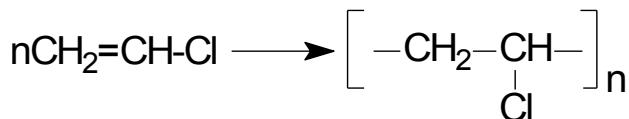
Углерод галоген боғи мустаҳкам боғ бўлиб, унинг узунлиги 0,169 нмга teng.

Винил хлорид X_2 , HX билан реакцияга киришади:

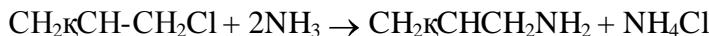
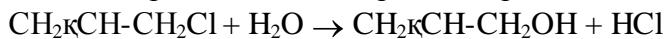




Винил хлорид осон полимерланиш реакциясига киришади:



Аллил хлорид алмашиниш реакциларига яхши киришади:



Ишлатилиши: винил хлорид, винил фторид, тетрафторэтилен полимерлар олиш учун ишлатилади.

Назорат саволлари:

- +уидаги $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCl}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{I}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Cl}$ галоидбирикмаларни алмашиниш реакциясидаги реакцияга кириш қобилиягининг ортиб бориши қаторини тузинг ва изоощланг.
- Этил хлорид, винил хлорид, аллил хлоридларнинг қайси бирининг C-Hal боғи гидролиз реакциясига ёмон киришади. Жавобингизни изоощланг.
- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ таркибли модда гидролиз қилинса учламчи спирт щосил бўлади, агар уни дегидробромлаш реакциясига учратилса триметилэтилен чиқади. $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ нинг тузилиш формуласини ёзинг.
- 1,2-Дибромэтан ва 1,1-дибромэтанлар изомер моддалар бўлиб, уларни қандай реакциялар ёрдамида фарқлаш мумкин.
- $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ модда KCN ва AgOH билан реакцияга киришмайди, Аммо водород бромид билан таъсирашибидан 2,2-дибромпропан щосил бўлади. $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ нинг тузилиш формуласини ёзинг.
- Неопентилбромидни иод билан реакциясидан яхши унум билан неопентилиодид щосил бўлади. Бу реакциянинг механизмини таклиф этинг ва изоощланг.

Адабиёт:

- О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С. 229-241, 245-248.
- А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов Начала органической химии. Книга 1. М.: 1969. С. 80-90.
- Дж.Робертс, М.Касерио Основы органической химии. Часть 1. М.: «Мир», 1978. С. 308-384.
- А.Терней Современная органическая химия. Т. 1. М.: «Мир», 1991. С. 167-252.
- Р.Моррисон, Р.Бойд Органическая химия. М.: «Мир». 1974. С.446-475.
- З.Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ремане Органическая химия. М.: «Химия». 1979. С.124-171, 283-302.
- +Н. Ахмедов, Х.Й. Йўлдошев Органик кимё усуллари. I-қисм. Т.: «Университет». 1998. 14-43 б.

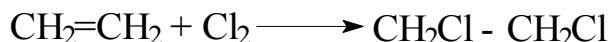
Маъруза № 11. Ди- ва полигалоид бирикмалар. Металлорганик бирикмалар

Ди- ва полигалоидбирикмаларнинг турлари, уларнинг тузилиши, номланиши, олининиши, ишлатилиши. Металлорганик бирикмаларнинг олининиши

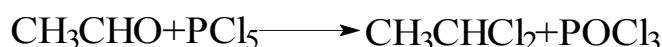
Таркибиди икки ва ундан ортиқ галоген атоми тутган бирикмаларга полигалоид-бирикмалар дейилади.

Түйинган, этилен ва ацетилен углеводородларнинг битта, иккита ва щакозо вогород атомлари галогенга алмашган бўлади. М-н, CH_3Cl метил хлорид, CH_2Cl_2 метилен хлорид, CHCl_3 хлороформ, CCl_4 тетрахлорметан, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 1,2-дихлорэтан, $\text{CH}_3-\text{CHCl}_2$ 1,1-дихлорэтан, $\text{CCl}_3-\text{CCl}_3$ гекса- хлорэтан, $\text{ClCH}_2\text{CHCl}_2$ 1,2-дихлорэтилен, $\text{Cl}_2\text{C}_2\text{H}_2$ 1,1-дихлорэтилен, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}_2$ 3,3-дихлорпропен-1 ва ўз-зо.

Дигалоидли бирикмаларни олиш алкенларга галоид бириктириш билан амалга оширилади:



Альдегид ва кетонларга PCl_3 ёки PCl_5 таъсир эттириб геминал галоидбирикмалар олинади:



Галоид атомлари щар хил углерод атомида жойлашган дигалоидбирикмаларни олиш учун тўйинмаган галоидбирикмаларга пероксидлар иштироқида HBr таъсир эттирилади:



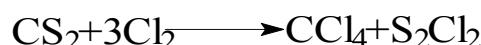
Полигалоидли бирикмалардан CHCl_3 , CHI_3 ва CCl_4 лар катта ащамиятга эга.

Хлороформ хлоральга КОН таъсир эттириб олинади:

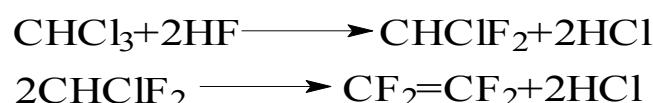


Йодоформ эса спирт ёки ацетонга йод ва ишқор таъсир эттириб олинади.

Тетрахлорметанни CCl_4 углерод сульфидга хлор таъсир эттириш билан синтез қилиш мумкин:



Кимё саноати учун мущим ащамиятга эга бўлган тетрафторэтилен хлороформга суюқ HF таъсир эттириб олинади:



Винилиден хлорид винил хлоридга ўхшаш полимерлар саноатида ишлатилади ва уни қуидагича олинади:



Симметрик дихлорэтилен ацетиленга кам миқдордаги хлор таъсир эттириш билан олинади:



Гексахлорэтандан 1 моль хлор ажратиш билан 1,1,2,2-тетрахлорэтен щосил бўлади:



Тетрахлорэтилен полимерланиш реакциясига киришмайди.

Полигалоген бирикмалар полимерларни эритувчиси сифатида (метилен хлорид, тетрахлорметан, дихлорметан), тиббиётда ва саноатда фреонлар сифатида (CCl_3F , CCl_2F_2 , CHClF_2 , $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$, $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_5$) ишлатилади.

Металлорганик бирикмалар. Металлорганик бирикмалар органик бирикмалар синфининг катта қисмини ташкил қиласди. Металлорганик бирикмалар реакцияга киришиш қобилияти кучли бўлган органик бирикмалардир.

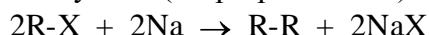
Органик бирикмалар даврий системанинг I, II, III группа ва ўзгарувчан валентли (Ti , Cr , Fe , Co , Ni , Pd , Pt) металлари билан углерод-металл боғлари щосил қилишлари натижасида металлорганик бирикмалар щосил бўлади.

Металлорганик бирикмаларнинг номланиши углеводород қолдиги ва металл номларидан щосил бўлади:

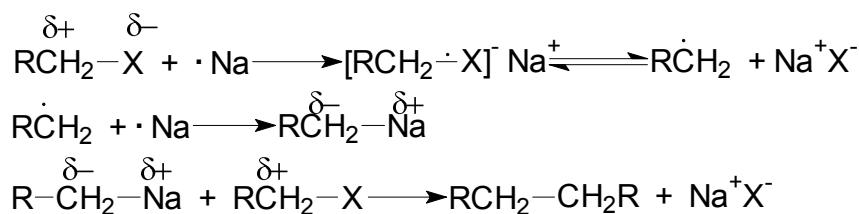
CH_3Na -метилнатрий, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}$ -фенилнатрий, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$ -ди-этилсимоб ва Ѣ-зо.

Галогеналканлар металлар билан ўзаро таъсирашиб металлорганик бирикмалар щосил қиласди ва улардан фойдаланиб турли хил органик бирикмалар синтез қилинади.

Галогеналканлар натрий билан реакцияга киришади ва охирги машсулот сифатида тўйинган углеводород щосил бўлади (Вюрц реакцияси):



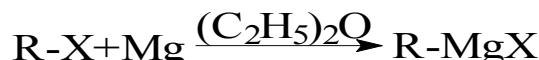
Реакция кучли электронодонор бўлган Na атомидан галогенга электронларнинг силжиши орқали бошланади. Бунда оралиқ машсулотлар сифатида озод радикаллар ва натрийорганик бирикмалар щосил бўлади:



Литийорганик бирикмалар N_2 ёки Ar атмосферасида эритувчи иштирокида галогенуглеводородларга литий метали таъсир эттириб олинади:



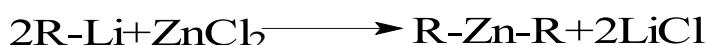
Магнийорганик бирикмаларни эса тетрагидрофуран ёки қуруқ диэтил эфири эритмасида галогенуглеводородлар билан магний метали таъсирида олиш мумкин:



Рухорганик бирикмалар биринчи марта Э.Франкланд томонидан 1849 йили рухга этил йодид таъсир эттириб олинган:



Рухорганик бирикмалар асосан литийорганик бирикмаларга сувсиз ZnCl_2 таъсир эттириш билан олинади:



Алюминийорганик бирикмалар одатда алкилйодидларга алюминий таъсир эттириб синтез қилинади:



Триалкилалюминий техникада 100-120° С да босим остида алкен, водород ва майдаланган алюминийдан олинади:



Бу бирикма щавода ёниб кетади.

Назорат саволлари:

C₅H₁₀Cl₂ галоген бирикманинг изомерларини ёзинг ва систематик номенклатура бўйича номланг.

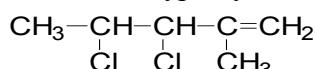
Пропион альдегиди PCl₅ билан реакцияга киришса қандай дигалогенли бирикма щосил бўлади.

3,3-диметил-1,4-дихлорбутен-1 нинг тузилиш формуласини ёзинг.

Метилацетиленни қайси дигалогенли бирикмадан олиш мумкин. Реакция тенгламасини ёзинг ва шароитини кўрсатинг.

Этил бромид ва пропил бромид натрий метали билан реакцияга киришганда қандай моддалар щосил бўлади. Реакция тенгламасини ёзинг.

+уидаги бирикмани щалқаро номенклатура бўйича номланг:



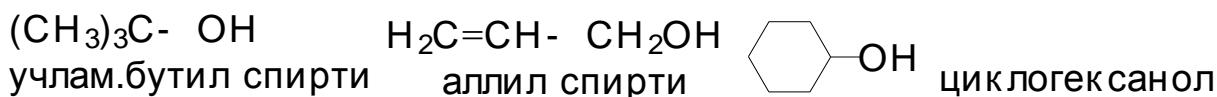
Адабиёт:

1. О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С.219-223, 229, 248-256.
2. А.Терней Современная органическая химия. М.: «Мир». 1981. Т.1. С.235-244.
3. К.Н.Ахмедов, Х.Й.Йўлдошев Органик кимё усуллари. 1-кисм Т.: «Университет». 1998. 113-148 б.

Маъруза № 12. Спиртлар

Спиртларнинг турлари ва номланиши. Спиртларнинг олиниши усуллари. Кимёвий хоссалари. Ишлатилиши. Оддий эфирларнинг номланиши ва олиниши. Ишлатилиши

Спиртлар деб, R-OH умумий формулага эга бўлган бирикмаларга айтилади. Бу ерда R-алкил гуручи бўлиб, бирламчи, иккиласмчи, учламчи бўлиши, очик занжирли, щалқали, ёки қўш боғ ёки ароматик щалқа тутиши мумкин:



Тўйинган спиртлар З хил-карбинол бўйича, систематик ва тарихий номенклатуралар асосида номланади. М-н:

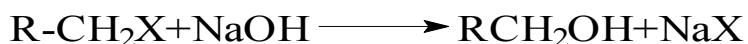
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ метилкарбинол, этанол, этил спирти

$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OH}$ изопропилкарбинол, 2-метилпропанол, изобутил спирти



$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{OH}$ триметилкарбинол, 2-метилпропанол-2, учлам.бутыл спирти
ва ўз 30

Спиртлар галоидалкілларни сув ёки NaOH билан гидролиз қилиб олинади. Сув билан гидролиз қилинганда реакция қайтар, ишқор билан гидролиз қилинса охиригача боради:

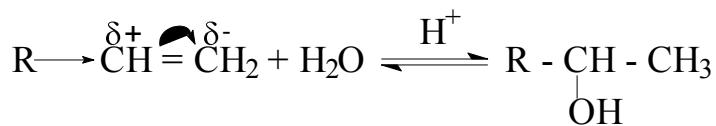


Спиртларни магнийорганик бирикмалар асосида синтез қилиш мүмкін:

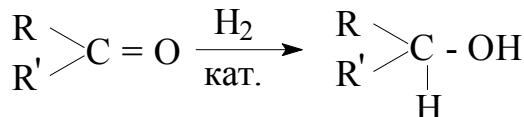


Бу усулда чумоли альдегиддан бирламчи, бошқа альдегидлардан иккіламчи, кетонлардан учламчи спиртлар шосил бўлади.

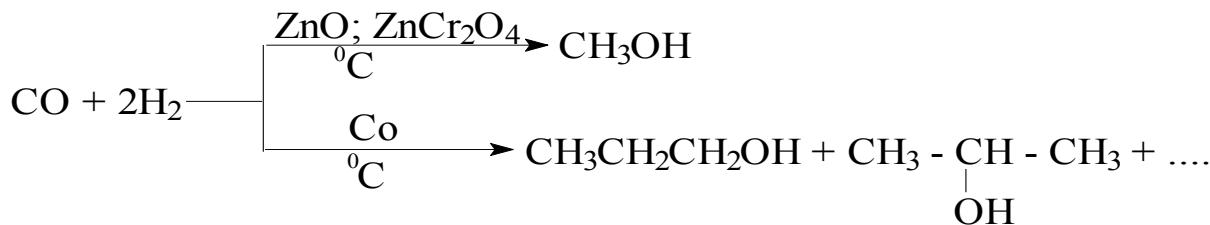
Спиртларни олиш усулларидан бири алкенларга сув таъсир эттиришдир. Бу реакция H_2SO_4 , H_3PO_4 , Al_2O_3 лар иштироқида боради. Бунда кислота фаол протон беради ва у алкенга бирикиб, сув молекуласининг биришига олиб келади:



Спиртларни альдегид ва кетонларни Ni , Pt , Pd иштироқида водород билан қайтариб олинади:



Спиртларни оксосинтез усули бўйича $\text{CO}+\text{H}_2$ дан олиш мүмкін. Бунда ишлати-лаётган катализаторларнинг табиатига қараб метанол ва бошқа тўйинган спиртларнинг аралашмаси шосил бўлади:



Спиртларнинг реакцияга киришиш қобилияти ундаги $\text{O}-\text{H}$ гуруши ва алкил ради-калиниг табиати билан белгиланади.

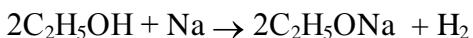
Спиртлар құксиз кислоталардир:

Спирт CH_3OH $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $(\text{CH}_3)_2\text{CHON}$ $(\text{CH}_3)_3\text{CHON}$

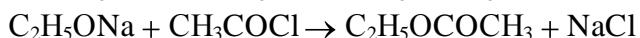
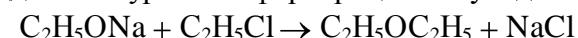
pK _a	15,2	15,8	16,9	19,2
(сүндаги				
эритма				
учун)				

Энг кучли кислота метанол щисобланади.

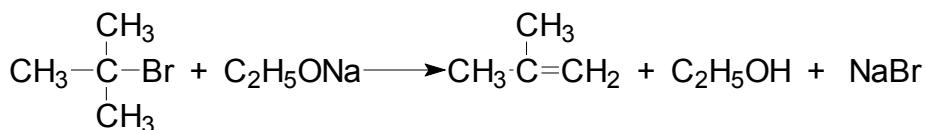
Спиртлар натрий металы билан реакцияга киришиб алкоголятларни щосил қиласы:



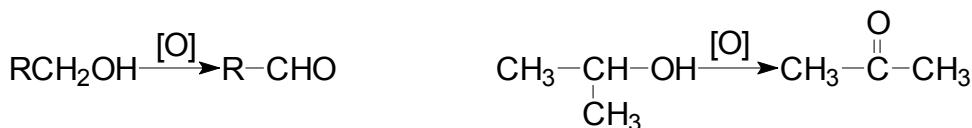
Алкоголятлар кучли асослар бўлиши билан бир қаторда кучли нуклеофил реагентлар щисобланади. Улар осон алкилланади (Вильямсон реакцияси) ва ацилланади. Реакция натижасида оддий ва мураккаб эфирлар щосил бўлади:



Алкоголятлар таъсирида галогеналканлардан галогенводородлар ажралиб, этилен ва ацетилен углеводородлар щосил бўлади:



Бирламчи спиртлар оксидланиб альдегидларни, иккиламчи спиртлар эса кетонларни щосил қиласы:



Метанол йилига 10 млн. тоннадан ортиқ ишлаб чиқарилади. У бошқа эритувчиларни (оддий ва мураккаб эфирларни) синтез қилишда асосий хом ашё щисобланади. Шунингдек спиртлар (этанол) Лебедев усули билан бутадиен олишда, ацетон олишда (изопропил спирт), пластификатор (бутанол-1) олишда ишлатилади.

Оддий эфирлар. Оддий эфирлар деб, спирт молекуласидаги водороднинг углеводород қолдигига алмашишидан щосил бўлган бирикмаларга айтилади. Бунда углеводород қолдиги бир хил ($\text{R}-\text{O}-\text{R}$) ёки щар хил ($\text{R}-\text{O}-\text{R}'$) бўлиши мумкин.

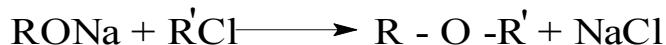
Оддий эфирларни куйидагича номланади:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O- C}_2\text{H}_5$ диэтил эфири; этоксиэтан

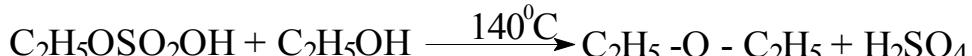
$\text{CH}_3\text{-O- CH}_3$ диметил эфири; метоксиметан

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O- CH}_3$ метилэтил эфири, метоксиэтан ва Ѣ-зо.

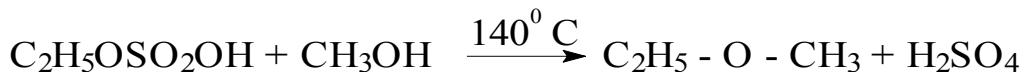
Оддий эфирлар натрий алкоголятларни галоидалкиллари билан реакциясидан олинади (Вильямсон усули):



Энг мущим эфир бўлган диэтил эфирни этил спиртига ортиқча миқдордаги сульфат кислота таъсир эттириб олинади:



Реакциянинг иккинчи босқичида бошқа спирт таъсир эттирилса аралаш эфир щосил бўлади:



Агар спирт 300°C да Al_2O_3 таъсирида қиздирилса сув чиқиб кетиб, оддий эфир щосил бўлади:



Диэтил эфир металлорганик синтезларда ва тиббиётда кенг қўлланилади. Диизопропил эфири ва метил- учламчи-бутил эфирлари бензиннинг сифатини оширишда антидетанатор сифатида ишлатилади.

Назорат саволлари:

1. $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ таркибли спиртнинг изомерлари сони нечта.
2. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ таркибли спиртларнинг изомерларини систематик номенклатура бўйича номланг.
3. +уидаги спиртларнинг тузилиш формулаларини ёзинг:
1)изоамил спирти, 2) аллил спирти, 3) 2-метилгексанол-3, 2,3-диметилбутанол-2.
4. Литийорганик бирикма ёрдамида пропил спиртини синтез қилинг. Реакция тенгламасини ёзинг.
5. +уидаги бирикмалар кислотали мухитда сув билан реакцияга киришганда қандай спиртлар щосил бўлади: 1) изобутилен, 2)2-метилпентен-2, 3) пропилен, 4) 2-метилбутен-2.
6. 2-Метилбутанол-1 дан 2-метилбутанол-2 ни синтез қилинг.
7. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ таркибли оддий эфирнинг изомерларини ёзинг ва систематик номенклатура бўйича номланг.
8. Диэтил эфирнинг олиниш усулларини ёзинг.

Адабиёт:

1. О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С.280-284, 287-296.
2. А.Терней Современная органическая химия. М.: «Мир». 1981. Т.1 С. 386-395, 400-402

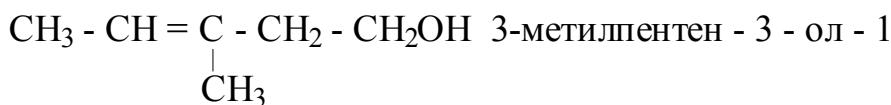
Маъруза №13. Тўйинмаган спиртлар

Тўйинмаган спиртларнинг номланиши, олиниши ва ишлатилиши. Кўп атомли спиртларнинг турлари, номланиши, физик ва кимёвий хоссалари. Кўп атомли спиртларнинг ишлатилиши

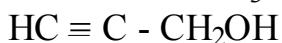
Тўйинган спиртлар таркибидаги қўш боғ ёки уч боғ бўлиши мумкин ва улар қўйидагича номланади: Масалан,



пропен - 2 - ол - 1, аллил спирти



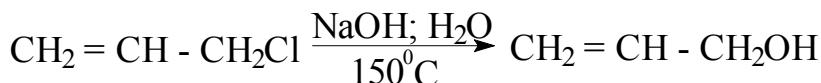
3-метилпентен - 3 - ол - 1



пропин - 2 - ол - 1, пропаргил спирти

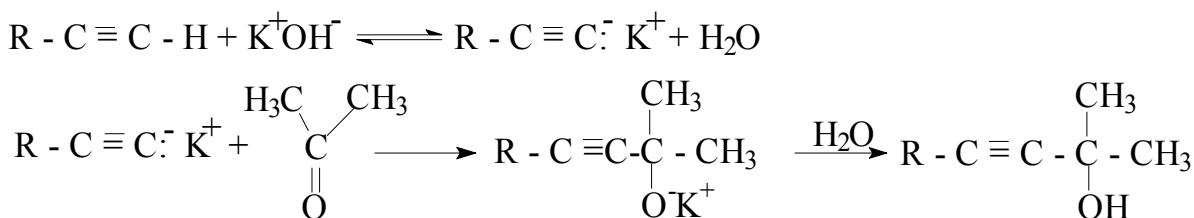
Түйинмаган спиртларни түйинган спиртларнинг олиниш усуллари бўйича олиш мумкин.

Аллил спирти саноатда аллил хлориддан олинади:

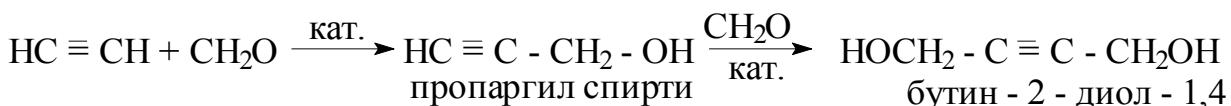


Аллил спиртидан саноатда глицерин ишлаб чиқаришда ва карбон кислоталарнинг аллил эфирларини олишда фойдаланилади.

Баъзи алкиноллар ацетилен, альдегид ва кетонлардан Фаворский А.Е. реакцияси орқали олинади: М-н:



Мис ацетилениди иштирокида сувли эритмада босим остида ацетилен ва формальдегид реакцияларидан фойдаланиб спиртлар (В.Реппе) олинади:

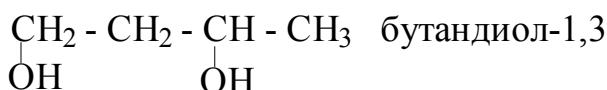
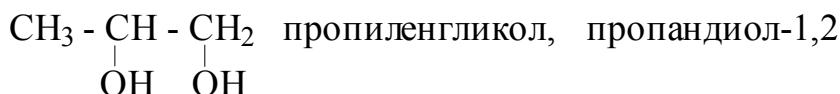
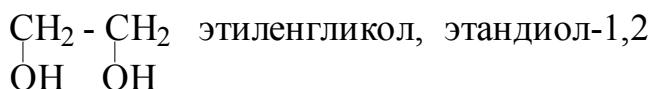


бутин - 2 - диол - 1,4

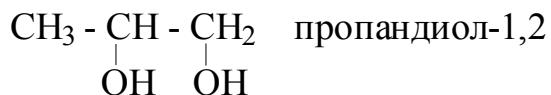
Түйинган спиртлар органик синтезда (пропаргил спирти), парфюмерия саноатида (гераниол, леналоол) кенг кўламда ишлатилади.

Кўп атомли спиртлар. Икки ёки ундан ортиқ гидроксил гурущи тутган бирикмаларга кўп атомли спиртлар дейилади.

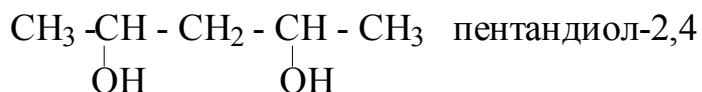
Таркибида иккита гидроксил гурущ тутган бўлса гликоллар дейилади. Гидроксил гурушлар 1,2; 1,3 ва Ѣ-зо ўолатларда жойлашган бўлиши мумкин:



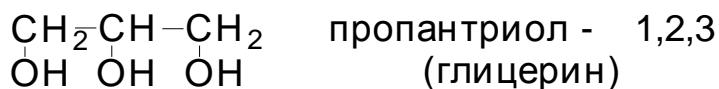
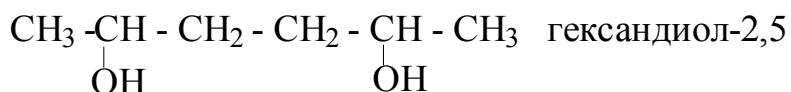
α -гликолларда OH-гурушлар ёнма-ён жойлашган бўлади:



β -гликолларда OH-гуруштар 1,3-щолатда жойлашган бўлади:

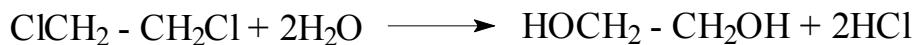


γ -гликолларда OH-гуруштар 1,4-щолатда жойлашган бўлади:



Гликоллар бир атомли спиртлар каби олинади.

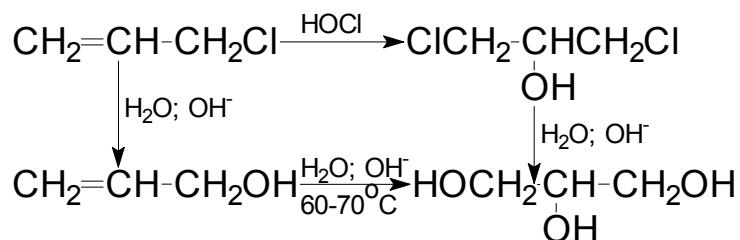
1. Тўйинган углеводородларнинг дигалогенли бирикмаларидан ёки хлоргидриналардан олинади:



2. Алкенлардан оксидлаб олиш (Вагнер реакциясы):

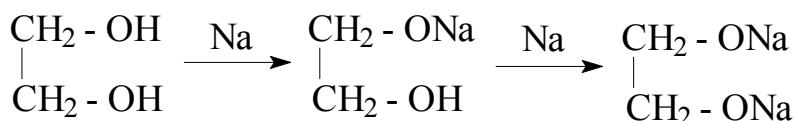


Глицерин 1779 йилда К.Шееле томонидан ёғни ишқор билан құрғошин оксиди иштироқида гидролиз қилиб олинган. Щозир саоатда глицериннинг маълум қисми ёғдан, асосий қисми эса синтетик усул билан аллилхлорид ёки аллил спиртидан олина-ди:

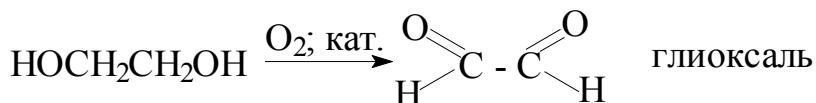


Физик ва кимёвий хоссалари Гликолларда сув ва спиртлар каби водород боғлари щосил бўлгани учун қайнаш температуралари юқори бўлади. Гликолларда битта ёки иккита гидроксил гурущидаги водород реакцияга киришиши мумкин. Биринчи водороднинг алмасиши иккинчи гидроксил гурущнинг электроноакцептор (-I) таъсирида осон боради. Гликол этанолга нисбатан кучли кислота щисобланади.

Гликолятлар қуруқ гликолларга металлар (Na, K, Mg, Al) таъсир эттириб олинади:



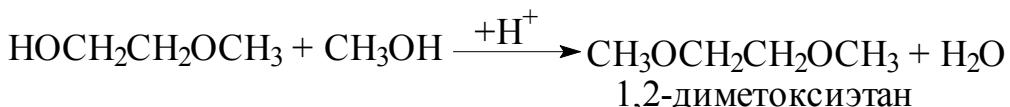
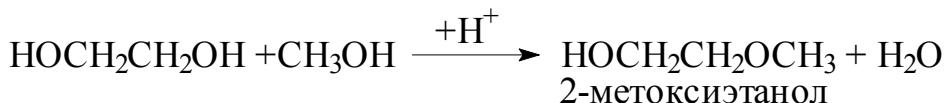
Гликоллар оксидланганда охирги машсулот CO_2 ва H_2O щисобланади, лекин гликолни глиоксалгача каталитик оксидлаш усули шам мавжуд:



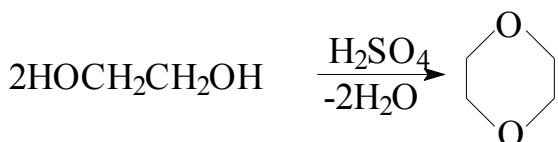
Гидроксил гурушын галогенга, масалан бромга алмаштириш мүмкин:



Гликоллардан кучли кислоталар иштироқида оддий эфирлар олиш мүмкин:



Этиленгликоль H_2SO_4 иштироқида қиздирилса циклик эфир диоксан щосил бўлади:

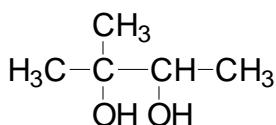


Глицерин щам спиртларга хос бўлган барча реакцияларга киришади.

Кўп атомли спиртлар (этиленгликоль) эритувчилар синтез қилишда, автомобиль ва трактор двигателлари учун антифриз (этиленгликоль, глицерин) сифатида ишлатилади.

Назорат саволлари:

- +йайдаги тўйинмаган спиртларни систематик номенклатура бўйича номланг:
 - $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$
 - $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 - $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OH}$
- Аллил спирти, бутандиол-1,3, гексантриол-1,3,4 ларнинг тузилиш формулаларини ёзинг.
- Глицериннинг нитролаш реакциясини ёзинг ва щосил бўлаган моддани номланг.
- Глицерин $\text{Cu}(\text{OH})_2$ билан реакцияга киришганда қандай комплекс бирикма щосил бўлади. Реакция тенгламасини ёзинг.
- .



нинг PCl_3 билан реакция тенгламасини ёзинг. Дастребки ва

щосил бўлган моддани номланг.

- Этиленгликолнинг сирка кислотаси билан сульфат кислота иштироқида борадиган реакциясини ёзинг.

Адабиёт:

- О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С.297-298, 301-308.

2. Дж.Робертс, М.Касерио Основы органической химии. 1978. Т.1.С. 439-442.

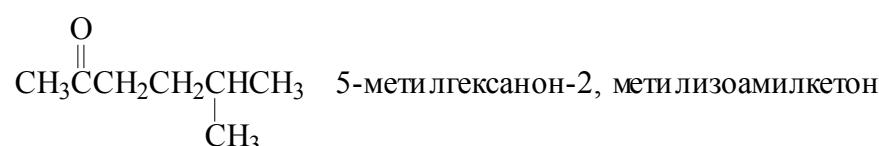
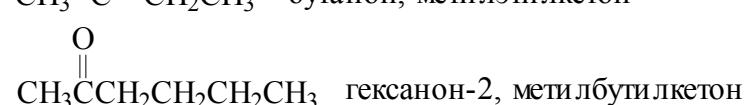
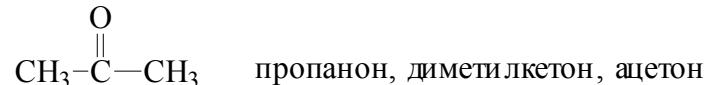
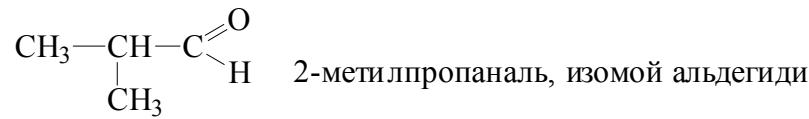
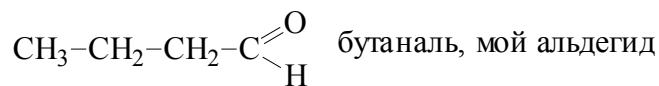
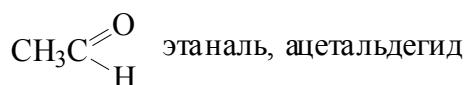
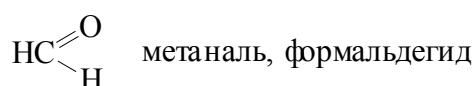
Маъруза №14. Карбонил бирикмалар

Карбонил бирикмаларнинг тузилиши, номланиши ва олинини усуллари

Молекуласида $>\text{C}\ddot{\text{O}}$ гурущ тутган бирикмаларга оксобирикмалар деб айтилади.

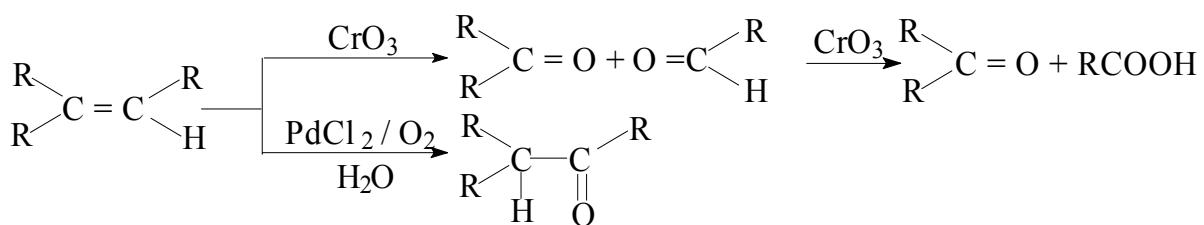
Агар карбонил гурущ битта водород ва алкил гурущ билан боғланган бўлса альдегидлар, карбонил гурущ иккита радикал билан боғланган бўлса кетонлар дейилади.

Карбонил бирикмалар систематик ва рационал номенклатуралар асосида номланади:

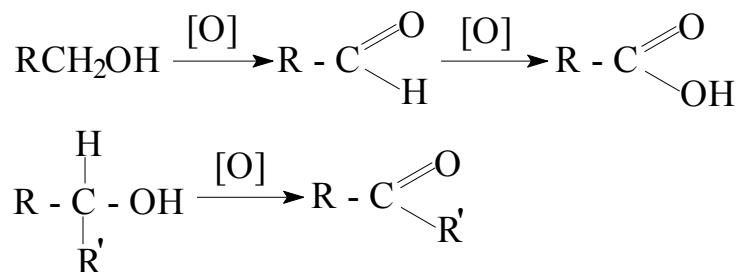


1. Альдегидлар ва кетонларни алкенларни оксидлаш орқали олинади:

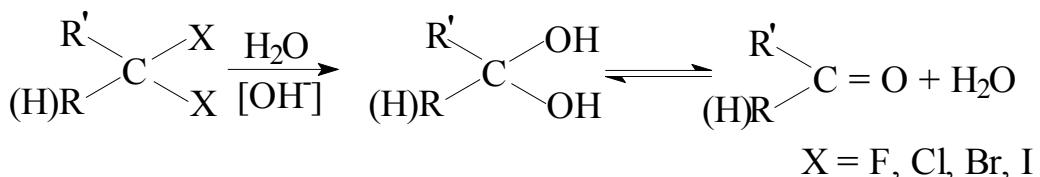
а) Алкенлар CrO_3 билан сирка кислота эритмасида таъсирлашади ва қўш боғ узилади, натижада альдегид ва кетонлар ўосил бўлади. Реакция шароитида альдегид оксидланиб карбон кислотага айланади:



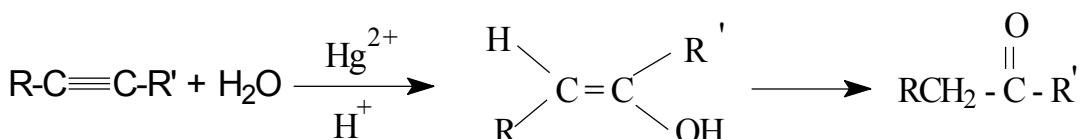
б) Спиртларни оксидлаш ёки Cu, Pt, Pd иштирокида дегидрогенлаш билан оксо-бирикмаларни олиш мумкин. Бирламчи спиртларни оксидлаб альдегид, иккиласы спиртларни оксидлаб эса кетонлар олинади:



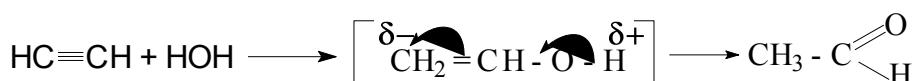
2. Геминаль дигалогеналканлар гидролиз қилинганда шам альдегид ва кетонлар щосил бўлади:



3. Алкинлар симоб тузлари иштирокида кислотали мущитда сувни бириктиради (М.Г.Кучеров, 1881). Бу реакцияда ацетилендан сирка альдегид, бошқа алкинлардан эса кетонлар щосил бўлади:

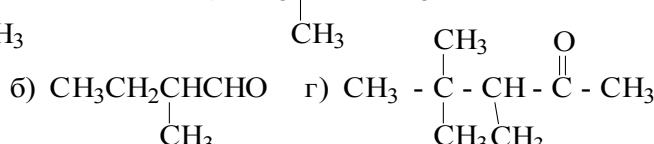


Реакциянинг биринчи босқичида енол щосил бўлади ва у қайта гурушланиб карбонил бирикмага айланади. Ацетиленга сувнинг бирикиши натижасида ацетальдегид щосил бўлади:



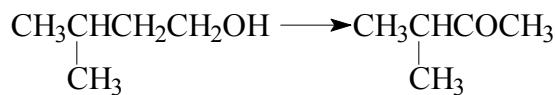
Назорат саволлари:

1.+уидаги бирикмаларни систематик номенклатура бўйича номланг:



2. Асосий занжирида 5 та углерод атоми бўлган кетонларнинг тузилиш формуласини ёзинг.

3.+уидаги ўзгаришни қандай реакциялар орқали амалга ошириш мумкин:



4.а) Буганол-2; б) 3-метилбуганол-1 парнинг оксидланишинатижасида қандай карбонил бирикмалар ўсисил бўлади?

5. Гринъяр реакциясидан фойдаланиб сирка ва пропион альдегидларини синтез қилинг.

6. Пропион кислотанинг кальцийли тузи пиролиз қилинса, қандай кетон ўсисил бўлади?

Адабиёт:

1. О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С.436-440

2. Р.Моррисон, Р.Байд Органическая химия. М.: "Мир" 1974. С. 587-594

Маъруза №15. Карбонил бирикмаларнинг хоссалари

Карбонил бирикмаларнинг оксидланиши, Гринъяр реактивининг таъсири. Карбонил бирикмаларни идентификация қилиши. Карбонил бирикмаларнинг ишлатилиши

Карбонил гурущ кучли қутбланган гурущ ўсисобланади. Карбонил бирикмаларнинг кимёвий хоссалари ундаги карбонил гурущнинг қутбланганлиги ва унинг турли нуклеофилларни бириктириш қобилиятига эга эканлигига боғлиқ бўлади. Карбонил гурущ α -углерод атомидаги водороднинг фаоллигини оширади ва водород ўсисобига кўпгина реакцияларни амалга ошириш мумкин.

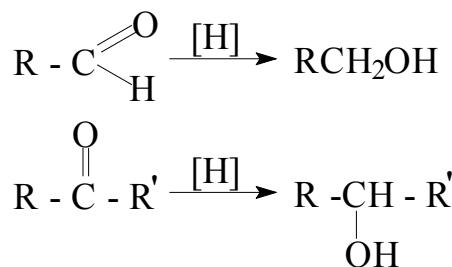
Карбонил бирикмалар куйидаги реакцияларга киришади.

Альдегидлар кучли (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ва кучсиз оксидловчилар иштирокида оксидланиб кислоталарни ўсисил қиласди:

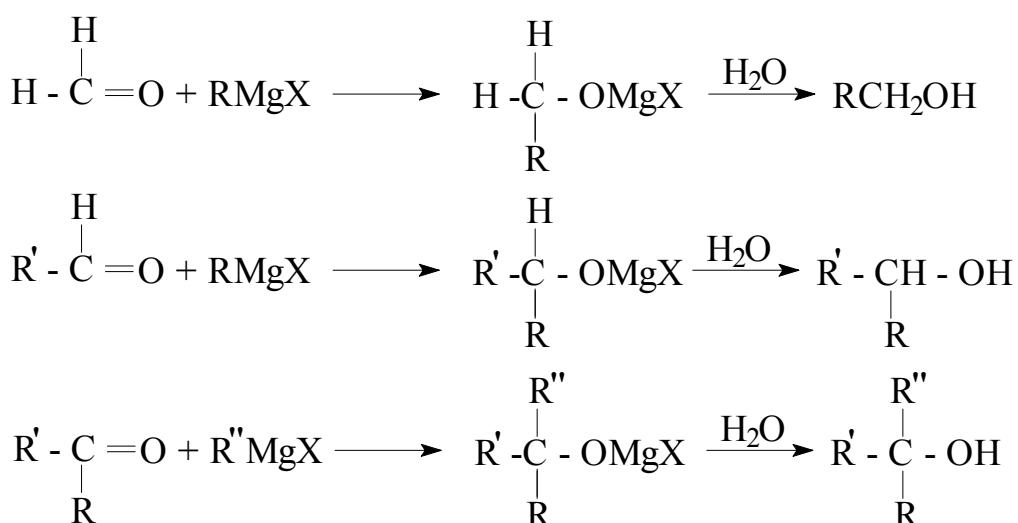


Альдегидлар жуда осон оксидланади ва бу хоссалари билан кетонлардан фарқ қиласди.

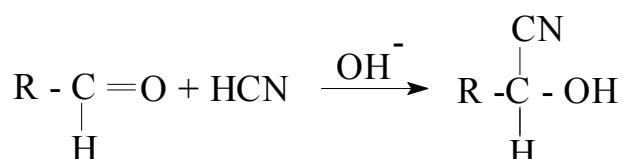
Альдегид ва кетонлар LiAlH_4 иштирокида қайтарилиб, альдегидлардан бирламчи, кетонлардан эса иккиламчи спиртлар олинади:



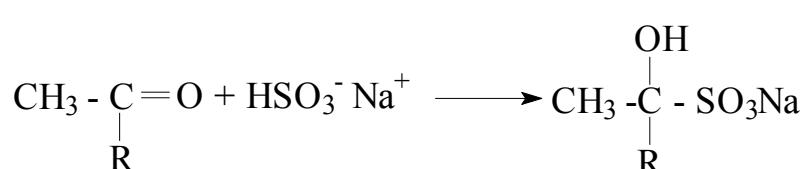
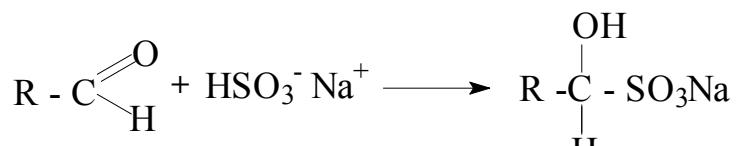
Гринъяр реактивининг формальдегидга бирикиши натижасида бирламчи спиртлар, бошқа альдегидлардан иккиламчи, кетонлардан эса учламчи спиртлар ўсисил бўлади:



Водород цианиднинг бирикиши натижасида оксинитриллар ўсисил бўлади:

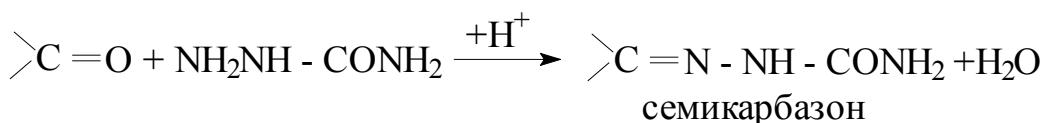
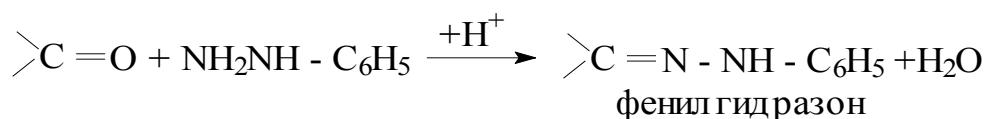
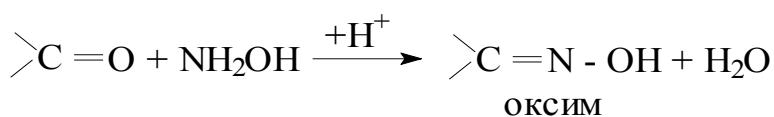


Альдегидларга ва метилалкилкетонларга натрий бисульфит бирикади:

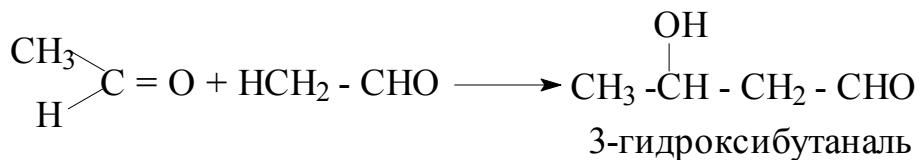


Бу реакция натижасида альдегид ва кетонларнинг бисульфитли бирикмалари ўсисил бўлади.

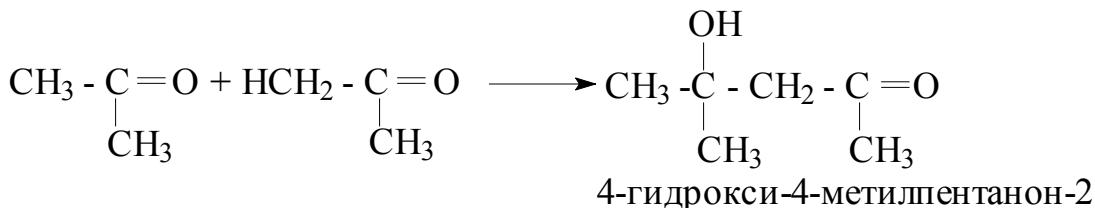
Альдегид ва кетонлар гидроксиламин билан оксим, фенилгидразин билан фенилгидразон, семикарбазид билан семикарбазон каби ўсисилаларни беради ва улар альдегид ва кетонларни идентификация қилишда фойдаланилади:



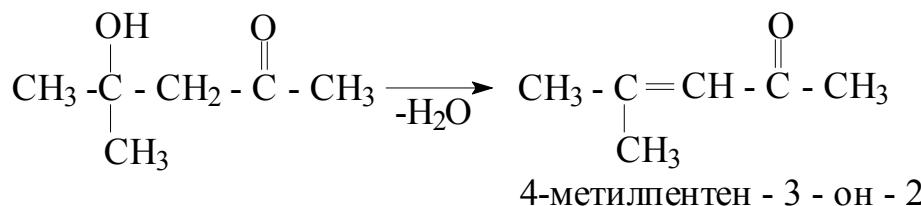
Альдегид ва кетонлар ишқорий ва кислотали мүшитда альдол конденсацияга киришади ва гидроксиальдегид ва гидроксикетонлар щосил бўлади:



Конденсация реакцияси α -щолатдаги водород щисобига боради:



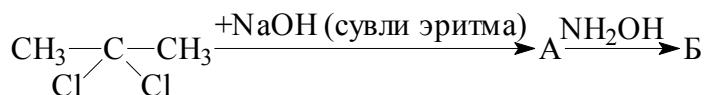
Щосил бўлган гидроксиальдегид ва гидроксикетонлардан сув ажралади ва кротон конденсацияланиш машҳуоти щосил бўлади:



Альдегид ва кетонлар халқ хўжалигининг турли сошаларида ишлатилади. М-н, формальдегид полимерлар олишда (фенолформальдегид смолалар, карбамид смолалар), органик синтезда ва тиббиётда кенг кўлланилади. Ацетальдегид сирка кислота, бугадиен, пентаэритрит ва бошқа мущим бирикмаларни олишда ишлатилади. Ацетон кимё саноатида эритувчи сифатида кенг кўлланилмоқда.

Назорат саволлари:

- 1.Метилэтилкетоннинг фенилгидразин билан реакциясини ёзинг.
- 2.Пропион альдегидининг конденсацияланиш реакциясини ёзинг. Щосил бўлган моддани номланг.
- 3.Сирка альдегидидан фенилгидразон олиш реакциясини ёзинг.
- 4.+уидаги реакция схемасини тўлдиринг:



- 5.Бутаналнинг семикарбазид билан реакциясини ёзинг.
- 6.Этаналнинг альдол- ва кротон конденсацияланиш реакцияси натижасида қандай модда щосил бўлади. Щосил бўлган моддани номланг.

Адабиёт:

1. О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С.443-455
2. Р.Моррисон, Р.Бойд Органическая химия. М.: "Мир" 1974. С. 587-594

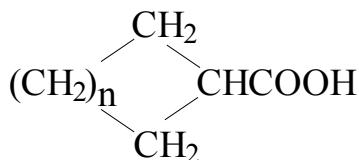
Маъруза № 16. Карбон кислоталар

Карбон кислоталарнинг турлари, номланиши, олинини усуллари. Карбон кислоталарнинг кимёвий хоссалари

Молекуласида карбоксил гурующи -COOH тутган углеводородларнинг щосилала-рига карбон кислоталар дейилади. Карбон кислоталар карбоксил гурущининг сонига ва углеводород қолдигининг табиатига қараб, монокарбон, дикарбон ва поликарбон кисло-таларапга, карбон кислоталарнинг функционал щосилаларига, углеводороднинг радикали-да шар хил функционал гурушлар тутган кислоталарга ва кўмир кислота щосилаларига бўлинади.

Монокарбон кислоталар углерод радикалининг табиатига қараб:

тўйинган монокарбон кислоталар $C_nH_{2n+1}COOH$ ва ўалқа тутган кислоталарга,



тўйинмаган монокарбон кислоталарга $C_nH_{2n-1}COOH$,
 $C_nH_{2n-3}COOH$ аренмонокарбон кислоталарга $ArCOOH$, $ArCH_2COOH$, $ArCH_3CHCOOH$ бўлинади.

Карбон кислоталарни тарихий ва систематик номенклатурада номланади. Кар-бон кислоталарни систематик номенклатурада номлаш учун углеводород номига кисло-та сўзи кўшиб айтилади. М-н:

$H-COOH$ метан кислота, чумоли кислота

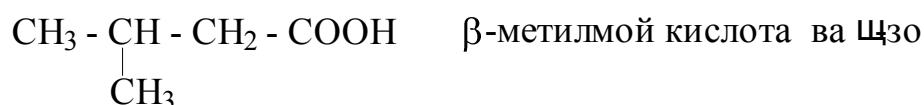
CH_3COOH этан кислота, сирка кислота

CH_3-CH_2COOH пропан кислота, пропион кислота

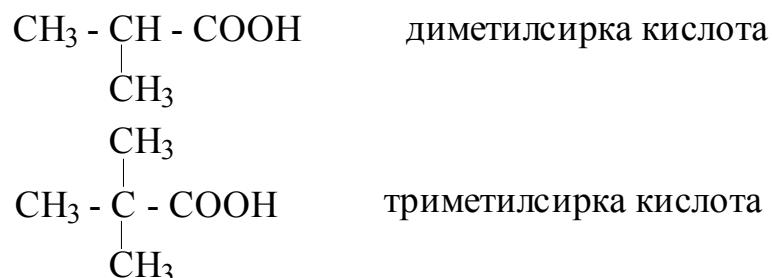
$CH_3(CH_2)_2COOH$ бутан кислота, мой кислота

Аммо кўп кислоталар тарихий номда номланади.

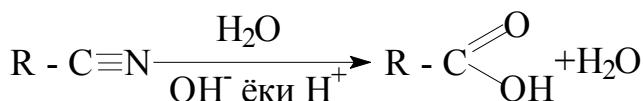
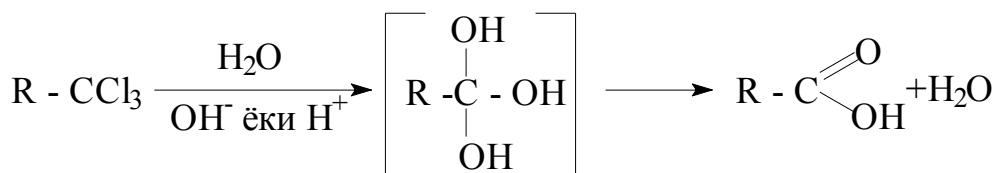
Баъзида тармокланган тузилишга эга бўлган кислоталарни номлашда α -, β -, γ -, δ шарфларидан фойдаланилади:



Кислоталарни сирка кислота асосида ўам номлаш мумкин. М-н:



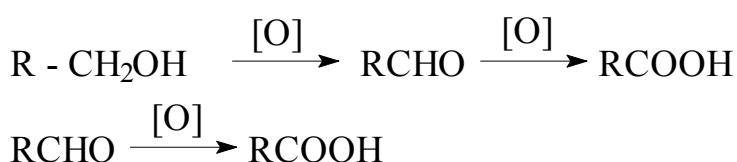
Монокарбон кислоталар галогеналканларни ва нитрилларни гидролиз қилиб олинади:



Металлорганик бирикмалардан олиш мумкин:

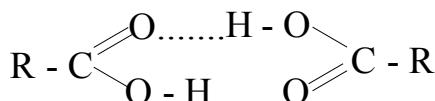


Спирт ва альдегидларни щаво кислороди билан катализаторлар (Co, Mn тузлари) иштироқида оксидлаш:

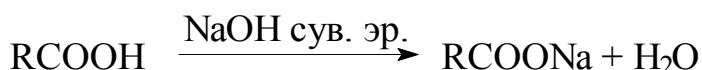


Монокарбон кислоталарни малон эфири ёрдамида щам синтез қилиш мумкин.

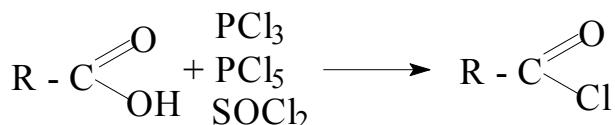
Карбон кислоталар рангсиз суюқ ва кристалл моддалар. Уларнинг қайнаш щароратлари спиртларницидан юқори. Бунинг сабаби, кислоталар водород бөгининг щисобига димер щосил қиласи:



Карбон кислоталар ишқорнинг сувли эритмаси билан реакцияга киришиб туз щосил қиласи:

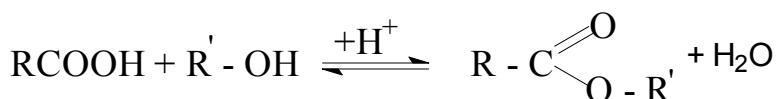


Карбон кислоталар $SOCl_2$, PCl_3 ёки PCl_5 билан реакцияга киришиб хлорангидридарни щосил қиласи:



Бу реакцияда энг қулайи тионилхлорид бўлиб, реакция маъсулоти тоза чиқади, сабаби SO_2 газ щолида учиб кетади.

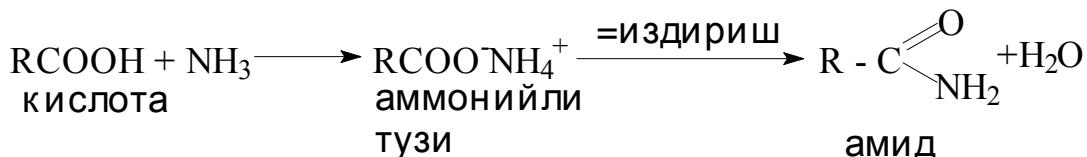
Карбон кислоталардан мураккаб эфирлар олишда унинг OH-гуруши щисобига реакция боради. Мураккаб эфир олиш реакциясини этериификация реакцияси дейилади:



Этерификация реакциясида спиртларнинг ва кислоталарнинг реакция қобилияти қўйидаги тартибда пасаяди:



Кислота амидлари кислоталарнинг аммонийли тузларини қиздириш орқали оли-нади:



Назорат саволлари:

1. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ таркибли кислотанинг изомерларини ёзинг. Уларни рационал ва халқаро но-менклатура бўйича номланг.

2.+уидаги кислоталарни халқаро номенклатура бўйича номланг.

- 1) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{-COOH}$
- 2) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$
- 3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-COOH}$
- 4) $(\text{CH}_3)_3\text{C-COOH}$

3.+уидаги ўзгаришларни амалга оширинг:



4.+уидаги кислоталарни кислоталик кучи ошиши тартибида жойлаштиринг:



5. Пропион кислотанинг 1 мол хлор билан реакция тенгламасини ёзинг. □-щолатдаги водороднинг нима учун фаол бўлишини тушунтиринг.

6. Реакция натижасида бутан кислота щосил бўлса, реакция учун қайси магнийорганик бирикма олинганини ва реакция тенгламасини ёзинг.

Адабиёт:

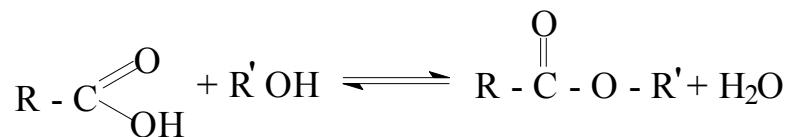
1. О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С.536-547
2. Дж.Робертс, М.Касерио Основы органической химии. М. : "Мир". 1978. Т. С. 536-543, 549-565

Р.Моррисон, Р.Байд Органическая химия. М.: "Мир" 1974. С. 551, 558-560, 562-564.

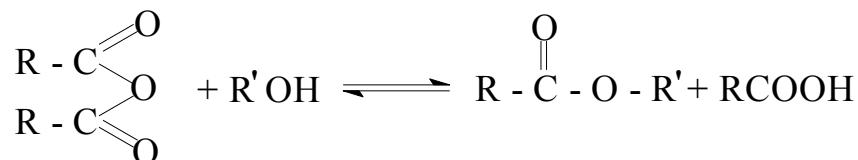
Маъруза №17. Карбон кислоталарнинг функционал щосилалари. Мураккаб эфирлар, ёғлар, совуллар

*Мураккаб эфирларни ва кислота амидларини олиниши. Ёғларнинг тузилиши.
Ёғларни гидролиз қилиши*

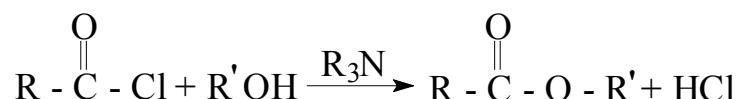
Карбон кислоталарнинг функционал щосилаларидан бири бўлган мураккаб эфирлар карбон кислоталарга спиртлар таъсир эттириб олинади:



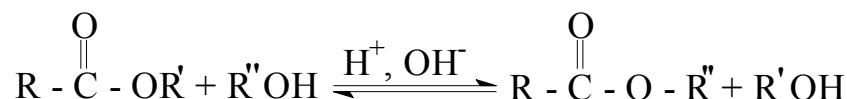
Реакция минерал кислота иштирокида боради. Мураккаб эфирлар карбон кислота ангидридларига спиртлар таъсир эттириб щам олинади:



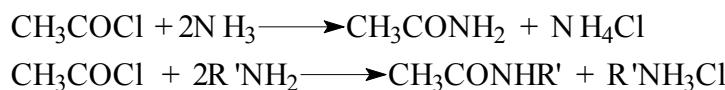
Мураккаб эфирлар галоидангидридларга спиртларни таъсир эттириш билан щам олинади:



Мураккаб эфирлар қайта эфирлаш усули билан щам олинади. Реакция кислотали ёки ишқорий мушитда боради:



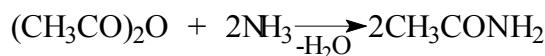
Кислота амидлари ацилхlorидларга аммиак ёки аминларни таъсир эттириб олинади:



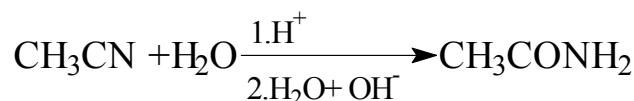
Кислота амидларини карбон кислоталарга аммиак таъсир эттириб щам олинади. Бунда кислотанинг аммонийли тузи щам бўлади ва у қиздирилса кислота амиди ва сув щосил бўлади:



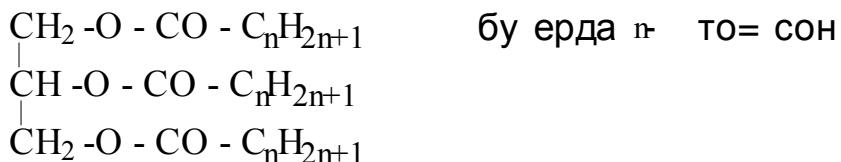
Кислота амидларини ангидридлардан щам олинади:



Нитриллар гидролиз қилинганда щам кислота амидлари щосил бўлади:



Ёғлар глицерин ва кислота гомологик қаторининг мураккаб эфирлари. Бу мураккаб эфирлар таркибидаги кислоталар мой кислотасидан стеарин кислотасигача бўлиши мумкин. Тўйинган ёғларнинг тузилиши қўйидагича бўлади:



Суюқ ёғларнинг молекуласида радикал тўйинмаган кислоталарнинг қолдиқларидан иборат бўлиб, биттадан утагача кўш боғ тутган бўлади. Ёғларни Ni катализатори иштирокида қайтарилса, қаттиқ щолга келади. Бунга ёғни қаттиқ щолга келтириш дейилади ва маргарин щосил бўлади.

Ёғни битта молекуласининг ўзида турли кислоталарнинг қолдиқлари бўлиши мумкин.

Глицериннинг мураккаб эфирларига глицериidlар дейилади. Новвос ёғи стеарин (нқ17) кислотанинг глицериidlидан иборат бўлади. +ўй, мол ва кокос ёғи пальмитин (нқ15, дўёъёйёдёй) кислотасининг глицериidlидан иборат бўлади.

Ёғ ишқорий мущитда гидролиз қилинса совун щосил бўлади ва унинг таркибида глицерин ажратиб олинади. Агар шу моддани ош тузи билан қайнатилса, қаттиқ совун щосил бўлади.

Назорат саволлари:

1. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ таркибли мураккаб эфирларнинг изомерларини ёзинг ва номланг.
2. Метилацетат, метилформиат ва бутилацетатларнинг тузилиш формулаларини ёзинг.
3. Пропион кислотанинг метил эфирини олинг. Реакция механизмини ёзинг.
4. Метилпропионатнинг кислотали мущитдаги гидролиз реакцияси тенгламасини ва механизмини ёзинг.
- 5.+айси хлорангидридга аммиак таъсир эттирилса бутирамид щосил бўлади.
6. Трипальмитинни гидролиз қилинг ва унга сода (Na_2CO_3) таъсир эттиринг. +андай совун щосил бўлади?

Адабиёт:

1. О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С.563-582
2. Дж.Робертс, М.Касерио Основў органической химии. М. : "Мир". 1978. Т. С. 565-575
- А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов Начала органической химии. М.: 1969. Кн.1. С.170-182.

Маъруза №18. Тўйинмаган кислоталар

Тўйинмаган кислоталарнинг номланиши ва олинини. Тўйинмаган кислоталарнинг кимёвий хоссалари. Ишлатилаши

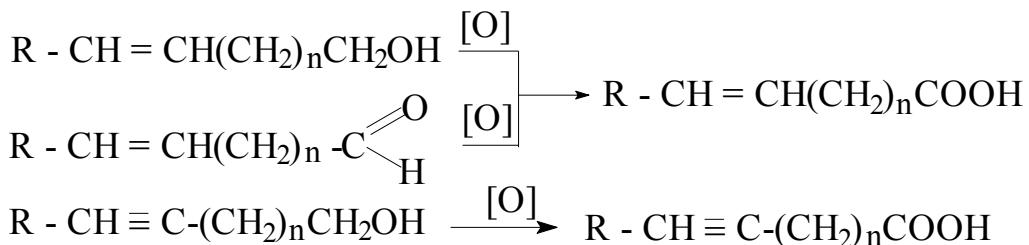
Таркибида қўш боғ ва уч боғ тутган карбон кислоталар тўйинмаган кислоталарга киради. Тўйинмаган кислоталар рационал ва шалқаро номенклатуралар асосида номланиди: Н-Н:

$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ пропен кислота, акрил кислота.

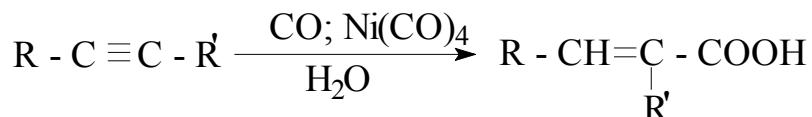
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CHCOOH}$ бутен-2 кислота, кротон ёки α -метилакрил кислота

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ 2-метилпропен кислота, метакрил кислота ёки β -метилакрил кислота. Уларни кўйидаги усууллар билан олинади:

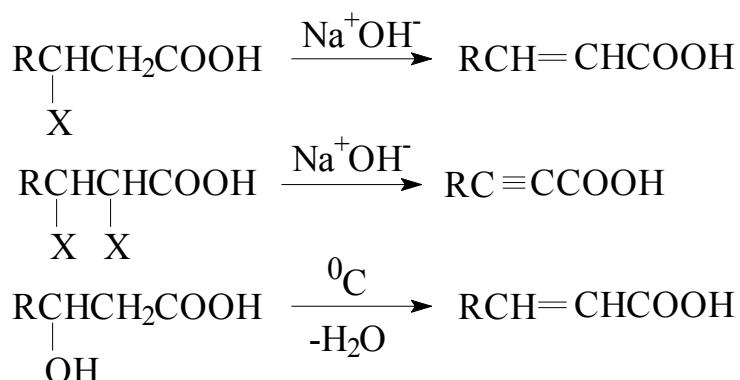
Түйинмаган спирт ва альдегидлар юмшоқ шароитда оксидланса, түйинмаган монокарбон кислоталар щосил бўлади:



Алкинлар CO билан сувли мущитда никель тетракарбонил иштирокида реакцияга киришади ва α,β -түйинмаган монокарбон кислоталарни (В.Реппе) щосил қилади:



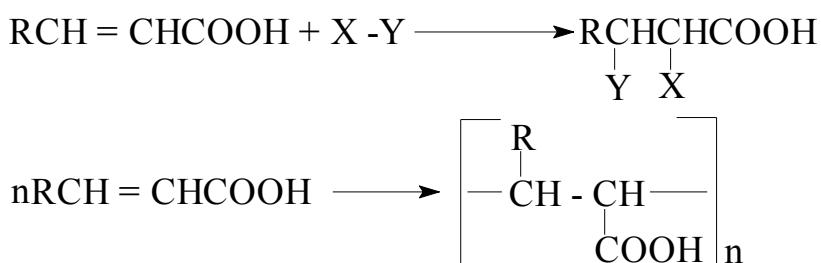
Галогенкарбон, гидроксикарбон кислоталардан H_2O ва HX ажратиб, түйинмаган кислоталар олинади:



Кимёвий хоссалари. Уч боғ тутган түйинмаган карбон кислоталар түйинган кислоталарга нисбатан кучли кислота щисобланади.

Түйинмаган монокарбон кислоталар кислоталарнинг барча функционал щосилалирини: тузларини, галоидандигидридларини, ангидридларини, мураккаб эфирларини беради.

Түйинмаган монокарбон кислоталар түйинмаган боғнинг характерига кўра алкенларга ва алкинларга хос бўлган бирикиш ва полимерланиш реакцияларига киришади:



Айникса, α,β -түйинмаган монокарбон кислоталар осон полимерланади, чунки карбоксил гуруш кўш боғнинг реакцияга киришиш қобилиятини оширади.

Акрил, метакрил кислоталар осон полимерланади ва улардан саноатда полимер материаллар олинади. Айниқса, акрил кислотанинг мураккаб эфири, амиди ва нитрил бирикмалари мушум ашамиятга эга.

Олеин кислотаси бўёқ саноатида асосий хом ашёлардан бири щисобланади.

Назорат саволлари:

1. $C_4H_6O_2$ таркибли тўйинмаган кислотанинг изомерларини ёзинг ва халқаро номенклатура бўйича номлангт.
2. Молекуласида уч боғ тутган $C_3H_6O_2$ таркибли кислотанинг изомерлари нечта?
3. Акрил кислотанинг а) водород бромид; б) фосфор(V)-хлорид билан реакцияларини ёзинг.
4. Пропен кислотаси $KMnO_4$ нинг сувли эритмаси билан оксидланса қандай модда ўсил бўлади?

Адабиёт:

1. О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С.550-553
2. Р.Моррисон, Р.Байд Органическая химия. М.: "Мир" 1974. С. 323-324

Маъруза №19. Икки асосли кислоталар

Икки асосли кислоталарнинг турлари, номланиши ва олинини. Икки асосли кислоталарнинг кимёвий хоссалари. Ишлатилиши

Таркибида иккита карбоксил гуруши бўлган кислоталарга икки асосли кислоталар деб айтилади.

Икки асосли кислоталар углеводороднинг тузилишига кўра тўйинган, тўйинмаган, ўалқали бўлиши мумкин.

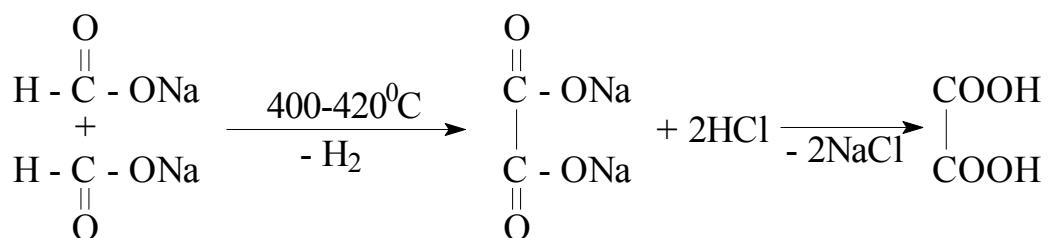
Тўйинган икки асосли кислоталар тарихий ва систематик номенклатуралар бўйича номланади. М-н:

$HOOC-COOH$ оксалат кислота, этандикислота,

$HOOC-CH_2-COOH$ малон кислота, пропандикислота,

$HOOC-CH_2-CH_2-COOH$ қашрабо кислота, бутандикислота ва Ѣ-зо.

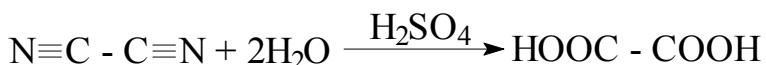
Икки асосли кислоталарнинг биринчи вакили бўлган оксалат кислота саноатда чумоли кислотанинг натрийли тузини қиздириб олинади:



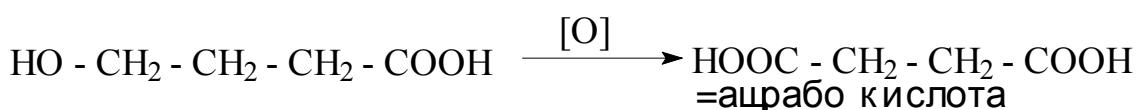
Этиленгликолни оксидланганда ўам оксалат кислота ўсил бўлади:



Оксалат кислотани дициандан (Велер, 1824 й) гидролиз қилиб ўам олинади:



Гидроксикислоталар оксидланганда ўам икки асосли кислота ўсил бўлади:



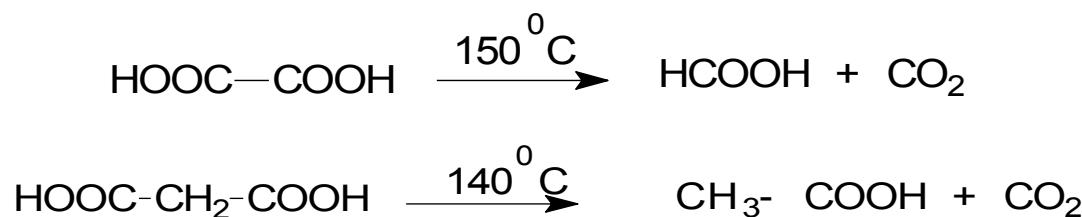
Дикарбон кислоталар оқ кристалл моддалар бўлиб, сувда яхши эрийди.

Кимёвий хоссалари. Дикарбон кислоталар монокарбон кислоталарнинг барча хоссаларини намоён қиласди. Уларнинг тузларини, хлорангидридларини, мураккаб эфирларини, амидларини ва ангидридларини олиш мумкин.

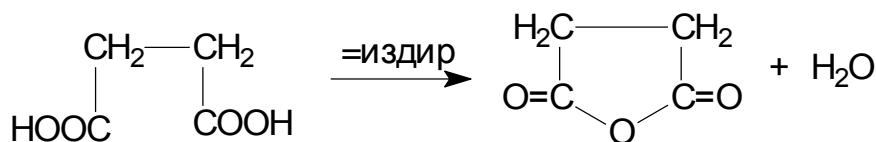
Шунингдек, α -щолатига галогенлаш реакцияларини олиб бориш мумкин. Дикарбон кислоталарнинг битта ёки иккала карбоксил гурушлари бўйича щосилаларини олиш мумкин.

Икки асосли кислоталар диссоцияланганда биринчи босқичи осон ва иккинчи босқичи қийин боради. Бунинг сабаби протоннинг иккита манфий зарядланган аниондан узоклашиши учун энергиянинг кўп талаб қилинишидир.

Икки асосли кислоталардан оксалат ва малон кислота қиздирилса CO_2 ажралиб, бир асосли кислота щосил бўлади:



+ацрабо кислота $230-240^{\circ}\text{C}$ атрофида қиздирилса қашрабо ангидриди щосил бўлади:



Малон кислотасида α -щолатда водород иккита карбоксил гуруши таъсирида бўлганлиги учун фаоллашади. Унинг бу хоссасидан турли кислоталарни ва уларнинг щосилаларини синтез қилишда фойдаланилади. Айниқса, турли синтезларни амалга оширишда малон эфиридан фойдаланилади.

Назорат саволлари:

1. $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ таркибли икки асосли кислотанинг изомерларини ёзинг ва халқаро номенклатура бўйича номланг.
2. Нима учун икки асосли кислоталар бир асосли кислоталарга нисбатан кучли щисобланади?
3. Малон кислотаси қиздирилса қандай модда щосил бўлади?
4. Малон ва қашрабо кислоталарни бир-биридан қайси реакция орқали фарқлаш мумкин?
5. 3-Хлорбутан кислота натрий гидроксиднинг спиртли эритмаси билан қиздирилса қайси тўйинмаган кислота щосил бўлади?
6. Оксалат кислотанинг олиниш усуулларини ёзинг.

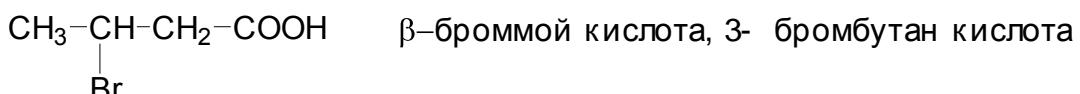
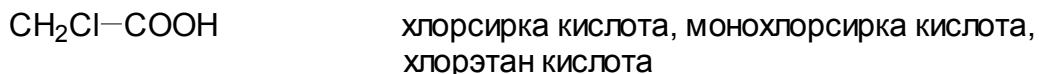
Адабиёт:

1. О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С.556-560
2. А.Терней Современная Органическая химия М.: «Мир». 1981. Т.2 С. 133-135

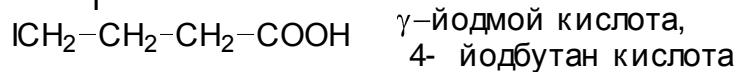
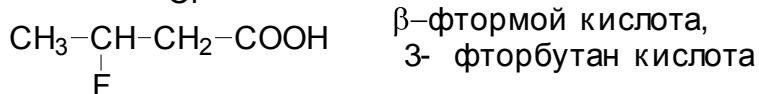
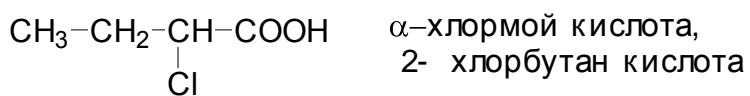
Маъруза №20. Галоидкислоталар ва икки асосли тўйинмаган кислоталар

Галоидкислоталарнинг турлари, уларнинг тузилиши ва номланиши. Галоидкислоталарнинг олинини ва хоссалари. Галоидкислоталарнинг ащамияти. Тўйинмаган икки асосли кислоталарнинг тузилиши. Фумар ва малеин кислоталар

Таркибида щам галоид атоми (фтор, хлор, бром, йод), щам карбоксил гуруши бўлган бирикмалар галоидкислоталар деб аталади. М-н:

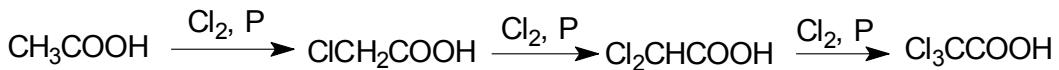


Галоид атомларининг карбоксил гурушига нисбатан жойлашишига караб, улар α - , β -, ва γ -галоидкислоталарга бўлинади. М-н:

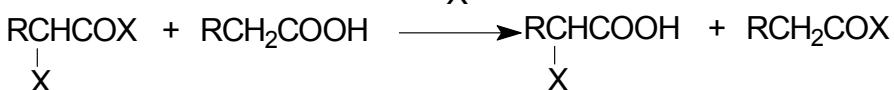
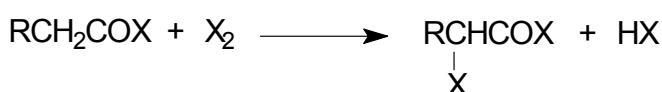
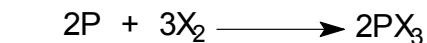


Галоидкислоталар, асосан, карбон кислоталарни бевосита галоидлаш билан олинади. Улар гидрокси- щамда тўйинмаган кислоталардан щам олинини мумкин.

Карбон кислоталарда α -водород атомлари карбонил гурущ таъсирида Ѣаракатчан бўлиб қолади . Шунинг учун карбон кислоталарни хлорлаш ва бромлаш реакциялари ёруғлик нурида бориб, галоген α -шолатга боради. Бу реакция кам миқдордаги фосфор иштироқида боради. У реакция Гел-Фольгард-Зелинскийй реакцияси номи билан маълум:



Бунда фосфорнинг вазифаси кислотани галогенангидриддага айлантириб беришидир:



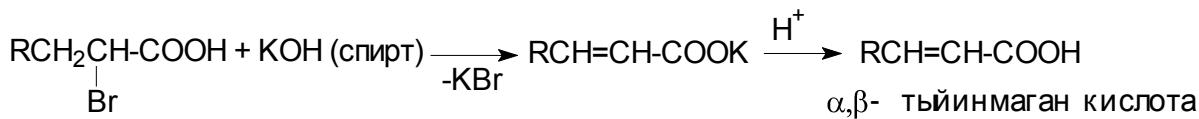
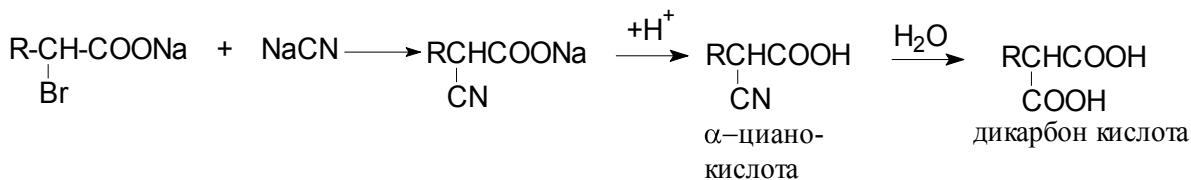
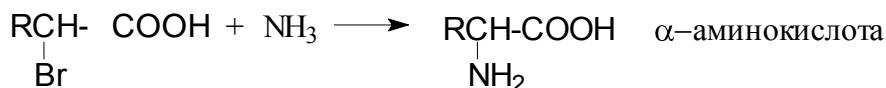
Галоидкислоталар оддий карбон кислоталарга қараганда кучли кислоталардир. Бунга сабаб галоид атомининг манфий индукцион (-I) таъсиридир. Бу таъсир α -галоидкислоталардан γ -галоидкислоталарга томон камайиб боради. Турли галоид атоми тутган галоидкислоталарда эса йодкарбон кислоталардан фторкарбон кислоталарга томон кислоталилик ортиб боради. +уидаги жадвалда галоидкислоталарнинг кислоталилик константалари келтирилган.

Жадвал

Турли галоидкарбон кислоталарнинг сувли эритмалардаги кислоталилик константалари

Кислота	pK _a	Кислота	pK _a
CH ₃ COOH	4,76	F ₃ CCOOH	-0,2
ICH ₂ COOH	3,7	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	4,82
BrCH ₂ COOH	2,90	CICH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	4,60
ClCH ₂ COOH	2,86	CH ₃ CHCICH ₂ COOH	4,05
FCH ₂ COOH	2,58	CH ₃ CH ₂ CHClCOOH	2,85
Cl ₃ CCOOH	0,65		

Галоген кислотада галоген алкилгалогенидларга ўхшаш нуклеофил алмашиниш ва ажралиш реакцияларига осон киришади. Шунинг учун галогенкарбон кислоталарнинг турли щосилаларини олишда биринчى боскич щисобланади.



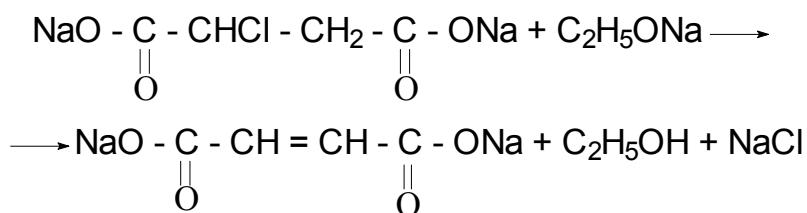
Галоидкислоталар молекуласи таркибидаги галоид атомининг турли алмашиниш ёки тортиб олиш реакцияларидан ташкари барча карбон кислоталар каби тузлар, мураккаб эфирлар, ангидриидлар, амидлар, нитриллар щосил қилиш реакцияларига киришади

Икки асосли тыйинмаган кислоталар. Таркибида иккита карбоксил гурущ ва күш боғ ёки уч боғ бўлган кислоталар тыйинмаган кислоталар дейилади.

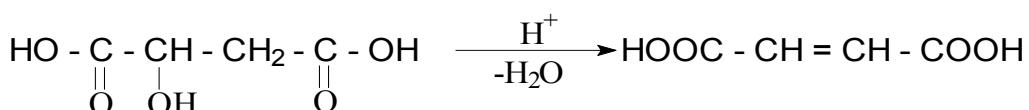
Тыйинмаган икки асосли кислоталар цис-транс шаклидаги фазовий изомерлар щосил қиласди.

Тўйинмаган кислоталарга мисол қилиб малеин ва фумар кислоталарни кўрсатиши мумкин.

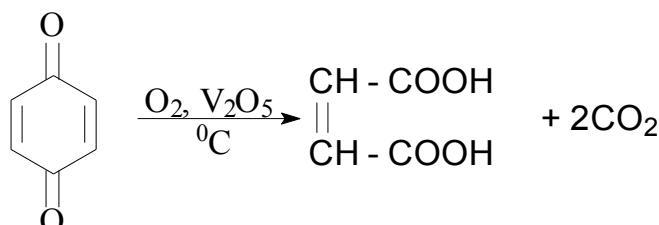
Фумар кислота-хлорқашрабо кислотасига ишқорнинг спиртли эритмаси таъсириб олинади:



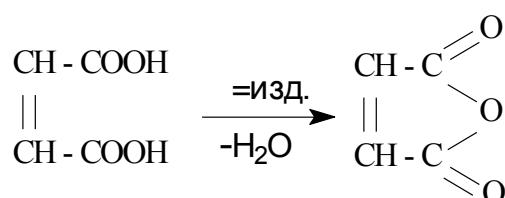
Олма кислотаси сульфат кислотаси билан юқори щароратда қиздирилса, фумар ва малеин кислоталари аралашмаси ўосил бўлади:



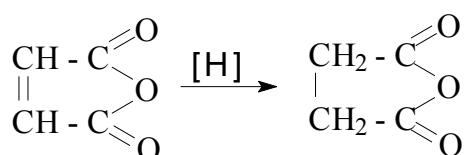
Малеин кислота хинон, гидрохинонни оксидлаб олинади:



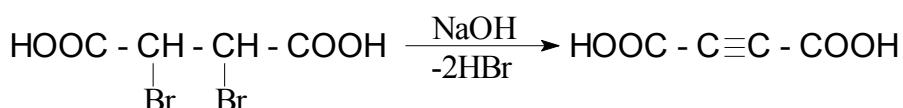
Иккала тўйинмаган кислотанинг бир-биридан фарқи шундан иборатки, малеин кислотаси қиздирилганда циклик малеин ангидридини ўосил қиласи:



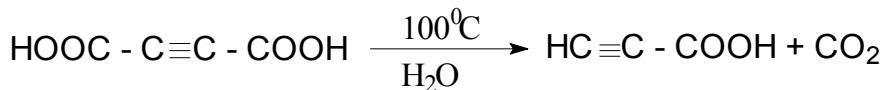
Малеин ангидридининг тузилиши уни қайтариш билан қашрабо ангидридига ўтказиб тасдиқланган:



Ацетилендикарбон кислота рангиз кристалл модда. Уни дибромқашрабо кислотага ишқор таъсириб олинади:



Ацетилендикарбон кислота фаол уч боғ бўлганлиги учун диен синтезларида ишлатилади. Агар унинг сувли эритмаси қайнатилса, декарбоксиллаш бориб пропин кислота ўосил бўлади:



Назорат саволлари:

- Таркибида 5 углерод ва асосий занжирида 3та углерод атоми тутган хлорпентан кислоталарнинг сони нечта.
- Фторпропион кислота изомерларининг уларнинг кислоталиги ортиб бориш тартибида формулаларини ёзинг.
- Пропан кислотаси фосфор иштирокида хлорланса асосан қандай кислота щосил бўлади.
- Аланин аминокислотасини қайси галоидкислотадан олиш мумкин.
- Акрил кислотаси HBr ни Марковников қоидасига мувофиқ бириттирадими. Жавобингизни изошлианг
- Фумар ва малеин кислоталар хоссаларидағи фарқнинг асосий сабабини тушунтириңг.
- Малеин ва фумар кислотани бир-биридан қандай фарқлаш мумкин.
- Галоидкарбон ва тўйинмаган икки асосли кислоталарнинг ишлатилишига оид мисоллар ва реакциялар келтириңг.

Адабиёт:

- О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С. 560-563, 604-606
- Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ремане Органическая химия. М.: «Химия». 1979. С. 434-440.

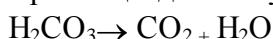
Маъзуза № 21. Карбонат кислота ва унинг хоссалари

Карбонат кислота ва унинг тузилиши. Карбонат кислотанинг щосилалари.

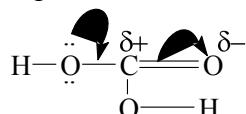
Карбонат кислотанинг олтингугуртли щосилалари ва уларнинг ишлатилиши соцгалари

Карбонат кислота HO-COOH оксикислоталар синфига мансуб бўлиб гомологик қаторнинг биринчи ва ўзига хос вакилидир. У оксичумоли кислота деб щам аталади. Молекуласи таркибида 1 та карбоксил гуруши бўлса щам, у икки асосли кислотадир. Чунки иккита гидроксил гуруши щам бир хил бўлиб, иккаласи щам карбонил гуруш $>\text{C}\equiv\text{O}$ таъсири остида бўлади.

Карбонат кислота жуда кучсиз кислота, у факат сувли совук эритмалардагина мавжуд бўлиб эркин ўзлда мавжуд эмас. Бунга сабаб у осон парчаланади:



Карбонат кислотанинг кучсизлигига сабаб $-\text{OH}$ гурушнинг карбоксил гурушга кучли мезомер таъсиридир:



Карбонат кислота тузлари ва уларнинг хоссалари ноорганик кимё курсидан маълум. Бу ерда унинг қуйидаги щосилалари билан танишамиз:

1. Cl-COCl *фосген*, карбонат кислотанинг дихлорангидриди, кучли зашарли модда. Кислота хлорангидридининг барча хоссаларига эга.

2. Cl-COOCH₃ метилхлоркарбонат, метилхлорформиат, карбонат кислота монометил эфирининг хлорангидриди. Кислота хлорангидридининг хоссаларига эга.

3. $\text{CH}_3\text{O}-\text{COOCH}_3$ диметилкарбонат, карбонат кислотанинг диметил эфири. Муракаб эфир хоссаларига эга.

4. $\text{H}_2\text{N}-\text{COOCH}_3$ метилкарбамат, карбонат кислота монометил эфирининг амиди.

5. $\text{H}_2\text{N}-\text{CONH}_2$ карбамид, мочевина, карбонат кислотанинг диамиди.

6. $\text{Cl}-\text{CONH}_2$ карбамоил хлорид, аминочумоли кислота хлорангидриди.

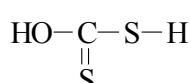
7. $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_2\text{NH}$ гуанидин.

8. $\text{Cl}-\text{CN}$ хлорцианид.

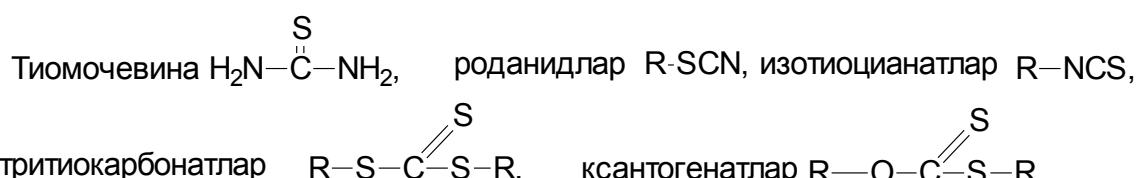
9. $\text{HO}-\text{CN}$ циан кислота.

10. $\text{H}_2\text{N}-\text{CN}$ цианамид.

Карбонат кислотанинг щамма щосилалари гидролиз реакциясига киришиб карбонат кислота щосил қиласди. Уларнинг олиниши ва кимёвий хоссалари карбон кислоталарникига ўхшаш. Унинг олтингугуртли щосилалари щам кўп. Масалан -углерод сульфид CS_2 , дитиокарбонат кислота:



бекарор ва Ѣ.к.



каби бирикмалар щам карбонат кислотанинг мущим щосилалари щисобланади.

Карбонат кислота щосилалари ўғитлар (карбамид), гербицидлар, дефолиантлар, десикантлар ва Ѣ.к сифатида ишлатилади. Карбонат кислотанинг мононатрийли тузинатрий гидрокарбонат эритмаси карбон кислоталарни сифат жиҳатдан аниқлашда ишлатилади. Щар қандай карбон кислота карбонат кислотани унинг тузидан сиқиб чиқаради:



Карбонат кислотанинг чой содаси, NaHCO_3 , кир содаси Na_2CO_3 , бўр CaCO_3 каби халқ хўжалигида кенг ишлатиладиган бирикмалари ноорганик кимё курсидан маълум. Бу ерда карбонат кислотанинг халқ хўжалигида кенг ишлатиладиган органик бирикмаларига мисол келтирамиз:

1. Поликарбонатлар-икки атомли фенолларнинг фосген билан щосил қилган шаффоф, юқори молекуляр бирикмаси. Турли плёнкалар, ўқ ўтмас ойналар тайёрлашда ишлатилади.
2. Полиуретанлар-гликолларнинг диизоцианатлар билан щосил қилган юқоримолекуляр бирикмаси. Пенопластлар, клейлар, толалар ва каучуклар олища ишлатилади. Бу каучуклардан эса оёқ кийимларининг таг чармлари тайёрланади.
3. Мочевина, карбамид-кўп миқдорда ўғит, молларнинг овқатига қўшимча сифатида ишлатилади. Мочевинадан мочевина формальдегид смоласи, биурет, аминопластлар, гербицидлар олинади. Мочевина н-алканларни тармоқланган занжирли алканлардан ажратишда фойдаланилади.
4. Гуанидин сув ва CO_2 ни тутиб қолиш учун, портловчи моддалар щамда гетероциклик бирикмалар олища ишлатилади.

- Диизоцианатлардан 1,6-гексаметилендиизоцианат, 4,4'-диизоцианатодифенилметан, полиуретанлар олишда ишлатилади.
- Тиомочевина ва изотиоцианатлар органик синтезда, пестицидлар олишда ишлатила-ди.
- Ксантогенатлар целлюлозадан сунъий тола олишда ишлатилади. Рух дитиокарбамат ўсимликларнинг касалликларига қарши фунгицид сифатида ишлатилади. Карбонат кислотанинг баъзи щосилаларининг физикавий хоссалари қуидаги жадвалда келтирилган

Жадвал

Формуласи	Номи	Суюқланиш шарорати, $^{\circ}\text{C}$	+айнаш шарорати, $^{\circ}\text{C}$
$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$	карбонат кислота	-56,6	-78,5
$\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{Cl}$	фосген	-118	8,3
$\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OCH}_3$	метилхлорформиат	-	71,4
$\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OCH}_3$	диметилкарбонат	0,5	91
$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	уретан	50	180
$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}_2$	мочевина	132,7	парчаланади
$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{NH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}_2$	гуанидин	50	-
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$	цианамид	44	144 парчал.

Назорат саволлари:

- Нима учун карбонат кислота ўар қандай карбон кислотадан ўам кучсиз.
- Карбонат кислота этил спирти билан неча хил эфир щосил қилиши мумкин.
- Мочевина ва гуанидин ўртасида қандай ўхшашлик ва фарқ бор.
- Карбамид биринчи маротаба ким томонидан ва қандай реакция ёрдамида олинган.
- Уретан ва полиуретанлар қандай олинади, уларнинг қандай амалий ащамияти бор.
- Мочевина асосида қандай мущим моддалар олинади.
- Углерод сульфид асосида қандай мущим бирималар олинади ва уларнинг қандай ащамияти бор.
- Поликарбонатлар қандай олинади ва улар нимага ишлатилади.

Адабиёт:

- О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С. 640-652.
- А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов Начала органической химии. Книга 1. М.: 1969. С. 366-378.

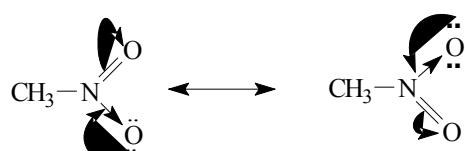
Маъруза № 22. Нитробирикмалар. Олиш ўсуллари ва хоссалари

Нитробирикмаларнинг тузилиши ва номланиши. Нитробирикмаларнинг олиниши, физик ва кимёвий хоссалари, ишлатилиши

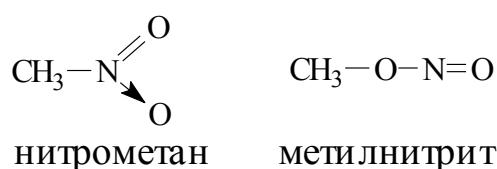
Нитробирикмалар-углеводородлар таркибидаги водород атомининг нитрогурущ-
 NO_2 га алмашиши натижасида ўсил бўладиган моддалардир. Уларнинг тузилиш фор-
 муласида азот бевосита углерод атоми билан боғлангандир: Масалан, нитрометан:



Улардаги иккита кислород атоми мезомерия туфайли бир хилдир:

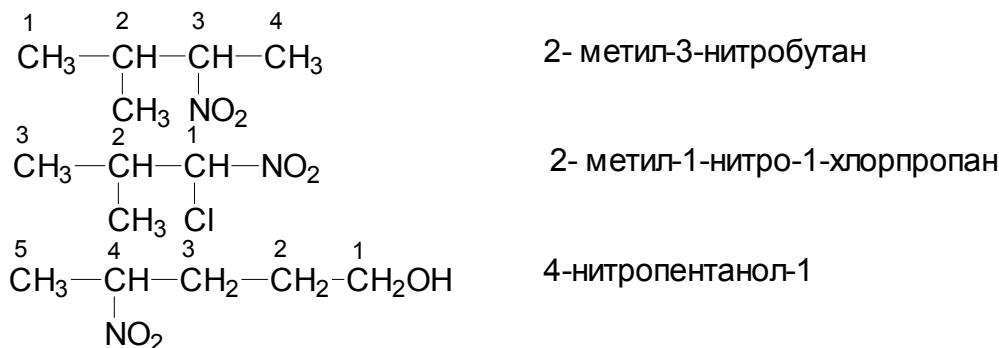


Нитробирикмаларда азот тўрт валентли бўлиб, азотнинг битта кислород атоми билан ўсусил қилган боғи-ярим қутбли ковалент боғдир. Нитробирикмалар нитрит кислота эфирларига изомер моддалардир. М-н:



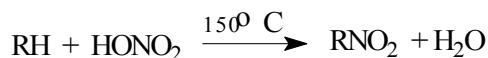
Метилгурущининг ўрнида этил, пропил, изопропил, учламчи-бутил ва ў.к гуршлар бўлганда мос равища нитроэтан, 1-нитропропан, 2-нитропропан ва 2-метил-2-нитропропанлар щосил бўлади. Бу нитробирикмалар бирламчи, иккиламчи ва учламчи нитробирикмаларга мисол бўлади.

Нитробирикмаларни номлашда тегишли углеводород номининг олдига *-нитро* кўшимчаси кўшиб айтилади. Агар занжирда нитрогурущдан катта функционал гурушлар (-OH, -NH₂, -SO₃H, -CHO, -COOH) бўлмаса углерод атомларини номерлаш нитрогуруш яқин томондан амалга оширилади. Ён занжирдаги галоид атомлари, алкил гурушлар, нитрогуруш алфавит тартибида ёзилади. Бунда алфавит тартибида биринчи келувчи гуруш турган углерод атомига кичик номер берилади. М-н:



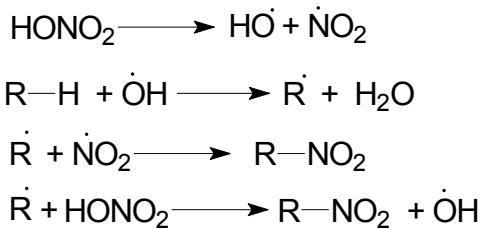
Нитробирикмалар асосан иккита усул билан олинади:

1. Коновалов усули: түйинган углеводородларга юқори шароратда (150^0) сүолтирилгандай (10%) нитрат кислота таъсир эттириш усули;



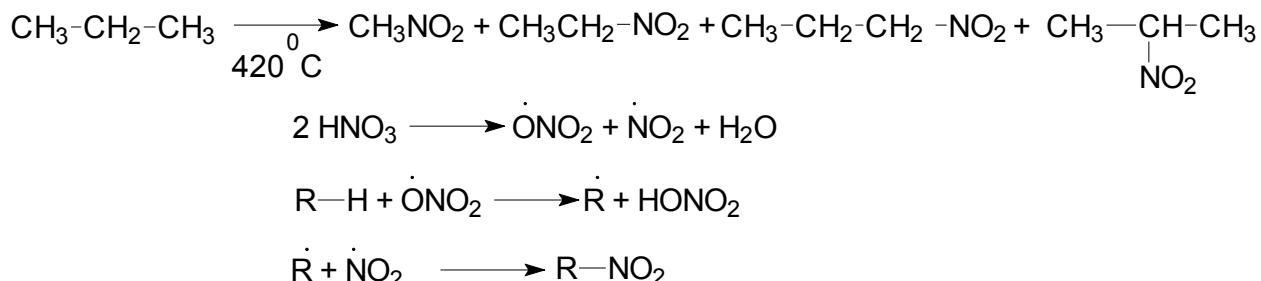
Бу реакцияда учламчи углерод атомидаги водородлар энг осон, бирламчи углерод атомидаги водородлар эса энг қийин алмашиналади. Реакция радикал механизмда боради.

Коновалов реакциясининг механизмини А.В. Топчиев ва А.Н. Титовлар ўрганиб қуйидаги схемани таклиф қилғанлар:

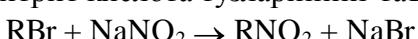


+ ўшимча маңсулот сифатида карбон кислоталари щосил бўлади.

Алканлар нитрат кислотаси ёки азот оксидлари ёрдамида $420-480^0C$ да нитроланганда нитробирикмалар аралашмаси щосил бўлади (Х. Гесс, 1930 й). Реакция жуда киска муддатда олиб борилади. Унинг схемаси ва механизмини қуйидагича кўрсатиш мумкин:



2. Галоидалкилларга нитрит кислота тузларининг таъсири:

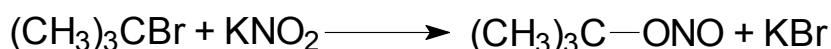


Бу реакцияда алкилнитритлар щам щосил бўлади:

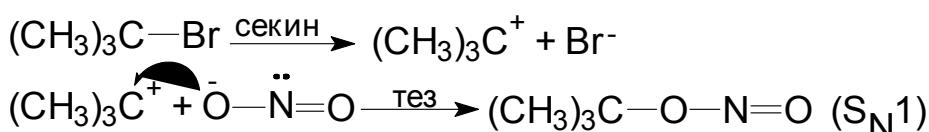


Улар кўпроқ учламчи галоидалкиллар реакциясида щосил бўлади.

Бу реакциянинг механизми нуклеофил алмашинишdir

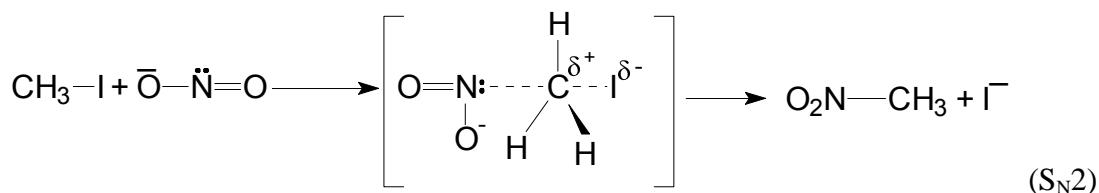


Механизми:

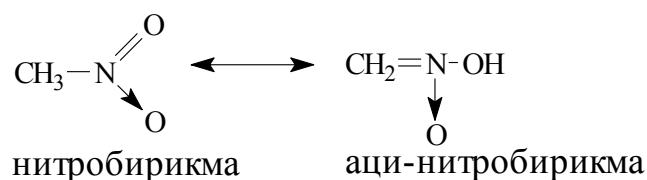


Бу реакцияда нуклеофил Корнблюм қоидасига мувофиқ электрон зичлиги юқори бўлган кислород атоми билан реакцияга киришади.

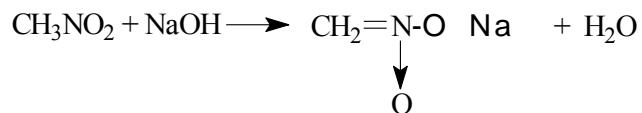
Бирламчи галоидбирикмалар S_N2 механизми бўйича реакцияга киришиб, нитроалканлар ўсуси килади. Бунда нуклеофил кутбланувчанилиги катта бўлган азот атоми билан реакцияга киришади:



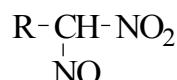
Нитробирикмалар сариқ рангли, зашарли суюқ ёки қаттиқ моддалардир. Бирламчи ва иккиламчи нитробирикмалар нитрогурӯщнинг кучли электроноакцепторлик хосаси туфайли таутомер кислота формасига ўтиб туради;



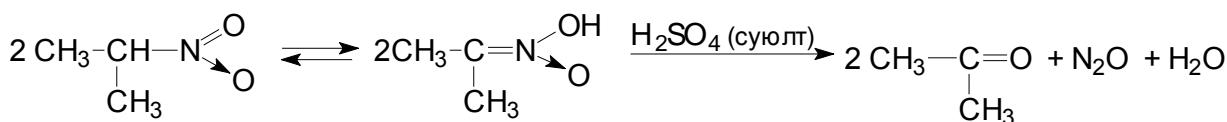
Шунинг учун улар ишқор эритмасида эрийди;



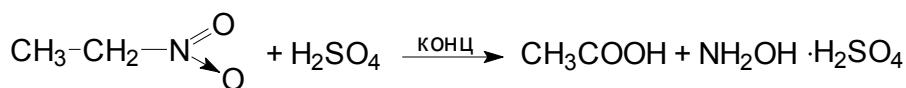
Водород билан қайтариб аминобирикмалар- RNH_2 , нитрит кислотаси таъсирида нитроzonитробирикмалар олинади:



Сульфат кислота таъсирида карбон кислоталар, альдегид ёки кетонлар ўсуси килади. Бунда бирламчи ва иккиламчи нитробирикмалар кислоталарнинг сувли эритмасида альдегид ёки кетонлар, концентрланган сульфат кислота таъсирида эса бирламчи нитробирикмалар карбон кислотасини ўсусил қилади:

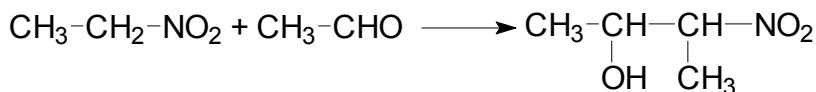
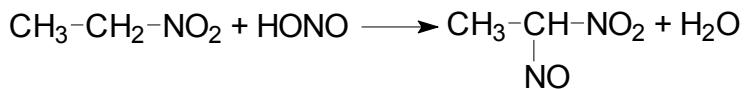
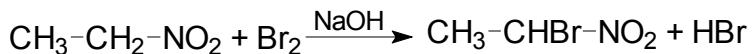


(Неф реакцияси 1894 йил)

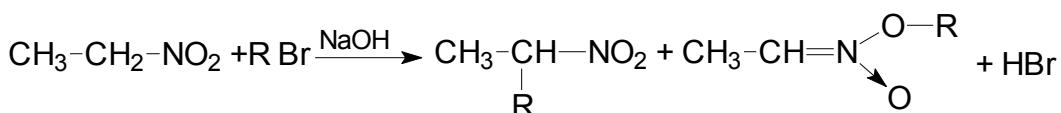


Охирги реакцияда карбон кислотадан ташқари гидроксиламин щам ўсусил бўлади ва бу реакция гидроксиламин олишнинг саноат усули ўсисбланади. Бу реакцияда бирламчи нитробирикма ўрнига иккиламчи нитробирикма олинса кетонларнинг оксими ўсусил бўлади.

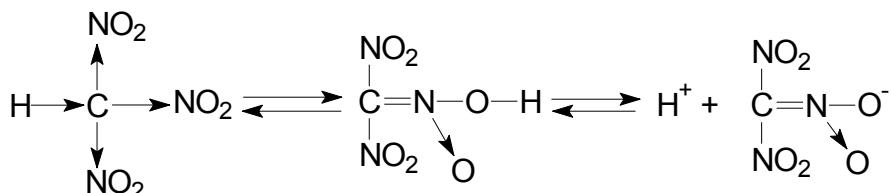
Нитробирикмалар α -углерод атомидаги водородлар шисобига галогенлар билан галогенлаш, нитрит кислотаси билан нитрозиллаш, альдегид ва кетонлар билан конденсация реакцияларига киришади.



Нитробирикмалар ишқорий мушитда алкилглогенидлар билан алкиллаш реакциясига киришади. Бунда щам α -углерод атомида алмашиниш кетади. Реакция иккى йўналишда кетиши мумкин:



Нитробирикмалар қутбли моддалар бўлгани учун улар суюқ ёки қаттиқ щолда бўлади. Улар сариқ рангли зашарли моддалардир. Молекуляр массаси ортиб бориши билан уларнинг қайнаш щарорати ортиб боради. Масалан, нитрометан, нитроэтан ва 1-нитропропан қаторида уларнинг қайнаш щароратлари мос равишда $101,2^{\circ}\text{C}$, $114,1^{\circ}\text{C}$ ва $131,2^{\circ}\text{C}$ ларни ташкил этади. Нитрометаннинг кислотали хоссаси фенолга яқин. Динитрометан ва айниқса, тринитрометан (нитроформ) кучли кислотадир. Учта нитрогурущ таъсири остида водород жуда кучли протонлашади:



Нитрометан полимер моддаларнинг эритувчиси ва ракета ёқилғиси сифатида ишлатилади. Нитроциклокексан-капролактам олишда ишлатилади. Трихлорнитрометан (хлорпикрин) кишлоқ хўжалик зааркундандаларига қарши курашда ва дезинфекцияловчи восита сифатида ишлатилади.

Нитробирикмалар портловчи ва зашарли моддалар олишда ишлатилади.

Назорат саволлари:

1. Нитробирикмалар билан алкилнитритларнинг тузилишидаги фарқ нимадан иборат.
2. Нитрометанда азотнинг валентлиги ва оксидланиш даражаси нимага тенг.
3. Тўйинган углеводородларни Коновалов реакцияси бўйича нитроланганда қандай қонуният қузатилади.
4. Тўйинган углеводородларни гомолитик нитролашда қандай кўшимча машсулотлар ўсosил бўлади.
5. Галоидалкилларга нитрит кислотасининг тузлари таъсир эттирилганда қандай бирикмалар ўсosил бўлади.
6. Нега нитробирикмалар кислотали хосса намоён қиласди.

7. Щамма нитробирикмалар шам ишкор эритмасида эрийдими. Жавобингизни изошланг.
8. Нитрогуруш нитроалкан молекуласидаги қайси водородни фаоллаштиради.

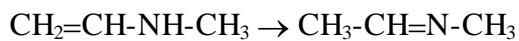
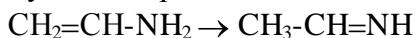
Адабиёт:

1. О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С. 368-377.
2. А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов Начала органической химии. Книга 1. М.:1969. С. 216-222.

Маъруза № 23. Аминлар. Тузилиши ва олиш усуллари

Аминобирикмаларнинг тузилиши ва номланиши, аминобирикмаларнинг олиниши, Гоффман, Лоссен, ва Курциус қайта гурущланиши

Аминлар-аммиак таркибидаги водород атомларини углеводород қолдиқларига алмаштириш натижасида щосил бўладиган моддалардир. Тузилишига кўра улар бирламчи RNH_2 , иккиласи $R-NH-R$ ва учламчи $R^1N(R^2)R^3$ бўлиши мумкин. Формуладаги R^1 , R^2 ёки R^3 лар метил, этил, пропил ва Ѣ.к ёки тўйинмаган углеводород қолдиғи-аллил-бўлиши мумкин. $CH_2=CH-CH_2-NH_2$ аллиламин. Азот бевосита қўш боғ тутган углерод атомига бириккан бирламчи ёки иккиласи аминобирикмалар бекарор бирикмалардир. Улар азометинларга (иминларга) изомерланадилар. М-н: $CH_2=CH-NH_2$ виниламин. Бу модда эркин ўзуда йўқ, чунки у тезда сирка альдегиднинг иминига айланиб кетади:

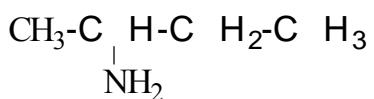


Аммо бундай углеводород қолдиғи тутган учламчи аминлар баркарордир. М-н:



Чунки, бу молекулада азот атомида кўчиши мумкин бўлган водород йўқ.

Рационал номенклатурада аминлар углеводород қолдиғи асосида номланади. М-н: CH_3NH_2 метиламин, $CH_3NHC_2H_5$ метилэтиламин, $N(CH_3)_3$ триметиламин ва Ѣ.к. Систематик номенклатурада углеводород номига *амино-* сўзини қўшиб номланади, ракам билан эса аминогурушнинг ўрни кўрсатилади:



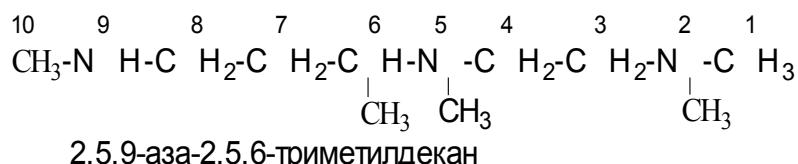
2-амиnobутан



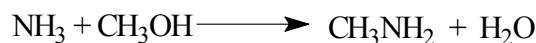
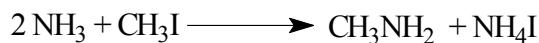
1,2-диаминоэтан

- NH_2 амино, - $NH-CH_3$ метиламино ва - $N(CH_3)_2$ диметиламино гурушлардир.

Агар молекулада турли даражада алмашган азот атомлари бўлса, бундай аминлар қуйидагича номланади. М-н:



Аминлар қуйидаги усуллар билан олинади: аммиакни галоидалкиллар ёки спиртлар билан алкиллаш;

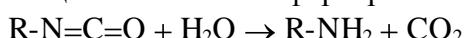


Бу реакцияда бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларнинг арлашмаси ўосил бўлади, рекацияларнинг механизми нуклеофил алмашиниш.

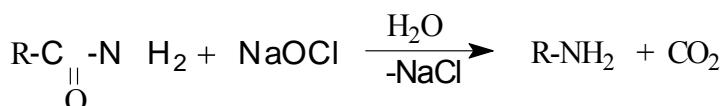
2. Нитрилларни, нитробирикмаларни ва оксимларни қайтариш:



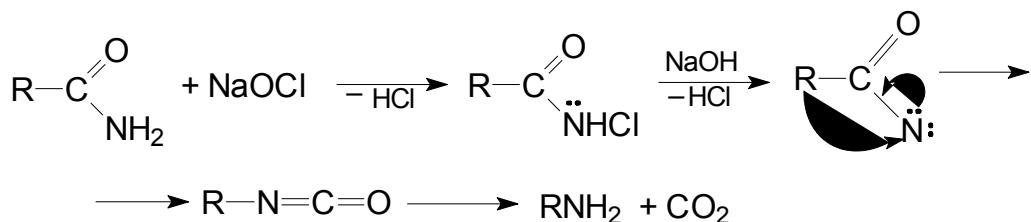
3. Изоциан кислотаси эфирларининг гидролизи:



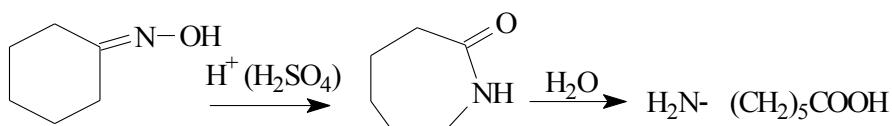
4. Гоффман қайта гурущланиши ёрдамида олиш:



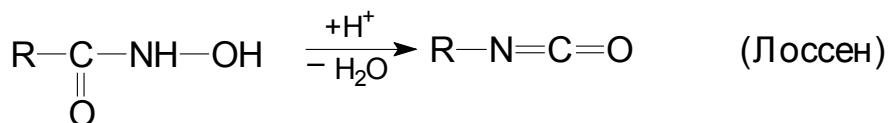
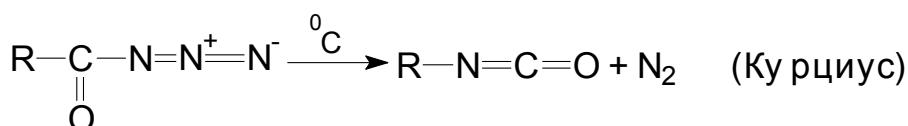
«Гоффман қайта гурущланиши» деб аталувчи реакцияда кислота амидларидан хлор ёки бромнинг ишқорий эритмаси таъсирида қуйидаги механизм бўйича изоциан кислотасининг эфири ўосил бўлади:



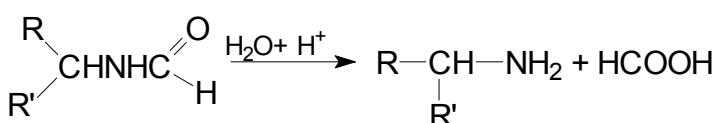
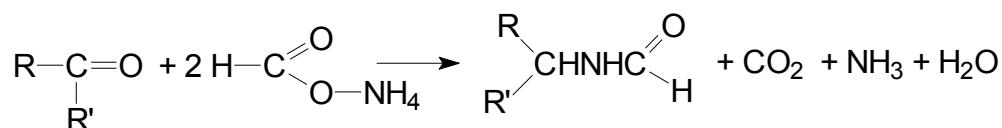
5. Бекман қайта гурущланиши билан олиш:



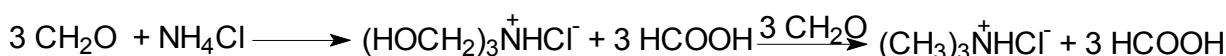
Аминлар яна Лоссен ва Курциус қайта гурущланишлари билан олиниши мумкин. Бунда реакцияга кислота гидразидлари ва гидроксам кислоталар олинади. Кислота гидразидлари қиздирилганда, гидроксам кислоталар эса кислоталар таъсирида изоциан кислотасининг эфирига айланади. Бу жиҳатда Курциус ва Лоссен қайта гурущланиши Гоффман қайта гурущланишига ўхшашиб:



Бирламчи аминларни олишнинг яна бир усули альдегид ёки кетонларга аммоний формиат кўшиб қиздиришдан иборатdir. Бу реакцияда аввал алмашинган формамид щосил бўлади. Формамид эса аминобирикмага айланади. Бу реакция Лейкарт реакцияси деб аталади ва қуидаги реакция билан ёзиш мумкин:

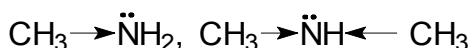


Учламчи амин-треметиламин ўзига хос усул билан олинади. Бунда параформ аммоний хлорид билан қиздирилади. Параформ деполимерланиб чумоли альдегидга айланади ва аммоний хлорид билан реакцияга киришади:



Бунда триметиламиннинг гидрохлориди щосил бўлади. Оралиқ модда сифатида щосил бўлган триметилоламин тузи формальдегид билан қайтарилади. Иккиламчи аминларнинг щам ўзига хос олиш усули мавжуд.

Аминлар аммиакка ўхшаш щидли (дастлабки вакиллари) ва асос хоссасига эга бўлган бирикмалардир. Уларни органик асослар деб аталади. Улар аммиакка нисбатан кучли асослардир. Алкил гурушларнинг мусбат индукцион таъсири уларнинг асослигиги оширади:



Агар углеводород қолдиғи тўйинмаган (аллил) бўлса, бу щолда асослилик камаяди: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \leftarrow \text{NH}_2$

Уларнинг қайнаш щароратлари щам молекуляр масса ортиши билан ортиб бора-ди. Баъзи аминобирикмаларнинг қайнаш щароратлари қуидаги жадвалда келтирилган:

Жадвал

Баъзи аминобирикмаларнинг қайнаш щароратлари

Формуласи	Номи	+айнаш щарорати
CH_3NH_2	метиламин	-6,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	этиламин	16,6
$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	н-пропиламин	48,7

н-C ₄ H ₉ NH ₂	н-бутиламин	77,8
н-C ₅ H ₁₁ NH ₂	н-амиламин	104,0
н-C ₆ H ₁₃ NH ₂	н-гексиламин	132,7

Назорат саволлари:

- Аминобирикмалар қандай хоссани намоён қиласы. Нима учун.
- Аминлар нима асосида бирламчи, иккиламчи ва учламчи деб аталады.
- Гоффман реакцияси билан факат бирламчи амин олиш мүмкінми. Бекман қайта гурущаниши биланчи. Жавобингизни реакция тенгламаларини ёзіб изоштранг.
- Гоффман реакциясининг механизми қандай.
- Бекман, Лоссен ва Курциус қайта гурущанишларидаги умумийлик нимадан иборат.
- Бекман қайта гурущанишининг саноат ашамияти нимада.
- Бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларда асослык хоссаси қандай ўзгаради.
- Аминларнинг қайнаш шароратларида қандай қонуният қозатылады.

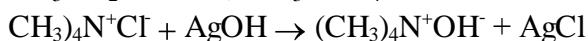
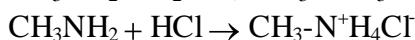
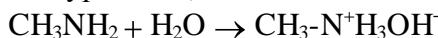
Адабиёт:

- О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С. 388-395.
- А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов Начала органической химии. Книга 1. М.: 1969. С. 222-226.
- +Н. Ахмедов, Х.Й. Йўлдошев Органик кимё усуллари. I-қисм. Т.: «Университет». 1998. 88-106 б.

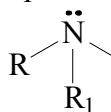
Маъзуза №24. Аминларнинг хоссалари. Диаминлар

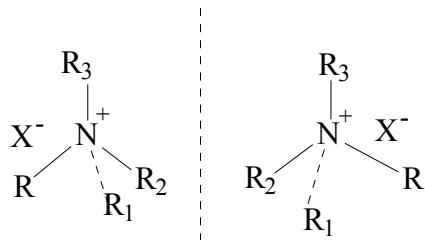
Аминларнинг тузилиши ва асослилиги, аминларнинг реакциялари, диаминлар, аминларнинг ишлатилиши

Аминлар аммиакка ўхшаган, асосли хоссага эга бўлган моддалар бўлиб, аммиакка нисбатан зашарлироқdir. +уидаги кимёвий реакциялар унинг асос эканини, аммиакка ўхшашигини кўрсатади;



Аминобирикмаларнинг аммиакка ўхшаб асосли хосса намоён қилиши уларнинг таркибидаги азот атомида тақсимланмаган электрон жуфтнинг мавжудлигидир:

 Бу электрон жуфт фазода шундай ўрин эгаллайдики, аминобирикмалар таркибидаги азот пирамида чўқ- қисида жойлашади, унинг валент бурчаклари $106\text{-}108^\circ$ ни, яъни тетраэдрик бурчакка яқин бурчакни ташкил қиласы. Бундан шундай хулоса чиқадики, азотнинг электрон орбиталари худди углерод атомининг электрон орбиталарига ўхшаб, sp^3 - гиридланган щолда бўлади. Азот атоми тақсимланмаган электрон щисобига тўртинчи боғ щосил қилиб, тўрт алмашган аммоний тузларини щосил қилганда оптик фаол энантиомерлар щосил бўлади:



Аминобирикмаларнинг асослилигини ифодалаш учун аммоний ионларининг кислоталилик константаларидан $pK_{BH^+} = -\lg pK_{BH^+}$ фойдаланилади. Аммиакка нисбатан бирламчи аминлар, бирламчи аминларга нисбатан эса иккиламчи аминлар кучли асослардир. Иккиламчи аминлардан учламчи аминларга ўтганда асослилик фазовий сабабга кўра бироз камаяди. +уидаги жадвалда тўйинган аминобирикмаларнинг асослиликлари келтирилган.

Жадвал

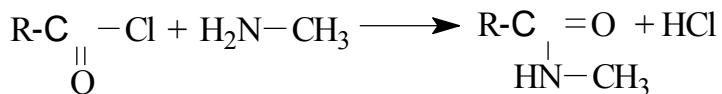
Аммиак ва тўйинган аминларнинг асослиликлари

Бирикма	$pK_{BH^+}(H_2O)$	Бирикма	$pK_{BH^+}(H_2O)$
NH_3	9,25		
CH_3NH_2	10,6	$C_2H_5NH_2$	10,5
$(CH_3)_2NH$	10,7	$(C_2H_5)_2NH$	11,0
$(CH_3)_3N$	9,8	$(C_2H_5)_3N$	10,8

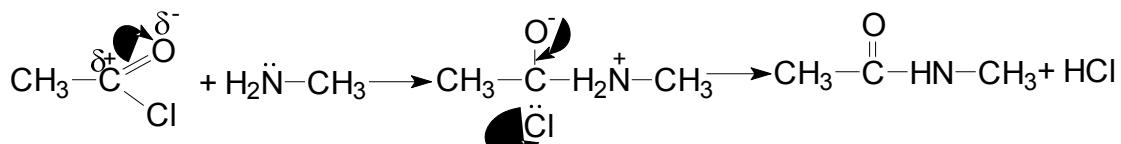
Аминобирикмаларнинг кимёвий хоссалари, асосан азот атомидаги тақсимланмаган электрон жуфтнинг мавжуд экани билан белгиланади. Бошқа кимёвий хоссалар эса $>N-H$ ва

$\rightarrow C-N$ боғларининг реакциялари билан боғлиқ. М-н:

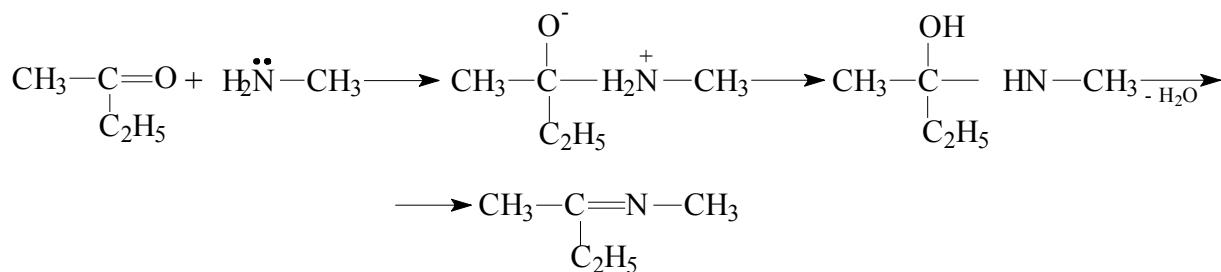
Аминлар кислота хлорангидридлари билан алмашинган амидлар щосил қиласди;



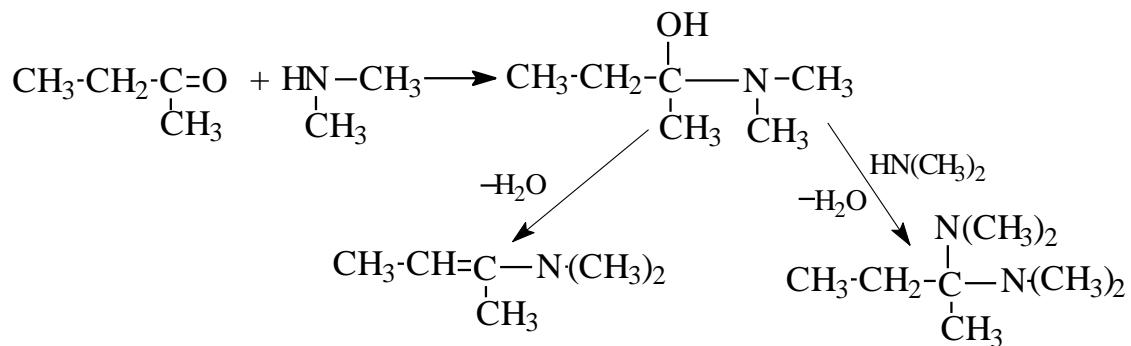
Бу реакцияда метиламин нуклеофил реагент вазифасини бажаради. Реакция эса карбонил углерод атомидаги нуклеофил алмашинишdir:



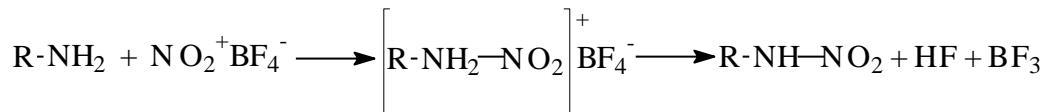
Бирламчи аминларнинг альдегид ёки кетонлар билан реакцияси щам шунга ўхшаш механизмда боради. Реакция натижасида иминлар ёки азометинлар щосил бўлади:



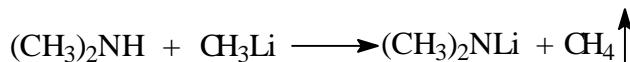
Иккиламчи аминлар билан тўйинмаган аминлар (енаминаллар) ва аминаллар ёшлил бўлади:



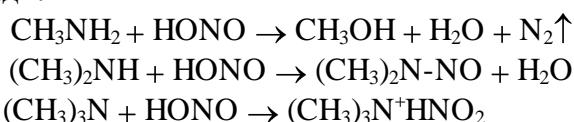
Бирламчи ва иккиламчи аминлар нитроний тузлари билан N-нитроаминлар що- сил қиласы:



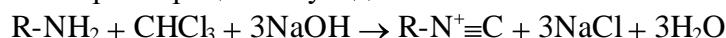
Бирламчи ва иккиламчи аминлар жуда кучсиз NH-кислоталар щисобланади. Улар металлоганик бирикмалар билан металларнинг алкиламидларини щосил қиласиди:



Аминларнинг бирламчи, иккиламчи ёки учламчи экани уларнинг нитрит кислота билан реакциясида кўринади:

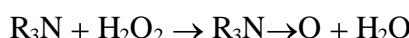


Бирламчи аминлар билан хлороформнинг ишқорли спирт эритмасидаги реакциясида кўланса ўтилди изонитрииллар ўсуси бўлади:



Шунинг учун бу реакциядан бирламчи аминларни сифат жишатдан аниклашда фойдаланилади.

Учламчи аминлар водород пероксида билан оксидланганда учламчи аминларнинг оксидлари ўссиш бўлади:



Диаминлар - таркибида 2 та аминогурущ тутган бирикмалардир. Аммо 2 та аминогурущ турли углерод атомларида жойлашган бўлгандагина диаминлар қарорли бўлади. 1 та углерод атоми 2 та аминогурущни тутиб туралмайди. Диаминларга мисоллар;

NH₂-CH₂-CH₂-NH₂ · этилендиамин, 1,2-диаминоэтан

H₂N-(CH₂)₆-NH₂ гексаметилендиамин

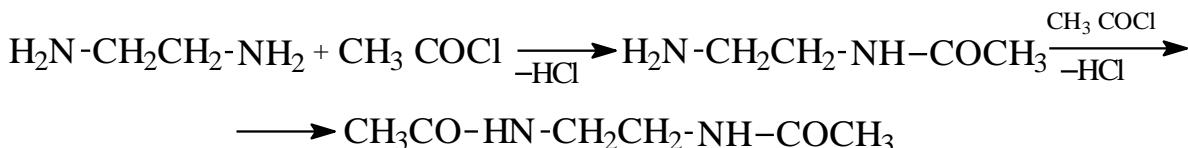
Улар дигалогеналканларга аммиак таъсир эттириб олинади:



Диаминлар-динитрилларни ёки диоксимларни қайтариб олиниши щам мумкин.

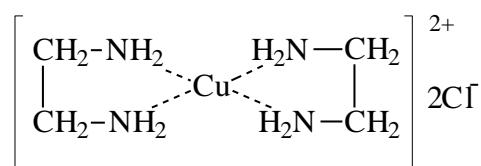
Диаминлар бирламчи моноаминларга ўхшаб кимёвий реакцияларга киришади.

Бунда улар битта ёки иккала аминогурущ щисобига реакцияга киришиши мумкин:



Улар полiamидлар (нейлон) олишда ишлатилади. Улар оралиқ металларнинг катионлари билан барқарор комплекс бирикмалар щосил қиласы.

M-н, этилендиаминнинг Cu²⁺ катиони билан берган комплекси қуйидагича тузилишга эга:



Шунининг учун этилендиамин аналитик реагентлар (ком- плексонлар) олишда ишлатилади. Метиламин, диметиламин, триэтиламинлар органик синтезда, доривор моддалар олишда эритувчи, катализатор сифатида ишлатилади. Гексаметилендиамин полiamид тола (нейлон) олишда ишлатилади.

Назорат саволлари:

Аминларнинг тузилиши билан асослилиги ўртасида қандай боғланиш мавжуд.

Аминлар таркибидағи азот атомини электронлари қандай гибридланишга эга.

Аминобирикмаларнинг қандай щосилалари энантиомерлар щосил қиласы.

Аминларнинг асосий кимёвий хоссалари нимага боғлик.

Бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларни бир-биридан фарқловчы қандай кимёвий реакциялари мавжуд.

Аминобирикмаларнинг карбон кислота функционал щосилалари билан борадиган реакциялари қандай механизм билан кетади.

Диаминларнинг моноаминларга ўхшаш ва фарқ килувчи щосилаларини күрсатинг.

Аминобирикмаларнинг ащамияти ва ишлатилиш сошаларини күрсатинг.

Адабиёт:

О.Я Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С. 394-402.

А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов Начала органической химии. Книга 1. М.: 1969. С. 394-402.

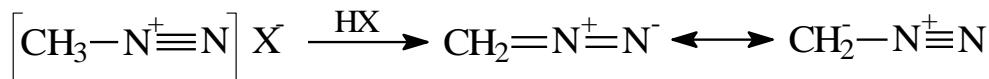
.+Н. Ахмедов, Х.Й. Йўлдошев Органик кимё усуллари. I-қисм. Т.: «Университет». 1998. 106-113 б.

Маъруза № 25. Алифатик диазобирикмалар

Диазобирикмаларнинг турлари ва уларнинг тузилиши, диазобирикмаларнинг қарорлилиги, диазобирикмаларнинг олининиши ва кимёвий реакциялари

Диазобирикмалар-молекуласи таркибида 2 та азот тутган ва уларнинг бири аммоний азоти бўлган бирикмалардир.

Алифатик диазобирикмалар икки хил кўринишда бўлиши мумкин: 1) диазоний тузлари, 2) диазоалканлар. Диазоний тузлари жуда баркарор тузлардир, чунки аммоний азотидаги мусбат заряднинг қарорлилигини оширувчи омил йўқ:

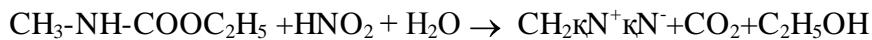
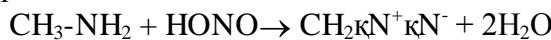


Диазоний тузига нисбатан диазометан қарорлироқ, чунки у биринчидан, ички туз, икинчидан манфий зарядланган азот электронлари ёки манфий зарядланган углерод электронлари мезомерия туфайли туташади. Юқоридаги схемада диазоний тузида диазометаннинг тузилиши келтирилган. Диазоалканлар чизиқли тузилишга эга.

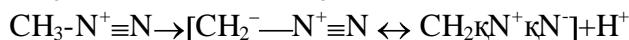
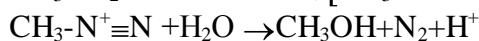
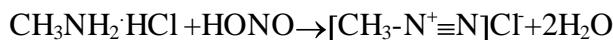
М-н, диазометаннинг тузилиши қўйидагича: $\text{CH}_2=\text{N}^+=\text{N}^-$. Диазометан қўйидагича мезомер кўринишда щам бўлиши мумкин:



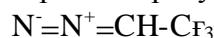
У чизиқли молекула бўлиб, деярли кутбсиз ва бекарор моддадир. Диазометан қўйидаги усуулар билан олинади:



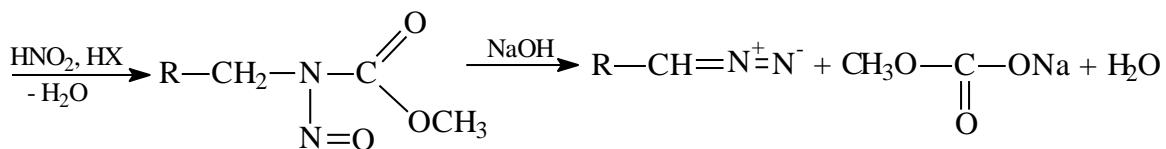
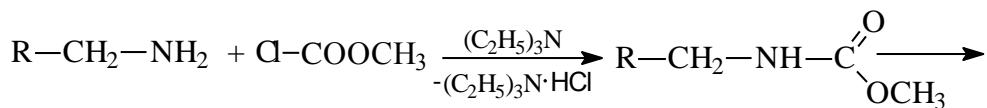
Амалда кейинги икки усул қўлланилади. Маълумки биринчи реакция натижасида спирт ўсosил бўлади ва азот ажралиб чиқади. Аслида бу реакция қўйидаги босқичлар орқали боради:



Ўсosил бўлган метилдиазоний катиони бекарор бўлгани учун спирт ўсosил бўлади. Диазометаннинг қарорлигини ошириш учун CH_2 гурушидаги водород атомлари электроно-акцептор гурушларга алмашиниши керак. М-н, глициннинг этил эфиридан, 2,2,2-трифтогорэтиламиндан ўсosил бўлган диазобирикмалар шулар жумласидандир:

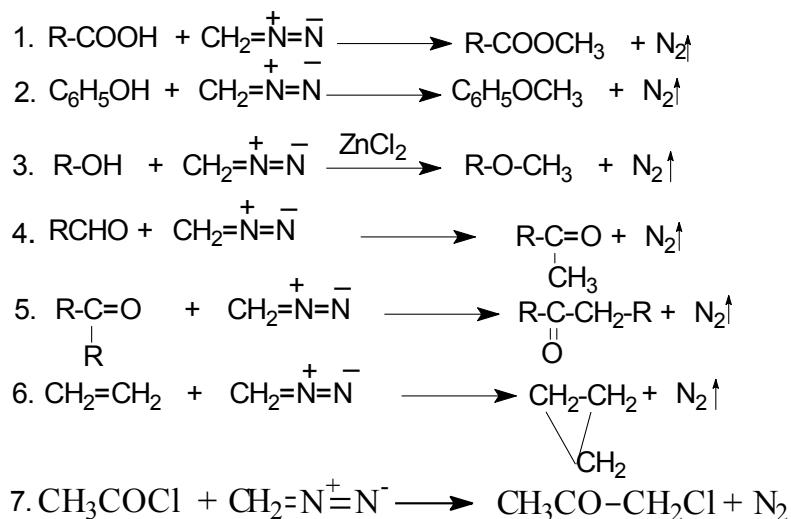


Диазометаннинг ўзи алкиламинлардан олининиши зарур бўлганда аввал алкиламин ацилланади, олинган машсулот диазотирланади, кейин ацил гуруши ишқор билан гидролиз қилиб чиқарб юборилади. Буни қўйидаги схема билан кўрсатиш мумкин:



Диазометан сариқ-яшил, зашарли газ. Реакцияга киришиш қобилияти юқори. Кислоталар, спиртлар, феноллар, альдегидлар билан осон реакцияга киришади. Ишқорлар таъсирига чидамли.

Диазометан таъсирида карбон кислоталардан эфир олиш карбон кислоталарнинг метил эфирини олишнинг энг осон усули ўсисбланади. +уида диазометаннинг баъзи реакциялари келтирилган:

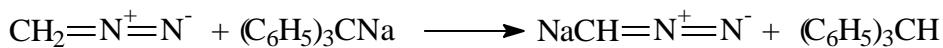


ва ў к.

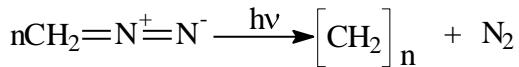
Агар ациллаш реакциясида диазометан ортиқча олинса, метилен гурушидаги водород ацил гурущга алмашинади, ажралиб чиқкан водород хлорид ортиқча диазометан билан метил хлорид ўсисил қиласди:



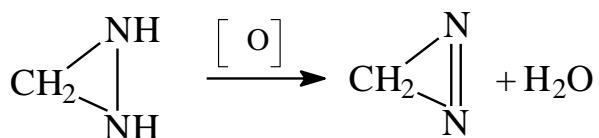
Шундай қилиб, диазометандан диазокетон олинади. Бу реакция диазометан молекуласидаги водородлар щаракатчан эканини кўрсатади. Бу диазометаннинг металли ўсисилаларининг олиниши билан ўшам исботланади:



Диазометан фотокимёвий парчаланишга учратилса, полимерланади:



Шмитц диазометаннинг изомери-циклик диазометаннинг синтезини амалга ошириди:



Циклик диазометан қыздырилганда қисман очиқ занжирили диазометанга изомерланади.

Назорат саволлари:

Алифатик диазобирикмалар нега бекарор бўлади ва уларнинг қарорлилигини ошириш учун нима қилиш керак.

Диазометан ёрдамида анизол ва метилацетат олиш реакция тенгламаларини ёзинг.

Диазометаннинг сирка альдегиди ва ацетонлар билан реакция тенгламаларини ёзинг.

Диазометандан метил-учламчи бутил эфирини синтез қилинг.

Диазометандан метилциклопропан ва 1,1-диметилциклопропан синтез қилиш схемасини таклиф қилинг.

Очиқ занжирили диазометан билан циклик диазометаннинг хоссаларидағи фарқни кўрсатинг.

Диазометаннинг бутин-2 га циклобирикиш реакция тенгламасини ёзинг.

Адабиёт:

О.Я. Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С.428-430.

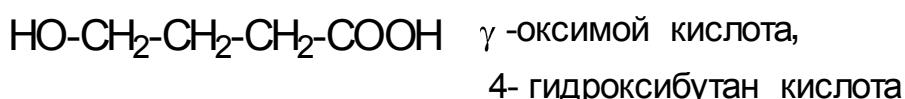
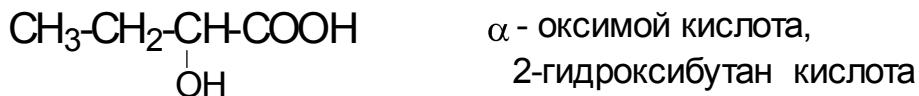
2.А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов Начала органической химии. Книга 1. М.: 1969. С.231-235.

3.+Н. Ахмедов, Х.Й. Йўлдошев Органик кимё усуллари. II-қисм. Т.: «Университет». 1993. 80-89 б.

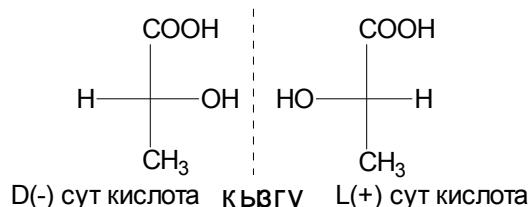
Маъруза № 26. Гидрокси- ва кето (оксо) кислоталар

Гидроксикислоталар ва уларнинг турлари. Асимметрик углерод атоми ва оптик изомерия. Оптик изомерларнинг номланиши. α - $,$ β - ва γ -гидроксикислоталарнинг ўзига хос реакциялари. Оксокислоталар, уларнинг турлари

Таркибида щам гидроксил гурущ, щам карбоксил гурущ тутган бирикмалар гидроксикислоталар (оксикислоталар) деб аталади. Бошқача айтганда улар спирт-кислоталардир. Гидроксил ва карбоксил гурушларнинг бир-бирига нисбатан жойланishiغا қараб гидроксикислоталар α -, β - ва γ - оксикислоталарга бўлинади. М-н:

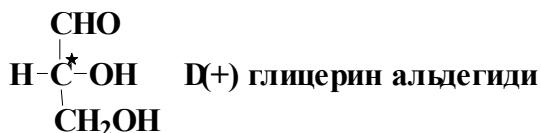


Оксикислоталардан сут кислотаси, олма кислотаси, вино кислотаси жуда қадимдан маълум. Бу моддалар ўшам спиртлар, ўшам кислоталар каби реакцияга киришишлари билан бир қаторда уларга фазовий изомериянинг бир тури-оптик изомерия хосдир. Вант-Гофф ва Ле-Белларнинг (1871) фикрича молекула таркибида 4 хил гуруш билан бириккан углерод (асимметрик) атоми мавжуд бўлса, у 2 хил оптик изомерлар Ѣсосил қиласи. М-н, сут кислотаси шундай изомерлар Ѣсосил қиласи:

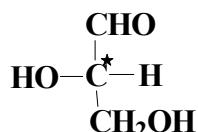


Бу изомерларни кўзгу изомерлари деб ўшам айтилади. Улар кутбланган нурни ўнга(+) ёки чапга (-) бир хил бурчакка буради. Изомерлар сони молекула таркибидаги асимметрик атомларининг сони н бўлганда $N_2^{2^n}$ тенг. Улар D ва L қаторларга бўлинади.

Бунда D ва L щарфлар нисбий конфигурация қаторларининг ифодасидир. Бу қатор ўнга бурувчи (+) ва чапга бурувчи (-) глицерин альдегидлари тузилишларига нисбатан олинган қатордир. Ўнга бурувчи глицерин альдегидининг тузилиши қуйидагича кўрсатилган ва у D қаторнинг бошловчиси деб белгиланган.



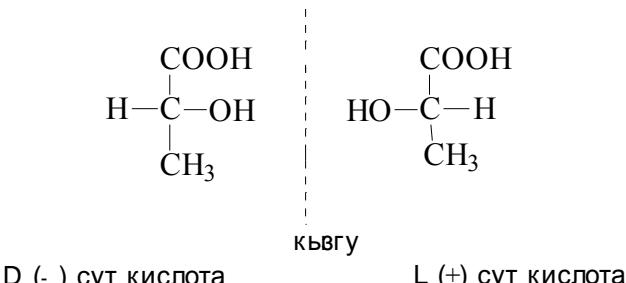
Бу ерда D щарфи ўнга бурувчи маъносини англатса ўшам, шу қаторга мансуб оптик фаол бирикмалар чапга бурувчи (-) бўлиши мумкин. Чапга бурувчи глицерин альдегиди(-)нинг тузилиши эса қуйидаги шаклда кўрсатилган:



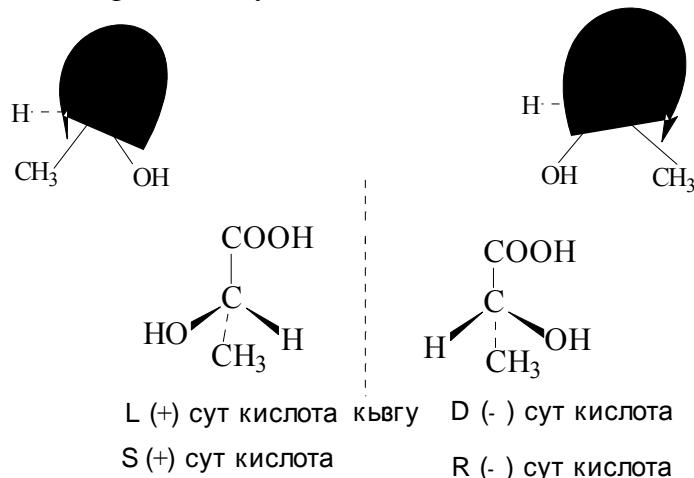
ва у L қаторнинг бошловчиси деб белгиланаган. Бу ерда L щарфи чапга бурувчи маъносини англатса ўшам, шу қаторга мансуб оптик фаол бирикмалар ўнга бурувчи (+) бўлиши мумкин. Демак, D ва L ифодалар нисбий конфигурация ифодаларидир. Ўнга бурувчи (+)

ва чапга бурувчи (-) глицерин альдегидларининг тузилиш формулаларини рус олими М.А.Розанов таклиф қилган.

+үйида формулалари келтирилган сут кислоталарининг чапга бурувчиси (-) D қаторга, ўнга бурувчиси (+) L қаторга мансубдир.



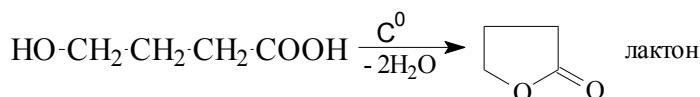
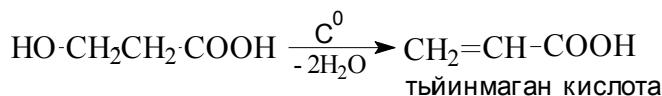
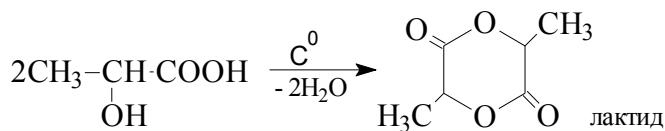
Оптик фаол бирикмаларнинг абсолют конфигурацияси ифодаларни (R, S) фанга Кан, Ингольд ва Прелоглар киритган. Бу ифодалар соат стрелкаси бўйича (R) ёки соат стрелкасига тескари (S) маъноларини англатади. Оптик фаол модданинг абсолют конфигурациясининг ифодасини аниқлаш учун асимметрик углерод атомига бириккан атомлар ёки атомлар гуруши уларнинг атом массалари камайиб борувчи тартибда жойланади. Тетраэдрга энг кичик атом массага эга бўлган гурушга тескари томондан қараб, атом массаси катта гурушдан атом массаси кичик гурушга томон айланма юрилади. Бунда L(+) сут кислотаси абсолют конфигурациясининг ифодаси S, D(+) сут кислотаси абсолют конфигурациясининг ифодаси R бўлади.



Сут кислота таркибидаги асимметрик углерод атоми билан бириккан гурушлар атом массаларининг камайиб бориши бўйича қуйидаги қаторга жойлашади: -OH > -COOH > CH₃ > H

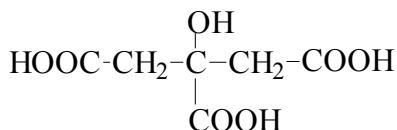
Синтетик усул билан сут кислота олингандан ўнгга ва чапга бурувчи кислоталарнинг тенг миқдоридаги аралашмаси ўсусил бўлади. Бу аралашма рацемат деб аталади.

Гидроксикислоталар галоидкислоталардан, оксокислоталардан, тўйинмаган кислоталардан олинади. Хоссалари жищатидан гидроксикислоталар щам спиртларнинг щам кислоталарнинг хоссаларини намоён қиласди. α -, β -ва γ -гидроксикислоталарнинг бир-биридан фарқ қиласдиган, ўзига хос реакцияси уларни киздиришда кўринади. α -гидроксикислоталар-лактидлар, β -гидроксикислоталар-тўйинмаган кислоталар ва γ -гидроксикислоталар-лактонларга айланади. М-н:



Сут кислотаси табиатда уч хил шаклда учрайди. L (+) сут кислотаси биринчи марта гўшт селидан ажратиб олинган. (+, -) Сут кислотаси қатиқда, тузланган бодрингда бўлиб, углеводларнинг сут ачитувчи бактериялар таъсирида ачишидан щосил бўлади.

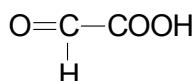
Сут кислотаси озиқ-овқат саноатида, териларни ошлашда ва матоларни бўяшда ишлатилади. Олма кислотаси HOOC-CHON-CH₂-COOH, вино кислотаси HOOC-CHON-CHON-COOH лар ёнда мушим гидрооксикислоталардир. Олма кислотаси ёнда олмада, рябинада, махоркада бўлади. Вино кислотаси виноларнинг ачиши натижасида щосил бўлади. Унинг калийли-натрийли тузи NaKC₄H₄O₆ • 4H₂O сегнет тузи номи билан кимёвий анализда ва радиотехникада ишлатилади. Лимон кислотаси



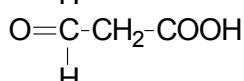
лимонда, махоркада бўлади, глюкозанинг маҳсус бактериялар таъсирида ачишидан щосил бўлади. Озиқ-овқат саноатида кенг ишлатилади.

Оксокислоталар-таркибида ёнда карбонил, ёнда карбоксил гурущ тутган бирикмалардир. Агар карбонил гурущ альдегид гуруши бўлса альдегидокислоталар, карбонил гурущ кетон гуруши бўлса кетокислоталар бўлади.

M-n, альдегид кислоталарга мисол:

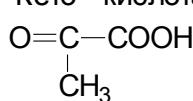


глиоксил кислота, оксоэтан кислота

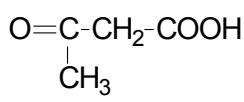


формилсирка кислота, 3-оксопропан кислота

Кето- кислоталарга мисол:



пироузум кислота, 2-оксопропан кислота,
α-кетопропан кислота

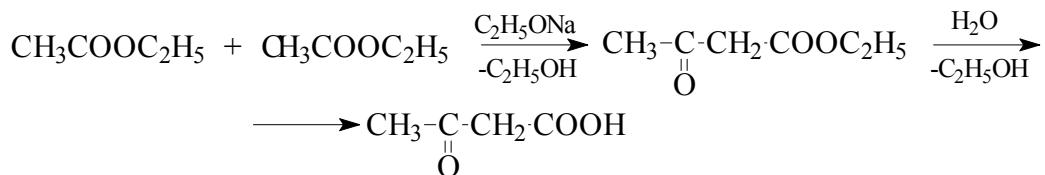


β-кетомой кислота, ацетосирка кислота,
3-о ксобутан кислота

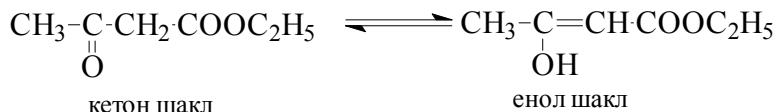
Бу моддалар ёнда карбонил бирикмалар, ёнда карбон кислоталар каби реакцияга киришади.

Оксокислоталар дигалоидбирикмаларнинг гидролизи натижасида ёки гидрокси-кислоталарнинг оксидланиши натижасида олинади.

β -Оксикислоталардан ацетосирка кислотаси мураккаб эфир конденсацияси билан олинади:

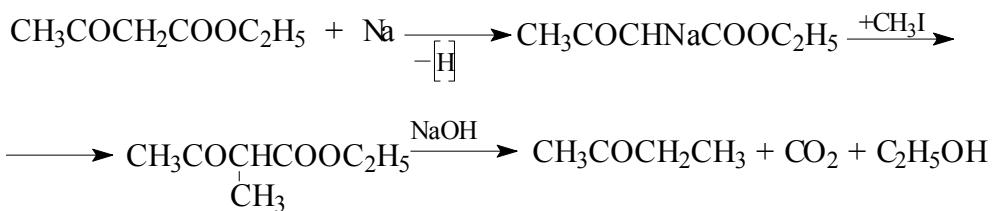


Бу кислота ёки унинг эфири-ацетосирка эфири $-\text{CH}_2-$ грующи таркибидаги водо-родлар $>\text{C}\ddot{\text{o}}\text{O}$ ва $-\text{COOR}$ груушлари тъсирида щаракатчан бўлиб қолади ва икки хил таутомерлар ўсусил киласди:



Шунинг учун унинг эритмалари FeCl_3 эритмаси билан комплекс ўсусид қилиб ранг беради.

Ацетосирка эфири асосида $-\text{CH}_2-$ гурушы щисобига алкиллаш, ациллаш шамда де-карбоксиллаш реакциялари ўтказиб жуда күплаб синтезларни амалга ошириш мүмкін



Ацетосирка эфири ишкөрлар таъсирида кислота ва кетон парчаланишга учрайди.

Назорат саволлари:

Гидроксикислоталар түзилишига күра қандай бўлиши мумкин. Мисоллар келтиринг.

Гироксикислоталарга хос бўлган фазовий изомерияни сут кислота мисолида тушунтириинг.

Сут кислотанинг D, L ва R, S-щамда (+), (-) ишоралар билан белгиланадиган изомерларини тушунтиринг.

Молекуладаги асимметрик углерод атомининг сонига қараб фазовий изомерлар не-
что бўлади. Мисоллар келтиринг.

Олма, лимон, ва вино кислоталарининг формулаларини ёзинг. Уларнинг фазовий
сумерларини кўрсатинг.

Гидроксикислоталарнинг олиш усулларига мисоллар келтиринг.
 α - ва β - ва γ -гидроксикислоталарнинг бир-бираидан фарқ килувчи реакцияларини кел-

α, β, γ индекси көлтүрмөнүн сирь оптическим фарк-клину

Олма, вино, лимон кислоталарининг ишлатилишига мисоллар келтиринг.

Оксокислоталар түзилишига кура неча хил булади. Мисоллар көлтириңг.

β -кетосикислоталарнинг алошида хоссалари нима билан тушунтирилади. Ацетосирка эфири асосида қандай синтезларни амалга ошириш мумкин. Мисоллар

Кето-енол таутомерияга мисоллар келтириңг.

Адабиёт:

Я Нейланд

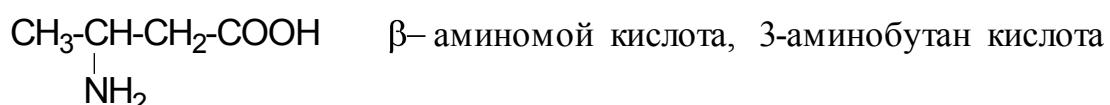
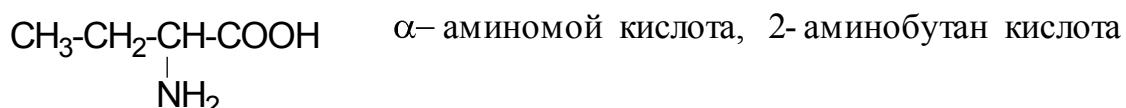
2.А.Н. Несмейнов, Н.А. Несмейнов Начала органической химии. Книга 1. М.: 1969.
С.409-433.
3.+Н. Ахмедов, Х.Й. Йўлдошев Органик кимё усуллари. I-қисм. Т.: «Университет». 1998.
149-176 б.

Маъруза № 27. Аминокислоталар ва оқсиллар

Аминокислоталарнинг турлари, аминокислоталарнинг тузилиши, α -аминокислоталар ва оқсиллар, алмаштириб бўлмайдиган α -аминокислоталар, оқсилларнинг тузилиши, хоссалари ва ащамияти

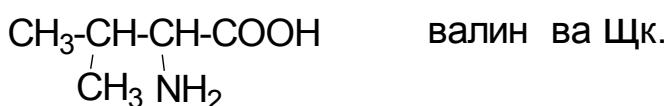
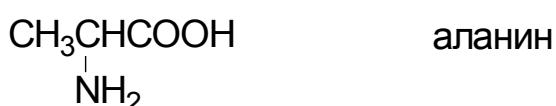
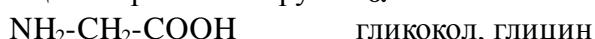
Аминокислоталар-молекуласи таркибида щам амино-(NH_2), щам карбоксил - (COOH) гуруши бўлган моддалардир. Оқсиллар эса турли хил α -аминокислоталарнинг қолдикларидан ташкил топган юқоримолекуляр полипептид бирикмалардир. Оқсиллар тирик щаётнинг асоси бўлиб мураккаб тузилишга эгадир.

Аминокислоталар таркибидаги 2 та функционал гурущнинг бир-бирига нисбатан жойлашишига караб α -, β - ва γ -аминокислоталар бўлади. М-н:



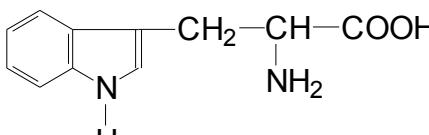
Аминокислоталар таркибида асимметрик углерод атоми бўлганлиги учун уларга щам оптик изомерия хосдир. Улар щам қутбланган нурни ўнгга (+) ёки чапга (-) буради. D $\ddot{\text{a}}$ L каторларга бўлинади.

Оқсил таркибига киравчы α -аминокислоталар үзига хос номларга эга. М-н:

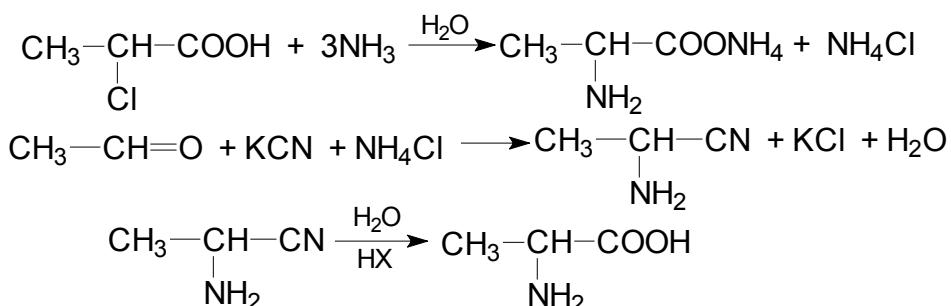


Аминокислоталар щам аминларнинг, щам карбон кислоталарнинг хоссаларига эга. Улар одатда, ички туз шаклида бўлади ва шунинг учун сувда эрувчан, кристалл моддалардир.

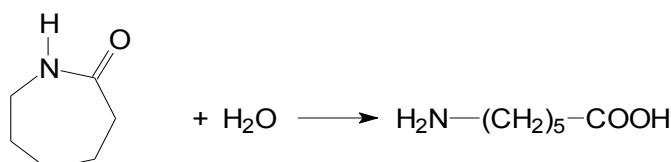
Оксиллар таркибига 20 тага яқин α -аминокислоталар киради. Бу аминокислоталарнинг бир қисми организмда синтез бўлади, бир қисми эса тайёр ўзодга овқат билан организмга кириши керак. Организм учун зарур бўлган, аммо организмда синтез бўлмайдиган α -аминокислоталар алмаштириб бўлмайдиган аминокислоталар дейилади. Улар қўйидагилардир:

метионин	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	2-амино-4-метилтиобутан кислота
треонин	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	2-амино-3-гидроксибутан кислота
валин	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	2-амино-3-метилбутан кислота
лейцин	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	2-амино-4-метилпентан кислота
изолейцин	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	2-амино-3-метилпентан кислота
лизин	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	2,6-диаминогексан кислота
фенилаланин	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	2-амино-3-фенилпропан кислота
триптофан		2-амино-3-(3-индолил)пропан кислота

Аминокислоталарни олиш усуллари щам аминобирикмалар ва карбон кислоталарни олиш усулларига ўхшаш. М-н α -аминокислоталарни α -галогенкислоталардан ва альдегидлардан қуидаги реакциялар ёрдамида олиш мумкин:



ω -Аминокапрон кислотаси капролактамни гидролиз қилиб олинади:

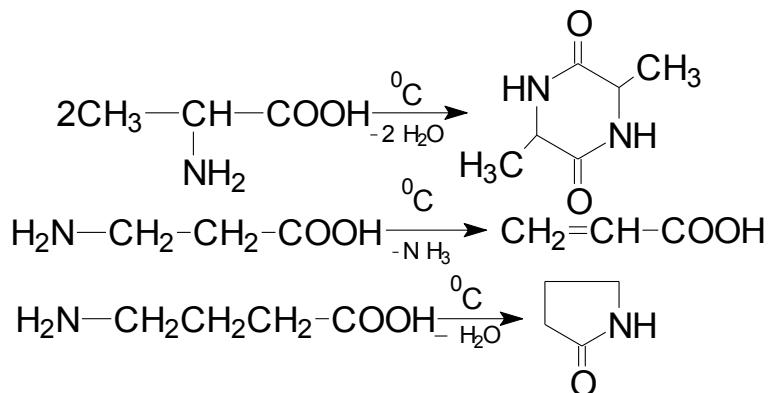


β -Аминокислоталар түйинмаган кислоталарга аммиак бириктириб олинади:

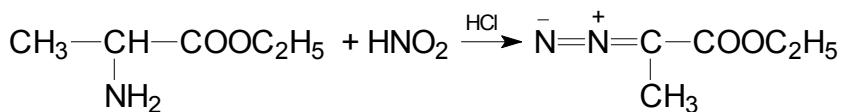


α -, β -ва γ -аминокислоталар бир-биридан қиздириш вақтида қандай моддаларга айланиши билан фарқ қиласы.

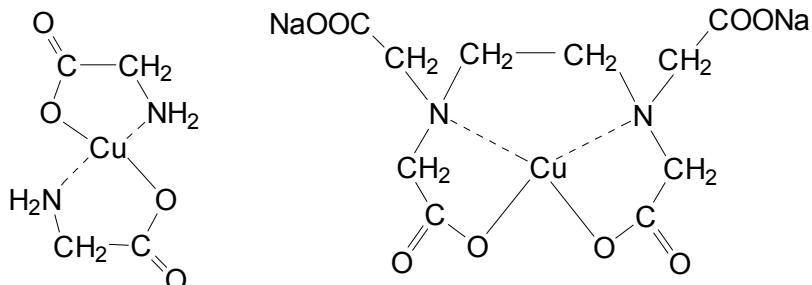
Бунда α -аминокислоталар дикетопиперазинлар, β - аминокислоталар -тўйинмаган ки- слоталар ва γ -аминокислоталар эса лактамлар ёсил қиласи:



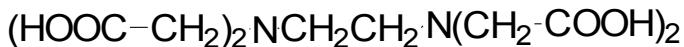
α -Аминокислоталар қиздирилганда очиқ занжирли олигопептидлар ёки полипептидлар ёсил бўлиши мумкин. Умуман, аминокислоталар амфотер бирикмалар бўлиб, асослар билан ўшам, кислоталар билан ўшам реакцияга киришиб тузлар ёсил қиласи. Улар аминогурущ щисобига ва карбоксил гурущ щисобига алошида реакцияларга киришади. М-н, нитрит кислота таъсирида α -аминокислоталар диазобирикмаларга айланади. Одатда бу реакцияда аминокислота эфиридан фойдалан илади:



Аминокислоталар оғир металларнинг ионлари билан комплекс бирикмалар ёсил қиласи, М-н:



Сувда эрувчан комплекслар ёсил қилувчи аминокислоталар комплексонлар деб аталади. Энг мушим комплексонлардан бири этилендиаминтетрасирка кислота(трилонБ)дир:



Оқсиллар ўшам амфотер хоссага эга бўлиб бирламчи, иккиламчи ва учламчи тузилишга эгадир. Оқсилларнинг полипептид молекуласидаги α -аминокислота қолдиқларининг кетма-кетлиги уларнинг бирламчи структураси дейилади. Оқсилларнинг ички (α -) ва молекулаларо (β -) водород боғлари ёсил бўлиши туфайли спиралсимон тузилиши уларнинг иккиламчи структураси деб аталади. Цилиндри-мон α -спиралларнинг фазода турлича жойлашиши ва макромолекула турли қисмларида S-S дисульфид кўприклиарини ёсил қилишига оқсилларнинг учламчи структураси деб аталади. Бир нечта полипептид

занжирларнинг водород боғлари, ион жуфтлари щосил қилиб бирлашиши оқсилларнинг тўртламчи структураси деб аталади.

Оқсилларга биурет, ксантопротеин, Миллон ва нингидрин реакциялари хосдир. Оқсиллар организмда мущим щаётй вазифани бажаради.

Назорат саволлари:

1. Аминокислоталар неча турли бўлади. Мисоллар келтиринг.
2. α - β -ва γ -аминокислоталар бир-биридан қайси реакция билан фарқланади.
3. +андай аминокислоталар алмаштириб бўлмайдиган аминокислоталар дейилади. Уларга мисоллар келтиринг.
4. Штреккер-Зелинский усули бўйича α -аминокислоталар қандай олинади. Реакция тенгламасини ёзинг.
5. Глициндан ди- ва трипептид олиш реакция тенгламасини ёзинг.
6. Аланинга а) хлорид кислота; б) метиламин; в) амиак таъсир эттирилса қандай бирикмалар щосил бўлади.
7. Рух хлориднинг аланин ва трилон-Бларнинг натрийли тузлари билан щосил қилган комплекс бирикмаларнинг тузилиш формулаларини ёзинг.
8. Оқсилларнинг биурет ва ксантопротеин реакцияларини тушунтиринг. +андай ташки ўзгаришлар бўлади.

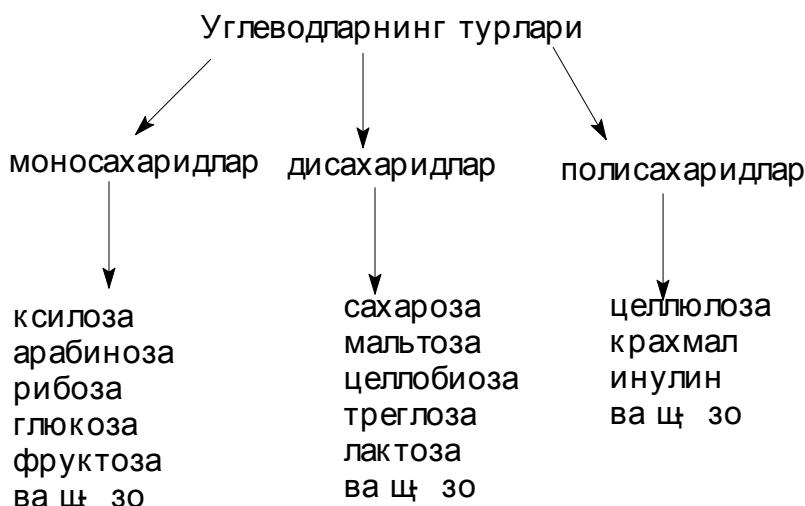
Адабиёт:

1. О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С. 615-634.
2. А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов Начала органической химии. Книга 1. М.: 1969. С. 484-508.

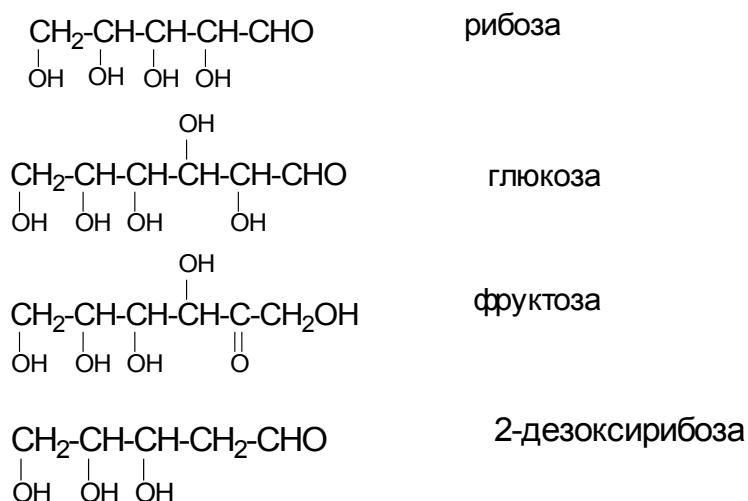
Маъруза № 28. Углеводлар

Углеводларнинг турлари. Монозалар ва уларнинг турлари. Монозаларнинг тузилиши ва хоссалари. Ди- ва полисахаридлар

Углеводлар -«углерод» ва «вода» сўзларидан тузилган, умумий формуласи кўпинча $C_n(H_2O)_m$ о́аðёёаёё, а́аðёёаёё а́аðёёаёё а́аðёёаёё а́аðёёаёё а́аðёёаёё. О́аðёёаёё а́аðёёаёё а́аðёёаёё а́аðёёаёё (а́аðёёаёё), а́аðёёаёё а́аðёёаёё (а́аðёёаёё). Углеводлар моносахаридларга, ди- ва олигосахаридларга, полисахаридларга бўлинади:

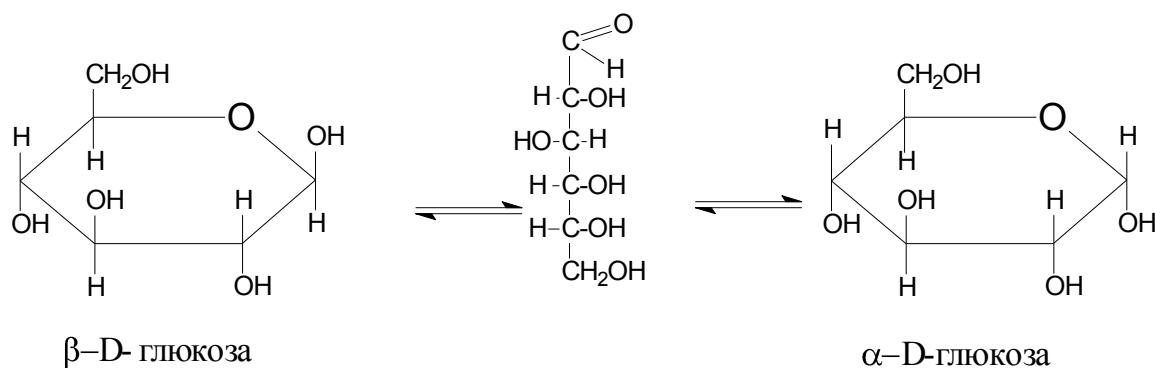


Улар табиатда кенг тарқалган моддалар бўлиб, ўсимликларнинг меваларнинг таркибида бўлади. Моносахаридлар гидролизга учрамайдиган қандсимон моддалардир. Табиатда кўпроқ беш ва олти углеродли моносахаридлар пентоза ва гексозалар учрайди. М-н, пентозалар-ксилоза, арабиноза, рибоза ва щ.к. гексозалар-глюкоза, фруктоза, манноза ва щ.к. Уларнинг таркибидаги 1 та углерод альдегид ёки кетон гурущини ўзида тулади, қолган углерод атомларида эса 4 та ёки 5 та гидроксил гурушлари бўлади. М-н, рибозанинг тузилиш формуласи қўйидагича:

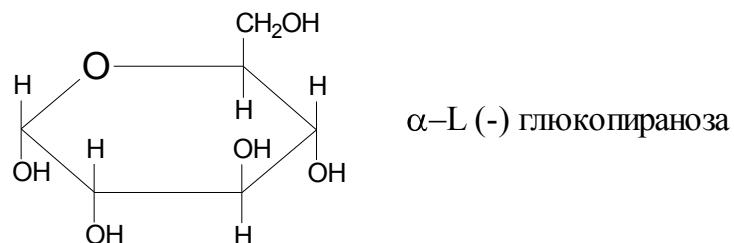


Келтирилган бирикмаларнинг ичидаги рибоза, 2-дезоксирибоза, глюкоза-альдозалардир. Фруктоза эса -кетозадир. Улар таъми ширин моддалар бўлиб, узумда ва ширин меваларда кўп бўлади.

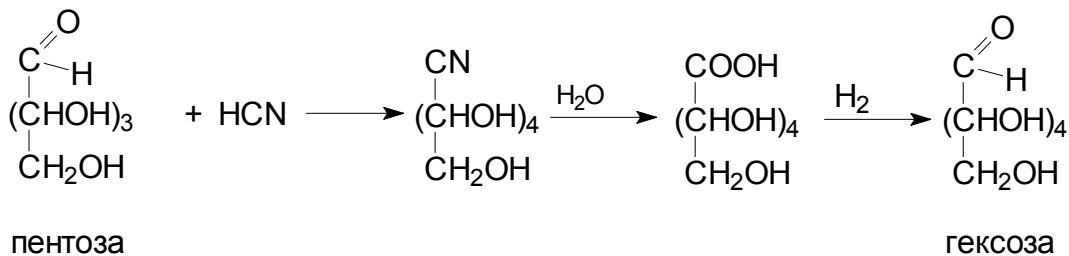
Моносахаридлар очик углерод занжирли ва ёпиқ (циклик) занжирли тузилишга эга бўлади. Буни D глюкоза мисолида кўриш мумкин:



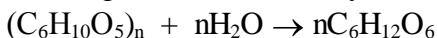
L-қаторига мансуб глюкоза ва унинг изомерларини щам олиш мумкин, м-н, $\alpha\text{-L(-)}$ -глюкопиранозанинг формуласи қўйидагича кўрсатилади:



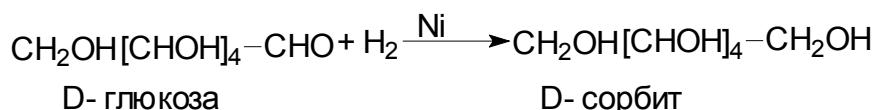
D- қатори моносахаридлар D (+) глицерин альдегидидан , L-қатори моносахаридлари L (+)глицерин альдегидидан оксинитрил синтези ёрдамида олиниши мумкин. Масалан буни күйидаги мисолда кўриш мумкин:



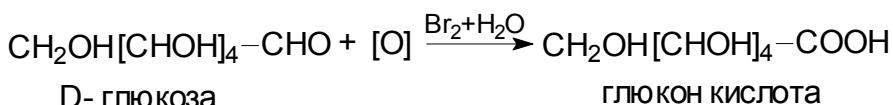
Моносахаридлар ди- ва полисахаридларни кислоталар ёки энзимлар катализаторлигига гидролиз қилиб ёки кўп атомли спиртларни оксидлаб олиш мумкин:



Моносахаридлар сувда яхши эрийдиган кристалл моддалар бўлиб ширин таъмга эга. Уларнинг таркибида асимметрик углерод атомлари бўлгани учун улар оптик фаол бирикмалардир. М-н, глюкоза очик формада 16 та, ёпиқ формада эса 32 та оптик изомерлар шаклида бўлади. Кимёвий жищатдан моносахаридлар щам альдегид (ёки кетон), щам кўп атомли спирт хоссаларини намоён қиласди. М-н моносахаридлардаги альдегид гурушини қайтариб кўп атомли спирт олиш мумкин:

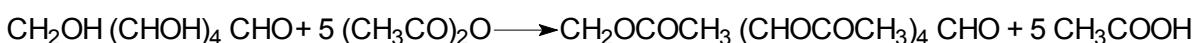


Оксидланганда глюкон кислотаси щосил бўлади:

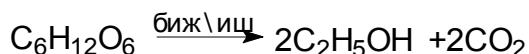


Глюкоза фенилгидразин билан альдегид гурущ щисобига фенилгидразон ва оазон щосил қиласди.

Глюкозани метил йодид билан метиллаб пентаметилглюкоза (5 та гидроксил гурущ щисобига пентаметил оддий эфири), сирка ангидрид билан ацетиллаб пентаацетилглюкоза олиш мумкин:

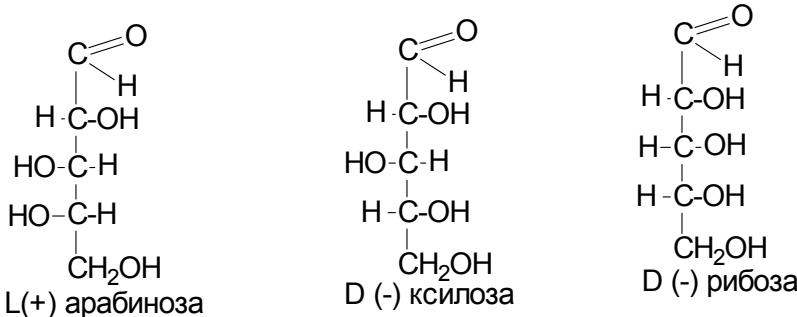


Глюкоза ёки бошқа гексозалар зимаза ферменти таъсири остида бижғиб этил спиртини щосил қиласди:

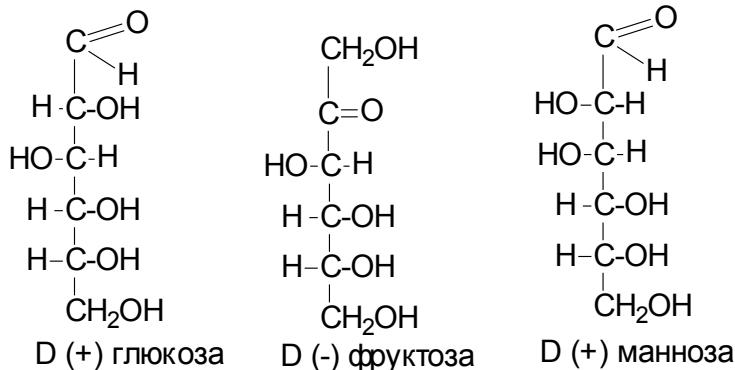


Гексозалар спиртли бижғишдан ташқари ацетон, бутанол, лимон кислотаси, сут кислотаси, мой кислотаси щосил қилиб щам бижғиши мумкин. Бунда щар бир жараён учун алошида фермент ишлатилади.

Пентозалардан лавлаги қанди арабиноза, сомон ва шулшада бўладиган ксилоза ва биологик ашамияти катта бўлган шужайра ядросида бўладиган рибозаларнинг тузилишини келтирамиз:



Гексозалардан D-глюкоза, D-фруктоза, D-маннозалар формуулаларини келтирамиз:

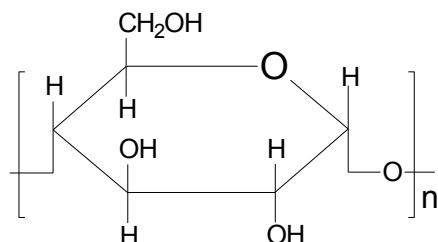


Глюкоза ва фруктоза узум ва бошқа ширин мевалар таркибида, манноза эса арпада ва апельсин пўчоғида бўлади. Глюкоза ва фруктоза мущим озуқа щисобланади.

Дисахаридларда 2 та моносахарид қолдиги бўлиб, у гидролизга учраганда 2 та моносахарид ёссиш бўлади. М-н, сахароза гидролизланганда глюкоза ва фруктоза моносахаридлари ёссиш бўлади. Моносахаридлар альдегидлар ёки кетонлар ўзимда спиртларнинг кимёвий хоссаларини ўзида намоён қиласди. Дисахаридлар эса кўп атомли спиртларга ўхшаш хоссаларга эга.

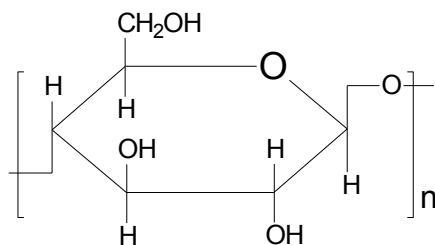
Полисахаридлар. Полисахаридлар-гидролизланганда жуда кўп миқдорда моносахарид ёссиш қиласдиган углеводларга айтилади. Бундай полисахаридлардан крахмал, целлюлоза ва инулинни мисол қилиб келтириш мумкин.

Крахмал-мущим озуқа машсулоти бўлиб, у α -D-глюкоза қолдиқларидан ташкил топган юқори молекуляр бирикмадир. Унинг формуласини қуйидагича кўрсатиш мумкин:



Шунинг учун крахмал гидролизланса α -D глюкоза ёссиш бўлади.

Целлюлоза эса ёғочнинг таркибий қисми бўлиб, у β -D-глюкоза қолдиқларидан ташкил топган юқори молекуляр бирикмадир. Демак, унинг элементар звеносида β -D-глюкоза қолдиги мавжуд:



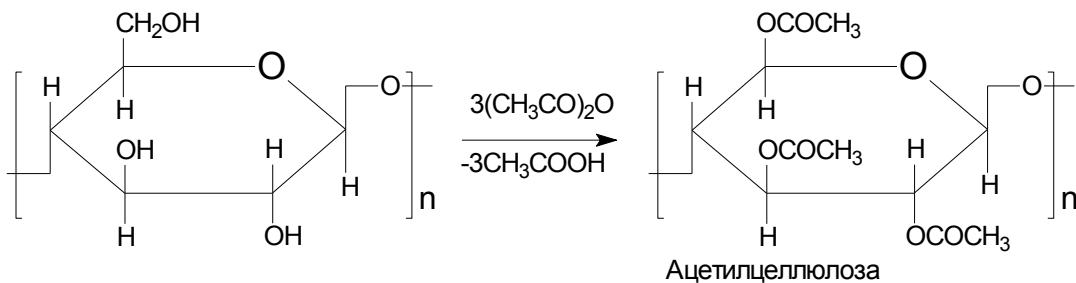
Целлюлозанинг молекуляр массаси 20000000 дан юкори, унинг макромолекуласи чизиқли тузилишга эга. Крахмалнинг молекуляр массаси целлюлозанинидан кичикроқ ва тузилиши тармоқланган бўлади.

Крахмал унда 74%, гуручда 78%, картошкада 16% бўлади. Крахмалдан шам, целлюлозадан щам гидролиз қилиб глюкоза, глюкозадан эса бижғитиш билан этанол олиниади:



Инулин деб аталувчи полисахариднинг элементар звеносида D-фруктоза қолдиги мавжуд. У топинамбур ўсимлиги илдизида кўп бўлади.

Целлюлозадан гидроксил гурушига кимёвий реакциялар олиб бориб карбоксиметилцеллюлоза, ацетилцеллюлоза, нитроцеллюлоза каби мушум моддалар олиниади. М-н:



Назорат саволлари :

- Углеводлар қандай бирикмалар ва улар неча турли бўлади.
- Моносахаридлардан треоза ва тетрозаларга мисоллар келтиринг. Уларнинг фазовий изомерлари нечта.
- D (+) глицерин альдегидидан оксинитрил синтези ёрдамида D (+) глюкоза синтез қилиш схемасини тузинг.
- Глюкозанинг сут кислотали бижғиши схемасини тузинг.
- Глюкозадан фенилгидразин ёрдамида фруктоза олиш реакция тенгламаларини ёзинг.
- D (+) глюкозанинг ва D (-) рибозанинг ёпик занжири формулаларини ёзинг.
- D (-) фруктозанинг 5 ва 6 аъзоли ўалқасимон формулаларини ёзинг.
- Целлюлозадан карбоксиметилцеллюлоза қандай олиниади. Реакция тенгламасини ёзинг.

Адабиёт:

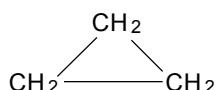
- О.Я Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С.504-522.
- 2.А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов Начала органической химии. М.: Книга -1. 1969. С. 439-484.

Маъруза № 29. Алициклик углеводородлар

Алициклик углеводородлар ва уларнинг турлари. Алициклик углеводородларнинг тузилиши ва щалқаларнинг қарорлилиги. Алициклик углеводородларнинг олинини ва хоссалари . Конформациялар

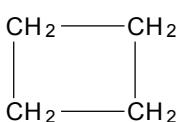
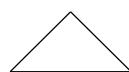
Алициклик углеводородлар деб-углерод атомлари оддий боғ билан боғланган, 3,4,5,6 ва Ѣ.к. аъзоли циклик углеводородларга айтилади. Али-олд қўшимчаси алифатик қатор углеводородларига ўхшашигини кўрсатади. Алициклик углеводородлар щалқасида углерод атомлари орасида 1 та ёки 2 та қўш боғ бўлиши мумкин. Аммо олти аъзоли, таркибида 3 та қўш боғ тутувчи ароматик бирикмалар алошида синф сифатида ўрганилади.

Алициклик углеводородларга мисоллар:



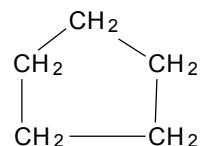
циклогексан,

схематик кърсатиш



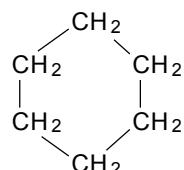
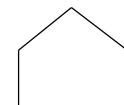
циклогексан,

схематик кърсатиш



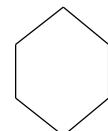
циклогексан,

схематик кърсатиш

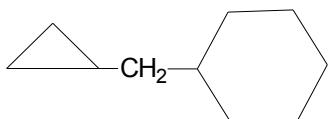


циклогексан,

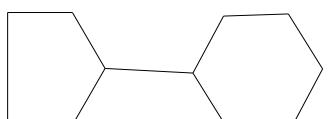
схематик кърсатиш



Алициклик углеводородлар қаторига таркибида бир нечта щалқа тутган углеводородлар шам киради. М-н:

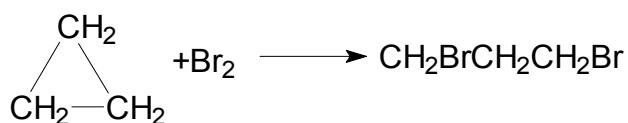


циклогексилциклогексилметан



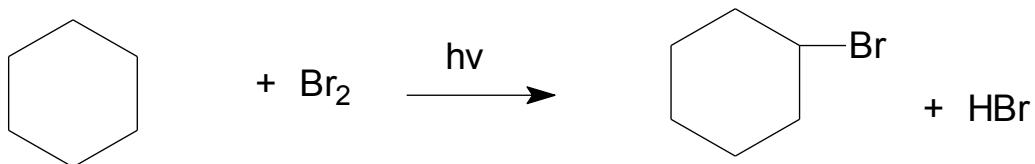
циклогексилциклогексан

Байер назариясига биноан 3 ва 4 аъзоли алициклик углеводородлар щалқасида углероднинг тетраэдрик валент бурчагидан четланганлиги учун кучланиш мавжуд. Шунинг учун бу щалқалар бекарор ва кимёвий реакцияларда очилиб кетади.

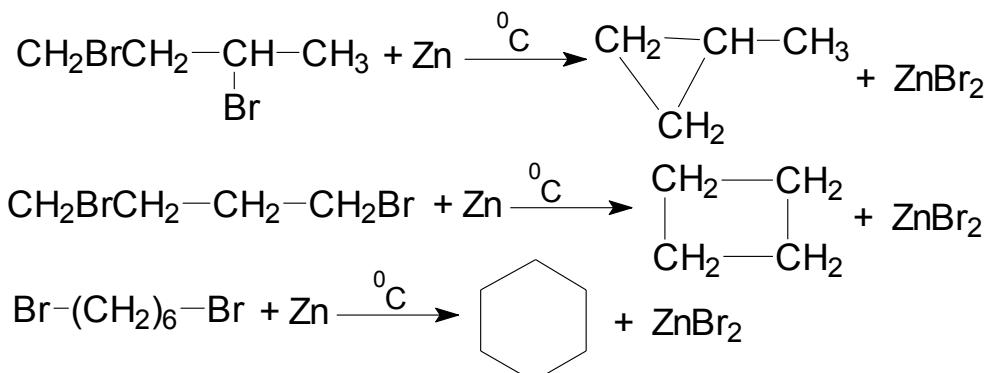


Бу четланиш циклопропан щалқасида $24^{\circ}44'$, циклобутанды $9^{\circ}44'$ га тенг.

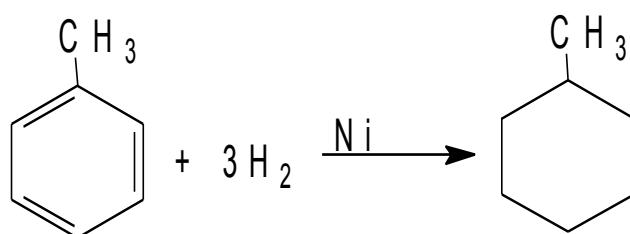
Циклопентан ва циклогексан щалқаси мустаҳкам ва реакциялар вақтида очилмайды, балки водороднинг алмашиниши содир бўлади:



Алициклик углеводородларни олишнинг умумий усули турли углерод атомларида галоид атомларини тутувчи дигалоид бирикмаларга рух металини таъсир эттириб олишдир. М-н:

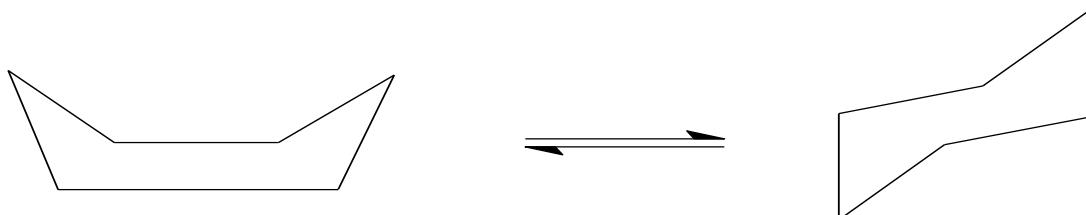


Циклогексан щалқасини тутган бирикмаларни бензол ва унинг гомологларини гидрогенлаб щам олиш мумкин. М-н:



Циклик углеводородлар ва уларнинг щосилаларини бошқа маҳсус усуллари щам мавжуд.

Циклик углеводородларда щалқадаги углерод атомлари бир текисликда ётаолмайды, шунинг учун улар турли конформацияларда бўлади:



Бундай конформацияларнинг мавжуд бўлишишининг сабаби щалқадаги углерод атомларининг битта текисликда ётмаслигидадир. Бундай конформацияларни тўрт ва беш аъзоли щалқалар учун щам ёзиш мумкин.

Назорат саволлари:

1. Алициклик углеводородларнинг умумий формуласи қандай ва у ўзгариши мумкинми.

- Алициклик углеводородлар тузилишидаги Байер назариясининг мощияти нимадан иборат.
- Алициклик углеводородларни олишнинг умумий усуллари қандай. Мисоллар келтириинг.
- Циклопропан ва циклопентаннинг бир-биридан фарқ қилувчи реакцияларига мисоллар келтириинг.
- Циклобутан ва циклопентаннинг турли конформацияларини ёзинг.
- 1,2,3-треметилциклопропанни олиш реакция тенгламаларини ёзинг.
- Циклогексанни Коновалов усули бўйича нитролаш реакция тенгламаси ва механизми ёзинг.

Адабиёт:

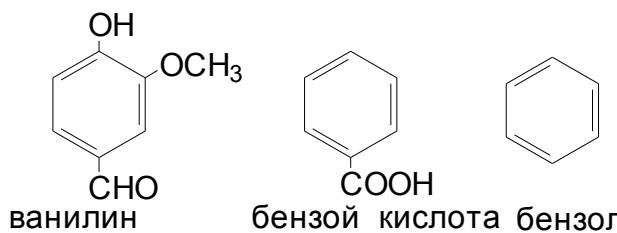
- О.Я Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С.159-175.
 2.А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов Начала органической химии. М.: Книга -1. 1969. С. 523-629.
 3.+Н. Ахмедов, Х.Й. Йўлдошев Органик кимё усуллари. II-қисм. Т.: «Университет». 1998. 90-116 б.

Маъруза № 30. Ароматик углеводородлар. Бензол

Бензолнинг тузилиши, ароматик хусусият. Ҳюккель қоидаси. Ароматик углеводородларни изомерланиши, номланиши ва олиш усуллари. Ароматик бирикмаларнинг ўрин алмашиниши реакциялари. Ароматик электрофил ўрин алмашиниши реакцияси механизми. Ўрин алмашинишнинг йўналиши, ўринбосарлар. Йўналтириши сабаблари

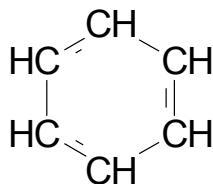
Ароматик углеводородлар углеродга бой, молекуласи шалқали тузилган, ўзига хос кимёвий боғланишга щамда физиковий ва кимёвий хоссаларга эга бўлган бирикмалардир.

Ароматик углеводородларнинг биринчи вакиллари табиий, ўзига хос узоқ сақланувчи щидга эга бўлган ароматик деб ном олган бирикмалардан ажратиб олинган. М-н, шундай бирикмалардан бири ванилин бўлиб, у бензой кислотага ўхшаш тузилишга эга:



Агар бу иккала моддани бензол молекуласи билан солиширсақ, буларнинг орасидаги ўхшашлик билан «ароматиклик» орасидаги боғланиш яққол кўринади. Щозирда эса «ароматиклик» иборасини ишлатганда баъзи тўйинмаган бирикмаларнинг бирикиш реакциясига эмас балки ўрин алмашиниши реакцияларига киришиши, щароратга ва оксидловчилар таъсирига чидамлилиги тушунилади.

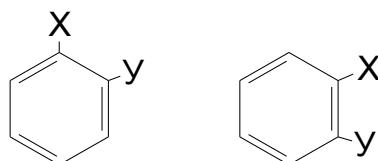
Ароматик углеводородларнинг биринчи вакили бензолни 1825 йил Фарадей синтез қилган. Кеқуле эса 1865 йилда бензолнинг тузилишини аниқлаб, у олти углерод ва олти водороддан иборат эканлигини кўрсатган ва унга қуйидаги формулани таклиф қилган:



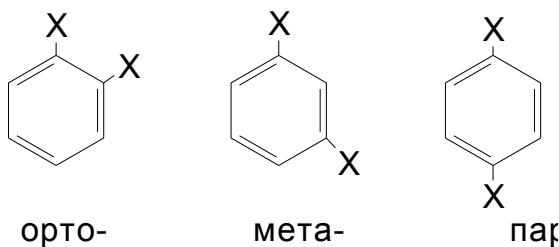
Бензол ва унинг гомологлари C_nH_{2n-6} формула билан ифодаланиши мумкин. Бу формулага асосан бензол алkenлар каби бирикиш реакциясига киришиши керак эди. Лекин одатдаги шароитда бензол молекуласи бром ёки оксидловчилар таъсирига чидамли. Бензол молекуласида ўамма углерод ва водород атомлари эквивалентдир. Бирорта водород атоми бошқа гурушга алмаштирилса битта щосила олинади:



Келтирилган формула бензол молекуласининг тузилишини тўлиқ акс эттирмайди. М-н, бензол молекуласининг қуидаги иккита ўринбосарли щосиласи икки хил модда бўлиши лозим эди:



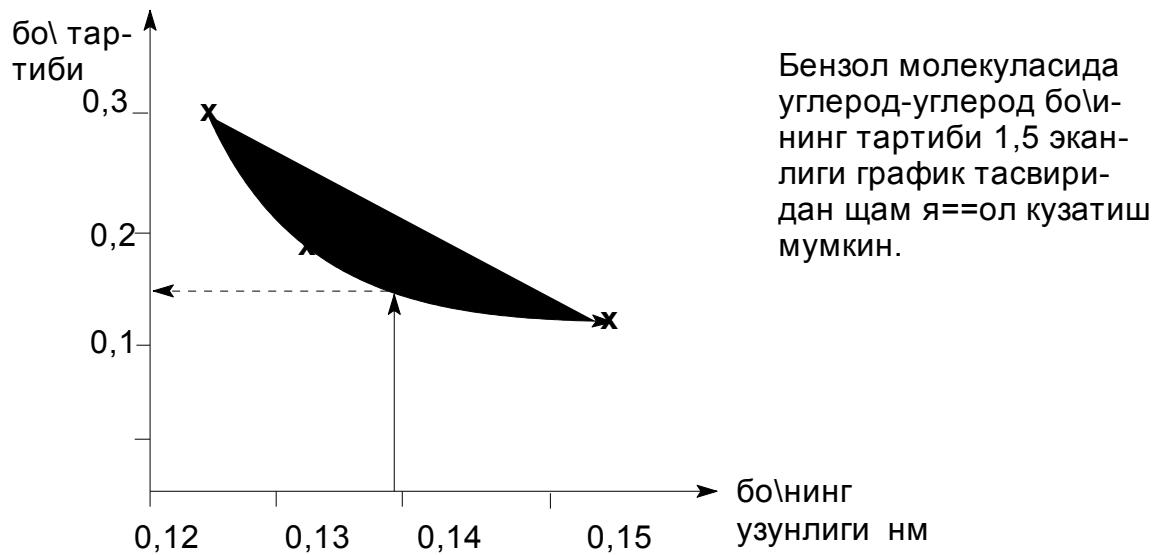
Лекин, маълумки бундай изомерлар йўқ ва иккала формула щам битта моддани ифодалайди. Агар ўринбосарлар иккита бўлганда уларнинг бензол щалқасида жойлашиши турлича бўлса, у ўолда учта бензол щосиласи мавжуд бўлади:



Бензол молекуласининг алоцида ўзига хос табиати 100 йилдан кўпроқ вақт ичидаги кимёгарлар дикқатини жалб этиб келди. Ницоят 30- йилларда энг замонавий физик усуулар ва математик щисоблашларни қўллаш натижасида щозирги вақтда қабул қилинган тушунтиришларни ишлаб чиқишига муваффақ бўлинди. Рентген тузилиш анализи бензол молекуласидаги C-C боғ узунлиги 0,139 нм, бурчаклар қиймати эса 120° ва молекуланинг бир текислиқда ётишини кўрсатди.

Молекуладаги C-C боғлар эквивалент қийматга эга. Углерод атомларининг 6 та sp^2 ўзиги симметрияси туфайли щар бир углероднинг p-орбитали икки томондаги қўшни углерод атомлари p-орбиталлари билан бир хил эштимолликда қопланади. Бу эса бензол щалқаси текислиги тепасида ва пастида p-электронлар булутини щосил бўлишига ва уларнинг туташиб кетишига олиб келади. Бу электронлар углерод атомлари орасида локаллашган бўлмай, бензол молекуласи текислигининг устки ва остидаги π -электронлар орбиталларида делокаллашади. Щар бир C-C боғ \square -электронлар жуфти ва π -боғни

ташкыл қилувчи электронларнинг 1f₆ қисмидан ташкыл топғанлигини щисобга олинса, шу боғ учта электрондан ташкыл топғанини күриш мүмкін ва боғнинг тартиби 1,5 экандылығи аниқ бўлиб қолади.

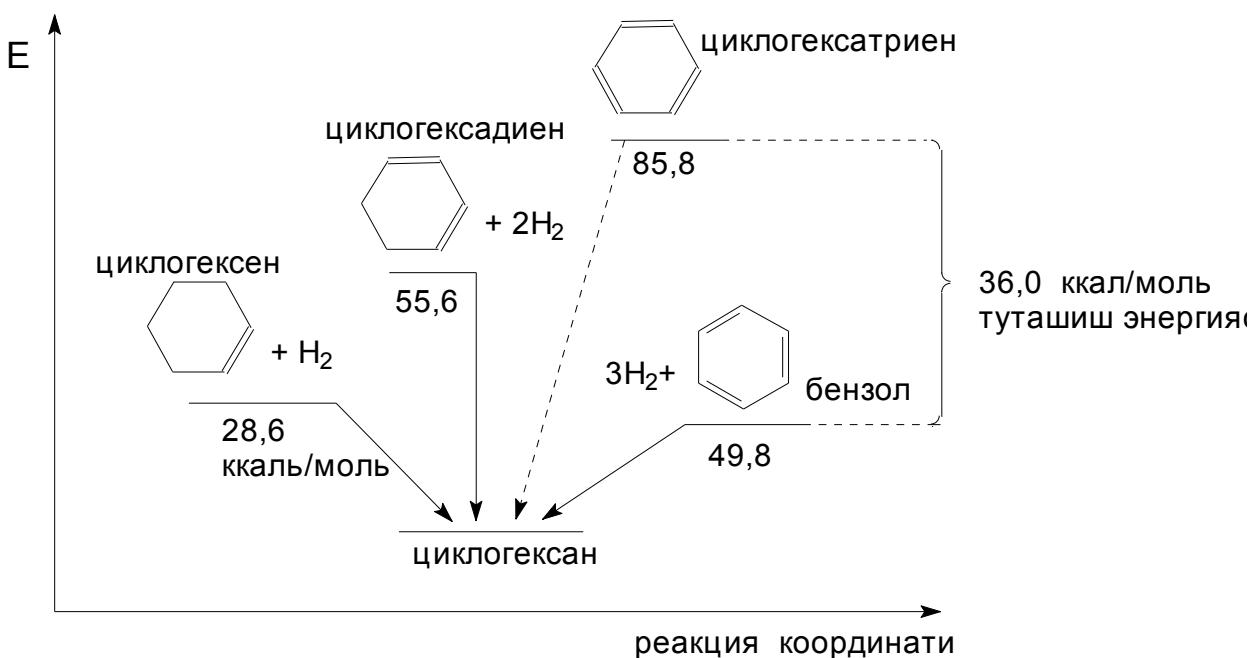


Шар бир С-С боғининг учта электрондан ташкыл топғанлиги электрон булутларини тувашиб кетиши ва натижада бензол щалқаси текислигининг устки ва пастки қисмida тувашибган π -электронлар булути ўосил бўлиши щамда молекуланинг барқарор бўлиб қолишига сабаб бўлади.

Бензол молекуласининг энергия жищатидан барқарор бўлишини куйидаги мисоллардан яққол күриш мүмкін. Циклогексан молекуласи водород билан тўйинтирилганда иссиқлик ажралиб чиқади, чунки тўйинган углеводород тўйинмаган углеводородга нисбатан барқарор.

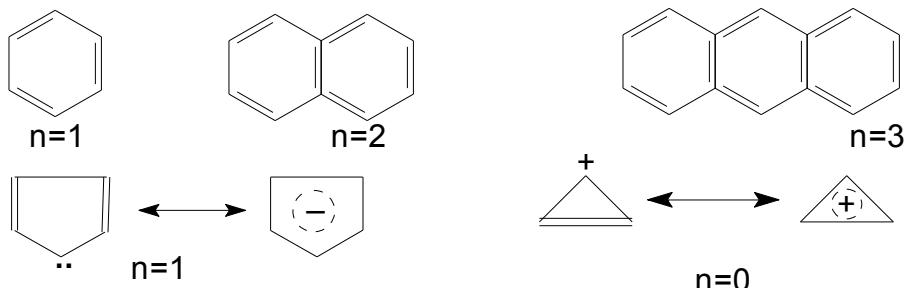
Демак, қўш боғ ва оддий боғ электронларининг туташиб ягона π -электронлар системасини ташкыл қилиши молекулани барқарорлаштиради.

Бундан ташқари бензол молекуласи алкенлар каби реакцияга киришиши учун эса қўшимча энергия (одатда юқори щарорат) сарфлаш лозим бўлади, бу энергия делокалланган электрон булутларни локаллайди.



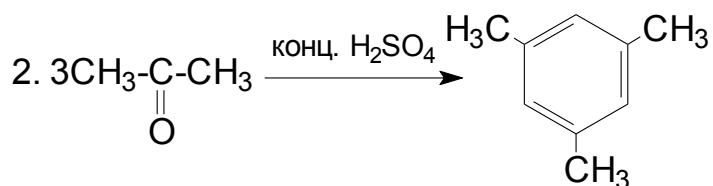
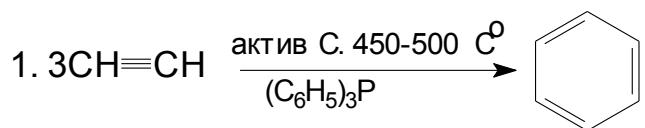
Шундай қилиб, ароматикларнинг энг оддий тушунчаси система π -электронларининг делокалланиши туфайли молекула энергиясининг энг паст бўлишидир.

1931йилда Хюккель кванто-механик щисоблашлар натижасида ёпиқ занжирли, текислиқда ётувчи умумлашган $4n+2$ та π -электрони бўлган молекула ароматик хусусига эга бўлади деган холосага келган ($n\leq 0,1,2,3$):

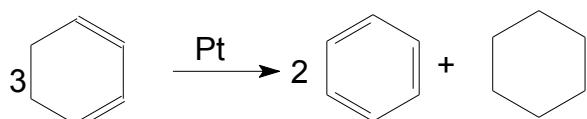
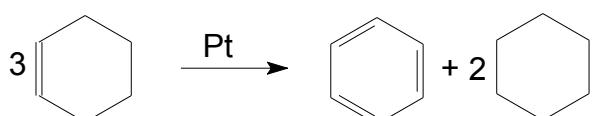
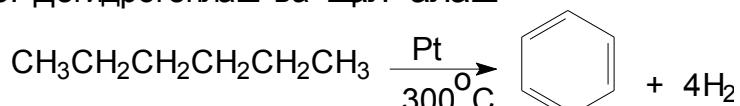


Ароматик углеводородларни олиш усуллари. Бензол қатори ароматик углеводородлари баззи нефтларнинг таркибида учрайди. Шунинг учун уларни нефтдан олиш мумкин. Бензол ва унинг гомологларини қўмирни кокслаш жараёнида ўсоли бўлувчи смоладан олиш мумкин. Тошқўмирни қуруқ ўйдаш (пиролиз) шавосиз шароитда, 1000°C да амалга оширилади. Бунда 75-80% кокс (металлургия саноати учун), ва кокс гази олинади (бензол, толуол, ксилоллар ва метан, водород, CO_2 , этилен ва ацетиленлардан иборат). Тошқўмир смоласи: бензол, толуол, ксилоллар, этилбензол ва Ѣ.к. дан иборат. Оғир фракцияси нафталин, антрацен, фенантрен ва уларнинг ўсолиларидан иборат аралашма бўлиб, қайта ишланади ва компонентларга ажратилади.

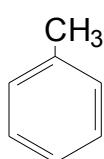
Ароматик углеводородларни қуидаги усуллар ёрдамида синтез қилиш мумкин:



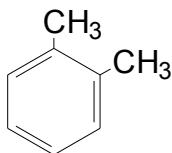
3. Дегидрогенлаш ва щал=алаш



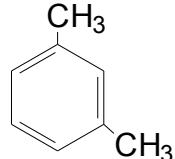
Изомерланиши ва номланиши



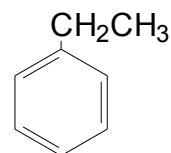
метилбензол,
толуол



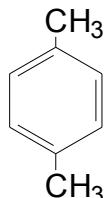
1,2-диметилбензол,
о-ксилол



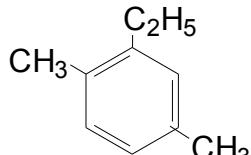
1,3-диметилбензо
м-ксилол



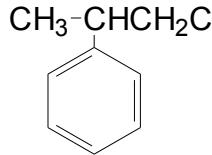
этилбензол



1,4-диметилбензол,
п-ксилол

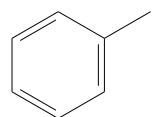


1,4-диметил-2-этилбензол

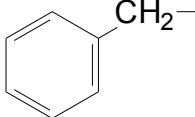


2-фенилгексан

Радикаллар:



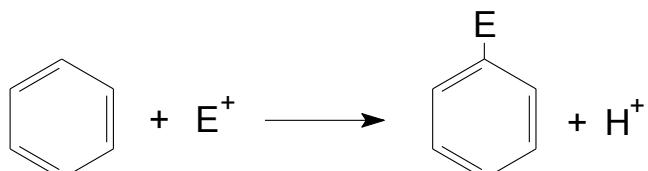
фенил



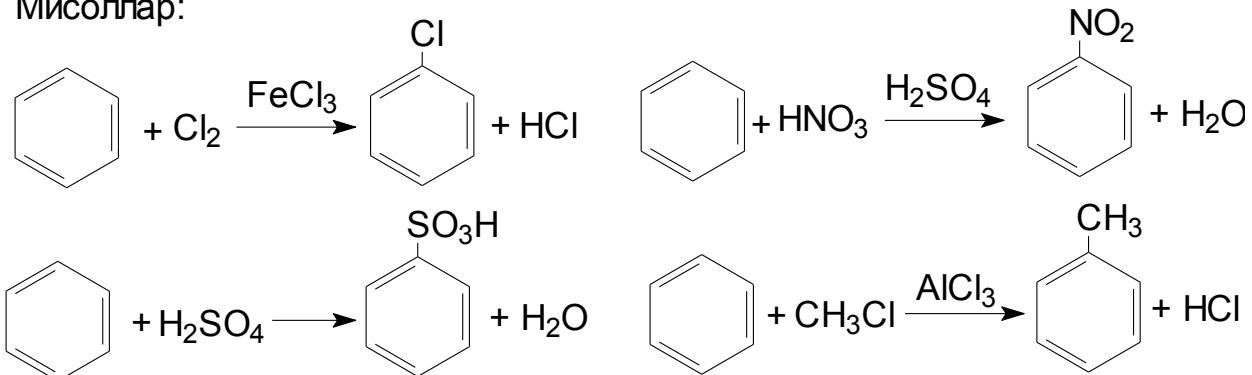
бензил

Ароматик бирикмаларнинг электрофил ўрин алмашиниш реакциялари

Бензол ва унинг гомологлари электрофил (E^+) реагентлар билан реакцияга кириб ароматик шалқадаги бир ёки бир нечта водород атомини шужум қилаётган электрофил гурушга алмаштиради:

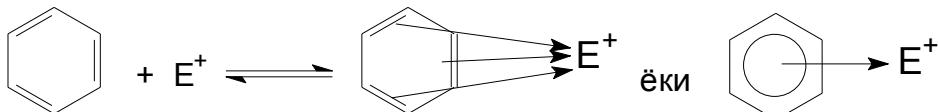


Мисоллар:

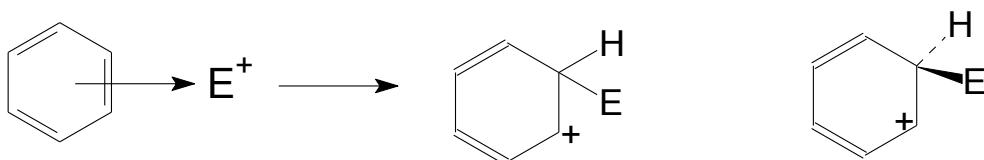


Электрофил ўрин алмашиниш реакцияси механизми

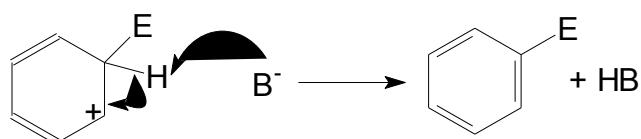
Электрофил ўрин алмашиниш реакциясининг умумий кўринишини ифодалаш учун электрофил заррачани E^+ деб белгилаймиз. Ароматик қаторда юқорида келтирилган барча ўрин алмашинишлар бир хилда яъни электрофил заррачани ароматик π -электрон системага шужуми билан боради ва ароматик бирикма билан электрофил заррача орасида кучсиз боғланган π -комплекс ўсоли бўлади. Бу комплексда ароматик бирикма донор, электрофил заррача эса акцептор вазифасини бажаради:



Ўсоли бўлган π -комплекс \square -комплексга айланади ва бу айланиш жараёнида ароматик π -система бузилиб шужумга учраган углерод атоми sp^2 гибридланишдан sp^3 гибрид щолатига ўтади, электрофил E^+ углерод билан шакирик ковалент боғ ўсоли қиласди:



Электрофил алмашиниш реакцияси \square -комплексдан протон ажралиб чиқиши ва ароматик π -электронлар системасини тикланиши билан тугайди:

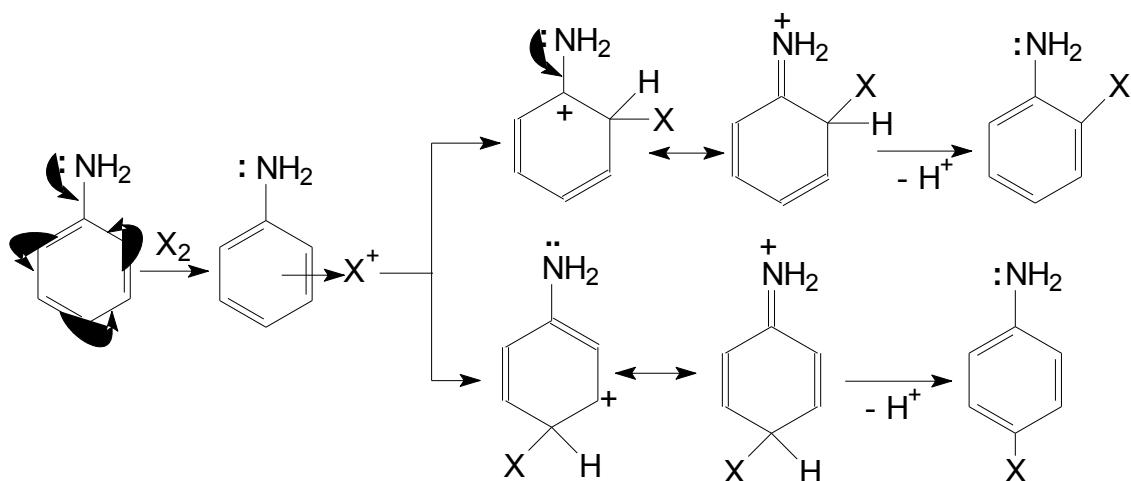


Ўрин алмашнинг йўналиши. Ароматик ядрода ўрин алмасини шреакциялари қуидаги қоидаги бўйсинади:

1. Кириб келувчи гурущнинг ароматик ядродаги ўрни ядродаги ўринбосар(лар) характеристи билан белгиланади;

2. Ўринбосарлар икки гурущга бўлинади: а) биринчи гурущ ўринбосарлари, булар ядрога кириб келувчи заррачани ўзига нисбатан орто-, пара- щолатларига йўналтиради, булар: -OH, -NR₂, -NHR, -NH₂, -OR, -NCOR, CH₃, -R, -Cl, -Br, -I. б) иккинчи гурущ ўринбосарлари, булар кириб келувчи заррачани мета- щолатга йўналтиради: -N⁺R₃, -NO₂, -CN, -SO₃H, -CX₃, -CHO, -COR, -COOH, -COOR

Йўналтириш (ориентация) сабаби: агар биз электрофил алмасини шреакция машсулоти π - ва \square -комплекслар орқали ўсисил бўлишини эсласак ва уларда электрон тақсимланишини кўрсак:

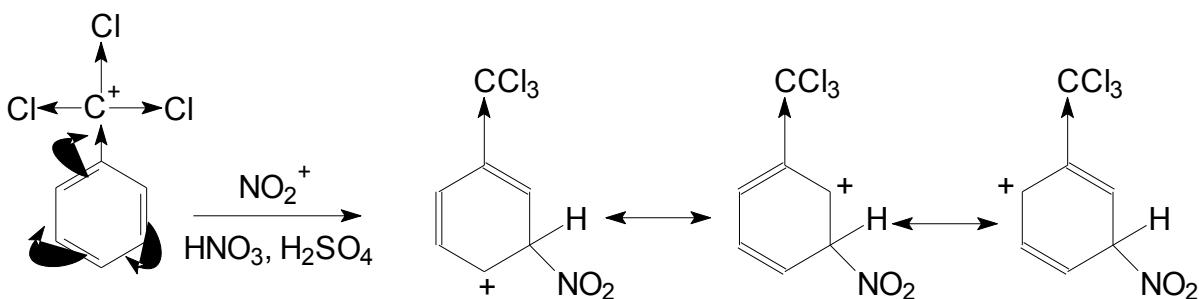


\square -комплекс ўсисил бўлган вақтда мусбат зарядни нейтраллашда ўринбосарлар щам иштирок этади. Агар ўринбосарда электрон жуфти бўлмаса (CH₃-R-, кабилар) у щолда булар ўсисил бўлган мусбат зарядни нейтраллаш учун C-C боғ электронларини индуктив таъсири ўсисига содир бўлади.

Галогенларнинг йўналтириш таъсири. Ароматик ядрода ўринбосар галоген бўлганда, у кучли манфий индукцион ва кучсиз мусбат мезомер таъсирга эга. Реакция вақтида эса мезомер таъсир кучли таъсир қиласди.

Мета йўналтириш. Юкорида келтирилган ўринбосарларнинг кўплирида π боғ бор бўлиб, улар кучли манфий мезомер таъсирга эга. +олган ўринбосарлар эса мусбат зарядланган бўлиб, кучли манфий индукцион таъсир қиласди.

Ароматик ядрода иккинчи гурущ ўринбосари бўлса о- ва п-щолатга йўналган электрофилнинг ўзуми \square -комплекс зарядини янада ошишини талаб қиласди, бу эса ўрин алмасини шреакцияларнинг ўтиш щолати энергиясини юкори бўлишини талаб қиласди. Агар электрофил заррачанинг ўзуми м-щолатга йўналган бўлса бунда ўрин алмасини шреакцияси амалга ошиши мумкин:



Иккинчи тур ўринбосари ароматик ядро электрон булути зичлигини ўзига тортиб электрофил алмашинишни қийинлаштиради.

Назорат саволлари:

- Ароматик углеводородлар деб, қандай бирикмаларга айтилади. Бензол ва унинг гомологларига қисқача кимёвий тавсиф беринг.
- Бензол ва унинг гомологларини олиш усууларини ёзинг.
- Бензол ва унинг гомологларини кимёвий хоссларини ёзинг.
- Үринбосарлар турларини ёзиб, уларнинг йўналтириш сабабларини тушунтиринг.
- Мезомер ва индукцион таъсирнинг сабаблари нима.
- Ароматик электрофил алмашиниш алифатик нуклеофил (S_N1) алмашинишидан қандай фарқ қиласи.
- Нитрат кислота эритмасида нитроний катиони щосил бўлиш механизмини таклиф этинг.
- Бензолни алюминий бромид иштирокида хлорланишида нима учун бромбензол щосил бўлмайди.
- Бензолдан Фридель-Крафтс реакцияси бўйича иккиламчи-бутилбензол олиш реакциясини ёзинг, механизмини тушунтиринг.
- Бензолсульфокислота олиш реакцияси нима учун қайтар.

Адабиёт:

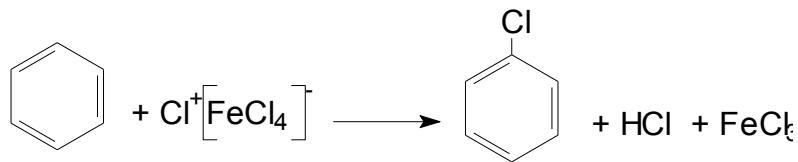
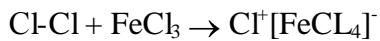
- О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С.17-19, 212-217.
- А.Терней Современная органическая химия. М.: «Мир». 1981. Т.1. С.559-640.
- Дж. Марч Органическая химия. М.: «Мир». 1987. Т.2. С.304-407.
- К.Н.Ахмедов, Щ.Й.Йўлдошев Органик кимё усуулари. 2 қисм. Т.: «Университет». 1993. 3-22.

Маъруза № 31. Ароматик галоидбирикмалар

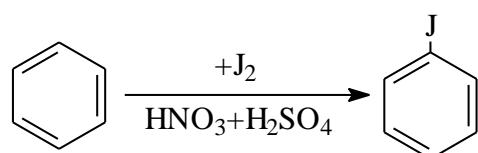
Ароматик углеводородларни, ароматик Ѣалқада электронодонор ва электроно-акцептор ўринбосар тутган бирикмаларни галогенлаши. Ароматик углеводородларни ён занжисирига галогенлаши. Реакция механизмлари.

Ароматик углеводородларни нитролаши. Нитроловчи агентлар. Нитролаши реакциясининг шароити ва механизми

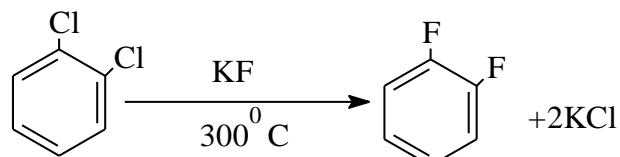
Бензол ва унинг гомологларини хлорлаш ва бромлаш осон. Бу реакциялар одатда катализаторлар FeCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 иштирокида амалга ошади. Катализаторлар галоид билан комплекс щосил қиласи:



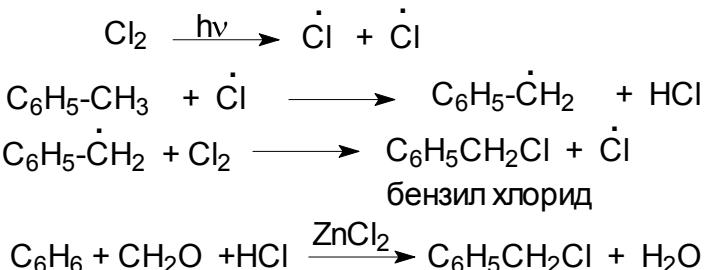
Бензол ва унинг гомологларини йод билан реакцияси махсус шароитдагина амалга ошиди бунга сабаб йод атомининг электронга мойиллиги хлор ва бромнидан кичиклигидадир. М-н, бензолни йод билан реакциясини оксидловчилар (HJO_3 , $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$, H_2O_2) иштироқида амалга ошириш мумкин. Бунда оксидловчи йодни йод катионига J^+ айлантиради:



Фторароматик бирикма олиш учун қуйидаги усулдан фойдаланилади:

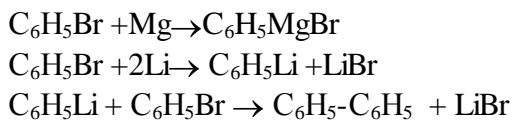


Галогенлаш реакциясини буғ фазада олиб борилса, шалқанинг ён занжирини галоидлаш мумкин:



Охирги реакцияга хлорметиллаш деб аталади.

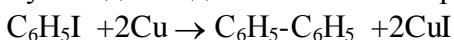
Кимёвий хоссалари. Бром- йодбензол Mg билан реакцияга киришиб магнийорганик бирикма щосил қиласи. Галоидбензоллар Li , Na ва K билан ўам реакцияга осон киришади:



Галоидбензолларнинг ишқор билан таъсирлашиши мис кукуни иштироқида амалга ошиб фенол щосил қиласи:



Худди шунингдек йодбензол мис иштироқида қиздирилса дифенил щосил бўлади:

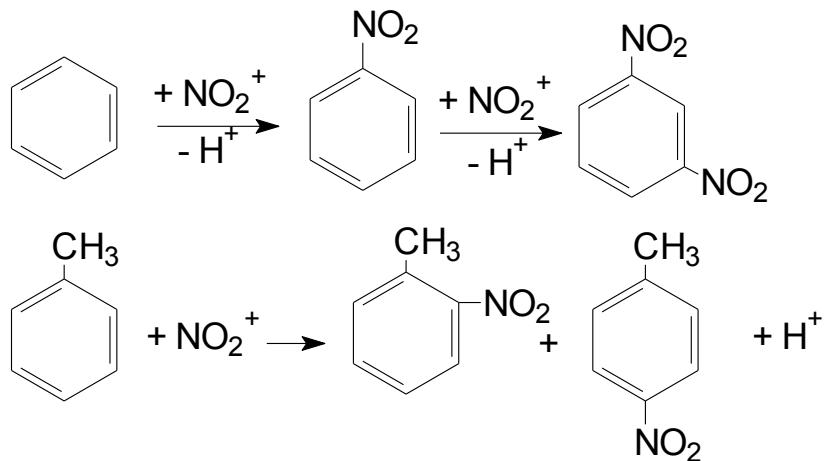


Ароматик ядродаги галоид атомининг инертлиги винил галогениддагига ($1,44 \mu\text{D}$) ўхшаб, молекула дипол моментининг кичиклигидадир ($1,58 \mu\text{D}$).

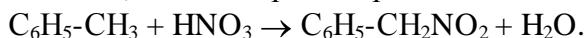
Бензол қатори нитробирикмалари. Ароматик углеводородларни нитролаш учун нитрат ва сульфат кислоталарнинг 1:2 нисбатдаги аралашмасидан фойдаланилади (нитроловчи аралашма):



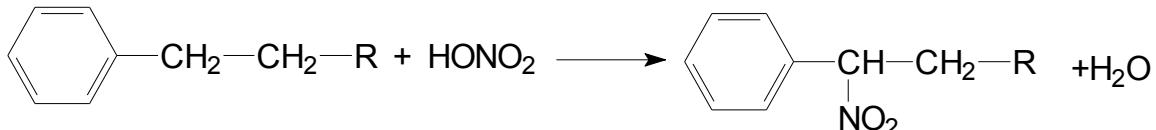
Щосил бўлган нитроний катиони ароматик бирикмага ўзум қиласи:



Агар толуолга юқори шароратда ($100-150^\circ\text{C}$) суюлтирилган нитрат кислота таъсир қилинса, ён занжирга нитролаш кетади:

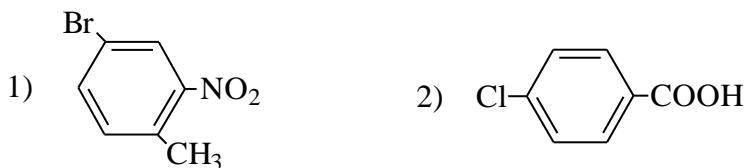


Агар бензолнинг ён занжирида узун радикал бўлса, унинг α -щолати нитроланади:



Назорат саволлари:

1. Толуол ва бошқа зарур реагентлардан фойдаланиб, қуйидаги бирикмаларни синтез қилинг.



2. Учламчи-бутилбензолни нитрат кислота иштирокида йодлаш реакцияси машҳулотини номланг.
3. Пропилбензолни ён занжирини хлорлаш реакцияси механизмини ёзинг.
4. Хлорбензолни конц. сульфат ва нитрат кислоталар билан реакцияси машҳулот(лар)ини ёзинг ва ва номланг.

Адабиёт:

1. О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С. 236-244, 378-384.
2. А.Терней Современная органическая химия. М.: «Мир». 1981. Т.II. С.201-202, 204, 206, I. С.615-623.

3. К.Н.Ахмедов, Щ.Й.Йўлдошев Органик кимё усуллари. 2 қисм. Т.: «Университет». 1993. 23-28.

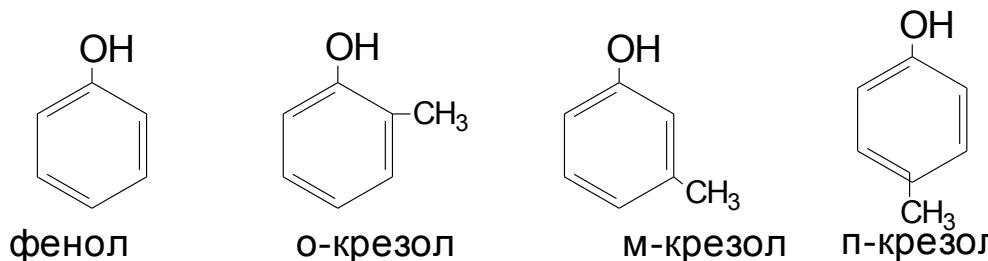
Маъруза № 32. Феноллар

Фенолларнинг синфланиши: бир, икки ва кўп атомли феноллар. Фенолларни олии усуллари. Фенол гидроксил гурушининг хоссалари. Фенол молекуласида ароматик ядро ва гидроксил гурушининг ўзаро таъсири. Фенолларда электрофил алмашиниши (галогенлаш, нитролаши, сульфолаши) реакциялари. Фенолларни карбоксиллаши, формиллаши (Колбе, Реймер-Тиман, Вильсмайер) реакциялари. Фенол-формальдегид смолалар. Икки атомли фенолларни ишлатилиши союзлари

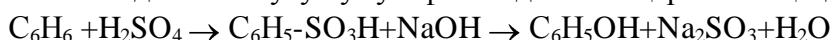
Молекуласида кислород атоми тутган ароматик бирикмаларни иккига бўлиш мумкин: феноллар ва ароматик спиртларга. Феноллар кимё саноатида катта ащамиятга эга.

Олиш усуллари:

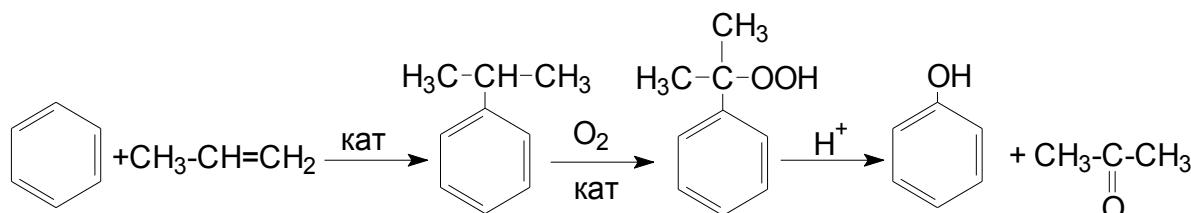
1. Кўмирдан кокс олиш жараёнида щосил бўлган смоладан фенол ва о-, п-, м-крезоллар ажратиб олинади:



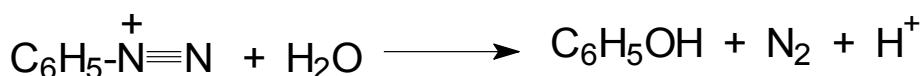
2. Бензолдан олиш учун у сульфоланади ва ишқор билан қиздирилади:



3. Изопропилбензолни ўзво кислороди билан оксидлаш:

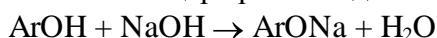


4. Диазобирикмалардан олиш:

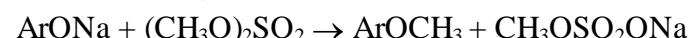
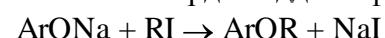


Хоссалари. Фенол молекуласининг OH гуруши кислотали хусусиятни намоён килади:

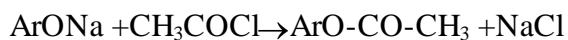
1. Фенол ишқор эритмасида осон эрийди:



2. Фенолятлардан оддий эфирлар олинади:

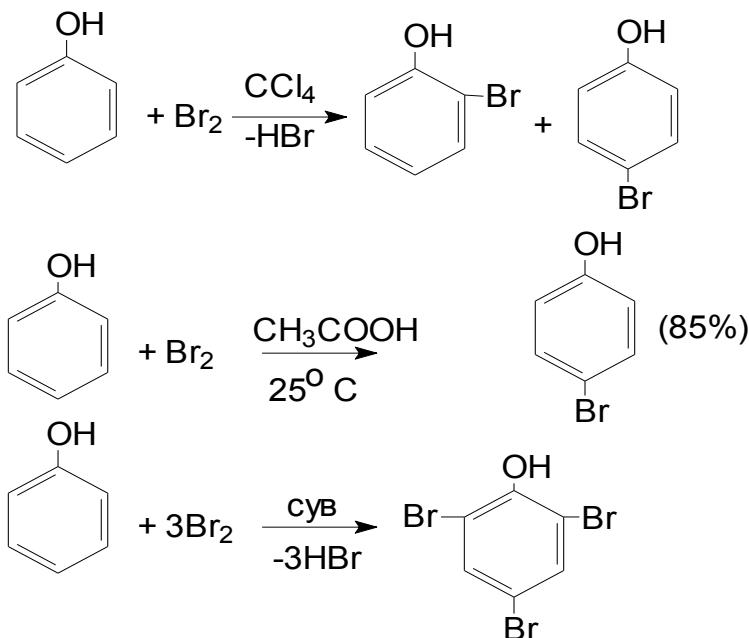


3. Фенолятлардан мураккаб эфирлар олинади:

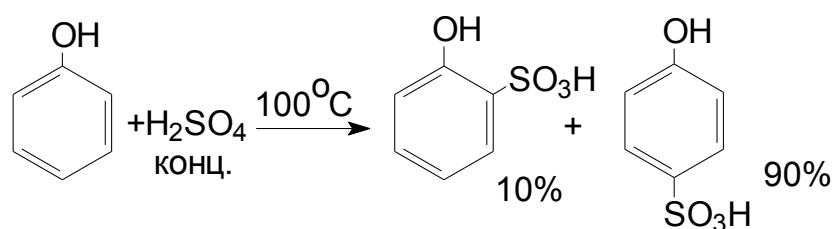
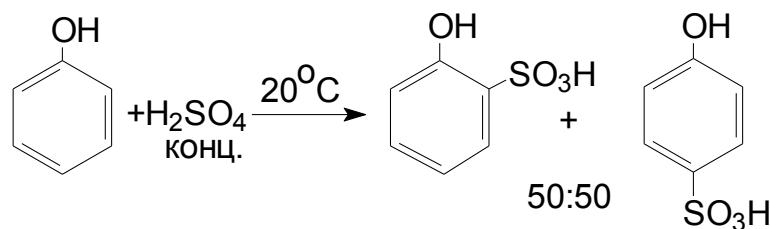


Фенол ароматик ядроси реакциялари:

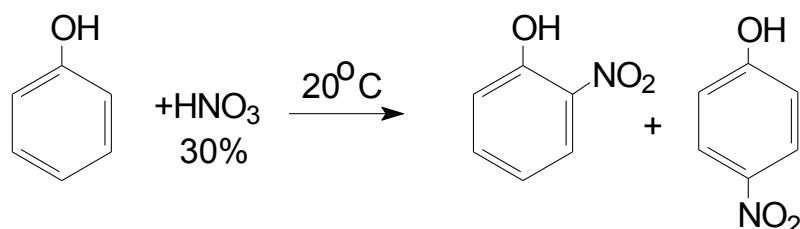
1. Галоидлаш:



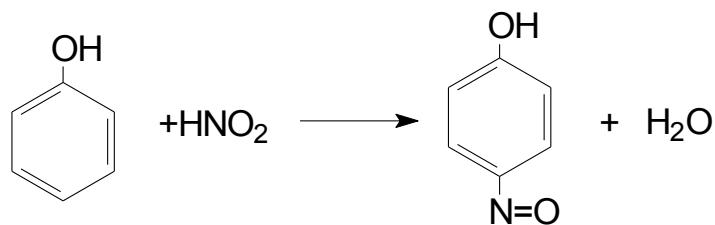
2. Сульфолаш:



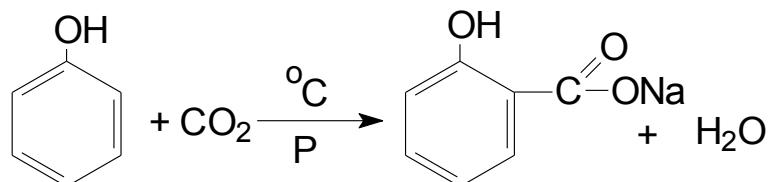
3. Нитролаш:



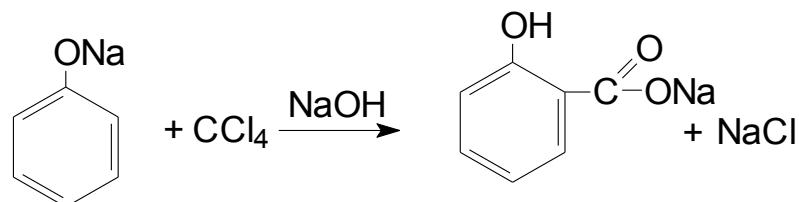
Нитрит кислота таъсири:



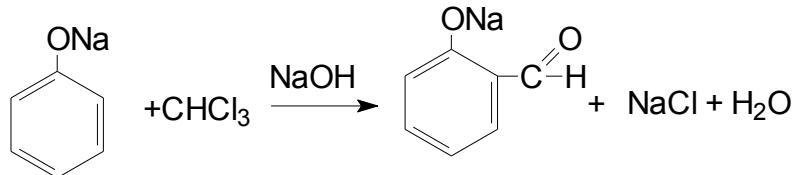
Агар натрий фенолят CO_2 атмосферасида босим остида қиздирилса, салицил кислота тузи щосил бўлади:



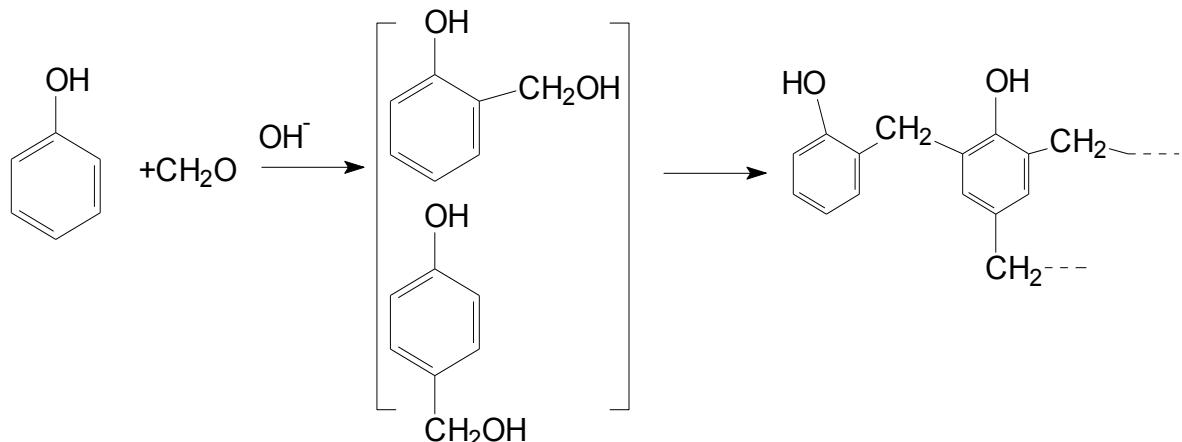
Салицил кислотани натрий фенолятга CCl_4 таъсир эттириб щам олиш мумкин:



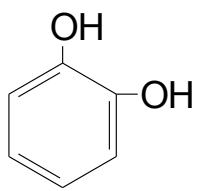
Хлороформ таъсирида эса салицил альдегиди щосил бўлади (Реймер Тиман):



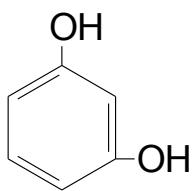
Фенолнинг формальдегид билан конденсацияланиши натижасида фенол-формальдегид смолалар щосил бўлади:



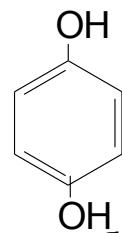
Икки атомли феноллар



о-диоксибензол,
пирокатехин



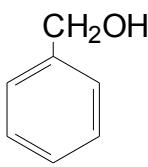
м-диоксибензол,
резорцин



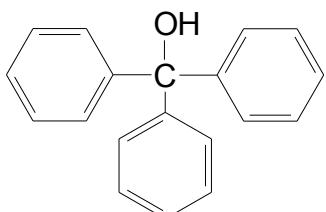
п-диоксибензој
гидрохинон

Пирокатехин о-дихлорбензолни гидролиз килиб олинади, резорцин эса м-бензодисульфокислотани ишқор билан таъсирланиши натижасида ўосил бўлади. Гидрохинон эса п-бензохинонни қайтариб олинади. Пирокатехин ва гидрохинон фотографияда ишлатилади.

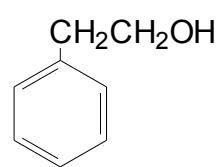
Ароматик спиртлар



бензил спирти



трифенилметанол

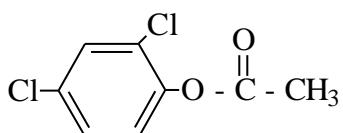


2-фенилэт

Ароматик спиртларни синтез қилиш учун гидролиз, металлорганик синтез, карбонил гурущни қайтариш каби маълум усувлардан фойдаланилади.

Назорат саволлари:

1. *n*-Толуолсульфокислотадан *n*-крезол олиш реакциясини ёзинг.
2. 2,4-дихлорфенолдан куйида тузилиши келтирилган моддани синтез усувларини ёзинг:



3. +уидаги реакция механизмини тушунтиринг:



4. Фенолдан *n*-бромфенол олиш реакцияси механизмини ёзинг.
5. Нима учун *n*-бромфенол ва *n*-нитрофенол фенолга нисбатан кучли кислота щисобланади.
6. Фенолдан циклогексанол олиш реакцияси тенгламасини ёзинг.

Адабиёт:

1. О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Высшая школа». 1990. С. 312-327.
2. А.Терней Современная органическая химия. М.: «Мир». 1981. Т.II. С. 284-317.
3. К.Н.Ахмедов, Щ.Й.Йўлдошев Органик кимё усувлари. 2 қисм. Т.: «Университет». 1993. 3-42 б.

Маъруза № 33. Ароматик оксобирикмалар

Ароматик альдегид ва кетонларни олии усуллари. Ароматик альдегидларнинг хусусий хоссалари: автооксидации, конденсацияланиши. Ацетофенон ва бензофенон. Ароматик альдегид ва кетонларнинг ароматик ядросида электрофильтурин алмашиниши

Ароматик альдегид ва кетонлар молекуласида карбонил гуруши бензол щалқаси углеродига ёки ён занжирга боғланган бўлади.

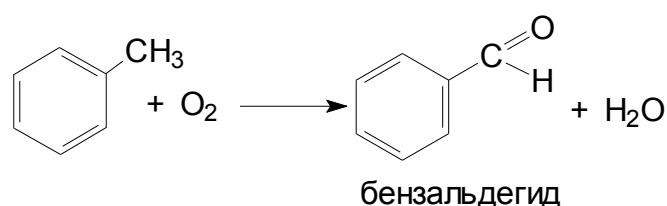
Ароматик альдегидлар икки хил бўлади:



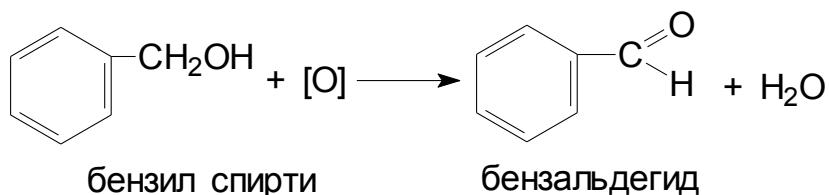
Иккинчи хил (б) тузилишдаги ароматик альдегидлар алифатик қатор альдегидларидан хоссалари билан кам фарқ килади.

Олиш усуллари

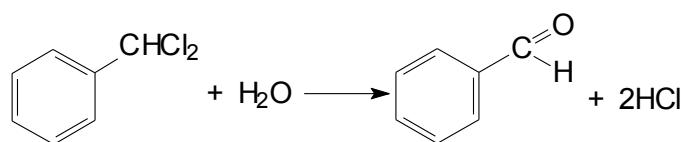
1. Ароматик углеводородларни кислород билан оксидлаш:



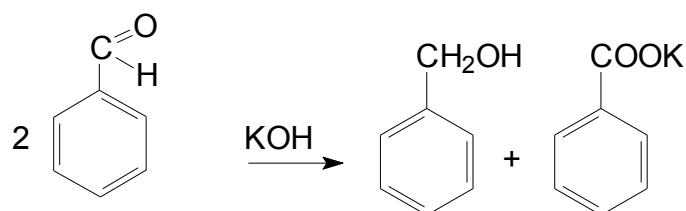
- ## 2. Ароматик спиртларни оксидлаш:



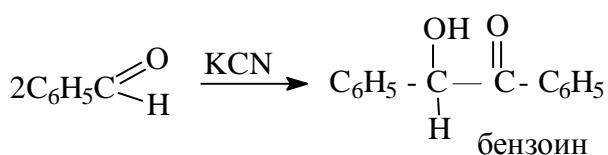
- ### 3. Ароматик дигалогеналканлар гидролизи:



Хоссалари. Ароматик альдегидлар алифатик қатор альдегидлари киришадиган барча реакцияларга киришади. М-н, бензой альдегиди ишкөрий шароитда оксидланиш-қайтарилиш реакциясига киришиб, бензил спирти ва бензой кислотасини ўосил қилади (Канницаро):

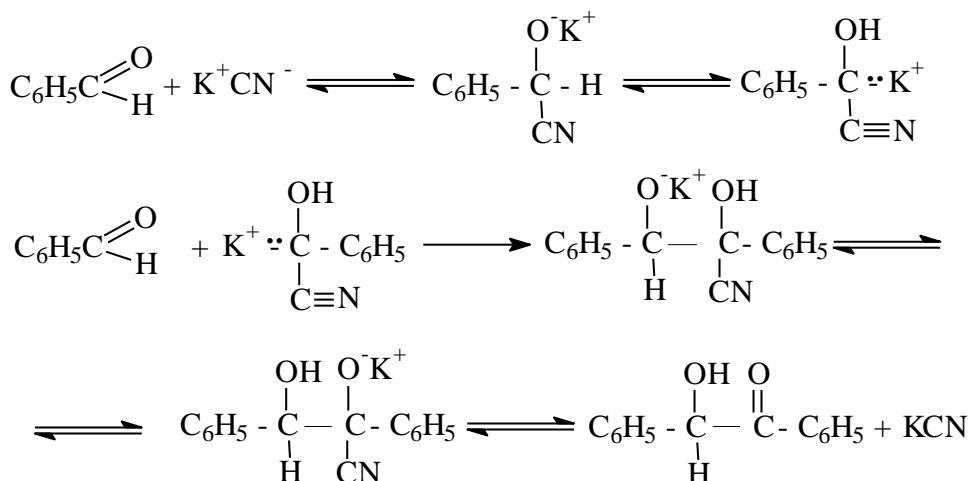


Бензальдегиднинг калий цианиди иштирокида конденсацияланиши бензоин конденсация деб юритилади. Щосил бўлган модда эса «бензоин» деб аталади:

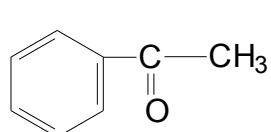


Бу каби реакцияга барча ароматик альдегидлар киришади.

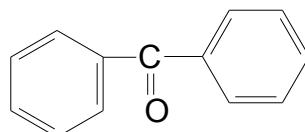
Реакция механизми:



Ароматик кетонлар. Кетонлар молекуласыда карбонил $>\text{C}=\text{O}$ гурӯзи иккита радиқалга боғланган бўлиб, улардан биттаси албатта ароматик қолдиқ (радикал) бўлиши керак:

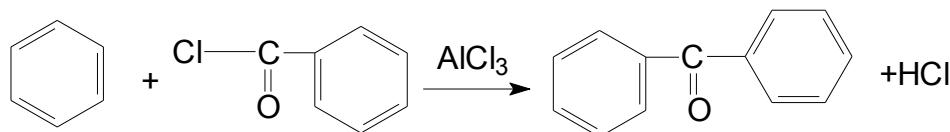
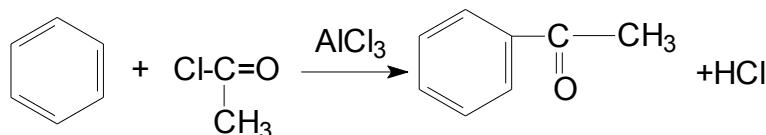


ацетофенон



бензофенон

Бу хилдаги кетонлар асосан ароматик углеводородларни Фридель-Крафтс усулида кислота хлорангидридлари билан AlCl_3 иштироқида ациллаб олинади:



Хоссалари. Ароматик кетонлар алифатик қатор кетонларига хос щамма реакцияларга киришади. Улар оксидланади (кучли оксидловчилар таъсирида), қайтарилади, спиртлар ва HCN ни бириктиради, галогенланади, карбонил кислородини галогенга алмаштиради, конденсацияга киришади, оксим, гидразон ва бошқа ўсозилалар беради.

Назорат саволлари:

1. Толуолдан, бензилиден хлориддан ва бензил спиртидан тегишли реакциялар ёрдамида бензальдегид шосил қилиш реакцияларини ёзинг.
2. 1-фенил-1,1-дихлорэтандан, 1-фенил-1-этанолдан ва бензолдан тегишли реакциялар ёрдамида ацетофенон олиш реакцияларини ёзинг.
3. Бензальдегид ва ацетофенонни нитролаш ва бромлаш реакцияларини ёзинг ва шароитини күрсатинг.
4. Фенилсирика, *n*-толуил альдегидларидан қайси бири Канницаро реакциясига киришади. Реакция тенгламасини ёзинг.
5. *n*-Толуил альдегид, *n*-нитробензальдегид ва *n*-метоксибензальдегидларнинг бензоин конденсацияси машсулотларини ёзинг.

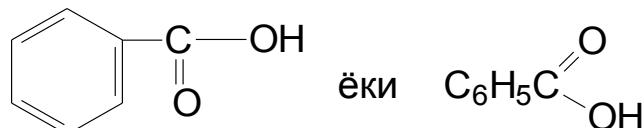
Адабиёт:

1. О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С. 464-474.
2. А.Терней Современная органическая химия. М.: «Мир». 1981. Т.II. С. 38, 75.
3. К.Н.Ахмедов, Щ.Й.Йўлдошев Органик кимё усуллари. 2 қисм. Т.: «Университет». 1993. 28-35 б.

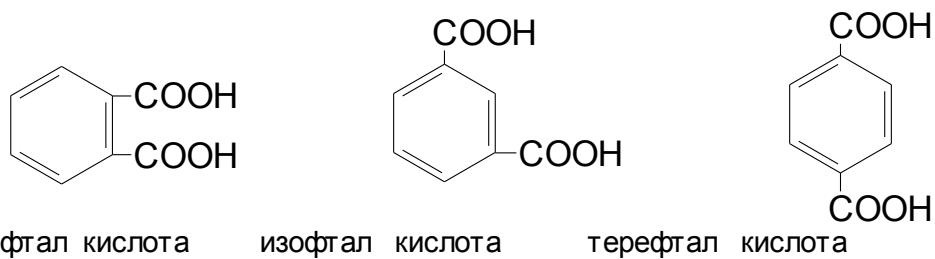
Маъзуза № 34. Ароматик карбон кислоталар

Ароматик кислоталар синтезининг умумий усуллари. Бензой кислота ва унинг щосилалари: бензоил хлорид, бензой кислота эфирлари, нитрили, амиди. Фтал кислота ва терефтал кислота, уларнинг щосилалари

Бу синф бирикмалари ароматик углеводородларнинг карбоксил гуруши тутган щосилаларидир. Энг оддий бир асосли ароматик кислота бензой кислота деб аталади:

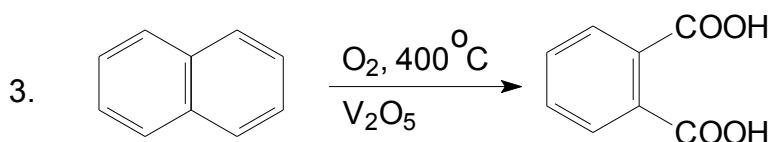
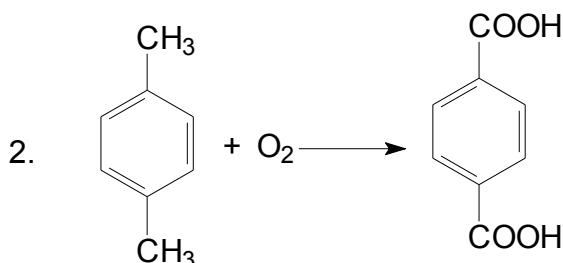
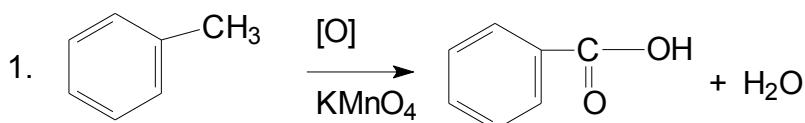


Молекуласида иккита карбоксил гуруши тутган икки асосли кислоталарга фтал кислоталар деб аталади:

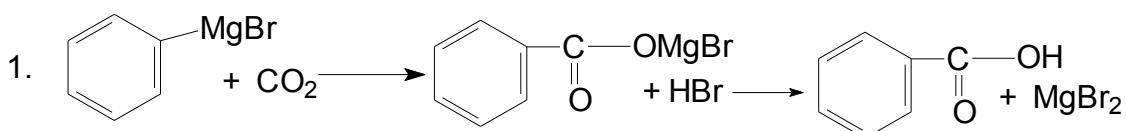


Буларнинг ичида о- ва *n*- фтал кислоталар амалий ащамиятга эга.

Ароматик углеводородларнинг ён занжирини KMnO₄ ёки K₂Cr₂O₇ иштироқида оксидлаш:



4. Гринъяр реакцияси:



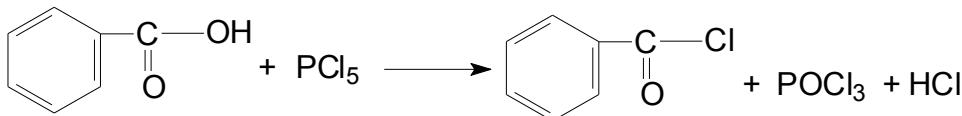
Хоссалари

Ароматик карбон кислоталари ўзларининг кислоталилик кучи (pK_a) билан алифатик қатор тўйинмаган кислоталардан кучлидир. Ароматик ядро карбоксил гурушидан узоқлашган бўлса, бундай кислота кучсизланади. Ароматик ядродаги ўринбосар ядронинг индуктив таъсирини ўзгартириб, анионнинг сольватланиш даражасини ўзгартириши мумкин.

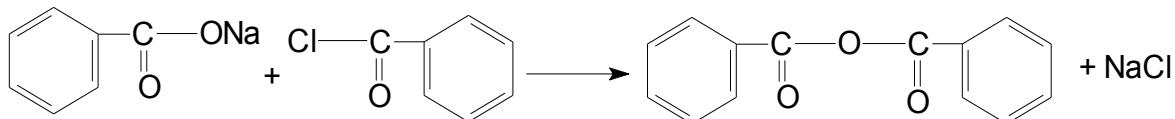
1. Туз щосил бўлиши:



2. Галоидангидридлар щосил бўлиши:

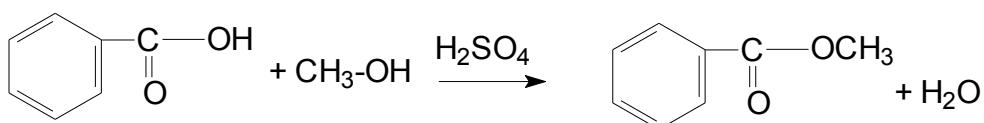


3. Кислота ангидридлари щосил бўлиши:

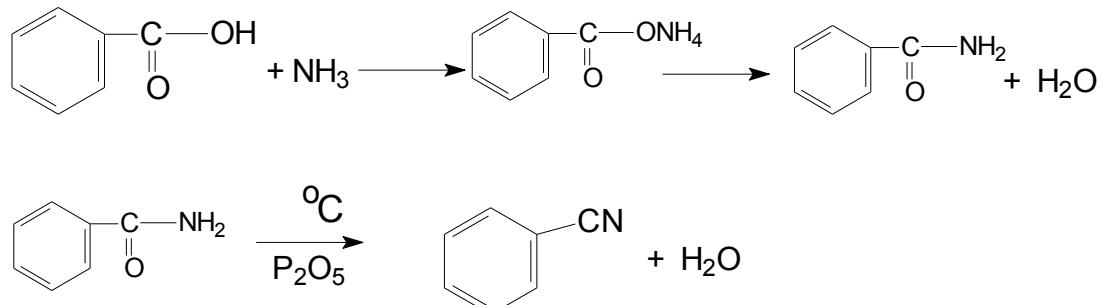


бензой кислота ангидриди

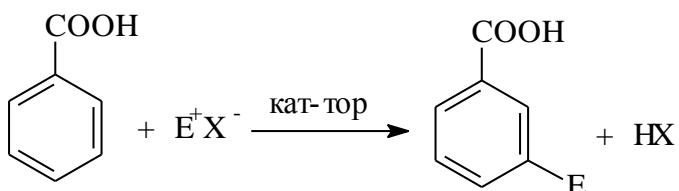
4. Этерификация реакцияси:



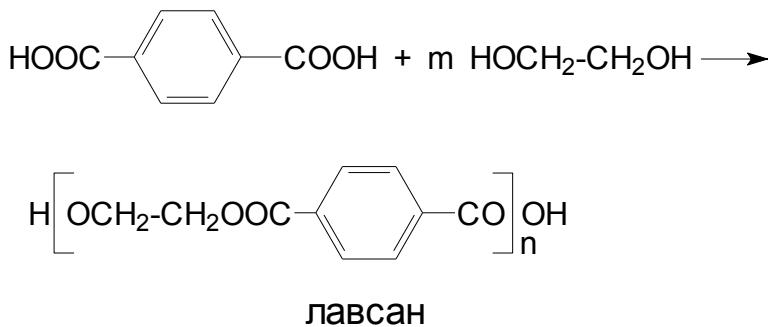
5. Кислота амиди ва нитрилни щосил килиши:



Ароматик кислоталар электрофил реагентлар билан алмашиниш реакцияларига (нитролаш, сульфолаш, галогенлаш) киришади:

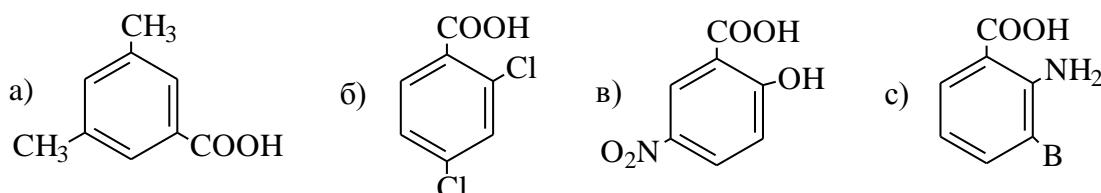


6. Терефтал кислотаси этиленгликоль билан реакцияга киришиб полиэтилентерефталат полимерини (лавсан) щосил қиласи:



Назорат саволлари:

- Таркиби $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ бўлган монокарбон ва таркиби $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ бўлган дикарбон кислоталар изомерларини формуулаларини ёзинг ва уларни номланг.
- +уидаги бирималарни номланг:



- +уида номлари келтирилган кислота щосилаларининг тузилиш формулаларини ёзинг:

- а) бензоил хлорид; б) фенилсирка кислота нитрили; в) *n*-нитробензой кислотанинг этил эфири; г) о-хлорбензой кислота ангидриди; д) *n*-метоксибензой кислота амиди.
4. +үйида номи келтирилган кислоталарнинг этил эфирини ўосил қилиш реакция тенгламаларини ёзинг.
а) *n*-нитробензой кислота; б) о-хлорбензой кислота; в) *n*-метоксибензой кислота; г) 2,6-дифторбензой кислота.
5. Бензой кислота мисолида ароматик кислоталарнинг кимёвий хоссаларини тушунтириңг.

Адабиёт:

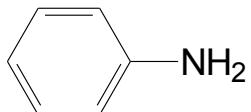
- О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа». 1990. С. 553-592.
- А.Терней Современная органическая химия. М.: «Мир». 1981. Т.II. С. 101-144.

Маъруза № 35-36. Ароматик аминлар

Ароматик нитробирикмаларни кислотали, ишқорий, нейтрал мущитларда ва каталитик усулда қайтариб, ароматик аминлар олиши. +айтариши жараёнида ўосил бўлувчи оралиқ маъсулотлар ва уларни бир-бирига айланниши. Бензидин ва семидин қайта гурущланиши. Ароматик аминларнинг кимёвий хоссалари. Диазобирикмалар. Диазобирикмаларнинг азот ажралиб ва ажралмасдан амалга ошиадиган реакциялари. Азобирикими реакцияси, азобўёқлар

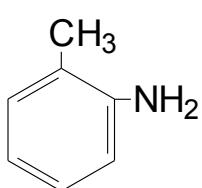
Ароматик ядросининг водород атоми ўрнида NH₂ гурущи тутган бирикмалар ароматик аминлар деб аталади.

Энг содда ароматик аминга

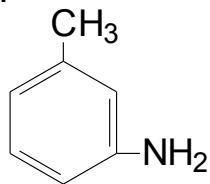


анилин деб аталади.

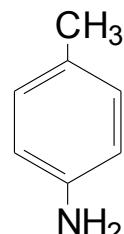
Анилиннинг гомологлари:



о-аминотолуол,
о-толуидин

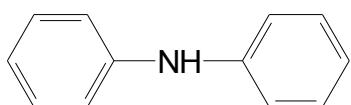


м-аминотолуол,
м-толуидин

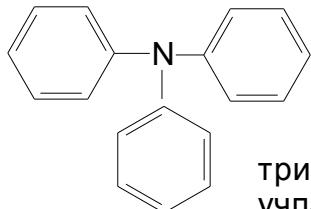


п-аминотолуол,
п-толуидин

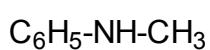
Агар ароматик амин молекуласида азот атоми битта ароматик щалқага боғланган бўлса бирламчи, иккита ароматик щалқага боғланган бўлса иккиламчи, учта ароматик щалқага боғланган бўлса учламчи ароматик амин деб аталади:



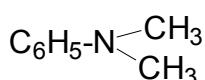
дифениламин
иккиламчи амин



трифенилами
учламчи ами

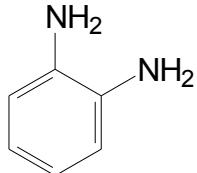


метилфениламин

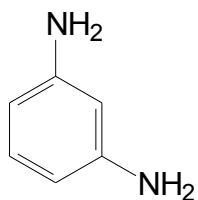


диметилфениламин

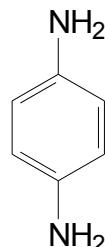
Ароматик ядрода бир нечта аминогурущ бўлиши ўн мумкин:



о-фенилендиамин

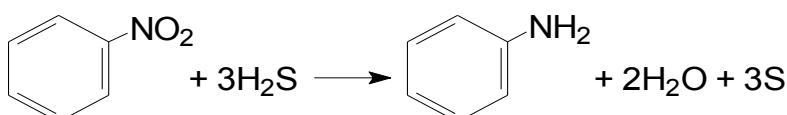


м-фенилендиамин

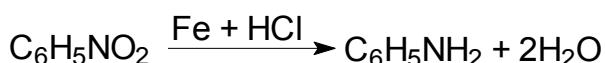


п-фенилендиамин

Аминларни олиш усуллари. Ароматик аминларни олишни биринчи бўлиб Н.Н. Зинин таклиф этган. У нитробензолни водород сульфид билан қайтариб анилин олган:

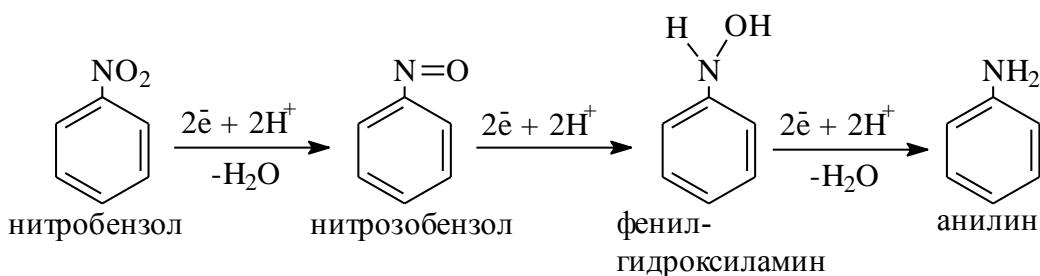


Кейинчалик нитробензолни қайтаришнинг бошқача усуллари ишлаб чиқилган:

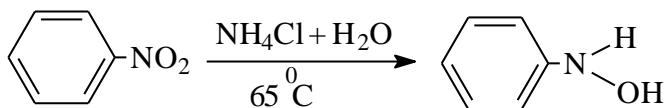


Шундай усуллар ёрдамида нитротолуолларни қайтариб о-, п- ва м-толуидинлар олинади.

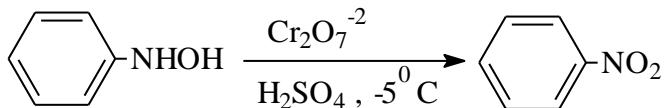
Ароматик нитробирикмаларни қайтариш мураккаб бўлиб, кислотали мушитда щосил бўладиган оралиқ моддалар тезлик билан анилингача қайтарилади:



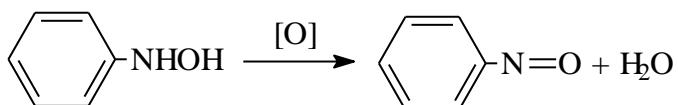
Нитробензолни нейтрал мушитда қайтарилса, реакция фенилгидроксиламин щосил бўлиш босқичида тўхтайди:



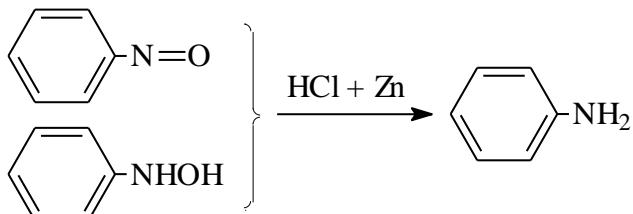
Шундай қилиб, фенилгидроксиламин нитробензолдан анилин шосил бўлишида оралиқ машсулот бўлиб, уни оксидланишидан яна нитробензолга қайтиб ўтиш мумкин:



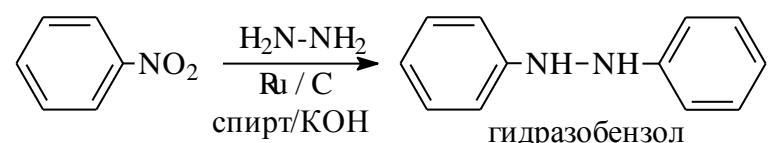
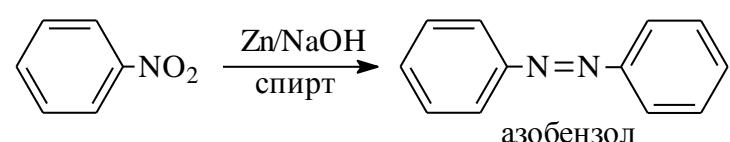
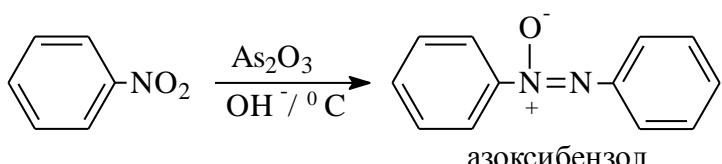
Нитрозобензол нитробензолни қайтариш жараёнида биринчи шосил бўлувчи оралиқ модда бўлиб, у осонгина фенилгидроксиламинга ўтади, уни фенилгидроксиламинни оксидлаб олиш мумкин:



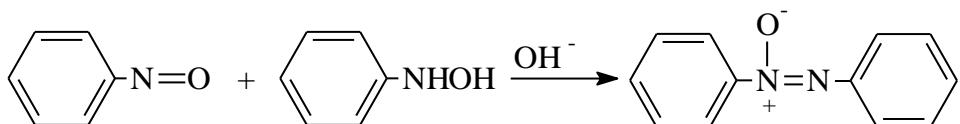
Нитрозобензол ва фенилгидроксиламиндан қайтариб анилин олинади:



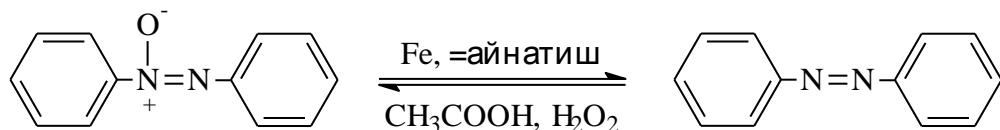
Нитробензолни ишқорий мушитда қайтариш натижасида азоксибензол, азобензол ва гидразобензол шосил қилиш мумкин:



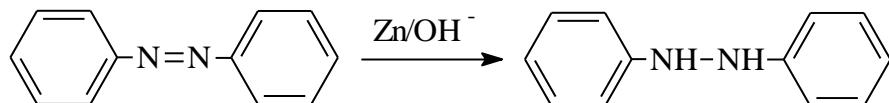
Бундан ташқари азоксибензол нитрозобензол ва фенилгидроксиламиннинг ўзаро бирикиши натижасида шосил бўлади:



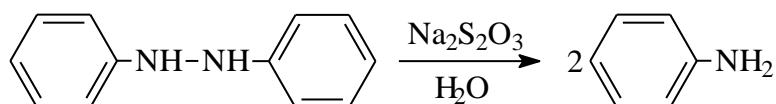
Азоксибензол қайтарилса азобензолга, азобензол эса оксидланиши натижасида азоксибензолга айланади:



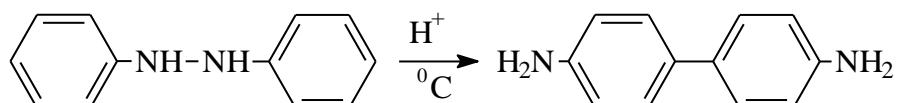
Гидразобензолни эса азобензолни рух ва ишқор таъсирида қайтариб олиш мумкин:



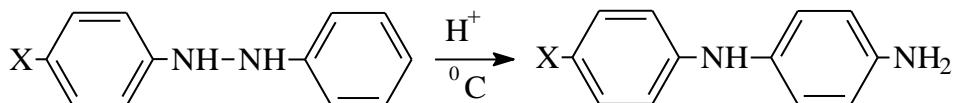
Гидразобензол қайтарилса анилин щосил бўлади:



Кислотали мушитда эса гидразобензол бензидин (*n,n'*-диаминодифенил)га айланади:

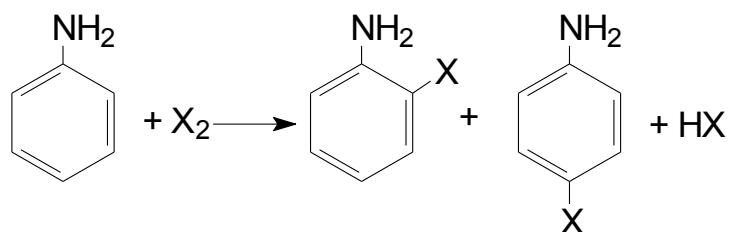


Агар ушбу молекуланинг бирорта ядроси *n*-щолатда ўринбосар тутса, у щолда седидин щосил бўлади:

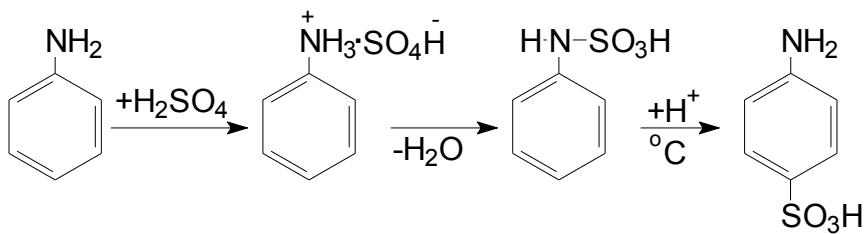


Аминларнинг хоссалари. Анилин ўз хоссалари бўйича алифатик аминлардан фарқ қиласи. У кучсиз асос бўлиб, кучсиз кислоталар билан туз щосил қилмайди. Аммо кучли кислоталар билан туз беради. Бунинг сабаби азот атомининг бир жуфт электронлари ароматик ядронинг π -электронлари билан таъсирилашиб қолишидадир. Демак, азот атомининг p электронлари ва ароматик щалқанинг π -электронлар булути билан ўзаро таъсирилашади.

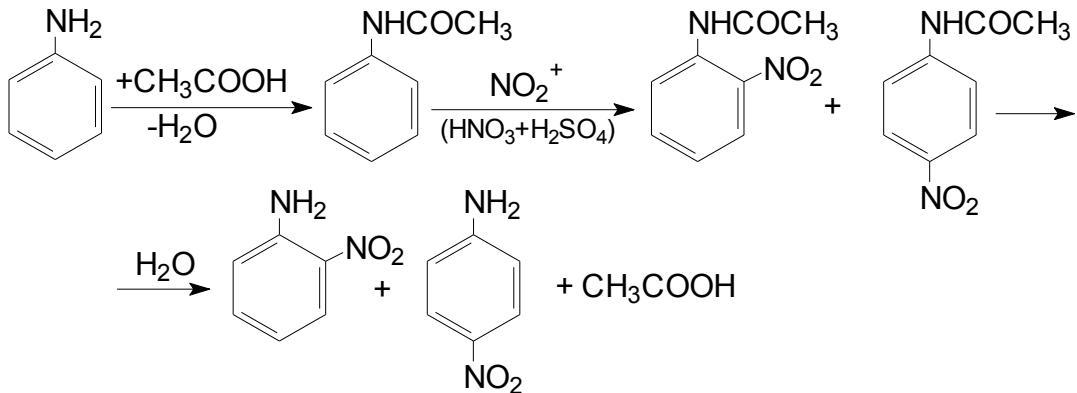
Анилин жуда осон галоидланади. Яъни NH_2 гурущ реакция боришини осонлаштиради:



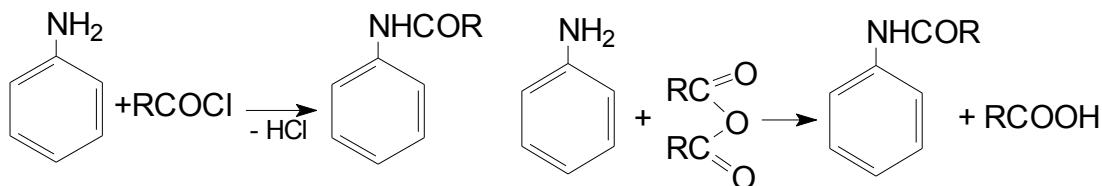
Лекин анилинни сульфолаш юқори шароратда олиб борилади. Бунга сабаб, реакциянинг биринчи босқичида аминогруппа сульфоланади:



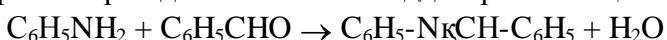
Анилинни нитролаш учун аввал уни ацилланади, сүнгра нитроланиб, щосил бўлган машсулот гидролизланса, о- ва п-нитроанилин щосил бўлади:



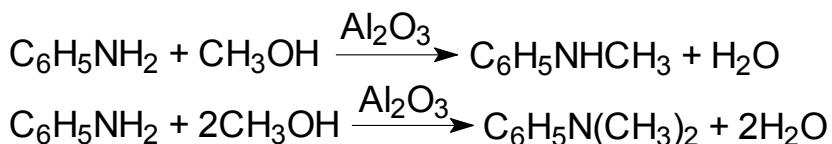
Ароматик аминларни кислота хлорангидридлари ёки ангидридлари билан ациллаш мумкин. Щосил бўлган моддалар анилидлар деб аталади:



Ароматик аминларнинг ароматик альдегидлар билан реакцияси натижасида эса «Шифф асослари» деб номланган моддалар синтез қилинади:

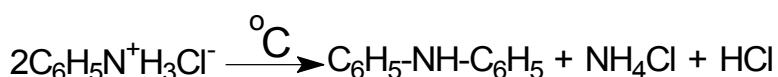


Азот атоми бўйича алкил гуруши тутган щосилалар олиш учун эса анилин ва спирт (метанол) аралашмаси буғлари Al_2O_3 устидан ўtkазилса алкил ва диалкиланилинлар щосил бўлади:



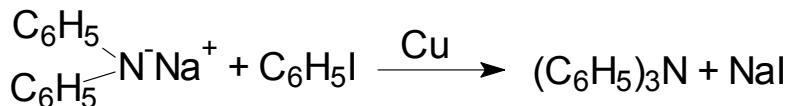
Бу моддалар кўп микдорда тайёрланади, чунки улар антидetonатор сифатида ва бўёқ тайёрлашда ишлатилади.

Иккиламчи ва учламчи ароматик аминлар. Агар анилиннинг HCl ли тузи киздирилса иккиламчи ароматик амин-дифениламин щосил бўлади:



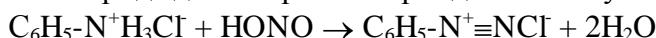
Дифениламин ва бошқа иккиламчи аминлар антиоксидант сифатида пластмассаларни оксидланишдан саклаш учун ишлатилади.

Дифениламиннинг натрийли щосиласини йодбензол билан мис иштирокидаги реакцияси амалга оширилса учламчи «трифениламин» щосил бўлади.



Учламчи ароматик аминлар асос хоссасига эга эмас.

Диазобирикмалар. Ароматик аминларнинг тузлари, кислотали мущитда нитрит кислота таъсирида диазотирланиб арилдиазоний тузларини щосил қиласди:

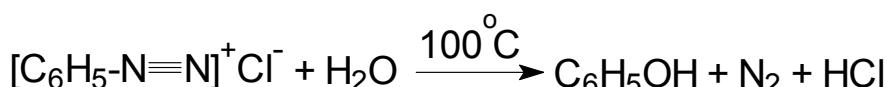


Одатда диазотирлаш реакциясини амалга ошириш учун бир миқдор ароматик амин уч миқдор минерал кислотада эритилиб унга 0°C да NaNO₂ ўදёёшлек қўйғасдан бўлади.

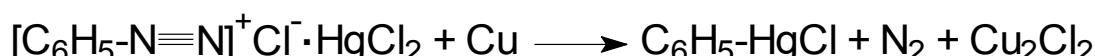
Кимёвий хоссалари. Фенилдиазонийхлорид юқори реакция қобилиятига эга бўлган бирикма. Фенилдиазонийхлориднинг реакциялари икки хил: азот ажралиб чиқиши ёки азот ажралмасдан бориши мумкин.

I. Азот ажралиб чиқиши билан борадиган реакциялар.

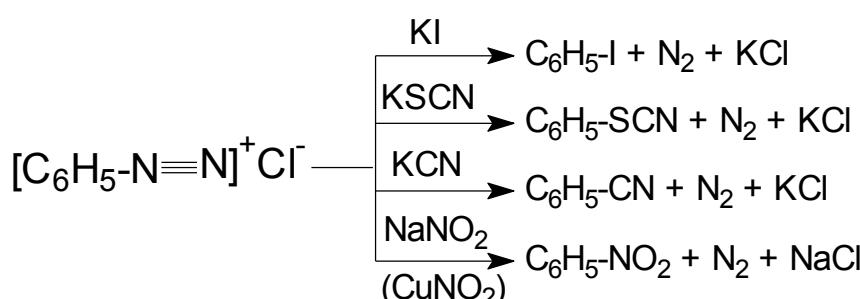
1. Диазоний тузларининг парчаланиши:



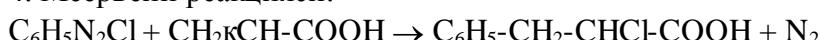
2. Металлорганик бирикмалар синтези, А.Н. Несмеянов реакцияси:



3. Гаттерман-Зандмейер реакциялари:



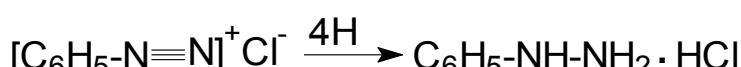
4. Меервейн реакцияси:



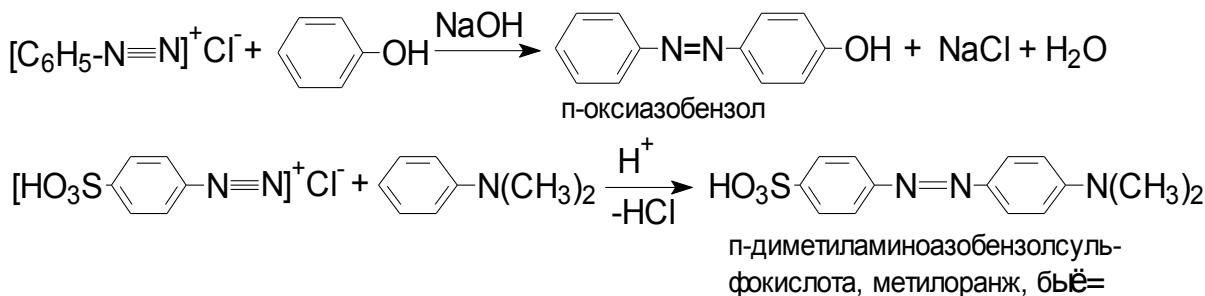
II. Азот ажралиб чиқмасдан амалга ошадиган

реакциялар.

1. Фенилгидразинлар щосил бўлиши (диазоний тузларини қайтариш):



2. Азобирикиш реакцияси. Ушбу реакция натижасида мұщым ашамиятта эга бўлган азобўёқлар олинади. Диазоний тузлари феноллар билан кучсиз ишқорий мұщитда, ароматик аминлар билан эса кислотали мұщитда реакцияга киришади:



Азобирикиш реакциялари щар доим п-щолатга, агар у банд бўлса о-щолатга йўналади.

Назорат саволлари:

1. +уида номи келтирилган ароматик аминларнинг тузилиш формулаларини ёзинг:

- | | | |
|---------------|----------------|----------------------|
| а) анилин | б) дифениламин | в) N,N-диметиланилин |
| г) бензиламин | д) n-толуидин | е) о-фенилендиамин |

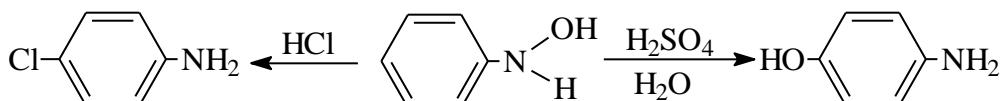
2. Умумий формуласи C₇H₉N бўлган аминларнинг изомерлари формулаларини ёзинг.

3. +уида келтирилган реакциялар маъсулотларини ёзинг ва номланг:

- а) C₆H₅NO₂ + 2Zn + 4NH₄Cl →
- б) 4C₆H₅NO₂ + 3CH₃OH + 3NaOH →
- в) 2C₆H₅NO₂ + 4Zn + 8NaOH →
- г) 2C₆H₅NO₂ + 5Zn + 8NaOH →

4. Анилинни нитробензолдан қандай реакция(лар) ёрдамида ажратиш мумкин.

5. +уида келтирилган реакциялар механизмини ёзинг:



Адабиёт:

- Дж. Робертс, М. Кассерио Основы органической химии. М.: «Мир». 1978. Т.2. С.260-286.
- А.Терней Современная органическая химия. М.: «Мир». 1981. Т.II. С. 258-273.
- А.Е.Агрономов Избранные главы органической химии М.: «Химия». 1990. С.474-589.
- К.Н.Ахмедов, Щ.Й.Йўлдошев Органик кимё усуллари. 2 қисм. Т.: «Университет». 1993. 55-80 б.

Маъруза № 37. Гетерошалқали бирикмалар

Беш аъзоли битта гетероатом тутган ароматик бирикмалар: пирапол, тиофен, фуран. Тузилиши, ароматиклик хусусиятлари, кимёвий хоссалари. Электрофил алмашиниши реакциялари

Гетерошалқали бирикмалар деб, шалқаси углерод ва гетеро атомдан ташкил топган бирикмаларга айтилади.

Табиатда учрайдиган бирикмалар таркибида асосан гетероатом сифатида кислород, азот ва олтингугурт атомлари иштирок этади.

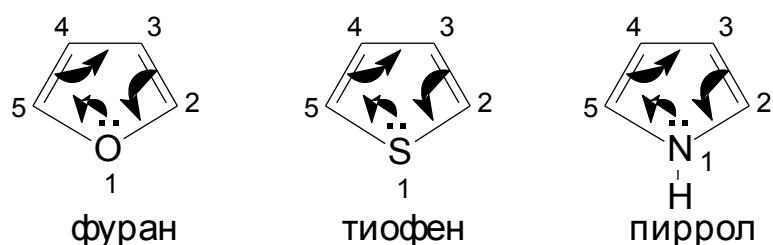
Гетерошалқали бирикмалар таркибида атомларнинг умумий сони уч, тўрт, беш, олти ва ундан кўп бўлиши мумкин. Лекин энг барқарор гетерошалқали бирикмалар беш ва олти аъзоли бўлиб, булар табиий бирикмалар орасида кенг тарқалган.

Гетерошалқали бирикмаларни 1)атомларнинг умумий сонига; 2)гетероатомлар сонига; 3)щалқаларнинг сонига қараб синфлаштирилади.

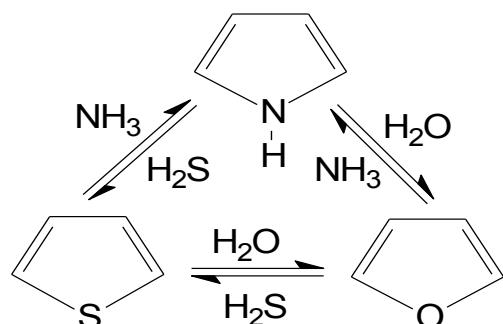
Гетерошалқали бирикмаларни номлашда эса щалқани ташкил қилувчи молекула атомларини номерлаш гетероатомдан бошланади.

Беш аъзоли гетерошалқали бирикмалар

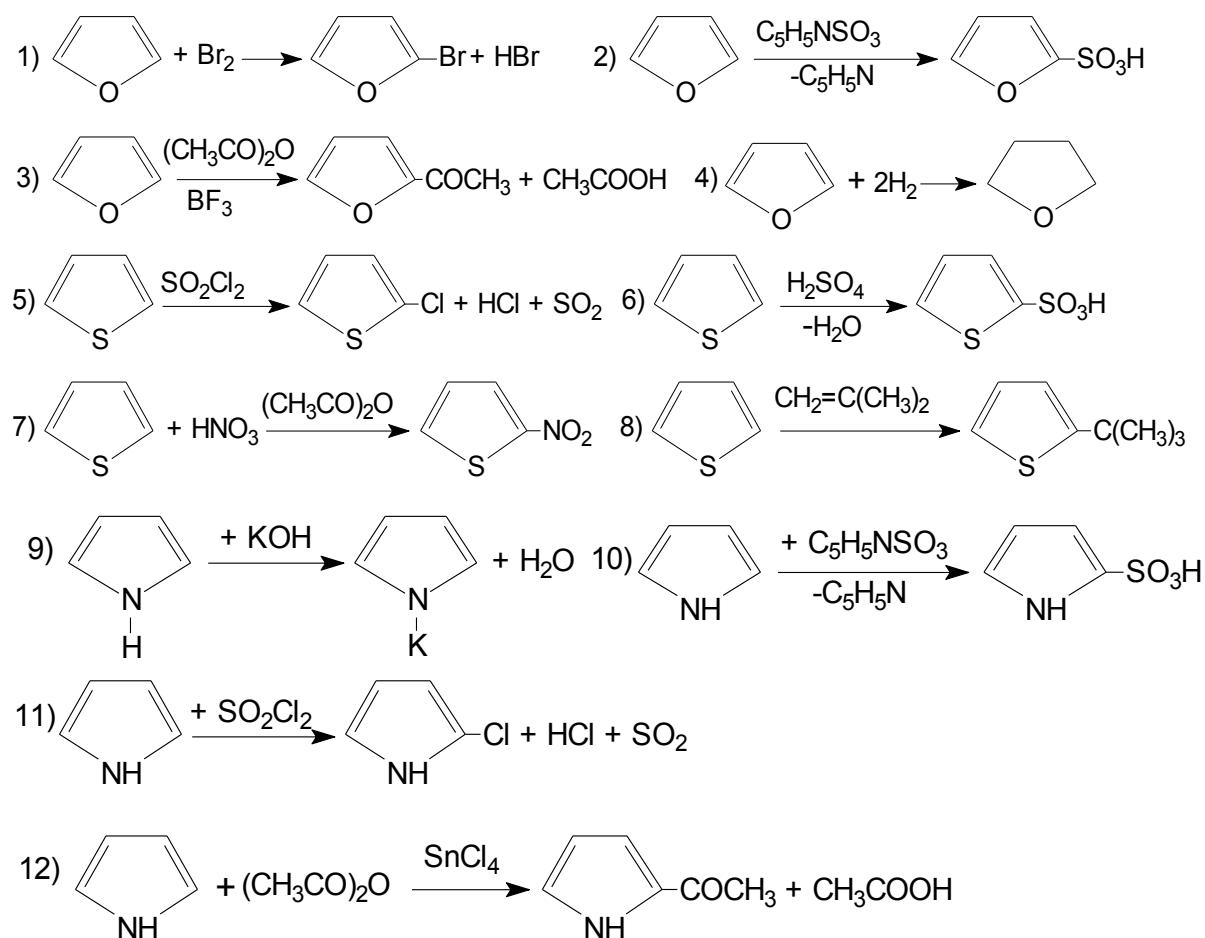
Энг мущим беш аъзоли гетерошалқали бирикмалар фуран, тиофен ва пиррол бўлиб, буларнинг молекуласи мос равишда щалқада кислород, олтингугурт ва азот атомига эга:



Бу бирикмаларни тузилиши бир-бирига яқинлигини кўрсатиб туриди. Щакиқатдан ўам Ю.К.Юрьев уларни бир-бирига айланиши мумкинлигини кўрсатган. Бунинг учун у фуран бутларини водород сульфид ёки аммиак билан аралашмасини Al_2O_3 дан 400-450°C да ўтказиб тиофен ёки пиррол щосил бўлишини кўрсатган:



Фуран, тиофен ва пирролнинг қўш боғлари электронлари гетероатомларнинг р-электронлари билан таъсирилашиб, ягона π -электронлар системасини щосил қиласи. Натижада бу моддаларга ароматик хусусиятни намоён қиласи. Шунинг учун улар электрофил ўрин олиш реакцияларига осон киришиб (нитролаш, галогенлаш ва сульфолаш) тегишли щосилаларни беради:



Назорат саволлари:

- +ўйида номлари келтирилган бирикмаларнинг тузилиш формулаларини ёзинг.
- a) α -метилфуран
- в) фурфурол
- д) N-метилпиррол
1. Пиррол, тиофен ва фуранинг ароматиклик хоссаларини тушунтиринг.
2. Пиррол, тиофен ва фуранинг гидрогенланиш реакцияларини ёзинг.
3. Фуран, пиррол ва тиофиенни нитролаш, ацетиллаш ва бромлаш реакцияларини ёзинг.

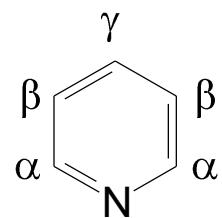
Адабиёт:

- О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Вўсшая школа», 1990. С.166-172, 658-681.
- А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов Начала органической химии. М.: «Химия». 1970. Книга 2. С.288-376.
- А.Е.Агрономов Избраннёе главў органической химии. М.: «Химия». 1990. С.474-589.
- К.Н.Ахмедов, Щ.Й.Йўлдошев Органик кимё усуллари. 2 қисм. Т.: «Университет». 1993. 80-136 б.

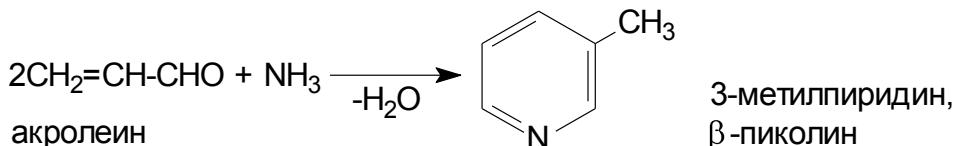
Маъруза № 38, 39. Олти аъзоли гетерошалқали бирикмалар

Олти аъзоли гетерошалқали бирикмаларнинг тузилиши, олии усуллари, кимёвий хоссалари. Конденсирланган ўалқали бирикмалар. Хинолин, олинини ва хоссалари

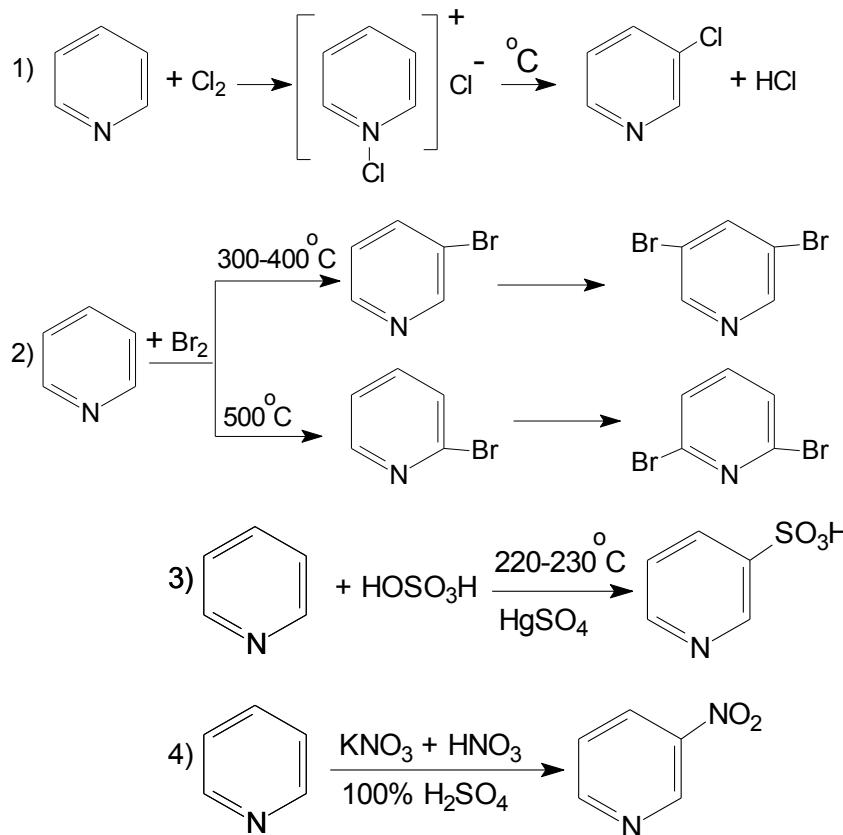
Пиридинни битта СН гурушы азот атомига алмашған бензол деб =араш мүмкін. Молекула таркибидә СН₃ гуруштутган гомологларини николинлар деб атала迪.



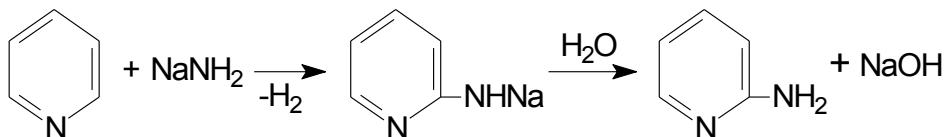
Пиридин кокс олишда чиқадиган смола таркибидан ажратиб олинади. Синтетик усулда эса у карбонил гуруштутган моддаларнинг аммиак билан конденсацияланиши натижасида олинади:



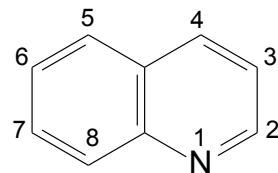
Хоссалари. Пиридин электрофил, нуклеофил ва радикал механизмидә ўрин алмашиниш реакцияларига киришади:



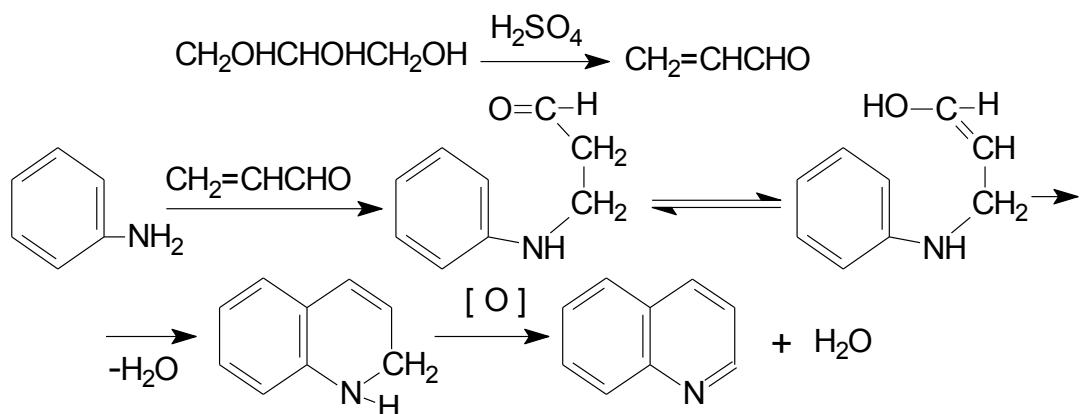
Пиридинга натрий амиди таъсир эттириб, аминопиридин олиш мүмкін (Чичибабин):



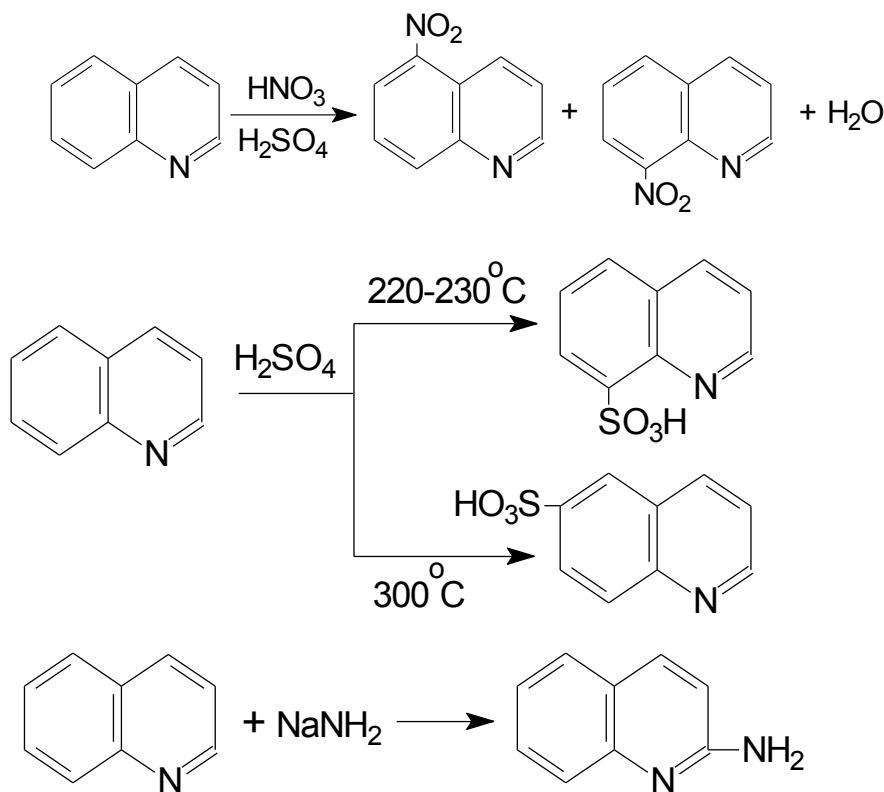
Хинолин рангсиз суюқлиқ, тошқұмیر смоласи шамда баъзи нефтлар таркибида учрайди. Формуласи:

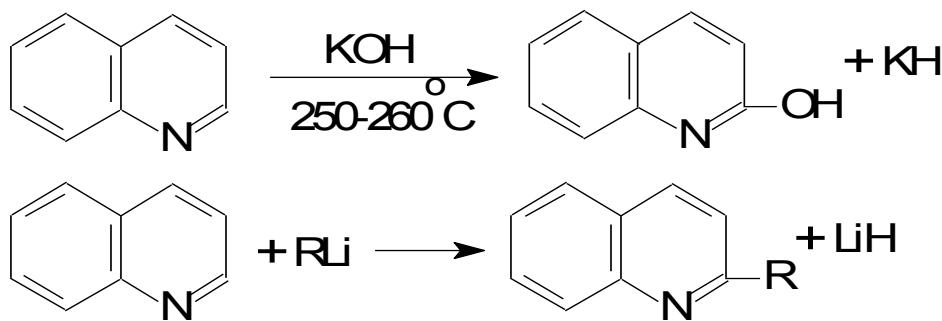


Глицерин ва концентранган H_2SO_4 аралашмаси нитробензол иштирокида қиздирилса, глицерин аввал H_2SO_4 таъсирида сув йүқотиб ақролеинга айланади, сўнгра анилин билан β -аминопропион альдегидини щосил қиласи, у эса сув молекуласини йүқотиб, дегидрохинолинга айланади ва оксидланиб хинолин щосил бўлади:



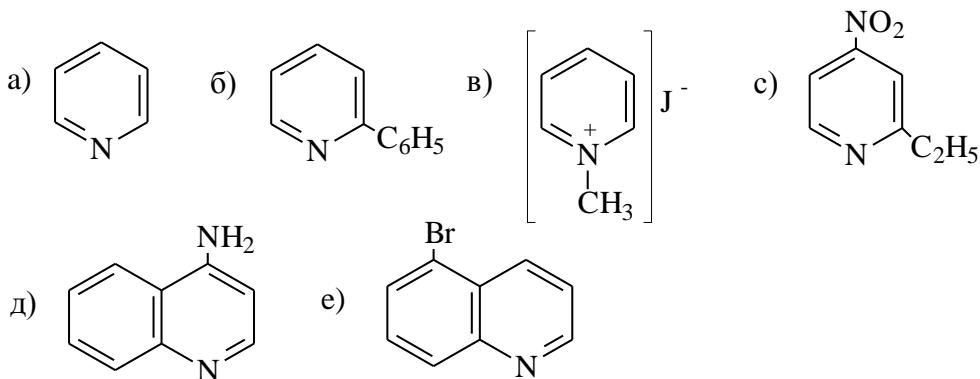
Хинолин пиридин каби реакцияларга киришади:





Назорат саволлари:

1. Формулалари қуйида көлтирилган бирикмаларни номланг:



2. Пиридинни қуйидаги моддалар билан реакцияси машсулотларини ёзинг:

- | | |
|-------------------|---------------------|
| а) хлорид кислота | б) сульфат кислота |
| в) метил йодид | г) сульфат ангидрид |
| д) натрий амиди | |

3. Пиридинни бромлаш, нитролаш ва сульфолаш реакцияларини ёзинг.

4. Бензол ва пиридин хоссаларини солиштириб, ўхшашлик ва фарқларини күрсатинг.

Адабиёт:

- О.Я.Нейланд Органическая химия. М.: «Высшая школа». 1990. С.166-172, 658-696.
- А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов Начала органической химии. М.: «Химия». 1970. Книга 2. С.288-376.
- А.Е.Агрономов Избранные главы органической химии. М.: «Химия». 1990. С.474-539.
- К.Н.Ахмедов, Щ.Й.Йүлдошев Органик кимё усуллари. 2 қисм. Т.: «Университет». 1993. 136-147 б.

Таянч сұздар:

Ион боғи, ковалент боғ, ион жуфті, орбитал, геминал, унитар назария, гомологик қатор, ИЮПАК номенклатурасы, алкил гурущ, гибридланиш, цис-, транс-изомерия, Зайцев қоидаси, электрофил, нуклеофил, π - , σ -комплекс, диен, диенофил, циклобирикиш, аддукт, алкин, Марковников қоидаси, Караш эффекти, S_N1 , S_N2 , S_Ni -реакциялар, амбидент ион, кумуш күзгү реакцияси, Попов қоидаси, альдол-кротон конденсацияси, Гриньяр реакцияси, этерификация, переэтерификация, малон эфири, галоидкислота, малеин ва фумар кислота, нитробирикма, аци-шакл, индукцион таъсир, мезомер таъсир, кето-енол таутомерия, асимметрик атом, асимметрик марказ, хирал марказ, күзгү изомерлар, антипод, рацемат, альдоза, кетоза, глюкозид гидроксили, D, L-қатор, R, S-номланиш, конформация, конформация, Байер назарияси, банан боғлар,

ароматиклиқ, Хюккель қоидаси, аренлар, орто-, мета- ва пара-изомерлар, электрофил алмашиниш, нитролаш, сулфолаш, алкиллаш, ациллаш, Зинин реакцияси, диазотирлаш, азобирикиш, гетерощалқали бирикма, ацидоблик хоссаси.

Мундарижа

	Бет
Маъруза №1. Органик кимё фани.....	3
Маъруза №2. Алканлар.....	5
Маъруза №3. Алканларни олиш усуллари ва хоссалари.....	7
Маъруза №4. Алкенлар. Изомерланиши, номланиши, олиш усуллари.....	11
Маъруза №5. Алкенларнинг хоссалари ва ишлатилиши.....	14
Маъруза №6. Диен углеводородлар.....	18
Маъруза №7. Алкинлар, номланиши ва олиш усуллари	22
Маъруза №8. Алкинларни кимёвий хоссалари.....	24
Маъруза №9. Галоидалкиллар изомерланиши, олиш усуллари.....	27
.....
Маъруза №10. Галоидбирикмаларни кимёвий хоссалари.....	30
Маъруза №11. Ди- ва полигалоидбирикмалар.....	34
Маъруза №12. Спиртлар.....	37
Маъруза №13. Тўйинмаган спиртлар.....	40
Маъруза №14. Карбонил бирикмалар.....	43
Маъруза №15. Карбонил бирикмаларнинг хоссалари.....	46
Маъруза №16. Карбон кислоталар.....	49
Маъруза №17. Карбон кислоталарнинг функционал щосиллари. Мураккаб эфирлар, ёғлар, совунлар.....	51
Маъруза №18. Тўйинмаган кислоталар.....	53
Маъруза №19. Икки асосли кислоталар.....	55
Маъруза №20. Галоидкислоталар.....	57
Маъруза №21. Карбонат кислота ва унинг хоссалари.....	60
Маъруза №22. Нитробирикмалар. Олиш усуллари, хоссалари	63
Маъруза №23. Аминлар. Тузилиши ва олиш усуллари.....	67
Маъруза №24. Аминларнинг хоссалари. Диаминлар.....	70
Маъруза №25. Алифатик диазобирикмалар.....	74
Маъруза №26. Гидрокси- ва кето (оксо-) кислоталар.....	76
Маъруза №27. Аминокислоталар ва оксиллар.....	81
Маъруза №28. Углеводлар. Моно- ва дисахаридлар.....	84
Маъруза №29. Алициклик углеводородлар.....	89
Маъруза №30. Ароматик углеводородлар. Бензол.....	91
Маъруза №31. Ароматик галоидбирикмалар.....	98
Маъруза №32. Феноллар.....	101
Маъруза №33. Ароматик оксобирикмалар.....	105
Маъруза №34. Ароматик карбон кислоталар.....	107
Маъруза №35-36. Ароматик аминлар.....	110
Маъруза №37. Гетерошалқали бирикмалар.....	117
Маъруза №38,39. Олти аъзоли гетерошалқали бирикмалар	119
Таянч сўзлар	122