

S. ISKANDAROV, B. SODIQOV

ORGANIK KIMYO NAZARIY ASOSLARI

IKKINCHI QISM

To'ldirilgan va qayta ishlangan ikkinchi nashri

*O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi
oliy o'quv yurtlarining kimyo, kimyo-texnologiya ixtisosligi
talabalari, o'qituvchilar va ilmiy xodimlar uchun o'quv
qo'llanma sifatida tavsiya etgan*



„Ta'lim nashriyoti“
Toshkent — 2012

24.2

479

KBK24.2ya7

Opranma sumie

Taqrizchilar: Toshkent kimyo-texnologiya instituti,
Buxoro va Urganch davlat universitet-
larining kimyo kafedralari

UDK 547(075)

Mazkur kitob „Organik kimyoning nazariy asoslari“ nomli o'quv qo'llanmasining ikkinchi qismi bo'lib, oliy o'quv yurtlarining kimyo, kimyo-texnologiya ixtisosligi talabalari hamda qishloq xo'jalik universitetlari talabalari, akademik litseylar, kollejlarda o'qituvchilari va ilmiy xodimlar uchun mo'ljallangan.

Qo'llanmada organik kimyoning nazariy asoslari: organik birikmalar izomeriyasi, organik reaksiyalarning asosiy turlari va ularning mexanizmi, hozirgi zamon organik sintezning prinsiplari va organik birikmalarning tuzilishini aniqlash kabi muhim masalalar yoritilgan.

*HD 41188/II
3 q.*

<i>2013/62</i> <i>A</i> <i>4856</i>	Alisher Navoiy nomidagi O'zbekiston MK
---	--

ISBN 978-9943-4002-1-4

© „Ta'lim nashriyoti“, T., 2012
© Iskandarov S., Sodiqov B., T., 2012

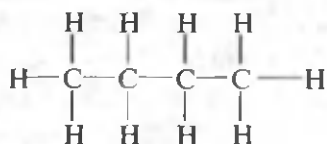
BIRINCHI BOB

ORGANIK BIRIKMALAR IZOMERIYASI

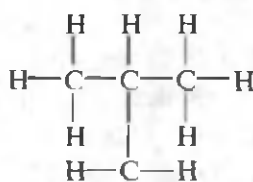
1823-yili Yu. Libix fulmin kislota — $N \equiv C - O - H$ ni sintez qildi va uning tarkibi oldin F. Vyoler topgan sian kislota ($H - N = C = O$) bilan aynan bir xil, xossalari esa tubdan farq qilishini aniqladi. Ko'p o'tmay Ya. Berselius uzum va vino kislotalarida ham shunday holni kuzatdi va bu hodisani „izomeriya“* deb atadi. Organik moddalarning noorganik moddalardan son jihatdan ko'pligining sabablaridan biri ham izomeriyadir. Organik birikmalarning hozir ma'lum bo'lgan izomeriyasini quyidagicha klassifikatsiyalash mumkin:



Molekulasida uglerod skeletining izomeriyasi mavjud bo'lgan birikmalar bir xil tipdagi** va sondagi kovalent bog'larni tutishi yoki tutmasligi mumkin. Misollar:



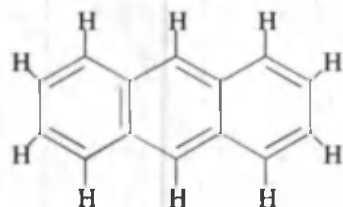
Butan



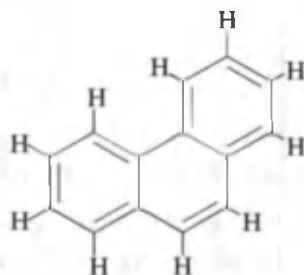
Izobutan

* „Izomeriya“ yunoncha so'z bo'lib, „isos“—teng va „meros“—qism degan ma'noni anglatadi.

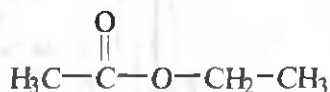
** Bir xil tipdagi bog'lar deganda molekuladagi atomlarning bog'lanish izchilligining bir xilligi tushuniladi.



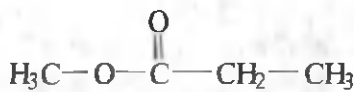
Antratsen



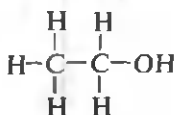
Fenantren



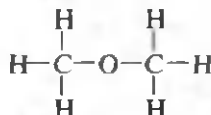
Sirka kislotasining
etil efiri



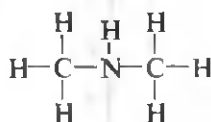
Propion kislotasining
metil efiri



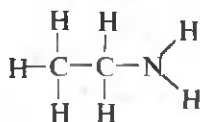
Etil spirti



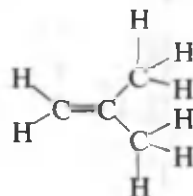
Dimetil efiri



Dimetilamin



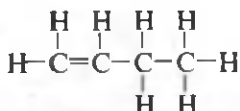
Etilamin



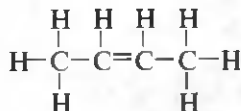
2-metilpropen (izobutilen)

Butan va izobutanning har qaysisi uchtadan C—C, o'ntadan C—H, antratsen va fenantren yettitadan C=C, to'qqiztadan C—C, o'ntadan C—H bog'lar, sirka kislotaning etil va propion kislotaning metil efirlari esa sakkiztadan C—H, bittadan C=O va ikkitadan C—O bog'lar tutadi. Buten-1, buten-2 va 2-metilpropen (izobutilen)da bittadan C=C, ikkitadan C—C va sakkiztadan C—H bog'lar mavjud. Etil spirt va dimetil efir, etilamin hamda dimetilaminlardagi kimyoviy bog'larning tipi va soni bir xil emas.

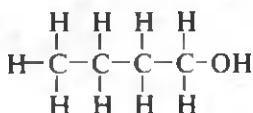
Tuzilish izomeriyasining ikkinchi turi — holat izomerlaridagi bog'lar tipi va soni o'zaro teng. Ular qo'shbo'g' yoki funksional guruhning molekuladagi holati bilan farq qiladi.



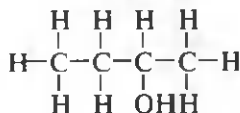
Buten-1



Buten-2

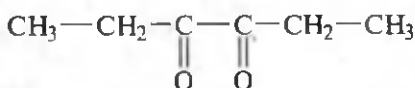


Butanol-1

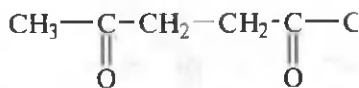


Butanol-2

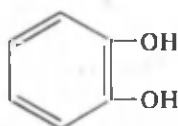
O'zaro holat izomeriyasi ham holat izomeriyasiga o'xshash bo'lib, ushbu izomerlarda bir xil funksional guruhlarining o'zaro joylashishi turlichadir:



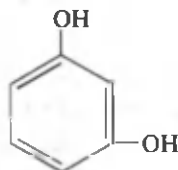
Geksandion-3,4



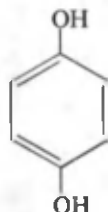
Geksandion-2,5



Pirokatexin



Rezorsin

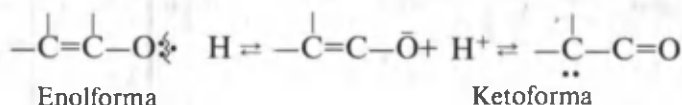


Gidroxinon

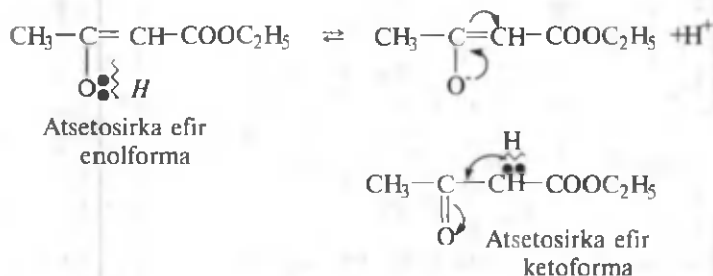
Modda molekulasidagi uglerod atomlari soni ortishi bilan tuzilish izomerlari soni keskin ko'payadi. Gomologik alkanlarning izomerlar soni bu xulosani tasdiqlaydi (1.1- jadval).

Tuzilish izomeriyasidan tashqari fazoviy izomeriya ham hisobga olinsa, izomerlar soni keskin ortadi. Masalan, $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ formulaga 366319 ta tuzilish, 3029375 ta fazoviy izomerlar muvofiq keladi. Biror atom yoki guruhning molekulaning bir qismidan ikkinchi qismiga siljishi tufayli bir-biriga o'tib turuvchi izomerlarning hosil bo'lishi va bunda elektronlarning qayta taqsimlanishiga tautomeriya deyiladi. Siljuvchi atom vodorod bo'lsa, bu hodisani prototropiya deb atash qabul qilingan.

Modda formulasi	Izomerlar soni		Modda formulasi	Izomerlar soni	
	Nazariy hisoblab topilgani	Sintez qilingani		Nazariy hisoblab topilgani	Sintez qilingani
C_3H_8	1	1	$C_{11}H_{24}$	159	24
C_4H_{10}	2	2	$C_{12}H_{26}$	355	30
C_5H_{12}	3	3	$C_{13}H_{28}$	802	13
C_6H_{14}	5	5	$C_{14}H_{30}$	1858	11
C_7H_{16}	9	9	$C_{15}H_{32}$	4347	11
C_8H_{18}	18	18	$C_{20}H_{42}$	366319	15
C_9H_{20}	35	35	$C_{30}H_{62}$	4111846763	1
$C_{10}H_{22}$	75	47	$C_{40}H_{82}$	62491178805881	
			$C_{70}H_{142}$	$5 \cdot 10^{26}$	



Misollar:



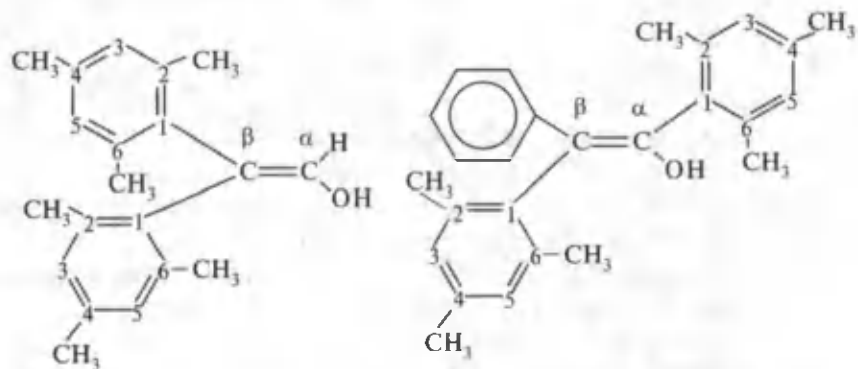
Atsetilenga suvning birikishi — Kucherov reaksiyasi mahsuloti prototropiyaga misoldir.

Prototropiyaning bu turi keto-enol tautomeriya deyilishi ma'lum. Vodorod atomi—protonning siljishidan vujudga keladigan tautomer muvozanatlar boshqa sinf birikmalarida ham ko'p uchraydi*.

Keto-enol tautomerlar beqaror. Birining ikkinchisiga aylanishi juda qisqa vaqt oralig'ida sodir bo'ladi va shu boisdan ularni in-

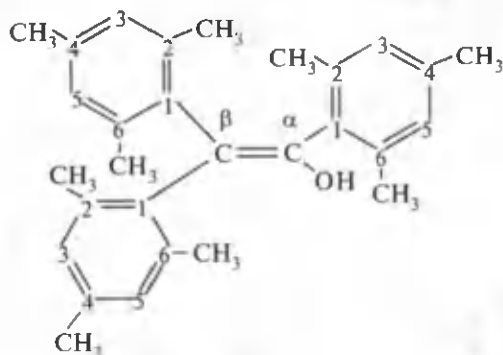
* Tautomeriya hodisasi II bobda ko'rib chiqilgan.

dividual holda olib bo'lmaydi. Lekin, 40—50- yillariga kelib almashingan vinil spirtning keto- va yenol- izomerlarini alohida ajratib olishga muvaffaq bo'lindi. Sterik qiyinchiliklar sababli yenol-tautomer ketoformaga o'ta olmaydi:



β,β -dimezitol vinil spirti

α,β -dimezitol- β -fenil vinil spirti



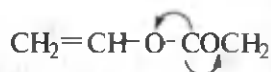
Trimezitolvinilspirt

Birikmalarning fazoviy tuzilishini aniqlash uchun ularning IQ- spektrlari o'rganildi. Mezitol guruhlar $C=C$ qo'shbog' tekisligiga perpendikulyar joylashganligidan 2,6- holatlardagi metil guruhlar gidroksil guruh vodorodining β -uglerod atomiga yaqinlashishiga yo'l qo'ymaydi. Gidroksil guruh α -uglerod atomida qanday holatda ekanligidan qat'i nazar (yuqoridagi formulalarda u qo'shbog' tekisligining o'ng tomoni pastida yozilgan), ushbu guruh vodorodi β -uglerod atomiga, molekula esa keto-shaklga o'ta olmaydi.

α,β -to'yinmagan spirtlardan farq qilib, ularning oddiy va murakkab efirlari barqaror:



Vinilmetil efir

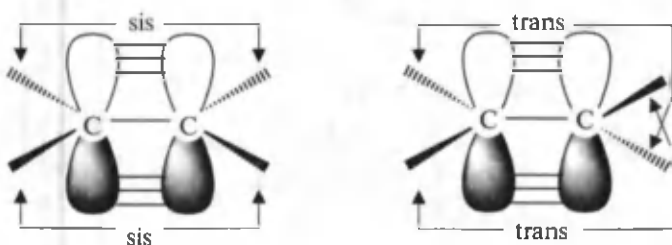


Vinil atsetat

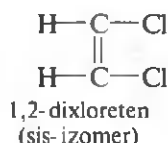
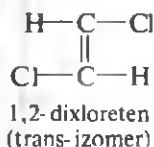
A.P. Eltekov 10 (1877-y.) va Ye. Erlenmeyer 11 (1880-y.) $\text{C}=\text{C}-\text{OH}$ guruh mavjud bo'la olmasligini, darhol qayta guruhlanib, $\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$ shaklga o'tishini aytishdi. Bu Eltekov qoidasi deyiladi. Keto- yenol halqali va shunga o'xshash barcha tipdagi tautomeriyalar batafsil keltirilgan manbani ko'rsatib o'tamiz**.

Fazoviy izomerlarda molekuladagi atomlarning bog'lanish izchilligi — bog'lar tipi va soni bir xil, ularning fazoda joylashishi turlichadir. Ba'zan stereoizomeriyani birikmadagi yuqori valentli markaziy atom yoki atomlar bilan bog'langan o'rinbosarlarning fazoda joylashishiga bog'liq bo'lgan izomeriya ham deyiladi.

Alkenlarda ko'rib o'tilgan uglerod skeleti hamda holat izomeriyasi, masalan, buten-1 va buten-2 dan tashqari geometrik sis-, trans-izomeriya ham uchraydi. Fazoviy izomeriyaning turlaridan biri hisoblangan ushbu izomeriya qo'shbo'g' uglerodlari bilan bog'langan o'rinbosarlarning fazoda turlicha joylashishi tufayli vujudga keladi**. O'xshash o'rinbosarlar qo'shbo'g' tekisligining bir tomonida joylashganda sis-, qarama-qarshi taraflarida bo'lsa, trans-izomer hosil bo'ladi.

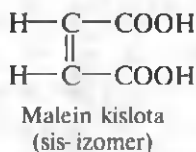
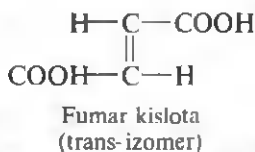
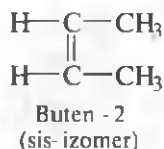
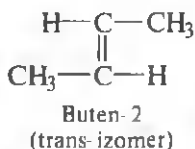


Misollar:

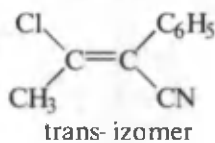
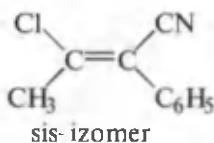
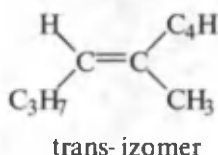
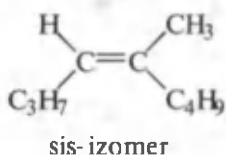


* Хьюккел В. Теоретические основы органической химии. М., ИЛ, 1955, 185–296-бетлар.

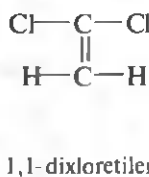
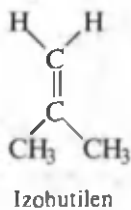
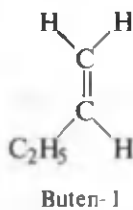
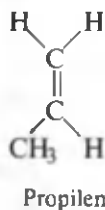
** Qora chiziq bog'ning formula yotgan qog'oz tekisligining ustiga, shtrix chizig'i esa uning ostiga biror burchak ostida yo'nalganini bildiradi.



Qo'shbog' uglerodlari bilan bog'langan o'rinbosarlarning kamida ikkitasi bir xil yoki to'rttasi to'rt xil bo'lgan geometrik izomerlar bo'lishi mumkin. Ko'rib o'tilgan izomerlar birinchi tipga kiradi. Ikkinchi tip izomerlarga ham misollar keltiramiz:



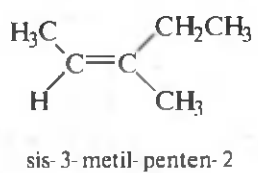
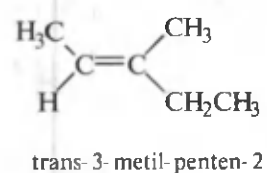
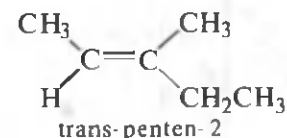
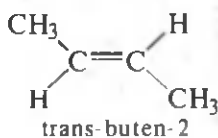
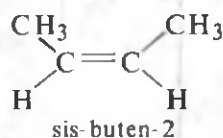
Hajmi nisbatan kichik yoki tarkibi bir-biriga yaqin o'rinbosarlar qo'sh bog' tekisligining bir tomonida bo'lsa sis-, turli tomonida bo'lganda esa trans- izomer deb qabul qilinayapti. Qo'shbog'dagi uglerod atomlari turli xil atom va guruhlar bilan bog'langan birikmalarda izomerning sis- yoki trans-tipga kirishini aniqlash qiyin. Ushbu hollarda o'rinbosarlarning mavqei hisobga olinadi. To'yinmagan uglerod atomlaridan bittasi yoki ikkitasi bir xil o'rinbosarlar tutsa, sis- trans izomeriya kuzatilmaydi.



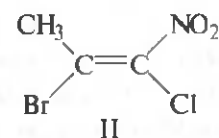
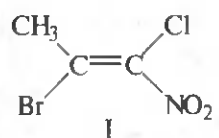
Biror izomerning ko'zgudagi aksi ikkinchi izomer bilan bir xil bo'lmasa, ularni diastereomerlar deyiladi. Sis- hamda trans-buten-2 diastereomerlardir.

Diastereomerlarning, umuman geometrik izomerlarning kimyoviy xossalari o'xshash, lekin aynan bir xil emas, fizik xossalari esa turlichadir. Ularni bir-biridan ajratish ham fizik xossalari — suyuqlanish va qaynash temperaturasi, zichligi, eruvchanligi, qutblanuvchanligidagi farqga asoslanadi.

Geometrik izomerlarni nomlashda eng uzun uglerod zanjiri tanlanadi va zanjirga nisbatan o'rinbosarlarning sis- yoki trans holati ko'rsatiladi.



Ba'zi hollarda asosiy uglerod zanjirini tanlashning imkoni bo'lmaydi. Masalan,



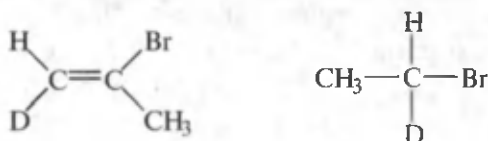
birikmaning qaysi biri sis- yoki trans-izomer ekanligini aytish qiyin. Chunki asosiy uglerod zanjiri deb I izomerda $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{Cl}$ yoki $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{NO}_2$ qabul qilinishi mumkin. Shu bois hozirgi paytda geometrik izomerlarni nomlashda *E*, *Z* nomenklatura qabul qilingan. Uning mohiyati quyidagicha.

I. Qo'shbo'g' uglerodlari bilan bog'langan o'rinbosarlarning nisbiy mavqei aniqlanadi. O'rinbosarlarning mavqei masalasi optik izomeriyaga ham aloqador bo'lganidan, shu izomeriyani ko'rib chiqqanda yana qaytmaslik uchun unga to'xtalib o'tamiz. O'rinbosarning mavqei aniqlashda ushbu kriteriyalar asos qilib olinadi.

1) Qo'shbog' uglerodi yoki asimmetrik markaz* bilan bog'langan atomning davriy sistemadagi tartib raqami qancha katta bo'lsa, uning mavqei ham shuncha yuqori bo'ladi.

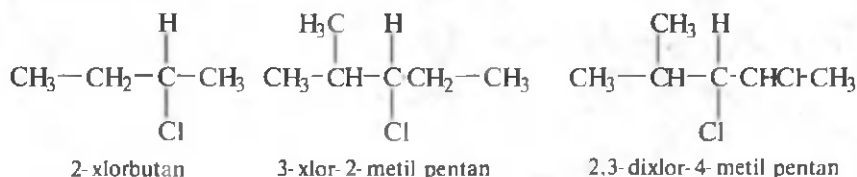


Agar atomlar bitta elementning izotoplari bo'lsa, massa soni katta bo'lgan izotopga ustunlik beriladi. Masalan,

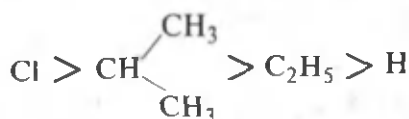


birikmalar o'rinbosarlarining mavqei $Br > C > D > H$ tartibda o'zgaradi.

2) Qo'shbog' uglerodlari yoki asimmetrik uglerod atomi bir xil atomlar bilan bog'langan hollarda $CH_3 < C_2H_5 > (CH_3)_2CH$ o'rinlidir.

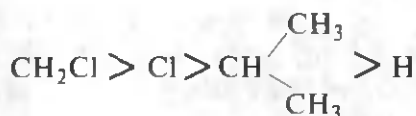


2-xlorbutanda optik faol (3) uglerod atomi bir xil 2 va 4, 2 uglerod atomi esa uchta H, H, C, 4 uglerod atomi ham uchta H, H, H atomlar bilan bog'langan. H, H, C > H, H, H bo'lganidan, ikkilamchi butilxloridda optik faol uglerod atomi bilan bog'langan o'rinbosarlarning mavqeyi $Cl > C_2H_5 > CH_3 > H$ kabidir. 3-xlor-2-metilpentanda izopropil guruhi C, C, H atomlarining mavqeyi etil guruhniki C, H, H dan katta va o'rinbosarlarning mavqeyi



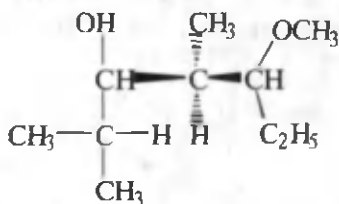
tartibda o'zgaradi. 2, 3-dixlor-4-metilpentan uchun 2 atom: Cl, H, H; 4 atom: C, C, H

* Asimmetrik markaz – to'rtta har xil o'rinbosarlar tutuvchi atom. Qarang: Optik izomeriya.



Ikkita uglerod atominikidan (C, C, H) bitta xlor atomining mavqeyi katta. Chunki ikkita uglerod atomining tartib nomerlari qo'shilganda ham xlor atominikidan kichik.

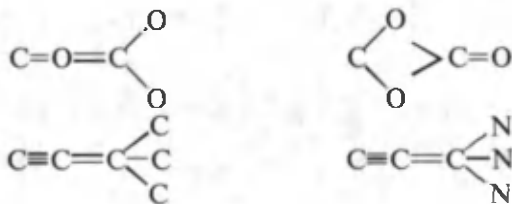
Yuqoridagi mulohazalarga ko'ra, $(\text{RO})_3\text{C} > (\text{RO})_2\text{CH}_2 > > \text{ROCH}_3$ (30 > 20 > 10) o'rinlidir. Agar qo'shbog' uglerodlari yoki optik faol markaz bilan bog'langan uglerod atomlari atrofida bir xil o'rinbosarlar tutsa, ularning mavqeini aniqlashda hisoblashni atom massasi katta bo'lgan atom tomonga qarab davom ettiriladi. Misol:



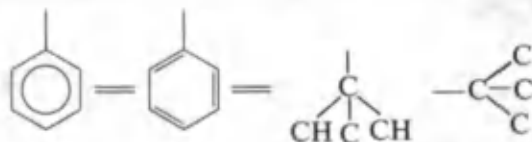
5- metoksi-2,4- dimetil- 3- heptanol

Optik faol markaz bilan bog'langan uglerod atomlari har ikkala — I hamda II qismda O, H, C o'rinbosarlar tutadi. Shu boisdan hisoblashni bo'laklarda massasi katta kislorod atomi tomon davom ettiramiz. I qismda kislorod atomi vodorod, II da esa uglerod atomi bilan bog'langan. $\text{C} > \text{H}$ bo'lganligidan, $\text{I} < \text{II}$.

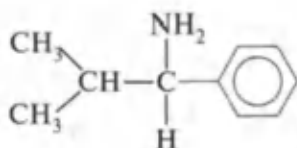
3) Qo'shbog' va uchbog' bilan bog'langan atomlar muvofiq ravishda ikkita va uchta atom deb qaraladi (lekin haqiqiy):



Fenil guruhi C_6H_5 ni C, C, C deb qabul qilinadi. Sababi, Kekulening ikkita tuzilishidan qaysi biri e'tiborga olinsa ham



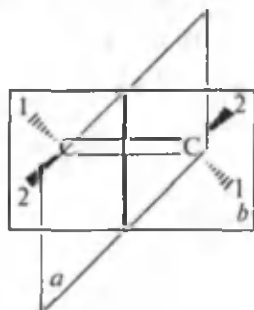
— fragment hosil bo'ladi, masalan, 1-amino-2-metil-1-fenilpropan



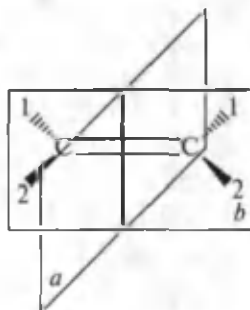
uchun $NH_2 > C_6H_5 > CH(CH_3)_2 > H$.

Azot atomining tartib raqami uglerodnikidan katta bo'lganidan $NH_2 > C_6H_5$. Ko'rilganlarga asosan $HC=O > CH_2OH$, $C_6H_5 > (CH_3)_2CH$, $C \equiv N > (CH_3)_2N$ o'rinalidir.

II. Qo'shbog' yoki optik faol uglerod atomi atrofidagi o'rinbosarlarning mavqei aniqlangandan keyin, ularni mavqeining ortib borishi tartibida nomerlab chiqiladi. Mavqelari nisbatan eng katta ikkita o'rinbosar qo'shbog' tekisligining bir tomonida, ya'ni sis holatda bo'lsa, bu izomerni Z^* , turli tomonida — trans joylashganida esa E^{**} kabi belgilanadi.



E-izomer



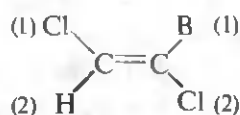
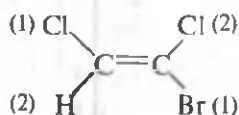
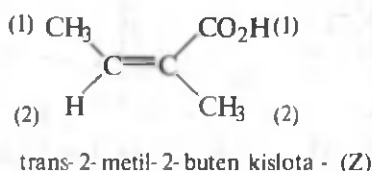
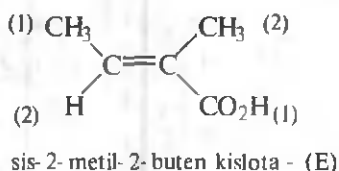
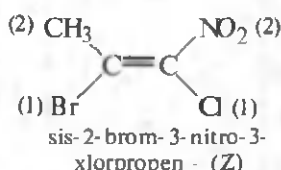
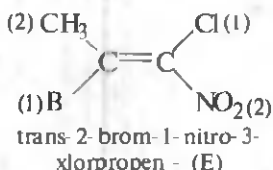
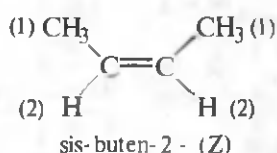
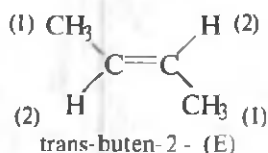
Z-izomer

* Zugatten— birga, bir tomonida.

** Entgegen— qarama-qarshi. aksincha.

Geometrik izomerlarning E, Z klassifikatsiyasi muayyan izomer uchun klassik *sis*- *trans* belgilash bilan mos kelishi yoki kelmasligi mumkin.

Misolalar:

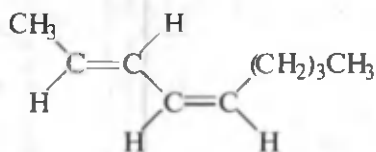


Ikki yoki undan ortiq qo'shbog' tutuvchi birikmalarda ham geometrik izomeriya kuzatiladi. Bunday birikmalar ikki xil:

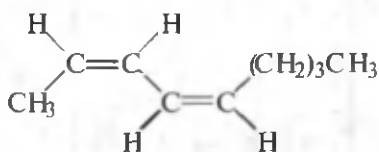
1) Qo'shbog'lar bitta yoki ikkita oddiy bog' orqali ajratilgan — izolirlangan qo'sh bog'li dienlar.

2) Qo'shbog'lar yonma-yon joylashgan allen yoki kummulen tipdagi birikmalar.

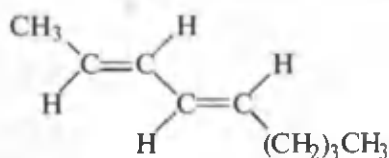
Dienlardagi izomerlar soni xuddi shuncha sondagi uglerod atomi tutuvchi birqo'sh bog'li birikmalarnikidan ortiq.



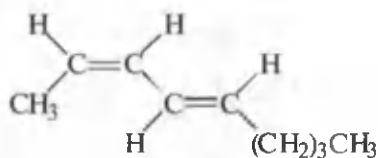
trans, *sis*-2,4-nonadiyen - (E,Z)



sis, *sis*-2,4-nonadiyen - (Z,Z)

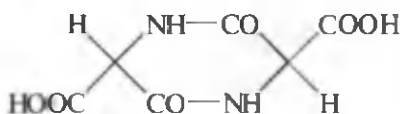


trans, trans-2,4-nonadiyen - (E,E)

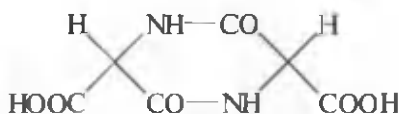


sis, trans-2,4-nonadiyen - (Z,E)

O'rinbosarlar bir xil bo'lganda, masalan, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ guruh metil bilan almashtirilsa, trans-, sis- va sis-, trans- izomerlar ekvivalent bo'lib qolganligidan, ularning soni uchga teng. Sis-trans izomeriya geterotsiklli halqalar tutuvchi birikmalarda ham kuzatiladi:

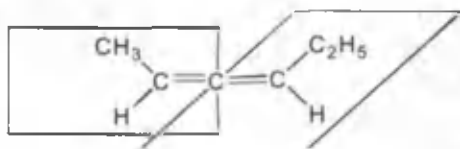


trans-izomer

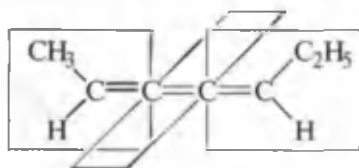


sis-izomer

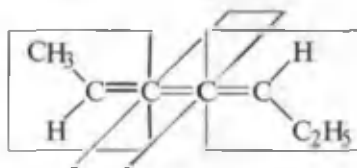
Allenlarda sis-trans izomeriya mavjud emas. Chunki o'rinbosarlar tutuvchi uglerod atomlari bitta tekislikda joylashmaydi.



Toq sondagi qo'shbog'lar tutuvchi kummulenlarda sis- trans izomeriya mavjud:



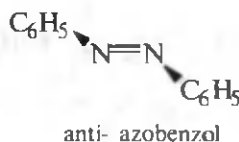
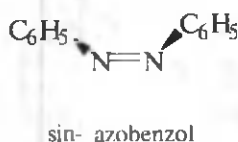
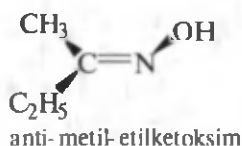
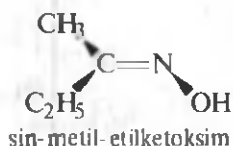
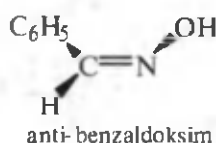
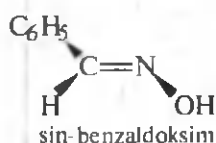
sis-izomer



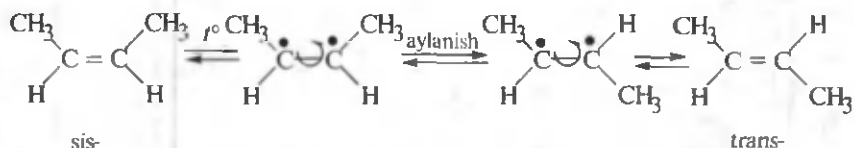
trans-izomer

Geometrik izomeriya nafaqat $\text{C}=\text{C}$, balki $\text{C}=\text{N}$ va $\text{N}=\text{N}$ bog'lar tutadigan oksimlar, azoksi, gidrazon va azobirikmalarda ham uchraydi. Ularda sis- o'rniga „sin“, trans- o'rniga „anti“ terminlari qo'llaniladi. Aldegidlarning oksimlarida gidroksil hamda aldegid guruhlari vodorodining, ketonlarning xuddi shunday birikmalarida esa, OH guruh va uglevodorod radikalining o'zaro joylashishi nazarda tutiladi.

Misollar:

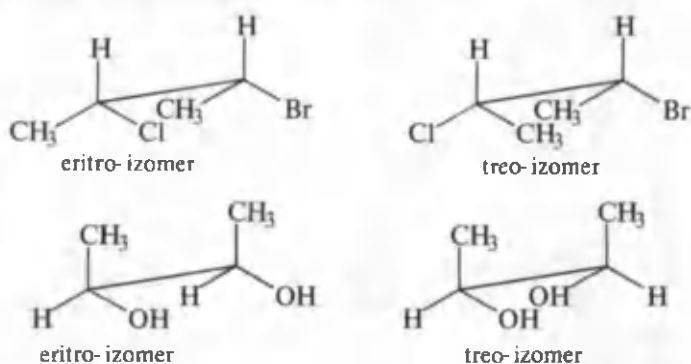


Ma'lumki, geometrik izomeriya qo'shbog' tutuvchi atomlar — C = C, C = N, N = N o'rtasida odatdagi sharoitda erkin aylanishning bo'lmasligi tufayli kelib chiqadi. Erkin aylanish mavjud bo'lishi uchun σ -bog'ga perpendikulyar joylashgan qo'shbog' — elektronlari bulutining qoplanishi buzilishi — π -bog' uzilishi kerak bo'ladi. Bog'ni uzish uchun ancha, taxminan 167,36—251 kJ/mol energiya sarflash zarur. Ushbu energiyani energetik to'siq ham deyiladi. Bunday katta energiya nisbatan yuqori temperaturalarda hosil qilinadi. Uning ta'sirida π -bog' uziladi va uglerod atomlari C—C oddiy bog' atrofida erkin aylana oladigan bo'lib qoladi:



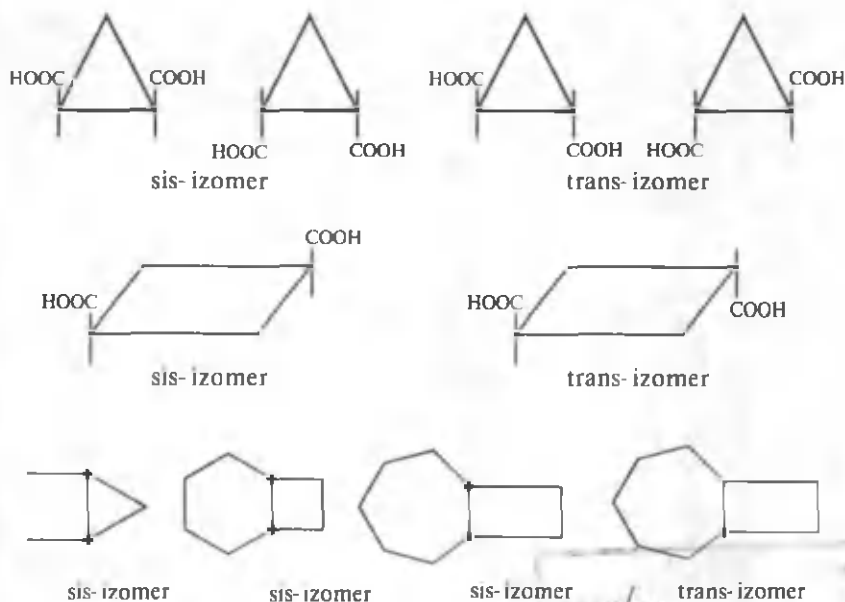
Xona temperaturasi qo'shbog'ni uzish uchun yetarli bo'lmaganidan, odatdagi sharoitlarda erkin aylanish mavjud emas. Xulosa shuki, C—C bog' atrofida bunday aylanishga halaqit beradigan omillar, masalan, uglerod atomlari hajmdor o'rinbosarlar bilan bog'langan hollarda, sis-trans izomeriyani qo'sh bog' tutmaydigan birikmalarda ham kuzatish mumkin. Eritro-treo

izomeriya bunga misol bo'la oladi. Izomeriyaning ushbu turi doimo optik izomeriya bilan bog'liq bo'lib, eritro-izomer sis-, treo-izomer trans-shaklga muvofiq keladi. Eritro-treo izomeriya ikkita optik faol uglerod atomini tutuvchi birikmalarda uchraydi

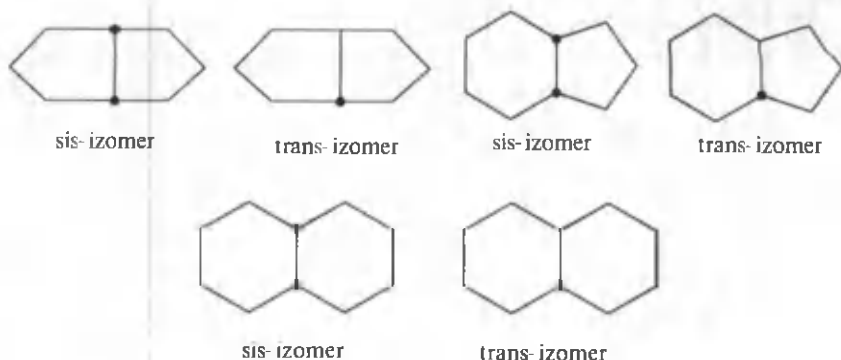


Har ikkala o'rinbosar C—C fragment yotgan tekislikning bir tomonida bo'lsa eritro-, turli tomonida joylashsa treo- izomer deyilishi ma'lum.

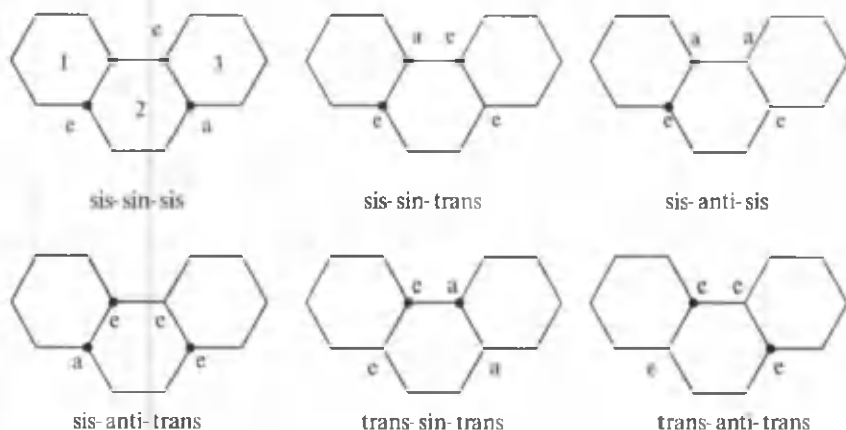
Halqasimon tuzilishli birikmalarda, ayniqsa, ikkita, uchta halqa o'zaro bog'langan hollarda ham geometrik izomeriya kuzatiladi. Bu tip birikmalarga misollar keltiramiz:



3/62
4850



Halqalar tutashgan joydagi qora nuqtalar shu uglerod atomlari bilan bog'langan vodorod atomlarining formula yotgan qog'oz tekisligining ustida, nuqta qo'yilmagani esa, uning ostida joylashganini bildiradi. Uch yoki undan ortiq halqali birikmalar uchta halqa uchun ham umumiy bo'lgan uglerod atomlarini tutsa, ular perikondensirlangan yoki peritsiklik birikmalar deyilishi ma'lum. Pergidrofenantrenda chetki halqalarning o'rtadagi halqa bilan birikish holatini sis-trans, chetki halqalarning bir-biriga nisbatan joylashish yo'nalishini esa, sin-anti deb atash qabul qilingan. Masalan, pergidrofenantren uchun oltita geometrik izomer yozish mumkin*.



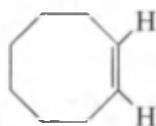
* Raqamlar bilan izomerlarning barqarorlik jihatdan egallaydigan o'rni ko'rsatilgan. a— aksial, e—ekvatorial degani.

Halqasimon birikmalarda halqalarning birikishini nuqtalar holida ifodalanadi. Bog'lar yo'nalishlarini uchi o'tkir hamda o'tmas strelkalar ko'rinishida ifodalash ham ko'p qo'llaniladi. Bu ifodalashning mohiyati sis-trans izomeriyani ko'rib chiqilganda bayon qilingan edi.

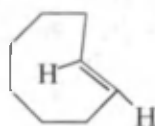
Pergidrofenantrenning sis-sin-sis izomerida uchala halqa ham o'zaro sis- birikkan. Sis-sin-trans izomerda 1, 2 halqalar sis, 2, 3 trans, 1, 3 esa sis- bog'langan. Geometrik izomerlardan farqlash uchun — sis joylashishni „sin“ (sisoid), transni esa „anti“ (transoid) deb atash qabul qilingan.

Uch a'zoli halqa to'rt, besh, olti a'zoli halqa bilan, to'rt a'zoli halqa besh va olti a'zoli halqalar bilan faqat sis- birikishi aniqlangan.

Ko'p halqali birikmalarda va steroidlarda geometrik izomeriya ko'p uchraydi. Aksariyat hollarda sterik omillar tufayli trans-izomer sig'a nisbatan barqaror. Lekin bu qat'iy qoida emas. O'rinbosarlarning sis- joylashishi vodorod bog' hosil bo'lishiga imkon beradigan hollarda sis- izomer barqarorligi transnikiga nisbatan yuqori. Halqali alkenlarning ham sis- izomerlari barqaror. Masalan, sis-tsiklookten trans- izomeriga nisbatan energiyani kam tutadi



sis- tsiklookten

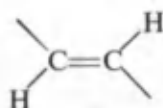


trans- tsiklookten

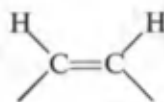
Sis-, trans- izomerlarni fizik xususiyatlariga, yonish va gidrogenlanish issiqliklariga, IQ, YAMR- spektroskopiya ma'lumotlariga asoslanib bilib olish hamda ularning konfiguratsiyasini aniqlash mumkin. Trans- izomerda o'rinbosarlar simmetrik joylashganidan, ular dipol momentiga ega bo'lmaydi yoki u sis- izomernikiga qaraganda juda kichik. Sis- va trans- izomerlar molekularining qutbliligidagi farq ularning qaynash va suyuqlanish temperaturasiga ta'sir ko'rsatadi. Sis- izomerlar nisbatan yuqori temperaturada qaynaydi. Nosimmetrik tuzilishli bo'lgani uchun kristall panjarada zich joylasha olmaydi va trans- izomerlarga qaraganda oson suyuqlanadi. Yonish issiqligini o'lchash izomerlarni CO₂ va H₂O gacha oksidlashga asoslanadi. Nisbatan barqaror izomerning yonish issiqligi kichik qiymatga ega. Ushbu izomer yonganda oz miqdor energiya ajraladi. Shu usulda trans- buten-2,

sis-buten-2 ga nisbatan 4 kJ/mol energiyani kam tutishi aniqlangan. Hidrogenlanish issiqligi — 1 mol alken hidrogenlanganda chiqadigan energiyalarni o'lash ham, trans- buten-2 hidrogenlanganda sis-buten - 2 ga nisbatan 4 kJ/mol energiya kam ajralishini ko'rsatdi.

Etilenning dialmashigan hosilalarining trans- izomerlarida 965 cm^{-1} da intensiv yutilish maksimumi kuzatiladi. Sis- izomerlarda bu maksimum mavjud emas. Dialmashigan hosilalarning YaMR- spektrlari o'rganilganda, trans- izomerlar uchun spin-spin ta'sir konstantasi* qiymati sis - izomerlarnikidan katta ekanligi aniqlandi



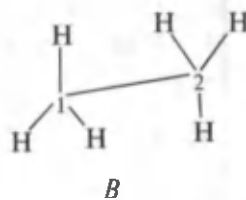
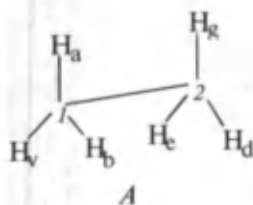
trans. $J_{HH} = 11 - 18\text{ Hz}$



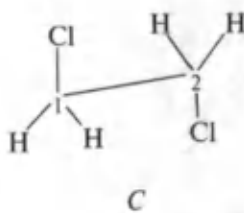
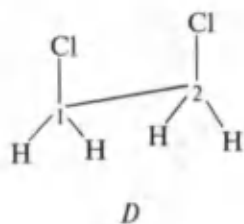
trans. $J_{HH} = 6 - 10\text{ Hz}$

Tri- va tetraalmashigan izomerlar uchun dialmashigan etilen hosilalari sis- hamda trans- izomerlarining IQ va YaMR- spektrlaridagi ushbu muvofiqlik kuzatilmaydi.

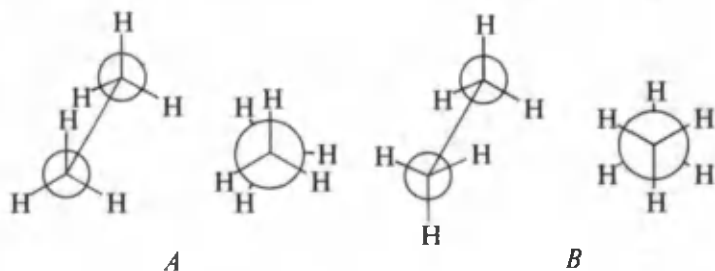
Konformatsion izomeriya. Metan molekulasidagi C—H, etanda C—H va C—C bog'lar σ -bog'lar bo'lib, uglerod va vodorod atomlari shu bog'lar atrofida erkin aylana oladi. Bunday aylanishning bo'lishiga sabab, aylanish jarayonida bog' hosil qiluvchi sp^3 - gibril orbitallar qoplanish simmetriyasining o'zgarmay qolishidir. Ana shu erkin aylanish konformatsion izomeriya deb ataluvchi izomeriyaning vujudga kelishiga sababchi bo'ladi. Molekuladagi kimyoviy bog'larni uzmasdan, undagi atomlarning bir yoki bir necha oddiy bog' atrofida erkin aylanishi tufayli vujudga keladigan molekulaning turli holatlariga konformatsiya deyiladi. Erkin aylanish sodir bo'lishi uchun juda kichik miqdor energiya yetarli:



* YaMR- spektroskopiya haqida III bobga qarang.

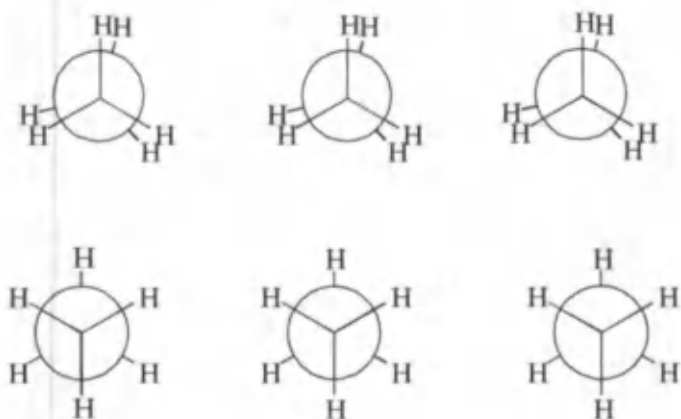


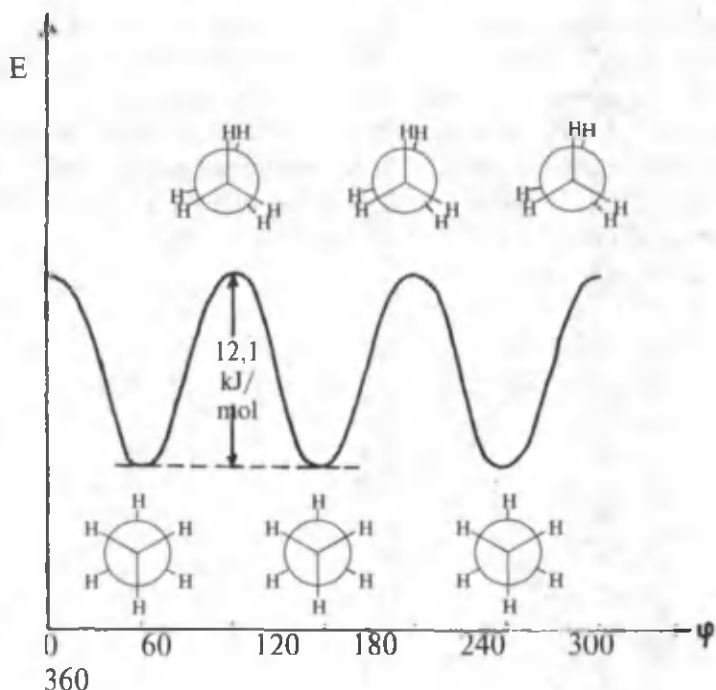
Etan molekulasidagi atomlar *A* yoki *B* kabi joylashishi mumkin. *A* konformatsiyada 1 va 2 uglerod atomlari bilan bog'langan vodorod atomlari bir-birining orqasida joylashgan. C—C bog' bo'ylab qaralsa, H_a, H_b, H_d atomlar H_e, H_f, H_g larni to'sib turadi. *B* holatda esa birinchi uglerod atomi bilan bog'langan vodorod atomlari, ikkinchi uglerod atomlariga birikkan xuddi shunday atomlarning o'rtasidadir. Bu ikkala konformatsiyaning farqi, 1,2-dixlor etanda (*D*, *C*) yaqqol ko'rinadi. *A* va *B* ni to'silgan, *B* va *C* ni esa tormozlangan yoki antikonformatsiya deb atash qabul qilingan. *B* va *C* da atomlarning trans- joylashgani ko'rinib turibdi. Geometrik izomerlar bilan chalkashtirmaslik uchun „trans“ o'rniga „anti“ termini qo'llaniladi. Konformatsiyalarni bu tarzda ifodalashni perspektiv formulalar deyiladi. Ularni ifodalashning proeksion usuli ham mavjud bo'lib, uni birinchi bo'lib taklif qilgan olim M.S. Nyumen nomi bilan „Nyumenning proeksion formulalari“ deb ataladi. Proeksion formulani yozish uchun molekulaga uning bir tomonidan qaraladi. Aylanish sodir bo'ladigan eng yaqin uglerod atomini nuqta bilan ifodalanadi. Bu nuqtadan bir-biridan baravar burchak ostida joylashgan uchta radius-chiziq chiqariladi. Radius chiziqlar bog'larni bildiradi. Kuzatuvchidan uzoqroq joylashgan uglerod atomi aylana ko'rinishida yoziladi va undan ham radius chiziqlar chiqariladi. *A*, *B* konformatsiyalar Nyumen usulida quyidagicha yoziladi:



Bu ikkala *A* va *B* konformatsiyalar oralig'ida o'nlab boshqa

holatlar bo'lishi mumkin. Ularning qaysi biri etan molekulasining haqiqiy konformatsiyasini ifodalaydi degan savolga „hammasi“ deb javob berilsa to'g'ri bo'ladi. Etandagi uglerod atomlarini bog'lovchi σ -bog' shu atomlar yadrolarini tutashtiruvchi to'g'ri chiziq bo'ylab simmetriyaga ega. Bu yadrolar o'rtasidagi elektron bulutlarning qoplanishi va bog'ning mustahkamligi molekuladagi atomlar joylashishining barcha holatlarida bir xil demakdir. *A* va *B* holatlarning bir xilligiga ishonch hosil qilish uchun uglerod atomlaridan birini 180—ga burish kifoya. Bunday burilish molekulada odatdagi sharoitda o'z-o'zidan amalga oshganidan, uglerod-uglerod oddiy bog' atrofida erkin aylanish mavjud deymiz. Aslida bu aylanish erkin bo'lmasdan muayyan energiya sarfi — energetik to'siq bilan bog'liq. *A* ni *B* ga, *B* ni *C* ga yoki aksincha aylantirish uchun energiya chiqarilishi yoki yutilishi zarur. Molekula *B* va *C* holatda bo'lganda uning potensial energiyasi minimal bo'ladi. Chunki bu holatlarda vodorod hamda xlor atomlari o'rtasidagi masofa nisbatan uzoq va shu atomlar elektronlarining hamda yadrolarining o'zaro itarilishi zaif. Molekulaning potensial energiyasi atomlar orasidagi itarilish kuchlari bilan ham belgilanganidan, potensial energiya kichik qiymatga ega. *A* va *B* holatlarda esa uning bu energiyasi katta. Chunki vodorod atomlari bir-biriga nisbatan yaqin joylashgan. Bayon qilinganlar 1.1-rasmda grafik tarzda ifodalangan.





1.1-rasm. Etan molekulasini potensial energiyasining uglerod — uglerod oddiy bog' bo'ylab aylanish burchagiga bog'liqligi.

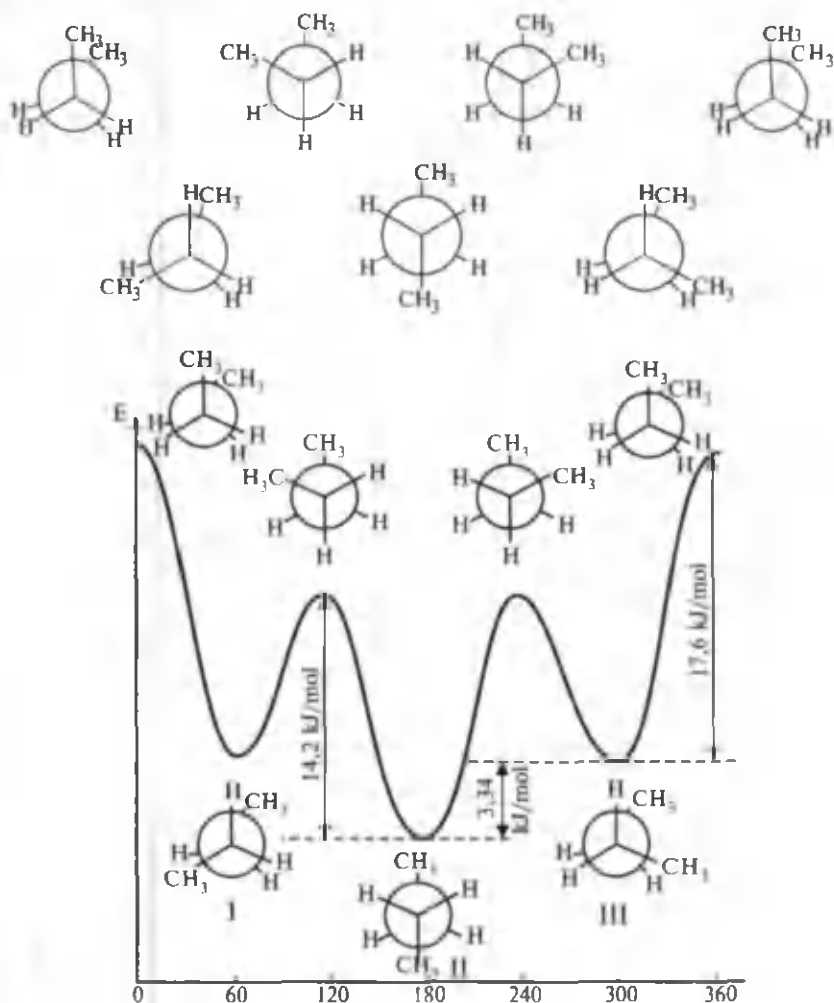
To'silgan va tormozlangan konformatsiyalarning bir-biriga o'tish energiyasi 12,1 kJ/molga tengligi rasmdan ko'rinib turibdi. Bu energiya nisbatan kichik bo'lganidan *A* va *B* konformatsiyalar xona temperaturasida ham bir-biriga o'ta oladi. Izomerlarning bir-biriga aylanish energiyasi shu qiymatga tengligi termodinamik va spektroskopik usullar yordamida aniqlangan.

1.2-rasmda *n*-butan molekulasini bo'lishi mumkin bo'lgan asosiy holatlar hamda molekula potensial energiyasining aylanish burchagi bilan bog'liqligi keltirilgan.

Molekulaning potensial energiyasi minimum bo'lgan barqaror holatlar ikki xil. Etan molekulasida bu holatlarning hammasi bir xil energiyaga ega.

Rasmdan ko'rinadiki, butanda energetik minimumlar hajmdor metil guruhlar bir-biridan eng uzoq — o'zaro itarilish zaif I hamda nisbatan yaqin joylashgan — ta'sirlashish sezilarli bo'lgan

II va III holatlarga muvofiq keladi. I ni trans- yoki anti-, II va III ni esa gosh yoki buralgan konformatsiya deyiladi. Buralgan konformatsiyalarning o'zi ikkita (1.2- rasmga q.) va ular bir-birining ko'zgidagi aksi bo'lganidan enantiomerlar hisoblanadi. Anti va gosh konformatsiyalarni esa diastereomerlar deb ataladi. Uchta konformer holida mavjud bo'la oladigan butan molekulasini ko'proq vaqt anti, kamroq muddat davomida gosh konformatsiyalar — II va III holatida bo'ladi.



1.2- rasm. n - butan molekulasini potensial energiyasining C — C bog' atrofida aylanish burchagiga bog'liqligi.

Istalgan biror birikma konformatsion izomerlarining bir-biriga o'tishidagi energetik to'siq uncha katta bo'lmagani uchun, ularni odatdagi sharoitda alohida ajratib olib bo'lmaydi. Lekin ushbu izomerlarning mavjudligini spektroskopik yoki termodinamik usullar yordamida isbotlash mumkin. Normal butanda energetik to'siq — 14 va 17,6 kJ/mol etandagiga nisbatan taxminan 12 kJ/molga ko'p bo'lsa ham, bu miqdor energiya butanning konformerlarini alohida ajratib olishga imkon bermaydi. Bir-biriga xona temperaturasida aylana oladigan izomerlarni alohida ajratib olish uchun, ularning energiyalari farqi 64–80 kJ/mol atrofida bo'lishi talab qilinadi. Biroq, bir izomerdan ikkinchisiga o'tishdagi energetik to'siq ancha katta va ularni individual holda ajratishga imkon beradigan konformatsion izomerlar mavjud bo'lib, bular difenil va uning hosilalaridir. Ularni atropoizomerlar deyilishi ma'lum.

Konformatsion izomerlarning barqarorligi atom va guruhlarning Van-der-Vaals itarilish va tortishish kuchlari, ya'ni sterik omillarga bog'liq.

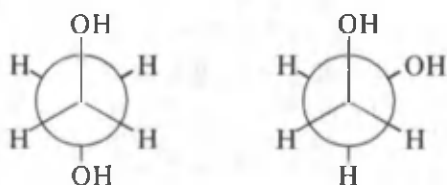
Etanning tormozlangan va butanning anti- hamda buralgan (gosh) konformatsiyalarining nisbiy barqarorligi ulardagi Van-der-Vaals itarilish kuchlarining zaifligi tufaylidir. Konformerlarning bir-biriga o'tishidagi energetik to'siqning katta-kichikligi asosan sterik omillar bilan belgilanadi. Bundan tashqari, energetik to'siq kattaligi bog'ni hosil qiluvchi atomlarning tabiati va gibridlanish holatiga, ular bilan bog'langan o'rinbosarlarning fazoda joylashishiga ham bog'liq. Uglarod atomi bilan bog'langan atom yoki o'rinbosarning hajmi kattalashuvi bilan to'siq energiyasi ham ortadi. Masalan, etanning ftorli hosilasi uchun energetik to'siq 13,81 kJ/mol, brometan uchun esa 14,93 kJ/mol ga teng. Atom hajmi ortgani uchun sterik omil ta'siri kuchaygan. Dimalmashigan etan hosilalari, masalan, 1,2-dixloretanning anti-konformatsiyada bo'lishiga, C—Cl qutbli bog'dagi manfiy zaryadlangan xlor atomlarining bir-biridan itarilishi — elektrostatik yoki dipol ta'sir ko'proq sababchidir.

Darhaqiqat, elektronlar difraksiyasi, IQ- va mikroto'lqin spektroskopiyalar yordamida olingan ma'lumotlar propil bromid anti-emas, gosh-konformatsiyada bo'lishini tasdiqladi. $\text{CH}_3\text{—C}$ va C—Br bog'larning qutbliligi tufayli CH_3 guruh va atomi o'zaro tortilib, bir-biriga yaqin joylashishga intiladi. Anti-konformatsiyada ular, aksincha, uzoq joylashadilar. C—F, C—Cl, C—Br bog'larning dipol momentlari deyarli bir xil ekanligi hisobga olinsa, gosh-

konformerlar ichida eng barqarori propil floriddir. Chunki fluor atomining o'lchami brom va xlornikiga nisbatan kichik.

Gosh-konformatsiyaning barqarorligiga ko'pincha molekula ichida hosil bo'ladigan vodorod bog'lar sababchi bo'lishi ham mumkin. Atom yoki guruhlar anti-holatda joylashganda vodorod bog'larning hosil bo'lishi qiyin.

Vodorod bog' tufayli etilenglikol molekularining ko'pchilik qismi gosh-konformatsiyani egallaydi:

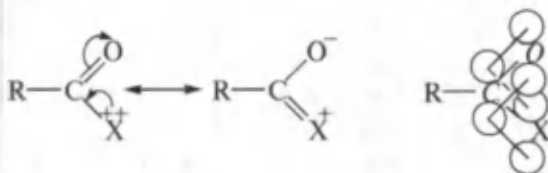


Gosh-konformatsiya antiga nisbatan 3,8 kJ/molga barqarorligi aniqlangan.

Spektroskopik tadqiqotlar va kvant kimyoviy hisoblashlar C—X (X — geteroatom), $C_{sp^3} - C_{sp^2}$ va $C_{sp^3} - C_{sp}$ bog'lar atrofida aylanish energetik to'sig'i, $C_{sp^3} - C_{sp^3}$ bog'nikidan kichik bo'lishini ko'rsatdi.

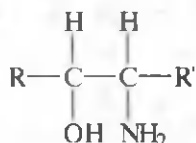
$C_{sp^2} - X$ (X — geteroatom) tipdagi birikmalarda energetik to'siq, aksincha, $C_{sp^3} - C_{sp^3}$ bog'ga nisbatan katta. Elektronografiya usuli yordamida to'yinmagan birikmalar — sirka aldegid, propilen va propan aldegidlarning ekliptik konformatsiyada bo'lishi aniqlangan.

Geteroatom umumlashmagan jufti p -elektron bulutining qo'shbog' π -buluti bilan $\pi-p$ tutashishi* $C_{sp^2} - X$ bog' atrofida erkin aylanishga halaqit beradi

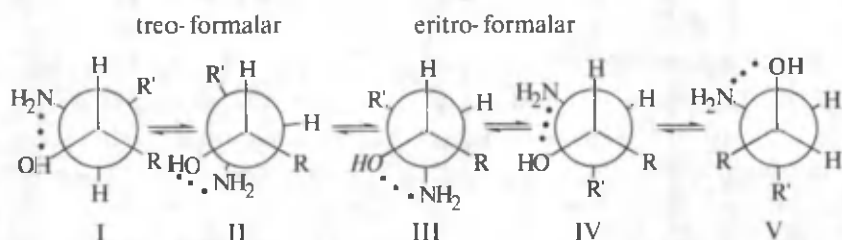


Masalan, metilaminda to'siq energiyasi 8,1, metanolda 4,4 etanda 12,05 kJ/molni tashkil qiladi. Atsetamid uchun esa u 83,6 kJ/molga baravar. Metilaminda energetik to'siqning kattaligiga, undagi $\pi-p$ tutashish sababdir.

Molekulaning u yoki bu konformatsiyada bo'lishiga undagi ichki vodorod bog'larning ta'siri juda ko'pchilik birikmalarda kuzatiladi. Masalan,

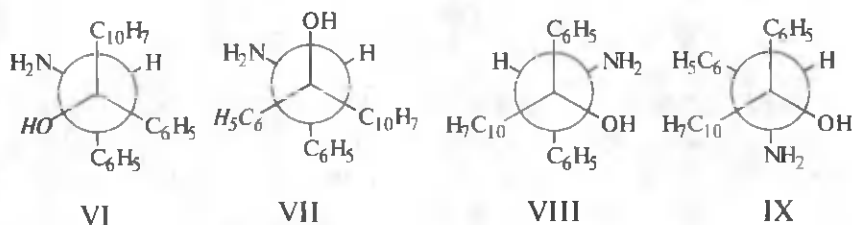


tuzilishli aminospirt uchun quyidagi konformatsiyalarni yozish mumkin:

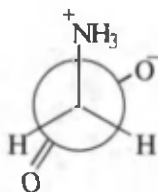


I, II, III konformatsiyalarda gidroksil va amino-guruhlar vodorod bog'lar hosil qiladi. II konformatsiya nisbatan beqaror. IV va V konformatsiyalar o'xshash. IV konformatsiyada hajmdor o'rinbosarlar — R va R' ning bir-biridan itarilishi bois, OH hamda NH₂ guruhlar ham uzoqlashgan va mustahkam vodorod bog' yuzaga kelmaydi. IV konformatsiyada esa hajmdor radikallar R va R' ning bir-biridan uzoqda bo'lishiga intilishi sabab, OH va NH₂ guruhlar ham o'zaro uzoq joylashadilar hamda mustahkam vodorod bog'lar hosil qila olmaydilar. Shu boisdan III konformatsiya nisbatan eng barqaror.

Uchlamchi aminospirt — 2-amino — 1-naftil — 1,2-difeniletanol IQ- spektrida mustahkam vodorod bog'ga muvofiq keluvchi yutilish maksimumi kuzatiladi. U holda aminospirtning amino — va gidroksil guruhlar yaqin joylashgan hamda vodorod bog' mavjud bo'lgan VI, VII, VIII, IX konformatsiyalar barqaror bo'lishi zarur.

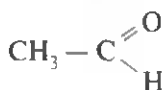
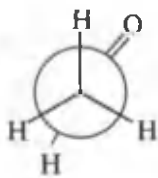


VI konformatsiyada fenil guruhlarining o'zaro itarilishi amino- va gidroksil guruhlarini bir-biridan uzoqlashtiradi. Vodород bog' yuzaga kelmaydi va bu konformatsiya nisbatan beqaror. VII konformatsiyada ikkita fenil guruhlar o'rtasidagi itarilish, fenil-naftil ($C_{10}H_7$) ta'sirlashishga nisbatan zaif. Fenil-naftil itarilish tufayli VII konformatsiyada gidroksil hamda amin-guruhlar yaqinlashadi va vodorod bog' mustahkamligi ortadi. Shu bois VII konformatsiya VI ga hamda VIII, IX konformatsiyalarga nisbatan barqaror. Ko'rib o'tilgan hollarda vodorod bog'larning hosil bo'lishi fazoviy omillardan ustunlik qiladi. Tarmoqlangan birikmalarda alkil guruhlarining fazoviy itarilishi kuchli va bu guruhlar o'zaro yaqin joylashgan konformatsiyalar nisbatan beqaror bo'lishi kerak edi. Lekin mustahkam vodorod bog'lar hosil bo'lganligi bois aynan shu konformatsiyalar nisbatan barqaror. Ikkilamchi aminospirtlarda esa muvofiqlik kuzatiladi. Fazoviy omillar asosidagi xulosalar vodorod bog'lar hosil bo'lishi nazarda tutilib chiqarilganiga muvofiq keladi. Tarkibida $C=O$ guruh tutuvchi birikmalarda fazoviy va elektrostatik omillar qarama-qarshi yo'nalishda ta'sir ko'rsatadi. Masalan, aminosirka kislotasi bipolyar ion $H_3\overset{+}{N}-CH_2-COO^-$ ko'rinishida mavjudligi ma'lum. Bu ion amin va karboksil guruhlarining bir-birini neytrallashidan hosil bo'ladi. Aminosirka kislotada hajmdor guruhlar NH_3^+ va COO^- lardir. Fazoviy omil hisobga olinsa, ushbu guruhlar bir-biridan uzoqda joylashishi zarur. Lekin ular qarama-qarshi zaryadlanganligi bois o'zaro yaqinlashadilar:

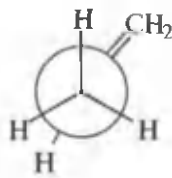


To'yinmagan birikmalar konformatsiyasi

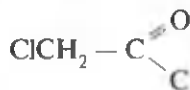
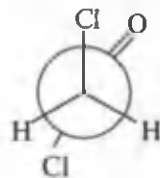
Mikroto'liqlik spektroskopiyasi, elektronlar difraksiyasi usullari yordamida o'tkazilgan tadqiqotlar hamda termokimyoviy ma'lumotlar qo'shbo'g' tutuvchi birikmalarining ko'pchiligi to'silgan konformatsiyada bo'lishini ko'rsatdi:



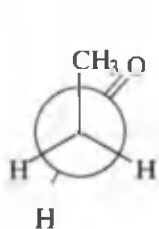
Sirka aldegid



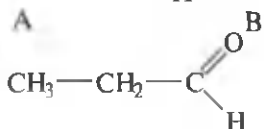
Propolen



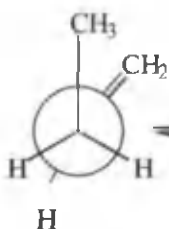
Xlorsirka kislotaning xlor angidridi



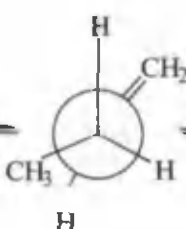
A



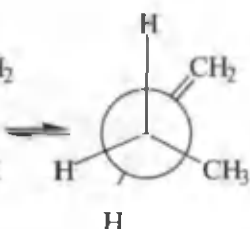
Propan aldegid



H

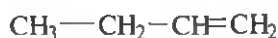


H



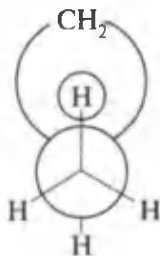
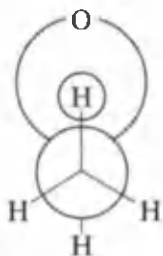
H

V



Buten -1

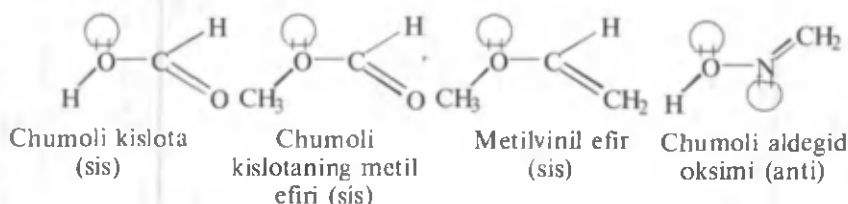
Sirka aldegidda, propilenda H, C=O va H, C=CH₂, xlorsirka kislotaning xlor angidridida Cl, C=O, propan aldegidda CH₃, C=O; buten-1 da esa CH₃, C=CH₂; H, C=CH₂ atom va guruhlar to'silgan holatda joylashadi. Kuchli sterik ta'sirlashishga qaramasdan nima uchun ushbu birikmalar anti emas, to'silgan konformatsiyada bo'ladi, degan savol tug'iladi. Buni shunday tushuntirildi: C=O va C=C qo'sh bog'lar bananga o'xshaydi:



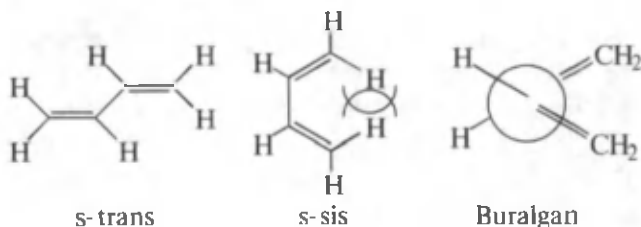
Qo'shbog' kislorodi va CH_2 guruhning vodorod atomlari halqaga olingan xuddi shunday atomdan ancha uzoqda joylashganligi bois, ularning sterik ta'sirlashishi zaif. Hatto O, H atomlar o'zaro anti- holatda joylashgan deb qarash mumkin. Bu mulohaza H va CH_2 guruhlar uchun ham o'rindir.

Propan aldegid va buten-1 da hajmdor CH_3 guruh, $\text{C}=\text{O}$ va $\text{C}=\text{CH}_2$ larning to'silgan holatda joylashishining sababini banan tipdagi bog'ning mavjudligi bilan va qisman qutblanish effekti bilan tushuntiriladi. Metil guruh uglerodi +I tufayli musbat, $\text{C}=\text{O}$ guruh kislorodi esa -I bois manfiy zaryadlangan. Qarama-qarshi zaryadli guruh va atomi bir-biriga tortilganidan, ular o'zaro yaqin joylashadi. Propan aldegidagi metil guruhining bitta vodorod atomi hajmdor o'rinbosarlar, masalan, uchlamchi butil radikaliga almashtirilsa, karbonil guruh endi vodorod atomi bilan to'silgan konformatsiyada bo'ladi. Ushbu holat barqaror. Buten-1 da $\text{C}=\text{CH}_2$ qo'shbog'dagi metilen guruhining uglerod atomi sp^2 - gibrirlanganidan, uning elektrmanfiyligi nisbatan yuqori va biroz manfiy zaryad tutadi. Agar buten-1 molekulasidagi metil guruh vodorodlari hajmdor alkil guruhlariga almashtirilsa, +I ta'sir ortgani bois, neopentiletilen $[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ ham to'silgan konformatsiyada bo'lishi zarur. Lekin bunda sterik omillar kuchayganidan u bunday konformatsiyada bo'la olmaydi.

$\text{C}=\text{O}$ va $\text{C}=\text{CH}_2$ guruhlar O, N kabi getereoatomlar bilan bog'langan birikmalarda, getereoatom umumlashmagan juftining qo'shbog' bulutidan itarilishi, konformatsiyaning to'silgan yoki tormozlangan bo'lishini belgilovchi asosiy omildir. Shu boisdan molekula itarilish ta'sir eng kam bo'lgan konformatsiyaga o'tadi. Masalan, chumoli kislota sis-konformatsiyada bo'lishi va uning trans-izomerga nisbatan 8,36 kJ/molga barqaror ekanligi aniqlangan. Metilvinil efirda ham shunga o'xshash holat kuzatiladi. Biroq chumoli aldegid oksimi antikonformatsiyaga ega. Chumoli kislota, uning metil efiri, metilvinilefirda $\pi-p$, chumoli aldegid oksimida esa $p-p$ tutashish kuchli:



Dienlar konformatsiyasiga ham to'xtalib o'tamiz. Butadien-1,3 dagi qo'shbog'lar koplanar tuzilishga ega deb qarash o'rinli. Chunki shundagina qo'shbog' elektronlarining delokallanishi kuchli — ular bir-birini effektiv qoplaydi. Butadien uchun ikkita konformatsiya — *A* va *B* yozish mumkin:



Butadienning *s-trans* konformatsiyasi nisbatan barqaror. Tajribada *s-trans* va *s-sis* konformatsiyalar entalpiyalarining farqi 9,62 kJ/molga tengligi aniqlangan. *s-sis* konformatsiyaning nisbatan beqarorligiga sabab, C_2 va C_3 atomlar bilan bog'langan vodorod atomlari to'silgan holatda va bir-biridan kuchli itariladi. Bundan tashqari, C_1 va C_4 atomlardagi vodorodlar ancha sezilarli Van-der-Vaals itarilish ta'siriga ega. Ya MR-spektroskopiya yordamida butadienning *s-trans* konformatsiyasi nisbatan barqaror ekanligi aniqlangan. Barqarorligi jihatdan ikkinchi o'rinda buralgan konformatsiya turadi.

MOU yordamida amalga oshirilgan hisoblashlar molekula energiyasining C_2-C_3 bog' atrofida aylanish burchagiga bog'liqligini ko'rsatuvchi chizma *trans* konformatsiya uchun har 180° da, buralgan konformatsiyada esa 40° da energiya minimumlari mavjudligini ko'rsatdi. Spektroskopik ma'lumotlar asosida butadiendagi C_2-C_3 bog' atrofida aylanish to'sig'i 20,5 kJ/molga tengligi topilgan. Etanda bu qiymat 12,1 kJ/molnii tashkil etishi ma'lum.

Shunga qaramasdan, butadienning *s-sis* va *s-trans* shakllari xona temperaturasida bir-biriga o'tib turadi deb qaraladi. Etandagi 12,5 kJ/molga nisbatan butadienda C_2-C_3 oddiy bog' atrofida aylanish to'sig'ining kattaligi ($-20,5$ kJ/mol) sababini ikki xil tushuntiriladi. Avvalo, C_2-C_3 bog'dagi qo'shbog'langanlik — $\pi-\pi$ - tutashish tufayli bog' uzunligi oddiy bog'nikiga nisbatan biroz qisqarganligi bois, C_2 , C_3 atomlar bilan bog'langan vodorod atomlari yaqin joylashadi va ular o'zaro kuchli Van-der-Vaals itarilish ta'siriga ega. Ikkinchidan, C_2 va C_3 atomlar o'rtasida π -

bog'lar elektronlari delokallangan, ya'ni C_2-C_3 oddiy bog' emas. Shu boisdan C_2-C_3 bog' atrofida erkin aylanish yo'q. Chunki bunday aylanish muayyan energiya sarfi bilan bog'liq.

Alitsiklik birikmalar konformatsiyasi

Halqali birikmalar tuzilishini tushuntiruvchi A. Bayerning kuchlanish nazariyasi (1886-yil) bu tip birikmalar yassi tuzilishli deb qaragan. Uglarod atomining tetraedrik tuzilishi va uning valentliklari orasidagi burchaklar $109^\circ 28'$ ga, tsiklopropan molekulasida uch burchakli va burchaklar 60° ga, tsiklobutan molekulasida esa to'rt burchakli kvadrat tuzilishli hamda burchaklar 90° ga tengligi hisobga olinsa, tsiklopropanda va tsiklobutanda uglarod atomlari o'zaro birikib tetraedrik burchaklar hosil qila olmaydi:



Halqa hosil qilish uchun tsiklopropandagi har bir uglarod atomining bog'ini normal tetraedrik burchak — 109° dan 60° gacha, tsiklobutanda esa 90° gacha „egish“ kerak bo'ladi. Bu hodisani tsikloalkanlarda halqada kuchlanish mavjud deb ataldi. Halqadagi uglarod atomlari soni bilan „burchak kuchlanishi“ o'rtasidagi mutanosiblik quyidagicha*:

n	3	4	5	6	7	15
α	$24^\circ 44'$	$9^\circ 44'$	$0^\circ 44'$	$-5^\circ 16'$	$-9^\circ 51'$	$-23^\circ 16'$

Eng barqarori besh a'zoli halqa bo'lib, undan kichiklari va kattalarida Bayer kuchlanishi yuqori. Uch va to'rt a'zoli halqasimon tuzilishli tsiklopropan va tsiklobutanning yuqori kimyoviy faolligi — halqa uzilib biriktirib olish reaksiyalariga oson kirishishi ham halqa kuchlanishi bilan tushuntirildi. U holda tsiklogeksan, ayniqsa tsikloheptan ($-9^\circ 51'$) tsiklobutan ($9^\circ 44'$) kabi yuqori kimyoviy faollikka ega bo'lishi kerak edi. Amalda esa bunday emas. Tsikloalkanlarning yonish issiqliklarini tajribada o'lchash ham tsiklopentandan yuqori gomologlarga o'tilganda, tsiklogeksangacha bu qiymat kamayib borishini, undan keyingilarida yana ortishini ko'rsatdi (1.2-jadval).

* Manfiy ishora burchakning tetraedrik burchakdan shuncha miqdorga kattaligini bildiradi.

Halqa o'lchami	Yonish issiqligi (bitta CH ₂ guruhga hisoblangan) kJ/mol	Halqa o'lchami	Yonish issiqligi (bitta CH ₂ guruhga hisoblangan) kJ/mol
Ochiq zanjirli birikmalar uchun	658, 56	7	662, 3
		8	663, 58
	697, 0	9	664, 4
	686, 17	10	663, 58
	664, 0	11	662, 7
	658, 56	12	659, 4

Metilen guruhining yonish issiqligi 658, 56 kJ/molni bilgan holda, turli halqalar uchun bu qiymatdan chetlanishlar bitta CH₂ guruhiga hisoblanganda 1. 3-jadvaldagi natijalar olindi

1.3-jadval

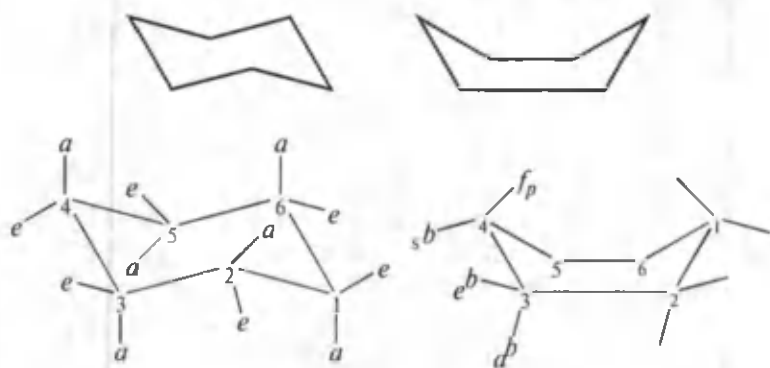
<i>n</i>	ΔH kJ/mol	<i>n</i>	ΔH kJ/mol	<i>n</i>	ΔH kJ/mol
3	38, 49	7	3, 76	11	4, 184
4	27, 40	8	5, 02	12	1, 25
5	5, 43	9	5, 85	13	1, 67
6	0, 0	10	5, 02	14	0, 0

Bayer nazariyasi halqada faqat 3 va 4 ta uglerod atomini tutuvchi halqali uglevodorodlar uchun muvofiq keladi. Boshqa barcha hollarda chetlanishlar kuzatiladi.

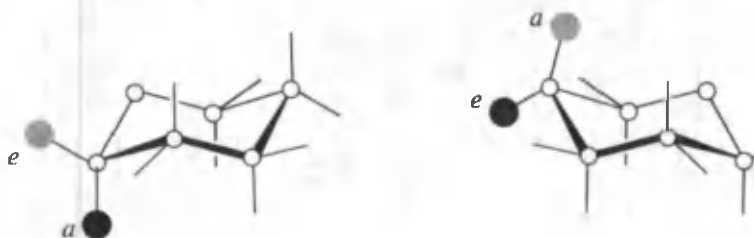
Haqiqatan ham, nazariyaga ko'ra besh a'zoli tsiklopentan va olti a'zoli tsiklogeksanga nisbatan halqada a'zolar soni ko'p bo'lgan tsiklogeptan va tsiklooktan beqaror bo'lishi zarur. Biroq jadval ma'lumotlari taqqoslansa, teskari holatni ko'ramiz. C₄ dan ko'p uglerod atomi tutuvchi halqalarning birontasida ham bitta CH₂ guruhga muvofiq keluvchi yonish issiqligi 658, 56 kJ/mol dan, ya'ni ochiq zanjirli birikmalardagi bitta CH₂ guruhning yonish issiqligidan keskin farq qilmaydi. Aksincha, Bayer eng barqaror deb hisoblagan tsiklopentanda ham bitta CH₂ guruhga 5,44 kJ/mol energiya muvofiq keladi. Halqada 7-11 uglerod atomi tutuvchi tsikloalkanlarda ham bitta metilen guruhga muvofiq keluvchi yonish issiqligi tsiklopentanniki bilan bir xil. Shuningdek, halqa 12 ta va undan ortiq uglerod atomlaridan tashkil topgan uglevodorodlarning huddi shunday yonish issiqligi, ochiq zanjirli uglevodorodlardagi CH₂ guruhniki bilan deyarli bir xil. Ushbu birikmalarning

barqarorligi ochiq zanjirli uglevodorodlarnikiga yaqin. Qolaversa, uglerod atomlarini ko'p tutuvchi tsikloalkanlar halqasida umuman kuchlanish mavjud emas va ular juda barqaror. Tsiklopropan va tsiklobutandagidek halqa uzilishi bilan boradigan reaksiyalarga deyarli kirishmaydi. Nega bunday? Bayer tetraedrik uglerod atomlari o'zaro birikib yassi ko'rinishdagi tsikloalkanlar halqalarini hosil qiladi deb hisoblagan. Bog'lar orasidagi burchaklarni hisoblab topishda ham u ana shu g'oyaga asoslandi. Darhaqiqat, to'g'ri burchakli yassi oltiburchakning burchaklari orasidagi masofa 120° ga teng.

Bu qarama - qarshilikni X.Zaks (1890-y) hal qilishga muvaffaq bo'ldi. U olti a'zoli halqalar yassi bo'lmagan ikki xil ko'rinishda bo'la olishi mumkin degan fikrni bildirdi. Ulardagi barcha valent burchaklar tetraedrik va shu bois egilish tufayli yuzaga keladigan burchak kuchlanishi mavjud emas. Ulardan birinchisini „kreslo“, ikkinchisini esa „vanna“ shaklidagi konformatsiya deyiladi.

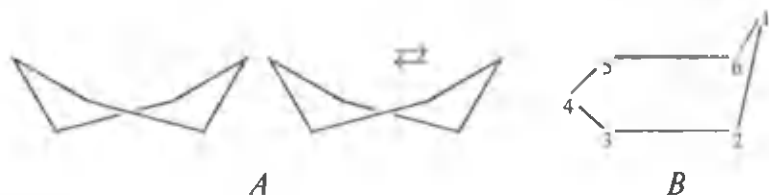


Zaks monoalmashingan „kreslo“ shaklidagi tsiklogeksanda o'rinbosar ikki xil—aksial hamda ekvatorial ko'rinishda joylashadi, monoalmashingan tsiklogeksan ikki xil izomer ko'rinishida mavjud va bu izomerlar bir-biriga o'ta oladi deb hisobladi:

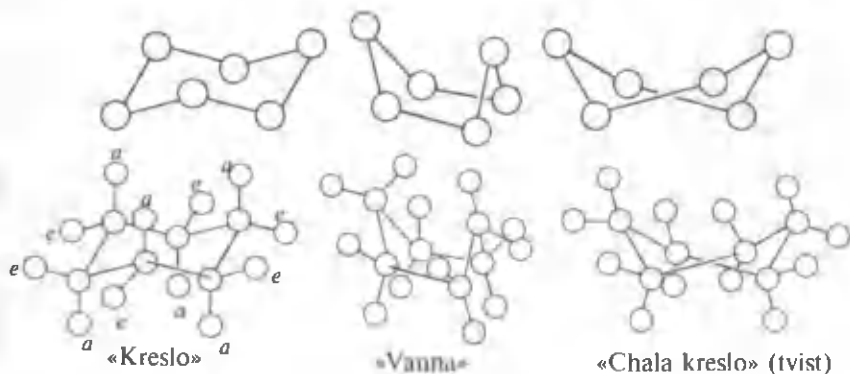


1918-yili Ye.Mor ikkita kreslo konformatsiyaning bir-biriga o'tishi uglerod — uglerod oddiy bog'lar atrofida aylanish tufayli sodir bo'ladi, bunda uncha katta energiya sarflanmaydi va shu bois tsiklogeksanning konformatsion izomerlarini ajratib olib bo'lmaydi degan xulosaga keldi.

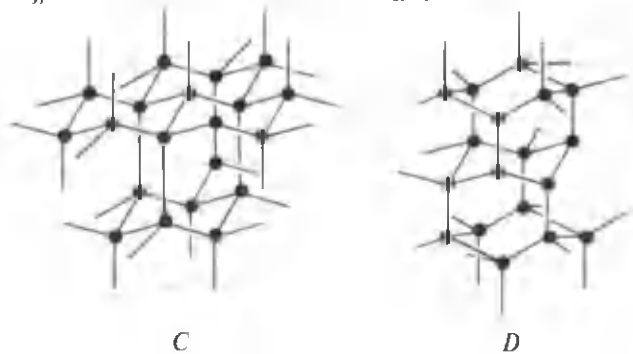
Keyinchalik tsiklogeksan „buralgan vanna“ (A), „konvert“ (B) konformatsiyalarda bo'lishi ham mumkinligi aniqlandi. Buralgan konformatsiyani „tvist“ konformatsiya ham deyiladi:



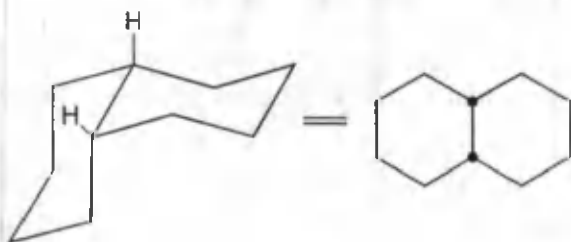
Ba'zan tsiklogeksanning konformatsiyalarini ulardagi uglerod va vodorod atomlarini halqachalar ko'rinishida yozib ham ifodalaydilar:



Olmos (C) da uglerod atomlari „kreslo“, vyursit minerali — D da esa „vanna“ ko'rinishida birikkan:

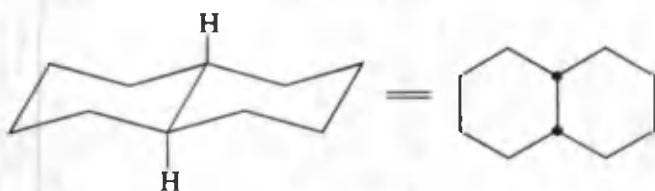


Shuningdek, Ye.Mor dekalin ikki xil — trans va sis-izomer holida mavjud bo'la olishi mumkinligini, ularda burchak kuchlanishi mavjud emasligini bashorat qildi. Uning bu xulosasi V.Xyukkel tomonidan tasdiqlandi (1925-y):



sis-dekalin

Sis-dekalindagi vodorod atomlari trans-annulyar ta'sirlashadi:



trans-dekalin

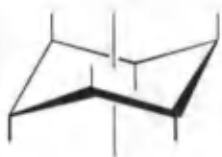
Sis-dekalin „vanna“ konformatsiyada bo'lishi ham mumkin



Tsiklogeksan halqasidagi izomeriya

Halqadagi uglerod atomlari hosil qiladigan bog'larni aksial va ekvatorial tiplarga ajratilishi ma'lum.

Simmetriya o'qi



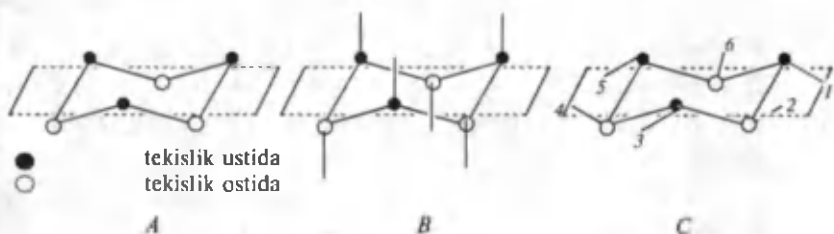
Simmetriya o'qi



Tsiklogeksanning ko'rib o'tilgan „kreslo“ va „vanna“ tipidagi konformatsiyalarida bu bog'lar „a“ va „e“ harflari bilan belgilangan.

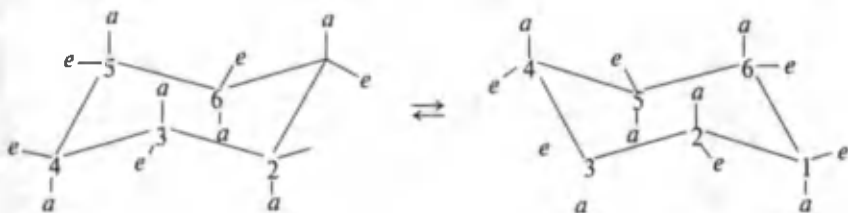
Ular oltitadan bo'lib, aksial bog'lar molekula markazi orqali o'tkazilgan simmetriya o'qiga parallel, ekvatorial bog'lar esa bu o'qqa deyarli perpendikulyar joylashgan. Oltita ekvatorial vodород atomi uglerod atomlari yotgan tekislikda, qolgan oltitasi esa bu tekislikning ustida va ostida joylashadi.

Aksial va ekvatorial bog'larning halqadagi joylashishini boshqacha ham tushuntirish mumkin. Halqadagi barcha C—C bog'larning o'rtasidan o'tadigan tekislik chizilsa, qora halqachalar bilan belgilangan uchta uglerod atomi uning ustida, uchta oq halqachalar esa tekislikning ostida turadi (A):

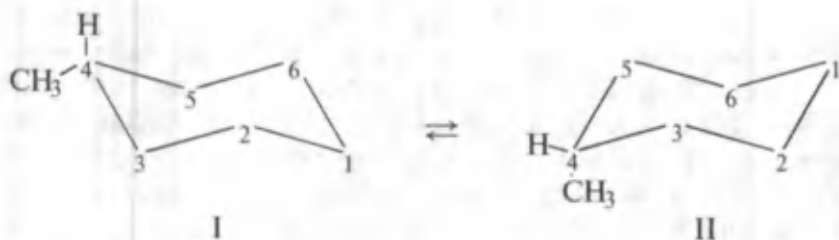


Qora halqachalardan tekislikka perpendikulyar qilib yuqoriga, oq halqachalardan huddi shunday pastga tushirilgan chiziqlar aksial (B), tekislikka deyarli parallel qilib chiqarilgan oltita chiziqlar esa ekvatorial (D) bog'larni bildiradi. Ulardan uchta — 2, 4, 6 tekislikdan biroz yuqoriga, qolgan uchta esa (1, 3, 5) sal pastga qaragan.

Halqadagi C—C bog'lar atrofida erkin aylanish mavjudligidan konversiya sodir bo'lganda ekvatorial C—H bog'lar aksial, aksiallari esa ekvatorial bog'larga aylanadi:

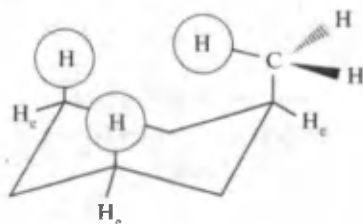


Tsiklogeksanning mono-almashingan hosilalari uchun ikki xil konformatsiya yozish mumkin:



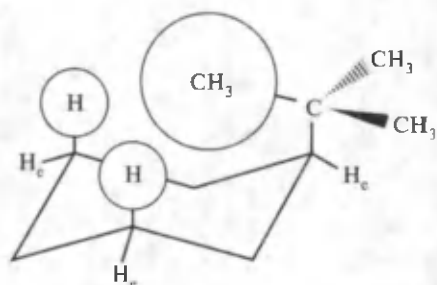
I da o‘rinbosar ekvatorial, II da esa aksial holatda joylashgan. Aksial holatdagi o‘rinbosar o‘zi joylashgan C_4 ga bog‘langan vodorod atomi bilan kuchli ta‘irlashadi. O‘rinbosar qo‘shni C_3 , ya‘ni metilen guruhining vodorodlari bilan ham kuchli ta‘irlashadi. Shu boisdan monoalmashingan tsiklogeksan hosilalari, masalan, metilsiklogeksanda ekvatorial konformatsiya aksialga nisbatan 7,11 kJ/molga barqaror. Shuncha miqdor energiyani kam tutadi. Ekvatorial konformatsiyaning erkin energiyasi ($-G$) aksialnikiga nisbatan kichik. Darhaqiqat, elektronlar difraksiyasi spektroskopiyasi yordamida monoalmashingan tsiklogeksan va uning hosilalari faqat ekvatorial konformatsiyada bo‘lishi isbotlangan. (O. Xassel, 1953- y).

Metil guruhi aksial holatda joylashgan izomerning nisbatan beqarorligi sababini tushunish uchun, uni fazoviy ko‘rinishda yozamiz:



Metil guruhining bitta vodorod atomi aksial holatda joylashganligi bois, ikkita vodorod atomlari bilan kuchli sterik ta‘irlashadi. Ushbu atomlar formulada halqachalar bilan belgilangan.

Monoalmashingan uchlamchi — butilsiklogeksanda hajmdor uchlamchi — butil guruhining faqat ekvatorial holatda joylashishiga ham ana shu sterik omil sababchidir:

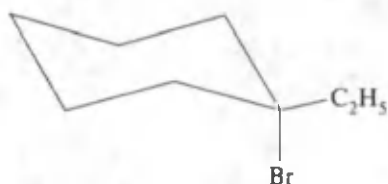


Monoalmashingan tsiklogeksan halqasi ekvatorial va aksial konformatsiyalarining erkin energiyalari, ya'ni barqarorligi halqadagi o'rinbosarning tabiatiga ham bog'liq. 1.4-jadvalda turli o'rinbosarlarning konformatsion energiyalari keltirilgan.

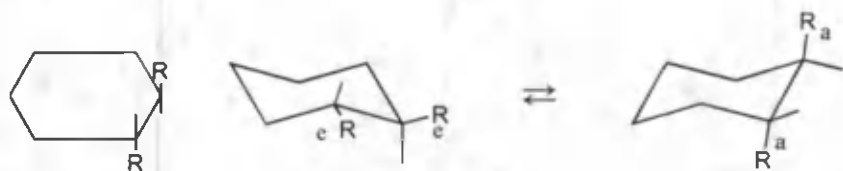
1.4- j a d v a l

Guruh	$-\Delta G$, kJ/mol	Guruh	$-\Delta G$, kJ/mol
F	1,04	$^+NH_3$	7,94
Cl	1,67	$N(CH_3)_2$	8,78
Br	2,09	CH_3	7,11
J	1,67	C_2H_5	7,53
OH	2,92	C_3H_7	8,78
OCH_3	2,92	$C(CH_3)_3$	23,4
OC_2H_5	3,76	C_6H_5	12,9
$OOCCH_3$	2,92	C_6H_{11}	8,90
SH	3,76	COOH	5,02
NH_2	5,02	CN	0,83

Halqadagi bitta uglerod atomi ikkita o'rinbosar tutgan hollarda, ekvatorial holatni o'lchami katta o'rinbosar egallaydi. Masalan, 1-brom-1- etiltsiklogeksanda etil guruh ekvatorial holatda joylashadi:

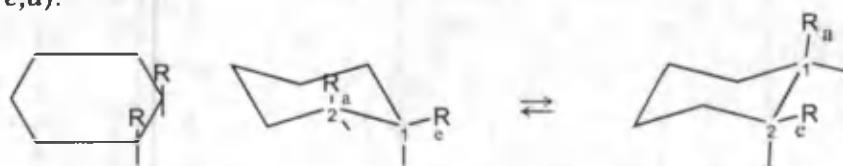


Dialmashingan tsiklogeksan konformatsiyalarini ko'rib o'tamiz. Trans - 1,2 dialmashingan tsiklogeksanda o'rinbosarlarning ikkalasi ham ekvatorial (*e,e*) yoki aksial (*a,a*) holatda joylashishi mumkin

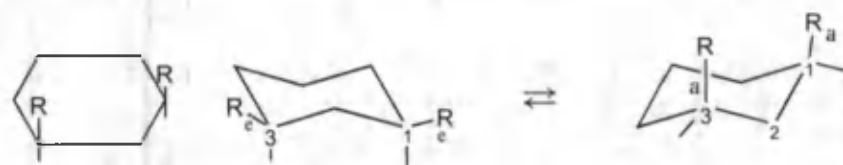


Halqaning konversiyasi tufayli $a,a \rightleftharpoons e,e$ o'tish sodir bo'ladi. konformatsiya nisbatan barqaror ekanligi tushunarli.

Sis - 1, 2- dialmashigan tsiklogeksanda mumkin bo'lgan yagona barqaror konformatsiya a,e yoki e,a hisoblanadi ($a,e \rightleftharpoons e,a$):



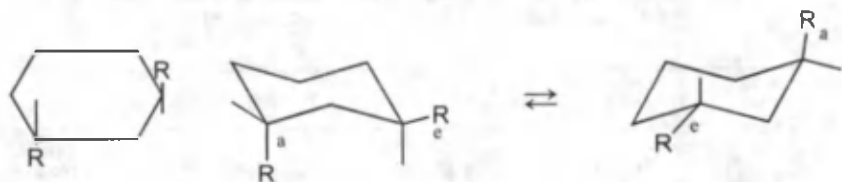
O'rinbosarlar bir xil yoki har xil bo'lganda ham o'tish saqlanadi. Har ikkala konformatsiya optik faoldir. Trans-1, 2-dialmashigan izomer, xuddi shunday sis-izomerga nisbatan barqaror*. Shunga o'xshash holat 1,4-dimetil tsiklogeksanning sis-trans izomerlarida ham kuzatiladi. e,e -trans-izomer nisbatan barqaror. Umuman, tsiklogeksanning 1,2- va 1,4- dialmashigan izomerlarining konformatsiyalari bir-biriga aynan o'xshash. Farq shundaki, 1,4-dialmashigan izomerlarda molekula simmetriya tekisligiga ega bo'lgani bois, ular optik faol emas. Sis-1,3-dialmashigan tsiklogeksan e,e va a,a konformatsiyaga ega:



Sis-1,3-dialmashigan tsiklogeksanning konformatsiyalari ($a,a \rightleftharpoons e,e$), trans-1,2-dialmashiganikiga o'xshash ($a,a \rightleftharpoons e,e$) ligi ko'rinib turibdi.

* 1,2-sis, 1,3-trans, 1,4-trans dialmashigan tsiklogeksan izomerlarida agar o'rinbosarlar bir xil bo'lsa, har ikkala — barqaror va beqaror konformatsiyalarning energiyalari bir xil bo'ladi. Chunki barcha hollarda bu izomerlarning barqarorida o'rinbosar ekvatorial joylashgan bo'lsa, beqarorida aksial holatda va aksincha.

Trans-1,3-dialmashingan tsiklogeksan konformatsiyalari esa, sis-1,2-izomerniki bilan bir xil: $a,e \rightleftharpoons e,a$.



Sis-1,3-dialmashingan konformatsiya (e,e), trans-1,3- (a,e) ga nisbatan barqaror. Demak, turli xil ikkita o'rinbosar tutuvchi sis-1,2-, sis-1,4 va trans-1,3 tsiklogeksan hosilalaridan har biri ikki xil bir-biriga o'xshamaydigan a,e konformatsiyada bo'lishi mumkin. Ularda hajmdor o'rinbosar ekvatorial holatda joylashadi. Quyida tsiklogeksanning mono- va dialmashingan izomerlarining barqaror va beqaror konformatsiyalari hamda bog'lar orasidagi burchaklar* qiymatlari keltirilgan (1.5-jadval).

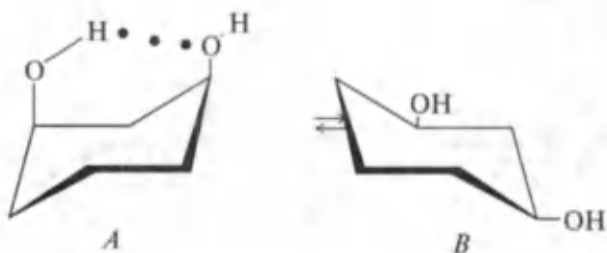
Tsiklogeksanning turli xil — 1,2, 1,3 va 1,4 dialmashingan izomerlarining nisbatan barqarori trans-izomerdir. Chunki ularda har ikkala o'rinbosar ekvatorial, sis-izomerda esa bir o'rinbosar aksial, ikkinchisi esa ekvatorial holatda joylashadi. 1,3-dialmashingan tsiklogeksanda sis-izomer nisbatan barqaror hisoblanadi. Sababi, unda o'rinbosarlar ekvatorial vaziyatni egallagan. Lekin ushbu qonuniyatlardan chetlanishlar ham kuzatiladi. Masalan, sis-4-brom-1- metiltsiklogeksanda hamda sis-4-xlor-1-brom tsiklogeksanda brom atomi metil guruhiga, shuningdek, xlor atomiga nisbatan hajmdor va massasi katta bo'lishiga qaramasdan aksial holatni egallaydi. Buning sababi hozircha aniqlanmagan. Xulosa shuki, fazoviy ta'sirlashishlarni o'rinbosarlarning o'lchamigagina bog'lash o'rinli emas. Lekin ba'zi hollarda o'rinbosarlarning aksial holatda joylashishiga, ular o'rtasida vujudga keladigan vodorod bog'lar sababchi bo'lishi mumkin. Masalan, tsiklogeksandiol-1,3 molekulasida gidroksil guruhlar aksial holatda joylashganligi uning IQ spektrini o'rganish bilan isbotlangan. Agar vodorod bog' hosil bo'lsa, gidroksil guruhning yutilish maksimumi to'liq uzunligi katta bo'lgan soha tomon siljiydi (batoxrom siljish):

Mono - va dialmashigan tsiklogeksanlar konformatsiyalari hamda C-R bog'lar orasidagi burchaklar (proeksiyada*)

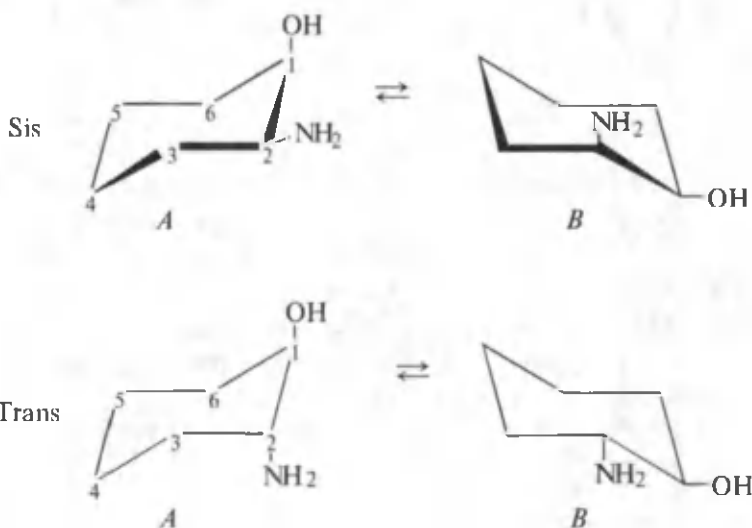
O'rinbosarlarning joylashishi	Barqaror konformatsiya			Beqaror konformatsiya		
	Formulasi	Burchak	Bog'lar yo'nali-shi	Formulasi	Burchak	Bog'lar yo'nali-shi
Mono almashigan			<i>e</i>			<i>a</i>
1,2-sis**		60°	<i>e, a</i>		60°	<i>a, e</i>
1,2-trans		60°	<i>e, e</i>		180°	<i>a, a</i>
1,3- sis		60°	<i>e, e</i>		0°	<i>a, a</i>
1,2-trans**		120°	<i>e, a</i>		120°	<i>a, e</i>
1,4- sis**		120°	<i>e, a</i>		120°	<i>a, e</i>
1,4- trans		60°	<i>e, e</i>		180°	<i>a, a</i>

* Tegishli atomlarni birlashtiruvchi to'g'ri chiziqqa perpendikulyar tekislikka tushirilgan proeksiya nazarda tutiladi.

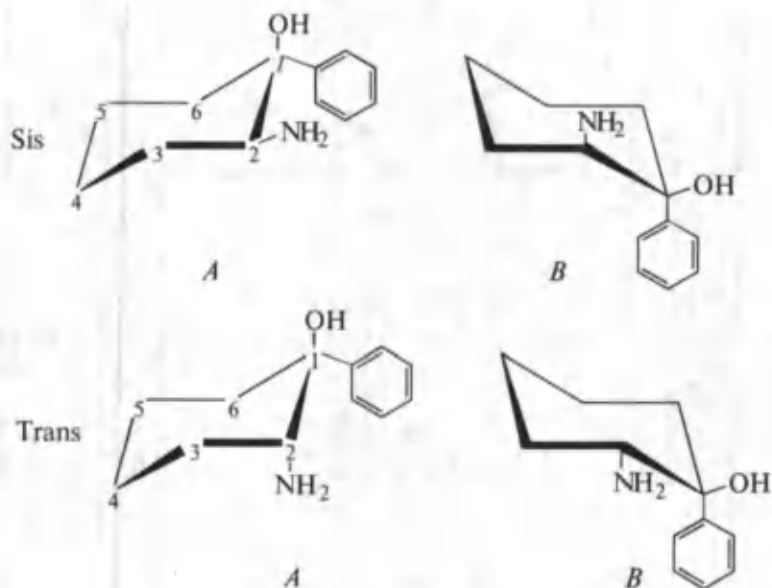
**R- o'rinbosar bir xil bo'lganda 1,2-sis-, 1,3-trans va 1,4-sis- almashigan birikmalarning ikkala konformatsiyalarining barqarorligi ham birxil. Chunki ularning barchasida bir o'rinbosar ekvatorial, ikkinchisida esa aksial holatda joylashgan.



Sis- va trans -2- aminotsiklogeksan-1-olning IQ spektrlari deyarli bir xilligi aniqlangan. Har ikkala modda spektrida ham vodorod bog' hosil qilgan gidroksil guruhning yutilish maksimumi kuzatiladi:

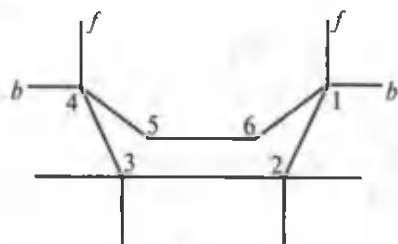


Shunday ham bo'lishi kerak edi. Chunki tsiklogeksanning „kreslo“ konformatsiyasida trans-1,2 hamda sis-1,2 izomerlarning har ikkalasida ham 1,2- holatlarda joylashgan o'rinbosarlar orasidagi masofa bir xil. Lekin gidroksil guruh tutgan uglerod atomining vodorodi hajmdor biror o'rinbosar, masalan, fenil radikaliga almashtirilganda ham, sis-izomerining A konformatsiyasida vodorod bog' hosil qilish imkoniyati saqlanib qoladi. Gidroksil guruh aksial, amino guruh ekvatorial holatda joylashadi. Ular o'rtasida mustahkam ichki molekulyar vodorod bog' hosil bo'ladi. Hatijada sis-izomer IQ spektrida gidroksil guruhning yutilish maksimumi butunlay yo'qoladi. Shu boisdan



1-fenil-2-aminogeksan-1-ol faqat *A* konformatsiyada bo'ladi. $A \rightarrow B$ konversiya mavjud emas. Trans-shakl esa faqat *A* konformatsiyaga ega. Chunki o'rinbosarlar — NH_2 hamda — OH o'zaro aksial holatda joylashgani hamda bir-biridan juda uzoqda bo'lganidan, vodorod bog' hosil qila olmaydi. Izomerlarning ikkalasida ham *B* konformatsiyalar energetik jihatdan beqaror. Chunki, ularda hajmdor fenil guruhi aksial holatda joylashishi zarur.

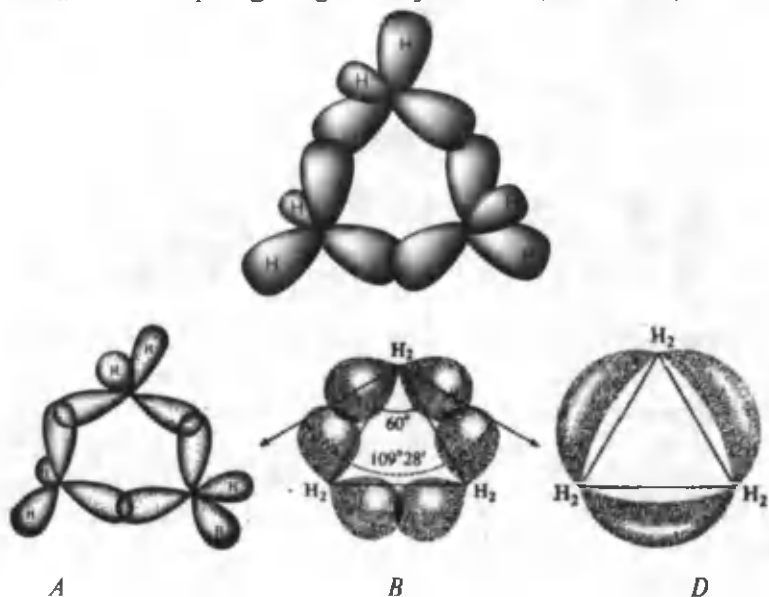
Tsiklogeksanning „vanna“ ko'rinishdagi konformatsiyasiga to'xtalib o'tamiz:



Ushbu konformatsiyada $\text{C}_2, \text{C}_3, \text{C}_5, \text{C}_6$ uglerod atomlari bilan bog'langan o'rinbosarlar tsiklogeksanning kreslo konformatsiyasidagi aksial va ekvatorial o'rinbosarlarga o'xshab joylashgan. Lekin C_1 va C_4 atomlardan chiqarilgan bog'lar ulardan

tubdan farq qiladi. Bularni „flagshtok“* va „bushprit“** bog'lar deyiladi. „Vanna“ konformatsiya „kreslo“ ko'rinishdagiga nisbatan beqaror va shu bois tsiklogeksan ko'proq „kreslo“ konformatsiyada bo'ladi deyish o'rinli. Sababi, flagshtok holatdagi vodorod atomlarining bir-biriga yaqinligi bois Van-der-Vaals ta'sirlashishining kuchlilikidir. Rentgen tuzilish tahlili, elektronlar difraksiyasi, dipol momentlarni o'lchash asosida tsiklogeksan va uning hosilalari istalgan agregat holatda, hatto gaz fazasida ham asosan „kreslo“ konformatsiyasida bo'lishi isbotlangan.

Tsiklopropan. Tsiklopropanidagi bog'lar o'ziga xos bo'lib, ularni „banan“ tipidagi bog'lar deyiladi*** (1.3- rasm):



1.3- rasm. Tsiklopropanidagi „banan“ ga o'xshash bog'lar.

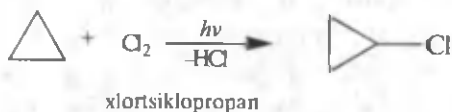
C—C—C bog'lar orasidagi burchak (60°) ning tetraedrik burchakdan kichikligi, halqa kuchlanishi katta bo'lishiga sababchi bo'ladi. Buni 1.2 va 1.3- jadvallardan ham ko'rish mumkin.

* „Flagshtok“ gollandcha so'z bo'lib, kemaning old tomoni uchiga vertikal holatda joylashtirilib bayroq tiqiladigan uzun dasta (machta).

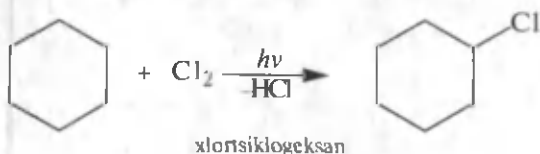
** „Bushprit“ ham gollandcha so'z, yelkanli kemalarda kemaning old tomoniga gorizontaal yoki qiya qilib o'rnatilgan uzun dasta. Unga mato bog'langan va shamol yordamida kemani burishni osonlashtirish uchun foydalanilgan.

*** „Banan“ tipidagi bog'lar haqida I kitobga qarang.

Shu omil sabab bo'lib, tsiklopropanda halqa uzilib biriktirib olish reaksiyalari oson boradi. U platina katalizatori ishtirokida vodorodni, suvni, vodorod bromidni biriktiradi. Lekin barcha reaksiyalar ham halqa uzilishi bilan boravermaydi. Masalan, xlor yorug'lik ta'sirida o'rin olish reaksiyasiga kirishadi:

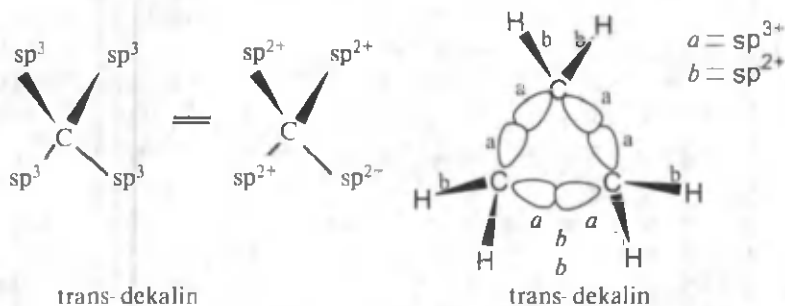


Ushbu reaksiyani tsiklogeksan ham beradi:



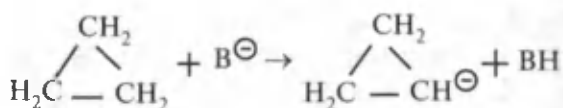
Halqa uzilib vodorodni biriktirib olish reaksiyasi tsiklobutan uchun ham xos reaksiya hisoblanadi. Lekin tsiklobutanda reaksiya yuqori temperatura -200°C da katalizator ishtirokida amalga oshadi.

Tsiklopropandagi halqa hosil qilib turgan sp^3 gibrid orbitallar biroz „kuchaygan“ va ularning p — harakteri sp^3 gibrid orbitallarnikidan kuchli. Buni sp^{3+} kabi belgilanadi. 1.3-rasmdagi A chizmada ushbu holat C—C bog'larni hosil qilib turgan gibrid orbitallarni cho'zib p - orbitalga o'xshash shaklda ko'rsatilgan. Halqadagi orbitallarning p - tabiati kuchaysa, C—H bog'larni hosil qilgan sp^3 -gibrid orbitallarning p -xarakteri kamayadi. Ushbu holatni sp^{3-} yoki sp^{2+} kabi ifodalanadi.



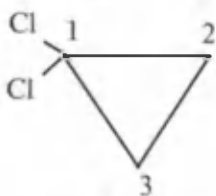
a — ichki (C—C) bog'lar orbitallari
 b — tashqi (C—H) bog'lar orbitallari

Tsiklopropan halqasidagi C—H (b) bog'larni hosil qilgan uglerod atomlari sp^{2+} gibridlanganidan, $C_{sp^{2+}}$ uglerod atomi C : H bog'lar elektron juftini C_{sp^3} atomga nisbatan o'ziga kuchli tortadi. Juft vodorod atomidan uzoqlashib, uglerod atomi yadrosiga yaqinlashadi. Vodorod atomi yadrosi elektron juftga zaif tortiladi va harakatchan bo'lib qoladi. Bu hodisani vodorod atomlarining kislotaliligi ortadi deyiladi. Haqiqatan ham, tsiklopropandagi vodorod atomlari kislota tabiatli va asoslar halqadan proton tortib oladi:

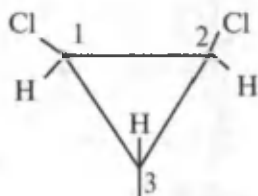


Tsikloalkanlar ichida kislota xossasi eng kuchlisi ham tsiklopropan hisoblanadi.

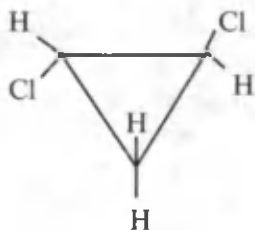
Tsiklopropan bitta mono- ikkita dialmashingan -1,1- va 1,2-birikmalar hosil qiladi. Dialmashingan hosilalarning o'zi sis- va trans-izomerlar ko'rinishida mavjud



1-1-dixlortsiklopropan

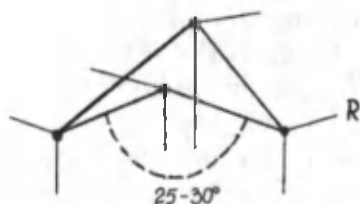


sis - 1-2-dixlortsiklopropan

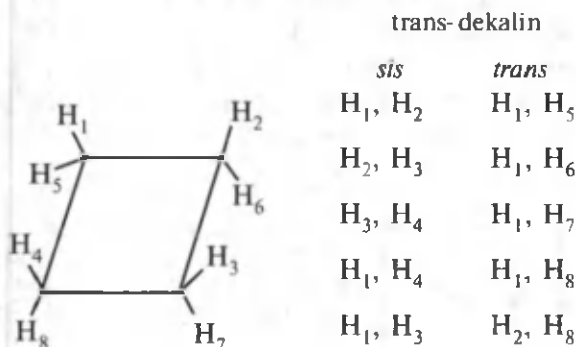


trans - 1-2- dixlortsiklopropan

Tsiklobutan. Tsiklobutandagi vodorod atomlarining „to‘silgan“ holatda joylashishi molekulaning noyassi konformatsiyada bo‘lishini taqozo etadi:

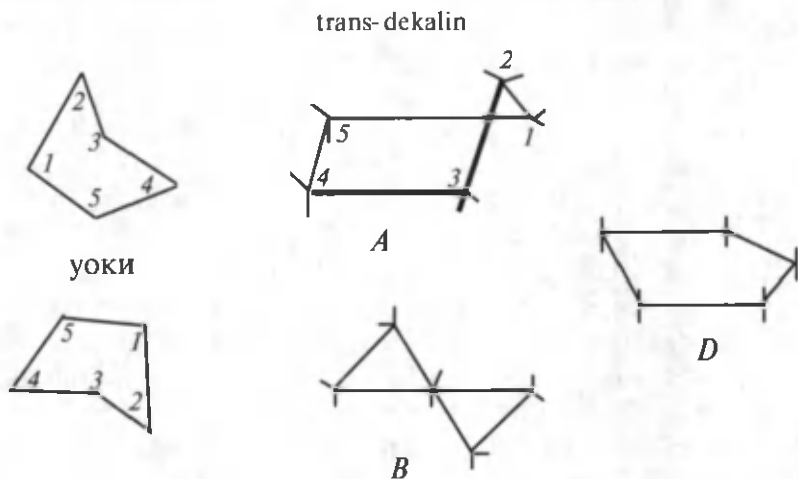


Egilgan ikkita tekislik orasidagi burchak 25—30° atrofida va molekula yassi konformatsiyada bo‘lgandagidan shunchaga farq qiladi. Tsiklobutanning monoalmashingan izomerlari bitta, dialmashinganlari esa beshtadir. Dialmashingan izomerlar soni halqaning yassi yoki bukilgan konformatsiyada bo‘lishiga bog‘liq emas:



Dialmashingan tsiklobutan halqasida o‘rinbosarlar 1,3- holatda hamda ular qutbsiz bo‘lsa, trans-izomer ekvatorial-aksial, sis-izomer esa diekvatorial yoki diaksial konformatsiyani egallaydi. Tsiklogeksandagiday metil guruh ekvatorial holatda joylashganda sistema barqaror. U holda 3-metiltsiklobutan karbon kislota sis-izomer ko‘rinishida bo‘ladi. Butandikarbonkislota- 1,3 ning dimetil efiri esa, trans-konformatsiyaga ega. Bunga murakkab efir — COOCH₃ guruhlarning o‘zaro elektrostatik ta’sirlashishi sababchi deb qaraladi. Trans-joylashishda ular orasidagi masofa uzoq va itarilish nisbatan zaif. Rentgen tuzilish tahlil yordamida olingan keyingi ma’lumotlar, butandikarbon kislota - 1,3 va uning efirlarida, shuningdek, tsiklobutanning boshqa ba’zi hosilalarida halqa yassi tuzilganligini ko‘rsatdi. Ammo uning qator galogenli birikmalarida halqa noyassi tuzilgan.

Tsiklopentan. Tsiklopentan uchun uchta konformatsiya yozish mumkin:

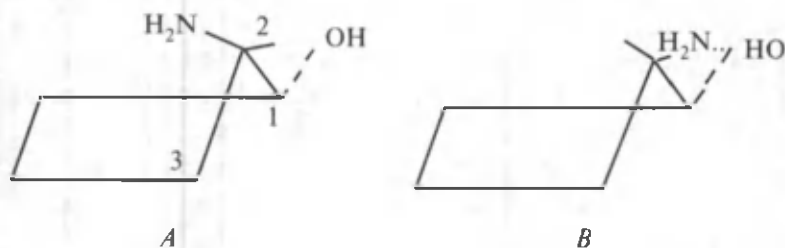


1.4-rasm. Tsiklopentanning „konvert“ (A), „chala kreslo“ (B) va „yassi“ (D) konformatsiyalari.

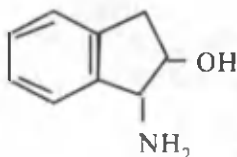
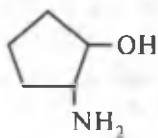
To'g'ri burchakli besh burchakning burchaklari orasidagi masofa 108° ga tengligi va bu tetraedrik burchak — $109^\circ 28'$ ga yaqinligi hisobga olinsa, tsiklopentan halqasi D kabi yassi tuzilishli va unda burchak kuchlanishi mavjud emas deb qarash mumkin. Ushbu tuzilishda sistemadagi beshta C—C bog'larning har biri etanning „to'silgan“ konformatsiyasiga o'xshashi va sistemaning torsion yoki pitser kuchlanishi katta bo'lishi kerak. Chunki bunda qo'shni uglerod atomlari bilan bog'langan vodorod atomlari o'zaro kuchli itarilish ta'siriga ega. Kuchlanish energiyasi $58,5 \text{ kJ/mol}$ ga tengligi hisoblab topilgan. Torsion kuchlanishni kamaytirish uchun molekula noyassi (A) konformatsiyaga o'tadi. Tsiklopentan halqasidagi uglerod atomlarining istalgan biri ushbu holatda bo'la olishi, ya'ni halqa tekisligidan chiqishi mumkin. Halqa go'yo uzluksiz to'lqinsimon harakatda bo'ladi. Shunisi borki, bunda burchak kuchlanishi 18 kJ/mol ga ortadi. Lekin torsion kuchlanish energiyasi $58,5 - 8,5 = 40 \text{ kJ/mol}$ ga kamayadi. Tsiklopentan yassi tuzilishdan noyassi tuzilishga o'tganda sistema energiyasining kamayishi shuncha miqdorni tashkil etadi. Tajribada topilgan va bitta metilen guruhiga hisoblangan yonish issiqliklarini taqqoslash ham bu xulosani tasdiqlaydi (1.2 va 1.3-jadvallarga qarang).

Tsiklopentan halqasining yassi va noyassi tuzilishlar oralig'ida ekanligi, halqada deformatsiya mavjudligi fizik usullar yordamida isbotlangan. Shunday qilib, halqadagi metilen guruhlari galma-galdan halqa bo'ylab balandga „sakrab“, pastga „tushib“ turadilar. Tsiklopentan halqasi go'yo uzluksiz to'liqinsimon harakatda bo'ladi. Bu hodisa huddi yerda yotgan ip yoki arqonni bir uchidan tutib silkitilganda, undagi „o'rkach“larning balandga sakrab, pastga tushib ilgarilanma harakat qilishiga yoki suv yuzasida to'liqinning tarqalishiga o'xshab ketadi. Halqadagi bu harakatni „yolg'on aylanish“ deyiladi. „Yolg'on aylanish“ jarayonida tsiklopentan molekulasining energiyasi juda ham kam miqdor-2,5 J/mol yoki 600 kal/molga o'zgarganidan, uglerod atomlarining „bo'rtib“ chiqqan holatlariga muvofiq keluvchi energiya maksimumi va minimumlari kuzatilmaydi. Ushbu yolg'on aylanishlar quyidagicha ifodalanishi mumkin. Tuzilishlardagi punktir chiziqlar „konvert“ni bukish yoki tekisliklarning kesishish joyini bildiradi.

Tsiklogeksanda va ochiq zanjirli uglevodorodlarda har bir konformatsiyaga muvofiq keluvchi energiya maksimumlari va minimumlari mavjudligi ma'lum. Tsiklopentan halqasining noyassi — 1.4-rasm *A* kabi tuzilishi uning entropiyasini aniqlash, elektronlar difraksiyasi va nazariy hisoblashlar, shuningdek, *sis*-va *trans*-2-aminotsiklopentan-1-ol izomerlarning IQ-spektrlarini o'rganish bilan isbotlangan. *Trans*-2-amino tsiklopentan-1-ol izomerda amin- va gidroksil guruhlari bir-biridan uzoqda joylashgan va o'zaro vodorod bog'lanishlar hosil qila olmaydi. Shu bois uning IQ spektrida vodorod bog' hosil qilmagan gidroksil guruhning yutilish maksimumi kuzatiladi (*A*). *Sis*-2-aminotsiklopentan-1-ol spektrida esa qisman vodorod bog' hosil qilgan hamda bog'lanmagan gidroksil guruhning yutilish maksimumlari mavjud. Demak, *sis*-izomerda o'rinbosarlar bir-biriga ichki molekulyar vodorod bog' hosil qilishga imkon beradigan darajada yaqin joylashadi (*B*).



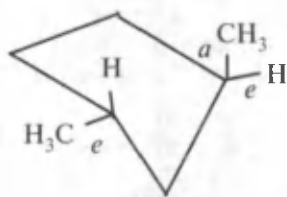
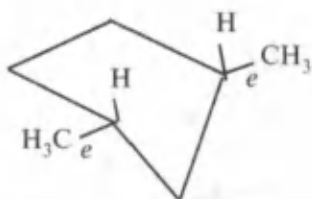
Sis-1-amino-2-oksiindanning IQ spektrini o'rganish ham bu xulosani tasdiqlaydi



sis-2-aminotsiklopentan-1-ol sis-1-amino-2-oksiindan

Ushbu birikmada aromatik halqa bilan birikkan tsiklopentan halqasi yassi holatda bo'lib, ikkala halqa ham bitta tekislikda yotadi. Aks holda u aromatik halqa bilan birika olmagan bo'lar edi. Bunday joylashish gidroksil va aminoguruhlarining o'zaro vodorod bog'lanish hosil qilishiga imkon bermaydi. Darhaqiqat, sis-1-amino-2-oksiindanning IQ spektrida vodorod bog'lanish hosil qilmagan gidroksil guruhning yutilish maksimumi kuzatiladi. Tsiklopentanning hamda metiltsiklopentanning yonish issiqliklarini o'lchash va ularni huddi shunday metiltsiklogeksan ko'rsatkichlari bilan taqqoslash ham „konvert“ konformatsiya energetik jihatdan qulayligini va metil guruh konvert „qopqog'i“ ning uchida ekvatorial holatda joylashganini tasdiqladi.

Dialmashigan izomerlarga kelsak, sis-1,3-dimetiltsiklopentan trans-izomerga nisbatan 2,2 kJ/mol ga barqaror. Buning sababini tsiklopentan halqasi yassi tuzilishli deb tushuntirib bo'lmaydi. Aksincha, halqa „konvert“ konformatsiyada bo'lsa, sis-izomerda metil guruhlar diekvatorial, trans-izomerda esa ekvatorial-aksial holatda joylashgani uchun, trans-izomerning barqarorligi sigga nisbatan kamroq (1.5-rasm). Sis- va trans-1,3-tsiklopentan entalpiyalarining farqi — 7,1 kJ/mol, xuddi shunday tsiklogeksan izomerlarinikidan, shuningdek, sis- va trans-1,2-dimetil tsiklopentan entalpiyalarining farqi esa (7,1 kJ/mol), tsiklogeksan-niki — 7,8 kJ/mol dan kichik.



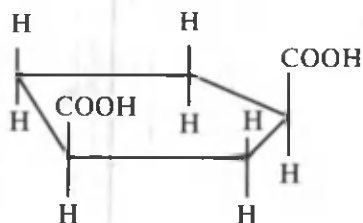
sis-1,3-dimetiltsiklopentan trans-1,3-dimetiltsiklopentan

1.5- rasm.

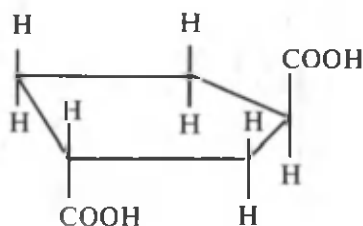
Tsiklopentanning dialmashingan izomerlari halqa 1.4- rasm *A* dagi kabi konformatsiyaga ega bo'lsagina barqaror bo'lishi mumkin. Yassi konformatsiya *B* da barcha uglerod atomlari, jumladan, dialmashingan o'rinbosarlar ham to'silgan holatda joylashganidan, uning barqarorligi kam. Ta'kidlash joizki, tsiklopentan halqasining noyassi konformatsiyasida ham, halqadagi bog'larning „to'silgan“ ligi ancha sezilarli. Natijada torsion kuchlanish yuzaga keladi. Bunday kuchlanish tsiklogeksan halqasida va ochiq zanjirli birikmalarda kuzatilmaydi. Shu boisdan tsiklopentan halqasida torsion hamda unga muvofiq keluvchi burchak kuchlanishining kamayishi bilan boradigan reaksiyalar tez, aksincha, ortishi bilan kechadigan jarayonlar esa sekin borishi zarur. Bu xulosa tajribada to'la tasdiqlanadi.

Tsiklopentanning „chala kreslo“ konformatsiyasidan ko'rinadiki (1.4-rasm *B*), *A* konformatsiyada to'rtta atom bitta tekislikda yotsa, *B* da uchta atom huddi shunday joylashgan. Qolgan ikkita uglerod atomlaridan bittasi bu tekislikning ostida, ikkinchisi esa ustidadir. *A* va *B* konformatsiyalar energetik jihatdan uncha katta farq qilmaydi deb qaraladi. Konvert konformatsiyada „yolg'on aylanish“ tufayli beshta konformatsiya bir-biriga o'tib turgani kabi, „chala kreslo“ konformatsiyaning o'zaro ekvivalent konformatsiyalari ham bir-biriga aylana oladi. Almashingan tsiklopentan hosilalari o'rinbosarning tabiatiga qarab konvert yoki „chala kreslo“ konformatsiyada bo'lishi mumkin deb hisoblaydilar.

Tsiklopentan halqasida faqat geometrik izomeriya kuzatilishi hisobga olinsa, uning hosilalarining stereokimyosini o'rganganda yassi (*V*) konformatsiyadan foydalanish qulay.



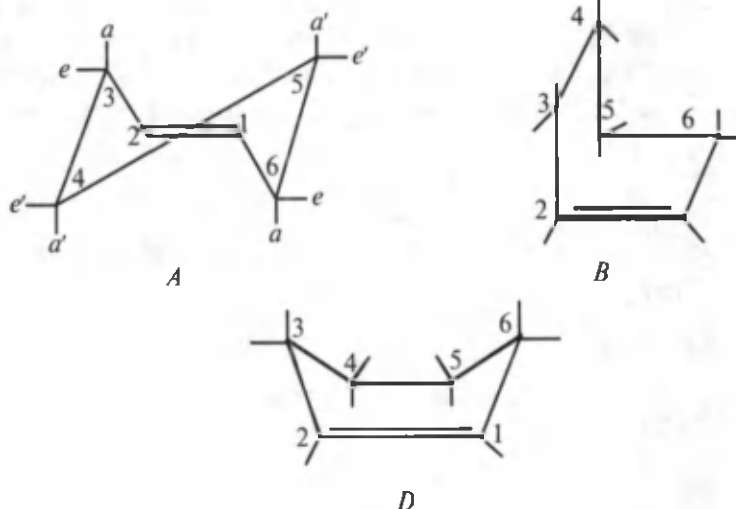
Sis-tsiklopentan
1,3-dikarbon kislota



Trans-tsiklopentan
1,3-dikarbon kislota

Tsiklopentan halqasi juda ko'pchilik tabiiy birikmalar — steroidlar tarkibiga kirgani bois, uning stereo kimyosiga batafsil to'xtalindi.

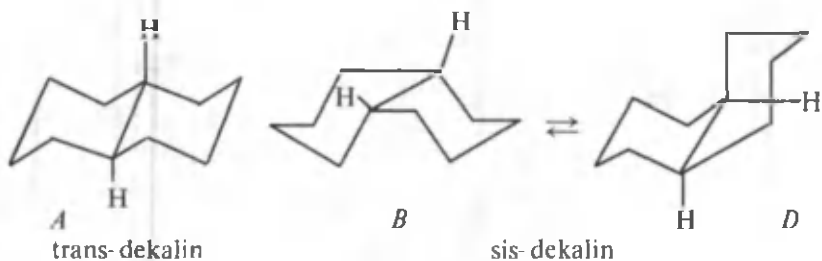
Tsiklogeksen. Tsiklogeksenga ikki xil — *A*, *B* konformatsiya muvofiq keladi:



A ni „chala kreslo“, *B* ni esa „divan“ konformatsiya deyiladi. *A* konformatsiya tsiklogeksanning „chala kreslo“, ya'ni „tvist“ konformatsiyasiga o'xshab ketadi. Tsiklogeksanda C_1 va C_2 uglerod atomlari sp^2 - gibridlangan va C_4 , C_5 , C_6 hamda C_1 atomlar esa bitta tekislikda yotadi. Shu atomlar orqali qog'oz tekisligiga perpendikulyar tekislik o'tkazilganda C_2 va C_3 atomlar uning ustida va ostida joylashsa, „chala kreslo“ konformatsiya hosil bo'ladi. Halqadagi C_4 va C_5 uglerodlar bilan bog'langan atomlarning joylashishi tsiklogeksan halqasidagiga o'xshash. C_3 va C_6 atomlarniki esa undan farq qiladi. Shu boisdan ularni psevdooksial (a' kabi belgilanadi) va psevdoekvatorial (e') deb atash qabul qilingan. „Divan“ konformatsiya energiyasi „chala kreslo“nikidan 4,18 kJ/molga, „vanna“ konformatsiyani kidan esa 29,29 kJ/molga katta. „Chala kreslo“ konformatsiya „chala vanna“ nikiga nisbatan 5.52 kJ/molga barqaror.

Konformatsion izomerlarni, masalan, etan, propan, butan, tsiklogeksanning monoalmashingan konformerlarini erkin holda ajratib olingan emas. Chunki, ushbu konformatsiyalar bir-biriga osonlik bilan o'tadi. Ularning mavjudligi spektroskopik, xususan YaMR va boshqa usullar yordamida isbotlangan. Lekin ba'zi hollarda konformerlarni ajratishga va xossalarini o'rganishga muvaffaq bo'lingan. Masalan, naftalin gidrogenlanganda dekalin

— dekagidronaftalinning *sis*- va *trans*- izomerlari aralashmasi hosil bo'ladi va ularni alohida ajratib olingan (V. Xyukkel, 1923-y). *Trans*-dekalin *sis*- izomerga nisbatan 8,78 kJ/molga barqaror. Dekalindagi tsiklogeksan halqalari „kreslo“ konformatsiyaga ega (1.6-rasm). Ko'rib o'tilganidek, tsiklogeksanning „kreslo“ konformatsiyasi „vanna“ tipiga nisbatan kamroq energiya tutadi.

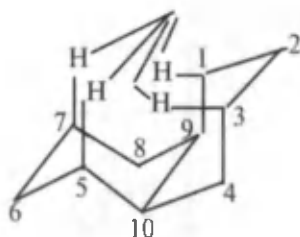


1.6- rasm.

Trans-dekalinida olti a'zoli ikki halqa ikkita ekvatorial bog'lar orqali bog'langan bo'lsa, *sis*-dekalinida ular aksial-ekvatorial tipda birikkan. *Trans*-dekalinidagi halqalarning birikishi ularning inversiyaga uchrashiga imkon bermaydi. *Sis*-dekalinida esa bunday inversiya mavjud (1.6-rasm; *B* va *D*). *Sis*-izomerda „kreslo-kreslo“ konformatsiyalar — *B* ning *D* ga va aksincha o'tishi nisbatan oson sodir bo'ladi. Bunda halqadagi ekvatorial holatda joylashgan o'rinbosar aksialga va aksincha o'tish amalga oshadi. Shunisi borki, *sis*-dekalin *trans*-izomerga o'z-o'zidan o'ta olmaydi. Bu o'tish C—C va C—H bog'larning uzilishi bilan amalga oshadi.

Sis-dekalinning *trans*-izomerga nisbatan beqarorligi sababini o'zaro bog'lanmagan atomlarning kuchli ta'sirlashishi sterik omillar bilan tushuntiriladi:

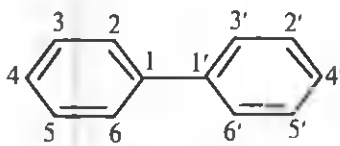
Kuchli sterik ta'sirlashish



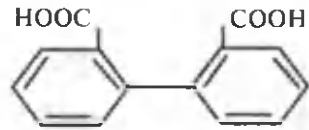
Konformatsiya va konfiguratsiyaning farqiga to'xtalib o'tamiz. Konformatsiya molekulaning shunday fazoviy shakllariki, bu shakllar molekuladagi bitta yoki bir necha oddiy bog'lar atrofida erkin aylanish tufayli vujudga keladi va ular bir-biriga undagi bog'lar uzilmasdan o'ta oladi. Eng muhimi, bu fazoviy holatlar molekuladagi atom va guruhlarining boshqa xil joylashishlari bilan dinamik muvozanatda bo'ladi. Masalan, etanning tormozlangan va to'silgan konformatsiyalarini uglerod-uglerod bog' atrofida erkin aylanish mavjudligi sababli bir-biridan ajratib bo'lmaydi. Konfiguratsiya ham molekuladagi atom yoki atomlar guruhlarining muayyan izchillikdagi fazoviy joylashishlari bo'lib, sistemaning bir konfiguratsiyadan ikkinchisiga o'tishi uglerod-uglerod bog'larning uzilishi bilan amalga oshadi. Konfiguratsion izomerlarning konformatsion izomerlardan yana bir farqi, birinchi guruhga kiruvchilar barqaror va ularni ajratib olib xossalarini o'rganish mumkin. Sis- va trans- dialmashingan etilening konfiguratsion izomerlarini alohida ajratib olingan va xossalari o'rganilgan.

Demak, konformatsion izomerlarning bir-biriga o'tishi juda kam miqdor (~ 12 kJ/mol) energiya ta'sirida amalga oshadi. Konfiguratsion izomerlarning bir-biriga aylanishi esa, ancha katta miqdor — ~ 167 kJ/mol energiya sarfi bilan bog'liq. Lekin bu qat'iy qoida emas. O'rinbosarning o'lchami va tabiatiga qarab oddiy C—C bog' atrofida aylanish energetik to'sig'i etandagiday juda kichik yoki juda katta- kovalent bog' energiyasiga yaqin bo'lishi ham mumkin. Bunday konformatsion izomerlarni ajratib olish, saqlash va xossalarini o'rgansa bo'ladi. Ularni atropoizomerlar yoki fazoviy to'siqli izomerlar deyilishi ta'kidlab o'tildi. Atropoizomeriya konformatsion izomeriyaning xususiy holdir. Farq shundaki, atro-poizomerlarda energetik to'siq katta.

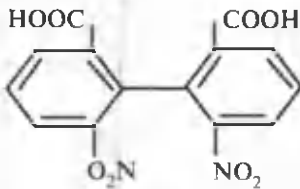
2,2'-difenokislolaning 6,6'-dialmashingan hosilalari — 6,6'-dinitrofenokislota, 6,6'-dixlorfenokislota va 6H-nitrofenokislotalarda aromatik halqalar sterik omillar tufayli erkin aylana olmaganidan optik izomerlar yuzaga keladi:



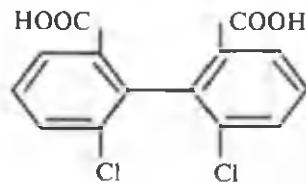
Дифенил



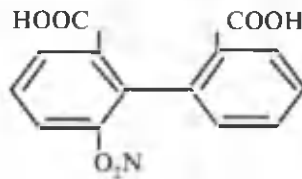
Дифенокислота



6,6'-Dinitrodifenokislota



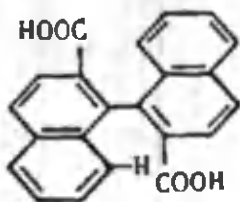
6,6'-Dixlordifenokislota



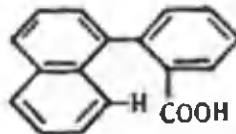
6-Nitrodifenokislota

Difenokislotaning o'zida bunday izomerlar mavjud emas. Chunki 6' holatdagi vodorod atomining o'lchami kichik bo'lganidan, aromatik halqalarning erkin aylanishiga halaqit bera olmaydi.

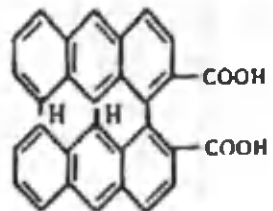
C—C oddiy bog' atrofida sterik omillar bois erkin aylanish yo'qligi tufayli, optik izomeriya hodisasi kuzatiladigan hollar ko'p uchraydi. Naftalin va antratsenning quyida keltirilgan birikmalarining optik faolligiga ham, halqalarning erkin aylana olmasligi sababchidir. Bunga vodorod atomlari halaqit beradi:



A



B



D

Difenokislotaning 6,6' — dialmashingan hosilalari kabi yuqoridagi uchala birikmaning ham optik antipodlari ajratib olingan. Difenokislotaning o'zida, ta'kidlab o'tilganidek, optik izomeriya mavjud emas.

Tsikloalkanlar halqalaridagi kuchlanishlar turlari

Molekulaning to'la energiyasi uning fazoviy tuzilishi — geometriyasi bilan bevosita bog'liq. Fazoviy tuzilish esa, o'zaro bog'lanmagan atomlarning tortishishi va itarilishi, shuningdek, kimyoviy bog'lar uzunligi hamda valent burchaklarning optimal qiymatdan chetlanishi tufayli kelib chiqadigan molekula barqarorligining kamayishi kabi omillar bilan bog'liq. Molekula shunday bir geometrik shaklni olishga intiladiki, bunda uning energiyasi minimal bo'ladi. Ushbu holat yoki holatlarga molekula C—C oddiy bog'lar atrofida erkin aylanish tufayli o'tishi va ularni konformatsiya deyilishi ma'lum. Deyarli barcha molekulalarda kuchlanish mavjud. Bu kuchlanish ular ideal geometrik shaklga ega bo'lmasligidan kelib chiqadi. Molekula shunday shaklga, ya'ni energiyasi eng kam bo'lgan konformatsiyaga o'tishga intiladi. O'tish bog'lar orasidagi burchaklarning siqilishi yoki kengayishi, C—C bog'lar atrofida aylanishlar tufayli amalga oshadi. Sanab o'tilgan omillar molekula ideal geometrik shaklni olishi uchun yetarli emas. Natijada atomlar o'zaro yaqinroq yoki uzoqroq joylashgan, kimyoviy bog'lar ham sal „siqilgan“ yoki „uzaygan“ holatlar — konformatsiyalar vujudga keladi. Molekula „egilishlar“ va „buralishlar“ dan tamomila holi ko'rinishga o'ta olmaydi. Atomlarning ideal joylasha olmaganligi tufayli sistemada kuchlanish vujudga keladi va molekula undagi bog'lar energiyalarini nazariy hisoblab topilgan qiymatdan kattaroq energiyaga ega bo'ladi. Molekulaning ushbu energiyasi bilan nazariy hisoblab topiladigani o'rtasidagi farqni kuchlanish energiyasi deyiladi.

1.7-jadvalda turli halqali birikmalardagi kuchlanish energiyalari keltirilgan.

Shunday qilib, molekula umumiy energiyasi minimal bo'lgan konformatsiyada bo'lishga intiladi. Minimal energiyaga muvofiq keluvchi ushbu konformatsiyaning barqarorligi, ta'kidlanganidek, undagi bog'larning ideal holatdan chetlanilganligiga bog'liq. Molekulaning umumiy fazoviy energiyasi to'rtta komponentdan tashkil topadi:


















$$E_{\text{umum}} = E(r) + E(\theta) + E(\varphi) + E(d),$$

$E(r)$ — oddiy C—C bog'larning cho'zilishi yoki qisqarishi bilan bog'liq bo'lgan;

$E(\theta)$ — valent burchaklar odatdagidan ko'proq buralishi tufayli kelib chiqadigan;

$E(\varphi)$ — torsion kuchlanish;

1.7- jadval

Birikma	Energiya, kJ/mol	Birikma	Energiya, kJ/mol
	121,3		234,7
	234,3		140,1
	108,8		123,8
	29,3		77
	0		50,2
	5,8		401,7
	0		
	17,1		
	263,6		
 yoki 	275,7		

$E(\alpha)$ — o'zaro bog'lanmagan atomlarning ta'sirlashishi tufayli vujudga keladigan energiya.

Ko'rib o'tganimiz Bayer nazariyasi barcha halqali sistemalar yassi tuzilishli, halqada $C_3—C_6$ va undan ortiq uglerod atomlarini tutuvchi tsikloalkanlarda normal tetraedrik burchakdan musbat yoki manfiy chetlanishlar mavjud, shu boisdan ularning barqarorligi kam deb qaraydi.

C—C bog'larning tetraedrik burchagi — $109^{\circ}28'$ dan chetlanishi tufayli molekula energiyasining ortishiga Bayer kuchlanishi deyiladi. Goho uni burchak kuchlanishi deb ham ataladi.

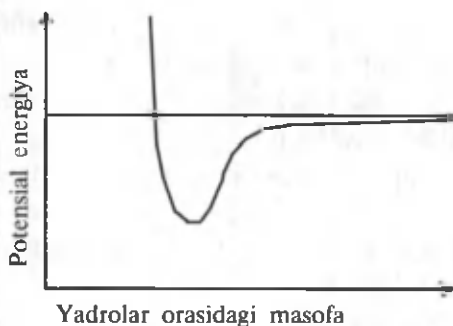
Bayer kuchlanishi 3, 4, 5 a'zoli kichik halqali birikmalarda uchraydi. Etan va *n*-butan to'silgan konformatsiyada bo'lganda sistema energiyasi katta, anti - konformatsiyada esa kichik. To'silgan konformatsiyada elektron juftlarning o'zaro joylashishi yaqin, itarilish kuchli va molekula energiyasi ham katta. Muhimi, bu Van-der-Vaals ta'siri emas. Chunki masofa to'silgan konformatsiyadagi atomlarning Van-der-Vaals radiusidan katta bo'lganda ham ushbu ta'sir mavjud. Mazkur kuchlanish σ - bog'lar to'silgan holatda bo'lganda molekula energiyasining ortishi tufayli kelib chiqadi deyish o'rinli. Uni „torsion kuchlanish“ yoki „Pitser kuchlanishi“ deb ham ataladi. Etan molekulasi to'silgan konformatsiyada bo'lganda torsion kuchlanish energiyasi 4 kJ/mol atrofida bo'lishi aniqlangan. Uning to'silgan konformatsiyasi tormozlanganiga o'tishidagi energetik to'siq esa bu qiymatdan uch baravar katta bo'lib, 12,5 kJ/molga teng. U holda, etanda C—C bog' atrofida „erkin aylanish“ mavjud degan ibora o'rinli emas. Chunki bu „erkin aylanish“ muayyan-12,5 kJ/mol energiya sarfi bilan bog'liq. Etandagi C—H bog'larni to'silgan konformatsiyadan tormozlanganiga o'tishga majbur qiluvchi omil, to'silgan konformatsiyada o'zaro yaqin joylashgan C—H bog'lar elektron juftlarining bir-biridan itarilishi ekanligini yana bir bor eslatib o'tamiz.

Tsiklogeksan eng barqaror „kreslo“ konformatsiyadan istalgan boshqasiga o'tganda, sistemada torsion kuchlanish vujudga kelishi zarur. Chunki tsiklogeksan va uning hosilalari uchun eng barqarori „kreslo“ konformatsiyadir.

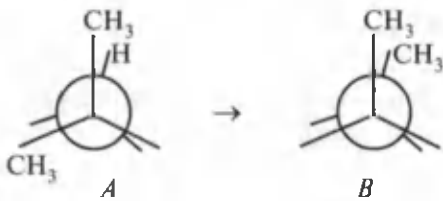
Istalgan to'silgan konformatsiyaning anti yoki gosh konformatsiyaga nisbatan beqarorligiga asosiy sabab torsion kuchlanish deb qaraladi.

Etandagi vodorod atomlarini boshqa o'rinbosarlarga almash-tirilsa, konformerlarning nisbiy barqarorligiga ta'sir ko'rsatuvchi o'zga omillar vujudga keladi. Bu omillar Van-der-Vaals kuchlari hamda dipol-dipol ta'sirdir. Lekin qo'shni uglerod atomlari orbitallarining itarilishi tufayli tormozlangan konformatsiyada bo'lishga intilish moyilligi saqlanib qoladi. Tormozlangan konfor-matsiyadan istalgan chetlanish sistemada torsion kuchlanishni yuzaga keltiradi.

Propanda C—C bog' atrofida erkin aylanish energetik to'sig'i 13,80 kJ/mol ga, *n*-butanda esa ikkita metil guruhlar anti holatdan gosh konformatsiyaga o'tishdagi 14,6 kJ/molga, antidan to'silgan holatga o'tish energetik to'sig'i esa 25,73 kJ/molga teng. Anti konformatsiya goshga nisbatan 3,76 kJ/molga barqaror. Har ikkala konformatsiyada ham torsion kuchlanish mavjud emas. O'zaro bog'lanmagan atomlar orasidagi masofa shu atomlarning Van-der-Vaals radiusidan kichik bo'lsa, ushbu atomlar bir-biridan itariladi. Buni Van-der-Vaals itarilishi yoki fazoviy ta'sirlashish deyilishi ma'lum. Aksincha, masofa Van-der-Vaals radiusidan katta bo'lgan hollarda ular o'zaro tortishadi (1.7-rasm). Ushbu tortishish kuchlarini dispersion yoki London tortishish kuchlari deyiladi. Van-der-Vaals ta'siri tufayli molekula energiyasining ortishiga Van-der-Vaals kuchlanishi yoki fazoviy kuchlanish deyiladi. Van-der-Vaals kuchlari turli tormozlangan konformatsiyalarning barqa-rorligiga, shuningdek, ularning bir-biriga o'tish energetik to'sig'iga ham katta ta'sir ko'rsatadi. Masalan, *n*-butanning *A* konfor-matsiyadan *B* ga o'tishidagi energetik to'siq 18,4–25,5 kJ/mol oraliqda yotadi.

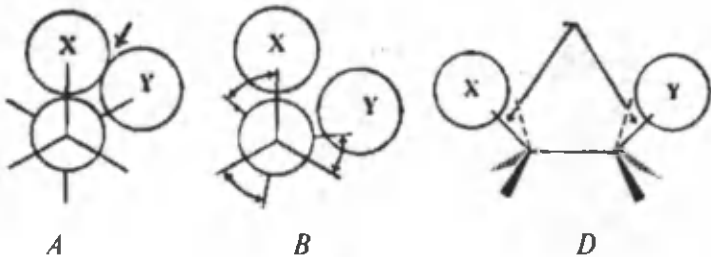


1.7-rasm. Van-der-Vaals ta'sirining yadrolar orasidagi masofaga bog'likligi.



X, Y O'rinbosarlar hosil qilib turgan dastlabki bog'lar

Ikkita atom yoki guruh o'zaro ularning Van-der- Vaals radiusiga teng yoki undan kichik masofada joylashganda, Van-der- Vaals itarilish ta'sir kuchlari vujudga keladi. Ushbu ta'sirni kamaytirish uchun valent burchaklar o'zgaradi. Sistemada torsion kuchlanish paydo bo'ladi:



Hajmdor X, Y o'rinbosarlar Van-der- Vaals ta'sir tufayli, biroz uzoqlashadi (A). Ular orasidagi masofa ortadi (B). Ushbu itarilish dastlabki normal burchaklarning o'zgarishi- burchak kuchlanishiga sababchi bo'ladi (D).

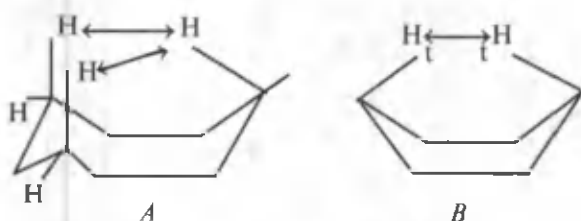
Trans - annulyar* kuchlanish

Halqada C_3-C_4 atomlar tutuvchilar kichik, C_5-C_7 normal, C_8-C_{13} o'rtacha, $C_{14}-C_{15}$ lar makrohalqali birikmalarga kiradi. Kichik halqalilar burchak kuchlanishi, C_5-C_7 lar esa juda zaif burchak hamda torsion kuchlanishga ega. C_8-C_{13} halqali birikmalarda burchak, torsion hamda trans-annulyar kuchlanish kuzatiladi. Makrohalqali birikmalarda kuchlanish mavjud emas. Ularni ochiq zanjirli *n*-alkanlar molekulariga qiyoslash mumkin. Halqada C_3-C_7 sondagi atomlar tutuvchi birikmalarning kimyoviy xossalari ochiq zanjirli to'yingan va to'yinmagan birikmalarnikidan

* Lotincha „trans“—orqali, „annula“—„halqa“ degan ma'noni bildiradi.

uncha katta farq qilmaydi. O'rtacha halqali birikmalar esa boshqa birona sinf birikmalarida uchramaydigan o'ziga xos xususiyatlarga ega. Bu ularda trans-annulyar ta'sir va trans-annulyar reaksiyalarning mavjudligidir. Trans-annulyar ta'sir uglerod zanjiri yoki qo'shni atomlar orqali emas, balki halqaning qarama-qarshi tomonlari oxirida joylashgan atomlar o'rtasidagi fazoviy ta'sirlashish tufayli vujudga keladi. Uni Prelog kuchlanishi ham deyiladi.

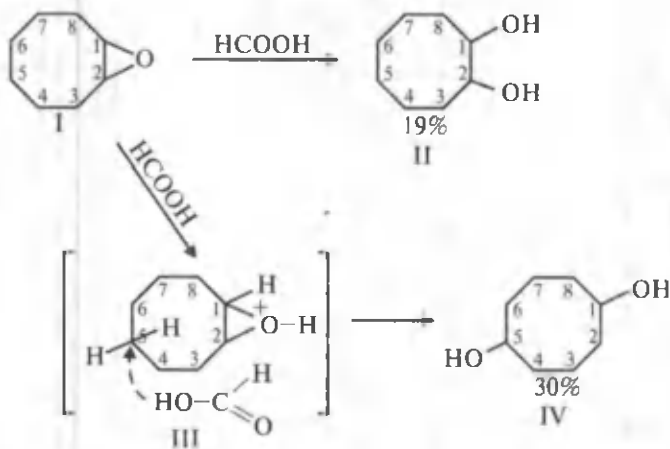
Tsiklooktan molekulasidagi trans-annulyar ta'sir uning konformatsiyalarida quyidagicha ifodalanadi (A):



Tsiklogeksanning „vanna“ konformatsiyasidagi „flagshtok“ holatdagi vodorod atomlarining o'zaro ta'sirlashishini kuchsiz trans-annulyar ta'sir deb qarash mumkin (B). Trans-annulyar ta'sirlashuvchi atom yoki guruhlarining biri nukleofil, ikkinchisi elektrofil tabiatli bo'lganda ta'sir kuchli bo'ladi.

Trans-annulyar ta'sir bilan kechadigan reaksiyalarga misollar keltiramiz.

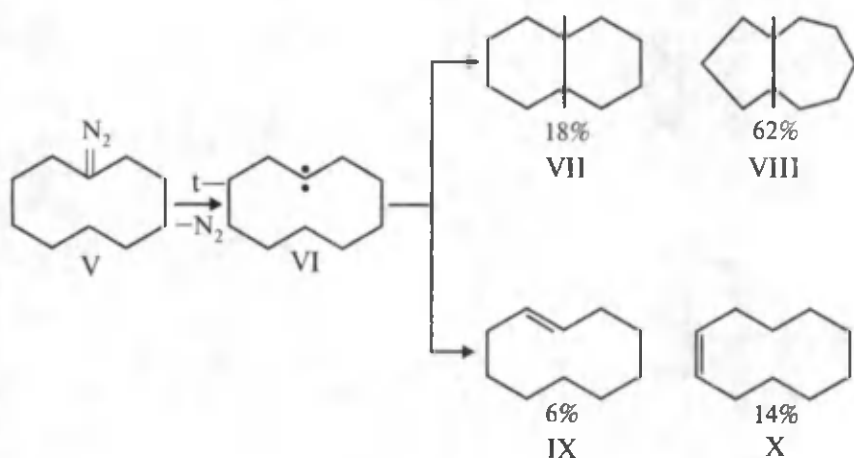
1. Tsiklookten oksid I chumoli kislota bilan oksidlanganda reaksiyaning normal mahsuloti 1,2-glikol II bilan birga, trans-annulyar ta'sir tufayli 1,5-glikol III ham hosil bo'ladi:



2. 1,5 -glikolning hosil bo'lishini chumoli kislotaga OH-guruhi-ning reaksiya normal kechadigan 2-holatga borishi fazoviy to'siq tufayli qiyinligi bois, 5 uglerod atomiga hujum qilishi bilan tushuntiriladi. Bir vaqtning o'zida 5 holatdagi vodorod atomlaridan biri 2 holatga o'tadi.

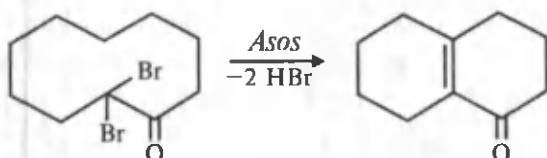
1,2 -dibromtsiklooktan kumush atsetatning sirka kislotadagi eritmasi bilan oksidlanganda, faqat 2% gina normal mahsulot — tsiklooktandiol- 1,2-atsetat hosil bo'ladi. Reaksiyaning asosiy mahsuloti trans-annulyar o'zgarish tufayli yuzaga keladigan tsiklooktandiol- 1,3 va tsiklooktandiol- 1,4 lardir.

3. Ba'zi reaksiyalarda halqa orqali C—C bog'lar hosil bo'lishi ham trans-annulyar ta'sir bilan izohlanadi. Masalan, diazotsiklo-dekan V parchalanganda to'rtta mahsulot VII-X hosil bo'ladi:



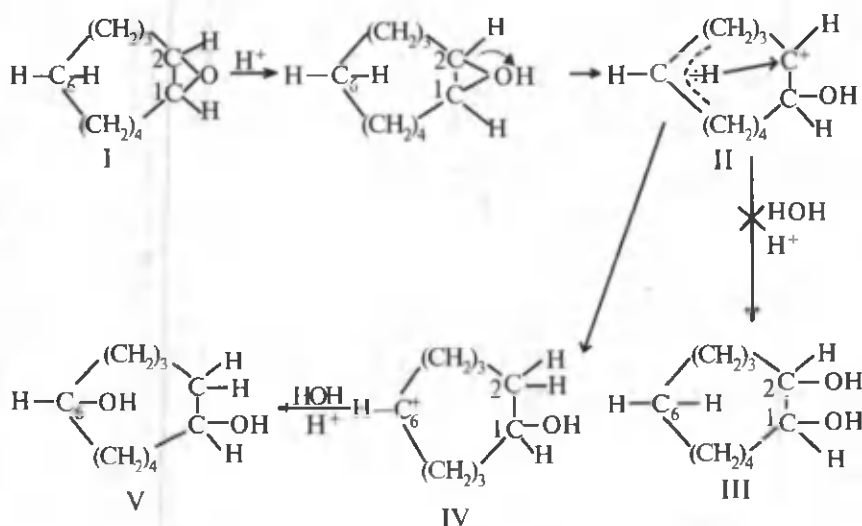
Reaksiyada diazotsiklo-dekan V yuqori kimyoviy faollikka ega bo'lgan karben — VI hosil qilib parchalanadi. Karbenning faol markazi halqaning qarama-qarshi tomonidagi uglerod va vodorod atomlari bilan trans-annulyar ta'sirlashadi.

4. Asoslar ishtirokida tezlashadigan 2,2-dibromtsiklo-dekandan vodorod bromidning ajralishi ham trans-annulyar reaksiya hisoblanadi:



5. Tsiklodetsen α - oksid I ning kislotali muhitdagi gidrolizida tsiklodekandiol- 1, 2 (III) hosil bo'lishi kerak edi. Lekin bu mahsulot umuman yuzaga kelmaydi. Uning o'rniga aralashma olinadi va unda tsiklodekandiol- 1,6 ning miqdori ko'p.

Tsiklodetsenning α - oksid halqasi proton ta'sirida uzilishidan yuzaga keladigan karbokation II ga suvning gidroksil guruhi birikkanda tsiklodekandiol- 1,2 (III) olinishi zarur



Lekin C_6 holatdagi vodorod atomining II formulada ko'rsatilgani kabi transannulyar gidrid siljishi tufayli tsiklodekandiol- 1,6 (V) olinadi. Reaksiyada tsiklodekandiol- 1,2 (III)ning umuman hosil bo'lmashligi, oksid halqaning uzilishi va C_1 atom tomon gidrid ionning siljishi bir vaqtning o'zida — sinxron amalga oshishidan dalolatdir. Bunday siljish natijasida gidroksil guruhlar 1,2-emas, 1,6- uglerod atomlari bilan bog'langan diol hosil bo'ladi. Yuqorida

ko'rilgan α - oksidlarning glikollarga aylanishi trans-annulyar effektini o'rganishda eng qulay reaksiyalar hisoblanadi.

Imkon beruvchi sharoitlarda vodorod atomining transannulyar siljishi olti va yetti a'zoli halqalarda ham kuzatiladi. Lekin o'rtacha halqali C_8-C_{11} birikmalarda ushbu siljish juda ko'p uchraydi. Halqada o'n bitta va undan ortiq uglerod atomlarini tutuvchi birikmalarda trans-annulyar ta'sir mavjud emas.

Halqali birikmalar konformatsiyasini Nyumen usulida ifodalash

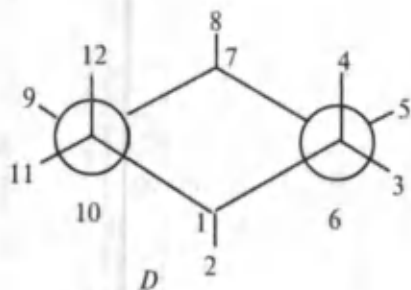
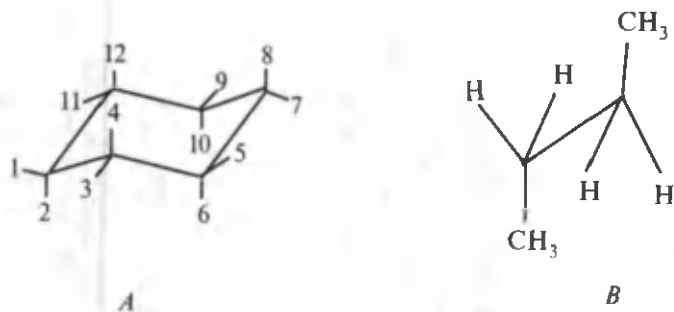
Etanda va boshqa uglevodorodlardagi uglerod-uglerod bog' atrofida erkin aylanish tufayli qo'shni uglerod atomlari bilan bog'langan vodorod atomi yoki boshqa guruhlarning o'zaro itarilishi natijasida sistema energiyasining ortishiga torsion energiya deyilishi ma'lum. Etan uchun eng barqarori tormozlangan konformatsiya ekanligi ko'rib o'tildi. Molekula undan boshqa istalgan konformatsiyaga o'tganda, sistemada torsion kuchlanish vujudga kelishini ham bilamiz.

Shunga o'xshash, tsiklogeksan eng barqaror „kreslo“ konformatsiyadan istalgan boshqasida bo'lganda ham, sistemada torsion kuchlanish mavjud. Chunki tsiklogeksan va uning birikmalari uchun eng barqarori „kreslo“ konformatsiyadir.

Tsiklogeksan hamda hosilalarining konformatsiyalarini Nyumenning proeksion formulalari ko'rinishida ifodalaganda, molekulaga C_3-C_2 va C_5-C_6 bog'lar bo'ylab, ularning o'rtasidan qaraladi (1.8-rasm, A).

A va D konformatsiyalarda halqa tekisligining ustiga, ostiga va yon tomonlariga chiqarilgan valent chiziqlar boshlangan joydagi sonlar halqadagi uglerod, shu chiziqlar ustidagi yozuvlar esa undagi vodorod atomlari raqamlarini bildiradi.

Tsiklogeksanning „kreslo“ konformatsiyasining Nyumen proeksion formulasidan ko'rinadiki, qo'shni vodorod atomlari „to'silgan“ holatda joylashgan emas. To'rttadan uglerod atomlarini tutuvchi butanga o'xshash bo'laklar, masalan, $C_1-C_2-C_3-C_4$ va $C_1-C_6-C_5-C_4$ bilan bog'langan vodorod atomlari esa, tormozlangan konformatsiyaga ega. 1.8- rasmdagi D chizmada bu H_2, H_4, H_6, H_8 va H_2, H_{12}, H_{10}, H_8 atomlardir. Shu omil



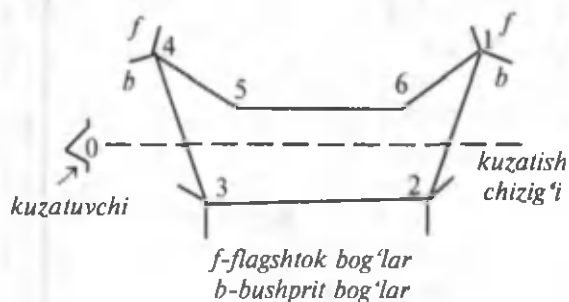
Tsiklogeksanning „kreslo“
konformatsiyasi

n-butanning tormozlangan
konformatsiyasi

1.8-rasm. Tsiklogeksan va *n*-butanning perspektiv *A*, *B* va Nyumen usulida ifodalangan proeksion *D*, *E* formulalari.

tsiklogeksanning „kreslo“ konformatsiyasining boshqalariga nisbatan barqarorligiga sababchi deb hisoblaydilar.

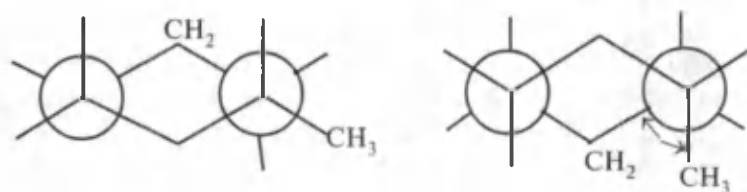
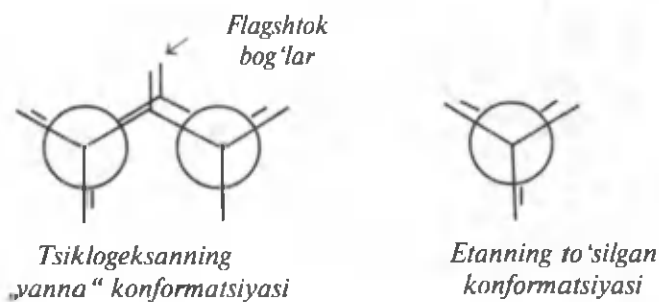
Tsiklogeksanning „vanna“ konformatsiyasining Nyumen bo'yicha yozilishini ko'rib o'tamiz:



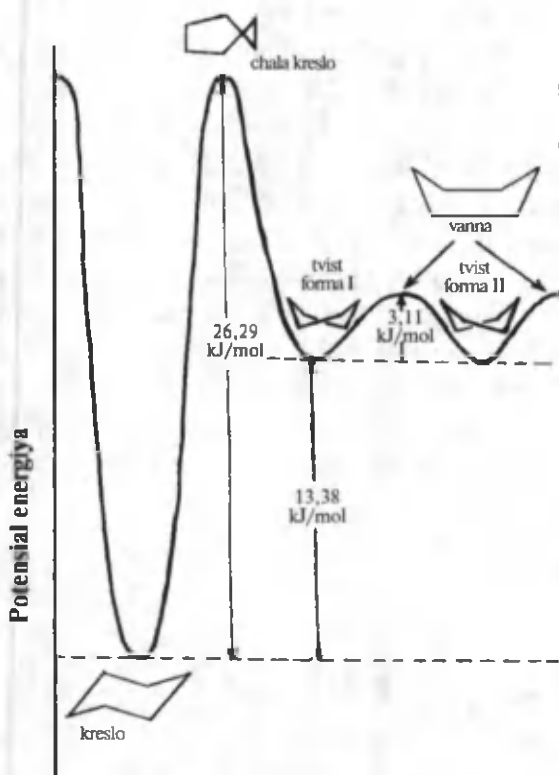
1.9-rasm.

„Kreslo“ konformatsiya bilan tanishganimizdagidek, „vanna“ konformatsiyaga yon tomondan, C_3-C_2 , C_5-C_6 , C_4-C_1 bog‘lar bo‘ylab qaralsa, ko‘rsatilgan uglerod atomlarining bog‘lari to‘silgan holatda ekanligi ko‘rinadi. C_3-C_2 , C_5-C_6 , C_4-C_1 bog‘larning har biri huddi etanning to‘silgan konformatsiyasiga o‘xshash. „Kreslo“ konformatsiya „vanna“ konformatsiyaga nisbatan 23,4 kJ/mol energiyani kam tutadi.

Tsiklogeksanning monoalmashingan aksial konformatsiyasida o‘rinbosar hamda aksial vodorod atomlari o‘zaro ancha kuchli ta’sirlashadi. Qolaversa, ushbu konformatsiyada o‘rinbosarning butandagidek gosh-ta’sirlashishi ham mavjud. Bu ta’sirlashishning mohiyati metiltsiklogeksanning Nyumen proyeksiyalari ko‘rib chiqilsa tushunarli bo‘ladi. Ekvatorial konformatsiyada metil guruhi o‘ziga nisbatan trans- holatdagi metilen guruhidan maksimal uzoqlikda joylashgan. Aksial konformatsiyada esa, ular xuddi butanning gosh-konformatsiyasidagidek yaqinlashgan. Bunday joylashish ushbu guruhlarning bir-biridan kuchli itarilishiga sababchi bo‘ladi. Shu boisdan metiltsiklogeksanning ekvatorial formaksialga nisbatan 7,11 kJ/molga barqaror.



Tsiklogeksanning turli konformatsiyalarining energetik tavsiflari 1.10-rasmda keltirilgan. „Kreslo“ konformatsiya „vanna“ va „tvist“ konformatsiyalarga nisbatan barqaror ekanligi ko‘rinib turibdi. Monoalmashingan tsiklogeksanning konformatsion izomerlarida o‘rinbosar ekvatorial holatda joylashgani aksial konformerdan energiyani kam tutadi.

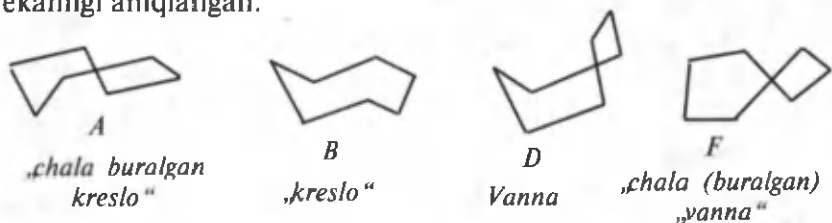


1.10- rasm. Tsiklogeksanning turli konformatsiyalarining bir-biriga o‘tishidagi energetik bog‘liqlik.

Halqa oltitadan ko‘p uglerod atomlarini tutuvchi birikmalar konformatsiyasi

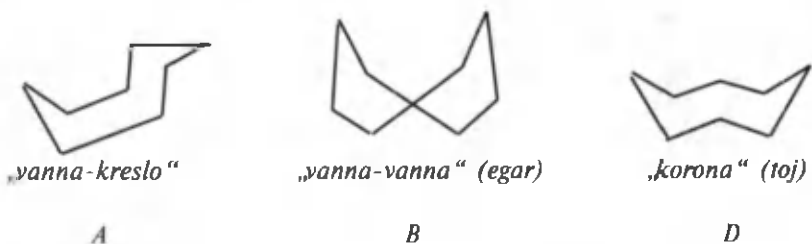
Ushbu birikmalardan o‘rtacha halqali- tsiklogeptan, tsiklooktan va tsiklodekanlarning hamda to‘yinmagan polien — tsiklooktatetraenlarning konformatsiyalarini ko‘rib chiqish bilan kifoyalanamiz. Halqa o‘lchami ortishi bilan mumkin bo‘lgan konformatsiyalar soni ham oshib boradi. Masalan, tsiklogeptan uchun

barqaror to'rtta konformatsiya muvofiq keladi. YaMR spektroskopiya va hisoblashlar yordamida nisbatan barqarori chala (buralgan) „kreslo“ *A*, eng beqarori esa „vanna“ konformatsiya ekanligi aniqlangan:



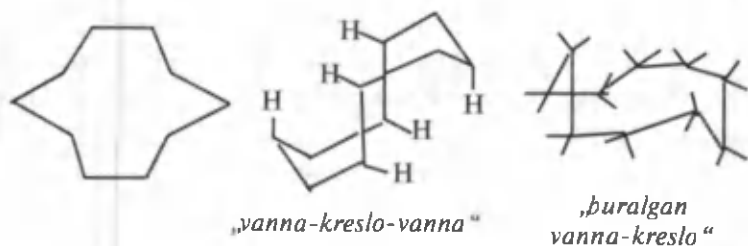
Lekin beqaror va barqaror konformatsiyalar energiyalarining farqi katta emas va u 11,3 kJ/molni tashkil qiladi. „Buralgan“ kreslo konformatsiyada „yolg'on aylanish“ (47-bet) mavjud. O'rtacha halqali — 8-13 a'zoli halqasimon tuzilishli birikmalarning hosil bo'lishining qiyinligi va ularning bitta metilen guruhiga hisoblaganda yonish issiqliklarining yuqoriligi, eng avvalo, halqadagi yangi tipdagi kuchlanishning vujudga kelishi bilan bog'liq. Halqaning turli tomonlaridagi yaqin joylashgan vodorod atomlari bir-biridan itariladi va bu hodisani halqa orqali ta'sirlashish deyiladi. Uni trans-annulyar ta'sirlashish deb atash qabul qilingan. Ushbu ta'sir 9–11 a'zoli halqalarda juda kuchli.

Tsiklooktan uchun o'n bitta konformatsiya yozish mumkin. Shulardan *A*, *B*, *D* lar nisbatan kam energiyaga ega



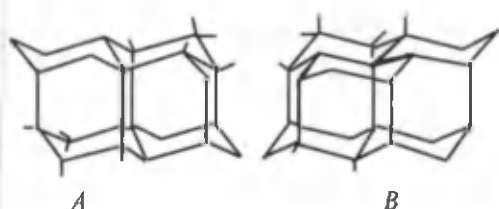
„Vanna — kreslo“ konformatsiya nisbatan barqaror hisoblanadi. Lekin ushbu konformatsiyalarning energiyalari bir-biridan uncha katta farq qilmaydi. Ularning birini ikkinchisiga aylantirish uchun 20,9-33,5 kJ/mol energiya yetarli.

Tsiklodekan. Rentgentuzilish tahlil natijasiga ko'ra, tsiklodekanda „vanna — kreslo — vanna“ va „buralgan vanna — kreslo“ konformatsiyalar barqaror.



Gantellarning yarmiga o'xshash shakllar bevosita bog'lanmagan atomlarning eng kuchli ta'sirlashish sohasini bildiradi. Tsiklodekanning qattiq holatida „vanna-kreslo-vanna“ konformatsiyasi nisbatan barqaror. Lekin uning barqarorligi tsiklogeksanning „kreslo“ konformatsiyasidan nisbatan kam. Buning sababi „vanna-kreslo-vanna“ konformer tuzilishidan ko'rinib turibdi. Halqalarning ikkala tomonidagi uchtdan vodород atomlari o'zaro kuchli Van-der-Vaals itarilish ta'siriga ega. Uni kamaytirish uchun tsiklodekan boshqa konformatsiyaga o'tadigan bo'lsa, sistemada torsion kuchlanish vujudga keladi. Ko'rsatilgan vodород atomlarini hajmdor o'rinbosarlarga almashtirilsa, tsiklodekan „vanna — kreslo — vanna“ konformatsiyadan boshqasiga o'tadi.

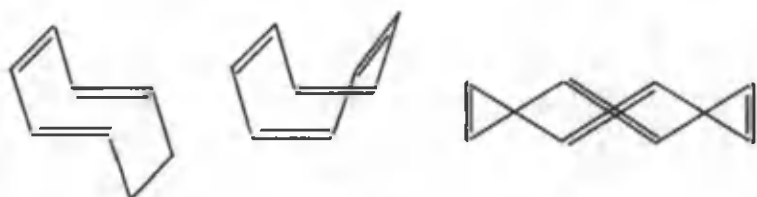
Kristall holatdagi tsiklodekanning „vanna-kreslo-vanna“ konformatsiyasini olmosning konformatsiyasi (34-bet) bilan qiyoslaydilar (1.11- rasm).



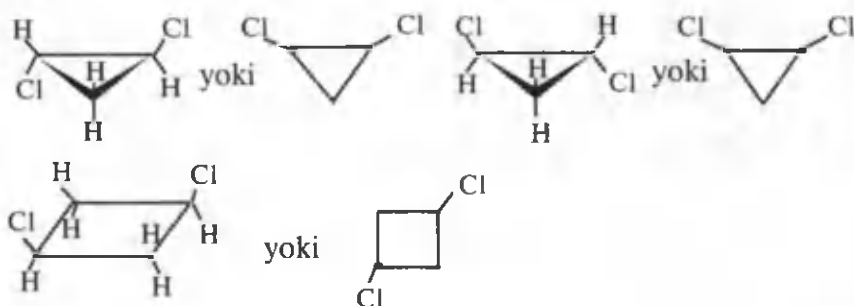
1.11- rasm. Kristall holatdagi tsiklodekanning olmosning kristall panjarasiga o'xshash tuzilishi. *A*- yon tomondan, *B*-old tomondan ko'rinishi.

Umuman, halqada o'ntadan ortiq juft sondagi uglerod atomlarini tutuvchi tsikloalkanlar konformatsiyasi olmosnikiga o'xshash. Halqa yigirma to'rttagacha uglerod atomini tutuvchi uglevodородlar uchun EHM da qilingan hisoblashlar, ulardagi barcha halqalar olmosdagidek tuzilganligini tasdiqladi.

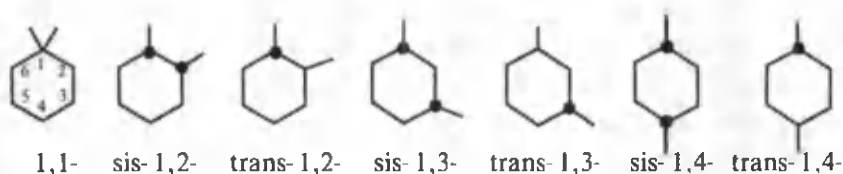
To'yinmagan birikmalardan tsiklooktatetraenning konformatsiyalarini ko'rsatib o'tamiz. Tsiklooktatetraen halqasining geometrik shakli to'g'risida hanuzgacha uzil-kesil bir qarorga kelinmagan.



Halqali birikmalar tuzilishini ifodalashning qulay nuqtaviy usuli mavjud bo'lib, ushbu ifodalash geometrik izomeriya ko'rib chiqilganda ta'kidlab o'tilgan edi. Bunda halqa yassi ko'rinishda yoziladi. O'rinbosar tutuvchi uglerod atomi bilan bog'langan vodorod atomi, agar u kuzatuvchi tomonga qarab yo'nalgan bo'lsa, nuqta ko'rinishida ifodalanadi. U holda o'rinbosar formula yotgan qog'oz tekisligining narigi tomonida — pastida joylashadi. Tekislikning pastiga qarab yo'nalgan vodorod atomiga hech qanday belgi qo'yilmaydi:



Dialmashingan tsiklogeksan izomerlarining shu usulda yozilishi quyidagicha:



Qog'oz tekisligining pastiga qarab yo'nalgan bog'larni punktir chiziqlar yordamida ifodalash ham organik kimyoda ko'p qo'llaniladi.

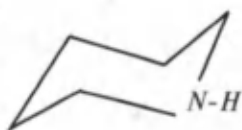
Geterohalqali birikmalar konformatsiyasi

Besh a'zoli geterotsikllar — tetragidrofuran, tetragidrotiufen va pirrolidinlarning konformatsion tavsiflari mukammal o'rganilmagan. Har uchala birikma uchun „chala kreslo“ konformatsiya barqaror ekanligi aniqlangan. Ularning barchasida huddi tsiklopentan halqasida bo'lganidek „yolg'on aylanish“ mavjud deb qaraladi. Besh a'zoli geterohalqali birikmalar va ularning hosilalari ko'pchilik biologik jihatdan juda muhim birikmalar tarkibiga kiradi.

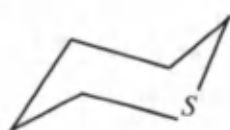
Olti a'zoli geterohalqali birikmalarga to'xtalamiz. Halqaga geteroatom- O,N,S kiritilishi molekulaning tuzilishli (strukturaliy) va konformatsion kattaliklarining o'zgarishiga sababchi bo'ladi. Eng avvalo valent burchaklar va bog'lar uzunliklari o'zgaradi. Uglerod — kislorod 1,43 Å va uglerod — azot 1,47 Å bog'lar uzunligi uglerod- uglerod 1,54 Å, uglerod- oltingugurt bog' uzunligi 1,82 Å dan qisqa.



Tetragidropiran

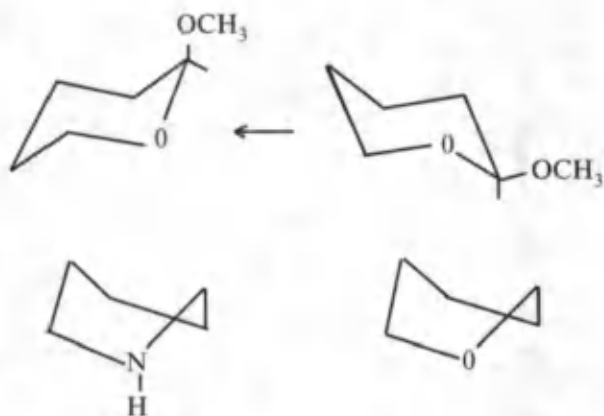


Piperidin



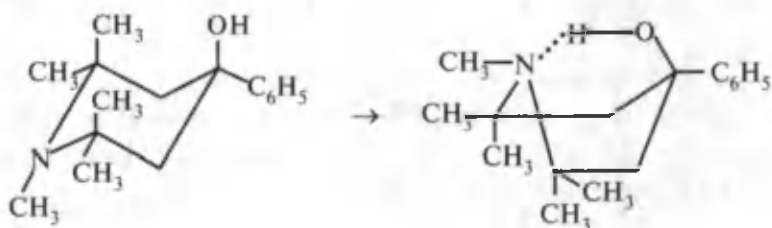
Tian

Ushbu birikmalarning barchasida halqa tsiklogeksan halqasiga nisbatan noyassi tuzilgan. Ikkinchidan, masalan, tetragidropiranda metoksil guruh aksial holatdagi konformer, shu guruh ekvatorial joylashganiga nisbatan 1,25- 2,9 kJ/mol ga barqaror. Bu hodisani anomer ta'sir deyiladi. Uchinchi o'ziga xos jihat shuki, bularda Van-der- Vaals ta'sir zaif. Sababi tsiklogeksandagi metilen guruhini tetragidropiranda ikki koordinatsiyali kislorod, piperidinda uch koordinatsiyali azot, tianda esa ikki yoki uch koordinatsiyali oltingugurt atomiga almashtirilishi deb hisoblaydilar:



Piperidin va tetragidropiranning „vanna“ konformatsiyalari energiyalari tegishli „kreslo“ konformatsiyalarinikidan muvofiq ravishda 19,66 va 16,37 kJ/molga ko‘pligi aniqlangan. Sababi, „vanna“ konformatsiyada torsion kuchlanishning kattaligidir. Rentgen tuzilish tahlili (rentgenostrukturaviy analiz) piperidin halqasi deyarli „kreslo“ konformatsiyada bo‘lishini ko‘rsatdi. Azot atomi bilan bog‘langan vodorod aksial holatda joylashgan. Bunda uning qo‘shni vodorod atomlari bilan Van-der-Vaals itarilishi kuchli bo‘ladi. Lekin ta’sirlashish azot atomining umumlashmagan jufti pastda joylashgandagiga nisbatan zaif. Vodorod atomi metil guruhiga almashtirilgan N-metilpiperidinda shu guruh huddi metiltsiklogeksandagidek ekvatorial holatni egallaydi.

Piperidin halqasi muayyan sharoitlarda „vanna“ konformatsiyaga o‘tishi ham mumkin:

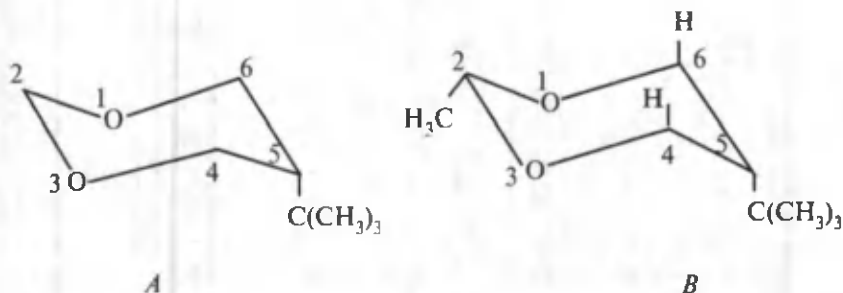


Bunga sabab „vanna“ konformatsiyada vodorod bog‘lar hosil bo‘lishi uchun imkoniyat mavjudligidir.

Halqada ikkita geteroatom tutuvchi geterohalqali birikmalar ko‘riladigan bo‘lsa, bularda ham anomer ta’sir saqlanib qoladi.

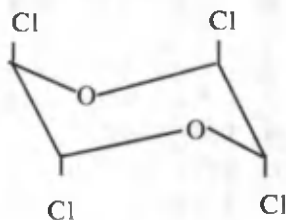
Masalan, 1,3-dioksanda 5-holatdagi uchlamchi — butil guruh aksial holatda joylashadi (A).

Halqadagi biror holatga, masalan, 2-holatga alkil guruhlar kiritilganda ham uchlamchi -butil guruh aksial holatini saqlab qoladi (B):

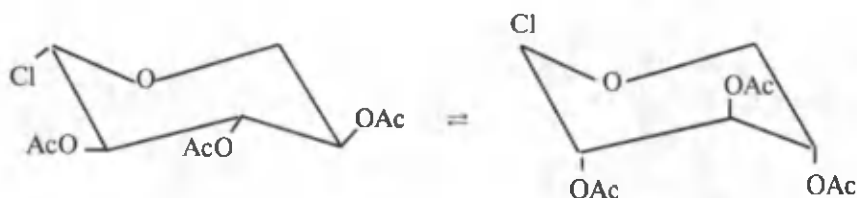


Buning sababi shunday tushuntiriladi. B konformatsiyadagi 2-holatga birikkan metil guruh ekvatorial holatda joylashishga moyil. Chunki u aksial joylashganda, 4 va 6 holatdagi vodorod atomlari bilan kuchli ta'sirlashadi. Kolaversa, C—O bog'ning uzunligi (1,43 Å) C—C bog'niki (1,54 Å) dan qisqaligi, C₂ uglerodga aksial holatda bog'langan metil guruhning xuddi shunday joylashgan C₄ va C₆ vodorod atomlaridan itarilishini yana ham kuchaytiradi. Bu xulosa 1,3-ditian uchun ham muvofiq keladi. Lekin C—S bog' uzunligi katta bo'lganidan, ditianda C₂ atom bilan bog'langan va aksial holatda joylashgan alkil guruhning C₄—H_a va C₆—H_a vodorod atomlari bilan Van-der-Vaals ta'sirlashishi nisbatan zaif.

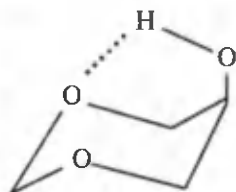
Aksial joylashishga moyillikning kuchliligiga doir yana misollar keltiramiz. Rentgenuzilish tahlili yordamida kristall holatdagi trans-sin-trans 2, 3, 5, 6-tetraxlor-1, 4 dioksandagi to'rttala xlor atomlari ham aksial holatda joylashganligi aniqlangan:



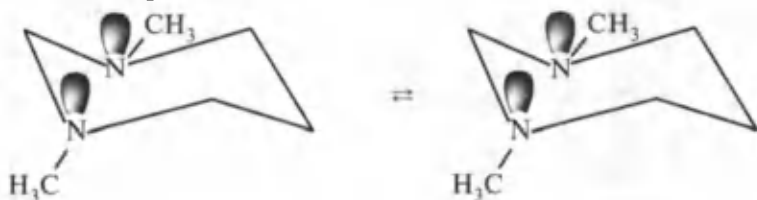
YaMR spektroskopiya yordamida olingan natijalar tri-O-atsetil- β -D-ksilopiranozilxloriddagi barcha O-atsetil guruhlar aksial yo'nalganligini, muvozanat kuchli darajada o'ngga siljiganligini ko'rsatdi:



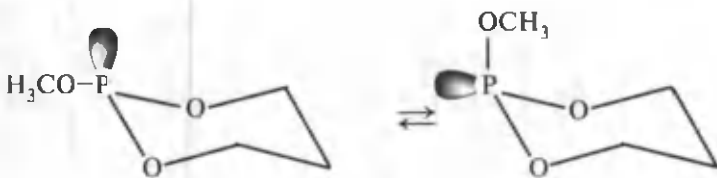
Halqa bilan bog'langan o'rinbosar halqadagi geteroatomlar bilan vodorod bog'lanishlar hosil qila olishiga imkon bo'lgan hollarda, o'rinbosar qanday (a,e) joylashganda mustahkam vodorod bog' hosil bo'lsa, u shunday holatni egallaydi. Masalan, ushbu birikmada gidroksil guruh aksial holatda joylashsagina vodorod bog' hosil bo'lishi mumkin.



Halqada 1,3 - holatlarda azot atomini tutuvchi geterohalqali birikmalarda azot atomlari bilan bog'langan o'rinbosarlar ekvatorial — ekvatorial emas, ekvatorial-aksial holatni egallaydi. Bunga azot atomlari umumlashmagan elektronlar juftining o'zaro itarilishi sababchi deb qaraladi:

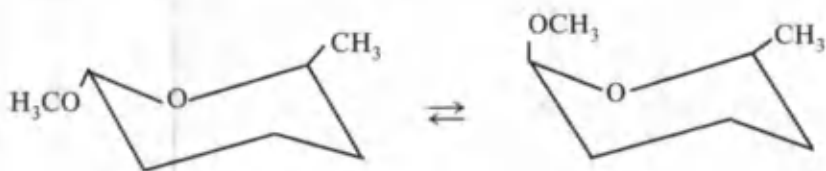


Ushbu hodisani „quyon qulog'i effekti“ deyiladi. Halqadagi fosfor atomi bilan bog'langan o'rinbosarlar ham shunday ta'sir tufayli aksial holatda joylashadilar. Vaholanki, bunday joylashishda sistemada Van-der-Vaals itarilish ta'sir kuchli va halqa nisbatan beqaror:



Anomer effektga batafsil to'xtalib o'tamiz. Ushbu effektning kattaligi o'rinbosarning tabiatiga va muhitning dielektrik singdiruvchanligiga bog'liq. Masalan, 2-xlor-4-metiltetragidrofurandagi xlor atomining aksial joylashishga moyilligi, metoksi guruhniki kuchi.

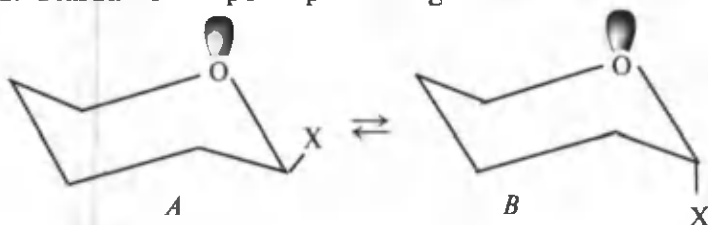
2-metoksi-6-metiltetragidropiranda metoksi guruh aksial va ekvatorial holatda joylashgan izomerlar aralashmasida muvozanat konstantasining qiymati erituvchi uglerod -IV-xlorid (CCl_4)da 3,4 ga, atsetonitrilda esa 1,3 ga teng. CCl_4 da muvozanat ko'proq o'ngga siljigan.



Atom va guruhlarni anomer ta'sir berish kuchiga qarab quyidagicha joylashtirish mumkin:



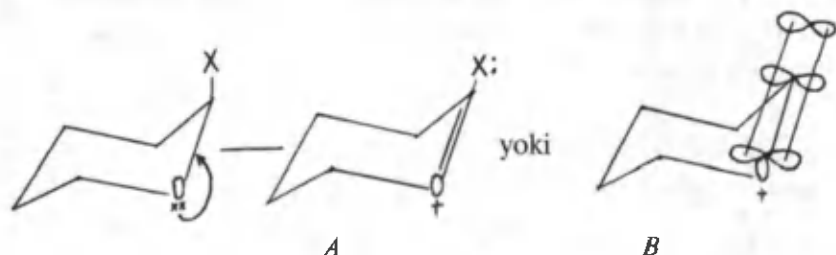
Anomer effektini tushuntiruvchi bir qancha nazariyalar mavjud. Ulardan biri dipol-dipol ta'sirga asoslanadi.



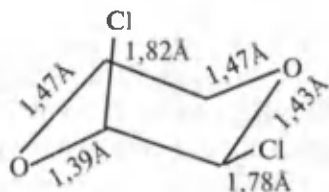
O'rinbosar X ning A formuladagidek joylashishida geteroatom kislorod va o'rinbosarning dipol-dipol ta'sirlashishi kuchli. B da esa ular bir-biridan nisbatan uzoq joylashgan va itarilish zaif. Ekvatorial A izomerning dipol momenti aksialnikidan katta. Shu boisdan dielektrik singdiruvchanligi yuqori bo'lgan erituvchilarda

A izomer miqdori ko'p bo'lishi zarur. Tajribada bu xulosa tasdiqlanadi.

Ikkinchi nazariya, halqadagi kislorod atomi o'zining umumlashmagan elektron juftlaridan birini C—X bog'ning ajratuvchi molekulyar orbitaliga beradi deb qaraydi:

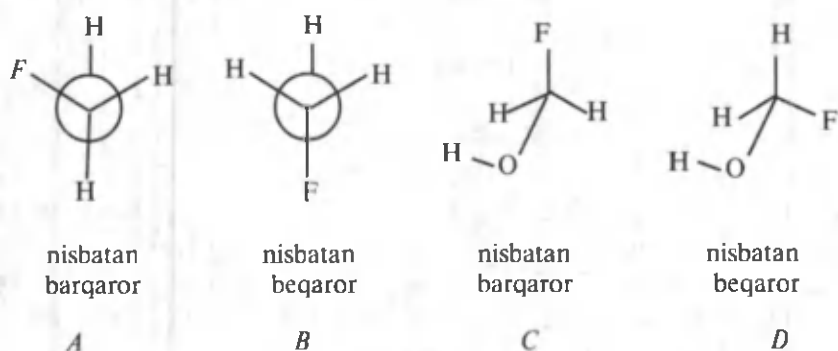


O'rinbosar aksial holatda joylashsagina $\pi-\pi-p$ tutashish effektiv- $\pi-p$ orbitallar bir-birini kuchli qoplaydi. Reaksiyada ishlatiladigan erituvchi qutbli bo'lganda, uning molekulari B holatda kislorod hamda o'rinbosar X: ni yaxshi o'rab oladi va solvatlanish kuchli. Bu xulosalar sis-2,3-dixlor-1,4-dioksanning rentgen tuzilish tahlili bilan tasdiqlanadi



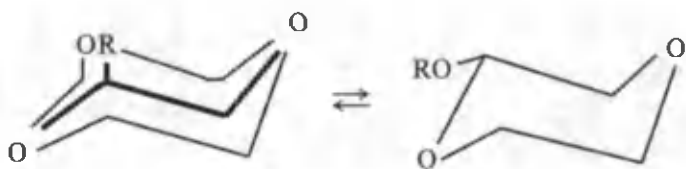
Ushbu birikma uchun tajribada topilgan aksial C—Cl bog' uzunligi 1,82 Å ekvatorialniki esa 1,78 Å ga teng. Normal C—Cl bog' uzunligi 1,79 Å. Tajribada topilgan 1,78 Å ekvatorial C—Cl bog' uzunligi kutilgani- 1,79 Å bilan deyarli bir xil. Aksial bog' uzunligi 1,82 Å esa, 1,79 Å dan katta. Bog' uzunligi katta bo'lsa, u nisbatan beqaror bo'lishi ma'lum. Aksial C—Cl bog' uzunligining ortishi va barqarorligining kamayishini, kislorod atomi umumlashmagan juftining C—Cl bog'ning ajratuvchi molekulyar orbitaliga berilishi bilan tushuntirish mumkin xolos. Ajratuvchi MO da elektron bo'lishi bog'ni susaytiradi. Shuningdek, xlor aksial holatda joylashganda, tajribada aniqlangan C—O bog' uzunligi (1,39 Å) ning kutilgani- 1,43 Å dan qisqaligi ham, C—O bog'da delokallanish mavjudligini ko'rsatadi va yuqoridagi mulohazalarni tasdiqlaydi.

Anomer effektini elektronlar delokallanishi asosida tushuntirish, MOU bo'yicha hisoblashlar asosida isbotlangan. Ular „ab initio“ usulida amalga oshirilgan. Obyekt sifatida ftormetanol (FCH_2OH) olingan. Hisoblashlar ftormetanol uchun vodorod atomlari tormozlangan, fluor atomi va gidroksil guruh vodorodi o'zaro gosh holatda joylashgan konformatsiya nisbatan barqaror ekanini ko'rsatdi:



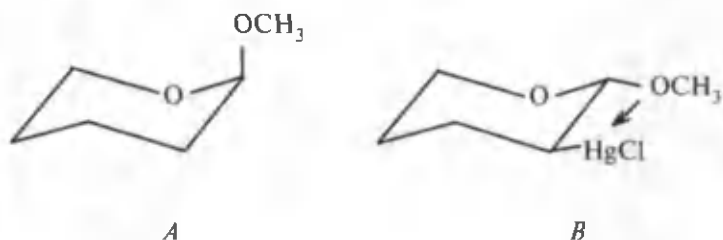
A konformatsiya *B* ga nisbatan 52,7 kJ/mol energiyani kam tutadi. Bu hodisani gosh- ta'sir deyiladi. *A* va *B* konformatsiyalar perspektiv formulalar ko'rinishida yozilsa, gosh- effektning sababi tushunarli bo'ladi. Nisbatan barqaror *C* konformatsiyada fluor atomi aksial holatda joylashgan. Agar fluor atomi tetragidropiran halqasida bo'lsa, beqaror konformatsiya o'rinbosar fluor atomining ekvatorial, nisbatan barqarori esa uning aksial konformatsiyasiga muvofiq kelgan bo'lardi. Ftormetanolning hisoblashlar natijasida aniqlangan nisbatan barqaror konformatsiyasi geterohalqali birikmalardagi biz ko'rib o'tgan elektromanfiyligi katta o'rinbosarlar faqat aksial holatda joylashganda sistema barqaror bo'lishi haqidagi qoida — anomer effektga o'xshashdir. Qutblilik tufayli manfiy zaryadlangani bois, fluor atomi kislorod atomining umumlashmagan elektron juftidan itariladi va undan uzoqroq bo'lishga intiladi. Bu holat fluor atomi aksial holatda joylashganda amalga oshadi.

Geterohalqali birikmalarda kuzatiladigan yana ikkita effektini ko'rib o'tamiz. 2- alkoksi- 1,4- dioksanlarda alkoksi guruh aksial holatda joylashgan konformatsiya barqaror ekanligi aniqlangan:

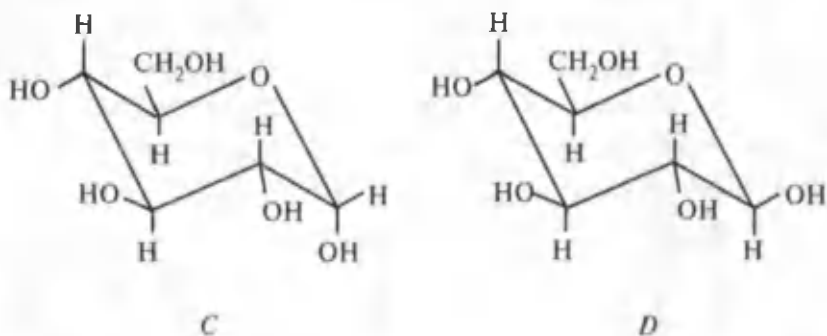


Ushbu hodisani „xokkey klyushkalari effekti“ deyiladi. Geteroatomlardan aksial o‘rinbosar tomon chiziq o‘tkazilsa, u xokkey klyushkasiga o‘xshab ketadi.

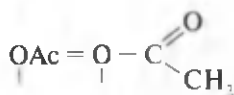
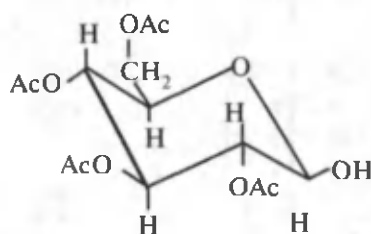
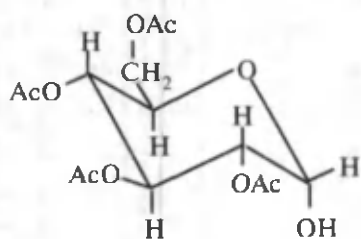
„Koordinatsiya tufayli barqarorlashish effekti“da halqadagi o‘rinbosarlar o‘rtasida donor-akseptor bog‘ vujudga keladi. Masalan, *trans*-3-xlormerkuriy-2-metoksi tetragidropiran (*B*) koordinatsion ta’sir tufayli diekvatorial konformatsiyada bo‘ladi. Vaholanki, 2-metoksi tetragidropiranning o‘zi aksial (*A*) konformatsiyaga ega:



Uglevodlarning konformatsiyalari ko‘rib chiqiladigan bo‘lsa, glyukoza tsiklogeksanga o‘xshab „kreslo“ konformatsiya xos. Rentgen tuzilish tahlili yordamida α -*D*-glyukoza *C*, β -*D*-glyukoza esa *D* kabi konformatsiyada bo‘lishi aniqlangan:



D konformatsiyada barcha o‘rinbosarlar ekvatorial holatda joylashgan. Uglevodlarda „kreslo“ \rightleftharpoons „vanna“ konversiya tsiklogeksandagiga nisbatan juda oson amalga oshadi. Lekin gidroksil guruhlar efirlansa, vaziyat o‘zgaradi. „Kreslo“ konformatsiya ustunlikka erishadi. Masalan, α va β -*d*-glyukozaning 2, 3, 4, 6 — tetraatsetati „kreslo“ konformatsiyaga ega. Barcha hajmdor o‘rinbosarlar ekvatorial holatni egallaydi. C₁ atom bilan bog‘langan gidroksil guruh esa α — shaklda aksial, β — glyukozada ekvatorial holatda joylashadi:



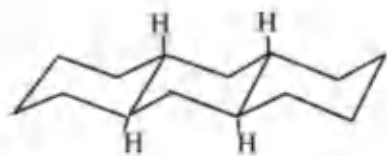
A

B

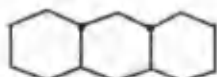
Pergidroantratsen va pergidrofenantren

Pergidroantratsen va pergidrofenantren — to‘la gidrogenlangan antratsen va fenantrenlarga to‘xtalib o‘tamiz. Pergidrofenantren hayot uchun juda muhim hisoblangan steroidlar va beshhalqali triterpenlar tarkibiga kiradi. Steroidlar deb, to‘rtta halqa uchta joyidan birikishi natijasida hosil bo‘ladigan birikmalarni aytiladi.

Halqalarning turlicha birikishi sababli pergidroantratsen beshta fazoviy izomerlarga ega:

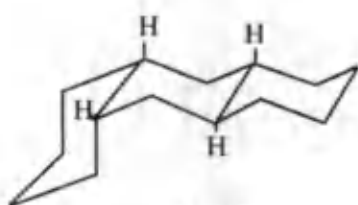


yoki

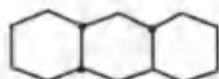


trans-sin-trans

A

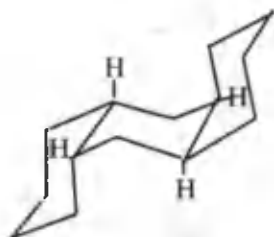


yoki

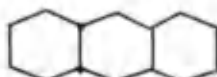


sis-anti-trans

B

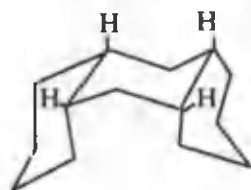


yoki

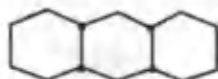


sis-anti-sis

C

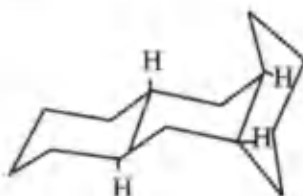


yoki

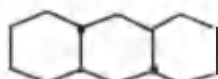


sis-sin-sis

D



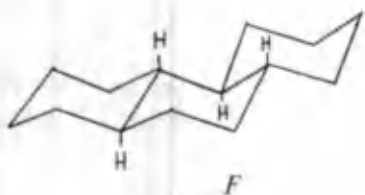
yoki



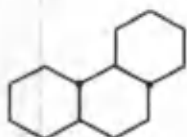
trans-anti-trans

E

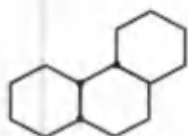
Stereoizomerlarning barqarorligi $A \rightarrow E$ qatorda kamayib boradi. Pergidrofenantren uchun quyidagi konformatsiyalarni yozish mumkin:



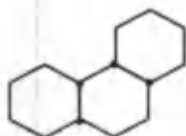
yoki



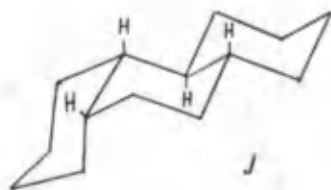
I trans-anti-trans



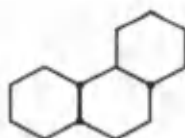
III sis-sin-trans



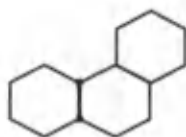
V sis—sin-sis



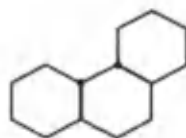
yoki



II sis-anti-trans



IV sis-anti-sis

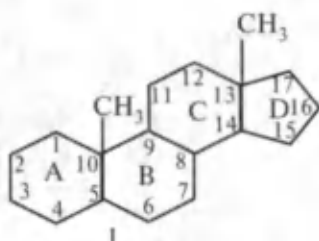


VI trans-sin-trans

I — IV birikmalar xiral* bo'lgani uchun har biri bittadan enantiomer izomerga ega. U holda pergidrofenantren izomerlari soni o'ntadir.

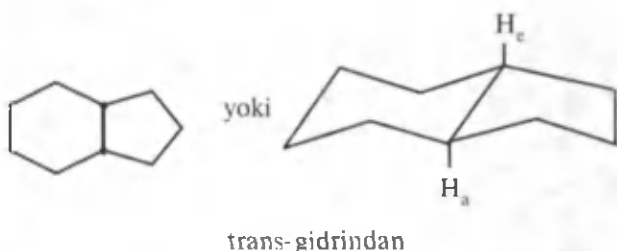
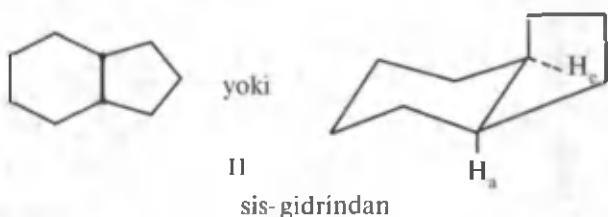
Tabiiy birikmalar-steroidlar asosini ta'kidlanganidek, pergidrofenantren va tsiklobutan halqalari tashkil qiladi.

* Xirallik — birikmaning bir-birining ko'zgidagi aksi bo'lmagan ikkita modda — enantiomerlar ko'rinishida mavjud bo'lishi.

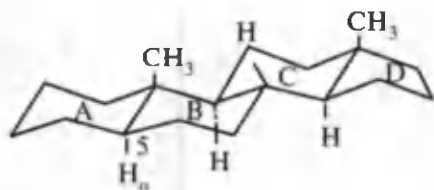


Halqalar birikkan joylardagi oltita atom ham asimmetrik bo'lganidan, ushbu birikmaning stereoizomerlari soni $2^6(n^2) = 64$ ta. Lekin steroidlarda ularning barchasi uchramaydi. Sababi, halqalarning faqat muayyan birikishlarigina barqaror.

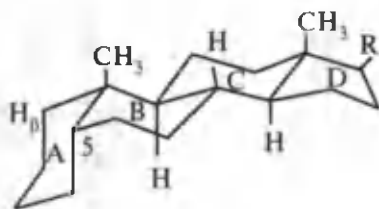
Steroidlar asosida yotadigan I skelet dekalin va gidrindan - (II) ning kondensirlanishidan hosil bo'ladi.



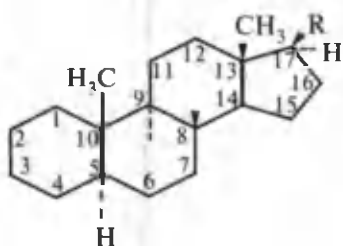
Dekalin halqalari *A* va *B*, gidrindan halqalarini esa *C* hamda *D* harflari bilan belgilanadi. Ko'pchilik steroidlarda *A*, *B*, *C* halqalar „kreslo“ konformatsiyaga ega. Steroidlar bir-biridan ko'pincha *A* va *B* halqalarning birikish tipi bilan farq qiladi. Halqalar trans — birikkan steroidlarni 5α -, sis- birikkanlarni esa 5β -steroid deb atash qabul qilingan. α , β harflari nafaqat steroidlar, balki halqali tuzilishli boshqa birikmalar, masalan, uglevodlarda ham qo'llaniladi va o'rinbosar halqaning ustida yoki ostida turganini anglatadi. Bunda steroid halqalarining barchasi yassi deb qaraladi. Steroidlarda α va β belgilar C_5 bilan bog'langan vodorod atomlarining holatini bildiradi. Aksial vodorod atomini α -ekvatorial joylashganni esa β harfi bilan belgilanadi:



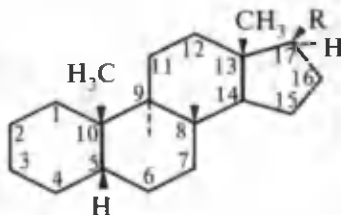
5 α -steroid (trans-A/B)



5 β -steroid (sis-A/B)



I



II

5 α -qator

5 β -qator

R=H

5 α -androstan

5 β -androstan
yoki etioxolan

R=C₂H₅

5 α -pregnan

5 β -pregnan

R=CH(CH₃)-(CH₂)₂-CH₃

5 α -xolan

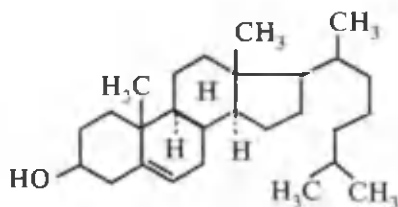
5 β -xolan

R=CH(CH₃)-(CH₂)₃-CH(CH₃)₂

5 α -xolestan

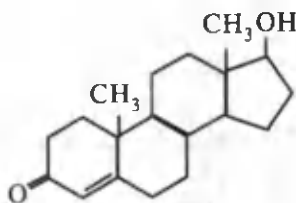
5 β -xolestan

Inson organizmida boradigan biologik va kimyoviy jarayonlarda steroidlarning roli katta. Ular o'tda, bosh va orqa miyada ko'p. Jinsiy gormonlarning ba'zilar ham steroidlar sinfiga kiradi. Arteriya qon tomirlarining torayishi tufayli funksiyalarining asta-sekin buzilishi — ateroskleroz kasalligiga ham qon tarkibida holesterinning ko'payib ketishi sababchidir. Xolesterinning yuqori



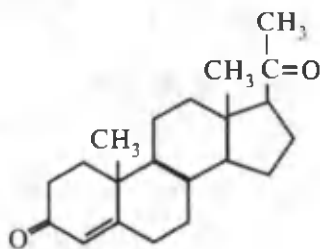
karbon kislotalar bilan hosil qilgan murakkab efirlari hujayra membranalari tarkibiga kiradi. U deyarli barcha hayvonlar tanasida topilgan. Bosh miya to'qimasi quruq vaznining 10% ini holesterin tashkil etadi.

Erkaklar va ayollarning jinsiy gormonlari ham steroidlar hisoblanadi. Testosteron erkaklar jinsiy organlarining funksiyasini stimullaydi. Shuningdek, uglevodlar, lipidlar almashinuviga ta'sir ko'rsatadi:

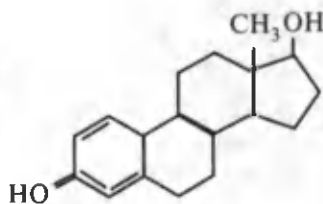


testosteron

Ayollar jinsiy gormonlarini ham keltirib o'tamiz:



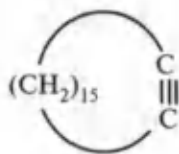
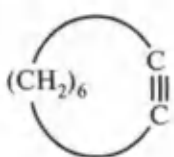
progesteron



estradiol

Bu gormonlar hayz ko'rish jarayonlarida sodir bo'ladigan o'zgarishlarni nazorat qiladi.

Halqada uch bog' tutuvchi birikmalar. Ushbu sinfga kiruvchi birikmalarning C_8 dan yuqori vakillari sintez qilingan. C_8 dan kam sondagi uglerod atomlari tutuvchi halqali birikmalarni olishga muvaffaq bo'linmagan. Lekin ularning turli xil reaksiyalarda oraliq



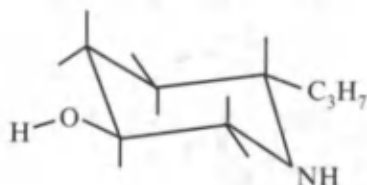
mahsulotlar sifatida hosil bo'lishi kuzatilgan. Sintez qilingan birikmalarga misollar keltiramiz

Konformatsiyalarni aniqlash usullari

Konformatsiyalarni aniqlashda fizik, fizik-kimyoviy va kimyoviy usullardan foydalaniladi.

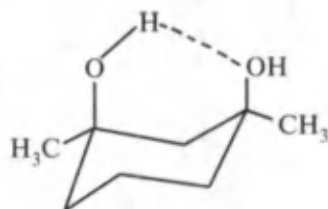
Moddaning reaksiyaga kirishish qobiliyatining uning xossalari bilan bog'liqligini o'rganish qanchalik muhim bo'lsa, konformatsiyasi bilan aloqadorligini aniqlash ham shunchalik ahamiyatlidir. Konformatsiyalarni aniqlashda rentgen tuzilish tahlili, elektronlar difraksiyasi, mikroto'lqin, IQ-, UB-, YaMR-spektroskopiyalar, dipol momentlarni o'lchash, optik burilish dispersiyasi, kislota ko'rsatkich (pK_k) ni o'lchash, mass — spektroskopiya va kinetik usullardan foydalaniladi. Ushbu usullardan ba'zilarining qo'llanilishiga doir misollar bilan kifoyalanamiz. Rentgen tuzilish tahlili rentgen nurlarining difraksiyasiga asoslanadi. Bu usul yordamida murakkab tuzilishli ko'pchilik moddalar, masalan, vitamin B₁₂ ning, ftalotsianinning, DNK-zanjirining qo'sh spiralsimon tuzilishi aniqlangan. Konformatsiyalarni aniqlashda bu usuldan foydalanishning kamchiligi shuki, faqat kristall holdagi moddalarnigina rentgen tuzilish tahlil qilish mumkin. Eritmada ularning konformatsiyasi kristalldagidek bo'lmasligi mumkin. Lekin kimyogar uchun moddaning eritmadagi konformatsiyasi muhim. Tsiklooktatetraenning „vanna“ konformatsiyaga ega ekanligi, xlortsiklogeksan molekularining 30% ida xlor atomi aksial konformatsiyada bo'lishi, shuningdek, n-geksan va uning gomologlarining ilgari qabul qilinganidek to'la anti-konformatsiyada emas, qisman anti-, bir qismi esa gosh-konformatsiyaga ega ekanligi elektronlar difraksiyasi usuli yordamida aniqlangan.

Kongidrin alkaloidining IQ spektri o'rganilganda bog'langan gidroksil guruhning yutilish maksimumi kuzatilmadi:



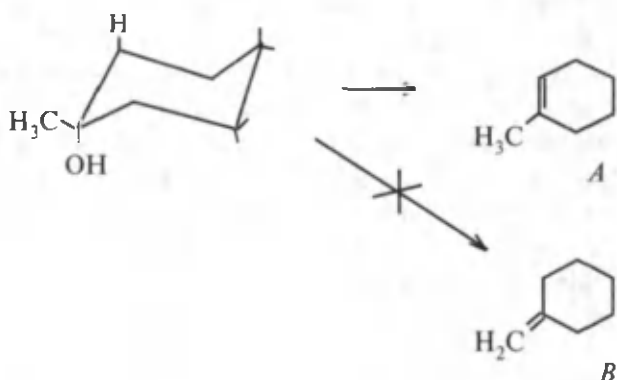
U holda, gidroksil va propil guruhlar diekvatorial konformatsiyaga ega. Chunki gidroksil guruh aksial holatda bo'lsa, OH NX vodorod bog' hosil bo'lishi va IQ-spektrda uning yutilish maksimumi to'lqin uzunligi katta bo'lgan soha tomon siljishi kuzatilishi kerak edi.

1, 3 - dimetiltsiklogeksandiol- 1, 3 IQ- spektrida esa, vodorod bog' hosil qilgan gidroksil guruh maksimumi qayd qilingan. Gidroksil guruhlar aksial holatda joylashsagina vodorod bog' yuzaga kelishi mumkin:



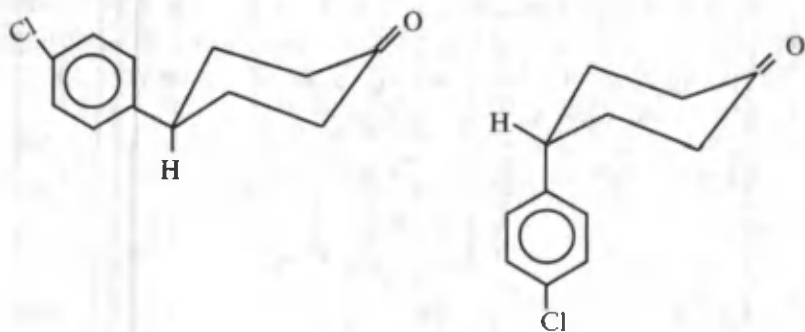
Kimyoviy reaksiyalarning kechishini o'rganish bilan ham, o'zgarishga uchrayotgan modda konformatsiyasi to'g'risida xulosalar chiqarish mumkin.

Masalan, tsiklogeksanolda gidroksil guruh va qo'shni uglerod atomi bilan bog'langan vodorod atomlari o'zaro trans-holatda bo'lsagina suv ajraladi. Bu hodisani trans-ajralish deyiladi va u



ko'p uchraydi. Reaksiyada A mahsulotning hosil bo'lishi, tsiklogeksanoldagi gidroksil guruh aksial holatda joylashganligini bildiradi. Umuman, agar tsiklogeksan halqasi ikkita o'rinbosar tutsa va o'rinbosarlardan bittasi gidroksil guruh, ikkinchisi alkil radikallar bo'lsa, ekvatorial holatda joylashish „ustunligi“ alkil guruhlarga beriladi. Gidroksil guruh esa aksial holatni egallaydi.

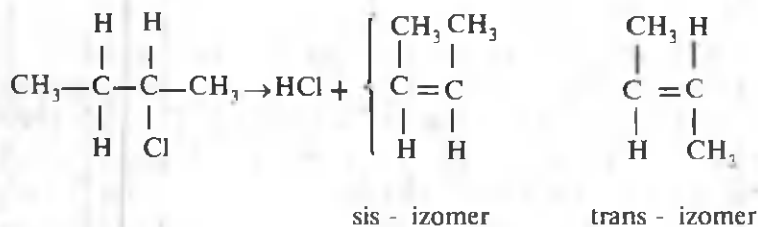
Dipol momentlarni o'lchash ham konformatsiyalarni aniqlashda muhim usul hisoblanadi. Masalan, 4-(para-xlorfenil)-tsiklogeksanonning hisoblab topilgan dipol momenti qiymatlari ekvatorial hamda aksial izomer uchun muvofiq ravishda 1,89 D va 3,14 D ga teng:



Tajribada topilgan qiymat — 1,96 D xlorfenil guruhning ekvatorial holatda joylashganligini ko'rsatadi.

Konformatsiya va reaksiyaga kirishish qobiliyati

Molekula energiyani qancha ko'p tutsa, u shuncha yuqori kimyoviy faollikka ega va kimyoviy reaksiya yordamida o'z energiyasini kamaytirishga intilishi shuncha kuchli bo'ladi. Sis-izomerlar transga, ochiq zanjirli uglevodorodlarning to'silgan konformatsiyalari tormozlanganiga nisbatan yuqori kimyoviy faollik namoyon qilishi zarur. Tajribada bu xulosa to'la tasdiqlanadi. Shunga o'xshash, modda energiyani kam tutsa, u oson hosil bo'ladi. Ikkilamchi butil xloriddan vodorod galogenidning ajralishi reaksiyasini ko'raylik. Reaksiyada sis- va trans-buten-2 izomerlar aralashmasi olinadi. Lekin aralashmada trans-izomerning miqdori 6 marta ko'p:



Sis - izomerda metil guruhlar o'zaro yaqin joylashgani va fazoviy itarilish nisbatan kuchli bo'lganidan, uning hosil bo'lish reaksiyasi tezligi kichik. Metil radikallari o'rnida hajmdor fenil radikallari bo'lsa, trans-izomerning hosil bo'lish tezligi sis-izomernikidan 130 marta kata ekanligi aniqlangan.

Trans - izomerlarda energiya zahirasi kam bo'lganidan, ularni reaksiyaga kiritish uchun ko'p energiya sarflash zarur. Shu boisdan sis - izomerni transga o'tkazishdan ko'ra, trans - izomerni sisga aylantirishda ko'proq energiya talab qilinadi.

Umuman, u yoki bu konformatsiyaning barqarorligi o'rinbosarlarning elektrostatik ta'sirlashishidan ham ko'proq fazoviy omillarga bog'liq. Fazoviy ta'sirlashish itarilish esa o'rinbosarning hajmiga to'g'ri proporsional. O'rinbosarning ikki xil — umumiy va effektiv hajmini farq qilinadi. Effektiv hajm deganda uning umumiy hajmining reaksiya boradigan markazga yaqin turgan qismigina tushuniladi. Umumiy va effektiv hajmlar o'zaro to'g'ri proporsional kattaliklar emas, ya'ni umumiy hajm katta bo'lsa effektiv hajm ham shunday bo'ladi deb qarash o'rinsiz. Masalan, benziloksi guruh $C_6H_5-CH_2O$ ning umumiy hajmi fenil- $-C_6H_5$ nikidan katta. Lekin uning effektiv hajmi fenil guruhinikidan kichik. Effektiv hajmi bo'yicha o'rinbosarlarni uchta guruhga ajratiladi:

1. Effektiv hajmi kichik (vodorod, fluor).
2. Effektiv hajmi o'rtacha (xlor, brom, metil, gidroksil, amino-guruhlar).
3. Effektiv hajmi katta (C_6H_5 ; $COOH$, $COOR$, COC_6H_5 , CH_2X ; $X = OOCCH_3$, Cl , Br , J , NO_2).

Ma'lumki, hajmdor o'rinbosarlar bir-biridan maksimal uzoqda joylashgan konformerlar nisbatan barqaror. X_3C-CY_3 tip molekulada X va Y o'rinbosarlar orasidagi masofa, ushbu o'rinbosarlar qanday tipga kirishidan qat'iy nazar, ularning Van-der-Vaals radiusidan kichik. Vodorod va fluor bundan mustasnodir.

Bu xulosalar juft konformatsiyalar uchun o'rinli ekanligini ta'kidlab o'tamiz. Juft konformatsiyalar energiyani ko'p tutganidan, sistema bu konformatsiyada bo'la olmaydi. Lekin ochiq

zanjirli birikmalar, C—C bog' atrofida erkin aylanish mavjudligi bois, reaksiyaning oson borishiga imkon beruvchi konformatsiyaga o'ta oladi. Halqali, ayniqsa ko'phalqali birikmalar halqalari „mahkamlab“ qo'yilganligidan, ularning reaksiyaga kirishish qobiliyati ochiq zanjirli birikmalarnikidan farq qiladi.

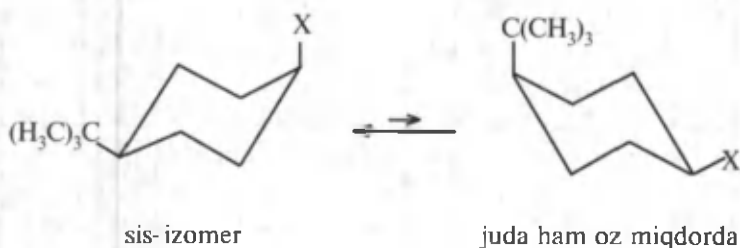
Monoalmashingan tsiklogeksan halqasida o'rinbosar aksial holatda joylashgan bo'lsa, unga reagentning hujum qilishi qiyin. Reagentning yaqinlashishiga boshqa ikkita aksial vodorod atomlari halaqit beradi. Bu hodisani ekranlashish deyiladi. Ekvatorial holatdagi o'rinbosar molekulaning boshqa qismidan aksial holatdagidan uzoqda joylashgan va unga reagentning yaqinlashishi nisbatan oson (dezekranlashish).

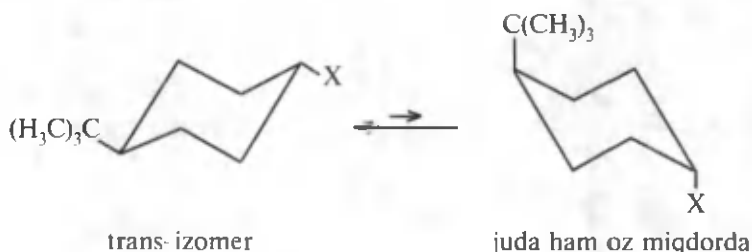
Tsiklogeksanning monoizomeri hosil bo'lgan paytida aksial konformatsiyada bo'lsa ham, halqaning konversiyasi tufayli ekvatorial joylashuvli holatga o'tadi. Kreslo — kreslo konformatsiyaning o'tish energetik to'sig'i 40,6 kJ/mol ga teng.

O'rinbosarning aksial yoki ekvatorial joylashuvi konformerlarning barqarorligini belgilashidan tashqari, ularning reaksiyaga kirishish qobiliyatiga ham ta'sir ko'rsatadi.

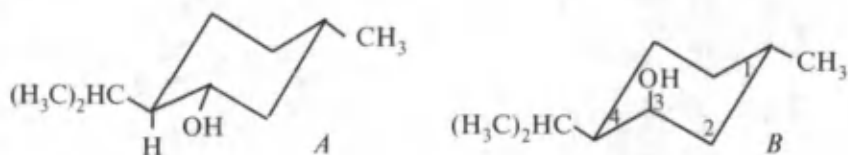
Halqadagi konversiya sababli tsiklogeksan halqasidagi aksial va ekvatorial o'rinbosarlarning reaksiyaga kirishish qobiliyatini qiyosiy o'rganish qiyin. Shu boisdan inversiya sodir bo'la olmaydigan trans-dekalindan hamda tsiklogeksanning hajmdor, masalan, uchlamchibutil guruh yoki shunga o'xshagan o'rinbosarlar tutuvchi hosilalaridan foydalaniladi. Ular halqadagi reaksiyaga kirishuvchi guruhni aksial yoki ekvatorial holatda tutib turishni ta'minlaydi.

Inversiyaga uchray oladigan harakatchan sistemalarda o'rinbosarning aksial yoki ekvatorial holatini aniqlash uchun, konformatsion muvozanat bir tomonga kuchli siljigan bo'lishi zarur:





Ularni mahkamlangan konformatsiyalar deyiladi. Mentol (*A*), neomentol (*B*) va ularning hosilalari ana shunday sistemalarga kiradi:

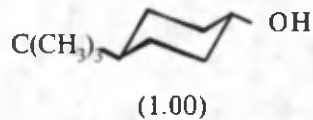
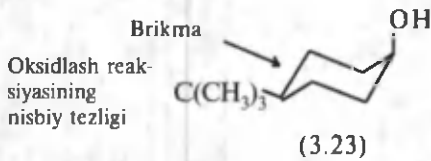


Mentolda gidroksil guruh ekvatorial, neomentolda esa aksial holatda joylashgan. *A* va *B* konformatsiyalarga muvofiq keluvchi, alkil guruhlar aksial holatda joylashgan konformerlar 16,73 kJ/mol energiyani ko'p tutadi va ular aralashmada topilmagan. C_3 holatda hajmdor o'rinbosar tutuvchi neomentol bundan mustasnodir.

Aksial va ekvatorial o'rinbosarlarning reaksiyaga kirishish qobiliyatidagi farqni *sis*- va *trans*-4-uchlamchi butilsiklogeksanollarning oksidlanish, atsetillanish, gidroliz reaksiyalarining tezliklaridagi farq ham tasdiqlaydi (1.8-jadval). Jadvaldan ko'rinadiki, *sis*-4-uchlamchi butilsiklogeksanolning oksidlanishi *trans*-izomernikiga nisbatan tezroq boradi. Atsetillanish reaksiyasida esa teskari holat kuzatiladi

sis-4 uchlamchi-butilsiklogeksanol

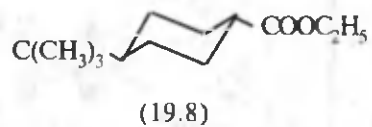
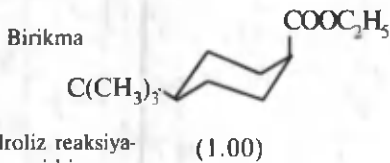
trans-4 uchlamchi-butilsiklogeksanol



Atsetillash reaksiyasining nisbiy tezligi

(1.00)

(3.70)



Gidroliz reaksiyasining nisbiy tezligi

Kislota ko'rsatkich

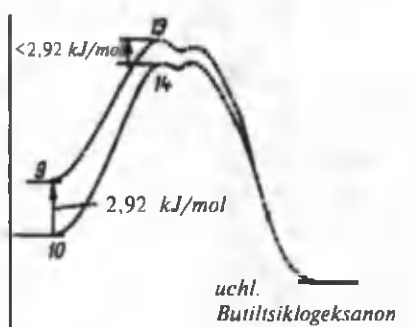
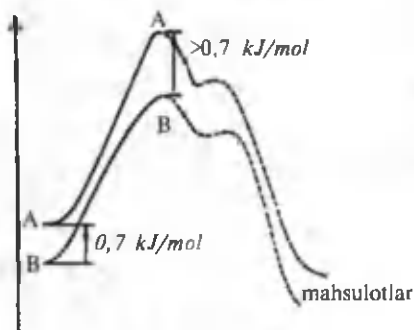
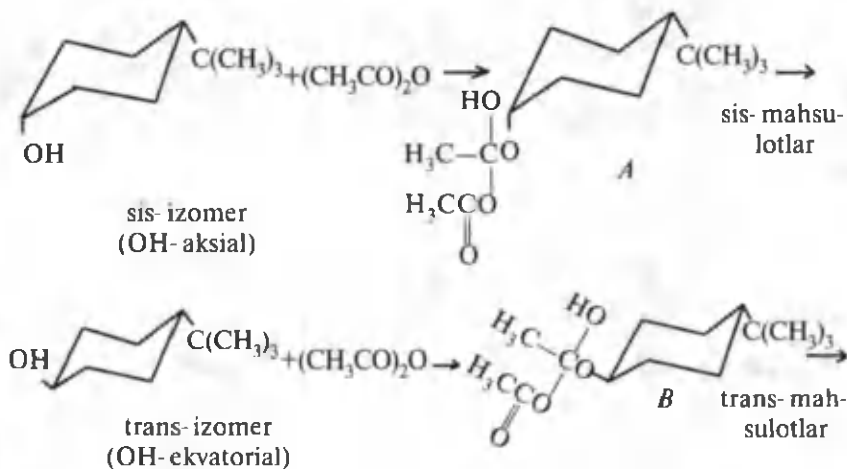


Bu anomaliyaning sababini, atsetillashda hosil bo'ladigan o'tuvchan holat energiyasining kattaligi bilan bog'laydilar (1.12-rasm).

A oraliq mahsulotning energiyasi *B* nikiga nisbatan 2,92 kJ/molga ko'p bo'lganidan, u *B* ga nisbatan qiyinroq atsillanadi. CrO₃ bilan oksidlash reaksiyasida bunga teskari hodisa kuzatilishi ko'rinib turibdi: aksial tsiklo-geksanollarning kimyoviy faolligi ekvatorialarnikiga nisbatan yuqori.

R. Barton alkilsiklogeksanonlarning qaytarilib, alkilsiklogeksanollarga aylanish reaksiyalarini o'rgandi (1963-y) va quyidagi qonuniyatlarni aniqladi. Ularni Barton qoidalari deyiladi.

1. Alkilsiklogeksanonlar kislotali muhitda katalitik gidrogenlanganda OH guruh ekvatorial joylashgan spirtlar hosil bo'ladi.

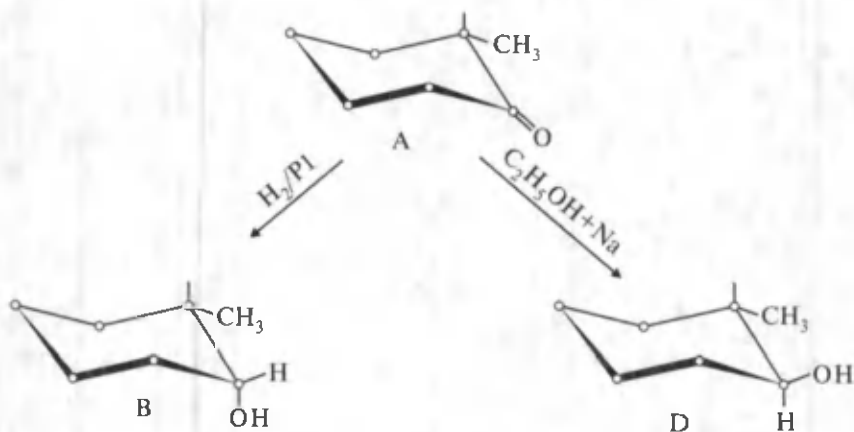


1.12- rasm.

2. Neytral muhitda nisbatan sekin katalitik gidrogenlash natijasida fazoviy to'siqli ketonlardan ko'p hollarda OH guruh aksial, aksincha tuzilishlilardan esa shu guruh ekvatorial joylashgan spirtlar olinadi. Litiyaluminiygidrid bilan qaytarish ham huddi shunday natija beradi.

3. Qaytarish uchun alyuminiy izopropilat ishlatilganda, reaksiya boshqa qaytaruvchilar bilan olib borilganda hosil bo'ladiganiga nisbatan aksial spirt miqdori ko'p.

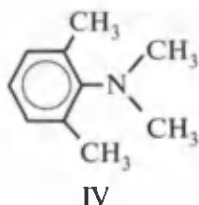
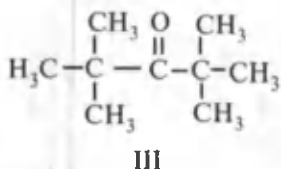
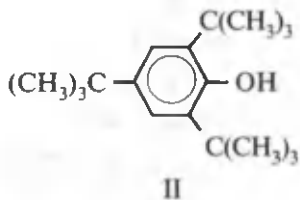
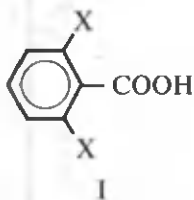
4. Spirtidagi natriy bilan qaytarishda, reaksiya mahsuloti gidroksil guruh ekvatorial holatda joylashgan spirtidir.



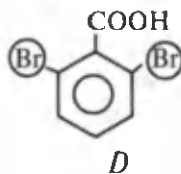
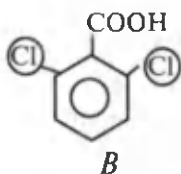
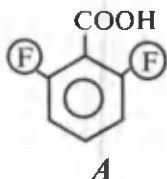
Aksial gidroksil guruh tutuvchi sis-2-alkilsiklogeksanollardagi murakkab efir guruhning gidrolizlanishi hamda gidroksil guruhning efirlanish reaksiyalari qiyin boradi. Shu guruhni tutuvchi uglerod atomi bilan bog‘langan vodorod atomi esa oson oksidlanadi. Umuman, tsiklogeksan halqasidagi aksial gidroksil guruh ekvatorial joylashganga nisbatan qiyin efirlanadi. Efirlangan gidroksil esa qiyin gidrolizlanadi. Agar gidroksil guruh halqada aksial holatda bo‘lsa, u ta’sirlashishdan oldin ekvatorial joylashishga o‘tadi. Bu halqaning konversiyasi tufayli amalga oshadi. Mentol, izomentol, neoizomentol va neomentollarni atsillash reaksiyalarining tezliklarini o‘rganish bu xulosalarni tasdiqlaydi. Shu qatorda reaksiyalar tezligi pasayadi.

Tsiklogeksanollar oksidlanganda aksincha qonuniyat kuzatiladi. Aksial gidroksil, ekvatorialga nisbatan oson oksidlanadi. Oksidlovchi (CrO_3) gidroksil guruh joylashgan uglerod atomi bilan bog‘langan vodorod atomi — C—H bog‘ga hujum qiladi. Agar gidroksil guruh aksial joylashgan bo‘lsa, shu uglerod bilan bog‘langan vodorod atomi ekvatorial holatda bo‘ladi va unga oksidlovchining yaqinlashishi qulay. Umuman, boshqa qarama-qarshi omillar bo‘lmaganda, reagent substratga eng kam fazoviy to‘siqli tomondan yaqinlashadi. Buni yaqinlashishning sterik omili deyiladi. „Mahkamlangan“ halqalarda ushbu omil ayniqsa kuchli namoyon bo‘ladi. Chunki bunday halqalarda fazoviy yaqinlashish faqat muayyan yo‘nalishdagina ruxsat qilingan. Haqiqatan ham, norbornilxlorid va izonorbornilxloridlar gidroliz reaksiyalarining tezliklari bir-biridan ming martadan ko‘proq farq qiladi.

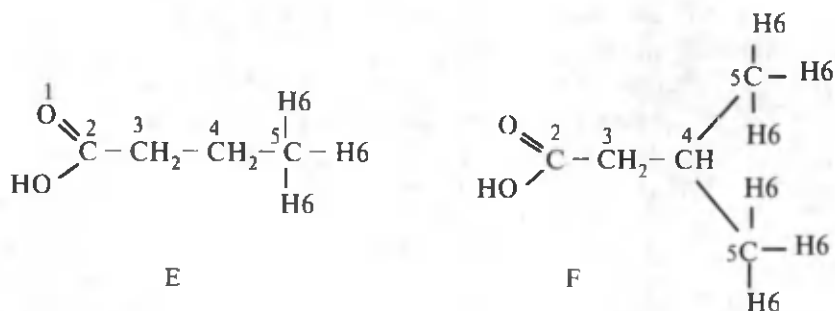
Halqasimon tuzilishli organik birikmalar reaksiyaga kirishish qobiliyatining ularning konformatsiyasiga bog'liqligi o'rganilganda, bu tip reaksiyalarni ikkita guruhga ajratiladi. Birinchi tipga ekzotsiklik — halqadan tashqaridagi atom va guruhlarning reaksiyalari kiradi. Ko'rib o'tilgan reaksiyalar ana shunday jarayonlardir. Ushbu reaksiyalarda asosiy rolni fazoviy omillar o'ynaydi. Aksial holatga reagentning yaqinlashishi qiyin bo'lganidan, ekvatorial joylashgan o'rinbosarlar nisbatan oson o'zgarishga uchraydi. Reaksiya boradigan markaz atrofidagi fazoning qay darajada turli atom va guruhlilar bilan bandligi hamda uning kimyoviy reaksiya tezligiga ta'sirini sterik omillar yoki fazoviy qiyinchiliklar deyilishi ma'lum. Reaksiya tezligining jarayon boruvchi markazning yoki o'tuvchan holatning elektron tuzilishiga hamda undagi elektron ta'sirlarga bog'liqligini esa stereoelektron omillar deyiladi. Stereoelektron omillar tufayli kimyoviy reaksiya tezligining o'zgarishi, sterik omillarnikidan ko'p marta kattadir. Reaksiya boradigan markaz reaksiyaga kirishayotgan moddaning asosiy holatida kuchli o'rab olingan bo'lsa, jarayon sekinlashadi. O'tuvchan holatida kuchli o'rab olinganda esa, reaksiya tezligi, aksincha, ortadi. Fazoviy omillar tufayli reaksiya tezligining oshishi yoki kamayishi 2–60 martagacha bo'lishi mumkinligi aniqlangan. Reaksiya boruvchi markaz atrofidagi hajmdor o'rinbosarlar reagentning yaqinlashishiga mexanik tarzda to'sqinlik qiladi. Masalan, ikkala orto- holatida ham o'rinbosar tutuvchi kislota I ($X = C_6H_5, NO_2, Br$ va h.) spirtlar bilan efirlanish reaksiyasiga kirishmaydi, 2,4,6- almashingan fenol II ishqorning spirtidagi eritmasi bilan ta'sirlashmaydi. Temir-(III)- xlorid bilan rang hosil qilmaydi. Geksametil atseton III, karbonil guruh tutuvchi birikmalarga xos juda ko'pchilik reaksiyalarni bermaydi. Dimetilksilidin IV shu tipdagi boshqa birikmalarda boradigan azotning umumlashmagan juftiga metil iodidning birikish reaksiyasiga kirishmaydi. Hatto 2, 6-dialmashingan benzoy kislota hosilalaridagi karboksil guruhning efirlanishi ftorliga qaraganda xlorli, unga nisbatan ham dibrom almashingan hosila (V) da qiyin boradi. Yuqoridagi orto- holatda o'rinbosarlar tutuvchi I, II, III, IV va A, B, D birikmalarda reaksiyalarning qiyin kechishi yoki bormasligi orto- o'rinbosar



tutuvchi boshqa moddalarda ham kuzatiladi. Geksametilatseton karbonil guruh uchun xos bo'lgan ko'pchilik reaksiyalarni bermaydi. Shunga o'xshash, orto-, meta-, para-orientantlar



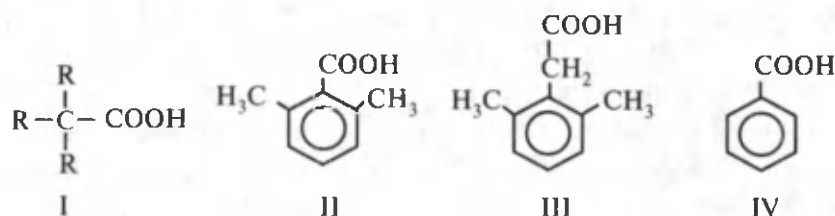
reaksiya boruvchi markazga nisbatan orto-holatda bo'lsalar, o,o-dialmashigan benzoy kislotalarning efirlanish reaksiyalarini bir xilda sekinlashtiradilar. Bunday misollarni juda ko'plab keltirish mumkin. Sterik qiyinchiliklar deb ataluvchi ushbu hodisalar organik birikmalarda juda ko'p uchraydi. Uni „orto effekt“ ham deyiladi. „Ortoeffekt“ ga o'xshash qonuniyatlar alifatik hamda aromatik sinf birikmalarida keng tarqalgan. Jumladan, karbon kislotalar efirlanganda karbonil guruh kislorodidan boshlab hisoblanganda oltinchi uglerod atomi bilan bog'langan vodorod atomlari jarayonning kechishiga kuchli ta'sir ko'rsatishi aniqlangan. Vodorod atomlari soni qancha ko'p bo'lsa, reaksiya shuncha sekinlashadi. Ushbu hodisani „Nyumenning oltinchi atom qoidasi“ deyiladi. Masalan, n-moy kislota (E) da uchta, izovalerian kislota (F)da esa oltita huddi shunday vodorod atomlari mavjud:



Izovalerian kislotaning efirlanish reaksiyasining tezligi, huddi shunday *n*- moy kislotanikidan 4 marta kichik.

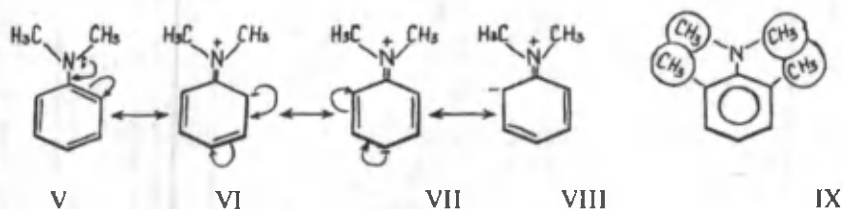
„Oltinchi vodorod atomi“ effektining sababini shunday tushuntirildi. Bunday ta’sir beruvchi birikmalarning spiralsimon konformatsiyalari yozilsa, oltinchi vodorod atomlari karbonil guruhga yaqin joylashadi va unga kislot molekulasining yaqinlashishi qiyinlashadi. Reaksiya aynan ana shu karbonil guruhga birikish va o’tuvchan kompleks hosil bo’lishi bilan kechadi. „Oltinchi vodorod atomi“ effekti qo’shbo‘g’ tutuvchi boshqa funksional guruhlarda ham kuzatiladi.

Sterik omillar juda keng tarqalgan hodisa hisoblanadi va deyarli barcha organik sinf birikmalarida uchraydi. Yana misollar ko’ramiz. Uchlamchi karbon kislotalar I va 2, 6-dialmashingan benzoy kislotalar (II) lar efirlanish reaksiyasiga qiyin kirishadilar



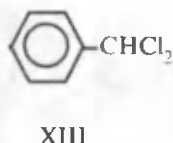
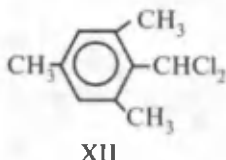
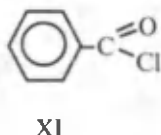
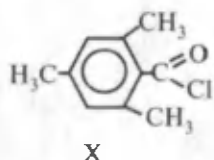
Ushbu kislotalarning murakkab efirlari ham qiyin gidrolizlanadi. Bunga alkil guruhlarning musbat induktiv effekti sababchi deyish mumkin. Lekin unday bo’lsa, meta- va para- alkil almashingan kislotalarda huddi shu reaksiyalar nisbatan oson boradi. Agar karboksil guruh aromatik halqadan CH₂ guruh orqali ajratilgan bo’lsa, reaksiyaning tezligi almashinmagan benzoy kislotalar IV niki bilan bir xil. Dimetilanilin V dagi N(CH₃)₂ guruh azot

atomi umumlashmagan elektron juftini oson berishi va alkil guruhlarining musbat induktiv effekti tufayli elektron donor xos-saga ega. Boshqacha aytganda, azot atomidagi umumlashmagan elektron juft joylashgan *p*- orbital aromatik halqaning yahlit π -elektron buluti bilan qoplana oladi. Bu halqadagi orto- hamda para-holatlarda elektron bulut zichligini oshiradi:



Halqada diazotirlash reaksiyasi olib borilsa, diazoniyl kation (ArN_2^+) ning orta- va para- holatlarga hujum qilishi oson. Orto-holatlardan ham para-holatga hujum ehtimoli ko'proq. Sababi, orto-holatlariga azot bilan bog'langan metil guruhlari yaqin joylashganidan, diazoniyl kationning shu holatlarga fazoviy qiyinchiliklar tufayli yaqinlashishi qiyin. Tajribalar diazoniyl kationning para-holatga hujumi ham qiyin borishini ko'rsatdi. Bunga sabab, azot atomining umumlashmagan jufti *p*- orbitalining aromatik halqaning π - orbitali bilan delokallana olmasligidir. Ularning qoplanishiga orto-holatdagi azot atomi bilan bog'langan metil guruhlardan itarilish halal beradi. Azot umumlashmagan juftining *p*- hamda aromatik halqaning π - orbitali bitta tekislikda yotmaganidan, qoplanish vujudga kelmaydi. Delokallanish yo'qligi bois, halqadagi para-holatda elektron zichligi o'zgarmagan va shu holatga diazoniyl kation — ArN_2^+ ning hujum qilishi juda qiyin. Demak, ortota'sir o'zaro orto-holatda joylashgan o'rinbosarlarning fazoviy itarilishi, halqa va o'rinbosar koplanarligining buzilishi, orto-holatdagi o'rinbosarlarning vodorod bog'lar hosil qilishi tufayli vujudga kelishi mumkin ekan.

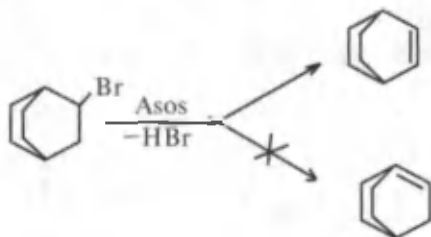
„Orto-effekt“ reaksiyani sekinlashtirib qolmasdan, tezlashtirish hollari ham ma'lum. Mezitilen karbon kislotaning xlorangidridi X benzoil xlorid XI ga nisbatan suv bilan 80 marta kuchli gidrolizlanadi. Kislotaning o'zi efirlanish reaksiyasiga oson kirishadi:

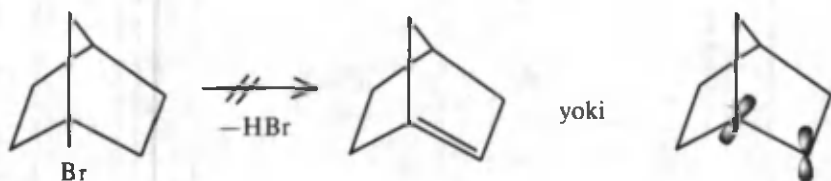


2,4,6-trimetilbenzoilxlorid X gidrolizi benzoilxlorid XI nikiga nisbatan 80 martacha tezroq boradi.

Reaksiyaning tez yoki sekin borishi uning kechish mexanizmiga ham bog'liq. Masalan, S_N1 tip reaksiyalarda jarayon tezligini belgilaydigani karbokationning hosil bo'lish bosqichidir. Ushbu jarayonlarda reaksiya ketuvchi markaz qancha ko'p tarmoqlangan bo'lsa, uning tezligi ham shuncha yuqori. Aslida tarmoqlanish reaksiya tezligiga uncha ta'sir ko'rsatmasligi kerak edi. Chunki karbokation hosil bo'ladigan bu bosqich fazoviy qiyinchiliklar bilan bog'liq emas. R_3CCl tipdagi alkil galogenidlarda radikal R ning tarmoqlanishi kuchayishi bilan reaksiya tarmoqlanmagan birikmalardagiga nisbatan tezlashadi. Masalan, $(CH_3)_3CCl$ birikmada S_N1 mexanizmda boruvchi reaksiya $(C_4H_9)_3CCl$ dagiga nisbatan 590 marta sekin kechadi. Bunga sabab, birinchi bosqichda hosil bo'ladigan karbokationning barqarorligidir. S_N2 mexanizimli jarayonlarda reaksiya bo'luvchi markaz atrofida tarmoqlanish — fazoviy to'siq qancha katta bo'lsa, reaksiya shuncha sekinlashadi. Chunki reaksiya boruvchi markazga reagentning yaqinlashishi qiyin.

Sterik omillarning ajralish reaksiyalariga ta'sirini Bredt qoidasi ifodalaydi. Ushbu qoidaga ko'ra o'rtacha halqali ko'prikchali birikmalarda qo'sh bog' ko'prikcha boshida joylasholmaydi:





Halqalarning o'zaro bog'lanishi shundayki, qo'sh bog' hosil qiluvchi atomlarning *p*- orbitallari o'zaro parallel joylasha olmaydi va qoplana olmaydi. Bredt qoidasini ikkita halqadan bittasi sakkizta yoki undan ortiq uglerod atomlarini tutgan ikkihalqali birikmalarga tadbiq qilib bo'lmaydi. Agar katta halqa yettita atomdan tashkil topgan bo'lsa, bunday birikmalar juda qisqa vaqt mavjud bo'la oladi. Halqalar bir- biriga nisbatan buralib, *p*- orbitallarning o'zaro qoplanishiga imkon tug'ilgan hollarda ham Bredt qoidasi to'g'ri kelmaydi:



Bu birikma sintez qilingan*.

Stereoelektron omillar

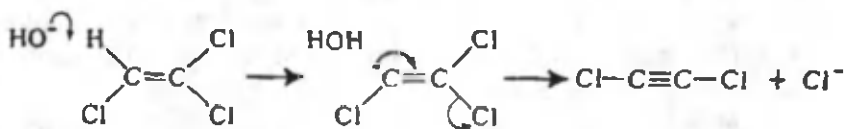
Stereoelektron omillar ochiq zanjirli birikmalarning reaksiyalari tezliklariga kuchli ta'sir ko'rsatadi. Chunki bu birikmalar stereoelektron talablarga moslashishi uchun 4,1-8,2 kJ/mol atrofida energiya sarflansa kifoya. Halqali birikmalarda, ayniqsa tsiklopentan va tsiklogeksanda halqa „mahkamlangan“ bo'lganidan, molekulaning konformatsiyasi buralishi yoki reaksiya stereoelektron nuqtai nazardan noqulay bo'lgan o'tuvchan holat hosil bo'lishi bilan kechishi lozim. Har ikkala holda ham reaksiyaning faollanish energiyasi katta. Stereoelektron talablarga bo'ysunuvchi reak-siyalarga bimolekulyar ajralish (E2) ** yoki

* Juda ko'pchilik toifa birikmalarida konformatsiyalarning reaksiyaga kirishish qobiliyatiga ta'siri haqida batafsil qarang: Успехи стереохимии, М., Гос.научно-техн. изд-во хим.литературы, 1961 г.

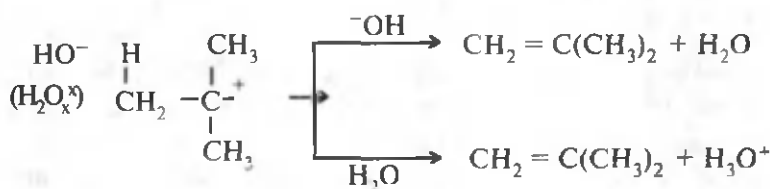
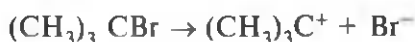
** E1 va E2 mexanizmlar II bobda ko'rib chiqilgan.

unga teskari — alkenlarga birikish reaksiyalari misoldir. Ajraluvchi guruhlar o'zaro trans- diaksial holatda joylashgan bo'lsa, trans-diekvatorial yoki sis- holatdagiga nisbatan reaksiya oson kechadi. Qo'shbog'ga birikish reaksiyalarida ham trans- diaksial mahsulotlar olinadi. Ajralish reaksiyalarini uchta guruhga ajratish mumkin.

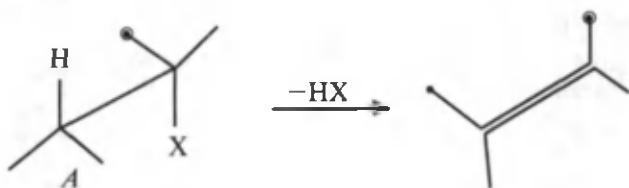
I. C-H bog' C-Y (Y = galogen, OH) bog'dan oldin uziladi



II. C-H bog' C-Y bog' uzilgandan keyin uziladi. E1 mexanizmda boruvchi ajralish reaksiyalari; reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda bitta molekula ishtirok etadi:



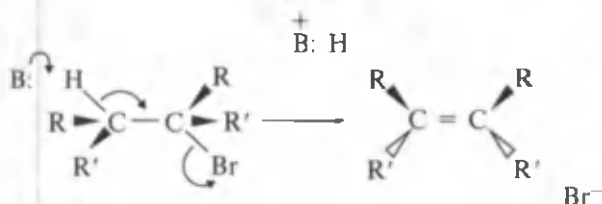
Ushbu mexanizmda boradigan reaksiyalarda jarayonning fazoviy yo'nalishi hosil bo'ladigan karbokationning barqarorligiga bog'liq. U barqaror va uzoqroq muddat mavjud bo'la olsa, karbokation yassi konfiguratsiyaga o'tib ulguradi. Hosil bo'lgan alken konformatsiyasi reaksiyaga kirishayotganniki bilan bir xil bo'lmaydi. Oraliq mahsulot — karbokation qisqa vaqt mavjud bo'lsa, trans- ajralish amalga oshadi. Uning barqarorligi reagent tabiatiga, faolligiga, konsentratsiyasiga hamda erituvchiga bog'liq. Bimolekulyar ajralish E2 da, H-C-C-X kabi sistemalarda uning tuzilishi



qanday bo'lishidan qa'tiy nazar trans- ajralish kuzatiladi. Buni E2 qoidasi ham deyiladi.

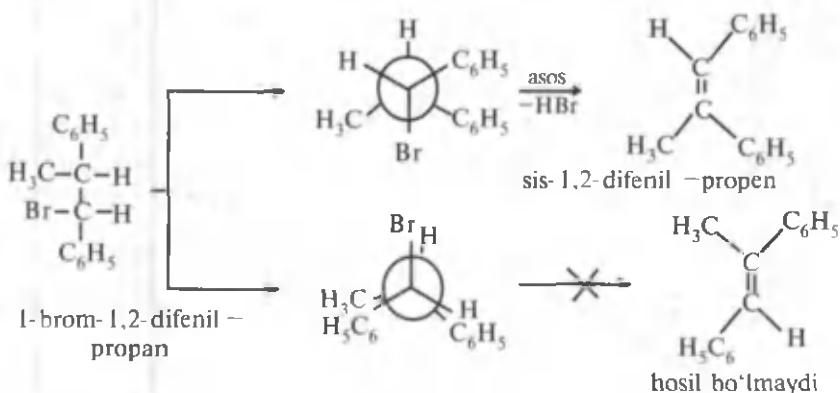
A birikmada to'rtta atom — H, X va ular bog'langan uglerod atomlari bitta tekislikda joylashadi.

III. mexanizmida boruvchi ajralish reaksiyalarida protonlarning ajralishi, qo'shbog'ning hosil bo'lishi va galogenid-anion yoki boshqa nukleofilning chiqib ketishi bir vaqtning o'zida sinxron sodir bo'ladi. Reaksiyalarda jarayon tezligini belgilovchi bosqichda ikkita molekula ishtirok etadi. Ushbu reaksiyalar stereo-spetsifik hisoblanadi. Ketuvchi guruhlar o'zaro trans- holatda joylashgan bo'lsalar, jarayon tezlashadi. Bu hodisani stereoelektron talab, stereoelektron cheklash, goho stereoelektron omil ham deyiladi:

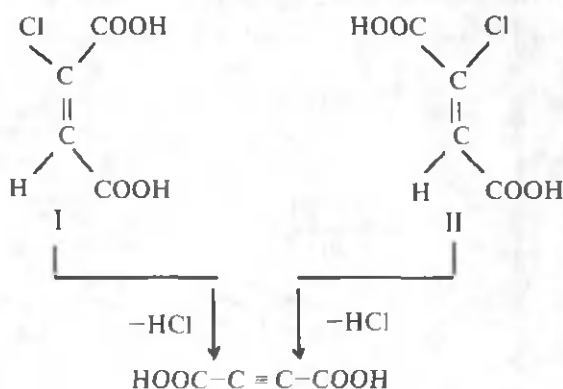


Reaksiyalar E1 mexanizmida borganda, jarayonning fazoviy kechishini oraliq bosqichda hosil bo'ladigan karbokationning barqarorligi belgilaydi. Karbokation barqaror bo'lsa, u yassi konfiguratsiyaga o'tishga ulguradi va ajralish natijasi alkil galogenidning dastlabki konformatsiyasiga bog'liq emas. Uning barqarorligi kam bo'lgan hollarda ko'pincha trans- ajralish kuzatiladi.

Misollar ko'ramiz:

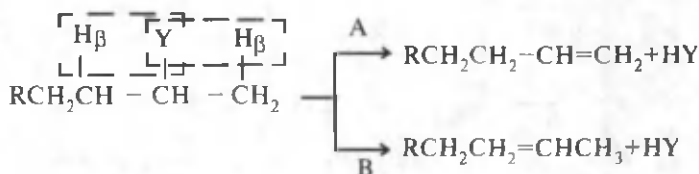


Shunga o'xshash, xlormalein I va xlorfumar kislota II lardan vodorod galogenidning ajralishi, xlormalein kislotada oson kechadi deb qarash mumkin:



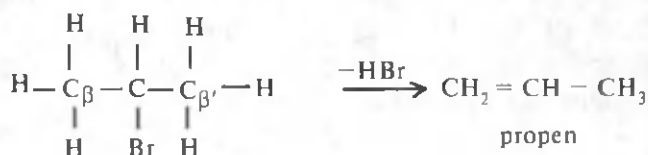
Lekin xlorfumar kislota(II)da reaksiya 50 martacha tezroq borishi aniqlangan.

Ko'rib chiqilayotgan E2 mexanizmda boruvchi, asoslar ishtirokida tezlashadigan ajralish reaksiyalarida ikki xil mahsulotlar hosil bo'lishi mumkin:



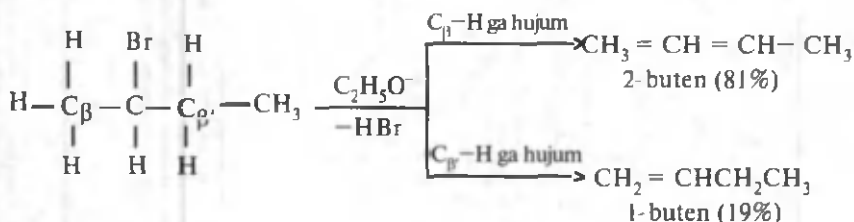
(Y- galogen, NR'_3 , SR'_2)

I birikmadagi β - vodorod atomlari turlicha o'rab olingan. Ularning biri birlamchi, ikkinchisi esa ikkilamchi uglerod atomlari bilan bog'langan.

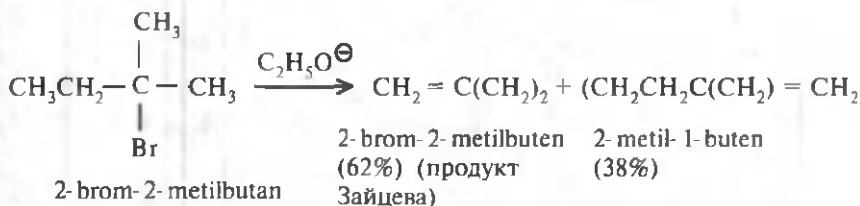


Degidrogalogenlanishga uchrayotgan birikmadagi β - vodorod atomlari bir xil bo'lsa, bitta alken olinadi:

Proton qaysi uglerod atomi- β yoki β' dan ajralishidan qat'iy nazar, bir xil mahsulot hosil bo'laveradi. Agar β - vodorod atomlari ikkita bo'lsa, proton zanjirning ko'p tarmoqlangan tomonidan ajraladi:

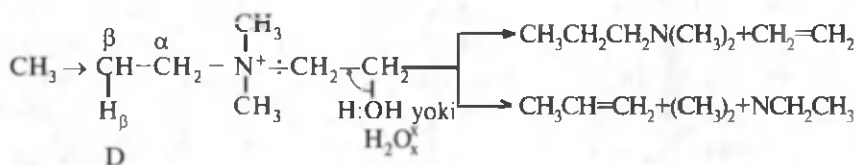


Qo'shbog' yonidagi uglerod atomlari ko'proq almashingan hollarda, qo'shbog' molekulaning o'rtasida joylashgan alken asosiy mahsulotdir (81%). Qo'shbog' molekulaning chetida joylashgan alken miqdori (19%) ga teng. Reaksiyaning I yo'nalishda kechishini Zaysev, II yo'nalishda borishini esa Xoffman bo'yicha ajralish deyiladi. Alkil guruhlarning giperkonyugatsiya effekti tufayli buten-2 buten-1 ga nisbatan barqaror va oson hosil bo'ladi.

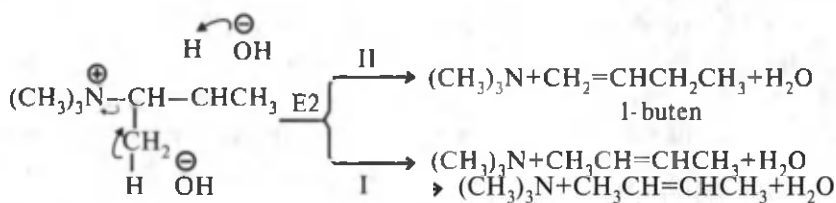


Qo'shbog' uglerodlari sp^2 , metil guruh uglerodlari esa sp^3 — gibridlanish holatida bo'lganidan, birinchisi nisbatan elektrmanfiy hisoblanadi. Qo'sh bog'dagi uglerod atomlarining elektronga moyilligini alkil guruhlari kuchliroq ta'minlaydi. Shu boisdan I izomer buten-1 ga nisbatan barqaror va aralashmadagi miqdori ham ko'p. 2-brom-2-metilbutanning etoksid ion ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) bilan ta'sirlashishi ham ikki xil yo'nalishda kechadi:

Qo'shbog' molekulaning o'rtasida joylashgan alkenlar nisbatan barqaror bo'lganidan, barcha ajralish reaksiyalarida shunday tuzilishli to'yinmagan birikmalar hosil bo'ladi deb qarash mumkin. Lekin oniy tipdagi — ammoniy, fosfoni, sulfoni birikmalar qizdirilsa alken va amin, oniy asoslardan esa alken, amin hamda suv hosil bo'ladi. Ushbu reaksiyalarda asosiy mahsulot qo'shbog' molekulaning chetida joylashgan alkendir. Reaksiyalar Zaysev qoidasiga qarama-qarshi yo'nalishda-Xoffman bo'yicha ajralish tipida kechadi. Masalan, dimetiletpropil ammoniy galogenid yoki gidroksid qizdirilsa, metil guruhining +J tufayli nisbatan barqaror propilen emas, asosan etilen hosil bo'ladi:



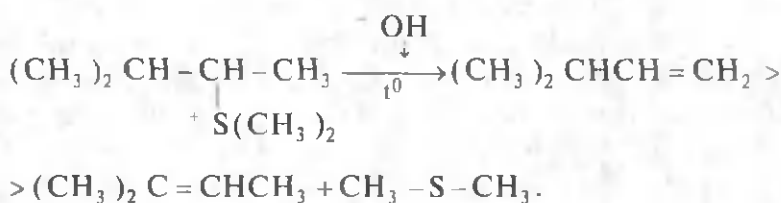
Sababi, *D* birikmada azot atomidan chapda joylashgan propil guruhidagi metil radikalining musbat induktiv effekti tufayli (strelka bilan ko'rsatilgan) azotga nisbatan β - holatdagi vodorod atomining o'tuvchan holatdan ajralishi qiyinlashadi. Azot atomidan o'ng tomondagi β - vodorod atomi bunday ta'sirga ega emas. Shu bois o'tuvchan holatda etil radikalidagi vodorod atomi nisbatan zaif ushlanib turadi va oson ajraladi. Azot atomidagi musbat zaryad, o'ngda va chapda joylashgan β - vodorod atomlarining ajralishini bir xil-da kuchaytirishiga qaramasdan jarayon shunday kechadi. Yana bir misol ko'ramiz. Ikkilamchi butiltrimetilammoniy gidroksid ikki xil — metil va metilen guruhidagi vodorod atomlarini tutadi. Qaysi vodorod atomining ajralishiga qarab, buten-1 yoki buten-2 hosil bo'ladi:



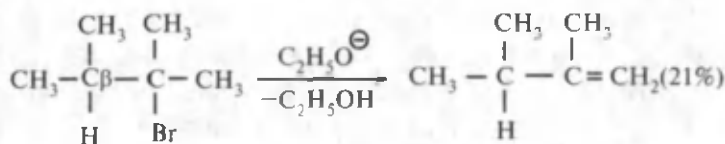
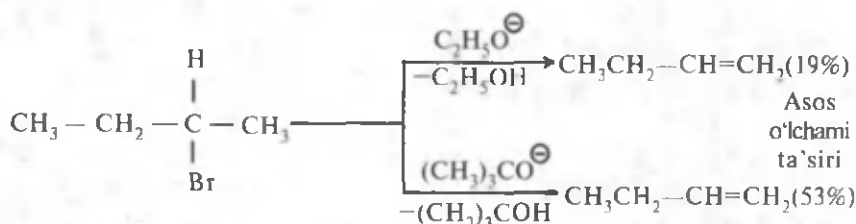
Reaksiyada Zaysev qoidasiga zid ravishda boruvchi II yoʻnalish ustunlik qiladi. Buten-2 metil guruhlarning giperkonyugatsiya effekti tufayli buten-1 ga nisbatan barqaror boʻlsa ham, proton propil emas, etil radikalidan ajraladi. Sterik omillarning roli — ketuvchi guruhning hajmi ortib borsa, reaksiya Zaysev qoidasi boʻyicha emas, Xoffman mexanizmida kechishi, hosil boʻlgan reaksiya mahsulotlari aralashmasida Xoffman boʻyicha ajralish natijasida hosil boʻlgan moddalar unumining ortib borishi bilan tasdiqlanadi. Huddi shunday holat oʻzgarishga uchrayotgan birikma tarmoqlangan tuzilishli boʻlgan hollarda alkil galogenidlarda, shuningdek, oniy tipdagi birikmalarda ham kuzatiladi. Ketuvchi guruh hajmdor boʻlganda, alkil galogenidlarda va oniy birikmalarda reaksiyaning tez borishini oʻtuvchan holatning barqarorligi bilan tushuntiriladi. Taʼkidlanganidek, reaksiyaga kirishayotgan moddaning asosiy holatida sterik omillar ustunlik qilsa, reaksiya sekinlashadi. Chunki fazoviy qiyinchiliklar tufayli reagentning substratga yaqinlashishi qiyin. Aksincha, oʻtuvchan holatda sterik omillar kuchli atom va guruhlar reaksiya berayotgan markaz atrofini maksimal darajada band qilgan boʻlsa, sistema yuqori energiyali ushbu holatdan tezroq „xalos boʻlishga“ intiladi. Natijada reaksiya tezlashadi. Oniy birikmalarda hajmdor oʻrinbosarlar tutmaydigan alkil galogenidlarga nisbatan ajralish reaksiyalarining tezroq borishini ham shunday tushuntirish mumkin. Toʻgʻri, $R_3\overset{+}{N}$, $R_2\overset{+}{S}$, $R_2\overset{+}{O}$ kationlarning manfiy induktiv effekti alkil galogenidlardagi galogen atomlarining huddi shunday taʼsiridan ancha kuchli. Natijada bu kationlar β — vodorod atomlari uglerod atomi bilan hosil qilib turgan elektron juftlarni oʻziga kuchli tortib, oʻsha vodorod atomlarining ajralishini koʻproq kuchaytiradi va ajralish reaksiyalari oniy birikmalarda alkil galogenidlarga nisbatan tezroq boradi deb qarash mumkin. Lekin baribir ushbu reaksiyalarda oʻtuvchan holatning tuzilishi — undagi stereoelektron omillar asosiy rol oʻynaydi. Ketuvchi guruhlar hajmdor boʻlsa, reaksiyaning Zaysev qoidasiga xilof tarzda Xoffman boʻyicha borish ehtimolligi qatta ekanligining ikkinchi sababi, oʻtuvchan holatning karbanion tabiatli ekanligidir. Alkil guruhlar +J tufayli elektron bulutlarini karbanion uglerodi tomon siljitganlaridan, anion barqarorligi kamayadi va u tezlik bilan barqarorroq holatga — reaksiya

mahsulotlariga o'tadi. Shu boisdan reaksiya mahsuloti o'z atrofida kam sondagi guruhlar tutadi — almashinmagan alken hosil bo'ladi. Bundan tashqari, oniy birikmalardan ajraladigan guruhlar alkilgalogenidlardan chiqib ketadigan vodorod galogenidga nisbatan hajmdor bo'lganidan, fazoviy cheklashlar kam bo'lgan E2 o'tuvchan holatning hosil bo'lishi oson. O'ta tutashish mavjud emasligi bois energetik jihatdan qulay bo'lmasa ham ushbu o'tuvchan holat yuzaga keladi.

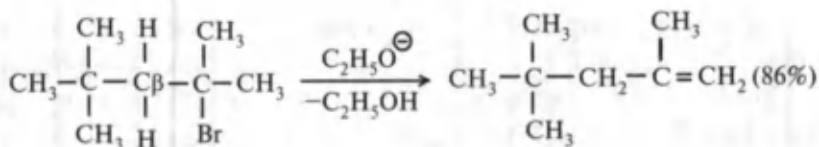
Ketuvchi $-\overset{+}{N}R_3$, $-\overset{+}{S}R_2$, $-\overset{+}{O}R_2$ guruhlar kation bo'lgan hollarda ajralish reaksiyalarining Xoffman bo'yicha borish ehtimolligi kattaligining yana bir sababi, ushbu kationlar asoslar $-\text{OH}$, RO^- bilan birikib, neytral molekular holida ajraladi:



Proton tortib oluvchi asos hamda C_β va C_α atomlar bilan bog'langan o'rinbosarlar o'lchamlarining ortishi, hatto ketuvchi guruh anion bo'lganda ham, Xoffman bo'yicha ajralish reaksiyasi mahsuloti unumini oshiradi:



(C_β bilan ikkita metil guruh bog'langan)

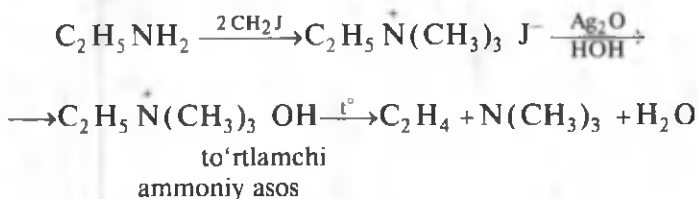


(C_β bilan uchlamchi butil guruh bog'langan)

Yana bir misol. CH₃CH₂C(CH₃)₂Br birikma degidrobromlanganda proton tortib oluvchi asos o'lchami ortib borsa, ushbu

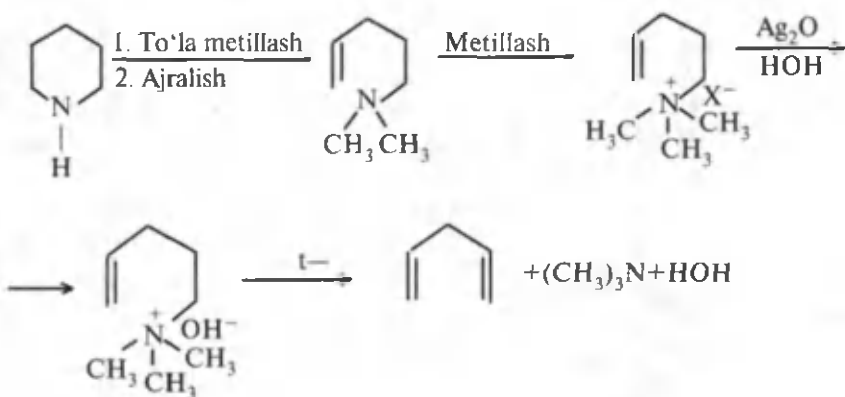
CH₃CH₂-O⁻, (CH₃)₃C-O⁻, (CH₃)₂(C₂H₅)C-O⁻, (C₂H₅)₃C-O⁻ qatorda Xoffman bo'yicha ajralish mahsuloti — CH₃CH₂C(CH₃)=CH₂ unumi, muvofiq ravishda 29%, 72%, 78% va 89% ni tashkil etadi. Bunga stereoelektron omil sababchidir. Ta'kidlab o'tamizki, Zaysev qoidasi alkilgalogenidlar va spirtlarning, Xoffman bo'yicha ajralishi esa ko'proq oniy tipdagi asoslar va tuzlarning ajralish reaksiyalarida muhimdir.

Xoffman bo'yicha ajralish reaksiyalari azot tutuvchi tabiiy birikmalar — alkaloidlarning tuzilishini aniqlashda juda katta rol o'ynadi. Buning uchun birikma to'la metillanadi va keyin galogenni gidroksil guruhga almashtirib, qizdiriladi:

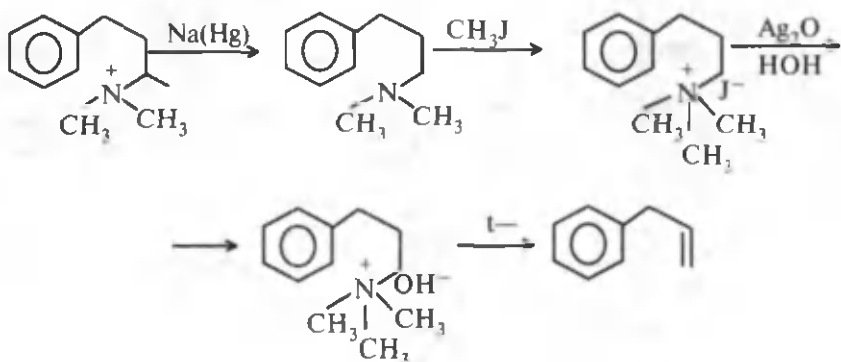


Reaksiyalarni Xoffman bo'yicha ajralish demasdan, Xoffman parchalanishi deyiladi. Faqat bir marta yuqoridagiday ishlov berish bilan azotning yuqoridagiday N(CH₃)₃ holida ajralib chiqishi, azot halqada emas, yon zanjirda turganligidan dalolat beradi. Agar ikki marta ishlov berilgach molekulyar azot ajralsa, bu uning halqada, uch marta ishlov bergandan keyin hosil bo'lganda esa ikkita halqaning birikkan joyida turganligini bildiradi. Alkenning tuzilishini aniqlash bilan to'rtlamchi ammoniy asosning tuzilishi bilib olinadi. To'rtlamchi ammoniy asos dastlabki azot tutuvchi birikmani to'la metillash va galogenni gidroksilga almashtirish

mahsuloti bo'lganidan, dastlabki aminning tuzilishi to'g'risida xulosa chiqarish qiyin emas. Tabiiy birikmalar tarkibidagi azot, ko'pincha, piperidin hamda pirrolidin halqasi tarkibiga kiradi va parchalanish xalqaning uzilishi bilan boradi:



Lekin, ba'zan halqaning uzilishi sodir bo'lmaydi. Bunday hollarda xalqasimon tuzilishli to'rtlamchi asosni natriyamalgamasi yordamida Emde bo'yicha qaytariladi. Hosil bo'lgan mahsulotni to'la metillanib, keyin to'rtlamchi asosga aylantiriladi va qizdiriladi:



3-fenilpropen

Mavzuni ko'rib chiqish nihoyasida ma'lum bo'ldiki, Xoffman bo'yicha ajralish va Xoffman parchalanishi aynan bitta tushuncha emas. Xoffman parchalanishi bu tetraalkil almashingan ammoniy gidroksidning qizdirilganda amin, alken va suvga parchalanishidir.

Xoffman bo'yicha ajralish esa, ajraluvchi guruh musbat zaryadlangan bo'lsa, reaksiya natijasida nisbatan kam almashingan — qo'shbog' molekulaning chetida joylashgan alken hosil bo'lishi haqidagi qoidadir.

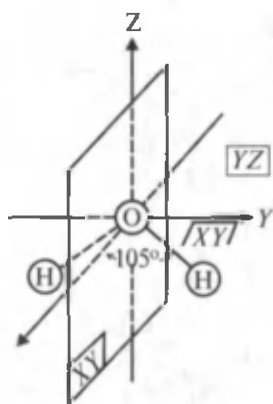
Optik izomeriya

Optik izomeriyani ko'rib chiqishdan oldin simmetriya tushunchasiga to'xtalamiz. Chunki u optik izomeriya bilan tanishishda juda muhim.

Molekulaning ichidagi muayyan qismlar — atomlar yoki atomlar guruhlarining o'rni almashtirilganda, uning tuzilishida hech qanday o'zgarish sodir bo'lmasa, bunday molekula simmetrik hisoblanadi.

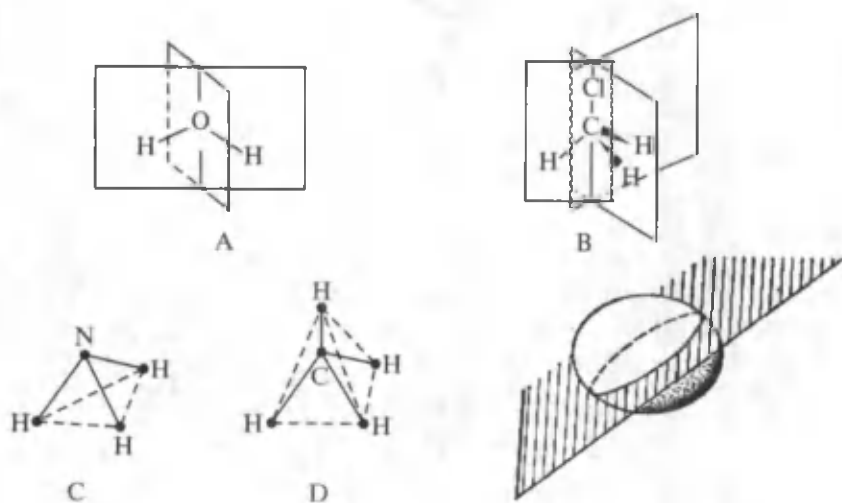
Boshqacha aytganda, tasavvur qilinadigan muayyan operatsiyalar — amallar tufayli molekula o'z-o'zi bilan ustma-ust tushsa, unda simmetriya mavjud deb qaraladi.

Molekulaning simmetriya tufayli almashinadigan qismlari ekvivalent, ularni bir-biridan farqlab bo'lmaydi. Lekin ular aynan bir xil emas. Ushbu qismlarning almashinishi simmetriya operatsiyalari yordamida amalga oshiriladi. Simmetriya operatsiyalari, o'z navbatida, simmetriya elementlari yordamida bajariladi. Simmetriya elementlariga simmetriya tekisligi, simmetriya o'qi, simmetriya (inversiya) markazi kiradi. Simmetriya tekisligi shunday tekislikki, u bilan obyekt — molekula bo'linsa, tekislikning qarama-qarshi tomonlaridagi obyektning qismlari bir-birining ko'zgudagi aksi kabi bo'ladi (1.13-rasm).



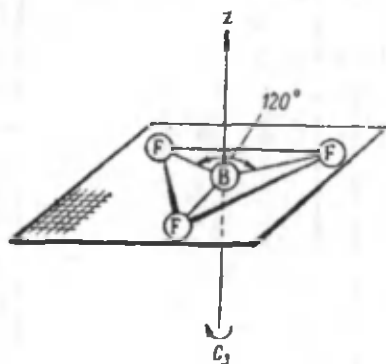
1.13- rasm. Suv molekulasidagi simmetriya tekisliklari.

Simmetriya tekisligi ikkita qismning bir xilligini vujudga keltiradi. Makroolamda ham ushbu elementga ega bo'lgan jism va narsalar ko'p uchraydi. O'simliklar, hayvonlar, odamlar — bularning barchasi ikki taraf lama simmetriya prinsipi asosida tuzilgan. Simmetriya mikroolamda ham ko'p uchraydigan hodisadir. Burchakli tuzilishga ega bo'lgan juda ko'pchilik moddalar, masalan, suv molekulasini bunga misol qilib keltirish mumkin. O—H bog'lar orasidagi burchaklar suvda 105° ga tengligi ma'lum. Suv molekulasida bitta simmetriya tekisligi kislorod atomi orqali o'tgan YZ, ikkinchisi esa molekula yotgan XZ tekislikdir. Suv molekulasida A molekula tekisligida yotuvchi bitta va bu tekislikka perpendikulyar ikkinchi, metilxlorid (V) o'zaro perpendikulyar uchta, ammiak molekulasidagi burchakli piramida esa punktir chiziqlar orqali tutashtirilgan vodorod atomlari (H---H) o'rtasidan va azot atomi orqali o'tuvchi uchta, metan molekulasida — tetraedr (D) punktir chiziqlar bilan tutashtirilgan vodorod atomlari, uglerod atomi hamda tetraedr uchidagi vodorod atomi orqali o'tuvchi uchta, sfera — shar juda ham ko'p (rasmda shu tekisliklardan bittasi ko'rsatilgan) simmetriya tekisliklariga ega (1.14- rasm). Suv, benzol va boshqa yassi tuzilishli molekularlar hech bo'lmaganda bitta simmetriya tekisligiga ega bo'ladilar. Bu — molekula yotgan tekislikdir.

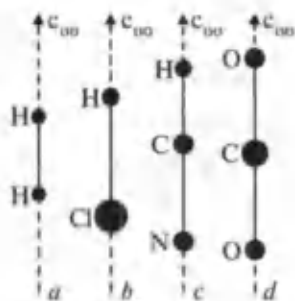


1.14- rasm. Suv (A), metil xlorid (B), ammiak (C), metan (D) molekulari va shardagi simmetriya tekisliklari

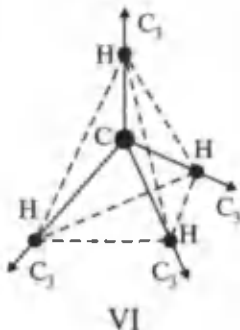
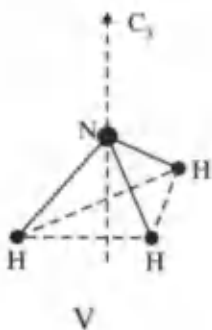
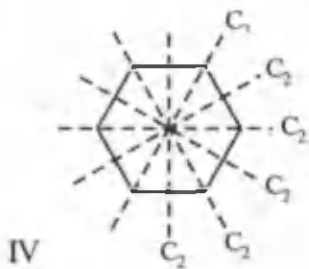
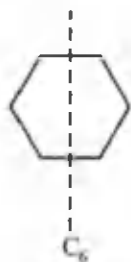
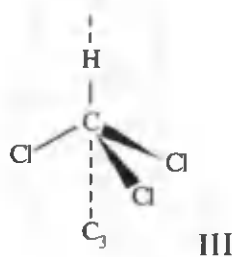
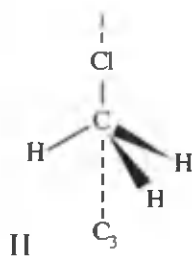
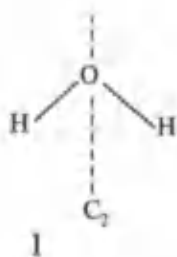
Simmetriya o'qi deganda obyekt — molekula orqali o'tgan o'q tushuniladi. Molekulani shu o'q atrofida $360^\circ/n$ burchakka burilganda dastlabkisidan farq qilmaydigan tuzilish yuzaga kelsa, jism aylanma o'qqa yoki aylanish o'qiga ega deyiladi. O'zi bilan ustma-ust tushishi uchun jismni 180° ga burish kerak bo'lsa, bu ikkinchi tartibli C_2 , 120° ga buriladigan holda jism uchinchi tartibli C_3 o'qqa ega deb qaraladi. Burish soat strelkasi bo'ylab amalga oshiriladimi yoki unga teskari yo'nalishdami buning ahamiyati yo'q. Jismni to'la bir marta — 360° burilganda to'rt marta o'zi bilan ustma-ust tushsa, bu to'rtinchi tartibli (C_4) o'q hisoblanadi. Burilish burchagi φ harfi bilan belgilansa, burilish tartibi n ($n = 360^\circ/\varphi$) ga teng. BF_3 molekulasini uchinchi tartibli — C_3 simmetriya o'qiga ega. Chunki bor atomi sp^2 -gibridlanish holatida va B—F bog'lar orasidagi burchaklar 120° ga teng. Uchta fluor hamda bor atomlari bitta tekislikda joylashgan:



$n = 1$ ga teng bo'lsa, $360/1=360$. Barcha molekular 360° ga burilganda o'zining dastlabki holatiga qaytib keladi. U holda ularning hammasi birinchi tartibli simmetriya o'qiga ega. n ni simmetriya o'qi tartibi yoki simmetriya soni deyiladi. Chiziqsimon tuzilishli — $H-H$, $H-Cl$, $H-C\equiv N$, $O=C=O$ va boshqa molekularlarda barcha atomlar bitta chiziqda yotgani uchun ular cheksiz tartibli simmetriya o'qi (C_∞) ga ega. Atomlar yotgan chiziq simmetriya o'qi hisoblanadi va molekulani bu o'q atrofida soat strelkasi bo'ylab yoki unga teskari yo'nalishda burilganda, oldingisidan farq qilmaydigan holat olinadi:

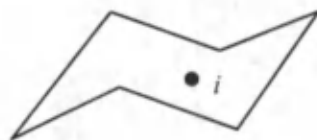


Suv molekulası I ikkinchi C_2 , metil xlorid II, xloroform III, ammiak V, metan VI molekuları uchinchi C_3 , benzol esa oltinchi tartibli C_6 simmetriya o'qiga ega:

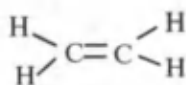


Suv molekulasida simmetriya o'qi atrofida har 180° ga ($360^\circ / n = 360 : 2 = 180^\circ$), metilxlorid, xloroform, ammiak, metan molekulari shu o'q atrofida har 120° ($360^\circ : 3 = 120^\circ$), benzol molekulasida esa har 60° ($360 : 6 = 60$) ga burilganda dastlabkisidan farq qilmaydigan tuzilish hosil bo'ladi. Benzolda molekula tekisligida yotuvchi oltita C_2 tartibli simmetriya o'qidan tashqari, halqa markazidan o'tuvchi, shu o'qni to'la bir marta (360°) burilganda olti marta — har 60° dan o'xshash holatga olib keladigan simmetriya o'qi ham mavjud. C_2 tartibli o'q atrofida har ikkinchi (60°) burilishda o'xshash holat takrorlanadi. C_2 o'qlar benzol halqasi tekisligida yotadi.

Simmetriya o'qi o'tadigan nuqtani simmetriya yoki inversiya markazi deyiladi. Molekulaning markazida yotgan nuqta atrofida inversiya-aylanish sodir bo'lganda yuzaga keladigan keyingi tasvir yoki tasvirlar oldingisi bilan ustma-ust tushsa, molekula inversiya yoki simmetriya markazi (i) ga ega bo'ladi. Inversiya markazi i harfi bilan belgilanadi. Tsiklogeksanning „kreslo“ konformatsiyasida simmetriya markazi mavjud:



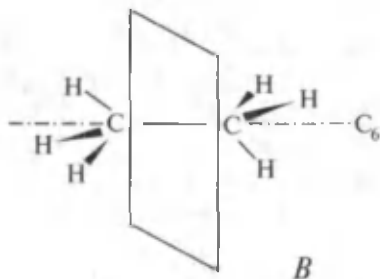
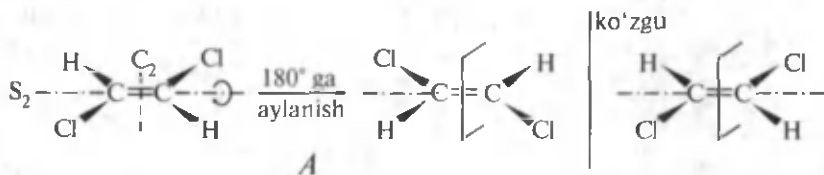
Molekulada bittadan ko'p simmetriya markazi bo'la olmaydi. Shar, benzol halqasi, etilen molekulasidagi simmetriya markazini keltiramiz:



Simmetriya o'qi tartibi, $360/n$ ifodadagi n ning qiymati bilan belgilanadi. $n=3$ bo'lsa, molekula simmetriya o'qi atrofida to'la bir marta aylanganida, ustma-ust tushadigan holatlar uchta. Benzol uchun $n = 6$ ga teng. C_2 simmetriya o'qlari halqa tekisligida

yotsa, C_6 o'q halqa tekisligiga perpendikulyar joylashadi. Har ikkala C_2 va C_6 tartibli o'qlar simmetriya — inversiya markazidan o'tadi. Molekulaning eng yuqori tartibli simmetriya o'qini asosiy yoki qiyoslash o'qi deyiladi.

Tsiklopropan C_3 , tsiklobutan C_4 , tsiklopentan C_5 tartibli simmetriya o'qiga ega:

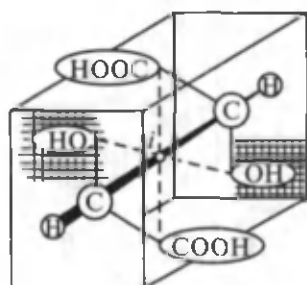


Simmetriyaning alternant o'qi* molekula orqali o'tgan shunday o'qki, uning atrofida molekulani biror burchakka burilgach, hosil bo'lgan yangi holat dastlabkisining ko'zgdagi aksi kabi. Boshqacha aytganda, o'q atrofida biror miqdorga aylanish sodir bo'lgach, molekulaning hosil bo'lgan yangi holati oldiga aylanish o'qiga perpendikulyar tekislikda ko'zgu o'rnatilsa, yangi holatning undagi aksi, molekulaning aylanishdan avvalgi holati bilan bir xil bo'ladi — u bilan ustma-ust tushadi.

*Buni ko'zgu tasvir o'qi deb ham ataladi.

Simmetriyaning alternant o'qi trans-1,2-dixloretilen A da ikkinchi C_2 , etanning tormozlangan konformatsiyasi uchun oltinchi tartibli — C_6 dir. Bu o'qni har 60° ga burilganda bir-birining ko'zgudagi aksi bo'lgan konformatsiyalar hosil bo'laveradi.

Simmetriya elementi hisoblangan inversiya yoki simmetriya markazi i harfi bilan belgilanadi. U sistemaning tasavvur qilinadigan shunday nuqtasiki, ushbu nuqtada sistemaning har bir nuqtasi aks etaoladi. Agar molekuladagi biror atomdan molekula markazi orqali o'tkazilgan to'g'ri chiziq, markazdan narigi tomonda xuddi shunday masofada chiziq boshlangan joydagi atom bilan aynan bir xil atomga ro'para kelsa, molekula inversiya markaziga ega deyiladi. Masalan, mezo-vinokislota molekulasida ushbu simmetriya elementi (i) turli xil atomlar guruhlarini bog'laydi. Inversiya markazi i mezo-vinokislota molekulasidagi yagona simmetriya elementi hisoblanadi:



Inversiya markazi mavjud bo'lgan molekulalarda atomlar yoki atomlar guruhlarini juft-juft holda uchraydi. Markazdagi atom bundan mustasnodir. Juftliklarni kimyoviy ekvivalent deyiladi. Mezo-vino kislota $HO-OH$, $HOOC-COOH$, $H-H$ shunday juftliklar hisoblanadi. Odatda aylanish o'qiga ega bo'lgan molekulalarda ekvivalent atom yoki guruhlar soni simmetriya o'qi tartibi C_n ga teng. Masalan, C_6 o'qqa ega bo'lgan va bu o'q molekula tekisligiga perpendikulyar hamda shu tekislikning o'rtasidan o'tuvchi benzol molekulasida oltita uglerod va oltita vodorod atomlari kimyoviy ekvivalentdir. Molekulada CH guruhlar to'g'ri burchakli oltiburchakning uchlarida joylashgan. Qo'sh bog'lar elektron buluti butun halqa bo'ylab bir tekis tarqalgan. Benzol molekulasini uchta qo'sh bog'lar navbatlashib keladigan

va C_2 o'qli ko'rinishda ifodalash aniq emas. C_6 o'q nafaqat halqadagi barcha atomlar holatining tengligini, balki istalgan qo'shni atomlar o'rtasidagi kimyoviy bog'larning yo'nalishi bir xil bo'lishini taqozo etadi.

Simmetriya operatsiyalari deganda, simmetriya elementlari yordamida amalga oshiriladigan va molekulani dastlabki holatidan farq qilmaydigan, unga ekvivalent, yoki u bilan bir xil holatga o'tkazishga imkon beruvchi geometrik operatsiyalar tushuniladi. Bunday operatsiyalar asosan to'rtta. Ularni belgilashda tegishli simmetriya elementlarining belgilari asos qilib olinadi.

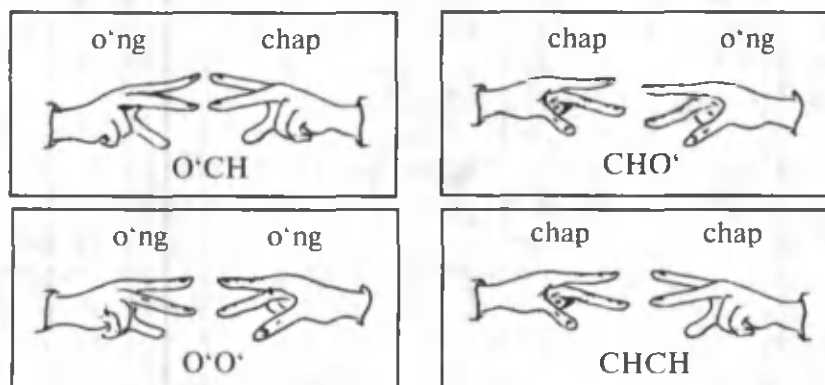
Esda tutish kerakki, biror amal bajarish bilan, ya'ni simmetriya operatsiyalari yordamida molekuladagi bittagina atomni emas, barcha atomlarni ekvivalent holatga o'tkazish mumkin bo'lsa, u yoki bu simmetriya elementining mavjudligi haqida gapirish mumkin. Simmetriya elementlari va simmetriya operatsiyalari bitta narsa emas. Aylanish o'qi soat strelkasi bo'ylab va unga teskari yo'nalishda buralishi mumkinligi sababli simmetriya operatsiyalari soni simmetriya elementlarinikidan doimo ko'p bo'ladi. Yana ushbu simmetriya operatsiyalari mavjudligini ko'rsatib o'tamiz:

1. Aylanish o'qi C_n atrofida $360^\circ/n$ burchakka burilish;
2. Simmetriya tekisligi σ da aks etish;
3. Simmetriya markazi i da inversiya;
4. Aks etish bilan buralish — istalgan ketma-ketlikda $360^\circ/n$ burchakka buralish va buralish o'qiga perpendikulyar tekislikda aks etish.

Enantiomerlar haqida tushuncha

Istalgan biror ob'ekt, jumladan, molekulaning ko'zgu aksi bilan uning o'zi aynan o'xshash. Lekin ular ustma-ust tushmaydi. Masalan, ko'zguga qaralsa o'z aksingizni ko'rasiz. Lekin o'ng qo'lni ko'tarilsa, ko'zgudagi tasvir chap qo'lni ko'taradi. Shunga o'xshash, o'ng va chap qo'llarni ichki — kaft tomoni bilan bir-biriga yaqinlashtirilsa ularning barmoqlari aynan o'xshash. Bir-birining ko'zgudagi aksi kabidir. Lekin o'ng qo'lni chap qo'lning ustiga qo'yilsa ular bir-birining teskarisi: bosh barmoq ustiga jimjiloq barmoq, jimjiloq barmoq ustiga esa, bosh barmoq tushadi. Barmoqlar yordamida taqqoslash qulay bo'lgani uchun uni davom ettiramiz. O'ng qo'lning jimjiloq barmogi va uning yonidagisini

bukib, qolgan uchta barmoqlar oldinga uzatilsa va huddi shu ishni chap qo'l bilan ham qilinib, barmoqlar yaqinlashtirilsa, ular bir-birining ustiga tushmaydi. O'ng qo'l barmoqlarining ko'zgudagi tasvirigina chap qo'l bilan, yoki aksincha, chap qo'l barmoqlarining ko'zgudagi aksi o'ng qo'l barmoqlari bilan ustma-ust tushadi (1.15- rasm, I va II).



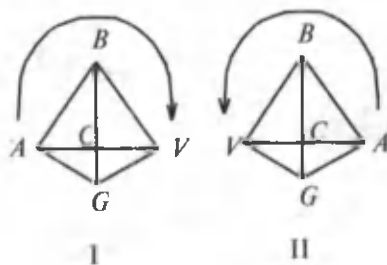
1.15- rasm.

Ko'rinadiki, chap-chap (ChCh, IV) juftlik, o'ng-o'ng (O'O', III) juftlikning ko'zgudagi tasviridir. Ularni enantiomerlar deyiladi. O'ng — chap (O'Ch, I) yoki chap — o'ng (ChO', II) juftliklar bilan, o'ng-o'ng (O'O', III) va chap-chap (ChCh, IV) juftliklar bir-biridan butunlay farq qiladi. I va II, III hamda IV juftliklar organik modda izomerlariga qiyos qilinsa, ular turlicha fizik- kimyoviy xossalarga ega bo'ladi. Bularni diastereomerlar deb atash qabul qilingan. Umumiy holda enantiomer bo'lmagan izomerlarni diastereomerlar deyiladi.

1.15- rasmda istalgan bir qo'l barmoqlarining ustiga uglerod atomi joylashtirilib, uni tetraedr markazi deb qabul qilinsa, uglerod atomining valentliklari barmoqlar uchlariga qarab, to'rtinchi valentligi esa qo'lning bilagi tomonga yo'naladi.

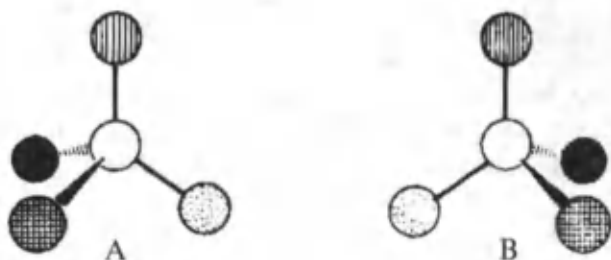
Enantiomer holida mavjud bo'laoladigan molekullarni disimmetrik, enantiomerlarga ajralmaydigan — enantiomerlari mavjud bo'lmagan birikmalarni esa nodisimmetrik deyiladi.

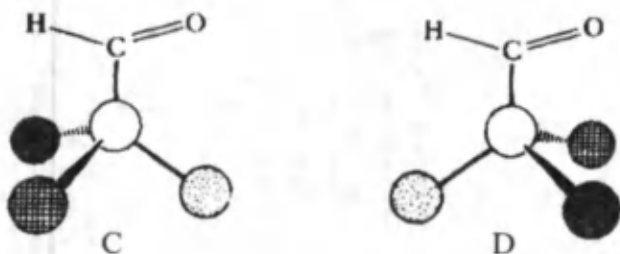
Ikkita tetraedrik tuzilishli molekullar — I va II berilgan bo'lsin. Ikkala molekula ham bir xil atomlar guruhlarini tutadi.



Lekin ular aynan bir xil emas. Haqiqatan ham, huddi o'ng va chap qo'l barmoqlariga o'xshab, bu ikkala molekula fazoda har qanday usulda aylantirilganda ham ustma-ust tushmaydi. Molekulalar ularning tarkibiy qismlari — A , B , V , G atom va guruhlarning joylashish tartibi bilan farq qiladi. Kuzatuvchi $ABVG$ atomlar yoki guruhlar bo'ylab harakatlansa va G nuqtada bu harakatni to'xtatsa, I tuzilishda u soat strelkasi bo'ylab, II da esa unga qarama — qarshi yo'nalishda molekulani aylanib chiqqan bo'ladi. I va II molekulalar biror buyum va uning ko'zgidagi aksi qanday farq qilsa, huddi shunday farq qiladilar. Shu boisdan optik izomeriyani goho „ko'zgu izomeriyasi“ ham deyiladi. I va II molekulalarni optik izomerlar yoki optik antipodlar, ulardagi to'rt xil atomlar yoki guruhlar bilan bog'langan uglerod atomini asimmetrik deb atalishi ma'lum. Har bir antipoddagi o'rinbosarlar — A , B , V , G ning joylashish tartibiga konfiguratsiya deyiladi. Optik antipodlarning konfiguratsiyalari turlichadir. Enantiomerlar — optik antipodlar aynan bir xil fizik va kimyoviy xossalarga ega bo'lishi yuqorida ta'kidlab o'tildi. Enantiomerlar konfiguratsion izomerlar hisoblanadi.

Konfiguratsion va konformatsion izomerlarga misol keltiramiz.





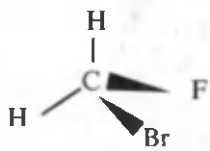
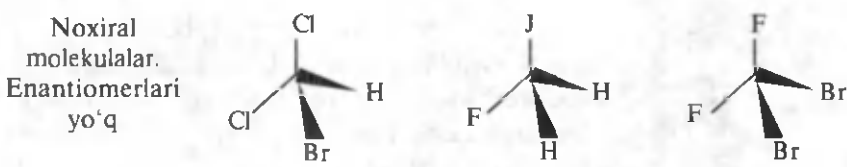
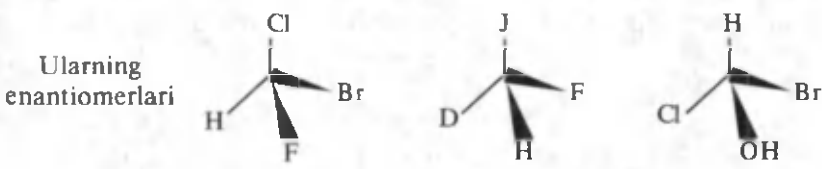
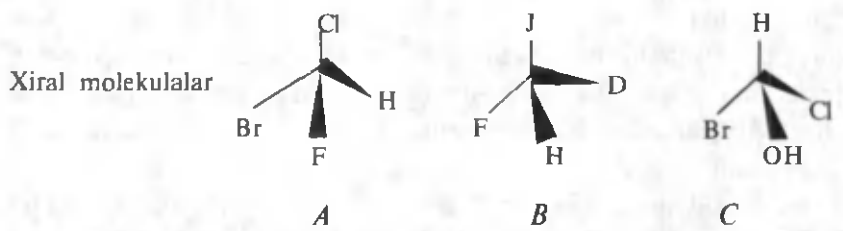
A va *B* lar konfiguratsion izomerlar hamda enantiomerlardir. *C* va *D* konformatsion izomerlar hisoblanadi va enantiomerlar emas.

C yoki *D* molekullarni C—C oddiy bog‘ atrofida 180° ga buralsa, biridan ikkinchisi hosil bo‘ladi. Ular ustma-ust tushadi. *A* va *B* lar esa bir-birining ko‘zgidagi aksi. Lekin ular ustma — ust tushmaydi. Demak, *A* va *B* molekular turli konfiguratsiyaga ega. *C* va *D* larning konfiguratsiyalari bir xil, konformatsiyalari esa turlicha.

Agar modda molekulasi enantiomerlar juftiga ega bo‘lsa, uni xiral* deyiladi. Umumiy holda birikmaning ikkita bir-biri bilan ustma-ust tushmaydigan ko‘zgidagi tasvir juft holda mavjud bo‘la olishi xirallikdir. Xirallik enantiomerlar mavjud bo‘lishining asosiy sharti hisoblanadi. Moddaning xiraligini aniqlash uchun molekulaning hamda uning ko‘zgidagi aksining modeli tuziladi. Keyin har ikkala modelning barcha qismlari ustma-ust tushish-tushmasligi aniqlanadi. Agar ular to‘la ustma-ust tushmasa molekula xiral, ustma-ust tushsa noxiral hisoblanadi. Xiral va noxiral molekullarga misollar keltiramiz (1.16-rasm)

Uglerod atomi uch xil — *A*, *B* yoki ikki xil (*C*) o‘rinbosarlar tutsa, molekula noxiral bo‘ladi. Molekula xiral bo‘lishi uchun sp^3 -gibridlangan uglerod atomi asimmetrik bo‘lishi — to‘rtta har xil o‘rinbosar tutishi zarur. Bunday uglerod atomini xiral atom yoki xiral markaz, ikkita bir xil yoki ikkita harxil o‘rinbosar tutuvchi markaz proxiral deyiladi. Bir xil o‘rinbosarlardan bittasi undan farqli boshqasiga almashtirilsa, ushbu uglerod atomi xiral markazga aylanadi:

* Xiral yunoncha „xeyr“ — qo‘l degan ma‘noni bildiradi.

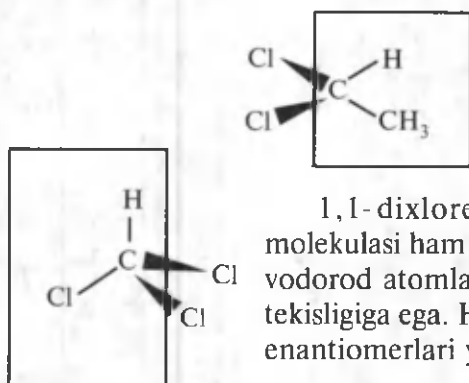


1.16- rasm.

Simmetriya nuqtayi-nazaridan agar molekula simmetriya markazi va na simmetriya tekisligiga ega bo'lmasa, u xiral bo'ladi. Proxirallik noxirallik yoki axirallikning xususiy holi bo'lib, tuzilishning biron — bir fragmentini yagona usulda o'zgartirish bilan proxiral molekula xiral molekulaga aylantirilishi mumkin. Masalan, etanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ proxiral hisoblanadi. Chunki CH_2 guruhdagi bitta vodorod atomini o'rinbosar X ga almashtirilishidan xiral molekula CH_3CHXOH hosil bo'ladi. Proxirallik tushunchasi molekulaning u yoki bu qismidagi bo'laklarga nisbatan qo'llanilishi

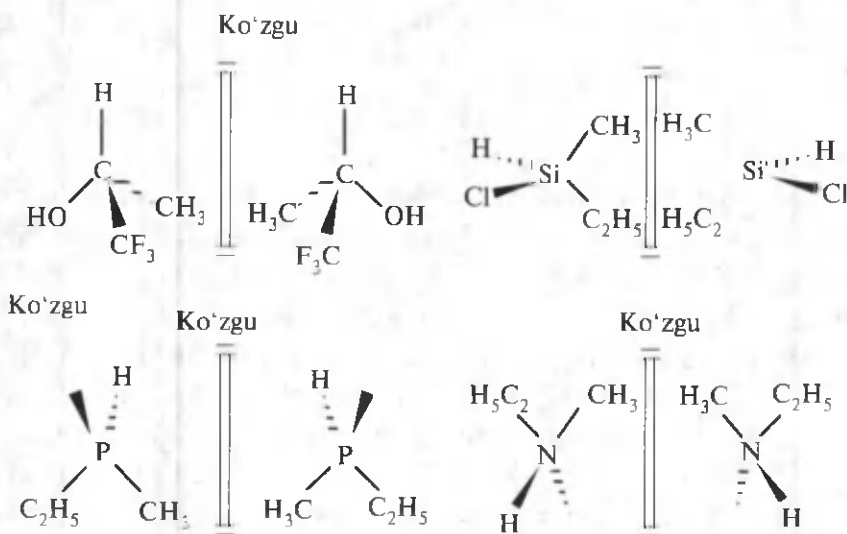
ham mumkin. Jumladan, etanoldagi CH_2OH guruh xiraldir. Xiral molekullardagi proxiral guruhlar YAMR spektrlar yoki kimyoviy reaksiyalar yordamida bilib olinadi. Noxiral molekullardagi huddi shunday guruhlar esa fermentativ reaksiyalardan foydalanib aniqlanadi.

Uglerod atomi ikkita yoki undan ortiq bir xil atomlar tutsa xiral bo'lmashligiga sabab, unda simmetriya tekisligi mavjudligidir. Haqiqatan ham, 1,1-dixloretan molekulasi simmetriya tekisligiga ega. Uglerod atomi, metil guruhi va vodorod atomlari shu tekislikda yotadi:

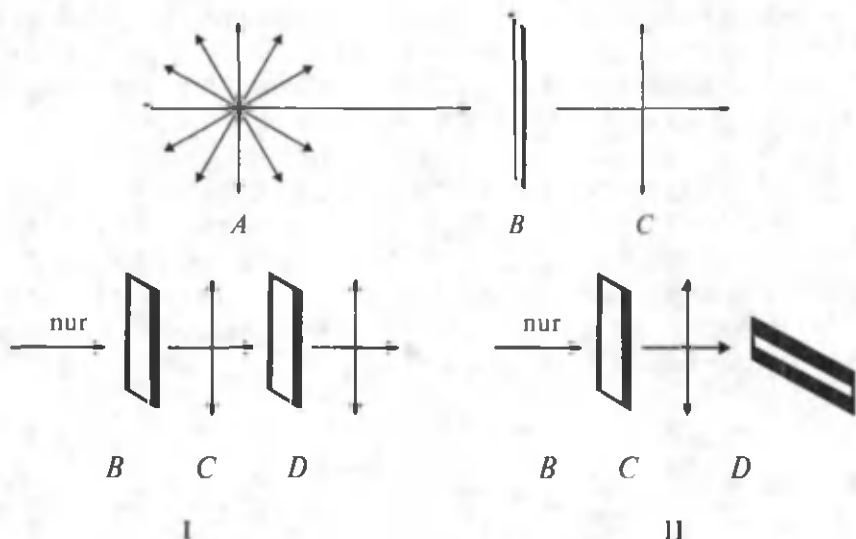


1,1-dixloretanga o'xshab, xloroform molekulasi ham noxiral. Chunki xlor-uglerod-vodorod atomlari orqali o'tuvchi simmetriya tekisligiga ega. Haqiqatan ham xloroformning enantiomerlari yo'q.

Ugleroddan boshqa geteroatomlar tutuvchi molekullar ham xiral bo'lishi mumkin:

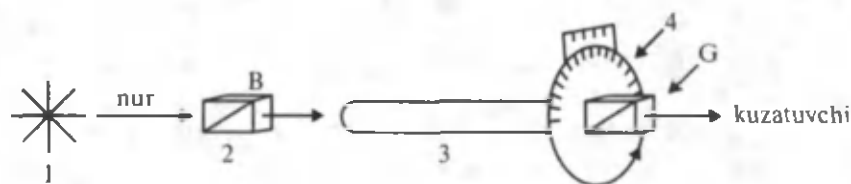


Optik faollik va uning nazariy asoslari. Odatdagi yorug'lik modda bilan ta'sirlashganda undagi bog'larni uzishi yoki moddaga yutilib, uni hayojonlangan holatga o'tkazishi mumkin. Lekin optik faollik bularning birontasi bilan ham bog'liq hodisa emas. Yorug'lik optik faol modda orqali o'tganda, yorug'likning qutblanish tekisligi buriladi. Malumki, oq yorug'lik turli xil tekisliklarda tebranuvchi elektromagnit to'loqindir (1.17- rasm, A). Uning oldiga faqat vertikal tekislikda tebranuvchi nurlarni o'tkazuvchi ensiz teshigi bor to'siq B qo'yilsa, undan faqat-vertikal tekislikda tebranuvchi C nurlar o'tadi. Bitta tekislikda tebranuvchi nurni qutblangan nur deyiladi.



1.17- rasm.

Qutblangan nur B ning orqasiga B ga o'xshash yana bir teshik diafragma D qo'yiladi. B ni polyarizator, D ni esa analizator deyiladi. Polyarizator va analizator sifatida Nikol prizmalaridan foydalaniladi. (1.18- rasm). Ushbu qurilmani polyarimetr deyiladi.



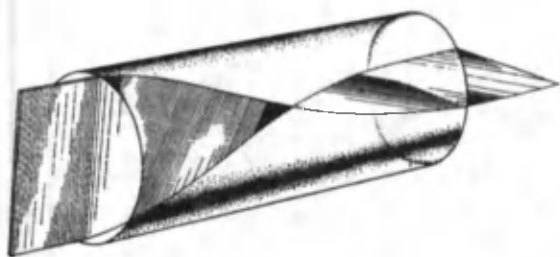
1.18- rasm. Polyarimetrlning tuzilishi.

Rasmda:

- 1 — monoxromatik yorug'lik manbai;
- 2 — Nikol prizmalari: *B* — polyarizator; *G* — analizator;
- 3 — optik faolli o'lchanadigan modda solinadigan shisha trubka;
- 4 — burilish burchagi olinadigan shkala.

Moddaning optik faolli polyarimetrd qayidagicha o'lchanadi. Kuzatuvchiga yaqin turgan Nikol prizmasi — analizator va polyarizatorni burish bilan kuzatuvchining ko'ziga yorug'lik tushishiga erishiladi. 1.17-rasm I chizmada ana shu holat keltirilgan. Bu burilish burchagi olinadigan (4) shkalada „0“ belgiga muvofiq keladi. Keyin shisha idishga optik faol moddaning eritmasi solinib, 3 trubkaga qo'yiladi. Agar modda optik faol bo'lsa, qutblanish tekisligini buradi. Kuzatuvchi avval yorug'likni ko'rib turgan bo'lsa, u endi ko'rinmay qoladi. Yorug'lik ko'ringunga qadar shkalaning yoniga o'rnatilgan ikkinchi Nikol prizmasini buriladi. Optik faol modda qutblanish tekisligini qanchaga burgan bo'lsa, ikkinchi Nikol prizmasini ham shuncha burchakka burish kerakligi ayon.

Optik faol modda tomonidan yorug'likning qutblanish tekisligining burilishi 1.19-rasmda keltirilgan.



1.19-rasm. Yorug'likning qutblanish tekisligining buralishi.

Moddaning qutblanish tekisligining buralishi quyidagi omil-larga bog'liq.

1) optik faol modda konsentratsiyasi. Konsentratsiya yuqori bo'lsa, burish burchagi ham katta.

2) modda eritmasi qatlami qalinligi. Eritma qatlami qalin bo'lsa, burish yuqori.

3) buralish burchagi temperaturaga ham bog'liq. Temperatura ortishi bilan optik faollik ortadi yoki kamayadi.

4) erituvchi tabiati. Erituvchi optik faol moddani solvatlab, uning optik faolligini o'zgartiradi. Ba'zi hollarda erituvchi modda bilan kimyoviy ta'sirlashishi ham mumkin.

5) tushayotgan yorug'likning to'lqin uzunligi. Burish burchagining to'lqin uzunligi bilan bog'liqligini burish dispersiyasi yoki aylanma dixroizm deyiladi. O'lchashlarni bir xil sharoitga keltirish va olingan natijalarni taqqoslash ishonchli bo'lishi uchun, moddaning solishtirma burishi $[\alpha]$ o'lchanadi

$$[\alpha]_{\lambda}^{t^{\circ}} = \frac{\text{O'lchangan buralish, gradus}}{\text{Eritma qatlami qalinligi, dm} \cdot \text{Konsentratsiya, g/ml}}$$

Odatda o'lchashlarni 20- $^{\circ}\text{C}$ da, natriyning D liniyasi-589 nm ga muvofiq keluvchi nur bilan o'tkaziladi. Ushbu sharoitni $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ kabi ifodalanadi.

Tenglamadan ko'rinadiki, eritma solingan trubka qatlami qalinligi 1 dm, konsentratsiya 1 g/ml bo'lsa, solishtirma burish bilan kuzatilgan burish bir xildir.

Suyuqliklar uchun solishtirma burish $[\alpha] = \frac{\alpha}{ld}$ formula bo'yicha hisoblanadi. Bunda α -zichligi d ga teng bo'lgan, l uzunlikdagi trubkaga solingan moddaning qutblanish tekisligini burish burchagi.

Modda eritmada bo'lsa, yuqoridagi formula $[\alpha] = \alpha \cdot \frac{100}{l \cdot c}$ ko'rinishda yoziladi. Bunda c — 100 ml eritma ichidagi optik faol moddaning gramm miqdori.

Lekin hisoblashlarda $[\alpha] = \frac{\alpha \cdot A}{l \cdot a \cdot d}$ formuladan foydalanish qulay.

Bunda: A — eritma massasi;

a — optik faolligi o'lchanayotgan moddaning tortib olingan gramm miqdori, ya'ni naveska;

d — eritmaning zichligi.

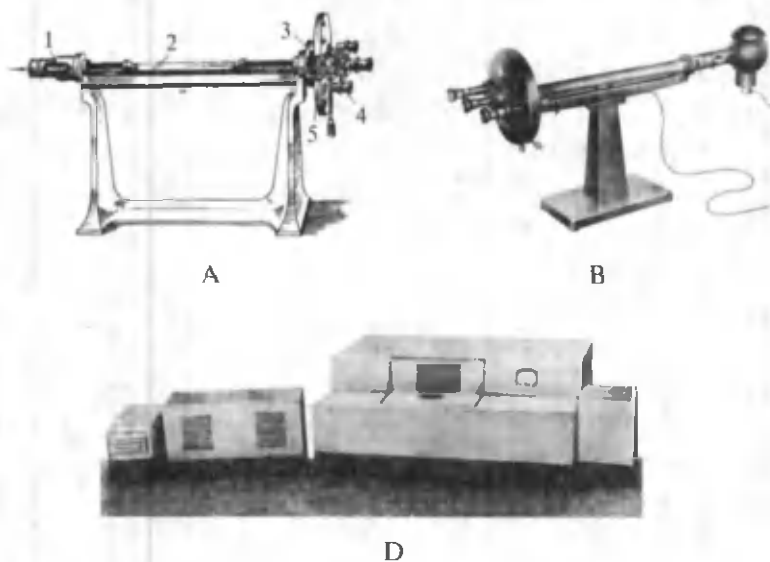
Ko'pincha solishtirma burish o'rniga molekulyar burishdan foydalaniladi. Uni quyidagi formuladan hisoblanadi:

$$[M] = M \cdot \frac{[\alpha]}{100},$$

M — optik faol moddaning molekulyar massasi.

Optik faol birikma yorug'likning qutblanish tekisligini soat strelkasi bo'ylab bursa o'ngga buruvchi, unga qarama-qarshi yo'nalishda burganda esa chapga buruvchi deyiladi. Birinchi holda bu izomerni d yoki (+), ikkinchi holda esa l yoki (—) kabi belgilanadi. Lotincha „dextro“ — o'ng, „laevo“ — chap degan ma'noni bildiradi.

Quyidagi 1.20- rasmda ilgari foydalanilgan (A) zamonaviy (B) hamda fotoelektrik (D) polyarimetrlar keltirilgan.



1.20- rasm.

A. 1- polyarizator (harakatlanmaydigan Nikol prizmasi), 2— optik burishi aniqlanayotgan modda eritmasi solingan shisha trubka, 3— analizator (harakatlanuvchi Nikol prizmasi), 4- noniusli lupa, 5— raqamlar yozilgan va optik zichlik olinadigan aylanma shkala;

B — zamonaviy polyarimetr;

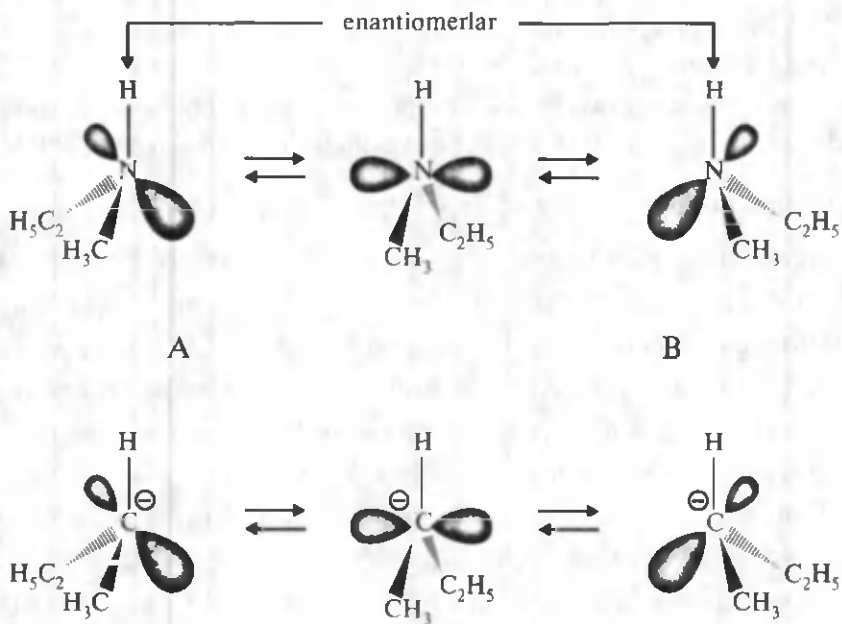
D — zamonaviy fotoelektrik polyarimetr.

Geteroatomlar tutuvchi molekular ham xiral bo'lishi mumkinligi ta'kidlab o'tildi.

Xiral atom tutuvchi istalgan molekula optik faol bo'la oladimi degan savol qo'yish o'rinli. Bu masalaga oydinlik kiritish uchun

metiletilbutilamin — $\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{CH}_2)\overset{\text{xx}}{\text{N}}\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ molekulasini ko'rib o'tamiz. Azot atomi atrofida to'rtta har xil o'rinbosar tutadi. To'rtinchi o'rinbosar azot atomining umumlashmagan elektron juftidir. Ushbu molekula enantiomerlarga ega bo'lishi zarur va uni optik faol shaklda ajratib olish mumkin. Lekin optik faol metiletilbutilamin ajratib olinmagan. Inversiya tufayli bir enantiomer zudlik bilan ikkinchisiga o'tadi, *d*- va *l*-izomerlar aralashmasi hosil bo'ladi. Aralashmani ratsemtat, jarayonning o'zini esa ratsemtatlanish deyiladi. Optik faol metiletilbutilaminni olib bo'lmasligiga, uning konfiguratsiyasining beqarorligi — azot atomidagi inversiya tufayli *d*- izomerning *l* ga va aksincha o'tib turishi hamda aralashmada har ikkala enantiomerning baravar miqdorda mavjudligi sababchidir. Aslida metiletilbutilamin optik faol hisoblanadi. Demak, molekula xiral bo'lsa ham, optik nofaol bo'lishi mumkin. Umumlashmagan elektron jufti tutuvchi ikkinchi davr elementlari azot va fosfor birikmalarining, shuningdek, karbanionlarning optik faoliligini tajribada kuzatilgan emas. Inversiya tufayli bir-biriga juda tez o'tib turganidan, ularni enantiomerlarga ajratib va optik faoliligini tajribada o'lchab ham bo'lmaydi. Xulosa qilib aytganda, azot va fosfor atomlaridagi umumlashmagan hamda karbanionlardagi anion juftlar to'rtinchi o'rinbosar rolini o'ynay olmaydi.

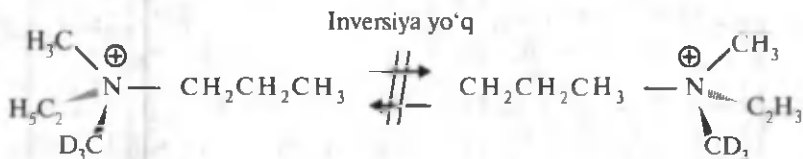
Aminlarning hamda karbanionlarning ratsemtatlanishi yassi tuzilishli axiral oraliq shakl orqali sodir bo'ladi. Umumlashmagan elektron juftiga boshqa atom yoki guruhlar birikkan hollarda, inversiya sodir bo'la olmaydi va ratsemtatlanish amalga oshmaydi.



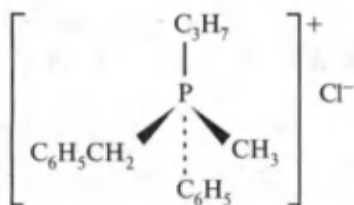
Axirai oraliq shakl

Ammoniy kationi (R_4N^+) va ammoniy tuzlarida shunday holat kuzatiladi. $\overset{+}{N}R_1R_2R_3R_4$ tipdagi almashingan ammoniy kationni enantiomerlarga ajratish mumkin:

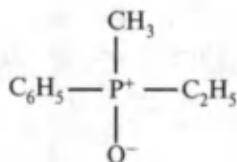
$[RR'R''P]^+ A^-$ umumiy formulaga muvofiq keluvchi keluvchi fosfonyl birikmalardagi fosfor, to'rtlamchi ammoniyli tuzlardagi



azotga o'xshaydi. Shu bois bu tip birikmalar ham optik faollik namoyon qiladi:

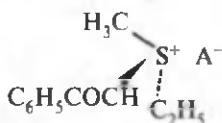


(+)- metil- n- propilfenil benzil
fosfoniy xlorid

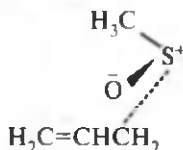


Metiletil
fenilfosfin oksid

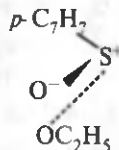
Oltinugurt tutuvchi turli xil birikmalarda oltinugurt asimmetrik markaz rolini o'ynashi mumkin. Sulfoniyl tuzlar, sulfoksidlar va sulfin efirlar bunga misoldir:



Metiletilfenatsil
sulfoniyl kation



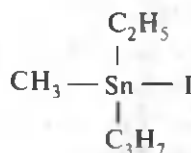
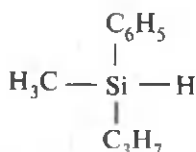
Metilallil-
sulfoksid



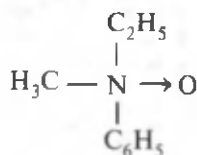
Etil- n- toluol-
sulfonat

Ushbu tip birikmalarning eng muhim xususiyati, ular ikkilamchi va uchlamchi aminlarga nisbatan konfiguratsion barqaror hisoblanadi. Ana shu barqarorlik sulfoniyl birikmalarning enantiomerlarini ajratib olishga imkon beradi. Aminlarga qiyos qilinsa, bular ham bir-biriga tez o'tib turishi tufayli, ularni ajratib olib bo'lmasligi kerak edi. Sulfoniyl birikmalarda optik antipodlarning bir-biriga o'tish energetik to'sig'ining yuqoriligi sababi aniqlanmagan.

Uglerod, azot, fosfor va oltinugurtdan tashqari xiral markaz rolini kremniy, qalay atomlari ham o'ynashi mumkin:



To'rtlamchi ammoniy tuzlarga o'xshab, uchlamchi aminlarning N-oksidiardagi azot atomi ham optik faollik namoyon qiladi:

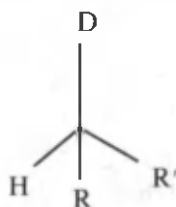


Kremniy va qalayning ushbu birikmalarida hamda N—oksidlarda asimmetrik markaz tetraedrik konfiguratsiyaga ega.

Optik faol atomlar tutmaydigan lekin optik faollik molekuladagi asimmetrik o'q yoki huddi shunday tekislikning mavjudligi tufayli kelib chiqadigan hollar ham uchraydi. Allenlar va atropo izomerlar bunga misoldir.

Kobalt, xrom, temir, alyuminiy, ruteniy, rodiy, iridiy, platina va mishyak atomlarining oktaedrik komplekslari ham optik faollik namoyon qiladi.

Birikma optik faol bo'lishi uchun xiral yoki asimmetrik markaz bilan bog'langan o'rinbosarlar o'zaro qay darajada farq qilishi zarur, degan savol tug'iladi. Modda



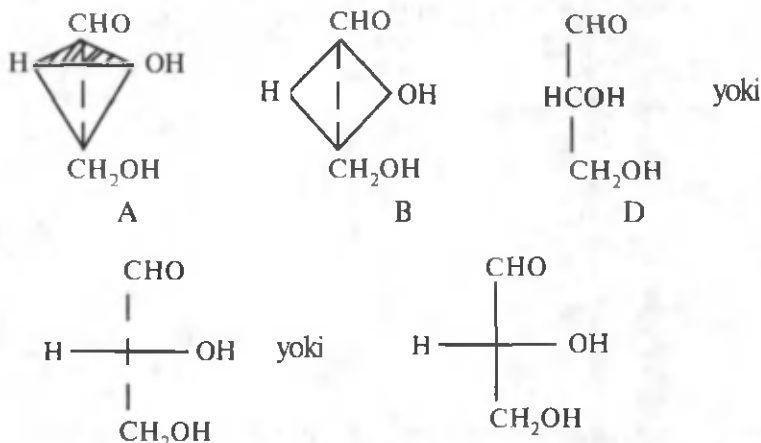
kabi tuzilishga ega bo'lsa, optik faollik namoyon qiladi. Vodород va deyteriyalar turli o'rinbosarlar sanaladi.

Fisherning proyeksiyon formulalari

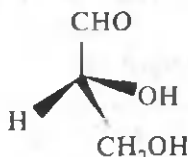
Optik faol birikmaning stereoizomerlari soni undagi optik faol uglerod atomlari soni bilan n^2 kabi bog'lanishdadir. To'rtta asimmetrik uglerod atomi tutuvchi glyukozaning n^2 ($4^2 = 16$) ta izomerii mavjud bo'lishi zarur. Ushbu holda asimmetrik atomlarning barchasi turli xildir. Agar asimmetrik atomlarning bir qismi aynan o'xshash bo'lsa, stereoizomerlar soni kamayadi. Glyukozaning o'n oltita izomerining barchasi ma'lum. Ko'p hollarda optik faol uglerod atomi tutuvchi birikmalarning tetraedrik modellaridan foydalanish noqulay. E. Fisher tetraedrik modellar o'rniga ularning

tekislikka tushirilgan shartli tasvirlari proyeksiyalaridan foydalanishni tavsiya qildi (1891- y).

Standart modda sifatida yorug'likning qutblanish tekisligini o'ngga buruvchi glitserin aldegid - (+)- $\text{HOCH}_2\text{—CH(OH)—CHO}$ asos qilib olindi. Unga ixtiyoriy ravishda perspektiv tetraedrik model ko'rinishidagi *A* va *B* konfiguratsiya* yozildi.



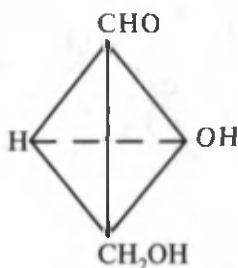
A va *B* formulalardagi *H* hamda *OH* guruhlarni birlashtiruvchi yahlit gorizontaal chiziq tetraedrning kuzatuvchi tomonga qarab buralgan bitta qirrasini bo'lib, u formula yotgan qog'oz tekisligining ustida joylashgan. Sababi, tetraedr markazidagi asimmetrik uglerod atomidan *H* va *OH* atomlariga chiqarilgan chiziq — bog'lar kuzatuvchiga, qog'oz tekisligining ustiga qarab yo'nalgan. Tetraedrik ko'rinishdagi tuzilish formulalarida bu bog'lar uchi o'tmas, kuzatuvchidan formula yotgan qog'oz tekisligining narigi tomoniga yo'nalganlari esa o'tkir uchli chiziq bilan belgilanishi avval ta'kidlab o'tilgan edi**:






* Konfiguratsiya atom va guruhlarning asimmetrik markaz atrofida joylashishi bo'lib, *R* va *S* yoki *D* va *L* (ba'zi adabiyotlarda *d* va *l*) harflari bilan belgilanadi.

** Ba'zi adabiyotlarda uchi o'tkir strelka punktir chiziq ko'rinishida ham yoziladi.

Fisherning proyeksiya formulasi *A* dagi punktir chiziq kuzatuvchiga ko'rinmay turgan, qog'oz tekisligining narigi tomonidagi qirrani bildiradi. Uglarod zanjiri tetraedrning orqasida vertikal holatda, H va OH o'rinbosarlar esa uning old tomonida gorizontol holatda joylashadi. Vertikal va gorizontol chiziqlar kesishgan nuqta asimmetrik uglarod atomiga muvofiq keladi. *A* chizmadagi tetraedrni boshqacha ham yozish mumkin:



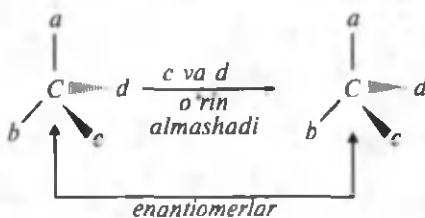
E

Ushbu holda tetraedrning qirrasini formula yotgan qog'oz tekisligining ustida, kuzatuvchi tomonida joylashgan. Biroq tetraedrning *A* kabi, ya'ni qisqichbaqa panjasi ( kabi,  emas) ga o'xshab joylashtirilishi maqsadga muvofiq deb hisoblaydilar. Amerika va ingliz nashrlarida kuzatuvchi tomonga qarab yo'nalgan  kabi belgilash ko'proq qo'llaniladi.

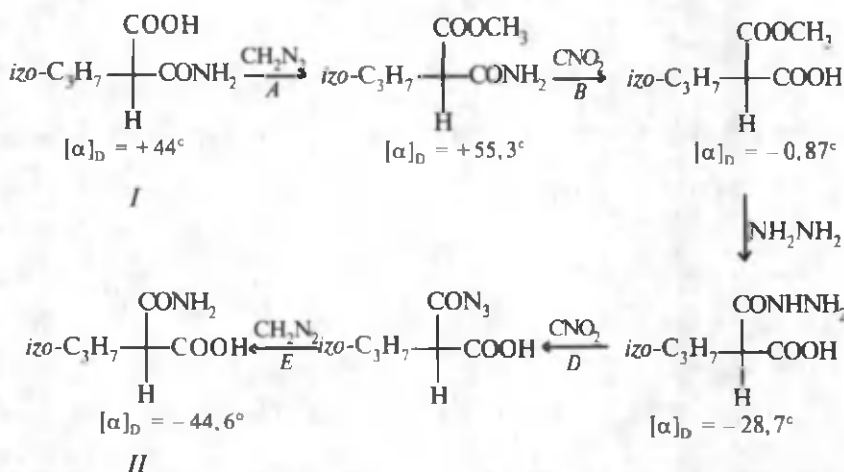
Tetraedr *A* ni qog'oz tekisligi tomonidan bosib yalpaytirilsa, *B* yoki *D* tuzilishlar hosil bo'ladi. Vertikal o'qning yuqorisiga ko'proq oksidlangan uglarod atomi qo'yiladi. Misolimizda ushbu uglarod atomining oksidlanish darajasi +1, pastdakiniki esa -1 ga teng.

Fisherning proyeksiya formulalarini shu formula yotgan qog'oz tekisligida 180° ga burish mumkin. Ammo uni 90° ga burish yoki chizma tekisligidan chiqarish mumkin emas. Uni formula yotgan qog'oz tekisligidan chiqarib 180° ga burilsa, dastlabki izomerning antipodi — enantiomeri olinadi.

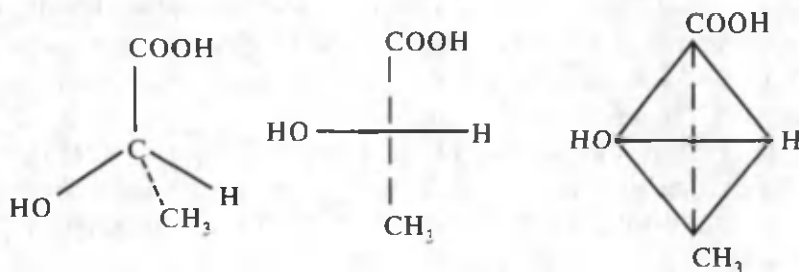
Bitta asimmetrik uglarod atomini tutuvchi moddaning proyeksiya formulasida, asimmetrik yoki xiral markaz bilan bog'langan istalgan ikkita o'rinbosarning o'rnini almashtirilganda, dastlabki izomerning ko'zgidagi aksi bo'lgan optik antipod hosil bo'ladi.



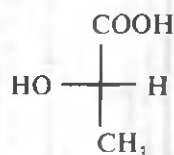
Malon kislota va uning turli hosilalari bilan E.Fisher amalga oshirgan tadqiqotlar bunga misoldir:



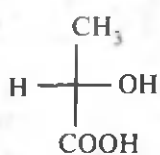
I birikma ikkita o'rinbosar — COOH, CONH₂ ning o'rni almashinishi tufayli yorug'likning qutblanish tekisligini o'ngga buruvchi uning antipodi II olindi. O'rinbosarlarning o'rni yana bir marta almashtirilsa, dastlabki izomerga qaytib kelinadi. Demak, istalgan toq sondagi o'rin almashtirishlarda dastlabki izomerning antipodi, juft sondagisida esa dastlabki izomer hosil bo'ladi. Sut kislota uchun tetraedrik hamda Fisherning proyeksiyon formulalari quyidagicha yoziladi:



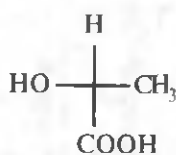
Sut kislotani o'n ikkita proyeksiyon formula ko'rinishida yozish mumkin:



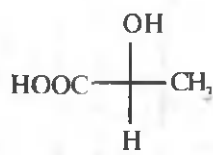
I



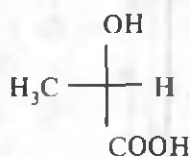
II



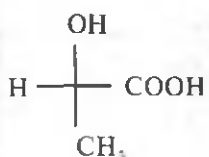
III



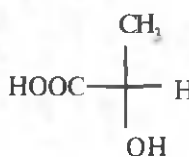
IV



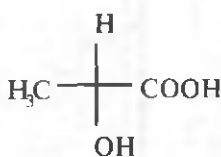
V



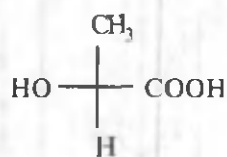
VI



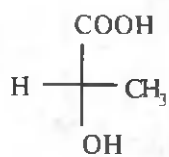
VII



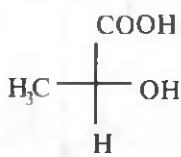
VIII



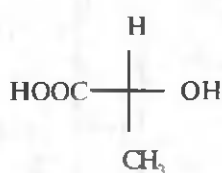
IX



X



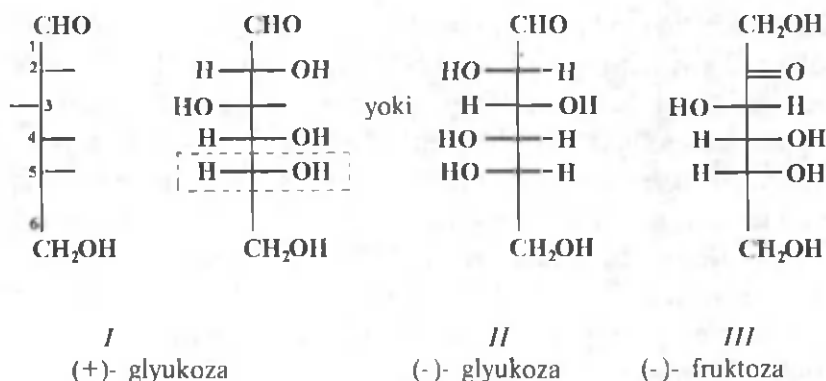
XI



XII

I va *II* formulalar bir xil. *I* yoki *II* formulani qog'oz tekisligida 180° ga burilsa, biridan ikkinchisi hosil bo'ladi. Ular ustma-ust tushadi. Shunga o'xshash, *III* formuladagi CH_3 va COOH , keyin COOH va H larning o'rni almashtirilsa, *I* formula olinadi va hokazo. Fazoviy izomerlar soni sistemadagi asimmetrik uglerod atomlari soniga bog'liq bo'lib, u n^2 ga teng. n -molekuladagi asimmetrik uglerod atomlari soni.

E. Fisher uglevodlar bilan qator tadqiqotlar o'tkazib, yorug'likning qutblanish tekisligini o'ngga buruvchi glyukozaga *I*, chapga buruvchi izomerga esa *II* tuzilish muvofiq keladi deb qabul qildi:



Aldegid guruhdan eng uzoqdagi, formulada 5 raqamli uglerod atomi bilan bog'langan, Fisherning proeksion formulasida gidroksil guruh o'ngda joylashgan hamda qutblanish tekisligini o'ngga buruvchi (+)- glyukoza I ning konfiguratsiyasini u o'zicha *d* (dextro — o'ng), gidroksil guruh chapda turuvchi, chapga buruvchi (-)- glyukozadagi uglerod atomi konfiguratsiyasini esa (laevo — chap) harflari bilan belgiladi.

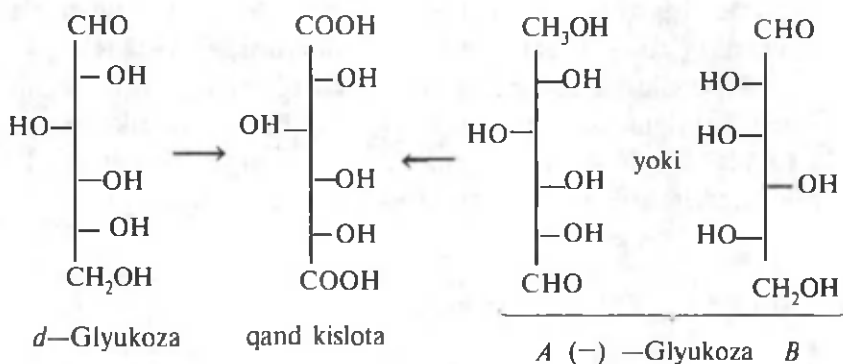
Glyukozadan chapga buruvchi tabiiy (-)- fruktozaga o'tilganini hisobga olib, fruktozaga III konfiguratsiya yozildi va u α -harfi bilan belgilandi. Fruktozaning konfiguratsiyasini bunday (*d* kabi) ifodalash endi butunlay yangi ma'no kasb etdi. Bu Fisher o'tkazgan tajriba o'ngga buruvchi glyukozadan chapga buruvchi fruktoza olishning shartli yozuvidir. Ushbu reaksiyada C_3 , C_4 va C_5 asimmetrik markazlar o'zgarishga uchramaganidan, yorug'likning qutblanish tekisligini chapga buruvchi fruktoza va o'ngga buruvchi glyukoza asimmetrik markazlarining fazoviy konfiguratsiyasi bir xil deyish o'rinni.

(+)- glyukozadan geyukon kislotaga o'tish mumkinligini hisobga olib, ushbu kislotani ham *d*-qatorga kiritdi. U holda *d*-glyukozani nitrat kislotasi bilan oksidlaganda hosil bo'ladigan ikki asosli qand kislotasi ham *d*-qatorga kiradi. Fisher o'tkazgan bu tajribalar va aniqlagan konfiguratsiyalar asimmetrik atom konfiguratsiyasini aniqlashga tipik misoldir. Ushbu aniqlashlarda asimmetrik markaz o'zgarmaydigan reaksiyalardan foydalaniladi. Aks holda konfiguratsiya teskarisiga almashinishi mumkin (Valden almashinuvi). Bunday reaksiyalar yordamida konfiguratsiyasi

aniqlanayotgan moddadan, konfiguratsiyasi aniq bo'lgan moddaga o'tiladi. Keyingini „kalit modda“ ham deyiladi. Shu usulda aniqlangan konfiguratsiyalar nisbiy konfiguratsiya hisoblanadi. Keyingi tadqiqotlar ko'rsatdiki, Fisher aniqlagan, aldegid guruhga nisbatan eng uzoqda joylashgan asimmetrik uglerod atomining o'ng tomonida gidroksil, chap tomonida vodorod atomi turuvchi (ushbu uglerod atomi yuqoridagi chizmada shtrix to'rtburchak ichiga olingan) va d -(+)- glyukozaniki deb qabul qilingan ushbu konfiguratsiya tasodifan aynan shunday bo'lib chiqdi. O'ngga buruvchi glyukoza, haqiqatan ham I konfiguratsiyaga muvofiq kelishi aniqlandi va unga nisbatan ilgari aniqlangan konfiguratsiyalar endi absolyut-asimmetrik markaz atrofida joylashishni haqiqiy ifodalovchi konfiguratsiya bo'lib qoldi. Glyukozaning ushbu konfiguratsiyasi, keyinchalik boshqa moddalarning konfiguratsiyalarini aniqlashda standart „kalit“ rolini o'ynadi. Lekin ko'p o'tmay chappa buruvchi d -, o'ngga buruvchi va konfiguratsiyasi I -glyukozaniki kabi birikmalar mavjudligi ma'lum bo'ldi. Shu boisdan A. Vol va K. Freydenberg stereo kimyoviy belgilashlarni tartibga solish maqsadida, burish ishorasini faqat (+) va (-), konfiguratsiyalarni esa d -, l - kabi belgilashni taklif qilishdi (1923-y). Keyinchalik Amsterdam kongressi d va l belgilarni bosh harflar D hamda L bilan almashtirishni tavsiya etdi. Qutblanish tekisligini burish ishorasini esa, (+) va (-) ishoralar bilan belgilandi (D -(+)-glyukoza, D -(-)- fruktoza kabi).

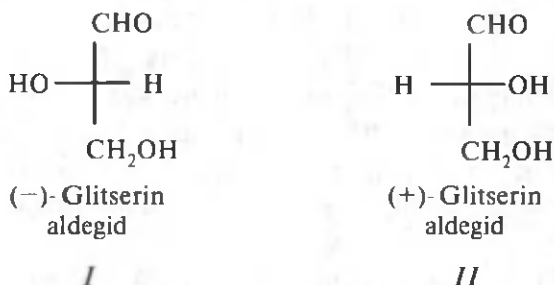
Umuman, Fisher barcha uglevodlar va tuzilishi uglevodlarga yaqin birikmalarning hammasini, agar ularni (+)-glyukozadan hosil qilish mumkin bo'lsa, $d(D)$ -qatorga kiritdi.

1905-yili amerikalik olim M. Rozanov adabiyot materiallarini tahlil qilishga, shuningdek, d — glyukoza va (-)- guloza konfiguratsiyalarini taqqoslashga asoslanib, konfiguratsiyalarni aniqlashda istalgan kimyoviy reaksiyalardan foydalanib bo'lmasligini va „kalit“ — standart sifatida glyukozaga o'xshagan murakkab moddadan foydalanish maqsadga muvofiq emas degan fikrni bildirdi. Uning bunday qarorga kelishiga Fisherning tajribada chappa buruvchi (-)- gulozani d -qand kislotaga aylantirishiga asoslanib, guloza d -konfiguratsiyaga ega degan xulosasi sabab bo'ldi:



Lekin *d*-gulozaning konfiguratsiyasi *d*-glyukozanikiga o'xshamaydi. Rozanov uglevodlar konfiguratsiyasini o'sha davrda optik nafaol shaklda ma'lum bo'lgan, hali optik faol holatda olinmagan eng oddiy uglevod- glitserin aldegidga nisbatan ifodalash zarur degan qarorga keldi. Darhaqiqat, to'rtta asimmetrik uglerod atomini tutuvchi glyukoza uni standart sifatida qabul qilish uchun juda murakkab modda hisoblanadi va ba'zi hollarda kutilgan natijalar olinmaydi.

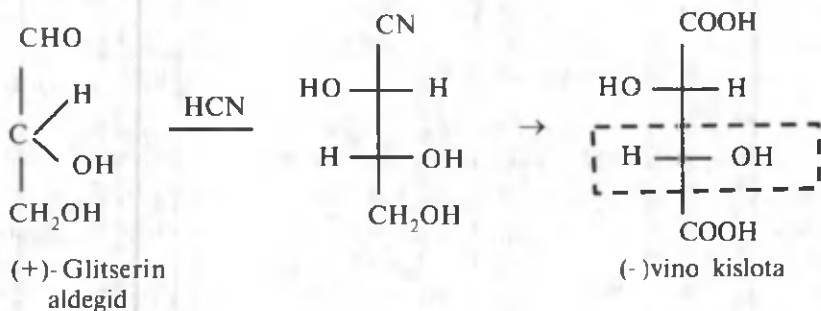
Rozanov o'zicha ixtiyoriy ravishda chapga buruvchi (-)- izomer *I*, o'ngga buruvchi (+)- izomer esa, *II* konfiguratsiyaga ega deb qabul qildi:



Uglevodlarning *d* — yoki *l* — qatorga mansubligini aniqlashda u aldegid guruhdan eng uzoqda joylashgan asimmetrik uglerod atomi bilan bog'langan o'rinbosarlarning fazoviy joylashishini asos qilib oldi. Bu joylashish aynan (-)- glitserin aldegidnikiday bo'lganda uglevod *L*- va (+)-, glitserin aldegidga ixtiyoriy yozilgan konfiguratsiya bilan bir xil bo'lsa, *d*- (*D*) deb qabul qilindi. Fisher bo'yicha *l*- (-) - guloza hisoblangan uglevod Rozanovga ko'ra, *d*

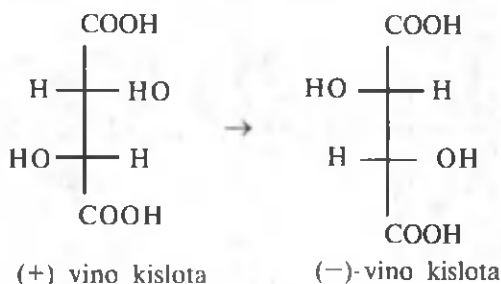
— gulozaga muvofiq keladi (A formula, ya'ni (—)- guloza va (+)- glitserin aldegid (II) larning formulalarini taqqoslang).

1914-yili glitserin aldegid ilk bor optik faol shaklda sintez qilindi va uning konfiguratsiyasini aniqlab, boshqa birikmalarnikini unga nisbatan ifodalash imkoniyati tug'ildi. A.Vol va G. Momber (+)- glitserin aldegidan (—) - vino kislotani hosil qilishdi (1917-yil):



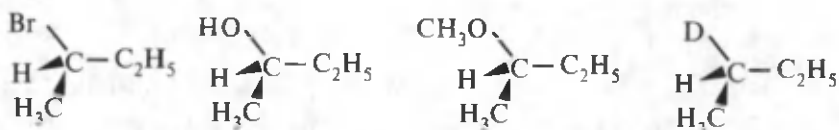
O'ngga buruvchi glitserin aldegidan chapga buruvchi vino kislota olindi. Bu paytda (—)- vino kislotaning konfiguratsiyasi Fisher bo'yicha glyukoza nisbatan aniqlangan edi. Uning konfiguratsiyasi (+)- glitserin aldegidniki bilan bir xil bo'lib chiqdi va bir vaqtning o'zida glitserin aldegidlarning konfiguratsiyasi ham aniqlandi. Baxtli tasodif tufayli Fisher tavsiya qilgan „kalit“ glyukoza konfiguratsiyasi, Rozanov „kaliti“ glitserin aldegidniki bilan bir xil bo'lib chiqdi. Bu glyukoza bo'yicha Fisher aniqlagan konfiguratsiyalar Rozanovga ko'ra glitserin aldegid asosida topilganlar bilan bir xil demakdir. Glyukoza va glitserin aldegid konfiguratsiyasiga asoslanib aniqlanganlarni nisbiy konfiguratsiyalar deyiladi.

J. Biyo vino kislotaning natriy — rubidiyli tuzini rentgen-tuzilish tahlil qilib (1951- y), qutblanish tekisligini o'ngga buruvchi vino kislota

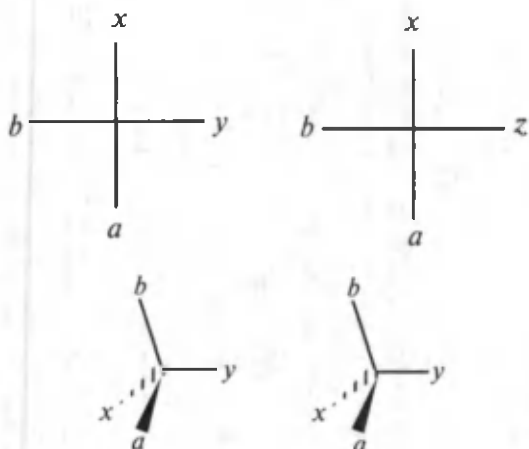


haqiqatan ham, qabul qilingan, ko'pdan foydalanib kelinayotgan shartli konfiguratsiyaga ega ekanligini va u (+)-glitserin aldegidniki bilan bir xilligini aniqladi. Oldin kimyoviy usul yordamida (+)-vino kislotaning konfiguratsiyasi (+)-glitserin aldegidniki bilan bir xilligi isbotlangan edi. Demak, glyukoza va glitserin aldegidnikiga nisbatan ilgari aniqlangan barcha konfiguratsiyalar tasodifan moddalarning real konfiguratsiyalariga mos keldi. Shu bois ularni absolyut konfiguratsiya deyiladi. Glitserin aldegidga Fisher tavsiya qilgan konfiguratsiya tajribada tasdiqlanmaganida, unga nisbatan aniqlangan barcha moddalarning konfiguratsiyalarini qaytadan ko'rib chiqish va aniqlashga to'g'ri kelgan bo'lar edi.

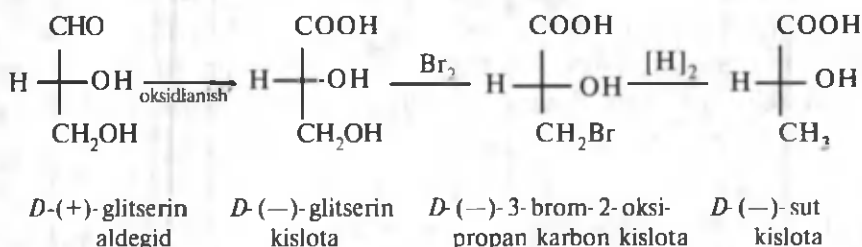
Ko'pincha, ikki yoki undan ortiq birikma bir xil nisbiy konfiguratsiyaga ega ekanligini ko'rsatishning o'zi kifoya, ya'ni asimmetrik uglerod atomi atrofidagi uchta o'rinbosarlar to'rtinchi o'rinbosarga nisbatan bir nechta birikmada bir xil joylashishi mumkin. Shu nuqtai nazardan quyidagi birikmalarning barchasi bir xil nisbiy konfiguratsiyaga ega:



Nisbiy konfiguratsiyasi bir xil bo'lgan birikmalar Fisherining proyeksion formulalarida quyidagicha ifodalanadi:



Birikmaning nisbiy konfiguratsiyasi bilan uning yorug'likning qutblanish tekisligini burishi o'rtasidagi mutanosiblikni oldindan aytib bo'lmaydi. Bir xil nisbiy konfiguratsiyaga ega bo'lgan ikkita moddaning biri bu tekislikni o'ngga, ikkinchisi chapga burishi mumkin yoki aksincha, qutblanish tekisligini bir tomonga buruvchi ikkita modda qarama-qarshi nisbiy konfiguratsiyaga ega bo'lgan hollar ham uchraydi. Masalan, *D*(-)-sut kislotasi izomerining konfiguratsiyasi *D*(+)-glitserin aldegidniki bilan bir xilligi kimyoviy usul yordamida isbotlangan:



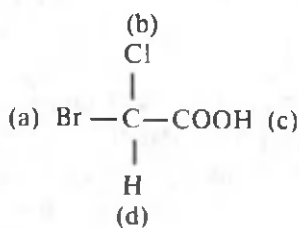
Demak, burish ishorasi (+ yoki -) absolyut konfiguratsiya — atom va guruhlarning asimmetrik markaz atrofida haqiqiy fazoviy joylashish tartibini ifodalay olmaydi. Birikmalarning fazoviy tuzilishlarini yozish esa ko'p hollarda noqulay. Shu boisdan K. Ingold, R. Kan va V. Preloglar absolyut konfiguratsiyalarni aniqlash usulini tavsiya qilishdi. Dastlab (1951-y) shu olimlar o'zlari tavsiya qilgan usul bo'yicha aniqlangan konfiguratsiyalarni *D* va *L* kabi belgilash zarur degan fikrda edilar. Ilgari *d* (dextro — o'ng) va *l* (laevo — chap) belgilar (+) va (-) belgilarning sinonimi sifatida, modda yorug'likning qutblanish tekisligini o'ngga

yoki chapga burishini ifodalash uchungina qo'llanilar edi. Keyinchalik, ular *D* va *L* belgilar kabi moddaning biror stereo kimyoviy qatorga mansubligini ko'rsatish uchun ishlatila boshlandi. Bu muayyan chalkashliklarga sabab bo'ldi. Shu boisdan yuqorida nomlari tilga olingan olimlar *D* va *L* belgilarni va bilan almashtirish zarur degan qarorga kelishdi (1956-y). Ularning fikricha, *R* va *S* belgilar moddaning absolyut konfiguratsiyasini fizik usullar yordamida aniqlangan moddadagi atom va guruhlarning haqiqiy fazoviy joylashuvini ifodalashi zarur.

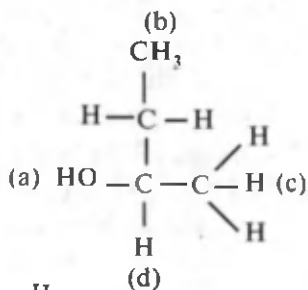
Glitserin aldegidning absolyut konfiguratsiyasi Kan — Ingold — Prelog bo'yicha qanday aniqlanishini ko'ramiz. Avval ko'rilgan atom va guruhlarning mavqei tushunchasiga qisqacha to'xtalib o'tamiz. Asimmetrik uglerod atomi bilan bog'langan atom va guruhlarning mavqei, eng avvalo, shu atom va guruhlarning davriy sistemadagi tartib raqami bilan belgilanadi

Br(35), Cl(17), S(16), O(8), N(7), C(6), H(1).

Masalan, brom xlor sirka kislota I da o'rinbosarlarning mavqei



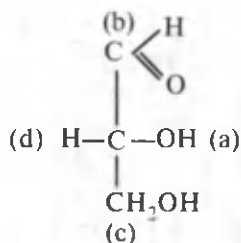
I



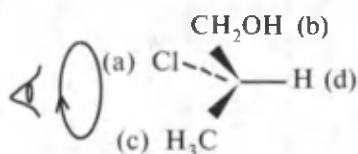
II

Br(*a*), Cl(*b*), COOH guruhdagi uglerod atomi (C), H(*d*) kabidir. Butanol-2 da esa izchillik quyidagicha: OH(*a*), CH₃-CH₂(*b*), H₃C(*c*), H(*d*). Ushbu birikmadagi OH guruh kislorodining tartib raqami 8. Lekin metil va etil guruhlardagi uglerod atomlari uchun bu qiymat 6 ga teng. Ustunlik etil guruhining metilen uglerodiga beriladi. Chunki ushbu uglerod bilan bog'langan atomlarning tartib nomerlari yig'indisi (6+1+1)=8 ga teng. Metil guruh uglerodi uchun esa bu qiymat (1+1+1)=3.

D-glitserin aldegidda mavqeyi eng katta guruh OH(*a*), keyin CHO(*b*), CH₂OH(*c*) va H(*d*) lardir.

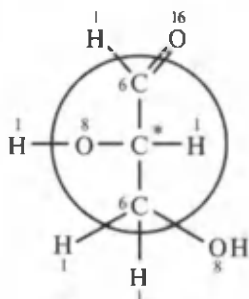


Agar asimmetrik uglerod atomi bilan bog'langan atomlarning hammasi bir xil bo'lsa, unda o'rinbosarlarning mavqei shu atomlar bilan birikkan „ikkinchi qavatdagi atomlar“ yordamida, ya'ni ularning davriy sistemadagi tartib nomerlari yig'indisi bilan aniqlanadi:

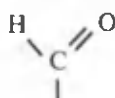
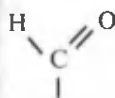


Asimmetrik markaz bir xil — metil hamda CH_2OH guruhning uglerod atomlari bilan bog'langan. CH_2OH uchun („ikkinchi qavat“) yig'indi $1+1+8=10$, CH_3 guruh uchun esa $1+1+1=3$ ga teng. Shu boisdan CH_2OH guruhning mavqei baland — unga ikkinchi o'rin beriladi.

Glitserin aldegidda asimmetrik markaz bilan ikkita uglerod atomi bog'langan. Ularning qaysi biriga ustunlik beriladi? $\text{OH} > \text{CHO} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{H}$ o'rinli. Chunki qo'sh bog' yonidagi atom ikkita, uch bog' yonidagi atom esa uchta atom deb qabul



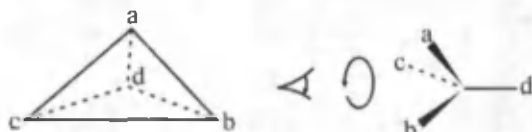
qilinadi. Ularning tartib nomerlari mos ravishda 2 va 3 marta ko'paytirib olinadi. U holda, ikkinchi qavatdagi



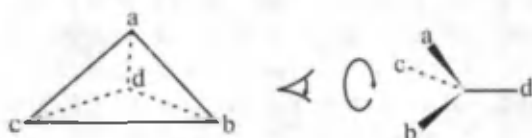
uchun $1+8+8=17$, $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{OH}$ uchun esa $8+1+1=10$. Shu

boisdan guruhga ustunlik beriladi. Keyingi bosqich asimmetrik markaz bilan bog'langan o'rinbosarlarning mavqei soat strelkasi bo'ylab yoki unga teskari yo'nalishda ortib borishini aniqlashdan iborat. Birinchisini *R* (lotincha restus — o'ng), ikkinchisini *S* (lotincha sinistr — chap) harfi bilan belgilanadi. Esda qolishi uchun shunday o'xshatish keltiramiz. *R* va *S* harflarining ustki qismi olib qaralsa, *R* ni yozishda ruchkani o'ng tomonga, *S* harfini yozishda esa chap tomonga qarab harakatlantiriladi.

Shundan so'ng tetraedrik modelga o'tiladi. Kan — Ingold — Prelog usulida tetraedrik modelni shunday joylashtiriladiki, asimmetrik uglerod atomi bilan bog'langan *a, b, c* va *d* guruhlardan mavqei eng kichigi, tetraedrning kuzatuvchidan uzoqlashgan uchida turishi zarur. Tetraedrning kuzatuvchiga qaragan tomoni burchaklaridagi uchta o'rinbosarlar esa mavqeining ortib borishi tartibida joylashadi. Bu joylashish soat strelkasi bo'ylab yoki unga teskari yo'nalishda bo'lishi mumkin. O'rinbosarlar

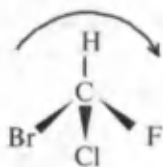


S - konfiguratsiya

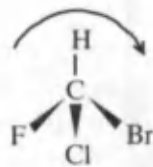


R - konfiguratsiya

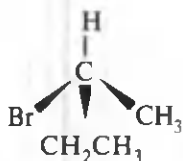
mavqei *a, b, c, d* tartibida kamaysa, bu soat strelkasi harakati yo'nalishiga qarama-qarshi holat — *S* konfiguratsiya hisoblanadi. Yana misollar keltiramiz:



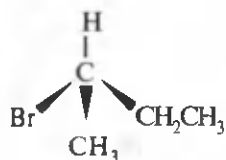
S — bromxlorfiformetan



R — bromxlorfiformetan

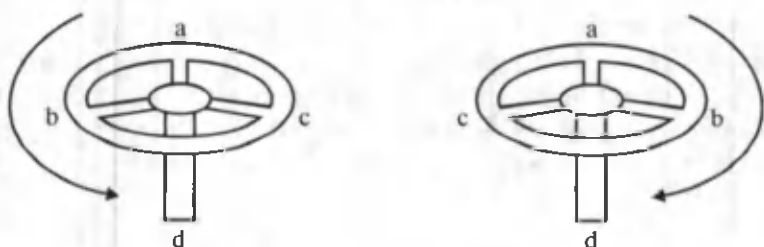


S - 2 - brombutan



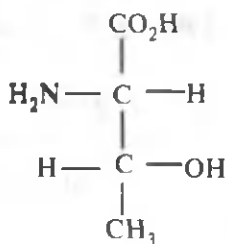
R - 2 - brombutan

Kan — Ingold — Prelog *R* va *S*-konfiguratsiyalarni avtomobil ruliga qiyoslashgan. *a, b, c* o‘rinbosarlar rul chambaragi — barankada, mavqei eng kichik o‘rinbosar esa rul o‘qi — kolonkasida joylashgan deb qaralsa, rulni o‘ngga burilganda *R*, chapga burilganda esa *S* konfiguratsiya hosil bo‘ladi:

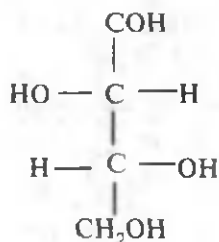


D-glitserin aldegid nisbiy standart sifatida bejiz tanlangan emas edi. U uglevodlar sinfining eng oddiy vakili va konfiguratsiyasi glyukozadagi 4 ta asimmetrik uglerod atomidan bittasini bilan bir xildir.

Molekuladagi asimmetrik markazlar bir nechta bo‘lsa, optik faol birikmani *D*- yoki *L*- qatorga kiritishda turli sinf birikmalarida turli holatlar nazarga tutiladi. Masalan, α -oksikislotalar, galoid-kislotalar va amino kislotalarda karboksil guruh bilan qo‘shni bo‘lgan asimmetrik markaz, uglevodlarda esa karbonil guruhdan eng uzoqda joylashgan huddi shunday markaz, masalan, glyukozada C_5 atom, α -amino kislotalarda, agar ular ikkita va undan ortiq asimmetrik atomlar tutsa, raqamlanganda eng kichik songa muvofiq keluvchi uglerod atomi, ya’ni karboksil guruhga nisbatan α -holatdagi asimmetrik markaz asos qilib olinadi. U holda tabiatda uchraydigan treoz *D*-qatorga, aminokislota treonin esa *L*-qatorga mansub bo‘ladi:

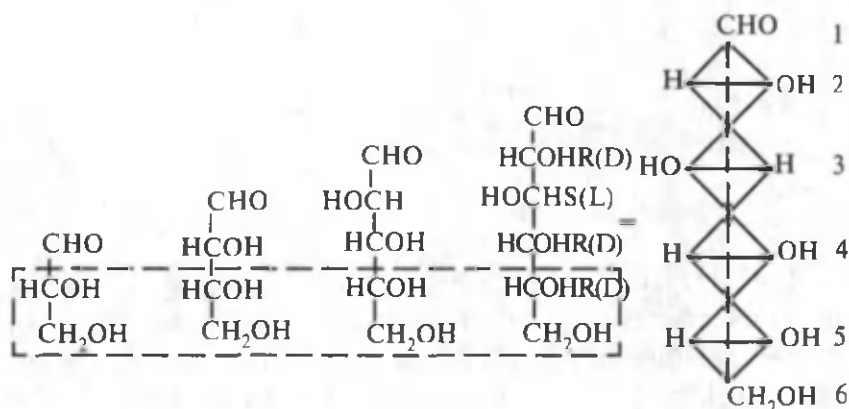


L-treonin



D-(-)-treoza

Uglevodlarning stereo kimyoviy qatoriga kiruvchi arabinoza va eritroza ham *D*-qator izomerlari hisoblanadi:



D(+)-glitserin aldegid

D(-)-eritroza

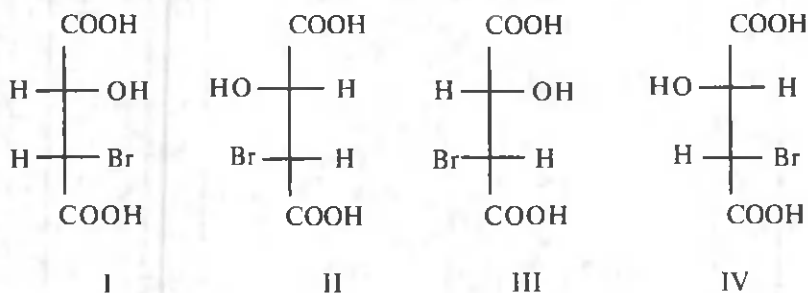
D(-)-arabinoza

D(+)-glyukoza

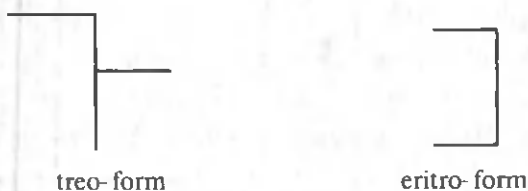
Ushbu uglevodlarning barchasida eng pastdagi asimmetrik markaz *D*-glitserin aldegiddagiday konfiguratsiyaga ega va ularning hammasi *D*-qatorga mansub. Ta'kidlab o'tilganidek, E. Fisherning tabiiy (+)-glitserin aldegidga ixtiyoriy *D*-konfiguratsiya berishi tasodifiy edi. Oltmish yildan so'ng J. Biotning rentgen tuzilish tahlil tadqiqotlaridan keyin, *D*-glitserin aldegidning konfiguratsiyasi tasdiqlandi va ilgari glitserin aldegidga nisbatan aniqlangan konfiguratsiyalar endi absolyut konfiguratsiya bo'lib qoldi. *D*(+)-glyukozaning qutblanish tekisligini o'ngga, huddi shunday konfiguratsiyaga ega bo'lgan eritroza va arabinozaning chappa burishini tasodif deb hisoblaydilar.

Ikki va undan ortiq xiral markaz tutuvchi birikmalar

Bir nechta asimmetrik atomlar tutuvchi birikmalar uchun izomerlar soni n_2 ga teng. n — asimmetrik atomlar soni. Ikkita asimmetrik uglerod atomini tutuvchi va o'rinbosarlar har xil bo'lgan bromolma kislota ($\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{Br}) \cdot \text{COOH}$) uchun 4 ta izomer—ikki juft enantiomerlar yozish mumkin (I va II, III va IV).



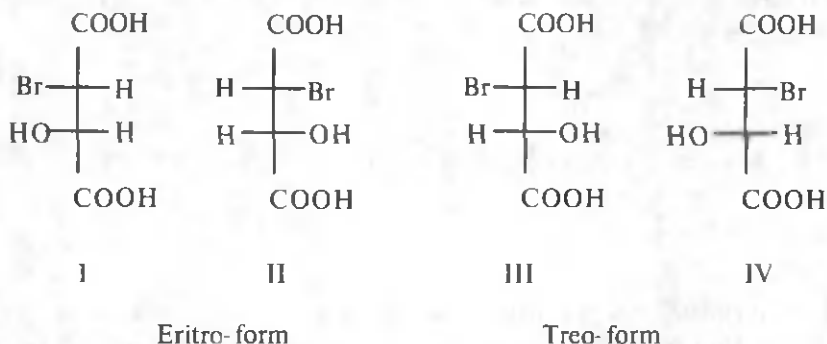
I va II, III va IV enantiomerlar, I va III, II va IV diastereomerlar ekanligi ko'rinib turibdi. Diastereomerlarni ba'zan eritro-treo izomerlar ham deyiladi. Asimmetrik uglerod atomlari bilan bog'langan bir xil o'rinbosarlar proeksion formulada bir tomonda o'ngda yoki chapda joylashsa eritro, qarama-qarshi turganda esa treo-izomer deyiladi. Demak, R, R yoki S, S treo-, R, S yoki S, R eritro-izomerga muvofiq keladi. Masalan, S, R- yoki R, S- 2,3-dibrompentan eritro-, R, R- yoki S, S-2,3-dibrompentan esa treo-izomer hisoblanadi. Esda saqlab qolish oson bo'lishi uchun shunday qoida tavsiya qilingan:



Eritro-treo-izomerlarni Fisherning proyeksion formulalari ko'rinishida ifodalash qulay va izomerning qaysi tipga kirishini

aniqlash oson. Brom olma kislota $\text{HOOC}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{COOH}$

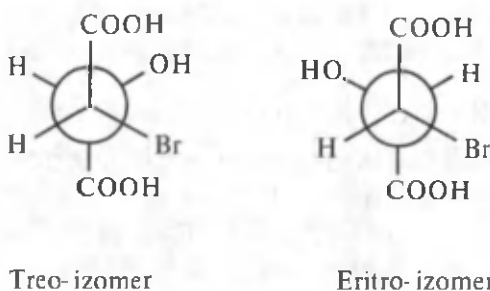
ning stereoizomerlarini proyeksiyon formulalar ko'inishida yozamiz:



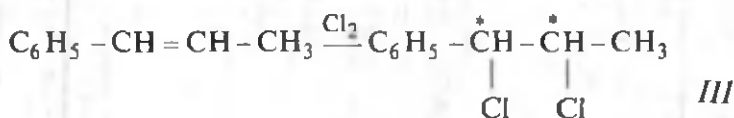
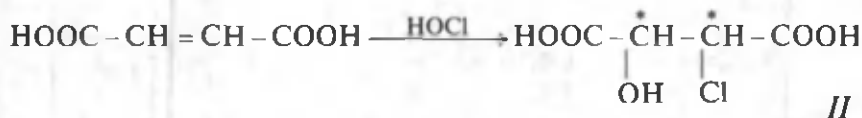
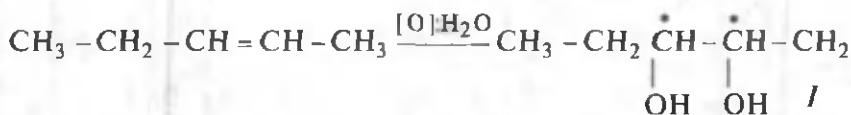
Eritro-treo degan nomlar eritroza va treoza uglevodlari nomidan olingan. Bu nomlash ko'pincha ikkita asimmetrik uglerod atomini tutgan birikmalar uchun qo'llaniladi.

Ikkita eritro-izomerlar optik antipodlar hisoblanadi va ular aralastirilganda ratsemat hosil bo'ladi. Treo-izomerlar ham shunday. Lekin bu ratsemat eritro-izomerlardan xossalari bilan farq qiladi.

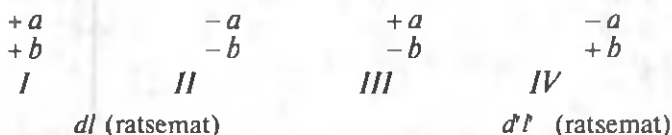
Bromolma kislota ning treo-izomeri gosh, eritro-izomeri esa tormozlangan konformatsiyaga ega:



Umumiy holda ikkita har xil asimmetrik uglerod atomini tutuvchi I — III:

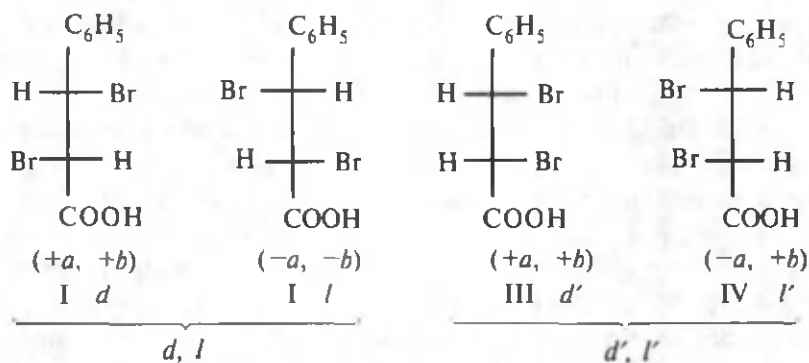


kabi birikmalardagi asimmetrik uglerod atomlari turlicha bo'lganidan, ular molekulaning summar burish qobiliyatiga qo'shadigan hissarlari miqdor va ishora jihatdan har xil. Bitta asimmetrik markaz hissasini $\pm a$ kabi, ikkinchisini $\pm b$ kabi belgilasak, quyidagicha kombinatsiyalar bo'lishi mumkin:

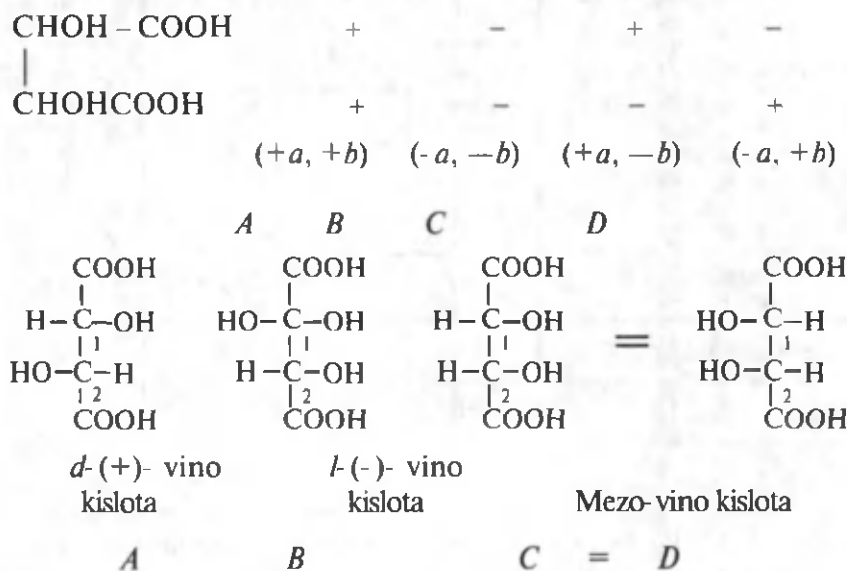


I da har ikkala asimmetrik uglerod atomi a , b ham qutblanish tekisligini o'ngga, *II* da chapga; *III* da a o'ngga b chapga; *IV* da a chapga b o'ngga buradi. Bunday birikmalar 4 ta izomerlar-ikki juft enantiomerlar yoki *d*, *l* — aralashmalar hosil qiladi. Darha-

qiqat, $\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \text{Br} - \underset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \text{Br} - \text{COOH}$ formulaga muvofiq keluvchi ikkita modda ma'lum. Ikkalasi ham optik faol emas. Turlicha suyuqlanish temperaturalari — 201°C va 90°C ga ega. Birinchi modda dolchin, ikkinchisi esa allodolchin kislotaning dibromidlaridir. Dolchin kislotada dibromidini solishtirma burish burchagi $+67,5^\circ$ va $-68,3^\circ$ bo'lgan optik antipodlarga ajratishga muvaffaq bo'lingan:



Ratsematlar d, l va d', l' bir-biridan fizik hamda kimyoviy xossalari bilan farq qiladilar. l , ya'ni d — kislota ikkita asimmetrik uglerod atomi $+a, +b$ dan tashkil topgan. Bu qismlar ustma-ust tushmaydi va l (d) izomer na III (d') kislota ($+a, -b$) ning va na IV (d') kislota ($-a, +b$) ning ko'zgdagi aksi emas. d hamda d' , shuningdek d va l' diastereomerlardir. Agar birikmada ikkita asimmetrik uglerod atomi bo'lsa-yu, ular yuqorida ko'rilganiday har xil emas, bir xil o'rinbosarlar tutsa, ikkala atom ham qutblanish tekisligini bir xil burganidan izomerlar soni kamayadi va mezo-form hosil bo'ladi. Masalan, vino kislota uchun



Ratsemat yoki optik antipodlar

d -(+)- va *l* -(-)- vino kislotalaridagi 1 va 2 asimmetrik uglerod atomlarining bir xil konfiguratsiyasi bir xildir. Haqiqatan ham, *B* formulaning pastki qismi — C_2 uglerod atomini 180° ga burilsa, *A* hosil bo'ladi va aksincha. Mezovino kislotadagi asimmetrik uglerod atomlari qarama-qarshi konfiguratsiyaga ega. *A* va *B* lar enantiomerlar, ularning aralashmasi optik antipodlar yoki ratsemat, *C* hamda *D* izomerlar esa bir xildir. Mezovino kislotalar — *C* va *D* dagi 1 hamda 2 asimmetrik uglerod atomlarining bir-birining ta'sirini neytrallashiga molekula ichidagi kompensatsiya deyiladi. Har ikkala *C* va *D* izomer aslida bitta modda va molekula ichi-dagi kompensatsiya tufayli ular optik faol emas. Bunday izomerlar — mezobirikmalarni optik antipodlarga ajratib bo'lmaydi. Ular bitta moddadir. Ratsematlar (*d*, *l*) ni esa antipodlarga ajratish mumkin. Mezo- va *d*- yoki mezo- va *l*-vino kislotalar diastereomerlardir. 1.9-jadvalda vino kislotalar enantiomerlarining hamda mezo-vino kislotaning fizik konstantalari keltirilgan.

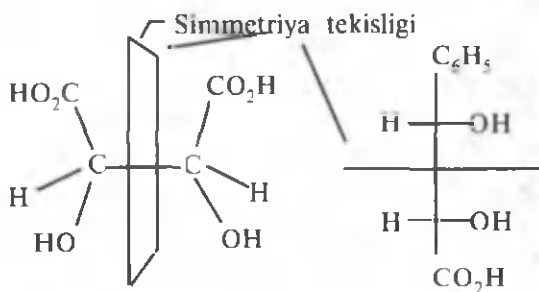
1.9- jadval

Kislota	$[\alpha]_D^{20}$ (<i>c</i> =20, suv)	Suyuq- lanish tempera- turasi $^\circ\text{C}$	Dissotsiatsiya konstantasi (25°C da)		Eruvchan- ligi 20°C (100 g suvda erigan miqdori, g)
			$k_{a1} \cdot 10^{-3}$	$k_{a2} \cdot 10^{-5}$	
(+)-vino kislota	+11,98	170	1,3	6,9	139,4
(-)-vino kislota	-11,98	170	1,3	6,9	139,4
Ratsemat	0	205	1,02	4,0	20,6
Mezo - vino	0	140	0,6	1,4	12,5

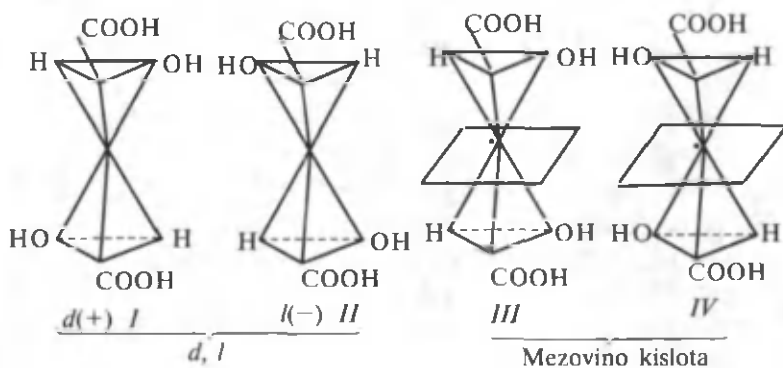
Mezo-vino kislotaning xossalari *d*- va *l*- kislotalarnikidan farq qilishi ko'rinib turibdi. Chunki diastereomerlar enantiomerlardan farq qilib, turlicha fizik va kimyoviy xossalarga ega. Shu jihatdan diastereomerlar enantiomerlarga emas, tuzilish

izomerlariga o'xshash. Tuzilish izomerlari kabi diastereomerlar ham turlicha fizik va kimyoviy xossalarga ega. Ularning suyuqlanish, qaynash temperaturalari eruvchanligi, spektral xarakteristikalari bir-biridan farq qiladi. Diastereomerlar kimyoviy reaksiyalarda turlicha faollik ko'rsatishi ham ma'lum.

Simmetriya elementlari nuqtayi nazaridan qaralsa, asimmetrik uglerod atomlarini tutuvchi, molekulasi simmetriya tekisligiga ega va shu boisdan optik faol bo'lmagan moddalarni mezobirikmalar deyiladi. Agar optik faol moddadagi asimmetrik markazlar R, S hamda S,R konfiguratsiyaga ega bo'lsa, ular bir xildir va birikma mezo — hisoblanadi. Masalan, 2,3-dibrombutan $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3$ ham vino kislotaga o'xshab uchta stereoisomer — ikkita optik faol R,R va S,S, shuningdek, optik nefaol mezoshakl — R, S hosil qiladi. Mezovino kislota simmetriya tekisligiga ega. Bu boshqa izomerlarning mezo-shakllari uchun ham o'rinlidir. *d* va *l*- izomerlar molekularida esa bunday tekislik mavjud emas:



Vino kislota izomerlarini tetraedrik formulalar ko'rinishida ifodalaymiz (1.21 - rasm).



1.21-rasm. Vino kislota izomerlarining tetraedrik tuzilishlari.

I(d) va II(l) izomerlarda simmetriya tekisligi mavjud emas. Tetraedrlarni ularni birlashtiruvchi to'g'ri chiziq atrofida har qanday burilganda ham I va II izomerlar ustma-ust tushmaydi. Ular bir-birining ko'zgudagi aksi va enantiomerlardir. Mezovino kislota III va IV esa simmetriya tekisligi hamda simmetriya markaziga ega. Bu markaz nuqtalar bilan ko'rsatilgan. Ushbu tekislik tetraedrlar uchlari birlashgan nuqta orqali o'tadi. Tetraedrlar ularni birlashtiruvchi to'g'ri chiziq atrofida burilsa, hosil bo'ladigan holatlar bitta molekulaga muvofiq keladi. Bunday erkin aylanish mezovino kislota molekulasida odatdagi sharoitda ham mavjud.

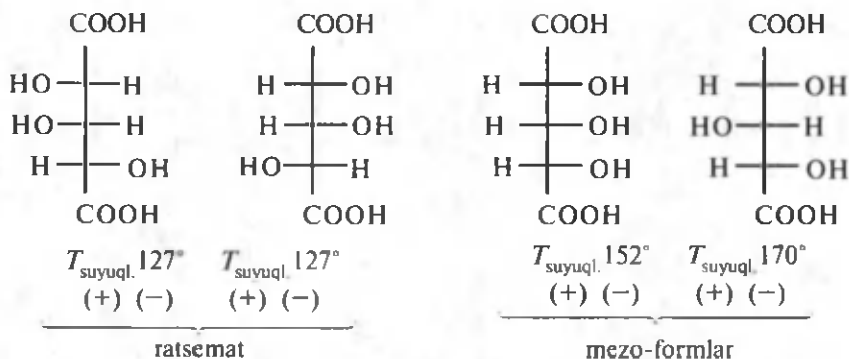
Molekulasida uchta asimmetrik uglerod atomini tutuvchi birikmalardan trioksiglutar kislota ko'rib o'tamiz



Trioksiglutar kislota molekula ichidagi kompensatsiyaning o'ziga xos turi kuzatiladi. Ushbu kislota vino kislota nisbatan bitta guruhni ko'p tutadi va uning molekulasida ikkita o'xshash asimmetrik uglerod atomi mavjud. Ular formulada yo'g'on shrift bilan ko'rsatilgan. Atomlarning ikkalasi ham o'ngga yoki chapga burganda o'rtadagi 2 atom optik nafaol bo'lib qoladi. Chunki uchta turli xil o'rinbosarlar bilan bog'lanadi va qutblanish tekisligini hech qaysi tomonga burmaydi. Umumiy holda 6 ta izomer yozish mumkin:

+	-	+	+	-	-
0	0	+	-	+	-
+	-	-	-	-	+
<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	<i>VI</i>

III va V, shuningdek, IV va VI izomerlar bir xil. Haqiqatan ham, III izomerni qog'oz tekisligida 180° ga burilsa V, IV ni huddi shunday qilinsa, VI olinadi. III va V dan, IV hamda VI dan hosil bo'ladigan bu ikkita izomerlar ichki molekulyar kompensatsiya tufayli optik faol emas. Ular mezo shakllar hisoblanadi. Shunday qilib, oksiglutar kislota uchun 4 ta izomer-I va II (antipod yoki ratsematlar), III hamda IV (mezo-formlar) yozish mumkin:

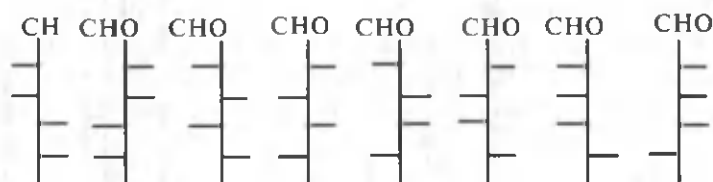
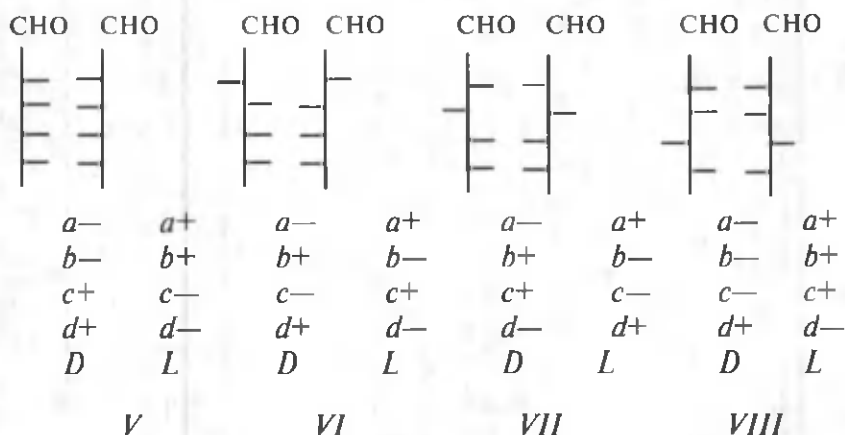


Molekulada o'xshash asimmetrik uglerod atomlarining bo'lishi, optik faol hamda molekula ichidagi kompensatsiya tufayli optik no-faol izomerlar sonini aniqlashni qiyinlashtiradi. Geksaxlorsiklogeksan va inozit bunga misoldir. Bunday hollarda simmetriya tekisligi va simmetriya o'qiga asoslanib, mumkin bo'lgan barcha izomerlar sonini ko'rib chiqiladi. Shuningdek, ustma-ust tushmaydigan izomerlar soni ham hisobga olinadi. Agar optik faol birikma ikkita asimmetrik uglerod atomini tutsa, R,R va S,S, shuningdek, S,R va R,S juftlar enantiomerlar (optik antipodlar), R,R va R,S yoki S,S va S,R juftlar esa diastereomerlardir. Moddaning optik faol yoki nefaolligini aniqlashda hal qiluvchi omil uning molekulasida asimmetrik atomlarning bo'lish-bo'lmasligi emas, balki molekulaning asimmetrikligi hisoblanadi. Qolaversa, burish ishorasi bevosita u yoki bu konfiguratsiyaning mavjudligiga dalolatdir deb qarash ham o'rinsiz. Haqiqatan, sut kislotaning burish ishorasi o'lchashda ishlatiladigan erituvchiga va hatto eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq. Shu boisdan optik faol moddaning konfiguratsiyasini burish ishorasini moddaning muayyan fazoviy modeli bilan bog'liq ravishchda aniqlash mumkin.

Glyukozada to'rtta asimmetrik uglerod atomi mavjud. Uning izomerlarining umumiy soni $4^2=16$ ta bo'lishi zarur*

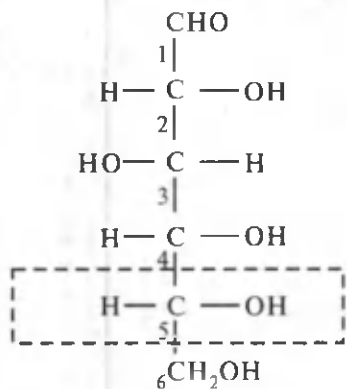
<i>a</i> +	<i>a</i> -	<i>a</i> -	<i>a</i> +	<i>a</i> +	<i>a</i> -	<i>a</i> +	<i>a</i> -
<i>b</i> +	<i>b</i> -	<i>b</i> +	<i>b</i> -	<i>b</i> -	<i>b</i> +	<i>b</i> +	<i>b</i> -
<i>c</i> +	<i>c</i> -	<i>c</i> +	<i>c</i> -	<i>c</i> +	<i>c</i> -	<i>c</i> -	<i>c</i> +
<i>d</i> +	<i>d</i> -	<i>d</i> +	<i>d</i> -	<i>d</i> +	<i>d</i> -	<i>d</i> +	<i>d</i> -
<i>D</i>	<i>L</i>	<i>D</i>	<i>L</i>	<i>D</i>	<i>L</i>	<i>D</i>	<i>L</i>
I		II		III		IV	

* Agar molekulada bir xil asimmetrik markazlar bo'lsa, ularning ba'zilari mezoizomerlar hosil qilgani uchun izomerlar soni kamayadi.



Sakkiz juft optik antipodning har bir juftligidagi izomer boshqa juftlardagi izomerlar bilan diastereomerdir.

Yorug'likning qutblanish tekisligini qaysi tomonga burishidan qat'iy nazar, barcha monosaxaridlarni eng pastdagi asimmetrik uglerod atomining konfiguratsiyasiga qarab *D* yoki *L* harflar bilan yoziladi. Shu uglerod atomida OH guruh o'ngda joylashsa *D*, chapda turganda uni *L* harfi bilan belgilanadi:



D-(+)-glyukoza

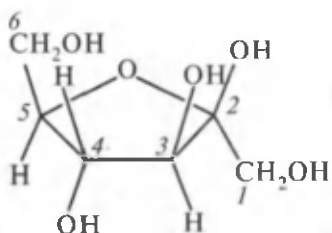


Furan

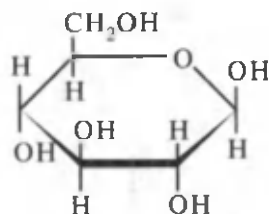


Piran

Uglevodlarni nomlaganda halqaning o'lchamini ko'rsatish uchun, uning piran yoki furanga o'xshashligi asos qilib olinadi. Olti a'zoli halqasimon tuzilishli uglevodlarni piranoza, besh a'zoli shunday tuzilishlilarni esa furanoza deyiladi.

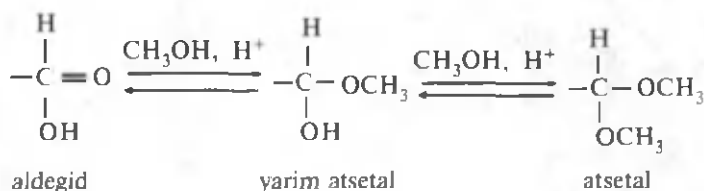


β -D-(+)-fruktofuranaza

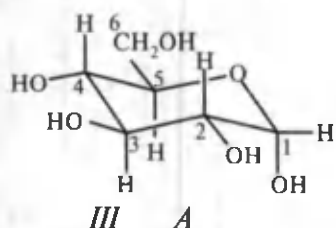
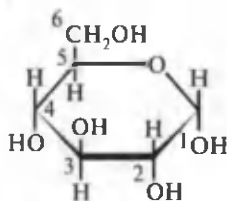
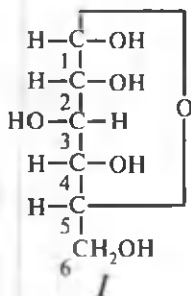


β -D-(+)-glyukopiranoza

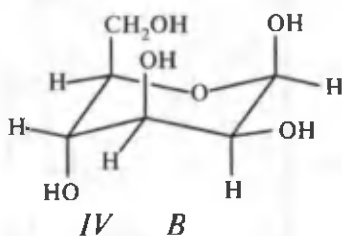
Glyukoza I da aldegid guruh bo'lishiga qaramasdan, u „kumush ko'zgu“ reaksiyasini bermaydi. Bundan tashqari, glyukoza spirtlar bilan ta'sirlashib, atsetal emas yarim atsetal hosil qiladi:



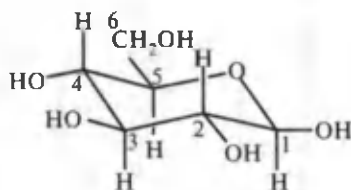
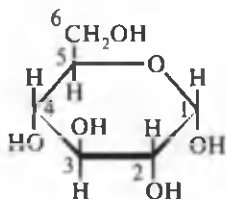
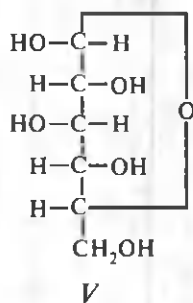
D-(+)- glyukoza bilan metanol ishlov berilsa, hosil bo'ladigan metil — D-glyukozid bittagina metil guruhini tutadi. Xossalari yarim atsetal emas, atsetallarnikiga o'xshash. Unga suv ta'sir qildirilganda, boshqa atsetallarga o'xshab birdaniga aldegid va spirtga o'tmaydi. Atsetalning gidrolizi ham boshqa xuddi shunday birikmalarnikidan farq qilib, kislota ishtirokida boradi. Qolaversa, D-(+)- glyukoza bitta emas, ikkita monometil hosilasi ma'lum. Ulardan birini metil - α - glikozid, ikkinchisini metil - β - glikozid deyiladi. Ushbu ma'lumotlarga asoslanib, glyukoza molekulasini I kabi ochiq zanjirli emas, halqali tuzilishga ega degan xulosaga kelindi (1895-yil). 1926-yilda unga biroz o'zgarish kiritildi. Hozirgi paytda glyukoza halqali tuzilishli ekanligi uzil-kesil isbotlangan.



Inversiya
⇌



α -D-(+)-glyukoza, $t_{\text{suyuql.}} = 146^{\circ} \text{C}$ $[\alpha] = +112^{\circ}$



β -D-(+)-glyukoza, $t_{\text{suyuql.}} = 150^{\circ} \text{C}$ $[\alpha] = +19^{\circ}$

α -D-(+)-glyukoza **III A** konformatsiyada bo'ladi deyish o'rinli. Chunki unda hajmdor —OH, OH, CH₂OH guruhlar ekvatorial holatda joylashgan. **IV B** da esa ular aksial vaziyatni egallaydi.

α - va β -formalarning fazoviy tuzilishini, ulardagi vodorod atomi va gidroksil guruhning joylashish ketma-ketligini esda saqlab qolish qiyin emas. Halqadagi C₅ atomdan boshlab, C₄, C₃, C₂, C₁ va O atomi tartibda kelinsa C₅ bilan bog'langan CH₂OH guruh gidroksili halqa tekisligining ustida, C₄ da ostida, C₃ da yana ustida joylashgan. C₅ dan boshlab to kislorod atomigacha bo'lgan uglerod atomlarida halqa tekisligining ustida OH va H atomlarining joylashish tartibi quyidagicha: OH(C₅), H(C₄), OH(C₃), H(C₂),

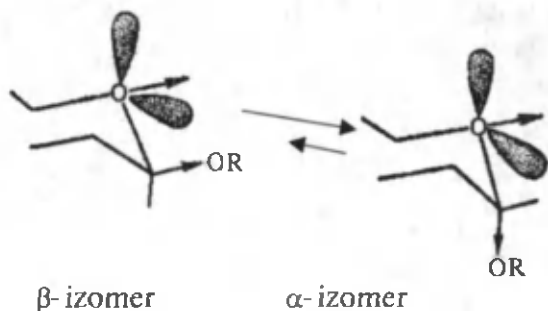
H(C₁). Ko‘rinib turibdiki, uchta — C₅, C₄, C₃ atomlarda OH guruhlarning joylashishi navbatlashib keladi. Oxirgi ikki atom C₂ va C₁ da esa halqa tekisligining ustida joylashgan atomlar takrorlanadi (H, H). β-D-(+)- glyukozada esa OH va H guruhlarning halqa tekisligining ustida joylashishi navbatlashadi:



Uglevodlar uchun vanna konformatsiya ham yozish mumkin:



„Vanna“ konformatsiya huddi shunday tsiklogeksannikiga nisbatan barqaror. Chunki bularning „vanna“ konformatsiyasida tsiklogeksandagidek „flagshtok“ bog‘lar yo‘q. α-D-(+)- glyukoza IV ning C₁ da aksial o‘rinbosar tutgan konformeri nisbatan barqaror ekanligi aniqlangan. Sababi, halqadagi kislorod atomining umumlashmagan juftining elektron buluti, qutblilik tufayli manfiy zaryadlangan aksial o‘rinbosar bilan zaif, ekvatorial holatdagisi bilan esa kuchli ta‘sirleshadi (Anomer effekt):



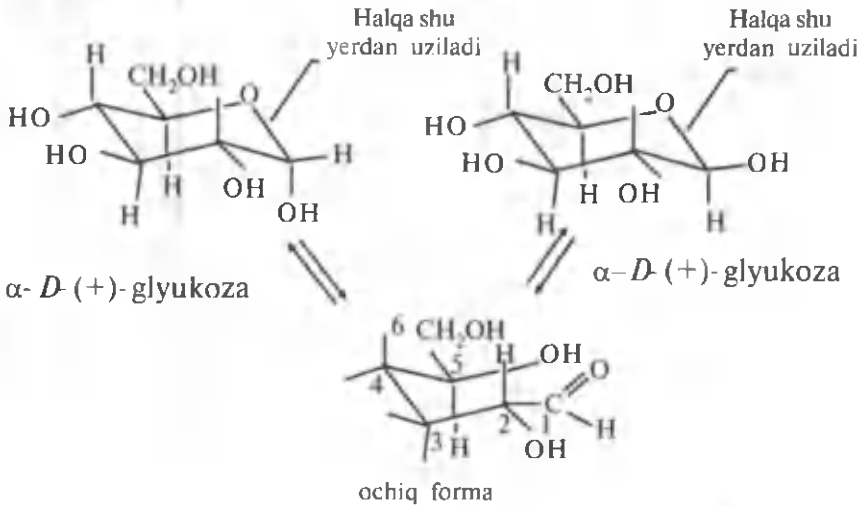
Anomer ta‘sir tufayli aralashmada α-izomer miqdori ko‘p va muvozanat kuchli darajada o‘ng tomonga siljigan. Anomer ta‘sir ushbu qatorda susayadi:



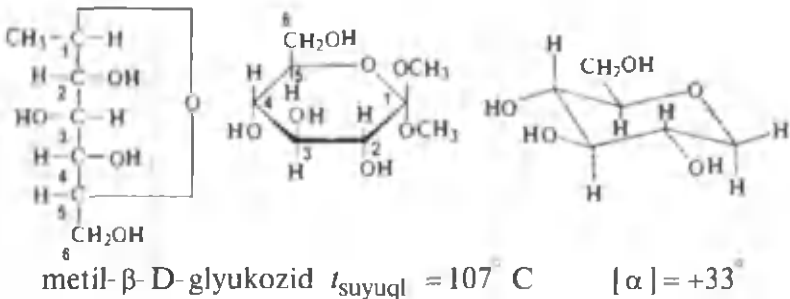
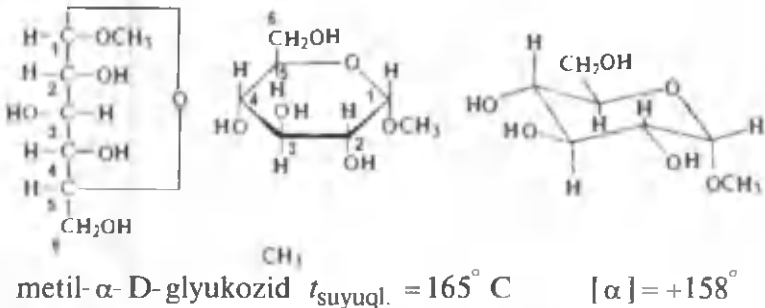
α- va β- glyukoza diastereomerlar hisoblanadi va bir-biridan C₁ atomning konfiguratsiyasi bilan farq qiladi. (III va VI formulalarni taqqoslang). Bunday diastereomerlar juftligini anomerlar deyiladi.

α- va β- glyukozalar barcha yarim atsetallarga o‘xshab, suv ta‘sirida gidrolizlanadi. Suvli eritmada anomer (α va β — izomer)lardan istalgan biri ochiq zanjirli tuzilish orqali halqali izomerlar aralashmasi — III va VI ga o‘tadi. Ushbu hodisani

mutoratatsiya deyiladi. Mutoratatsiya yarim atsetal halqaning oson uzilishi va hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi:



Glyukozaning spirtlar bilan ta'sirlashish mahsulotlari efirsimon moddalar — glyukozidlar hosil bo'lganda, C_1 atom bilan bog'langan gidroksil guruh o'zgarishga uchraydi. Halqa hosil qilib turgan uglerod atomi bilan bog'langan gidroksil guruhni glyukozid gidroksil deyiladi:

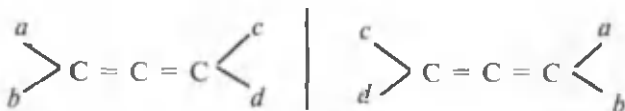


Atropoizomeriya. Hajmdor o'rinbosarlar tutgani yoki qo'shbog'lar tufayli oddiy bog' atrofida erkin aylanish mavjud bo'la olmasligidan kelib chiqadigan izomeriyani atropoizomeriya yoki fazoviy to'siqli izomeriya deyiladi. Optik faollik butun molekulaning asimmetrikligidan, molekulaning asimmetrikligi esa, ko'pincha uglerod — uglerod bog'lar atrofida erkin aylanishning bo'lmashligidan kelib chiqadi.

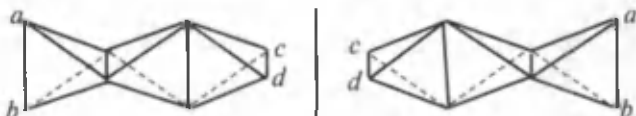
Konformatsion izomeriya aksincha, shunday bog'lar atrofida erkin aylanishning mavjudligidan yuzaga kelishi ma'lum. Demak, atropoizomeriyani molekula biror holatda „mahkamlangan“ konformatsion izomeriyaning xususiy holi deyish mumkin.

Erkin aylanishning mavjud emasligiga qo'sh bog'lar yoki sterik omillar sababchidir. Masalan, *a, b, c, d* lar har xil o'rinbosarlar bo'lgan allenlar optik faol va enantiomerlar ko'rinishida mavjud:

Ko'zgu

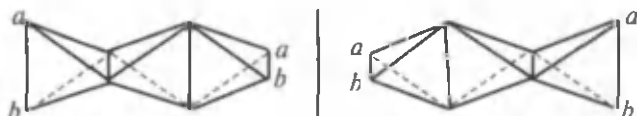
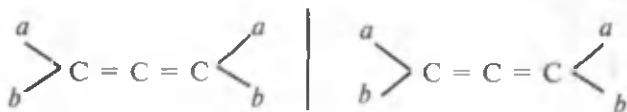


Ko'zgu

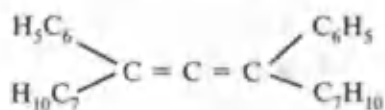


Optik izomeriya kuzatilishi uchun allendagi o'rinbosarlar to'rt xil bo'lishi shart emas. Ikkitasi turli xil bo'lsa ham yetarli:

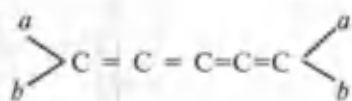
Ko'zgu



Huddi shu tipga kiruvchi birinchi optik faol difenildinaftil — allen 1936-yilda sintez qilingan:

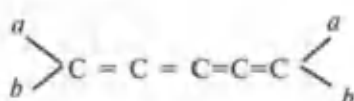


Allenga o'xshash tuzilishli yuqori polienlar — juft sondagi qo'shbog'li kummulenlarda zanjirning ikki chetidagi o'rinbosarlar o'zaro perpendikulyar tekisliklarda joylashadilar va shu bois optik izomerlar hosil qiladilar (*I*). Toq sondagi qo'shbog'li kummulenlarda molekulaning chetlarida joylashgan o'rinbosarlar bitta tekislikda yotganligidan, optik izomerlar yuzaga kelmaydi. Lekin geometrik izomerlari mavjud (*II*):



I

Optik izomeriya

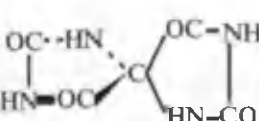
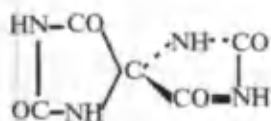
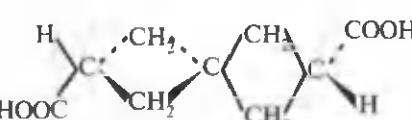
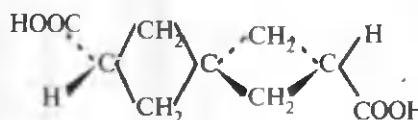
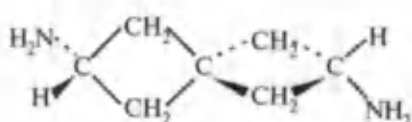
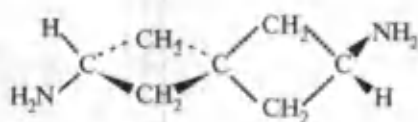


II

Geometrik izomeriya

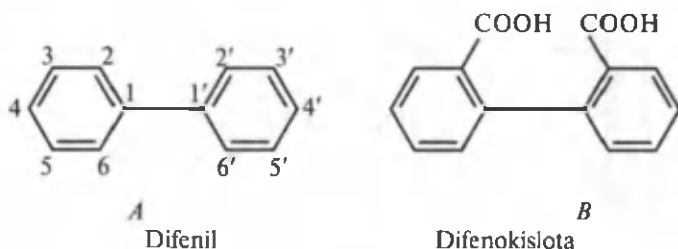
Ikkita halqa bitta atom yordamida bog'langan spiranlarda ham halqalar erkin aylana olmaydi va ular bir-birining ko'zgudagi aksi bo'lgan izomerlarga ega. Spiranlarni allendagi ikkita qo'sh bog'ni turli halqalarga almashtirilishidan hosil bo'lgan birikmalar deb qarash mumkin:

Ko'zgu

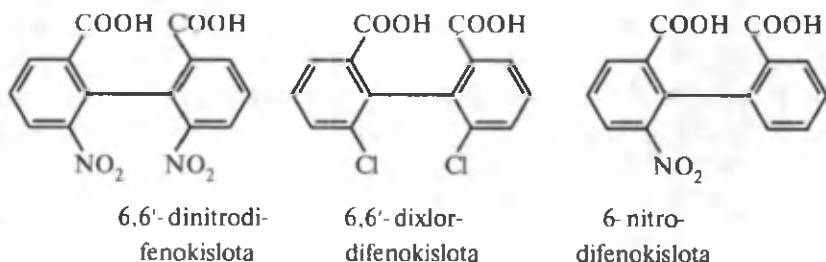


Allen, kummulen va spiranlar tarkibida asimmetrik uglerod atomlarini tutmaydi. Lekin optik izomerlarga ega. Ulardagi optik izomeriya molekulaning asimmetriyasi tufayli yuzaga keladi. Bunday birikmalarning mavjudligini ilk bor Vant- Goff o'zining uglerod atomining tetraedrik tuzilishi haqidagi nazariyasiga asoslanib bashorat qilgan edi. Keyinchalik ularning sintezini amalga oshirishga muvaffaq bo'lindi.

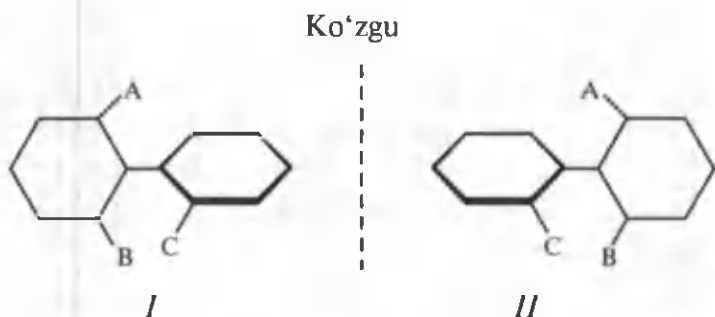
Molekulyar asimmetriyaning shunday turi ham mavjudki, u allenlar va spiranlarda qo'sh bog'lar yoki halqalarning birikish tartibiga ko'ra yoki sterik omillar — halqalarning erkin aylana olmasligi tufayli kelib chiqadi. Atropoizomeriyaning bu turi difenil, dinaftil, diantril, dipiridil hosilalarida uchraydi. Ma'lumki, difenil (*A*) va hatto difenokislota (*B*) ham izomerlar hosil qilmaydi:



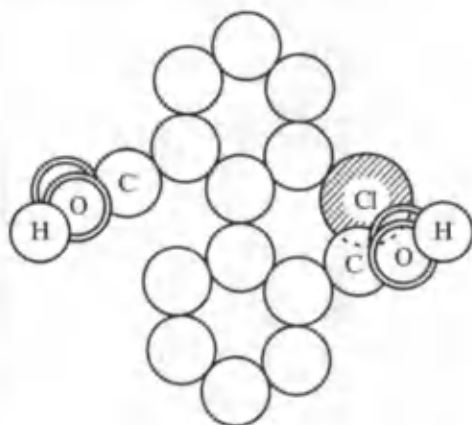
Lekin difenokislota-dagi 6,6' yoki faqat 6- vodorod atomini —COOH, —Cl, —NO₂ kabi va boshqa hajmdor o'rinbosarlarga almashtirilsa, C₁—C_{1'} bog' atrofida erkin aylanish mavjud bo'la olmaydi:



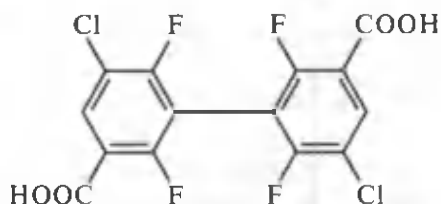
Shu boisdan bu molekularlar yassi emas. 6,6'-uglerod atomlari bilan bog'langan o'rinbosarlar sterik omil tufayli bir-biridan kuchli itarilganidan, 6,6'-dialmashigan difenokislota izomerlarida aromatik halqalar tekisliklari bir-biriga perpendikulyar joylashadi:

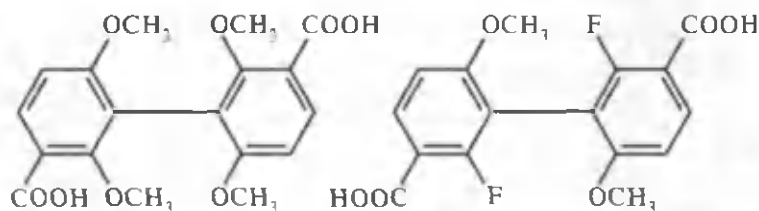


Uglerod va vodorod atomlarini halqachalar ko'rinishida yozilsa 6- xlordifenokislota molekulasidagi aromatik halqalarning aylana olmaslik sababi yaqqol ko'rinadi:

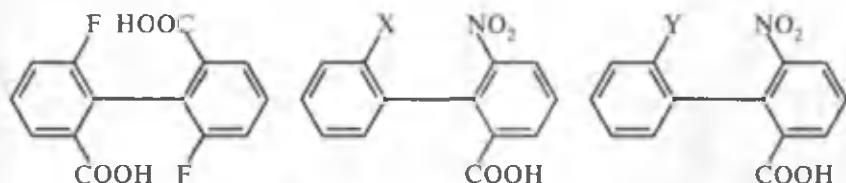


Sintetik usulda olingan difenokislota ko'rib o'tilgan izomerlari o'simliklarda ham topilgan. Ularni tanninlar deyiladi. Ikkita benzol halqasi erkin aylana olmasligi tufayli yuzaga keladigan ratsemlarni bir-biridan ajratish uchun o'rinbosarlar hajmdor bo'lishi zarur. Masalan, quyidagi birikmalarni optik antipodlarga ajratib bo'lmaydi:





Orto- holatdagi o'rinbosarlar hajmdor guruhlarga almash- tirilsa, izomerlarni optik antipodlarga ajratish mumkin. Lekin ular tezda ratsematlanadi

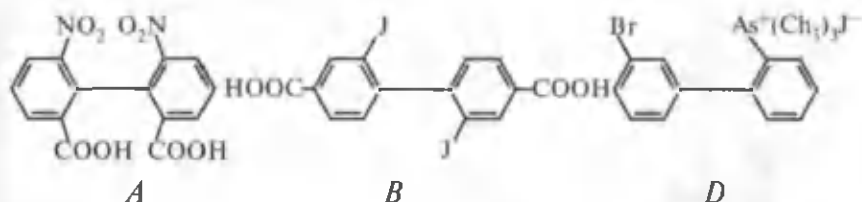


$X = \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{COOH}, \text{NO}_2$ $Y = \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$.

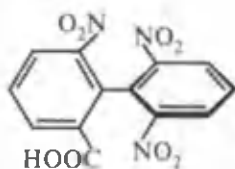
Rasematlanish tezliklarini tajribada o'lchash bilan o'rinbo- sarlar ko'rsatadigan ta'sir quyidagi tartibda o'zgarishi aniqlangan:

$J > \text{Br} > \text{CH}_3 > \text{Cl} > \text{NO}_2 > \text{COOH} > \text{OCH}_3 > \text{F}$.

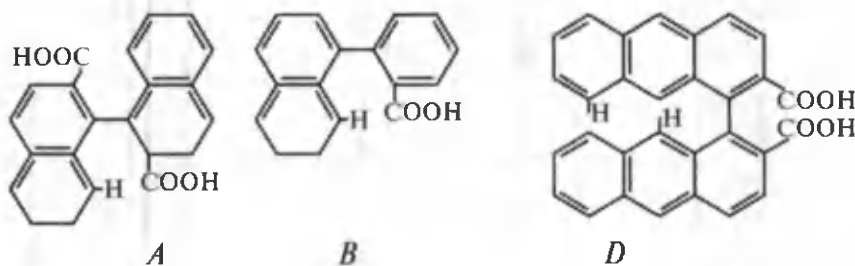
Dinitrodifenokislota *A*, diyoddifenokislota *B* va hatto brom- difeniltrimetil arsoniy sulfonat *D* ni ham optik antipodlarga ajra- tishga muvaffaq bo'lingan



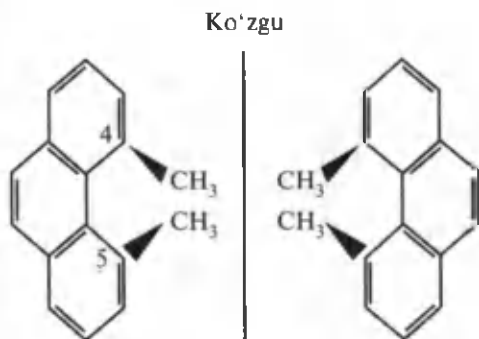
Difenil halqalaridan biri ikkala orto- holatda ham bir xil o'rinbosarlar tutsa, molekula simmetrik bo'lib qoladi va bunday birikmalar optik antipodlarga ajralmaydi. Ikkita halqa o'zaro perpendikulyar joylashganda shunday bo'ladi va molekula simmetriya tekisligiga ega:



Naftalin hamda antratsenning quyidagi hosilalari ham optik faol shaklda olingan:

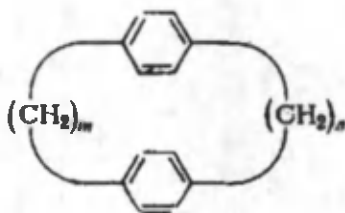
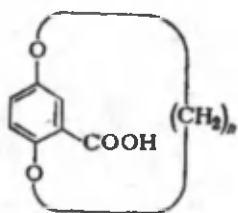


Fenantrendagi uchta benzol halqalari bitta tekislikda yotadi — qoplanar hisoblanadi. 4,5-dimetilfenantrendagi metil guruhlar halqa tekisligining ustiga va ostiga qarab yoʻnalgan. Agar 4,5-dimetilfenantren shunday tuzilishga ega boʻlsa, u bir-birining koʻzgudagi aksi kabi ikkita enantiomer holida mavjud boʻlishi zarur:



Haqiqatan ham, bu uglevodorod 1954-yilda M.S. Nyumen tomonidan optik faol shaklda sintez qilindi. Undagi metil guruhlarining halqa tekisligining ustida va ostida joylashganligi UB- spektroskopiya yordamida isbotlangan.

Ansa-birikmalar va para-tsiklofanlardagi xiralik ham butun molekulaning asimmetriyasi- har xil atom va guruhlarining molekulaga tekisligining turli tomonlarida joylashishi tufayli kelib chiqadi. Ansa-birikmalarda alitsiklik halqadagi benzol halqasi fazoviy qiyinchiliklar tufayli erkin aylana olmaydi. Halqa yetarli darajada katta boʻlgan ($n=10$) Ushbu



birikma optik nafaoldir. $n=8$ bo'lganda antipodlari barqaror va ularni bir-biridan ajratish mumkin. Quyidagi paratsiklofan birikma uchun $m=n=2$ bo'lganda antipodlar barqaror. $m=3$, $n=4$ ga teng bo'lsa ular ratsemtatlanadi. $m=n=4$ holda esa u ratsemtatlarga ajralmaydi. Chunki optik antipodlar mavjud emas.

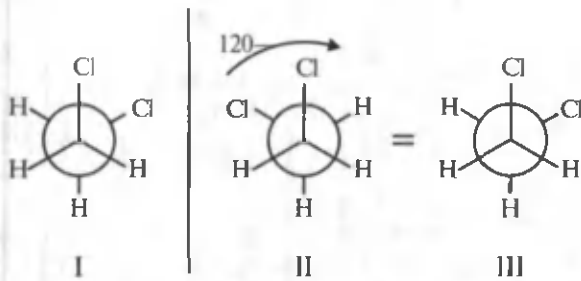
Konformatsiya va konfiguratsiya tushunchalarining nisbiyligi

Konformatsiya deganda molekuladagi bir xil atomlar guruhlarining fazoda turli xil joylashishlari tushunilishi, bu joylashishlar sistemadagi bog'lar uzilmasdan, C—C va C—H oddiy bog'lar o'rtasidagi erkin aylanishlar, egilishlar, buralishlar tufayli kelib chiqishi ma'lum.

Konfiguratsiya ham molekuladagi atomlar yoki atomlar guruhlarining qo'sh bog', halqa yoki xiral markaz atrofida turlicha fazoviy joylashishlari bo'lib, C—C va C—H bog'lar atrofidagi erkin aylanishlar, buralishlar tufayli bu joylashishlarning birini ikkinchisiga o'tkazib bo'lmaydi. Ularning biridan ikkinchisini hosil qilish uchun molekuladagi bog'larni uzish kerak bo'ladi.

Muayyan konfiguratsiyaga ega bo'lgan molekulaga juda ko'p konformatsiyalar muvofiq kelishini ham bilamiz. Shu konformatsiyalarning bittasi simmetriya tekisligi yoki simmetriya markaziga ega bo'lsa, uning noxiral bo'lishi, o'zining ko'zgdagi aksi bilan ustma-ust tushishi va antipodlar mavjud bo'lmashligi ham ma'lum. Molekula ko'zgdagi aksi bilan bir xil bo'lmasa-yu, lekin ichki aylanish tufayli uni shunday holat (konformatsiya)ga o'tkazish mumkin bo'lgan hollarda ham u noxiraldir. Masalan, 1,2-dixlor etanning I va II konformatsiyalari bir-birining ko'zgdagi aksi. Lekin II konformatsiyada kuzatuvchidan uzoqda turgan uglerod atomini 120-ga burilsa, hosil bo'ladigan III konformatsiya I bilan anyan bir xil — ustma-ust tushadi:

Ko'zgu



Kezi kelganda ta'kidlab o'tamizki, hozirgi paytgacha konformatsion izomerlarni nomlashda umume'tirof etilgan yagona sistema yaratilgan emas. Konfiguratsion izomerlar hisoblangan ikkita dia-stereomerni istalgan simmetriya operatsiyalari yordamida bir-biriga aylantirib bo'lmaydi. Bir diastereomerni ikkinchisiga aylantirishni epimerlanish deyiladi. Shu nuqtayi nazardan diastereomerlarni uchta guruhga ajratiladi

1) Diastereomer konformerlar

C-C bog' atrofidagi erkin aylanish tufayli biri- ikkinchisiga o'taladi.

2) σ - diastereomerlar

O'tish σ - bog'ning oraliq uzilishi tufayli sodir bo'ladi.

3) π - diastereomerlar

Ularning bir-biriga o'tishi π - bog'ning uzilishi va yana hosil bo'lishi bilan amalga oshadi.

Sis-trans izomerlar, masalan, sis-buten-2 va trans-buten-2 lar diastereomerlardir.

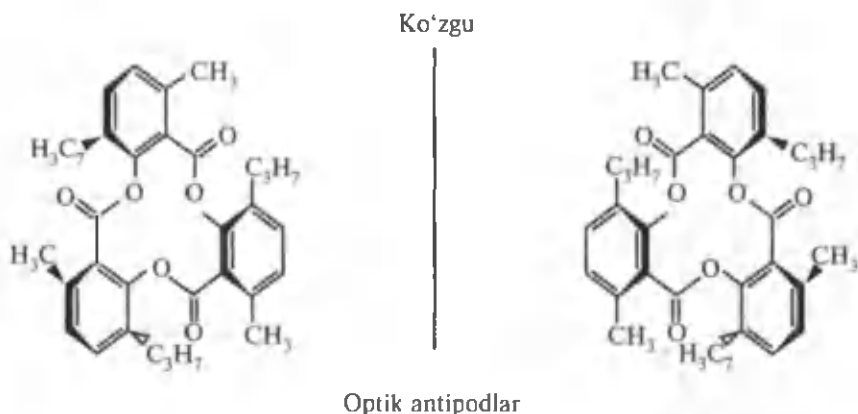
Ko'pchilik optik faol molekulalar xiral uglerod atomini tutadi. Lekin, shunday atom tutmaydigan xiral birikmalar ham mavjud. Ularning xiraligiga butun molekulaning asimmetrikligi sababchidir. Molekulaning asimmetriyasi tufayli optik izomeriya kuzatiladigan birikmalarga misol qilib, geksagelitsen yoki geptagelitsenni keltirish mumkin:



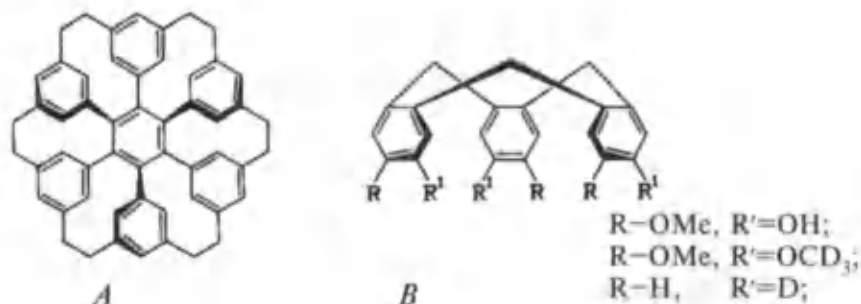
Geksagelitsen

Geksagelitsenda naftalin halqasidan o'ng va chap tomon yuqorida joylashgan *A* hamda *B* halqalar bitta tekislikda yotmaydi. Shu bois u optik faollik namoyon qiladi va enantiomerlarga ega. Geksagelitsen antipodlarining solishtirma burish burchagi 3700° ga teng. Bu tip birikmalarning barchasida burish burchagi bir necha ming gradusga yetadi. Boshqa optik faol birikmalarda bu qiymat bir necha o'n, kamdan-kam hollarda bir necha yuz gradusni tashkil qiladi.

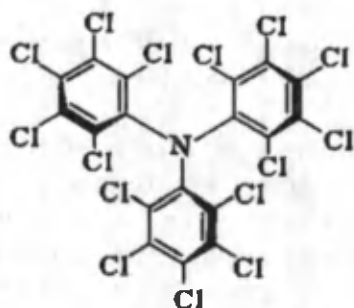
Molekulyar asimmetriyaga tri-*o*-timotid ham misol bo'ladi. Uning molekulasidagi izomeriyani o'rinbosarlarning bir-biridan itarilishi natijasida molekula tekisligidan chiqishi — molekulaning deformatsiyasi tufayli vujudga keladigan izomeriya ham deyiladi. Tri-*o*-timotidda benzol halqalari molekula tekisligining ustiga bo'rtib chiqqani bois, ular ventilyator parraklariga o'xshab qiya burchak ostida joylashadi:



Tri-*o*-timotiddagidek uch parrakli propeller tuzilish geksafenil benzol hosilalari *A* da ham kuzatiladi. Shunga o'xshash *B* birikma ham simmetriya o'qiga ega. Xiral va optik faol shaklda mavjud



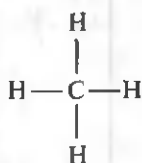
C_3 tartibli simmetriya o'qiga ega bo'lgan perxlortrifetilamin xususida ham xuddi shunday deyish mumkin. Fenil halqalari o'ng va chap parrak ko'rinishida joylashadi. Uning ratsematlari alohida ajratib olingan:



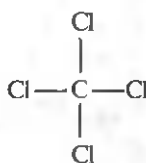
Organik birikmalarning xiraligiga ugleroddan boshqa atomlar sababchi bo'lishi ham mumkin. Masalan, xiral ammoniy va fosfoniyl kationlari avval ko'rib o'tilgan edi. Ammoniy birikmalarda azotning tetraedrik konfiguratsiyaga ega ekanligi kristall holatdagi tetrametil va tetraetilammoniygalojenidlarning tuzilishini rentgen tuzilish tahlil qilish bilan isbotlangan.

Gomotop, enantiotop va diastereotop guruhlar haqida

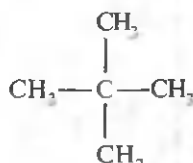
Ushbu tushunchalar xiralik kriteriyasiga asoslangan holda birikmalardagi o'rinbosarlarni klassifikatsiya qilish uchun kiritilgan. Modda molekulasidagi o'rinbosarlarni na kimyoviy va na fizikaviy usullar bilan farqlab bo'lmasa, ularni gomotop yoki ekvivalent deyiladi. Misollar:



Metan



Uglerod-(IV)- xlorid

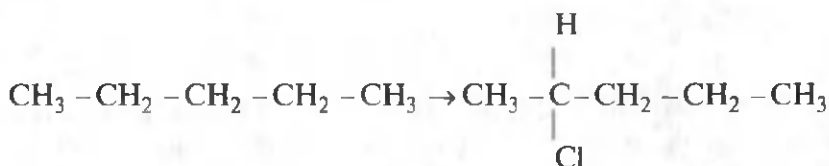


2,2-dimetilpropan

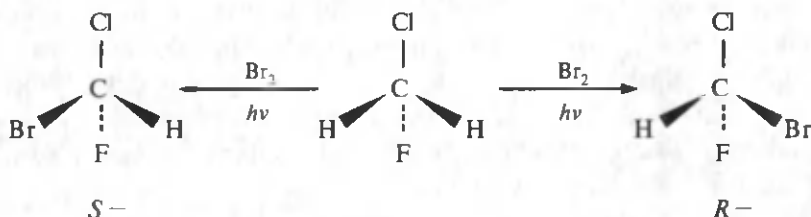
Metandagi 4 ta vodorod, uglerod (IV)- xloridagi 4 ta xlor, 2,2-dimetilpropandagi 12 ta vodorod atomlari ekvivalent -

gomotopdir. Fizik va kimyoviy usullar, shuningdek, na xiral va na noxiral reagentlar yordamida ularni farqlab bo'lmaydi.

Xiralmas molekuladagi atomlardan birini boshqa atom yoki guruhlariga almashtirilganda, yangi xiral — asimmetrik markaz vujudga kelsa, bunday molekulani proxiral deyilishi avval ta'kidlab o'tilgan edi. Pentandagi uchta metilen guruhi vodorodlardan istalgan birini boshqa atomlarga almashtirilsa, molekula xiral bo'lib qoladi:

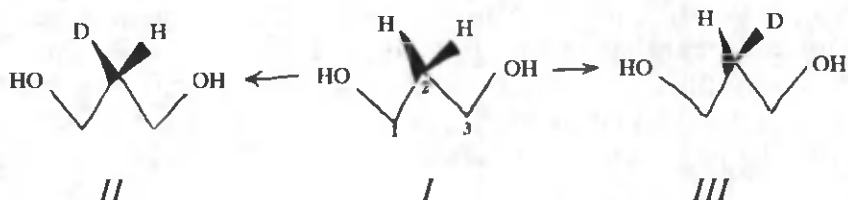


Ftorxlorometan molekulasi proxiraldir. Uni bromlansa, xiral markaz vujudga keladi. *R* va *S* bromftorxlorometan aralashmasi, optik nofaol ratsemat hosil bo'ladi:



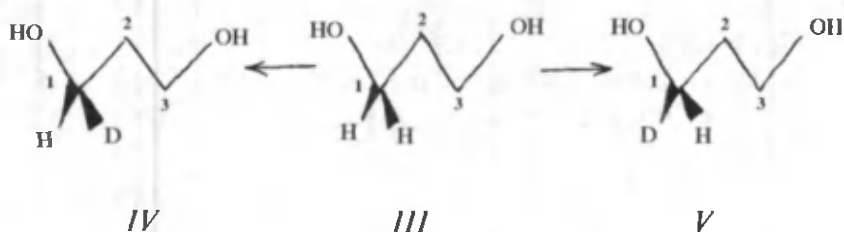
Boshqa o'rinbosarlarga almashtirilganda xiral uglerod atomi yuzaga keladigan pentandagi, ftorxlorometandagi metilen guruhlari vodorodlarini enantiotop deyiladi.

Yana bir misol. Propandiol - 1,3 da C_2 atomning protonlaridan istalgan bittasi deyteriyga almashtirilsa, bir xil mahsulot olinadi:



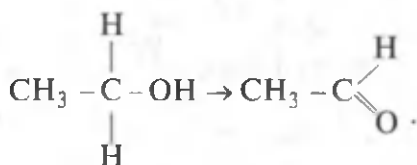
II yoki *III* molekullarda simmetriya tekisligi mavjud bo'lganidan, ulardan birini 180° ga burilsa, ikkinchisi bilan ustma-ust tushadi. Ushbu tekislik $\text{H}-\text{C}_2-\text{D}$ atomlar orqali o'tadi. Propandiol - 1,3 dagi C_2 atom bilan bog'langan protonlar kimyoviy

va stereokimyoviy ekvivalentdir. Ular gomotop protonlar hisoblanadi. Propandiol-1,3 dagi C_1 uglerod atomi bilan bog'langan protonlardan birini deyteriya almashtiraylik:



1 -deytero propandiol-1,3 *IV* hamda *V* lar enantiomerlardir. Almashtirilganda enantiomerlar hosil bo'ladigan atom yoki guruhlarni enantiotop deyilishi ta'kidlab o'tilgan edi. Propandiol-1,3 dagi C_1 va C_3 atomlar proxiraldir.

Etil spirtidagi CH_3-CH_2-OH metilen guruhi uglerodi proxiral, vodorod atomlari esa enantiotop hisoblanadi. Ulardan bittasi boshqa atom yoki guruhlarga almashtirilsa, xiral markaz vujudga keladi. Gomotoplardan farq qilib, enantiotop atom va guruhlarni tajribada xiral, ya'ni optik faol reagentlar, fermentativ reaksiyalar hamda YaMR spektroskopiya yordamida farqlash mumkin. Masalan, etil spirti alkoldehidrogenaza fermenti ta'sirida oksidlanib sirka aldegidga aylanadi:

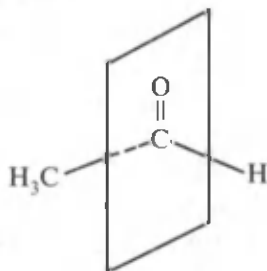


Reaksiyani „nishonli“ atomlar bilan o'tkazish metilen guruhining enantiop vodorodlaridan istalgan biri emas, faqat muayyan bittasi ajralishini ko'rsatdi. Enantiop vodorodlardan biri deyteriya almashingan deyteroetanol ikkita antipod — enantiomerlar ko'rinishida mavjud:



Alkoholdehidrogenaza fermenti ta'sirida II enantiomerdan deuteriy, I dan esa vodorod atomi ajraladi. Demak, hal qiluvchi omil atomning tabiati emas, balki uning o'rab olinishidir.

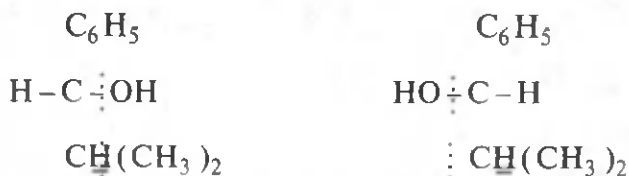
Teskari reaksiya — ferment ta'sirida sirka aldegidning etanolga aylanishi, noxiral molekuladan xiral molekulaning hosil bo'lishida karbonil guruhga reagent o'ngdan va chapdan yaqinlashishi mumkin. Karbonil guruh tekisligining o'ng va chap tomonlari proxiral tomonlar deyiladi.



Har ikkala tomondan yaqinlashish ehtimolligi baravar bo'lganidan, teng miqdordagi enantiomerlar aralashmasi, optik nofaol ratsemat hosil bo'ladi. Natriy borgidrid (NaBH_4) 1-deyterosirka aldegidni 1-deyteroetanolgacha qaytaradi. Hujum qiluvchi reagent xiral bo'lsa, u karbonil guruhning proxiral tomonlariga faqat bir tomondan yaqinlashishi mumkin va reaksiyada optik faol mahsulot olinadi.

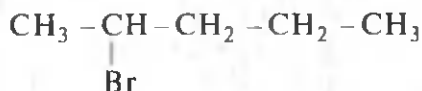
1-deyterosirka aldegid fermentativ qaytarilganda R-konfiguratsiyaga ega bo'lgan 1-deyteroetanol ($[\alpha]_D -0, 28^\circ$) hosil bo'ladi. Demak, reaksiya to'la stereoselektivdir.

Enantiotop atom va guruhlar spektr noxiral erituvchilarda olinganda, YaMR spektrda bitta signal beradi. Erituvchi xiral yoki eritmada kompleks hosil qiluvchi moddalar yoki fermentlar bo'lsa, signallar farq qiladi. Izopropilfenilkarbinoldagi metin guruhining vodorod atomlari signali har ikkala enantiomerda ham bir xil:

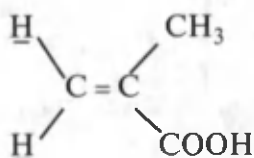


Lekin YaMR spektr xiral erituvchi - (+)-1- α -naftil-etilaminda olinsa, optik antipodlardagi metin guruhining vodorodlari signali bir-biridan 0,025 million hissalariga farq qiladi.

Boshqa atom yoki guruhlariga almashtirilganda yangi asimmetrik markaz vujudga keladigan xiral molekuladagi atomlarni diastereo- top deyiladi. Masalan, 2-brompentandagi

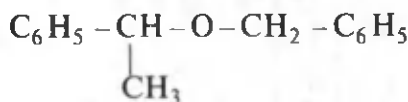


metilen guruhlarining vodorod atomlari diastereotopdir. Chunki shu guruhlar vodorodlaridan istalgan birini boshqa atom yoki guruhlariga almashtirilsa, yangi asimmetrik uglerod atomi yuzaga keladi. Boshqacha aytganda, azaldan xiral molekuladagi enantiotop holatda joylashgan atomlar yoki guruhlar diastereotop hisoblanadi. Diastereotop atomlardan birining boshqa atom yoki guruhlariga almashinishidan yangi xiral markaz yuzaga keladi va diastereomerlar olinadi. Butanol-2 da metilen guruhi vodorodlari hamda $\text{CF}_2\text{Br} - \text{CHBrCl}$ birikmadagi fluor atomlari diastereotop hisoblanadi. $\text{R}_2\text{C} = \text{CR}'\text{R}''$ tipdagi etilen hosilalari, masalan, metakril kislotadagi metilen guruhining vodorod atomlari ham diastereotopdir:



A

Belgi qo'yilgan protonlarning signallari bir-biridan 0,85 million hissalariga farq qiladi. Quyidagi birikmadagi metilen guruhi protonlari signallarining farqi 0,18 million hissalarini tashkil etadi:

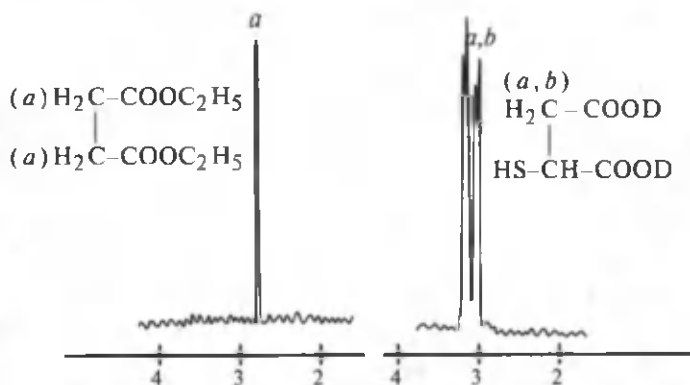


B

Har ikkala — *A* va *B* birikmadagi metilen guruhlarini tabiatidagi bu o'xshashlik, diastereotopiya hodisasi *cis-trans*-izomerlarga ham tadbiiq qilinishi mumkinligini ko'rsatadi.

Enantiotoplardan farq qilib, diastereotop atom va guruhlarini noxiral reagentlar yoki YaMR spektroskopiyada yordamida farqlash mumkin (1.22- rasm).

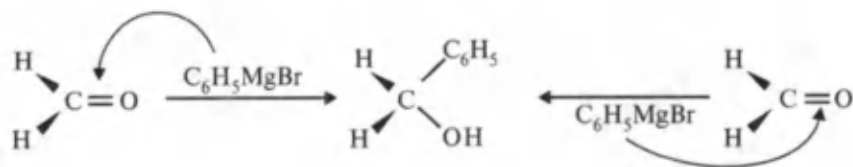
Enantiotop va ekvivalent protonlar YaMR spektrida bitta signal beradi. Spektrlarni xiral erituvchilarda, shuningdek, fermentlar yoki kompleks hosil qiluvchi moddalar ishtirokida olinganda enantiotop protonlar signali bir-biridan farq qiladi. Ushbu protonlar xiral o'rab olingan bo'lsa, YaMR spektrida turlicha signal beradi:



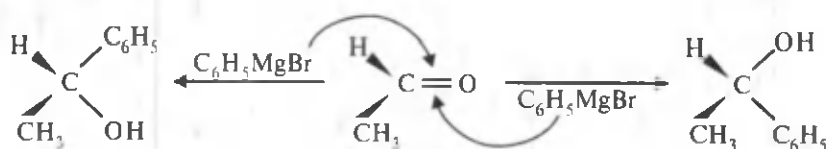
1.22- rasm. Enantiotop yoki ekvivalent (A) va diastereotop (B) protonlar tutuvchi birikmalarning YaMR spektrlari.

Ekvivalent, enantiotop yoki diastereotop xossa molekuladagi nafaqat atomlar, guruhlar va qo'shbo'g'lar, balki ularning tomonlari, umumlashmagan elektron juftlar uchun ham xos. Masalan, karbonil guruhning tomonlari gomotop, enantiotop yoki diastereotop bo'lishi mumkin.

Chumoli aldegidga fenilmagniybromidning birikish reaksiyasida reagentning karbonil guruhga qaysi tomondan yaqinlashishidan qat'iy nazar, bitta mahsulot hosil bo'ladi. Sababi, molekula tekisligi yassi va hujum qaysi tomondan bo'lishining ahamiyati yo'q:

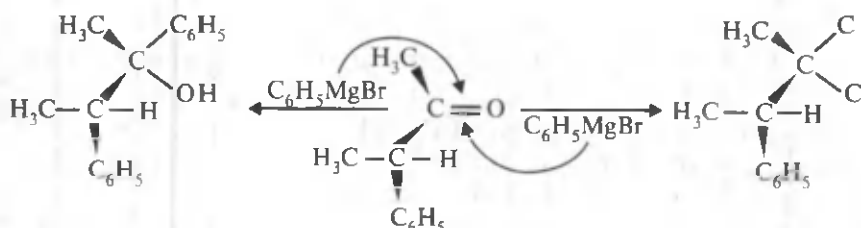


Karbonil guruhning tomonlari enantiotop va reaksiya natijasida xiral markaz yuzaga keladigan hollarda, har ikkala tomondan hujum qilish ehtimolligi baravar bo'lganidan ratsemat olinadi. Karbonil guruhga birikish tufayli asimmetrik markaz vujudga kelsa, shu guruh tekisligining tomonlari enantiotop hisoblanadi. Hujumning qaysi tomondan bo'lishiga qarab, reaksiya mahsuloti u yoki bu enantiomerdir. Har ikkala tomondan hujum qilish ehtimolligi baravar bo'lganidan amalda ratsemat olinadi:

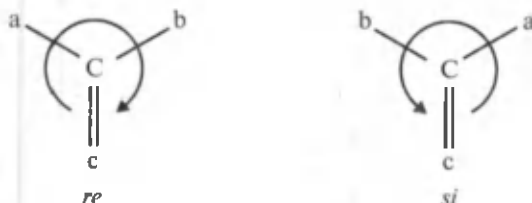


Huddi shu reaksiya ferment ishtirokida o'tkazilganda, faqat bit-ta enantiomer hosil bo'ladi. Demak, ferment enantiotop tomonlarni „sezadi“.

3-fenil butanon-2 dagi gibridlangan uglerod atomi tekisligining har ikkala tomoni ham diastereotopdir. Unga Grinyar reaktivi birikkanda yangi asimmetrik markaz vujudga keladi va ikkita diastereomer spirt olinadi:



Karbonil guruh tomonlarining diastereotopligi o'rinbosarlar mavqeining katta kichikligiga asoslanadi va ko'rib o'tilgan Kan — Ingold — Prelog usulida aniqlanishi mumkin.



O'rinbosarlarning mavqei tartibda o'zgarsa va bu joylashish soat strelkasi harakati yo'nalishida bo'lsa re^* , unga qarama-qarshi yo'nalishga muvofiq kelganda esa, sr^* tomon deyiladi.

Proxirallik va xirallik o'rtasida bog'lanish mavjud. Agar proxiral uglerod atomi bilan bog'langan atomlar yoki guruhlarni boshqa huddi shundaylarga almashtirilganda vujudga keladigan yangi asimmetrik markaz, Kan-Ingold-Prelog usuli bo'yicha aniqlaganda r konfiguratsiyaga ega bo'lsa, proxiral uglerod atomini „pro- r “, s - konfiguratsiyaga muvofiq kelganda esa „pro- s “ deb ataladi.

Optik faol moddalarni olish usullari

Optik faol moddalarni olishning ikki xil usuli mavjud

I. Rasematlarni antipodlarga ajratish;

II. Asimmetrik sintezlar:

Ma'lumki, optik antipodlar bir xil fizik hamda kimyoviy xossalarga ega va burish ishorasi bilan farq qiladi. Ularni bir-biridan bu xossalari asosida ajratib bo'lmaydi. Shu boisdan maxsus usullardan foydalaniladi. Ularni quyidagicha klassifikatsiyalash mumkin:

1) o'z-o'zidan ajralish;

2) ratsemat — enantiomerlarni diastereomerlarga aylantirib ajratish (asimmetrik sintez);

3) mochevina bilan ta'sirlashishga asoslangan usul;

4) bio kimyoviy reaksiyalarga asoslangan usul;

5) kinetik usullar.

O'z-o'zidan ajralish ikki xil:

a) kristallarni mexanik tarzda bir-biridan ajratish;

b) antipodlardan birini payvandlash.

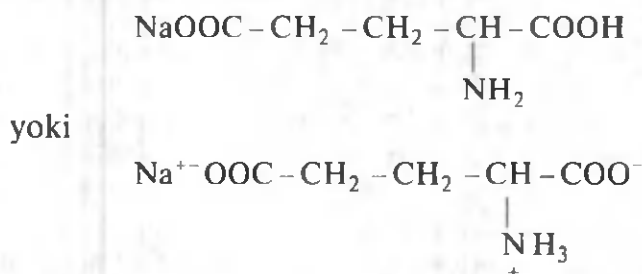
Kristallarni mexanik tarzda ajratishning mohiyati antipodlar kristallarining shakli bir-biridan farq qilishiga asoslanadi. Antipodlar enantiomorf shakllardir. Ularni lupa va pinset yordamida ajratish mumkin. Usulni ilk bor Lui Paster qo'llagan edi (1848-yil). U shu usulda (\pm)- natriy va ammoniy tartratlarni optik antipodlarga ajratgan. Hozirgi paytda bu usul uncha qo'llanilmaydi. Chunki juda kam sondagi optik antipodlarga bir-biridan shakli bilan farq qiluvchi kristallar hosil qiladi. Shunday birikmalarga (\pm)- vino kislotalarning natriyli va kaliyli tuzlari, glutamin va kamfar

* Lotincha "o'ng" va "chap" degani.

kislotalar, asparagin kiradi. Mexanik tarzda ajratishning ikkinchi usulida o'ta to'yingan ratsemat eritmasiga shu antipodlardan birining kristallaridan solinadi. Bu kristallar o'ziga xos "achitqi" rolini bajaradi va aynan shu antipod kristallanadi. Ikkinchisi eritmada qoladi (A.Vellyuz, AQSh, 1957-y). Eritmaga antipodlardan biriniki bilan izomorf bo'lgan boshqa modda kristallaridan solinganda ham shunga o'xshash hodisa kuzatiladi. Masalan, (\pm)-vino kislotalarning natriyli va ammoniyli tuzlari eritmasiga (-)-asparagin qo'shilsa, (+)-tartrat kristallanadi.

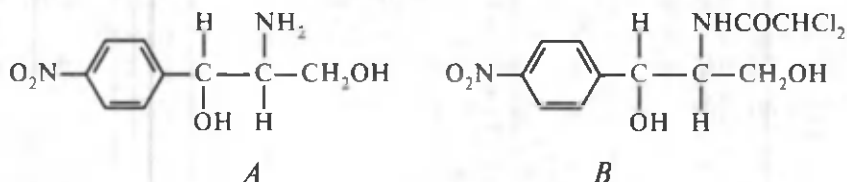
Ushbu usul ko'proq kislota va asoslarning D,L - aralashmalarini ajratishda qulay hisoblanadi.

Sintetik D,L - glutamin kislotani optik antipodlarga ajratish amaliy ahamiyatga ega. Chunki L - glutamin kislota ko'pchilik oksillar tarkibiga kiradi. Uning mononatriyli tuzi



nordon bo'lmagan oziq-ovqat mahsulotlariga qo'shilsa, ularga go'sht ta'mini beradi. Sintetik D-glutamin kislota bunday ta'sirga ega emas. D,L-glutamin kislotalarni bir-biridan ajratish uchun ularning 127 g monogidрати hamda 5,8 g L-glutamin kislota qaynoq suvda eritiladi va unga o'yuvchi kaliy eritmasidan qo'shiladi. Ishqorni shunday miqdorda olinadiki, u 80-85% D,L - kislotani monokaliyli tuzga aylantirishi zarur. Eritmani 75°C gacha sovutiladi va 16,9 g L-glutamin kislota qo'shib, sovutishni 30° C gacha davom ettiriladi. Eritmadan 34,5 g juda toza L - glutamin kislota kristallanib cho'kadi. $[\alpha]_D +32^\circ$.

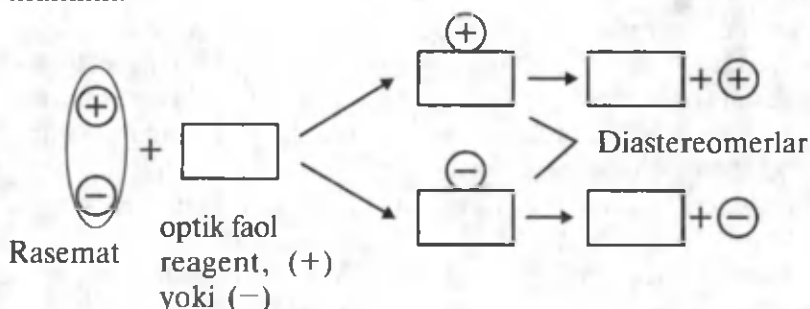
Antibiotik xloramfenikol-levomitsetin yoki aminning N-dixloratsetil hosilasi ratsemati (\pm) B ni



optik antipodlarga ajratish uchun, uning o'ta to'yingan eritmasiga (+) yoki (-) antipod kristalidan >achitqi“ sifatida bir dona tashlanadi. Bunda o'sha antipod cho'kmaga tushadi. Kristallar ajratib olingach, eritma ikkinchi antipodga nisbatan to'yingan bo'lib qoladi va endi u cho'kadi. Shu tarzda antipodlar galma- galdan kristallanaveradi.

Optik antipodlarni diastereomerlarga aylantirib bir-biridan ajratishning mohiyati, diastereomerlarning fizik xossalarining turlicha ekanligiga asoslanadi. Ma'lumki, enantiomerlar bir xil fizik xususiyatlarga ega. Diastereomerlarning eruvchanligi har xil bo'lganidan, muayyan erituvchidan ularni alohida-alohida kristallab ajratish qiyin emas.

Ushbu usulda ajratish sxematik quyidagicha ifodalanishi mumkin:

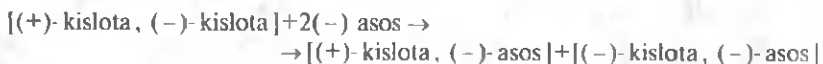


So'ngra diastereomerlardagi optik faol qismni biron- bir usulda yo'qotiladi. Usul uchta bosqichdan iborat:

- 1) diastereomerlar juftini hosil qilish;
- 2) fizik xossalaridagi farqga asoslanib ularni bir- biridan ajratish;
- 3) diastereomerni buzib, uning tarkibidagi optik faol moddani ajratib olish.

Muhimi diastereomerlar hosil qilish uchun optik antipodlarga ajratilmoqchi bo'lgan ratsemat birikma optik faol reagent bilan ta'sirlasha oladigan atom yoki guruhlar tutishi zarur.

Ikkinchi asosiy shart, reaksiya davomida asimmetrik markazlar o'zgarماسligi kerak. Shu boisdan ratsemat asoslarni ajratishda optik faol kislotalardan, ratsemat kislotalarni ajratishda esa optik faol asoslardan foydalaniladi:



Diastereomerlar

Masalan, ratsemat (\pm)- vino kislotalarni ajratish uchun ularga optik faol asos (+)- brutsin ta'sir ettiriladi. Baravar miqdorlarda hosil bo'lgan diastereomer tuzlarga kuchli kislota ta'sir ettirilsa, optik faol kislotalar ajraladi. Asoslar sifatida brutsindan tashqari xinin, strixnin, sinxonin alkaloidlaridan ham foydalaniladi. Rasemat asoslarni ajratishda esa optik faol tabiiy (+)-vino yoki (-)-olma kislotalar, asoslarni ajratishda yana sintetik (+)-kamforsulfokislota va (+)-bromkamforsulfokislotalar ishlatiladi. Har bir holatda eng maqbul kislota yoki asosni hamda diastereomer tuzlarni bo'lib-bo'lib kristallash uchun optimal sharoitni tanlash zarur.

Rasematlarni antipodlarga ajratishning yana bir usuli, ratsemat aralashmani optik faol adsorbentlar orqali o'tkazish — xromatografiyadir.

Optik antipodlarning mochevina bilan „suqilib kirish birikmalari“* hosil qilishiga asoslangan usul ham effektiv hisoblanadi. Mochevina ratsemat (\pm)-2-xloroktan bilan „suqilib kirish birikmalari“ beradi. 2-xloroktan mochevina „kanali“ ichida o'ng spiral va chap spiral hosil qilib joylashishi mumkin. Ushbu optik antipodlar emas va eruvchanligi turlichadir. Eruvchanligidagi farq asosida ularni ajratiladi.

Rasematlarni optik antipodlarga ajratishda bio kimyoviy usul ham mavjud bo'lib, u ba'zi bir mikroorganizmlar — mog'orlar, bakteriyalar va achitqilarni ratsematlar eritmalarida o'stirilganda faqat bitta antipodni o'zlashtirishiga asoslanadi. Ikkinchi antipod eritmada qoladi.

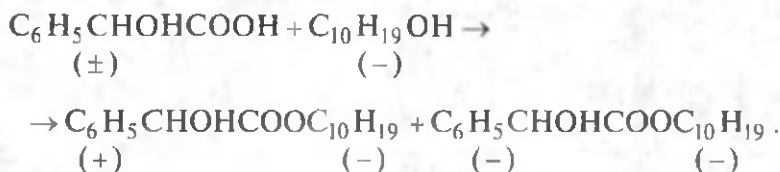
Masalan, mog'or zamburug'i — „*Penicillum glaucum*“ ratsemat vino kislotalar eritmasidagi o'ngga buruvchi (+)-antipodni „o'zlashtiradi“. (-)-izomer eritmada yig'iladi va uni ajratib olish qiyin emas.

Bu ishni ilk bor Lui Paster amalga oshirgan (1857-y). 1904-yili F.Erlix shu usulda qator aminokislotalarni olishga muvaffaq bo'ldi. U o'z tajribalarida achitqilar bijg'ish jarayonida ko'proq L - shaklni o'zlashtirishini, ularning antipodi esa eritmada yig'ilishini kuzatdi. Shu usulda 60–70% chiqim bilan alanin, leysin, valin, izoleysin, izovalin, serin, fenilalanin, gistidin, glutamin kislotalar ajratib olindi. Lekin bu usul barcha aminokislotalarni olishga imkon

* Suqilib kirish birikmalari haqida I kitobga qarang

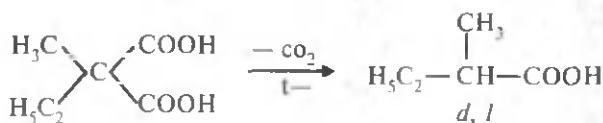
bermaydi. Asparagin kislota, prolin va tirozinlarning ratsematlari ushbu usulda ajralmaydi. Mog'or zamburug'i yordamida D (-)-leysin, D(-)-glutamin kislota, D(-)-norleytsinni ajratib olish mumkin. Usulning kamchiligi shundaki, faqat bitta antipodni ajratib olish mumkin. Ikkinchisini mikroorganizmlar „yeb“ qo'yadi. Ba'zi hayvonlar ham shunday xususiyatga ega. Dengiz cho'chkasi qoniga (\pm)-olma kislota tuzlari kiritilsa, siydik orqali faqat (+)-olma kislota ajralishi aniqlangan.

Kinetik usullar asosida ratsematlarni optik antipodlarga ajratishning mohiyati quyidagicha. Rasematga biror reagent bilan ta'sir ko'rsatilganda, optik antipodlardan biri reagent bilan tezroq, ikkinchisi sekinroq ta'sirlashadi. Natijada hosil bo'ladigan (+)-va (-)-antipodlarning miqdorlari ham turlichadir. Masalan, (\pm)-bodom kislotaning (-)-mentol bilan efrilanish reaksiyasida (+)-bodom kislota spirt bilan tezroq ta'sirlashadi. Spirt tenglamaga muvofiq yoki har ikkala -(+) va (-) antipod bilan ta'sirlashish uchun kerak bo'ladigan miqdordan kam olinsa, (-)-mentil (+)-mandelatning aralashmadagi miqdori ancha ko'p:

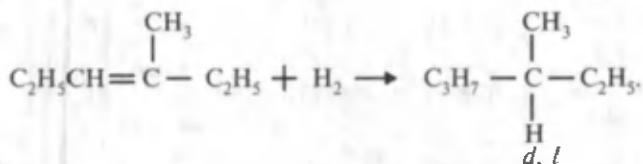


Asimmetrik sintezlar

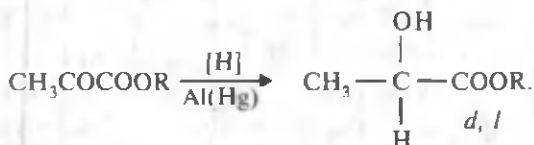
Optik nofaol birikmalardan optik faol birikmalar sintez qilinganda har ikkala — *d* va *l* optik antipodlarning hosil bo'lish ehtimolligi baravar bo'lganidan, reaksiyada optik nofaol ratsemt olinishi ma'lum. Masalan, metiletilmalonkislota qizdirilganda optik nofaol ratsemt - α - metilmoy kislota hosil bo'ladi:



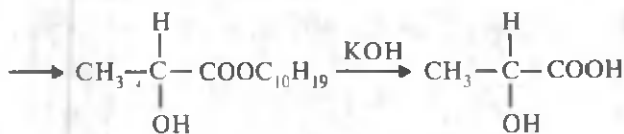
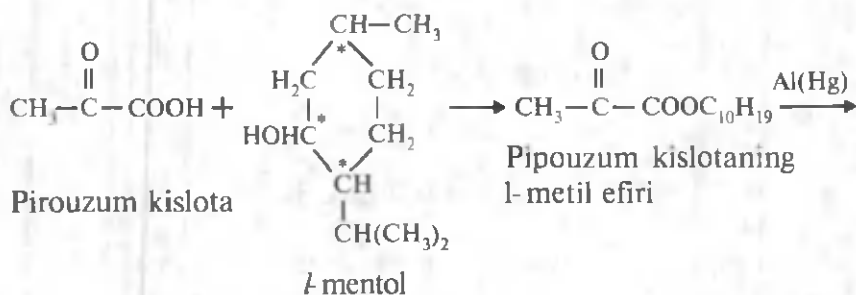
Shunga o'xshash, 3-metil-geksen-3 gidrogenlanganda *d* va *l*- izomerlar aralashmasi — ratsemt olinadi:



Vodorod atomlari qo'shbog'ga qanday tartibda birikishidan qat'i nazar, har ikkala izomerining hosil bo'lish ehtimolligi baravar. Pirouzum kislota efirlarini alyuminiy amalgamasi bilan qaytarilganda ham, reaksiya mahsuloti sut kislotaning alkil efirlari ratsemi — *d, l* izomerlar aralashmasidan iborat:



Lekin kislota optik faol tabiiy spirt mentol ($C_{10}H_{19}OH$) bilan efirlangan bo'lsa, qaytarilish natijasida yuzaga keladigan *d* — va *l* izomerlar miqdori baravar emas. Rasemat hosil bo'lmaydi va aralashmada *l* - sut kislota efiri miqdori ko'p:



l-mentil-*d* laktat

d- va *l*- sut kislotalar

l-mentil-*l* laktat

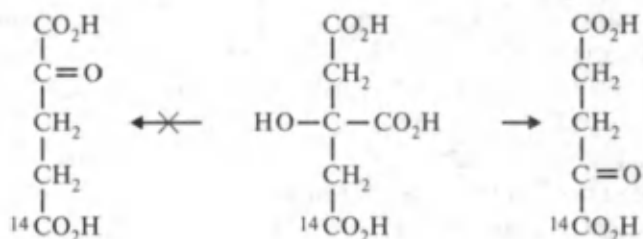
Reaksiyada oxirgi mahsulot sifatida hosil bo'ladigan sut kislotalar aralashmasida ham bu mutanosiblik saqlanadi. Mentol eritmadan chiqarib olingach, unda *d, l* - va *l* - sut kislotalar ar-

alashmasi qoladi. / - sut kislotasi miqdori ko'p bo'lganidan uni ajratib olish qiyin emas. Hima uchun sut kislotalar miqdorlari har xil degan savol tug'iladi. Sababi, qaytarilish natijasida hosil bo'ladigan efirlar diastereomer (dl', ll') dir va turlicha optik faollikka, energiyaga, hosil bo'lish tezliklariga ega. Demak, molekulada azaldan mavjud bo'lgan asimmetrik uglerod atomlari, huddi shunday yangi markaz vujudga kelish jarayoniga hamda reaksiyada hosil bo'ladigan diastereomerlar miqdoriga ta'sir ko'rsatadi. Buni asimmetrik induksiya deyiladi. D-(-)-glitserin aldegidning mezo-vino va D-(+)-vino kislotalarga aylanish reaksiyasi ham asimmetrik sintezga misoldir.

Azaldan mavjud bo'lgan asimmetrik markazning yangidan vujudga keladiganiga ta'siri kattaligi, ularning bir-biriga qanchalik uzoq yoki yaqin joylashishiga bog'liq. Mavjud asimmetrik markaz bilan bog'langan guruhlar elektrostatik va fazoviy jihatdan o'xshash bo'lsalar, asimmetrik induksiya zaif. Asimmetrik markazlar bir-biriga juda yaqin joylashganda ham, oddiy molekulalar uchun asimmetrik induksiya kamdan-kam hollarda 100% ni tashkil etadi.

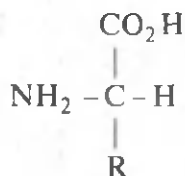
Fermentlarning tanlab ta'sir ko'rsatishi — ayni moddani barcha izomerlariga emas, muayyan bittasiga ta'sir qilishi juda katta ahamiyatga ega. Oqsil molekulasida 100 ta turli xil optik faol markazlar bor deylik. U holda uning bo'lishi mumkin bo'lgan optik izomerlari soni yoki 10^3 ga teng. Buncha miqdor izomerlarni sig'diradigan idish — inson organizmi hajmi 107 litrga teng bo'lishi zarur. Agar organizm bu izomerlarning barchasidan foydalanadigan bo'lsa, odam tanasi juda bahaybat bo'lishi kerak edi.

Fermentlar hatto optik nafaol moddalarga ham asimmetrik tarzda ta'sir ko'rsatadi. Masalan, limon kislotadagi karboksil guruh uglerodi ^{14}C izotopga almashingan enantiomeridan bittasi quyon jigaridan ajratib olingan ferment ta'sirida α -keto glutar kislotaga aylanadi. Kislotadagi keto-guruh „nishonli“ uglerod atomi tutuvchi karboksil guruhning yonida joylashadi, ya'ni yuqoridagi emas, izotopning yonida joylashgan metilen guruhi oksidlanadi:



Optik faol moddalar reaksiyasining kechishida sterik omillar bilan bog'liq ikki xil yo'nalish mavjud bo'lsa, har ikkalasida ham reaksiya boradi. Lekin mahsulotlardan biri ko'proq miqdorda hosil bo'ladi va ushbu yo'nalishni stereospetsifik deyiladi. Ba'zi reaksiyalarda stereospetsifiklik kuchli, boshqalarida esa nisbatan zaif namoyon bo'ladi. Jarayonning stereospetsifik kechishiga reagentlar ham ta'sir ko'rsatishi mumkin.

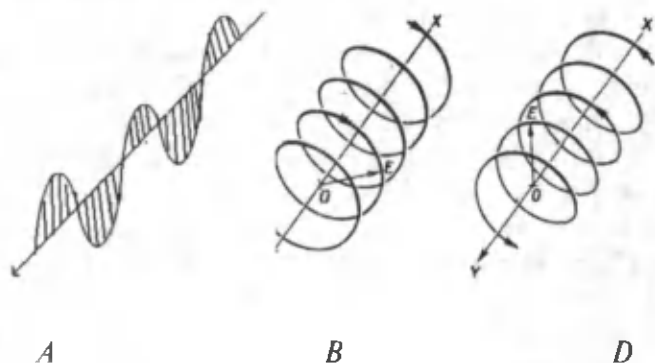
Biz tanishib chiqqan optik faol moddalarni olish usullarini chala asimmetrik sintez deyiladi. Bunday deyilishiga sabab, ushbu sintezlarda u yoki bu antipod sof holatda emas, aralashma holida olinadi. Aralashmada bir antipodning miqdori ikkinchisidan bir necha foizga ko'proq xolos. Tabiatda amalga oshadigan asimmetrik sintezlarda antipodlardan biri sof holda hosil bo'ladi. O'simliklarda glyukozaaning karbonat anhidrid va suvdan sintezlanishida faqat D-enantiomer hosil bo'ladi. L-enantiomer tabiatda uchramaydi va mikroorganizmlar tomonidan o'zlashtirilmaydi. Shunga o'xshash, oqsillar tarkibiga kiruvchi va asimmetrik uglerod atomini tutuvchi barcha α aminokislotalar L-konfiguratsiyaga ega. D-aminokislotalar tabiatda topilmagan



L- α -aminokislota

Biokimyoviy reaksiyalarning stereospetsifikligiga fermentlar sababchidir. Fermentlarning o'zi juda ko'p asimmetrik markaz tutuvchi oksillar hisoblanadi va ular optik faol moddalardir. Fermentlarni yuqorida ko'rib o'tilgan asimmetrik sintezlardagi optik faol katalizatorlarga qiyoslash o'rinli. Lekin fermentlar juda effektiv ta'sir ko'rsatadi va butun faoliyatini bitta antipodning hosil bo'lishiga qaratadi. Chala asimmetrik sintezni „asimmetrik birikish“ natijasida yangi asimmetrik markaz vujudga keladigan reaksiyalar deb atash o'rinli. Chala asimmetrik sintez- tirik tabiat tomonidan yaratilgan optik faol birikmalar yordamida amalga oshadigan jarayonlardir. Tashqaridan optik faol modda ta'sir ettirmasdan va tirik tabiatga bog'liq bo'lmagan omillar ta'sirida optik faol birikma olishni absolyut asimmetrik sintez deyiladi. 1860-yildayoq Lui

Paster ilk bor tabiatda shunday asimmetrik fizikaviy omillar bo'lishi kerakki, ularning ta'sirida optik faol moddalar sintezlanadi degan fikrni bildirgan. Aylanma qutblangan yorug'lik hamda magnit maydoni kuch chiziqlariga parallel yo'nalishda tarqaluvchi nurlanish ana shunday omillarga kirishini P. Kyuri ta'kidlagan edi (1894-yil) (1.23-rasm).



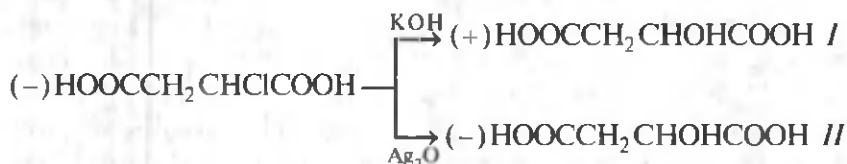
1.23-rasm. Yassi (chiziqsimon) *A*, aylanma o'ng (*B*) hamda aylanma chap (*D*) qutblangan to'lqinlar.

Aylanma qutblangan yorug'lik ta'sirida birinchi absolyut asimmetrik sintezni 1929-yilda V. Kun va E. Braun amalga oshirishgan. Ular α -brompropan kislotaning etil efiriga to'lqin uzunligi 2800 Å bo'lgan aylanma qutblangan nur tushirishdi. Hur ta'sirida efirning bir qismi parchalanadi, boshqasi o'zgarishsiz qoladi. Parchalanmay qolgan efirning burish burchagi o'lchanganda u $0,05^\circ$ ga teng bo'lib chiqdi. Kun va uning hodimlarining tadqiqotlari tufayli ilk bor optik faol birikmalarni biologik omillarsiz olindi. Bu tajribalarni tom ma'noda asimmetrik sintezlar deyish qiyin. Chunki ularda optik faollik sintez jarayonida emas, asimmetrik destruksiya-ratsematni tashkil qiluvchi antipodlarning qutblangan nur ta'sirida parchalanish tezliklarining turlichaligi tufayli vujudga keladi.

Stereokimyo tarixidan ma'lumki, L. Paster optik faollik molekularning spiralga o'xshab tuzilganligi sababli kelib chiqadi deb hisoblagan va optik faol moddalarni olish reaksiyalarini tez aylanib turadigan trubkalarda o'tkazgan. Lekin u tajribalarida o'zining hulosasini tasdiqlaydigan natijalar ololmadi. Oradan deyarli yuz yil o'tgach, 1980-yili R. Dogerti jarayonlar aylanib turuvchi idishda o'tkazilganda reaksiya mahsulotlari juda zaif, lekin o'lchasa bo'ladigan optik faollik namoyon qilishi haqidagi tajribasi natijalarini

e'lon qildi. O'sha yili uning magnit maydonida amalga oshirilgan asimmetrik sintezlar haqidagi xabari ham chop qilindi va bu qizg'in munozaralarga sabab bo'ldi. Chunki, ushbu tadqiqotlar natijalari va ularning Dogerti tavsiya qilgan izohi qabul qilingan va qat'iy deb hisoblangan tushunchalarga zid. Nazariy jihatdan olganda aylanayotgan idishda asimmetrik sintezni amalga oshirib bo'lmaydi. Lekin doimiy elektromagnit maydonga joylashtirilgan va aylanib turadigan idishda o'tkaziladigan reaksiyalarda optik faol moddalar yuzaga kelishi mumkinligini nazariya inkor qilmaydi. 1981-yili fumar kislotaning ishqordagi eritmasi maxsus shakldagi elektrodlar bilan elektroliz qilinib, optik faol olma kislota olingani haqidagi xabar e'lon qilindi. Agar ushbu natijalar uzil-kesil tasdiqlansa, absolyut asimmetrik sintezlarni amalga oshirishda butunlay yangi usullar kashf etilgan bo'ladi.

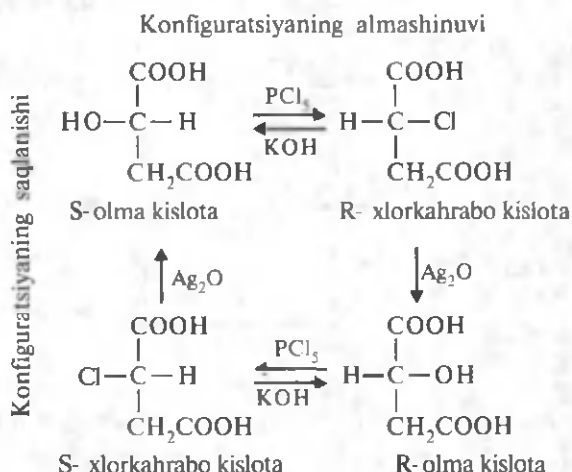
Valden almashinuvi. 1896-yili P. Valden olma kislotadagi gidroksil guruhni xlorga almashtirish maqsadida chapga buruvchi kislotaga fosfor (V) - xlorid bilan ishlov berdi va o'ngga buruvchi mahsulot oldi. Huddi shu xlor atomi tutuvchi birikmaga kumush oksidning namli efirdagi eritmasi bilan ta'sir qilib, o'ngga buruvchi olma kislota hosil qildi. Reaksiyalarning ikki bosqichidan birida konfiguratsiya teskarisiga almashinadi. Bu hodisani keyinchalik inversiya yoki Valden almashinuvi deb ataldi. Shunga o'xshash, Valden (-)-xlor kahrabo kislotaga o'yuvchi kaliy bilan ishlov berganda (+)-olma kislota, kumush oksidning namli eritmasi ta'sir ettirilganda esa, (-)-olma kislota hosil bo'lishini kuzatdi:



I reaksiyada gidroksil guruh xlor atomining o'mini oladi. Ikkinchi reaksiya (*II*) da esa u tetraedrning xlor atomi tashlab ketgan emas, boshqa uchi bilan bog'lanadi. *I* reaksiyada asimmetrik uglerod atomining konfiguratsiyasi teskarisiga almashinadi. *II* da esa u o'zgarishsiz qoladi. *I* reaksiyani Valden almashinuvi deyiladi. To'g'ri, burish ishorasi hali hech nimani isbotlay olmaydi. Chunki o'ngga buruvchi lekin L(S), chapga buruvchi D(R)- konfiguratsiyaga ega bo'lgan birikmalar oz emas. Bir xil konfiguratsiyali birikmalar qutblanish tekisligini qarama-qarshi tomonga buradigan

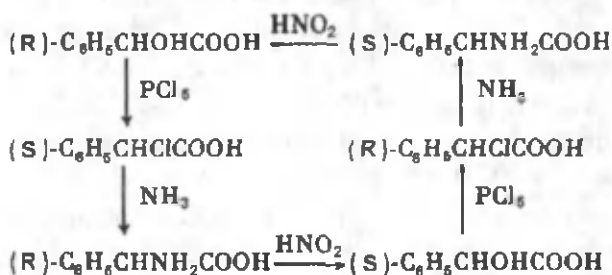
hollar ham uchraydi. Masalan, sut va glitserin kislotalarning burish ishorasi, bu kislotalar efirlariniki bilan qarama-qarshi. Lekin kislotalar va ularning efirlarining konfiguratsiyalari bir xil. Oksikislotalarning burish qobiliyati tuzlarinikidan farq qiladi. Chappa buruvchi amil spirtini oksidlanganda, o'ngga α -buruvchi metilmoy kislota hosil bo'ladi. Keltirilgan misollarning birontasida ham o'rin olish asimmetrik uglerod atomida sodir bo'lmaydi, ya'ni konfiguratsiya o'zgarishsiz qoladi.

Demak, asimmetrik uglerod atomi bilan bog'langan o'rinbosarlar ikki marta almashtirilsa, dastlabki izomerning antipodi hosil bo'ladi. Xlor qahrabo kislotalagi Valden almashinuvlari quyidagicha ifodalanishi mumkin:



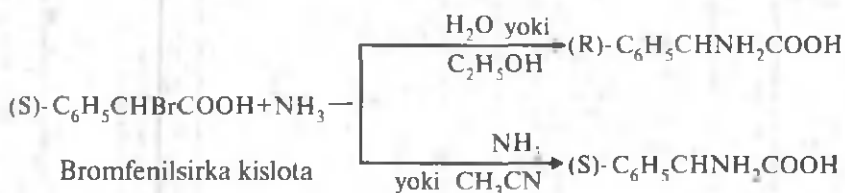
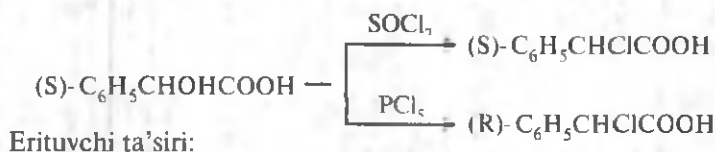
Keyinchalik E. Fisher va A. Mak-Kenzining tadqiqotlari konfiguratsiyaning teskarisiga almashinuvi reaksiyalari keng tarqalgan hodisa ekanligini, u barcha sinf birikmalarida uchrashini ko'rsatdi.

Bodom kislotalagi konfiguratsiya almashinuvlarini keltiramiz:



Valden almashinuviga juda ko'p omillar ta'sir ko'rsatadi. Bular birikmaning tuzilishi, reagentning tabiati, erituvchi va temperaturalaridir.

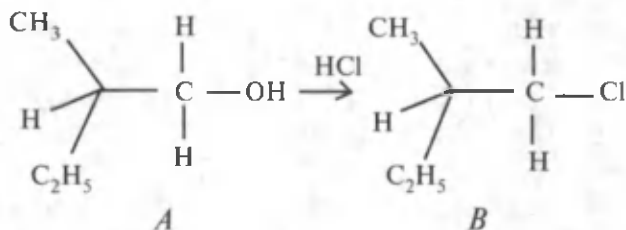
α - galoid kislotalarning gidroliz va alkogoliz reaksiyalarida kuchli asoslar ta'sirida konfiguratsiya teskarisiga almashinadi. Gidroliz reaksiyalarini kuchsiz asoslar bilan o'tkazilganda esa, dastlabki konfiguratsiya saqlanadi. Lekin galoid kislotalar efrirlari va amidlarining gidroliz hamda alkogoliz reaksiyalarining barchasida burish ishorasi teskarisiga o'zgaradi. Reagent ta'siriga oid bitta misol keltiramiz



Valden almashinuvi reaksiyalariga temperatura ham ta'sir ko'rsatadi. Reaksiyani sovuqda olib borilganda bir izomer, qizdirilganda esa ikkinchisi hosil bo'ladigan holatlar ma'lum. Ba'zi reaksiyalar asimmetrik markazda ratsematlanish, boshqalari esa Valden almashinuvi bilan kechadi. S_N1 va S_N2 mexanizmida boruvchi o'rin olish reaksiyalari ana shunday jarayonlardir.

Optik soflik. Rasematlarni optik antipodlarga ajratish usullari ko'rib chiqilganda shu narsa ayon bo'ldiki, bu ajratish hech qachon to'la bo'lmaydi. Ajratish darajasini baholash uchun mahsulotning optik sofligi degan kattalik kiritilgan. Agar modda faqat bitta optik izomerdan tashkil topgan bo'lsa, uni optik sof deyiladi. Sivush moyidan ajratib olingan va solishtirma burish burchagi -5.7560 ga teng bo'lgan 2-metilbutanol-1 optik sof hisoblanadi. Bu birikmaga vodorod xlorid ta'sir ettirilganda, solishtirma burish burchagi $+1,64^\circ$ bo'lgan 1-xlor-2-metilbutan olinadi. Reaksiya

davomida asimmetrik markaz o'zgarishga uchramaydi va har bir spirt molekulasida A huddi shunday konfiguratsiyali xlorid-B ga o'tadi. Xloridning burish burchagi $+1,64^\circ$ ga teng:



Reaksiya boshlangandan biror vaqt o'tgach, aralashmaning burish burchagi o'lchanganda $+0,820$ natija olinsa, ya'ni reaksiya to'la borganda hosil bo'ladigan xloridning burish burchagi $(+1,640)$ ning yarmini tashkil etsa, optik soflik 50% ga teng.

Oddiy qilib tushuntirilsa, optik soflik deganda bir enantiomerning ikkinchisiga nisbatan qancha miqdorga ko'pligi tushuniladi. Turli miqdordagi enantiomerlar aralashmasida moddaning optik sofligini hisoblaganda, miqdori nisbatan kam bo'lgan enantiomer ratsematning bir qismi deb qaraladi. Masalan, 70%(+)- 2- xlorbutan va 30% (-)- 2- xlorbutan aralashmasi 40%(+) va 60% (\pm) lardan tashkil topadi. Optik soflik 40% ga teng. Optik soflikni quyidagi formuladan hisoblanadi:

$$\text{Optik soflik (\%)} = \frac{\text{Olingan moddaning yoki enantiomerlar aralashmasining solishtirma burishi}}{\text{Bitta sof enantiomerning solishtirma burishi}} \cdot 100$$

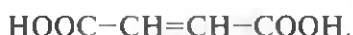
$$\text{yoki } \rho = \frac{[\alpha] \text{ olingan modda}}{[\alpha] \text{ sof antipod}} \cdot 100.$$

Optik soflikni aniqlashning bir nechta usullari mavjud bo'lib, ularga fermentativ va qo'shaloq parchalanish, gaz-suyuqlik xromatografiyasi, YaMR spektroskopiyasi, izotop suyultirish usullari kiradi*.

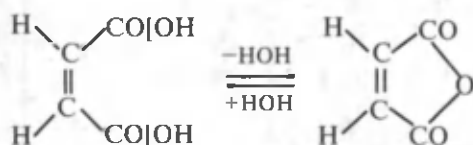
* Batafsil qarang: Потапов В. М. Стереохимия, М. Химия, 1976 г, 160–167 betlar.

Konfiguratsiyalarni aniqlash usullari

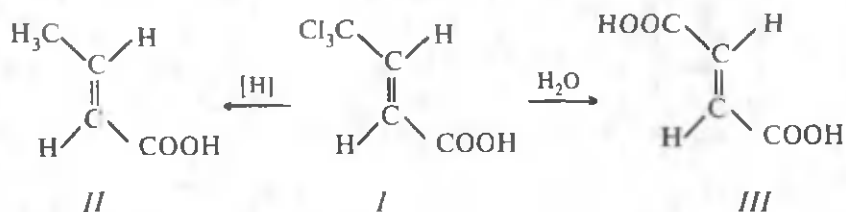
Konfiguratsiyalarni aniqlash usullarini ko'rib chiqishni geometrik izomerlardan boshlaymiz. $C_4H_4O_4$ empirik formulaga ikkita - malein va fumar kislotalar muvofiq keladi. Bu kislotalar fizik xossalari bilan bir-biridan farq qiladi. Ammo ular o'xshash kimyoviy xossalarga ega. Har ikkala kislota ham bir valentli ionlardan ikkitasi bilan ta'sirlashadi. Bu ularning ikki asosli ekanligidan dalolatdir. Bromli suvni rangsizlantiradi. Demak, tarkibida qo'sh bog' tutadi. Ikkalasi ham gidroksillanganda vino kislota aylanadi. U holda ushbu kislotalar uchun bir xil tuzilish formulasi yozish o'rinli:



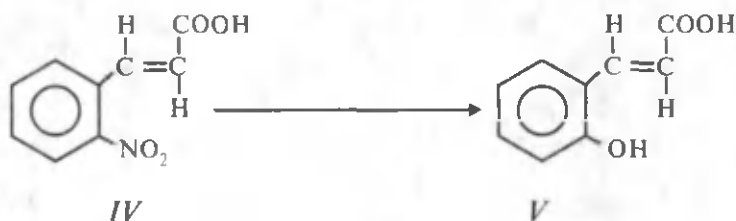
Bu ma'lumotlardan fumar va malein kislotalar *sis-trans* izomerlardir, degan xulosa kelib chiqadi. *Sis-* va *trans-* izomerlarni farqlash uchun, ularni qizdirilgan va hosil bo'lgan mahsulot o'rganilgan. Malein kislota qizdirilsa, oson suv yo'qotib, halqasimon tuzilishli angidridga o'tadi. Bu angidrid suv biriktirib, yana malein kislota aylanadi. Halqasimon tuzilishli angidrid karboksil guruhlar o'zaro *sis-* holatda joylashgandagina hosil bo'lishi mumkin:



U holda ikkinchi izomer- fumar kislota *trans-* konfiguratsiyaga ega. Chunki bu reaksiyani bermaydi. Malein kislota dan halqasimon tuzilishli angidrid hosil bo'lganda qo'shbog' uglerodlari va u bilan bog'langan vodorod atomlari o'zgarishga uchramaydi. Bu juda muhim bo'lib, ushbu hodisani reaksiya sterik markaz o'zgarishga uchramasdan kechadi deyiladi. Darhaqiqat, reaksiya o'tkazilayotganda qo'sh bog' uziladigan sharoit mavjud bo'lsa, halqasimon tuzilishli angidrid *trans-* izomer hisoblangan fumar kislota dan hosil bo'lishi ham mumkin. Buning uchun qo'sh bog' uzilishi va *trans-* izomer *sis-* shaklga o'tishi zarur. Masalan, krotan kislota // ning konfiguratsiyasini aniqlashda trixlorkrotan kislota / gidrolizga uchratilib, fumar kislota /// olingan

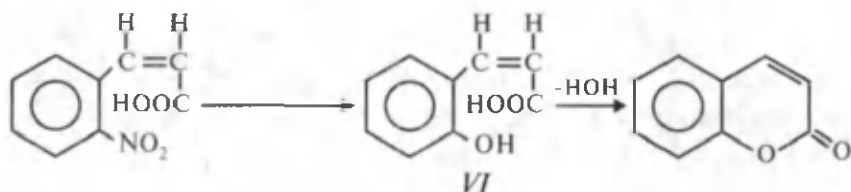


Shu ma'lumotlar asosida kroton kislotaga trans- konfiguratsiya yozildi. Lekin keyinchalik A.N.Nesmeyanov va shogirdlarining tadqiqotlari trixlorkroton kislotadan kroton kislotaga o'tish jarayonida qo'shbog' uzilib, ikki marta qayta guruhlanish sodir bo'lgach, reaksiya mahsuloti hosil bo'lishini ko'rsatdi. Konfiguratsiyasi noma'lum moddani aniq konfiguratsiyali moddaga aylantirib uning konfiguratsiyasini aniqlashga doir boshqa misol ko'ramiz. Ushbu jarayonlarda sterik markaz reaksiya davomida o'zgarmasligi kerakligini yana bir bor ta'kidlaymiz. Orto-nitrodolchin kislota *IV* ni orto-aminodolchin va orto-diazodolchin kislotalar orqali orto-oksidochin (kumar) kislotaga aylantirish mumkin:



T.suyuq. 240° C

Kumar kislota



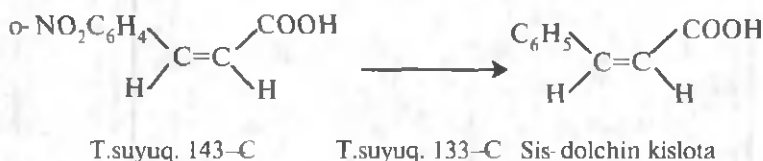
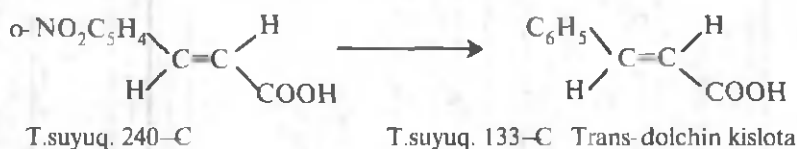
T.suyuq. 143° C

Kumarin kislota

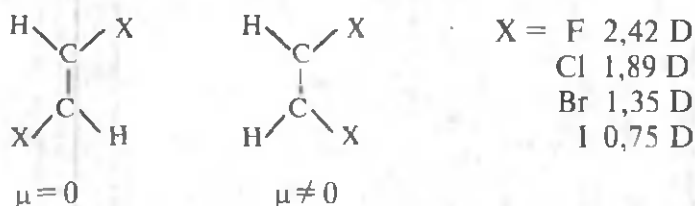
Kumarin kislota laktoni

Agar orto-nitrodolchin kislota *IV* trans- konfiguratsiyaga ega bo'lsa, undan kumar kislota *V*, sis- konfiguratsiyada bo'lganda esa kumarin kislota laktoni *VI* hosil bo'ladi. Orto-nitrodolchin kislotalarning konfiguratsiyasi aniqlangach, ulardan almashin-

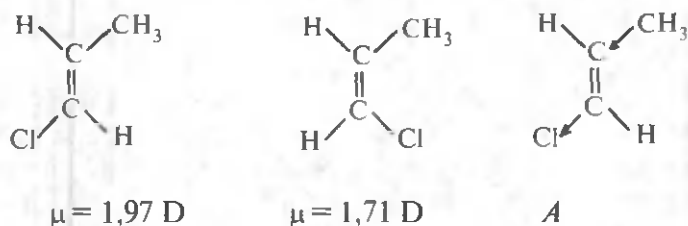
magan dolchin kislotalarnikini aniqlashda foydalanish mumkin. Buning uchun yuqoridagiga o'xshash sterik markaz o'zgarishga uchramaydigan reaksiyalar yordamida orto-nitrodolchin kislotalarni dolchin kislotalarga aylantiriladi:

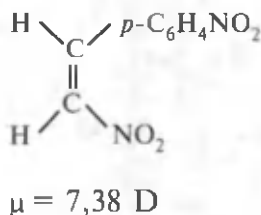
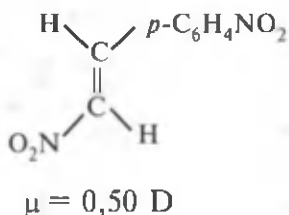


Geometrik izomerlarning konfiguratsiyasini aniqlashda kimyoviy usullardan tashkari fizik usullar — dipol momentlarni o'lchash, IQ, UB, YaMR- spektroskopiyalardan ham foydalaniladi. Dialmashingan etilen hosilalarida, almashingan o'rinbosar yakka atom yoki oddiy guruh bo'lsa, trans-izomerning dipol momenti nolga teng



Qo'shboq' uglerodlari bilan bog'langan o'rinbosarlar turli xil bo'lganda, trans - izomerning dipol momenti noldan farq qiladi. Lekin sis - izomernikidan kichik:

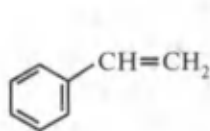




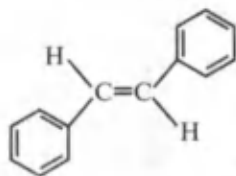
1- xlorpropen -1 A da aksincha, trans-izomerning dipol momenti ($\mu = 1,97\text{D}$) sis-izomerniki ($\mu = 1,71\text{D}$) dan katta Sababi, bunda vektorlar boshqa hollardagidek ayrilmasdan balki qo'shiladi. Chunki ularning yo'nalishi bir xil (A).

IQ-spektroskopiya (III bob) yordamida sis-trans izomerlarni bir-biridan farqlashda C=C bog'ning valent, C-H bog'larning deformatsion tebranishlariga asoslaniladi. Simmetrik almashingan trans-izomerlarda C=C bog'ning valent tebranishlari natijasida molekulaning dipol momenti o'zgarmaydi va 1600 cm^{-1} sohada shu bog'ning valent tebranishlariga muvofiq keluvchi yutilish maksimumi kuzatilmaydi. Sis-izomerlarda esa ushbu maksimum mavjud. Bundan tashqari, C-H bog'ning noyassi-molekula tekisligida yotmaydigan tebranishlariga sis-izomerlarda 690 cm^{-1} , trans shakllarda esa 970 cm^{-1} sohalarda maksimumlar muvofiq keladi.

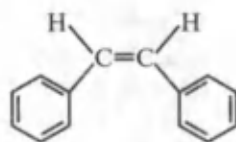
UB-spektroskopiya ham difeniletilen - stilben tipdagi birikmalar konfiguratsiyasini aniqlashda qulay usul hisoblanadi:



Vinilbenzol (stiro)l
 $\lambda_{\text{max}} = 282-292 \text{ nm}$
 $(\epsilon = 6000)$



Trans-stilben
 $\lambda_{\text{max}} = 296 \text{ nm}$
 $(\epsilon = 29000)$



Sis-stilben
 $\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$
 $(\epsilon = 10500)$

Trans- yoki sis - stilbendagi benzol halqalarida para - holatda o'rinbosarlar bo'lsa va bu o'rinbosarlar qo'sh bog' yoki umumlashmagan elektron juftini tutsalar, ularning aromatik halqaning p- elektronlari bilan tutashishi natijasida yutilish maksimumi to'lqin uzunligi katta energiyasi kichik bo'lgan soha tomon siljiydi. Bu

hodisani batoxrom siljish deyilishi ma'lum*. Huddi shunday guruhlar orto - holatga kiritilsa, hatto trans-izomerda ham tutashish fazoviy jihatdan qiyinlashadi va yutilish maksimumi to'lqin uzunligi kichik, energiyasi katta bo'lgan soha tomon — gipso-xrom siljiydi.

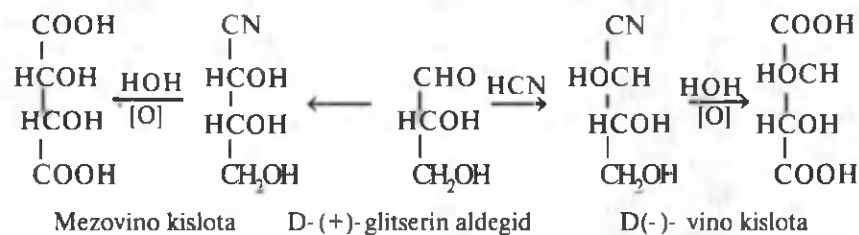
Geometrik izomerlarning konfiguratsiyasini aniqlashda YaMR spektroskopiya ham yaxshi natijalar beradi. Qo'sh bog' yonida sis — holatda joylashgan protonlarning spin-spin ta'sir konstantalari (SSTK) 4 — 12 gers (o'rtacha 7 gers), trans - holatdagilarniki esa, 12—18 gers (o'rtacha 15 gers) da kuzatiladi. Signallarning o'zi nisbatan kuchsiz maydon — 4—5 million hissalarida yotadi.

Optik izomerlarning konfiguratsiyalarini aniqlash. Konfiguratsiyalar nisbiy konfiguratsiyasi ma'lum bo'lgan biror moddaga nisbatan aniqlangan va absolyut asimmetrik markaz yoki markazlar atrofidagi o'rinbosarlarning joylashish tartibi qanday bo'lsa, aynan shunday aniqlangan bo'lishi mumkinligi, absolyut konfiguratsiyani aniqlash ilk bor 1951-yili Biot J. va hodimlari tomonidan amalga oshirilgani, ular rentgentuzilish tahlil yordamida vino kislota natriyli tuzining konfiguratsiyasini aniqlashgani ta'kidlab o'tildi. Usul kashf qilingach, o'tgan keyingi yigirma yil davomida uning yordamida ikki yuzga yaqin turli xil birikmalarning absolyut konfiguratsiyasi aniqlandi. Keyinchalik rentgenografiya bilan bir qatorda elektronlar difraksiyasi usulidan ham foydalanila boshlandi.

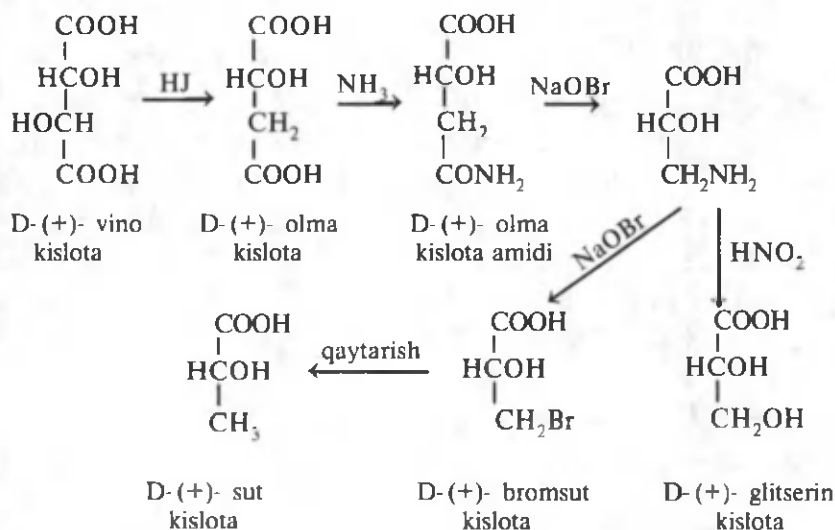
Juda ko'pchilik birikmalarning konfiguratsiyasi korrelyatsiya-konfiguratsiyasi ma'lum moddalar bilan taqqoslash asosida aniqlangan. Buning uchun kimyoviy reaksiyalar yordamida konfiguratsiyasi aniqlanayotgan moddani, konfiguratsiyasi aniq bo'lgan moddaga aylantiriladi. Lekin ushbu jarayonlarda asimmetrik markaz va u bilan bog'langan atom hamda guruhlar reaksiya davomida o'zgarishga uchramasligi, konfiguratsiya dastlabki holatida saqlanishi zarur. Keyingi paytlarda konfiguratsiyalarni kimyoviy usulda aniqlashda asimmetrik markaz o'zgarishi bilan boradigan reaksiyalardan ham foydalanilmoqda. Lekin bunda reaksiyaning stereo kimyoviy kechish mexanizmi hamda uning stereokimyoviy natijasi — jarayon davomida konfiguratsiya saqlanishi yoki teskarisiga almashinuvi aniq ma'lum bo'lishi kerak. „Kalit“ sifatida optik faol birikmalar ichida vino kislota alohida

* q: III bob

o‘rin tutadi. Ilk bor uning konfiguratsiyasini aniqlashda sian sintezidan foydalanilgan. D - glitserin aldegidga sianid kislota ta‘sir ettirilib, uni siangidrin izomerlari aralashmasiga aylantirilgan. Siangidrin gidrolizlangandan va oksidlangandan so‘ng mezovino kislota va D-(-) — vino kislotalar aralashmasi olingan:



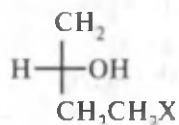
Kuzatilgan ushbu natija chappa buruvchi (-)-vino kislota D-(+)-glitserin aldegid konfiguratsiyasiga ega ekanligidan dalolat beradi. (-)-vino kislota konfiguratsiyasi asosida uglevodlarnikini aniqlash mumkin. Chunki (+)-glyukoza oksidlanish va boshqa jarayonlar yordamida (-)-vino kislota aylanadi. Lekin keyinchalik K.Freydenberg qator reaksiyalarni amalga oshirib, tabiiy (+)-vino kislota va D-(-)-glitserin kislota konfiguratsiyalari birxilligini aniqladi:



Demak, tabiiy (+)-vino kislota, tabiatda uchramaydigan (+)-olma kislota hamda (-)-sut kislotalarning barchasi D-qator izomerlari hisoblanadi. (+)-vino kislota D-qatorga kirishini

boshqacha ham isbotlash mumkin. Bu kislotadagi har ikkala asimmetrik markaz ham bir xil konfiguratsiyaga ega. Chunki ikkalasi ham qutblanish tekisligini o'ngga buradi. Yuqorida keltirilgan chizmadagidek, bitta asimmetrik markaz yo'qotilib, (+)-vino kislotani (+)-olma kislotaga aylantirilsa, qolgan asimmetrik markaz faqat D- konfiguratsiyaga ega bo'ladi.

Optik qiyoslash usuli. Usulning asoschilari Chugaev L.A. hamda Freydenberglar hisoblanadi. Uning mohiyati quyidagicha. Optik faol modda molekulasida biror o'zgarishlarga uchratilsa hamda ushbu o'zgarishlar asimmetrik markazdan qancha uzoqda bo'lsa, ular moddaning optik burishiga shuncha kam ta'sir ko'rsatadi. Demak, moddaning optik burishi, asosan, asimmetrik markazga eng yaqin joylashgan o'rinbosarlar bilan belgilanadi. Masalan,

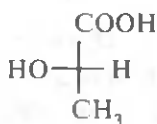


tuzilishli moddalarning barchasi o'ngga buradi. Burish ishorasiga X o'rinbosarning qanday atom yoki guruh — X (galogen), —NH₂, —COOH, —CONH₂ ekanligi ta'sir ko'rsatmaydi. Ikkinchi muhim jihat, bir xil konfiguratsiyali o'xshash tuzilishli moddalarni bir xil kimyoviy o'zgarishlarga uchratilsa, ulardagi burish burchagining o'zgarishi ham o'xshashligicha qoladi. O'xshash tuzilishli birxil konfiguratsiyali birikmalar temperatura, erituvchi va boshqa omillar ta'sirida bir xil o'zgarishlarga uchraydi. Ushbu qonuniyatlarga asoslangan holda Freydenberg sut kislotasi va aminokislotalarning turli hosilalarining molekulyar burishini o'lchab va taqqoslab, (+)-alanin L-(+)-sut kislotasi bilan bir xil konfiguratsiyaga ega ekanligini aniqladi. (1.10-jadval).

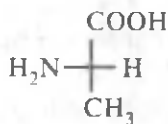
L-(+)-sut kislota, (+) va (-)-alanin hosilalarining
molekulyar burish qiymatlari

OH yoki NH ₂ guruh bilan bog'langan o'rinbosar	COOH guruh bilan bog'langan o'rinbosar	Molekulyar burish [M] ishorasi va qiymati		
		L-(+)-sut kislota	(+)- alanin	(-)-alanin
C ₆ H ₅ CO-	-NH ₂ (amid)	+135°	+93°	-93°
C ₆ H ₅ CO-	-C ₂ H ₅	+59,5°	+107°	-107°
C ₆ H ₅ CO-	-CH ₃	+43,5°	+15°	-15°
CH ₃ CO-	-C ₂ H ₅	-80,9°	-84°	+84°
p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ -	-C ₂ H ₅	-123°	-104°	+104°

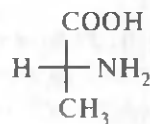
L-(+)-sut kislota va (+)-alanin hosilalarining burishining o'zgarishi o'xshashligi ko'rinib turibdi. (-)- alaninda esa teskari holat kuzatiladi. Demak, (+)-alanin (+)-sut kislota bilan bir xil (L) konfiguratsiyaga ega:



L-(+)-sut kislota



(+) - alanin

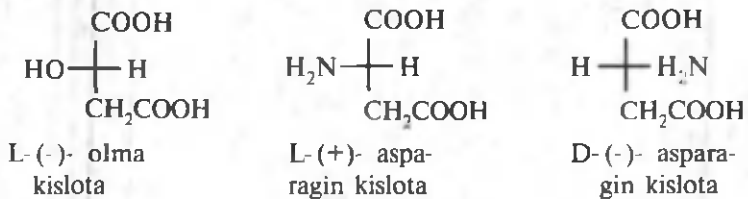


(-) - alanin

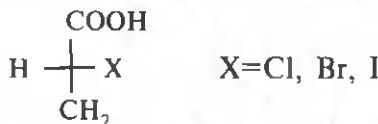
Optik qiyoslash usuli yordamida asparagin kislotaning konfiguratsiyasi qanday aniqlanganini ko'ramiz. L-(-)- olma kislota va asparagin kislotalarning gidroksil yoki amino- guruhlar bo'yicha turli o'rinbosarlar tutuvchi hosilalarining molekulyar burishi o'lchangan va taqqoslangan (1.11-jadval).

Gidroksil- yoki amino guruh bilan bog'langan o'rinbosar	Molekulyar burish [M]		
	L-(-)- olma kislota	(+)-asparagin kislota	(-)-asparagin kislota
$C_6H_5CH=CHCO-$	-13°	$+20^\circ$	-20°
C_6H_5CO-	-28°	$+12^\circ$	-12°
$HCO-$	-58°	-13°	$+13^\circ$
CH_3CO-	-68°	-18°	$+18^\circ$
P- $C_4H_{17}CO-$	-70°	-20°	$+20^\circ$
$C_2H_5SO_2-$	-101°	-31°	$+31^\circ$
P- $CH_3C_6H_4SO_2-$	-101°	-36°	$+36^\circ$

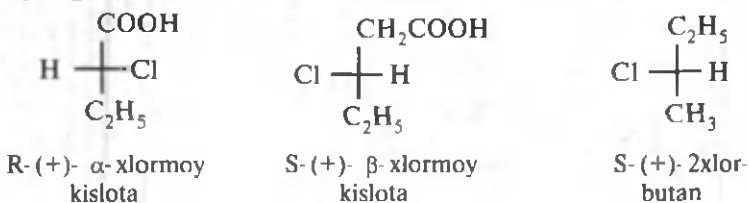
L-(-)- olma va (+)- asparagin kislotalar burishining o'zgarishi bir xilligi ko'rinib turibdi. Shunga asosan, ularning konfiguratsiyalari ham bir xil deyish o'rinli. Ushbu misolda L-(-)- olma kislota (+)- asparagin kislota uchun o'ziga xos standart vazifasini bajaradi:



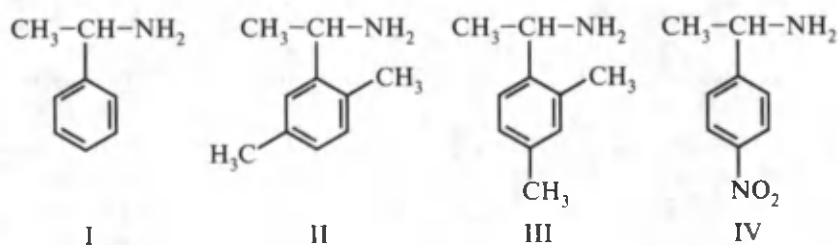
α -galogen almashingan kislotalar uchun ham oksikislotalarning konfiguratsiyasi bilan qiyoslash - burish burchagi ishorasi va o'zgarish yo'nalishini o'lchash asosida R- konfiguratsiya tavsiya qilingan:



Optik qiyoslash usuli yordamida galogen asimmetrik markaz bilan bog'langan boshqa birikmalarning konfiguratsiyalari ham aniqlangan. Ularni ko'rsatib o'tamiz:



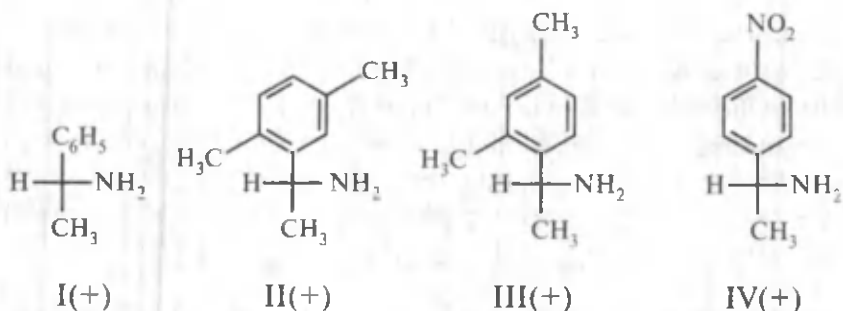
Burish ishorasi va qiymatiga erituvchi ham ta'sir ko'rsatadi. Shu boisdan modda suyuq bo'lsa, uning optik faolligi biror erituvchidagi eritmasida o'lchanadi. Ko'pincha geksan, izooktan kabi qutbsiz inert erituvchilardan foydalaniladi. Burish qiymatiga erituvchining ta'siridan konfiguratsiyalarni aniqlashda foydalanish ham mumkin. Masalan, α -feniletilaminlar I-IV ning turli erituvchilardagi burish burchaklari o'lchangan (1.12 - jadval).



1.12 - jadval

Erituvchi	Aminlarning benzoil hosilalarining burishi			
	I	II	III	IV
Benzol	+39,9°	+74,7°	+37,7°	+30,5°
Etil spirt	-0,3°	-1,6°	-15°	-15,8°
Metil spirt	-8,4°	-2,3°	-17,9°	-19,4°
Atseton	-28,1°	-28,6°	-35,8°	-41,0°

α -feniletilaminning konfiguratsiyasi asosida unga o'xshash tuzilishli moddalarnikini aniqlash uchun, ularning turli erituvchilardagi burish ishoralari va qiymatlaridan foydalanildi. Jadval ma'lumotlaridan ko'rinadiki, burish ishorasi barcha hollarda erituvchi sifatida benzol ishlatilganda musbat, spirtlar va atsetonda esa manfiy qiymatga ega. Burish ishorasi o'xshash bo'lgan aminlar bir xil konfiguratsiyaga ega deyish o'rinli. U holda, I - IV birikmalardagi asimmetrik markazlar konfiguratsiyalari bir xil:



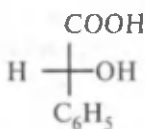
Konfiguratsiyasi bir xil birikmalarning burish ishorasi ham o'xshash bo'ladi degan va optik qiyoslash usuli asosida yotuvchi ushbu umumiy qonuniyatga asoslanib, boshqa xususiy qoidalar ham aniqlangan. Shulardan biri aminokislotalarga taalluqli bo'lib, unga ko'ra, L - qatorga kiruvchi barcha aminokislotalarning kislotalardagi eritmaları o'ngga buradi. O'ngga buradi deganda, manfiy burish bo'lganda ham uning asta-sekin musbat tomonga ortib borishi tushuniladi.

Ikkinchisi, K.Freydenbergning amid qoidasi hisoblanadi. Bu qoidaga binoan, barcha D - qatorga kiruvchi α - oksikislotalarning amidlari tegishli oksikislotalarga nisbatan yorug'likning qutblanish tekisligini o'ngga buradi. (1.13-jadval).

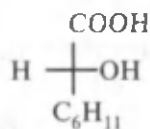
1.13 - jadval

Oksikislota	$[\alpha]_D^{20}$ (Kislota)	$[\alpha]_D^{20}$ (Amid)
D-Sut kislota	-4°	$+22^\circ$
D-Glitserin kislota	$-2,1^\circ$	$+66^\circ$
D-Oлма kislota	$+30$ dan -3° gacha	$+40^\circ$
D-Vino kislota	$+6^\circ$ dan $+14^\circ$ gacha	$+64^\circ$
D-Vino kislotaning monoamidi	$+64^\circ$	$+106^\circ$
(-)-Bodom kislota	-153°	$-95,5^\circ$
(+)-Bodom kislota	$+153^\circ$	$+95,5^\circ$
(-)-Geksagidrobodom kislota	$-26,6^\circ$	$+41,7^\circ$

Jadvaldagi bodom va geksagidrobodom kislotalarning burishi kislotadan uning amidiga o'tilganda musbat soha tomon siljiydi. Ushbu qonuniyat har ikkala kislota ham D-konfiguratsiyaga ega deyish uchun asos bo'ladi:



D - (-) - bodom kislota



D - (-) - geksagidrobodom kislota

Optik burishni harakterlovchi yana bir empirik qonuniyat mavjud bo'lib, uni „efir qoidasi“ deyiladi. Bu qoidaga ko'ra, D-qatorga kiruvchi oksikislotalarning metil spirt bilan hosil qilgan murakkab efirlari qutblanish tekisligini o'ngga buradilar. Metil spirt o'rniga etil spirt olinsa, burish yanada kuchayadi.

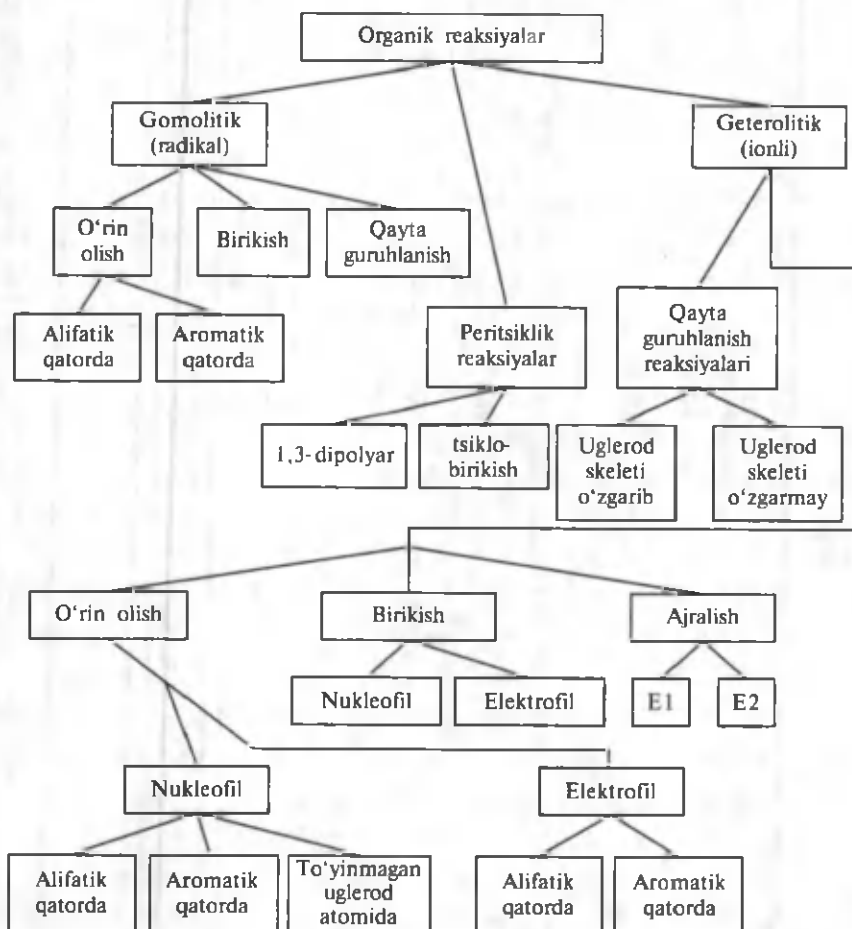
Optik qiyoslash usulini ko'rib chiqish nihoyasida ko'pincha, kimyoviy usul qo'llanilganda asimmetrik markaz o'zgarishga uchraydigan hollarda ushbu usuldan foydalanish qulay ekanligini ta'kidlab o'tamiz. Boshqa vaziyatlarda, shubhasiz, kimyoviy usul ishonchli hisoblanadi.

Biokimyoviy usul. Nisbiy konfiguratsiyalarni aniqlashda bio kimyoviy usullardan ham foydalaniladi. Ushbu usul asoslari qisqacha asimmetrik sintezga to'xtaliganda ko'rib chiqilgan edi. Uning mohiyati shundaki, ba'zi mikroorganizmlar — mog'orlar, bakteriyalar va achitqilar muayyan izomer — D- yoki L- ni o'zlashtiradi. Tegishli antipod esa o'zgarishsiz qoladi. Mikroorganizm yoki L- izomerning qaysi birini o'zlashtirishi ma'lum bo'lsa va uni biror izomerga ta'sir qildirilganda o'zgarishsiz qolsa, u holda bu o'zlashtirilmaydigan izomer, ya'ni antipod hisoblanadi. Shunga o'xshash, ba'zi fermentlar, masalan, glyukozidazalar α yoki β glikozidlar gidrolizini tezlashtiradi. Qaysi glyukozidning gidrolizini qanday ferment tezlashtirishini bilgan holda, glyukozidning α - yoki β - tipga kirishini aniqlash qiyin emas.

IKKINCHI BOB

ORGANIK KIMYODAGI REAKSIYALARNING ASOSIY TIPLARI VA MEKANIZMLARI

Organik kimyodagi reaksiyalarni klassifikatsiyalashda turli mezonlar asos qilib olinadi. Ulardan birini tubandagicha ifodalash mumkin:

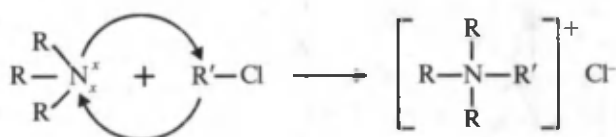


Organik reaksiyalarning barcha klassifikatsiyalari mohiyati bilan bir xildir. Nukleofil reaksiyalar alifatik qator, elektrofil reaksiyalar esa ko'proq aromatik qator birikmalari uchun xos. Sababi, manfiy zaryad yig'ilgan aromatik halqaga elektrofilning hujum qilishi oson.

Reaksiyada qatnashuvchi, reagent deb qabul qilinadigan moddalarning elektron tabiati organik reaksiyalar klassifikatsiyasi asosini tashkil etadi. Umumlashmagan elektron jufti tutuvchi reagent elektron yetishmagan zarracha bilan ta'sirlashadi. Bu reagent nukleofil, yadroni musbat zaryadlangan joyni sevuvchi deyilishi ma'lum. Elektron yetishmagan reagent manfiy zaryadlangan substratga ta'sir qiladi. Ushbu reagentni elektrofil — elektronni sezuvchi, izlovchi deb atalishini ham bilamiz.

Nukleofil va elektrofil reaksiyalar o'zaro bog'langan. Buni quyidagi chizmadan ko'rish mumkin:

Nukleofil reaksiya



Elektrofil reaksiya

Jarayonning qanday nomlanishi qaysi moddani reagent deb qabul qilinishiga bog'liq. Yuqoridagi reaksiyada alkilgalogenid molekulasida nukleofil o'rin olish boradi. Organik birikmalarda boradigan elektrofil va nukleofil reaksiyalarda ta'sirlashuvchi ionlar noorganik ionlardan farq qilib doimo mavjud emas, balki faqat reaksiya davomida vujudga keladi. Ularni „kriptoionlar“, ya'ni yashirin ionlar ham deyiladi. O'rinbosarlarni nukleofug va elektrofug tiplarga ham ajratiladi*.

C—X bog' uzilganda elektron juftni o'zi bilan birga olib ketuvchi o'rinbosarlar nukleofug, olib ketmaydiganlari esa elektrofug deyiladi. Yuqoridagi reaksiyada xlor nukleofug o'rinbosardir. Barcha organik reaksiyalar oksidlanish — qaytarilish reaksiyalari deb qaralishi ham mumkin. Nukleofil elektron juftini beruvchi — qaytaruvchi, elektrofil — uni qabul qiluvchi — oksidlovchidir. Ion mexanizimli jarayonlarni kislotaga va asoslar o'rtasidagi reaksiyalar deyish ham o'rinli. Nukleofil — Lyuis asosi, elektrofil esa Lyuis kislotasidir.

Reaksiyada ishtirok etuvchi ionlarni yoki radikallarni hosil qilish uchun kimyoviy bog' energiyasiga taxminan teng miqdorda

*Lotincha "fugare" — qochmoq degani

energiya sarflash zarur. Radikallar hosil bo'lganda bu miqdor energiya gaz fazada 334,7 — 418,4 kJ/molni, ionlar yuzaga kelganda esa zaryadlarning taqsimlanishi tufayli 669,44—1087,84 kJ/molni tashkil etadi. Energiya sarfi juda katta bo'lishiga qaramasdan ion reaksiyalar baribir boradi. Chunki qutbli erituvchilarda ionlarning barqarorligi ortadi. Erituvchi sifatida suv ishlatilganda yuqoridagi reaksiyada energiya yutug'i 418,4 kJ/mol ga teng.

Oraliq mahsulotlar* — erkin radikallar, karbokationlar, karbanionlar ichida nisbatan energiyani ko'p tutadigani va yuqori kimyoviy faollikka ega bo'lgani karbokationlardir. Shunday bo'lsa ham, karbokationlar oraliq mahsulotlarning yaxshi o'rganilgan sinfi hisoblanadi. Bu sohada ayniqsa, o'ta kuchli kislotalar — ftorsulfon kislota SbF_5 , suyuq SO_3 , da karbokationlarning mavjud bo'la olish vaqtini sezilarli darajada uzaytirishga muvaffiq bo'lingandan va ularni spektroskopik usulda tadqiq qilishga imkon tug'ilgandan so'ng katta muvaffaqiyatlarga erishildi. Ma'lumki, radikal reaksiyalar gaz fazada, ionli reaksiyalar esa qutbli erituvchilarda oson kechadi.

Organik reaksiyalarning yana bir klassifikatsiyasida ularni termik va foto kimyoviy tiplarga ajratiladi. Termik reaksiyalar molekularning issiqlik harakati davomida to'qnashishlari tufayli, fotokimyoviy reaksiyalar esa ularning yorug'lik kvanti ($h\nu$) yutishi natijasida nisbatan yuqori energetik holatlarga o'tishi va shundan keyingi kimyoviy o'zgarishlari tufayli amalga oshadi. Termik reaksiyalar ta'sirlashayotgan moddalarning asosiy, foto kimyoviy jarayonlarni esa ularning hayajonlangan holatidagi reaksiyalar ham deyiladi. Bunda molekuladagi elektronlarning yuqori energiyali hayajonlangan holatga o'tishi ko'zda tutiladi.

Reagentlarni nukleofil, elektrofil va radikal tiplarga ajratishdan tashqari, Lyuis asoslari yoki Lyuis kislotalari sifatida ham klassifikatsiyalanadi (2.1-jadval).

Istalgan kimyoviy reaksiya u noorganik yoki organik moddalar o'rtasida borishidan qat'iy nazar dialektika jihatdan birikish va ajralishning birga bo'lishi — ko'rinishidir. Polimerlanish reaksiyasi bir qarashda sof birikish reaksiyasiga o'xshaydi. Ushbu reaksiyalar radikallar yoki ionlar-initsiatorlar ishtirokida boradi.

* Batafsil qarang, I kitob.

Bu radikallar yoki ionlar o'z navbatida boshqa bir moddalarning parchalanish mahsulotlaridir.

2.1- jadval

Nukleofil reagentlar (asoslar yoki Lyuis asoslari)	Elektrofil reagentlar (kislotalar yoki Lyuis kislotalari)
Anionlar Umumlashmagan elektron jufti tutuvchi birikmalar Qo'shbog' tutuvchi birikmalar Benzol va boshqa arenlar	Kationlar Elektron qavat va qavatchalari to'lmagan moddalar Atsetilenlar Karbonil guruh tutuvchi birikmalar Galogenlar

Masalan, noorganik reaksiya — kumush azidning portlash bilan parchalanishi bir qarashda faqat ajralish reaksiyasi bo'lib ko'rinadi:



Lekin bunda azot atomlari azot molekulasini, kumush atomlari esa o'zaro birikib kumush kristalini hosil qiladilar.

Alifatik qatordagi nukleofil o'rin olish reaksiyalari

Alifatik qatordagi yoki to'yingan uglerod atomida boradigan nukleofil o'rin olish reaksiyalari boshqa reaksiyalarga nisbatan yaxshi o'rganilgan bo'lib, bu sohada Ingold va uning shogirdlarining xizmatlari juda katta. Ular ushbu reaksiyalarni mukammal o'rganib, 2.2-jadvaldagidek klassifikatsiyalashgan.

Nukleofil o'rin olish reaksiyalariga tipik misol sifatida alkilgalogenidlarning ishqorlar ta'sirida spirtlarga aylanishi yoki aksincha reaksiyalarni keltirish mumkin:



Umumiy holda



Reaksiyalar sp^3 , sp^2 , sp gibridlangan uglerod hamda kislorod, azot va oltingugurt atomlarida bora oladi. Yuqoridagi reaksiya ikki xil kechishi mumkin:



I holda jarayon tezligi faqat reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda unda ishtirok etayotgan alkilgalogenid, II holda esa alkilgalogenid hamda asos konsentratsiyasiga bog'liq.

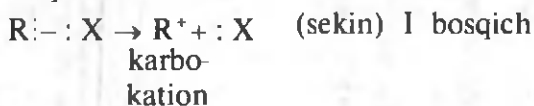
2.2-jadval

Reagent (hujum qiluvchi zarracha)	Substrat (hujum qilinuvchi zarracha)	O'rin olish mahsulotlari
X^-	RX^+	$R - X$
OR^-, OHR	RX	ROR
SR_2	RX	RSR_2
NHR_2	RX	RNR_2
NR_3	RX	RNR_3
CN^-	RX	RCN
HX	ROR	RX
X^-	RSR_2, RNR_3 va hokazo	RX
OR^-, HOR	RSR_2, RNR_3 va hokazo	ROR
NR_2	RSR_2	RNR_2
NOX	RNH_2	RX
$NOOR$	RNH_2	ROR

Eslatma: R — istalgan alkil yoki arilalkil guruh

X — galogen

Hujum qilinuvchi atom musbat zaryadlangan bo'lsa, unga nukleofil hujumi qulaylashadi. Shu bois $C_{sp^3}, C_{sp^2}, C_{sp}$ qatorda nukleofil o'rin olish qiyinlashadi. Chunki uglerod atomining elektrmanfiyligi ortib boradi. Reaksiyaning I xil kechishi S_N1 , II xilini esa S_N2 kabi belgilanadi*. Kimyoviy reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda jarayon tezligi unda ishtirok etayotgan moddalardan faqat bittasining konsentratsiyasigagina bog'liq bo'lsa, bunday reaksiyalarni monomolekulyar, har ikkalasinikiga ham bog'liq bo'lganda esa bimolekulyar reaksiyalar deyilishi ma'lum. Reaksiya S_N1 mexanizmda kechganda ikki, S_N2 mexanizmda esa bir bosqichda boradi

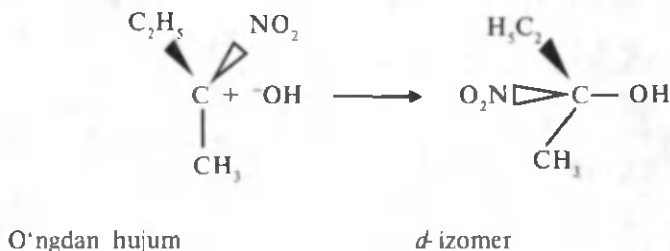
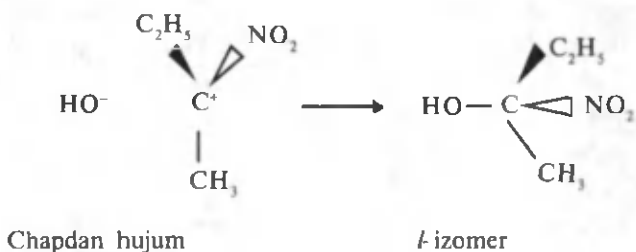
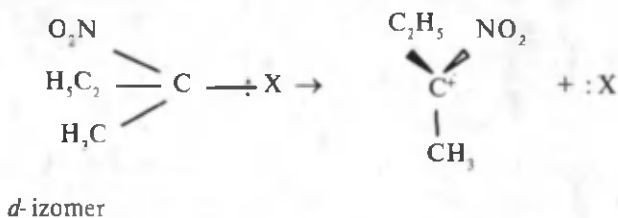


* Inglizcha „Substitution Nucleophilic monomolecular yoki bimolecular“. „Monomolekulyar yoki bimolekulyar nukleofil o'rin olish“.

Reaksiya tezligini eng sekin boruvchi I bosqich belgilagani uchun, karbokation qancha tez va oson yuzaga kelsa, jarayon tezlashadi. Karbokation barqaror bo'lgan hollarda u shuncha oson hosil bo'ladi. Ularning barqarorligi metan tipidagi < birlamchi < ikkilamchi < uchlamchi tartibda ortganidan, uchlamchi alkilgalogenidlarning gidrolizi S_N1 ikkilamchilarniki har ikkala — S_N1 va S_N2 , metan tipidagi va birlamchi alkilgalogenidlarda esa S_N2 mexanizmda kechish ehtimolligi yuqori deyish mumkin. Tajribada bu xulosa tasdiqlanadi.

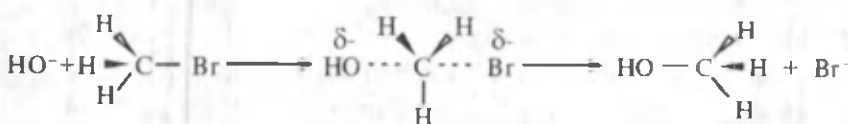
Oraliq bosqichda hosil bo'ladigan karbokation yassi tuzilishli, undagi uglerod atomi sp^2 -gibridlangan. Alkilgalogeniddagi sp^3 -gibridlangan uglerod atomi galogen ajralgandan keyin sp^2 -gibridlanishga o'tadi. Chunki shundagina karbokationdagi uchta elektron juft bir-biridan uzoq joylashadi va ularning o'zaro itarilishi nisbatan zaif.

Yassi tuzilishli karbokationga nukleofil o'ngdan va chapdan hujum qilishi mumkin:



Har ikkala tomondan hujum qilish ehtimolligi baravar bo'lganidan, reaksiya uchun optik faol uglerod atomini tutuvchi yoki izomer olinishidan qat'iy nazar, ularning aralashmasi — ratsemat hosil bo'ladi.

Reaksiya S_N2 mexanizmda kechganda bir bosqichda boradi. Nukleofilning hujumi va ketuvchi guruhning uzoqlashishi sinxron amalga oshadi:



O'tuvchan holat

O'tuvchan holat yassi tuzilishli va kiruvchi HO hamda ketuvchi Br guruhlar unga perpendikulyar joylashgan. Ushbu holatda sistema qandaydir lahzada mavjud, ya'ni shu holat orqali o'tadi. I birikmadagi uglerod atomi optik faol bo'lsa, *d* yoki *l* izomerning qaysi biri olinsa ham, reaksiya mahsuloti uning antipodidir. Jarayon davomida konfiguratsiya teskarisiga almashinadi.

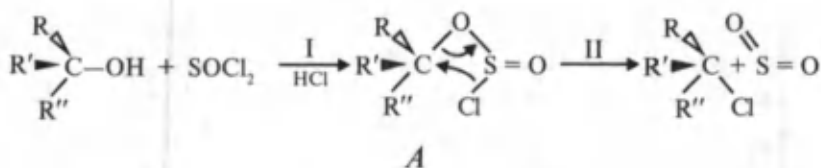
Nukleofil substratga galogen (Br) tomondan emas, chapdan hujum qilganda, nukleofil yaqinlashgan sayin, C—H bog'larning elektron juftlari undan qochib uzoqlasha boshlaydi. Qandaydir lahzada uglerod atomi chizmadagiday yassi ko'rinishda bo'ladi. Bu hali nukleofil molekulaga to'la kirib ulgurmagan, galogen esa chiqib ketmagan holatdir. Nukleofilning yanada yaqinlashsa C—H bog'larning elektron juftlarining uning juftidan qochadi va galogen o'z jufti bilan sinxron chiqib ketadi. Dastlabki konfiguratsiya teskarisiga almashinadi. Alkilgalogenid / qancha tarmoqlangan bo'lsa, nukleofilning uglerod atomiga fazoviy to'siqlar tufayli yaqinlashishi shuncha qiyin va reaksiyaning S_N2 mexanizmda kechishi S_N1 mexanizmdagiga qarama-qarshi birlamchi > ikkilamchi > uchlamchi tartibda osonlashadi. Shunday qilib, metan tipidagi va birlamchi alkilgalogenidlarda o'rin olish reaksiyalarining S_N2 , uchlamchilarda S_N1 tipda kechishga moyilligi kuchli. Ikkilamchi alkilgalogenidlarda esa reaksiya sharoitga qarab har ikkala mexanizmda ham borishi mumkin. Uchlamchi alkilgalogenidlarda reaksiyalarining S_N1 mexanizmda kechishga moyilligini oraliq bosqichda hosil bo'ladigan karbokationning barqarorligidan tashqari, fazoviy omillar bilan

ham tushuntiriladi. S_N2 reaksiyada o'tuvchan holatda uglerod atomi atrofida beshta o'rinbosar tutgani va ularning uchtasi hajmdor alkil radikallar bo'lganidan, o'tuvchan holat beqaror. Hajmdor o'rinbosarlar almashuvchi guruhga nisbatan β — holatda joylashganda ham S_N2 reaksiya tezligi pasayadi yoki jarayonning ushbu mexanizmida kechishi qiyinlashadi. Uchlamchi alkil-galogenidlarda reaksiyaning S_N1 , birlamchilarda esa S_N2 mexanizmida borish ehtimolligi kattaligi qat'iy xulosa bo'la olmaydi. Chunki, reaksiyaning kechish mexanizmi, karboniy ion hosil bo'lgandan keyin unga nukleofil qay darajada tezlik bilan hujum qila olishiga ham bog'liq. Hujum juda tez sodir bo'lsa, ketuvchi guruh hali to'la ketib ulgurmagan va nukleofilning karbokationga ketuvchi guruh tarafdin bo'ladigan hujumi, narigi tomondagiga nisbatan biroz kechikadi. Aralashmada shu izomerning miqdori kam bo'ladi. Ratsemt emas, optik faol modda olinadi. Reaksiya mahsulotlari ichida konfiguratsiyasi teskarisiga almashingani konfiguratsiyasi saqlangannikidan ustunlik qiladi. Ularning miqdorlari reaksiyaning o'tkazilish sharoitiga ham bog'liq. Erituvchi nukleofil rolini o'ynaydigan hollarda, masalan, u suv bo'lsa, nukleofilning hujumi tez sodir bo'ladi va solvatlash qobiliyati ham yuqori. Karbokationning solvatlanishi kuchli va ratsemt hosil bo'lish ehtimolligi katta. Aralashmada d yoki l-izomer miqdori ustun bo'la olmaydi.

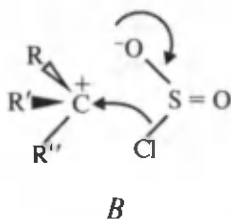
Shunday qilib, S_N1 tipdagi reaksiyalarda sharoitga qarab, konfiguratsiyaning teskarisiga almashinuvi yoki ratsemtlanish, goho bir vaqtning o'zida unisi ham bunisi amalga oshishi mumkin. Lekin ushbu reaksiyalar ichida jarayon davomida konfiguratsiya saqlanadiganlari ham ma'lum bo'lib, dastlabki modda va reaksiya mahsuloti bir xil konfiguratsiyaga ega bo'ladi. Tionil xlorid $SOCl_2$ yordamida OH^- guruhni Cl^- ga almashtirish ana shunday jarayon hisoblanadi. Reaksiya ikkinchi tartibli va uning tezligi har ikkala modda konsentratsiyasiga ham bog'liq:



Lekin bundan reaksiya S_N2 mexanizmida boradi degan qat'iy xulosa chiqarish yaramaydi. Chunki unda konfiguratsiya teskarisiga almashinuvi kerak edi. Amalda bu hodisa kuzatilmaydi. Reaksiya S_N2 mexanizmida borsa-yu, qanday qilib konfiguratsiya saqlanadi degan savol o'rinli. Buni shunday tushuntiriladi:



I bosqichda konfiguratsiyaning o'zgarishi amalga oshmaydi. Chunki C—O bog' bu bosqichda uzilmaydi. Bog' uziladigan II bosqichda esa, nukleofil Cl ning hujumi o'ngdan sodir bo'ladi. Keyingi tadqiqotlar oraliq mahsulot A ning ion juftlar hosil qilib parchalanishini, II bosqich S_N1 mexanizmga o'xshab ketishini ko'rsatdi:



Xlorsulfit ion (B) Cl va SO₂ ga juda tez parchalanadi va Cl⁻ karbokationga zudlik bilan, u yassi holatga o'tib ulgurmasdan hujum qiladi. Shu boisdan konfiguratsiyasi dastlabki spirtniki bilan bir xil mahsulot hosil bo'ladi.

Reaksiyani I bosqichda ajraladigan HCl ning protonini bog'laydigan asos piridin ishtirokida olib borilsa, u A birikmaga chapdan yaqinlashadi. — OSOCl sinxron chiqib ketadi va dastlabki spirt konfiguratsiyasi teskarisiga almashinadi. Jarayon S_N2 mexanizmida kechadi. Yuqorida ko'rganimiz reaksiyaning bunday kechishini ichki nukleofil o'rin olish mexanizmi* deyiladi.

Nukleofil o'rin olish reaksiyalarining kechishi bir qator boshqa omillar, ketuvchi guruhning hamda nukleofilning tabiatiga, erituvchiga, fazoviy ta'sirlar hamda reaksiyada katalizatorlar ishlatilishiga ham bog'liq. Bularga to'xtalib o'tamiz.

I. Ketuvchi guruhning tabiati

a) Reaksiya boruvchi markazda elektron zichlikni oshiruvchi α — holatda joylashgan elektron donor o'rinbosarlar S_N1, aksincha, uni kamaytiradiganlari esa S_N2 reaksiyani tezlashtiradi. Birinchi holda oraliq bosqichda hosil bo'ladigan karbokation barqarorligi ortadi. Ikkinchisida esa reaksiya boruvchi uglerod

* Inglizcha "Substitution Nucleophilic internae"

atomida musbat zaryad miqdori kamayib, o'tuvchan holatning barqarorligi oshadi va S_N2 mexanizm qulaylashadi.

b) Alkilgalogenid qancha oson ionlansa, S_N1 reaksiya tezligi ham katta. $R-X$ bog'ning geterolizi S_N2 tip reaksiyalar uchun ham muhim. Alkilgalogenidning ionlanishi unga muvofiq keladigan kislotaning kuchiga bog'liq. Kislotaga kuchli bo'lsa, $R-X$ bog' oson ionlanadi va S_N1 mexanizmida boruvchi reaksiya tezlashadi. Kislotalik kuchi



qatorda ortganidan, S_N1 mexanizmida boruvchi reaksiya ham shu tartibda tezlashadi. Ta'kidlanganidek, bog'ning geterolizi S_N1 reaksiyalar uchun juda muhim. O'lchami katta yod, brom atomlarining qutblanuvchanligi yuqori va ular fluor, xlor, oksigen va amino guruhlariga nisbatan oson almashinadi.

d) $C-X$ bog' ($X =$ galogen) energiyasi qancha kichik bo'lsa, S_N2 reaksiya tezligi shuncha yuqori. Bog'lar energiyasi



tartibda o'zgaraganidan, alkil yodidlarda reaksiya tez amalga oshadi.

g) ketuvchi guruhning elektrmanfiyligi. Bu S_N2 reaksiyalar uchun muhim. Uning elektrmanfiyligi qancha kichik bo'lsa, S_N2 reaksiya tezligi shuncha katta. Galogenlarning almashinish tezligi $I > Br > Cl > F$ qatorda kamayadi. Shu bois alkilsulfatlardagi $-OSO_2R$ va to'rtlamchi ammoniy asoslardagi $-NR_3X$ guruhlar oson, OH , NH_2 , SH lar esa juda qiyin — substratda faollashtiruvchi elektrondonor o'rinbosarlar mavjud bo'lgandagina almashinadi.

S_N2 o'rin olish reaksiyalarining tezligi yodli hosilalardan fluorlarga tomon kamayib borishiga sabab atom o'lchami kichik bo'lsa, bog' hosil qilib turgan juft fluor atomi yadrosiga yoddagiga nisbatan kuchli tortiladi va bog' qiyin uziladi. $C-X$ guruhdagi X atomning qutblanuvchanligi yuqori bo'lganda ham, u shuncha oson ajraladi.

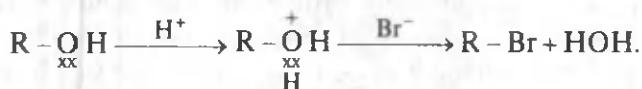
Nisbatan oson ajraluvchi guruhlariga kuchli kislotalar anionlari va tozilatlar kiradi.

Galogenlar atomlarining qutblanuvchanligi $I > Br > Cl > F$ kabidir. Chunki atomlarning o'lchami shu tartibda ortadi.

Ketuvchi guruhning asos xossasi kuchli bo'lganda, nukleofil uni shuncha qiyinlik bilan siqib chiqaradi.

RO^- , OH^- , NH_2^- kabi kuchli asos xossasiga ega bo'lgan

guruhlar odatdagi sharoitda almashina olmaydi. Kislotali muhitda protonlanish sodir bo'ladi va almashinish amalga oshadi. Chunki protonlanish natijasida yuzaga keladigan musbat zaryadli zarracha nukleofil hujumi uchun qulay markazga aylanadi:



Ftor atomining o'lchami kichikligi sabab, alkil ftoridlardagi C—F bog' energiyasi katta bo'lishiga qaramasdan, ularning konsentrlangan sulfat kislotadagi eritmalarida ftor atomi nukleofil reagentlarga almashinadi. Nihoyat, ion yoki guruhning o'lchami qancha katta bo'lsa ham, uning nukleofilik qobiliyati yuqori. Ionni uni o'rab turgan erituvchining qutbli molekulalaridan ajratish — solvat qobiqli buzish uchun kam energiya sarflanadi. Qolaversa, erituvchi molekulalari solvatlangan atom yoki ion yadrosi tomonidan zaif tortilib turgani bois shunday bo'ladi.

II. Kiruvchi guruh-nukleofil reagent ta'siri. Nukleofil reagentdagi o'zgarishlar S_N1 reaksiyalar tezligiga ta'sir ko'rsatmaydi. Jarayon S_N1 mexanizmda kechganda esa bunday ta'sir kuzatiladi. Reagentning nukleofiligi qancha yuqori bo'lsa, reaksiya tezligi ham katta. Istalgan reagentning nukleofiligi uning asosligi bilan bir xil deb qarash mumkin. Chunki asoslar ham, nukleofil reagentlar ham oson beriluvchi elektron juftini tutadi. Ammo ular o'rtasida farq bor. Nukleofilik — musbat zaryadlangan uglerod yoki boshqa atomlarga, asoslik esa protonga bo'lgan moyillikdir. Shu bilan birga nukleofil reagentlar kuchli asos hisoblanadi va substrat molekulasidan proton tortib oladi. Vodorodi tortib olinayotgan uglerod atomiga qo'shni uglerod galogen atomi bilan bog'langan hollarda jarayon oson kechadi va proton vodorod galogenid ko'rinishida ajraladi. Proton qo'shni uglerod atomlarining nisbatan kam gidrogenlanganidan ajralishi ma'lum. Qo'shbog' molekulaning chetida emas, o'rtasida joylashgan alken hosil bo'ladi (Zaysev qoidasi).

Nukleofil reagentlarga H^- , NH_2^- , OH^- , RO^- , RS^- , RCOO^- , X^- (galogenlar), HSO_3^- , CN^- , $\text{RC}\equiv\text{C}^-$, $\text{H}_2\overset{\text{xx}}{\underset{\text{xx}}{\text{O}}}$, $\overset{\text{xx}}{\text{x}}\text{NH}_3$, $\text{H}_2\overset{\text{xx}}{\underset{\text{xx}}{\text{S}}}$, $\text{C}_2\text{H}_5\overset{\text{xx}}{\underset{\text{xx}}{\text{O}}}\text{H}$, R^-MgBr , R^-Li , LiAlH_4^- , $\text{C}_6\text{H}_5\overset{\text{xx}}{\underset{\text{xx}}{\text{O}}}$ va barcha karbanionlar kiradi. Element organik birikmalardagi uglevodorod radikallarida hamda gidridlardagi vodorod atomlarida

manfiy zaryad yig'ilgan va ular nukleofil reagent hisoblanadi.

Metall qaytaruvchilar Na , Sn^{2+} va $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ham nukleofil reagentlardir. Reagentning nukleofillik kuchi, uning substrat bilan kovalent bog' hosil qilish uchun o'zining umumlashmagan yoki anion juftini oson yoki qiyin berishi bilan belgilanadi va ushbu omillarga bog'liq:

- 1) nukleofil markaz-manfiy zaryadlangan atomda zaryadning yig'ilganlik darajasi;
- 2) shu zaryadning oson yoki qiyin berilishi;
- 3) Nukleofil markazning o'lchami;
- 4) reagent eritilgan — reaksiya olib borilayotgan erituvchining qutbliligi;
- 5) reagentning barqarorligi hamda asoslik xossasi.

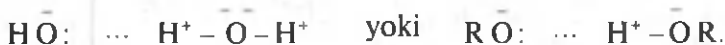
Nukleofil markazda manfiy zaryad qancha ko'p yig'ilgan bo'lsa, reagentning nukleofilligi ham yuqori. Shunga ko'ra,

$\overset{\text{xx}}{\text{R}}\overset{\text{xx}}{\text{O}}^-$, $\overset{\text{xx}}{\text{H}}\overset{\text{xx}}{\text{O}}^-$, $\overset{\text{xx}}{\text{R}}\overset{\text{xx}}{\text{S}}^-$ anionlar, $\overset{\text{xx}}{\text{R}}\overset{\text{xx}}{\text{O}}\text{H}$, $\overset{\text{xx}}{\text{H}}\overset{\text{xx}}{\text{O}}\text{H}$, $\overset{\text{xx}}{\text{R}}\overset{\text{xx}}{\text{S}}\text{H}$ neytral molekullarga nisbatan kuchli nukleofildir.

$\overset{\text{xx}}{\text{R}}\overset{\text{xx}}{\text{O}}^-$, $\overset{\text{xx}}{\text{R}}\overset{\text{xx}}{\text{N}}\text{H}_2$ larning muvofiq ravishda $\overset{\text{xx}}{\text{H}}\overset{\text{xx}}{\text{O}}^-$ va $\overset{\text{xx}}{\text{N}}\text{H}_3$ ga nisbatan nukleofillik xossasining kuchliligini ham radikalning +J bilan tushuntirish mumkin. Nukleofil reagent o'z juftini substratga qancha oson bersa, uning nukleofillik kuchi ham shuncha katta. Galogen anionlari — F^- , Cl^- , Br^- , I^- nukleofilligining ftdan yodga tomon ortib borishi hamda oltingugurt tutuvchi nukleofil reagentlar faolligining, xuddi shunday kislorod tutuvchilarga nisbatan yuqoriligi bu fikrni tasdiqlaydi.

Manfiy zaryad yig'ilgan atom kovalent radiusi ortsa ham, reagentning nukleofilligi kuchayadi. Nukleofillik kuchining reagent o'lchami bilan to'g'ri proporsional bog'lanishda ekanligi sababini ikki xil tushuntirish mumkin. Avvalo, atom o'lchami katta bo'lsa, sirtqi qavat elektronlari bilan yadroning tortishishi zaiflashadi. O'z navbatida, atomning umumlashmagan yoki anion jufti oson beriladi. Ikkinchidan, atom o'lchami kattalashsa, u tez qutblanadi. Chunki sirtqi qavat elektronlari yadrodan uzoqda va ularning yadroga nisbatan siljishi yengillashadi. Reaksiyalarda ishlatiladigan erituvchilarning deyarli barchasi u yoki bu darajada qutbli bo'lganidan, ular nukleofil reagentni solvatlaydi. Nukleofil

o'lchami qancha kichik bo'lsa, uni shuncha ko'p miqdordagi erituvchining qutbli molekulari o'rab oladi va solvat qobiq barqaror. Reagent o'lchamining kattalashishi solvatlanishni susaytirib, solvat qobiqning barqarorligini kamaytiradi. Nukleofil reagent substratga ta'sir qilishdan oldin, solvat qobiqdan ajralishi zarur. Solvatlanish kuchsiz bo'lganda, reagentning undan ajralishi oson va reagentning faolligi hamda nukleofiligi yuqori. Demak, reagentning nukleofilik kuchiga erituvchi bevosita ta'sir ko'rsatadi. Agar biron reaksiyada reagentning nukleofilik kuchini oshirish zarur bo'lsa, uni butunlay solvatlamaydigan yoki juda zaif solvatlaydigan erituvchi tanlanadi. Ba'zan, nukleofil reagent erituvchi molekulari bilan vodorod bog'lar hosil qilishi mumkin. Ushbu bog' tarkibida kuchli qutblangan vodorod atomlarini tutuvchi erituvchilar bilan ayniqsa oson yuzaga keladi. Nukleofil reagent — erituvchi o'rtasida bunday bog'lanishning hosil bo'lishi, uning nukleofilik kuchini kamaytiradi. Chunki nukleofil o'zining manfiy zaryadi yoki elektron juftini kuchli qutblangan vodorod atomi bilan „baham“ ko'radi:

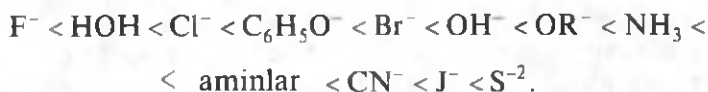


Nukleofil o'z juftini substratga kovalent bog' hosil qilish uchun berishdan oldin bu juft „bo'shashi“ zarur. Boshqacha aytganda, vodorod bog'ni uzish darkor. Oltingugurt bilan bog'langan vodorod atomi vodorod bog'lanish hosil qilmasligi ma'lum. Shu boisdan oltingugurtning umumlashmagan jufti kislorodnikiga nisbatan oson beriladi va oltingugurt kislorodga nisbatan kuchli nukleofil hisoblanadi. Qolaversa, oltingugurt atomining o'lchami ham nisbatan katta. Nukleofil reagent qancha beqaror bo'lsa, uning faolligi ham shuncha yuqori. Barqaror bo'lganda, aksincha qonuniyat kuzatiladi. Asoslik kuchi ham nukleofilikka o'xshab elektron juftni oson berish bilan belgilanishi ma'lum. U holda kuchli asos, kuchli nukleofil hamdir. Haqiqatan

ham, gidroksil anion $\text{H} - \overset{\text{xx}}{\underset{\text{xx}}{\text{O}}} - \text{H}$ ga nisbatan kuchli asosdir.

$\overset{\text{xx}}{\text{H}} \overset{\text{xx}}{\text{O}}^-$ ning suvga nisbatan kuchli nukleofil ekanligi ham tajribada aniqlangan. Lekin asoslik va nukleofilik o'rtasida muvofiqlik doim kuzatilavermaydi. Ma'lumki, protonga bo'lgan moyillik asoslikni belgilovchi eng muhim omildir. Nukleofil substratdan proton tortib olganda, uning nukleofilik kuchi asoslik kuchiga muvofiq

keladi. Boshqa reaksiyalarda esa bu muvofiqlik mavjud emas. Chunki asoslik ta'kidlanganidek protonga, nukleofillik musbat zaryadlangan uglerod atomi yoki boshqa zarrachaga elektron berishdir. Demak, nukleofillik asoslikka nisbatan umumiy tushuncha hisoblanadi. Quyida eng muhim reagentlarni ular nukleofilligining ortib borishi tartibida joylashtirilgan:



Nukleofillik va asoslik o'rtasidagi yana bir farq shuki, nukleofillik reaksiya tezligini ifodalovchi kinetik kattalik, asoslik esa reagentning termodinamik xarakteristikasidir, ya'ni muvozanat holatini ifodalaydi. Reagentning nukleofilligi bilan asosligini taqqoslashda, hujum qilinuvchi atom ikkala holda ham bir xil bo'lishi zarur. $CH_3CH_2O^-$, HO^- kabi kuchli asoslar, kuchsiz asos CH_3COO^- ga nisbatan kuchli nukleofil reagentlar hisoblanadi. Shunday qilib, o'rin olish reaksiyalarida reagentning nukleofilligi qancha kuchli bo'lsa, jarayonning S_N2 mexanizmida borish ehtimolligi yuqori. Alkilgalogenidlardagi nukleofil o'rin olish ushbu nukleofil reagentlardan H_2O yoki CH_3COO^- ishlatilganda S_N1 , $C_2H_5O^-$ dan foydalanilganda esa S_N2 mexanizmida kechadi. Nukleofilning konsentratsiyasi oshirilsa, S_N1 mexanizmida boruvchi reaksiya tezligi o'zgarmaydi. S_N2 reaksiya tezligi esa ortadi. S_N1 reaksiyalarda nukleofil reaksiyaning tezligini belgilovchi bosqichda qatnashmagani, S_N2 mexanizmida kechuvchi reaksiyalarda esa ishtirok etgani uchun shunday bo'ladi.

Ko'pchilik hollarda nukleofillik va asoslik muvofiq keladi. Asoslik kuchli bo'lsa, nukleofillik ham shuncha yuqori. Masalan, $C_2H_5O^- > C_6H_5O^- > CH_3COO^- > NO_2^- > HO^- > CCl_3COO^- > C_6H_5SO_3^-$ qatorda asoslik susayishi bilan nukleofillik ham kamayadi.

III. Erituvchi ta'siri. Nukleofil o'rin olish reaksiyalarida erituvchilar juda katta rol o'ynaydi. Ular har ikkala mexanizmida boruvchi reaksiyalarga ham ta'sir ko'rsatadi. Erituvchilarni klassifikatsiyalashda ularning kislotalik yoki asoslik hossalari e'tiborga olinishi ma'lum. Chunki istalgan erituvchi tabiatan kislota, asos yoki amfoter xossali moddadir. Erituvchilarni protonli, aproton va elektrofil xossasi kuchli, shuningdek, nukleofilligi yoki elektrofilligi sezilarsiz bo'lgan tiplarga ajratish qabul qilingan.

Protonli erituvchilarga suv, spirtlar, karbon kislotalar, fenollar, ammiak, aminlar kiradi. Triflor sirka kislota va ftorsulfon kislota (FSO_3H) larni ham protonli erituvchilarga kiritishadi. Protonli deyilishiga sabab, ular tarkibida proton ko'rinishida oson ajraladigan yoki vodorod bog'lar hosil qila oladigan vodorod atomlarini tutadi. Ushbu vodorod atomi kislota tabiatiga ega. Protonli erituvchilar muayyan sharoitda o'zidan proton ajratadi va reagentning anion qismi bilan vodorod bog' hosil qilib, faqat anionlarnigina solvatlaydi. H_2O , ROH , RCOOH kabi protonli erituvchilar qattiq kislotalar yo asoslar hisoblanadi va qattiq kislotalar hamda qattiq asoslarni barqarorlashtiradi. Protonli erituvchining ketuvchi guruhga moyilligi erituvchining kislotaligi kuchayishi bilan ortadi:



Demak, protonli erituvchilar anionni solvatlab, uning asosligi hamda nukleofilligini kamaytiradi va nukleofil reaksiya-larning borishini qiyinlashtiradi.

Nukleofil aproton erituvchilar. Bularga dioksan (2,21)*, dietilefir (4,22), 1,2-dimetoksietan (7,2), tetragidrofuran(7,39), atseton(20,5), geksametilfosforotriamid (GMTA, 30), dimetil formamid (DMF, 36,7), atsetonitril (37,5), nitrometan (38,6), tetrametilsulfon yoki sulfolan (44,0), dimetilsulfoksid (DMSO, 48,9), etilenkarbonat (64,6) lar kiradi. Dielektrik singdiruvchanligi o'n beshdan katta bo'lganlar bipolyar aproton erituvchilar hisoblanadi va reaksiyalarni o'tkazishda juda muhim. Protonli erituvchilardan farq qilib, ular $\text{R}-\text{X}$ ni ionlay olmaydi. Lekin dielektrik singdiruvchanligi 40 dan katta bo'lganlari uni ion jufti — R^+X^- holda dissotsiatsiyalaydi. Bipolyar aproton erituvchilar tarkibida umumlashmagan elektron jufti bo'lgan atomlar tutadi. Ularda kationlar protonli erituvchilarga nisbatan kuchli solvatlanganidan, anion o'zining yuqori reaksiyaga kirishish qobiliyatini saqlab qoladi. Shu boisdan keyingi yillarda asos reagentlar ishtirok etadigan nukleofil reaksiyalarda aproton erituvchilar, ayniqsa, dimetil formamid va dimetilsulfoksid ko'p ishlatiladi. Bu erituvchilarning qutbliligi yuqori bo'lgani bilan ionlay olish qobiliyati haddan tashqari zaif va ularda $\text{S}_{\text{N}}1$ reak-

* Qavs ichida erituvchining dielektrik singdiruvchanligi keltirilgan.

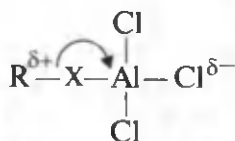
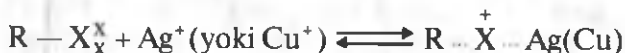
siyalar juda qiyin kechadi. Aksincha, bipolyar aproton erituvchilarda S_N2 reaksiyalar nisbatan oson boradi. Protonli erituvchilarda esa buning aksi kuzatiladi. Ularda yuqori temperaturada boruvchi nuqleofil o'rin olish aproton erituvchilarda xona temperaturasida kechadi. Reaksiya mahsuloti unumi ham yuqori. Elektrofil xossalari erituvchilarga Lyuis kislotalari kiradi. Ular bo'sh orbitallar tutadi va anionlar, shuningdek, elektron zichligi katta bo'lgan markazlar bilan ta'sirlashadi. Ushbu erituvchilarga oltingugurt (IV)-oksid, bor va alyuminiy galogenidlar, rux xlorid, surma pentagalogenid, kumush tuzlari, simob xlorid va misning galogenid tuzlari kiradi. Erituvchining qutbliligi ortsa, muayyan sharoitda S_N1 reaksiyalar tezligi oshadi. S_N2 reaksiyalar tezligi esa uncha o'zgarmaydi. Hatto ba'zi hollarda biroz kamayadi. Chunki erituvchining qutbliligi ortsa, uning qutblay olish xususiyati kuchayadi. Undan tashqari, qutbli erituvchilar S_N1 reaksiyalarda hosil bo'lgan ionlarni kuchli solvatlab, barqarorligini oshiradi va ularning qayta uchrashishiga — reaksiyaning teskari yo'nalishda borishiga yo'l qo'ymaydi. S_N1 va S_N2 reaksiyalar tezligi o'tuvchan holatning solvatlanish darajasiga ham bog'liq. Erituvchilar alifatik va aromatik qatordagi nuqleofil o'rin olish reaksiyalariga bir xil darajada kuchli ta'sir ko'rsatadi.

Xulosa shuki, S_N1 mexanizmida boruvchi reaksiyalarda kation va anionlar hosil bo'lganidan, erituvchi shu kation va anionlarni qancha kuchli barqarorlashtira olsa, reaksiyaning shu mexanizmida borish ehtimolligi katta. Bunday erituvchilarga suv, organik moddalarning juda suyultirilgan eritmalari, chumoli kislotalar kiradi. S_N2 tip reaksiyalarda erituvchi sifatida atseton va etanol ishlatiladi.

Bipolyar aproton erituvchilarda reaksiyaning S_N2 mexanizmida kechishga moyilligi kuchli. Protonli erituvchilarda esa buning aksi kuzatiladi. Masalan, chumoli kislotada S_N1 reaksiya S_N2 ga nisbatan 10^4 marta tezroq boradi. Dimetilsulfoksidda esa, u 10 marta sekinlashadi. Erituvchini to'g'ri tanlash bilan, agar reaksiya S_N1 va S_N2 mexanizmlarda bora olsa, ularning keragida kechadigan qilish mumkin. Ta'kidlash lozimki, bipolyar aproton erituvchilar suvsiz bo'lsa, S_N2 mexanizm qulaylashadi. Erituvchiga suv aralashgan bo'lsa, u anionlarni solvatlagani uchun, S_N2 mexanizm tezligi pasayib, S_N1 reaksiya tezligi ortadi.

IV. Katalizatorlar ta'siri. Nukleofil o'rin olish reaksiyalarida katalizator sifatida Lyuis kislotalari — $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $HgCl_2$, BF_3 ,

$(C_2H_5)_2O, Ag^+, Cu^+$ ishlatiladi. Ular ketuvchi guruhni bog'lab uning ajralishini tezlashtiradi

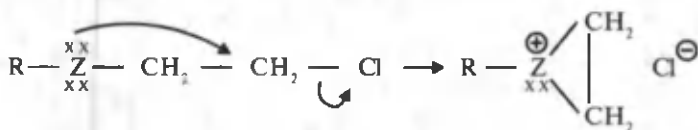


Ag^+ va Cu^+ ishlatilganda galogenid-anion tuz holida cho'kmaga tushadi. Nukleofil reagent reaksiyada bir vaqtning o'zida erituvchi rolini ham bajarsa, bunday reaksiyalarni solvoliz deyiladi.

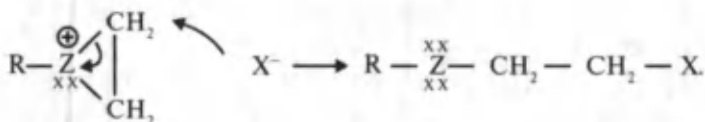
Qo'shni guruhlar ishtiroki yoki anximer (sinartetik) effekt

Konfiguratsiya o'zgarmasdan qoladigan ko'pchilik S_N2 reaksiyalar ma'lum. Ushbu jarayonlarda reaksiya boradigan uglerod atomi yonida manfiy zaryadlangan yoki o'zida bo'linmagan elektron jufti tutuvchi nukleofil joylashgan bo'ladi. Nukleofil rolini O, S, N va ba'zan uglerod atomlari o'ynashi mumkin.

Eng muhim shunday nukleofil guruhlariga J, Br, Cl (zaif), $HO^-, RO^-, O^-, ^-OCOR, HS^-, RS^-, S^-, \bar{N}H_2, \bar{N}HCOR, COOH(COO^-), COOR$ hamda olefinlar va arenlardagi $C=C$ bog'lar kiradi. Nukleofillar va ketuvchi guruh ikkita uglerod atomlari orqali ajratilgan bo'lsa, ular „ichki“ nukleofil rolini bajaradi. Bunda „molekula ichida ketuvchi guruhning o'rmini olish reaksiyasi“ sodir bo'ladi

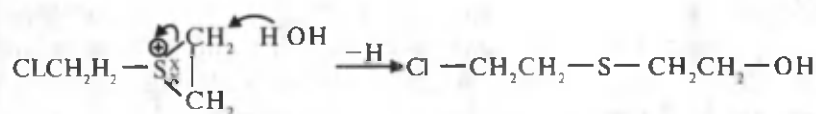
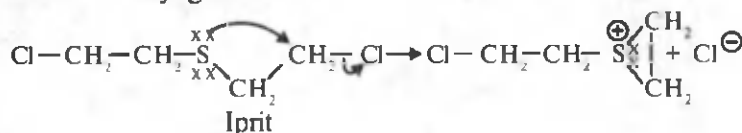


Hosil bo'lgan halqasimon kationning kimyoviy faolligi yuqori va nukleofil reagent bilan ta'sirlashadi:



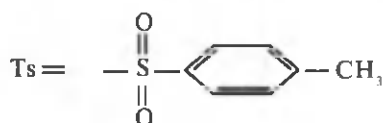
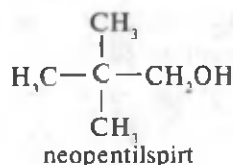
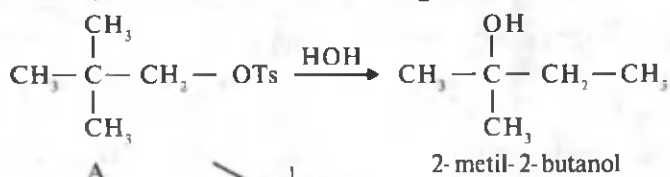
Qo'shni guruhning ta'siri tufayli oraliq mahsulot yoki reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda hosil bo'ladigan o'tuvchan holatning barqarorligi oshadi. Bu hodisani ichki molekulyar kataliz deyiladi. Chunki qo'shni guruhlarning ta'siri tufayli jarayon tezlashadi.

Iprit [bis-(2-xloretil) sulfid]-teriga ta'sir ko'rsatuvchi kuchli zaharli moddaning gidrolizlanishi qo'shni guruh ishtirokida boruvchi reaksiyaga misoldir:

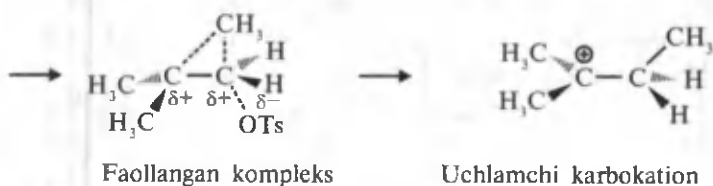
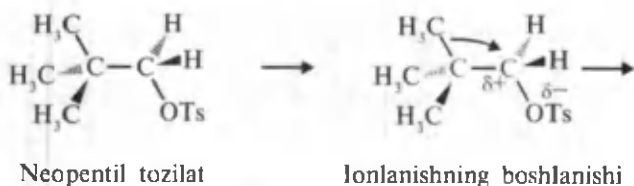


Oltinugurt o'rnini azot atomi olishidan hosil bo'ladigan ipritning azotli analogi $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ gidrolitik parchalanganda hosil bo'ladigan halqasimon tuzilishli immoniy hosilalari ham kuchli zaharli moddalar hisoblanadi.

Qo'shni guruhning ishtiroki reaksiya tezligini belgilaydigan bosqichda sodir bo'lganda, jarayon tezligining ortishiga doir yana bir misol keltiramiz. Neopentil tozilat A gidrolizlanganda neopentilsipit emas, 2-metil-2-butanol olingan:

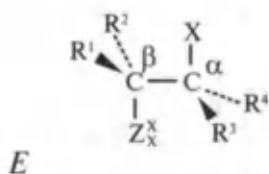


Sababi, tozilat anionning ajralishi va metilanionning siljishi bir vaqtning o'zida sinxron amalga oshadi. Reaksiyada neopentilkation emas, 2-metil-2-butil kation hosil bo'ladi:



Qayta guruhlanish ionlanish bilan birga amalga oshishiga, ionlanish yuzaga kelgach, qayta guruhlanish sodir bo'lmisligiga sabab, qayta guruhlanish bilan kehadigan ionlanishning faollanish energiyasi, birlamchi karbokation yuzaga kelgandan keyin amalga oshadigan uning qayta guruhlanish reaksiyasinikidan kichik. Faollanish energiyasining kamayishiga, vujudga kelgan musbat zaryadning ikkita uglerod atomi o'rtasida taqsimlanishi sababchi hisoblanadi. Ushbu uglerod atomlarining bittasi uchlamchidir. Darhaqiqat, metil anionining siljishi tufayli ionlanish yuzaga keladi. Siljish ionlanish bilan sinxron kechib, reaksiyani tezlashadigan bunday jarayonlarni anximer tezlashuvchi deyiladi.

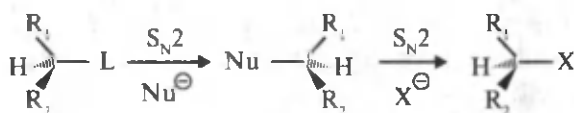
S. Uinsteyn bu hodisani „anximer yordam“, K. Ingold esa „sinartetik tezlashuv“ deb atashni taklif qildi. Ilmiy va ilmiy-uslubiy adabiyotlarda „qo'shni guruhlar ishtiroki“ degan ibora ham qo'llaniladi. Qayta guruhlanish tufayli uchlamchi va ikkilamchi karbokationlar hosil bo'lishiga va anximer tezlashuvchi reaksiyalar mavjudligiga sabab, birlamchi karbokationlar barqarorligining juda kamligi bois ularning hosil bo'lishining qiyinligidir. Qo'shni guruhlar ta'siri bilan kehadigan reaksiyalar muayyan stereokimyoviy talablarga javob berishi zarur. Bu talab shundan iboratki,



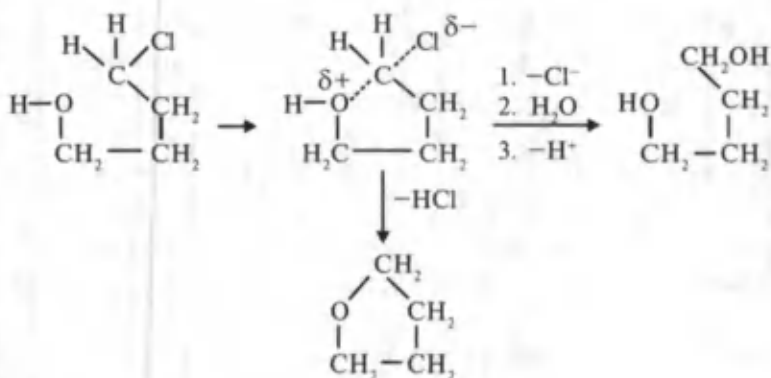
E formuladagi kabi tuzilishli birikmada $R^1 \neq R^2 \neq R^3 \neq R^4$ hech bo'lmaganda $R^1 = R^3 \neq R^2 = R^4$ (treoizomerlar), yoki $R^1 = R^4 \neq R^2 = R^3$ (eritroizomerlar) bo'lish sharti bajarilishi talab qilinadi.

Qo'shni guruh ta'sirida boradigan jarayonlar ichki S_N2 reaksiyalar hisoblanadi va o'tuvchan holat chiziqsimon tuzilishli bo'lsa, reaksiyalarning borishi qulaylashadi. Qo'shni guruh chiqib ketuvchi o'rinbosarga nisbatan *E* formuladagidek trans-holatda joylashishi zarur.

Anximer tezlashuvchi reaksiyalarda konfiguratsiya aslida o'zgarmasdan qoladimi yoki konfiguratsiyaning saqlanishi reaksiya davomida uning ikki marta inversiyasi tufayli vujudga keladimi degan savol tug'iladi. Tadqiqotlar konfiguratsiyaning saqlanishi uning ikki marta inversiyasi tufayli sodir bo'lishini ko'rsatdi. Ikki bosqichning har birida reaksiya S_N2 mexanizmda kechadi



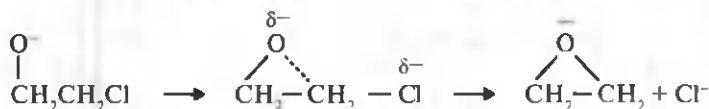
Ko'rib o'tilgan ipritning va neopentiltozilantning gidrolizlanish reaksiyalarida ichki nukleofil vazifasini muvofiq ravishda oltingugurt hamda uglerod atomlari bajaradi. Ichki nukleofil rolini azot, galogen atomlari, hatto qo'shbg' ham o'ynashi mumkin. Misollar ko'ramiz. Oksi guruh juda kuchli nukleofil hisoblanmasa ham, anximer tezlashuvni vujudga keltiraoladi. 4-xlorbutanolning solvolizi, 2-xloretanolnikiga nisbatan 1000 marta tez boradi. Reaksiyada tetragidrofuran ham hosil bo'ladi. Ikkinchidan, 2-xloretanol suvli yoki suyultirilgan kislota eritmalarida gidrolizlanganda, reaksiya S_N2 mexanizmda kechadi va 1,2-diol olinadi. Har ikkala holatni oksiguruhning induktiv ta'siri tufayli deb tushuntirish o'rinsiz. Chunki bu guruh molekulaning bir chetida, u ta'sir ko'rsatadigan uglerod atomi esa ikkinchi tomonida joylashgan. Ushbu hodisani gidroksil guruh ishtirok etadigan besh a'zoli halqasimon o'tuvchan holatning vujudga kelishi, ya'ni oksiguruhning anximer ta'siri bilan tushuntiriladi:



4-xlorbutanoldagi galogen bilan bog‘langan uglerod atomining kimyoviy faolligiga gidroksil guruhning induktiv ta‘siri sababchi deb qarash mumkin. Lekin bu tahmin asossiz, chunki ularni ikkita uglerod atomlari ajratib turadi. Induktiv ta‘sir esa uzoqqa berilmaydi. Reaksiya mahsulotlari ichida tetragidrofuran A ning mavjudligi, jarayonda gidroksil guruhning anximer ta‘sirini tasdiqlaydi.

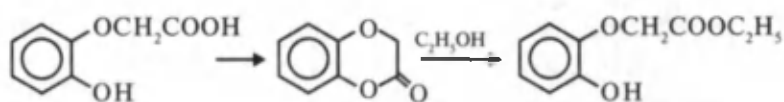
5-xlorpentanolning solvolizi 2-xloretanolnikiga nisbatan 100 marta tez boradi. Reaksiya mahsulotlari ichida tetragidropiran ($C_5H_{10}O$) ham mavjudligi aniqlangan.

Oksiguruh va galogen yonma-yon joylashgan birikmalar degidrogalogenlanganda epoksi halqa yuzaga keladi. 2-xloretanol-dan etilat anion $C_2H_5O^-$ ta‘sirida epoksietan hosil bo‘lishi, etilxlorid va etilat aniondan Vilyamson usuli bo‘yicha dietilefir sintez qilish reaksiyasiga nisbatan bir necha ming marta tezroq boradi. Buning sababi ham, kuchli nukleofil reagent hisoblangan qo‘shni manfiy kislorod atomining ishtiroki bilan tushuntiriladi:



Fenoksisirka kislota halqasining orto-holatiga oksi guruh kiritilsa, kislotaning gidrolizi o‘n marta kuchayadi. Meta- va para-holatlardagi o‘rinbosarlar esa reaksiya tezligiga ta‘sir ko‘rsatmaydi. Buning sababi shundaki, orto-oksiguruh anximer

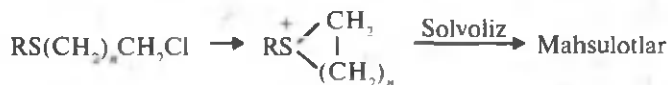
tezlashtiruvchi ta'sirga ega. U karboksil guruh bilan lakton hosil qiladi:



Aralashmada lakton borligi, IQ-spektrda karbonil guruh maksimumini kuzatish bilan isbotlangan.

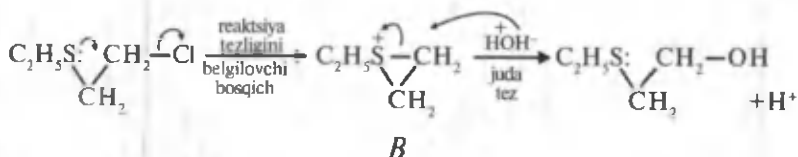
Kislorod atomi ichki nukleofil — anximer tezlatuvchi rolini o'ynaydigan reaksiyalarga yana α - va β -galogenid kislotalarning ishqorlar ta'sirida α - hamda β - oksikislotalarga, ε - galogenkislotalarning lakton va oksikislota aralashmasiga aylanish reaksiyalarini keltirish mumkin. Bularning barchasida karboksilat -anion anximer ta'sir ko'rsatadi. Kislorod atomi ichki nukleofil vazifasini bajaradi.

Anximer tezlashuvni oltingugurt va azot atomlari ham vujudga keltira oladi. Oltingugurt atomining ana shunday xossasi bilan ipritning gidrolizlanishi misolida tanishib o'tildi. Reaksiyalarda intermediat halqasimon sulfoniy kation yuzaga keladi.

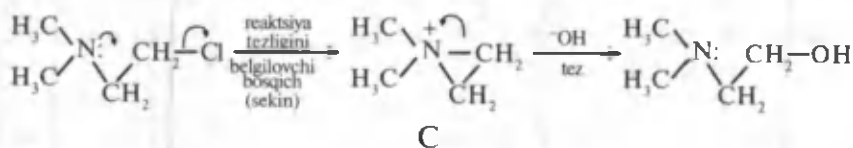


Besh va olti a'zoli sulfoniy ionlar ancha barqaror va reaksiya mahsulotlari aralashmasidan xlorplatinatlar holida ajratib olingan.

Jarayon davomida besh va olti a'zoli halqasimon tuzilishli oraliq mahsulotlar hosil bo'lishi bilan kechadigan tioefirlarning solvoliz reaksiyalarining tezligi, kuchlanishi katta halqali intermediatlar yuzaga kelishi bilan amalga oshadigan tioefirlarnikiga nisbatan katta. Ichki nukleofil rolini oltingugurt atomi o'ynaydigan o'rin olish reaksiyalari xuddi shu vazifani kislorod atomi bajaradigan jarayonlarga nisbatan tezroq boradi. Bunga sabab kislorod atomi elektrmanfiyiligidan yuqoriligi va umumlashmagan elektron juftini qiyin berishidir. Masalan, bir xil sharoitda tioefir $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ efirga nisbatan 10000 marta tez gidrolizlanadi. Bu farqni ushbu molekullardagi sterik yoki induktiv ta'sirlar bilan tushuntirib bo'lmaydi. Uni oltingugurt atomining umumlashmagan juftini oson berib, halqasimon sulfoniy tuzini hosil qilishi bilan izohlandi:



ClCH₂CH₂OC₂H₅ efirdagi kislorod atomining elektrmanfiyligi yuqori bo'lganidan, umumlashmagan juftini juda qiyin beradi. Halqasimon tuzilishli tuz yuzaga kelmaydi va xlor atomi odatdagi o'rin olish reaksiyalaridagidek qiyin ajraladi. Azot atomining elektrmanfiyligi kislorodnikidan kichikligi bois, azot tutuvchi birikmalar ham xuddi shunday oltingugurtlilarga o'xshab immoniy tipidagi halqasimon tuzilishli kationlar hosil qiladilar. Bu kation oson gidrolizlanadi:



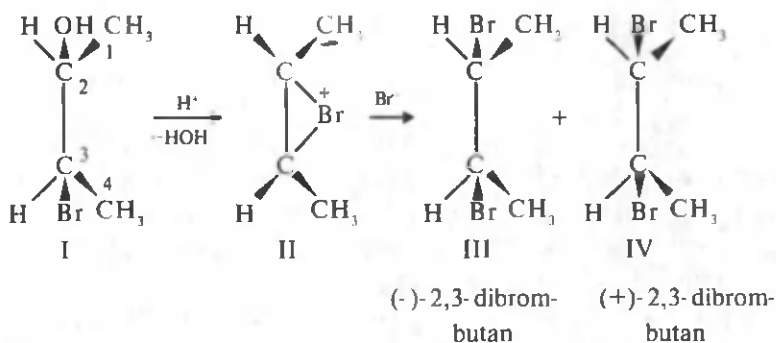
Oraliq mahsulot — C kationning gidrolizi xuddi shunday oltingugurt tutuvchi B nikiga qaraganda qiyin boradi. C kation nisbatan barqaror va sekin gidrolizlanadi. Sababi, azot atomi o'rtadagi bog' hosil qilib turgan elektron juftini mahkam ushlab turadi.

Ko'rib o'tilgan anximer tezlashuvchi yoki qo'shni guruhlar ishtirokida boruvchi reaksiyalarning barchasida ichki nukleofil qaysi uglerod atomiga hujum qilsa, tashqi nukleofil OH⁻, HOH ning hujumi ham shu atomga qaratiladi. Halqa uziladi va nukleofil dastlab ta'sir qilgan atomga hujum qiladi. Halqadagi uglerod atomlari turlicha almashingan — birlamchi, ikkilamchi bo'lsa, hujum eng kam almashingan, ya'ni avval boshda hujum qilingan atomga yo'naladi. Sababi, alkil guruhlarning musbat induktiv effekti tufayli, shu uglerod atomidagi musbat zaryad uncha kamaymagan.

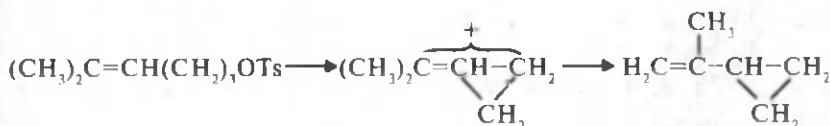
Galogenlar ham ichki nukleofil sifatida anximer ta'sir ko'rsatishlari mumkin. Ular elektron bersa, ikki valentli bo'lishi hamda musbat zaryadlanishi zarur. Shunga qaramasdan, qo'shni guruhlar ishtirokida tezlashuvchi reaksiyalar dastlab brom atomi ishtirokida kuzatilgan.

Treo- trans- (—) 3-brombutanol-2 ga vodorod bromid ta'sir ettirilganda reaksiya S_N2 mexanizmda bormasligi — asimmetrik

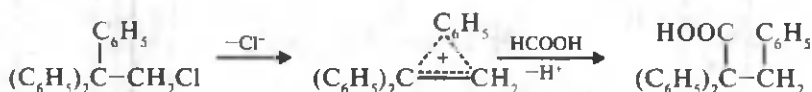
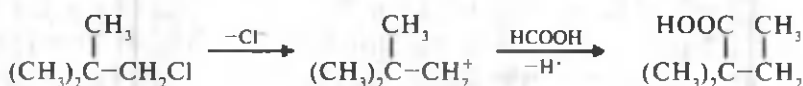
markazlarning ikkalasida ham inversiya sodir bo'lmagligi, (+)-stereoizomer bilan reaksiya o'tkazilganda esa, har ikkala markaz ham inversiyaga uchrashi aniqlandi. Demak, ushbu markazlardagi uglerod atomlari qandaydir yo'sinda o'zaro bog'liq. Ulardan biri qanday konfiguratsiyada bo'lsa, ikkinchisi ham shunga o'tadi. Uglerod atomlarining bir-biriga bunday ta'siri brom orqali sodir bo'ladi. Brom qo'shni uglerod atomiga bo'linmagan elektron juftlaridan bittasini berib, ichki nukleofil rolini bajaradi, bir vaqtning o'zida -OH ajraladi:



III izomer hosil bo'lishida C_2 atomga bromkationi formula yotgan qog'oz tekisligining narigi, nukleofil Br^- esa shu tekislikning berigi — ustki tomonidan, IV izomer hosil bo'lganda esa brom kationi qog'oz tekisligining ustki, nukleofil reagent pastki tomonidan yaqinlashadi. Galogenlardan xlor va yodning anximer ta'sir ko'rsatishi — reaksiya tezligini oshirishi ham ko'pchilik reaksiyalarda kuzatilgan. Kutilganidek, xlor bromga nisbatan kuchsiz, yod esa kuchli anximer ta'sirga ega. Qo'shbog'lar va aromatik sistemaning π -elektronlari anximer ta'sir ko'rsatadigan reaksiyalar ham ko'p uchraydi. Masalan, 4-metilpenten — 3-iltzilarning atsetolizi anximer tezlanish bilan kechadi. Reaksiyaning normal kechish mahsuloti — 4-metilpenten — 3-ilatsetat bilan birga 2-tsiklopropilpropen ham hosil bo'ladi. Keyingi anomal mahsulot, tubandagicha anximer ta'sir tufayli yuzaga keladi:

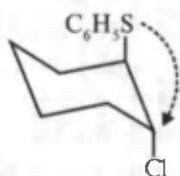


Ochiq zanjirli birikmalar reaksiyalariga anximer effektning qay darajada kuchli ta'sir ko'rsatishini ifodalovchi yana bir misol keltiramiz. Trifeniletilxloridning chumoli kislotaning suvli eritmasida 95°C da boradigan solvolizi, xuddi shu sharoitdagi neopentil xloridnikidan 60000 marta tez amalga oshadi:

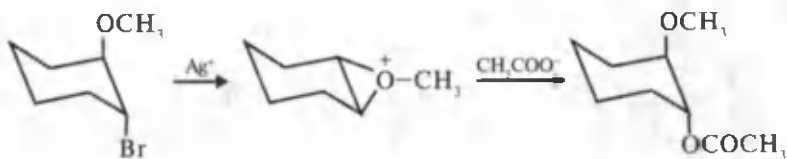


Reaksiyalar tezligidagi bu katta farqni galogen atomining qarama-qarshi tomonidagi fenil guruhining ichki nukleofil sifatida anximer yordami tufayli, ketuvchi guruh—xlor atomining ionlanishi va ajralishining osonlashishi bilan tushuntiriladi.

Halqali birikmalar reaksiyalarida kuzatiladigan anximer effektlarga ham to'xtalib o'tamiz. Ulardagi ushbu tip reaksiyalarni o'rganish, ichki nukleofilning reaksiya boruvchi markazga ketuvchi guruhga qarama-qarshi tomondan yaqinlashishini ko'rsatdi. Tsiklogeksan hosilalarida bu shart bajarilishi uchun ichki nukleofil va ketuvchi guruh aksial holatda joylashishlari zarur. Shundagina ichki nukleofil reaksiya boruvchi markazga ketuvchi guruhga qarama-qarshi tomondan yaqinlasha oladi:

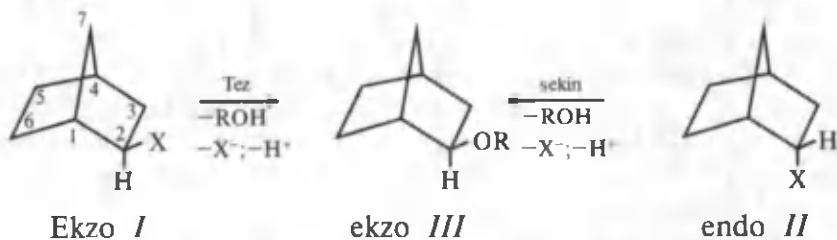


Trans-1-xlor-2-tioariloksitsiklogeksan solvolizi tsiklogeksil xloridnikiga nisbatan tez boradi. O'rinbosarlar sis-holatda joylashgan izomer solvolizi esa, tsiklogeksilxloridnikidan ham sekin kechadi. Oltinugurt atomi o'rinda kislorod bo'lsa, kislorod atomi umumlashmagan juftini oltinugurtga nisbatan qiyinroq berganligidan, reaksiya nisbatan sekinlashadi. Tsiklogeksan hosilalarida reaksiya boruvchi markaz jarayon davomida va oxirida o'z konfiguratsiyasini saqlab qoladi:

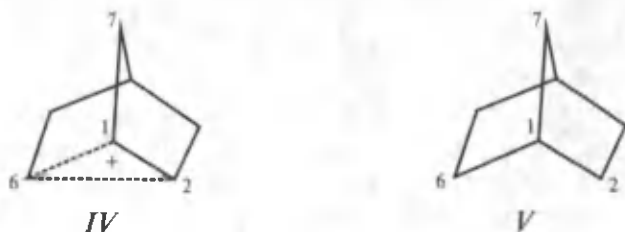


Qo'shni guruh ishtirokisiz boradigan halqadagi boshqa reaksiyalarda esa, ushbu markaz konfiguratsiyasi o'zgarishi mumkin.

Anximer ta'sir ikki halqali birikmalar reaksiyalarida ham kuzatiladi. Ko'priqchali ikkihalqali tuzilishli norbornil* (bittsiklo-[2,2,1]-geptan) hosilalari- norbornil xlorid va norbornil benzosulfonatlarning ekzo-izomeri endoga nisbatan 70—350 marta tezroq reaksiyaga kirishadi.



Har ikkalasi solvolizida ham ekzo-izomer III olingan. Ekzo-izomerdan noklassik** norbornil kation IV, endo izomerdan X-ning ajralishi tufayli klassik karbokation V hosil bo'ladi:



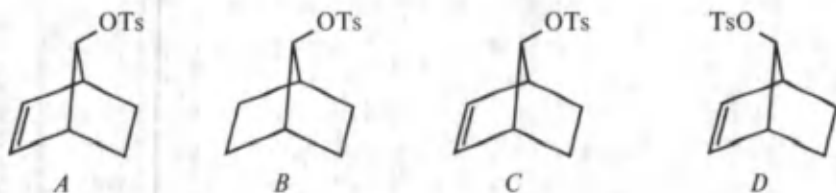
Noklassik kation IV da C₁ va C₆ holatlar ekvalent bo'lganidan ratsemat olinadi. Klassik karbokation V esa nukleofil

* Norbornil kation haqida batafsil I kitobga qarang.

** Musbat zaryad bitta uglerod atomida joylashgan — lokallangan bo'lsa, uni klassik, zaryad ikkita yoki undan ortiq atomlarda tarqalganda va delokallanishda σ -bog'lar elektronlari ham ishtirok etsa, noklassik karbokation deyiladi. Uch va ko'p halqali o'tuvchan holat kationlari, shuningdek, fenoniy va norbornil kationlar shular jumlasiga kiradi.

bilan ta'sirlashib, 90-95% ekzo-, 5-10% endo- izomerga aylanadi.

Bitsiklo-[2,2,1]-geptanning trimetil hosilasi — ekzo-izobornil xlorid gidrolizi, endo-izomernikiga nisbatan 100000 marta tezroq boradi. Yana bir misol keltiramiz:



Tajribada *A* birikmaning atsetolizi xuddi shunday to'yingan birikma *B* nikidan 10^{11} marta tez borishi aniqlangan. Bundan tashqari, anti-norbornoizolat *C*, sin-izomer *D* ga nisbatan atsetoliz reaksiyasiga 10^7 marta tezroq kirishadi. Sin-norbornoizolatda — OTs guruhning joylashishi shundayki, jarayonda qo'shbog' anximer ta'sir ko'rsata olmaydi. Reaksiya karbokation yuzaga kelishi va uning allil tipidagi kation hosil qilib qayta guruhlanishi bilan kechadi.

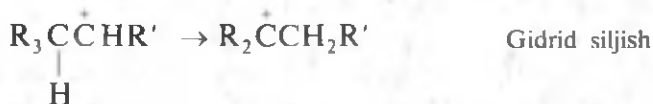
Xulosa qilib aytganda, nukleofil o'rinbosar tutuvchi istalgan sistemada, agar o'rinbosar ketuvchi guruh birikkan uglerod atomiga qo'shni uglerod atomi bilan bog'langan va maqbul holatda joylashgan bo'lsa, reaksiyada qo'shni guruhning ishtiroki kuzatiladi. Qo'shni guruh ta'sirida jarayonning qay darajada tezlashishi shu guruhning nukleofil sifatida ko'rsatadigan ta'sir kuchiga bog'liq.

Qo'shni guruhning ishtiroki bilan kechadigan reaksiyalarda oraliq bosqichda hosil bo'ladigan mahsulotlar barqaror bo'lsa, ularni ajratib olish mumkin. Boshqa hollarda esa, reaksiya tezligini belgilaydigan bosqichda ichki nukleofil ishtiroki haqida jarayonning kinetikasini o'rganish hamda stereokimyoviy ma'lumotlar asosida xulosa chiqariladi.

Nukleofil o'rin olishdagi qayta guruhlanishlar

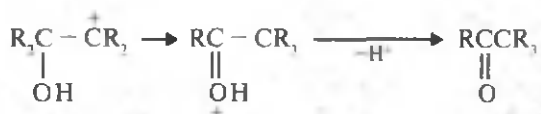
Nukleofil o'rin olish reaksiyalari ko'pincha qayta guruhlanishlar bilan kechadi. Bunda alkil, aril guruhlar yoki vodorod atomi o'zining elektron jufti bilan siljiydi.

O'rinbosarni siljitgan atomda musbat zaryad hosil bo'ladi:

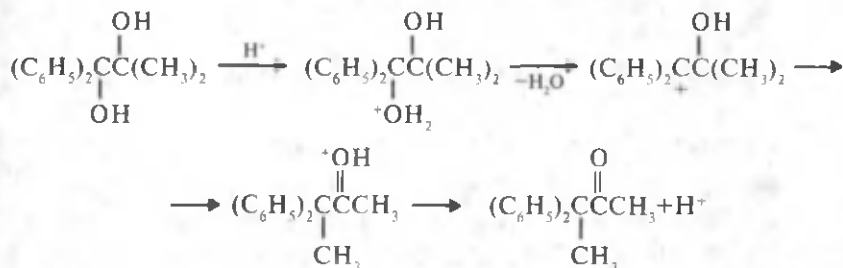


1,2- siljishlar ko'p uchraydi. Siljish natijasida avvalgiga nisbatan barqaror karbokation hosil bo'ladi. Reaksiyalarda uglerod skeleti ham o'zgaradi. Ba'zan barqaror karbokationdan nisbatan beqarori ham hosil bo'lishi mumkin. Masalan, uchlamchi karbokationning ikkilamchiga o'tishi endotermik jarayon hisoblanadi. Bunda $-41,84 \text{ kJ/mol}$, birlamchiga o'tishida esa $83, 68 - 146, 44 \text{ kJ/mol}$ atrofida energiya yutiladi. Ushbu energetik to'siqlar uncha katta emas.

Ketuvchi guruhga nisbatan anti-holatda joylashgan o'rinbosar oson siljiydi. Qayta guruhlanish mahsulotini barqarorlashtiruvchi omillar jarayonni tezlashtiradi. Ularga ba'zi funktsional guruhlar kiradi. Qo'shni uglerod atomi gidroksil guruh bilan bog'langan hollarda siljish natijasida protonlangan karbonilli birikma hosil bo'ladi. (Pinakolin qayta guruhlanishi). 1,2-diollarga kislota ta'sir ettirilganda ana shunday jarayon kuzatiladi:

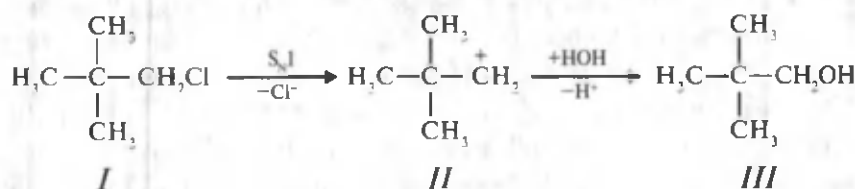


1,1-difenil-2-metil propandiol-1,2 qayta guruhlanganda dastlab yuzaga keladigan karbokationni ikkita fenil guruhlari barqarorlashtirganidan metil guruhi oson siljiydi:

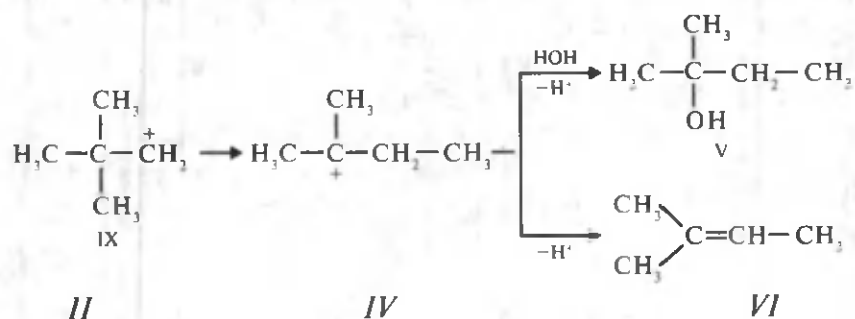


Xuddi shunday tuzilishli karbokation hosil qilib kechadigan boshqa reaksiyalar, masalan, β - aminospirtlarning dezaminlanishida jarayon pinakolin qayta guruhlanishi bilan amalga oshadi.

Karbokationlarning qayta guruhlanish reaksiyalarida uglerod skeleti o'zgarishi yoki o'zgarmay qolishi mumkin. Yuqorida ko'rilgan 1,1-difenil — 2-metil propandiol-1,2 ning qayta guruhlanish reaksiyasi uglerod skeleti o'zgarib kechadigan jarayon hisoblanadi. Neopentil qayta guruhlanishi ham shunday reaksiyadir:



Reaksiyada neopentil spirt *III* emas, faqat uchlamchi amil spirt *V* hosil bo'ladi:



Sababi, dastlabki birlamchi karbokation *II* qayta guruhlanib, uchlamchi *IV* ga o'tadi. U uchlamchi spirt *V* ga, qisman 2-metilbuten-2 *VI* ga aylanadi. Uchlamchi kation *IV* birlamchi *II* ga nisbatan shu darajada barqaror, C—C bog' uzilib, metil guruhi siljib bo'lsa hamki u hosil bo'ladi. Ushbu reaksiya Vagner — Meerveyn qayta guruhlanishidir.

Nukleofil o'rin olishda boradigan qo'shimcha reaksiyalar

Alkilgalogenidlarda hamda spirtlardagi nukleofil o'rin olishda sharoitga qarab qo'shimcha reaksiyalar — alken hosil qilib α - va β -ajralish reaksiyalari borishi ham mumkin. β - ajralish reaksiyalari ko'proq uchraydi. Amalda qaysi reaksiya $\text{S}_\text{N}1$ yoki

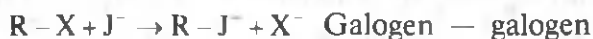
S_N2 , E1 yoki E2 oson borishini oldindan aytish qiyin. Shuningdek, S_N yoki E reaksiyaning birortasiga ustunlik beruvchi qa'tiy qonuniyatlar ham mavjud emas. Lekin tubandagilar bu masalaga oydinlik kiritadi. Hosil bo'ladigan qo'sh yoki uch bog'larni barqarorlashtiruvchi o'rinbosarlar ajralish reaksiyalarining borishini osonlashtiradi. Qolaversa, reagentning o'ziga xos tuzilishi va uning kuchli asos xossasi α yoki β - uglerod atomidan proton tortib olinishini qulaylashtirib, reaksiyaning kechishiga yordam beradi. Chunki bu bosqich E1 va E2 tip reaksiyalarning borishida juda muhim va S_N reaksiyalarda esa u mavjud emas. Ajralish reaksiyasi substratdagi ikkita bog'ning, o'rin olish esa bitta bog'ning uzilishi bilan borganidan, yuqori temperaturalarda ajralish, aksincha hollarda esa o'rin olish reaksiyalarining kechishi qulaylashadi. Spirtlardan suv kuchli kislotalar H_2SO_4 , H_3PO_4 , alkilgalogenidlardan vodorod galogenid asoslar- HO^- , RO^- ta'sirida ajraladi. Birlamchi alkil galogenidlar va spirtlarda o'rin olish, uchlamchilarda esa β -ajralish reaksiyalari boradi. Nukleofilik xossasi zaif qutbsiz erituvchilarda S_N1 , kuchsiz asos tabiatli va qutbli erituvchilarda esa E1 reaksiyalarning kechishi oson. Kuchli nukleofil va qutbsiz erituvchilarda S_N2 , aksincha, kuchli asos va qutbsiz erituvchilarda E2 mexanizm ustunlik qiladi.

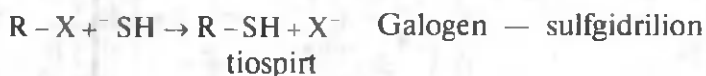
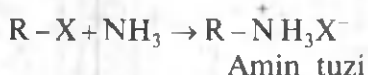
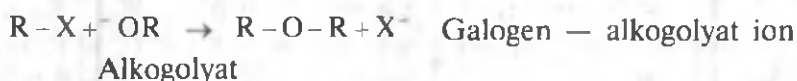
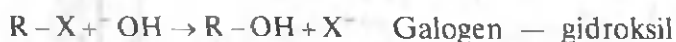
To'yingan uglerod atomidagi nukleofil o'rin olish reaksiyalarini $>C=O$ bog'ga nukleofil birikish bilan qiyoslash o'rinli. Har ikkala holda ham nukleofil $-N_x^x$ yoki N^- substratdagi elektron bulut zichligi nisbatan kam bo'lgan markazga hujum qiladi va undan o'rinbosar X ni elektron jufti bilan siqib chiqaradi:



Spirtlarning alkilgalogenidlar hamda aldegidlar bilan reaksiyasida spirt kislorod atomida umumlashmagan juft tutganidan, nukleofil rolini bajaradi. Ion mexanizimli reaksiyalarda bog'larning qutbliligi va qutblanuvchanligi juda katta rol o'ynaydi. Gomolitik reaksiyalarning kechishida esa bu omilning ta'siri kam.

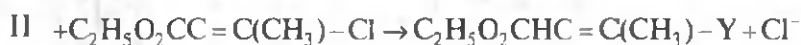
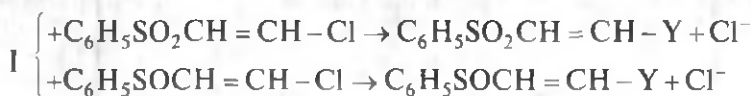
Mavzuni ko'rib chiqish nihoyasida nukleofil o'rin olish reaksiyalari yordamida amalga oshiriladigan sintezlarni keltiramiz:



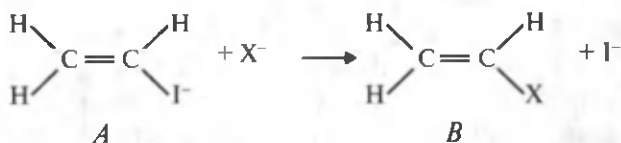


Qo'shbog' yonidagi nukleofil o'rin olish

Nukleofil reagent qo'shbog'ning hajmdor π - elektron bulutidan itarilganidan, bu reaksiyalar kuchli nukleofillar, masalan, ishqoriy metallar amidlari, element organik birikmalar ta'sirida amalga oshadi. Aromatik halqada elektron akseptor guruhlar bo'lmaganda nukleofil o'rin olish reaksiyalari juda qiyin borganidek, reaksiya boruvchi markaz yaqinida xuddi shunday o'rinbosarlar bo'lsa, jarayon tezlashadi. Elektron-donor o'rinbosarlar esa uni sekinlashtiradi. Masalan, β - xlorvinilketonlar yuqori nukleofil faollik namoyon qiladi. Bu tip reaksiyalarni batafsil o'rganish ham, qo'shbog' yonida elektron akseptor o'rinbosarlar tutuvchi birikmalarda o'tkazilgan:

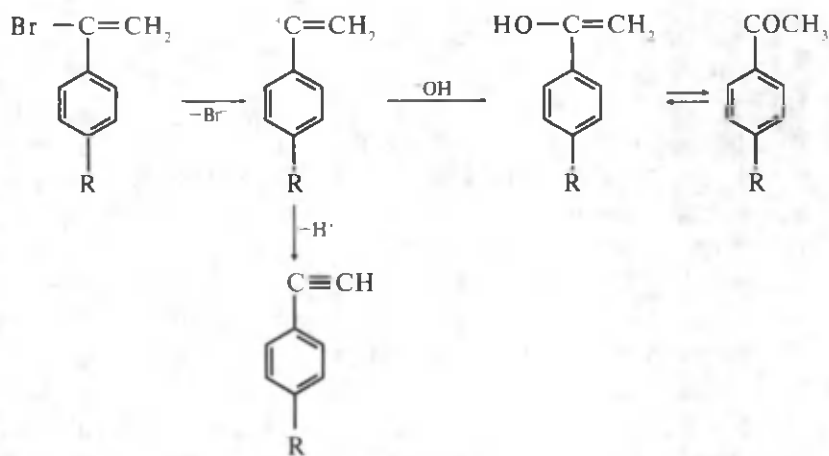


Vinilxloridda xlor atomining -J nukleofil o'rin olishni tezlashtirsa, u namoyon qiladigan musbat mezomer ta'sir +M va qo'shbog' uglerodlari sp^2 -gibridlanganidan, ularning elektrmanfiyligi yuqoriligi bois shu atomlarda yig'iladigan manfiy zaryad ularga nukleofil hujumini qiyinlashtiradi



B birikmadagi sp^2 - gibrirlangan uglerod atomlarining elektirmanfiyligi yuqori va undan o‘rinbosarning anion (I^-) holdida ajralishi juda qiyin. $\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C}^+ \\ / \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$ tuzilishli vinilkation hosil bo‘lmaydi deb qaraladi. Shu boisdan, ko‘p yillar davomida qo‘shbog‘ yonidagi uglerod atomida nukleofil o‘rin olish S_N1 mexanizmda bora olmaydi deb kelindi.

Aromatik halqaning hajmdor elektron bulutiga nukleofilning hujum qilishi juda qiyin va shu boisdan aromatik halqada nukleofil o‘rin olish reaksiyalari bora olmaydi degan xulosa ham shunga asoslangan edi. Alifatik qatorda ushbu o‘rin olish, ya‘ni S_N2 mexanizm reagentning kuchli nukleofil va asoslik xossasi ham kuchli bo‘lganda kuzatiladi. α -bromstirollarning 80% li spirtidagi solvolizida* vinilkation tipdagi karbokation hosil bo‘ladi deb hisoblaydilar:

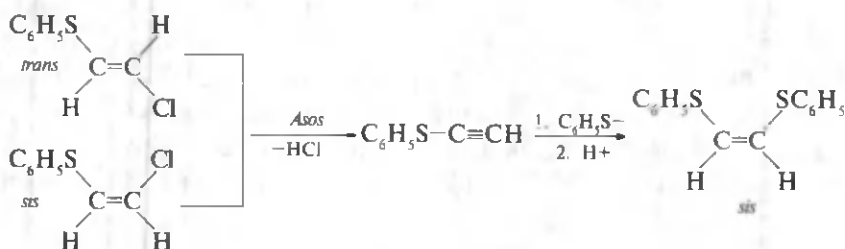


Radikal (R)- NH_2 , $-\text{OCH}_3$, $-\text{NHCOCH}_3$ kabi elektron donor o‘rinbosarlarga almashtirilsa, solvoliz reaksiyalarining tezligi ortadi. Elektron akseptor o‘rinbosarlar uni susaytiradi. 80% li o‘rniga 50% li spirt eritmasi ishlatilsa, reaksiya yanada tezla-

* Agar nukleofil reagent rolini erituvchi bajarsa, bu jarayon solvoliz deyiladi.

shadi. Sababi, suvning qutbli molekulari o'tuvchan holatni kuchli o'rab oladi va C—Br bog' oson uziladi. Elektron donor o'rinbosarlar — NH₂, CH₃O, CH₃CONH ning reaksiya tezligini muvofiq ravishda 10⁸, 10⁴, 10³ marta oshirishi ko'rib o'tilgan reaksiya mexanizmining to'g'riligini tasdiqlaydi.

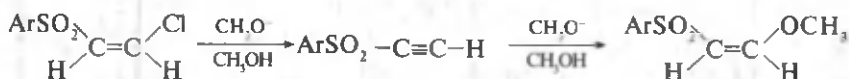
Demak, qo'shbog' yonidagi elektrondonor o'rinbosarlar reaksiyaga kirishish qobiliyatini susaytiradi va uning S_N2 mexanizmda borishiga sababchi bo'ladi. Nukleofil kuchsiz va asos xossasi zaif bo'lsa, reaksiya yuqoridagiday bir emas, ikki bosqichda ajralish-birikish orqali kechadi. Sis-yoki trans-1-xlor-2-tio-fenoksietendan sis-1,2-ditiofenoksietenning hosil bo'lishi bunga misoldir



Qaysi izomer olinsa ham, reaksiya mahsuloti sis-izomerdir.

Vinilkation —CH₂=CH⁺ barqarorlik jihatdan etil va metil kationlar oralig'ida turadi. Trifortmetil sulfonatlar (F₃C—SO₂OH) solvolizida almashingan vinilkationlarning hosil bo'lishi aniqlangan. Ammo hozirgacha ularni YaMR spektroskopiya yordamida kuzatishga muvaffaq bo'linmagan.

Shunday qilib, qo'shbog' yonidagi nukleofil o'rin olish reaksiyalari S_N2 mexanizmda, bir bosqichda boradi. Lekin G. Moden va shogirdlari sis-β-aren-sulfonilvinilgalogenidlarning xuddi shunday reaksiyalarini kuchli asos nukleofillar, masalan, CH₃O⁻ bilan metanolda o'tkazilganda, reaksiya ajralish-birikish tipida kechishini aniqladilar. Ushbu mexanizm nukleofil o'rin olish bilan raqobatda bo'ladi. Reaksiya uchun trans-izomer olinsa, faqat to'g'ridan-to'g'ri o'rin olish kuzatiladi:



Atsetilen tipidagi oraliq mahsulotning hosil bo'lishi spektroskopik usulda isbotlangan va yuqori temperaturalarda reaksiya

shu mexanizmدا kechishi topilgan. 0°C da ajralib-birikish mexanizmi bo'yicha jami mahsulotning yarmisi, 25°C da esa 75% hosil bo'ladi.

Reaksiya nisbatan kuchsiz nukleofillar, masalan, birlamchi yoki ikkilamchi aminlar bilan o'tkazilsa, hatto sis-izomer ham S_N2 mexanizm bo'yicha ta'sirlashadi.

Reaksiyalarning fazoviy kechishini o'rganish birikish va ajralish qisman yoki to'la sinxron sodir bo'lishini ko'rsatdi. Bunda qo'shbog'ning karraliligi ortadi va diskret oraliq birikma hosil bo'lmaydi. Birikish hamda ajralish alohida kechganda esa, bu bosqichlar orasida birikish tufayli yuzaga kelgan oraliq mahsulot mavjud va unga nukleofil sof oddiy bog' orqali bog'langan. Jarayon sinxron kechganda dastlabki konfiguratsiya to'la saqlanadi. Birikish va ajralish alohida borganda esa u teskarisiga almashingan mahsulot olinadi.

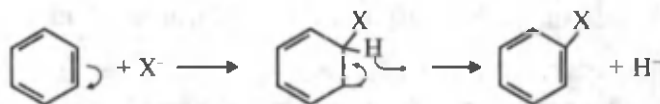
Aromatik halqadagi nukleofil o'rin olish

Aromatik halqadagi elektrofil o'rin olish reaksiyalaridan farq qilib, nukleofil o'rin olish juda qiyin kechadi. Sababi, birinchi holda musbat zaryadlangan zarracha halqaning hajmdor manfiy π-elektron bulutiga, ikkinchisida esa manfiy zarracha manfiy bulutga hujum qilishi zarur. Halqaga kuchli elektron akseptor o'rinbosarning kiritilishi nukleofil o'rin olish reaksiyalarining borishini osonlashtiradi. Chunki halqadagi π-elektronlar zichligi kamayadi. Nukleofil o'rin olishning ikki turini farq qiladilar:

- 1) Vodorodning;
- 2) Boshqa atom va guruhlarning o'rnini olish.

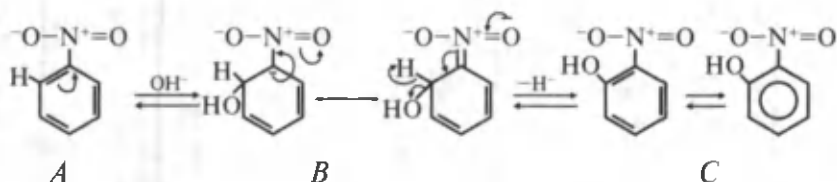
Vodoroddan boshqa atom va guruhlarning almashinishiga nisbatan halqadagi galogenning o'rnini olish reaksiyalari yaxshi o'rganilgan. Galogenning o'rnini boshqa faolroq galogen, CN⁻, N₃⁻, NH₃, RO⁻ lar olishi mumkin.

Nukleofilning halqadagi vodorodning o'rnini olishi qiyin boradi. Uni tubandagicha ifodalaniishi mumkin:



Vodorodning o'rnini gidroksil-, amino-, sian- guruhlari ola oladi. Almashinmagan benzol halqasida bu reaksiyani amalga oshirish juda qiyin. Lekin ta'kidlanganidek, halqada elektron

akseptor o'rinbosarlar bo'lganda reaksiya oson kechadi. Masalan, nitrobenzol ishqorlar bilan qo'shib qizdirilsa, o-nitrofenol hosil bo'ladi:



B dan H^- yoki OH^- ajralishi mumkin. Birinchi holda reaksiya mahsuloti *C*, ikkinchisida esa dastlabki modda *A* olinadi. Muvozanatni o'ngga siljitish uchun ajralayotgan H^- ni bog'lash zarur. Odatda uni havo kislorodi yordamida oksidlanadi. Ba'zan reaksiyani oksidlovchilar ishtirokida olib boriladi.

Nukleofil o'rin olishda ham, xuddi shunday elektrofil reaksiyalarda bo'lganidek, halqadagi nukleofil birikkan uglerod atomi sp^2 -gibridlanishdan sp^3 -ga o'tadi. Farq shundaki, elektrofil o'rin olishda oraliq mahsulot sifatida karbokation, keyingisida esa karbanion hosil bo'ladi. Nukleofil reagent halqada azaldan mavjud bo'lgan o'rinbosarga nisbatan orto-, para- holatlardagi uglerod atomlariga hujum qiladi. Elektronakseptor o'rinbosar shu holatlardan, ayniqsa, yaqin joylashgan orto-holatdan elektron bulutlarni kuchli tortadi. Elektrofil o'rin olishda meta-yo'naltiruvchi hisoblangan nitroguruh, umuman II-tip o'rinbosarlarning barchasi, nukleofil o'rin olish reaksiyalarida orto-, para-yo'naltiruvchi bo'ladi. Aksincha, I-tip o'rinbosarlar halqadagi orto-, para-hoatlarda meta-holatga nisbatan elektron bulut zichligini ko'proq oshirgani uchun, nukleofilning shu holatlarga hujum qilishi qiyin, meta-holatga esa nisbatan oson. Demak, elektrofil o'rin olish reaksiyalarida halqani faollovchi o'rinbosar, nukleofil o'rin olishda uni dezaktivlaydi va aksincha.

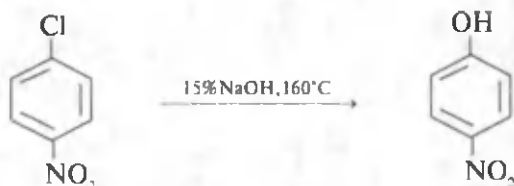
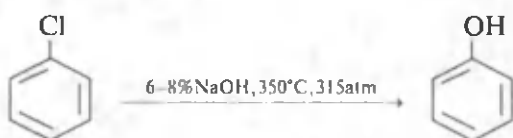
Vodoroddan boshqa atom va guruhlarning o'rnini olish

Ushbu o'rin olishni ikki tipga ajratish mumkin.

I. Faollangan atom yoki guruhning o'rnini olish. Vodoroddan boshqa atom deganda, odatda, galogen atomlari ko'zda tutiladi. Halqadagi galogenga nisbatan orto- yoki para-holatdagi elektron akseptor o'rinbosar, galogenning nukleofilga almashinishini

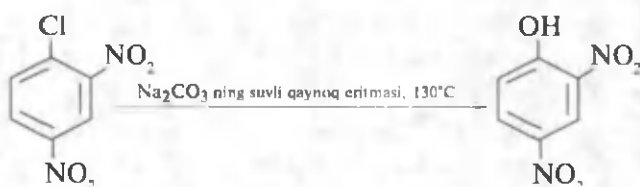
osonlashtiradi. Bu hodisani shu holatlardagi elektronakseptor o'rinbosar galogenni faollaydi ham deyiladi. Ularga barcha II-tip o'rinbosarlar va diazoguruh ($-N \equiv N$) kiradi.

Misollar:



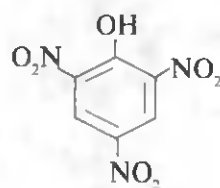
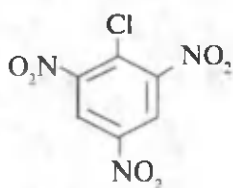
m-xlornitrobenzol

m-nitrofenol



2,4-dinitroxlrorbenzol

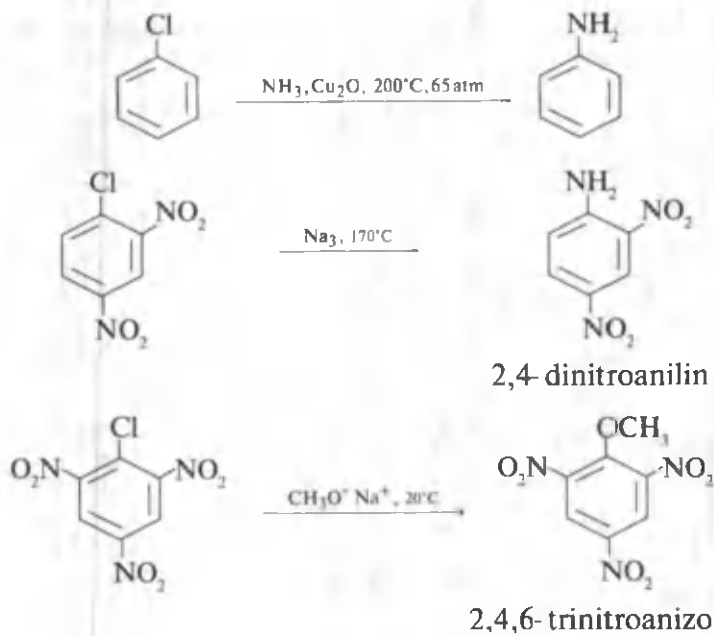
2,4-dinitrofenol



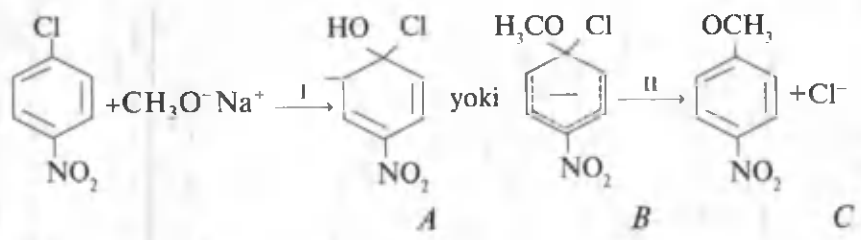
2,4,6-trinitroxlrorbenzol

2,4,6-trinitrofenol

Galogenni boshqa $-NH_2$, CH_3O^- , $C_2H_5O^-$ kabi nukleofillarga almashtirilganda ham bu qonuniyatlar saqlanib qoladi:



Aromatik halqadagi nukleofil o'rin olish reaksiyalari mexanizmiga to'xtalamiz. Nukleofil o'rin olish ikki bosqichda boradi. Birinchi bosqichda qo'sh bog' uzilib, nukleofil galogen bog'langan uglerod atomiga birikadi. Halqadagi aromatik sistema buzilib, o'sha uglerod atomi sp^3 -gibridlanishga o'tadi. Galogen va nukleofil halqa tekisligiga perpendikulyar holatda joylashadi. Halqada manfiy zaryad vujudga keladi (A) va u butun halqada delokallanadi (B).



Oraliq birikma A galogen anionini ajratib, reaksiya mahsuloti C ga aylanadi (II-bosqich). Ushbu mexanizm alkilgalogenidlardagi nukleofil o'rin olish — S_N1 va S_N2 dan farq qiladi. Alkilgalogenidlardagi S_N1 o'rin olishda kiruvchi guruh kelib birikmasdan avval ketuvchi guruh, misolimizda galogen ajraladi.

C- galogen bog' C- nukleofil yangi bog' hosil bo'lishidan oldin uziladi. Reaksiya tezligini faqat C- galogen bog'ning uzilish tezligi hamda alkil galogenidning konsentratsiyasi belgilaydi. S_N2 tip reaksiyalarda esa, bu bog'larning uzilishi va hosil bo'lishi sinxron sodir bo'ladi. Jarayon tezligi reagent va substrat konsentratsiyasiga bog'liq. S_N2 reaksiyada uglerod atomi atrofida beshta o'rinbosar tutuvchi o'tuvchan holat yuzaga kelishi ma'lum. Aromatik halqadagi nukleofil o'rin olishda esa, C- galogen bog' C- nukleofil bog' hosil bo'lgandan keyin uziladi. Reaksiya tezligi reagent hamda substrat konsentratsiyalariga bog'liqligi aniqlangan. Lekin mexanizm alkilgalogenidlardagi o'rin olishdan farq qilgani uchun uni $S_N2_{aromatik}$ kabi belgilanadi.

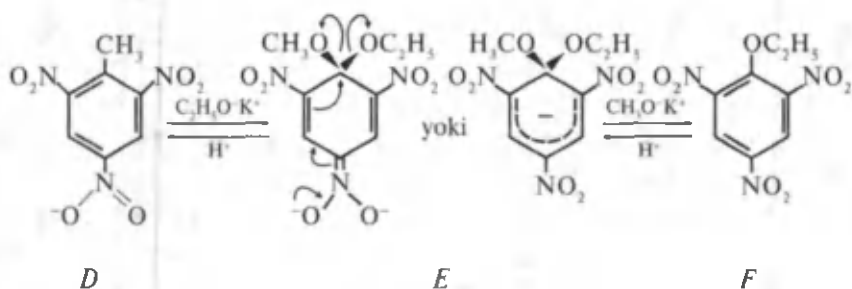
Tavsiya qilingan mexanizmni tubandagilar tasdiqlaydi.

a) Alkilgalogenidlardagi S_N1 va S_N2 reaksiyalar tezligi C-F, C-Cl, C-Br, C-I qatorda ortadi. Chunki bog' mustahkamligi kamayadi. Alkilbromidlar alkilxloridlarga nisbatan 25—50 marta o'rin olish reaksiyasiga tezroq kirishadi. Benzol halqasidagi nukleofil o'rin olishda esa teskari bog'liqlik $F \gg Cl \sim Br \sim I$ kuzatiladi. C- galogen bog'ning mustahkamligi reaksiya tezligiga ta'sir ko'rsatmaydi. U holda reaksiya tezligini C-galogen bog'ning uzilish bosqichi II emas, C- nukleofil bog'ning hosil bo'lishi — nukleofilning halqaga birikish bosqichi I belgilaydi. Halqadagi elektrofil o'rin olishda ham xuddi shunday. Ikkinchi bosqich galogen anionining ajralishi juda tez boradi va galogenning ajralish tezligi uning elektrmanfiyligiga to'g'ri proporsional. Haqiqatan ham fluorli aromatik birikmada reaksiya oson ketadi. Sababi, fluor atomining elektrmanfiyligi katta va A oraliq birikmani u ko'proq barqarorlashtiradi. Dastlab C- galogen bog'ning uzilmasligi, tavsiya qilingan mexanizmni tasdiqlaydi.

Ushbu bog'ning birinchi uzilmasligini va bu bosqich reaksiya tezligini belgilamasligi kinetik izotop ta'sir ^{35}Cl va ^{37}Cl izotoplarning o'rin olish reaksiyalaridagi tezliklarini o'lchash bilan ham isbotlangan. ^{35}Cl va ^{37}Cl izotoplar o'rin olish reaksiyasi tezliklarining bir xilligi, kinetik izotop effektning mavjud emasligini, C-Cl bog' birinchi uzilmasligini tasdiqlagan bo'lardi. Lekin ularda kinetik izotop effektini kuzatib bo'lmaydi. Sababi, N,D,T izotoplarning massalari bir-biridan ikki va uch baravar,

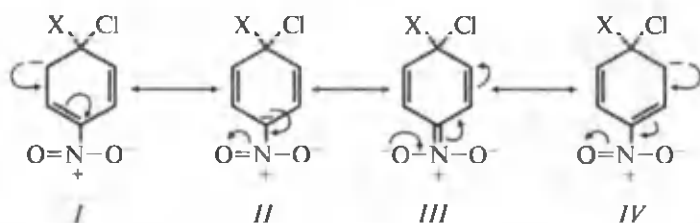
shuningdek, reaksiya tezliklari ham ko'p farq qiladi. ^{35}Cl va ^{37}Cl izotoplar massalari biri-biriga yaqin va massa farqi tufayli kelib chiqadigan reaksiya tezliklaridagi farqni o'lchab bo'lmaydi.

b) *A* oraliq birikmaning tuzilishi tajribada isbotlangan. Meyzengeymer 2,4,6-trinitroanizol *D* ga kaliy etilat, 2,4,6-trinitrofenetol *J* ga kaliy metilat ta'sir ettirib, *E* tuzilishli bir xil mahsulot ajratib oldi. Uni Meyzengeymer kompleksi deyiladi. Meyzengeymer kompleksi *E* ning hosil bo'lishi spektroskopik usulda tasdiqlangan. Trinitroanizol va kaliy etilatning etil spirtidagi, trinitrofenetol va kaliy metilatning metanoldagi spektrlari bir xil bo'lib chiqdi. Meyzengeymer komplekslari barqarorligiga sabab, halqadagi manfiy zaryad orto- va para-holatlarda joylashgan elektronakseptor o'rinbosarlar nitroguruhlar tomonidan kuchli tortilgani bois, shu holatlarda bulut zichligi kamaygan. Aromatik halqadagi nukleofil o'rin olish reaksiyalarida bu tip komplekslarning hosil bo'lishi, ularni reaksiya aralashmasidan ajratib olish bilan isbotlangan. Bular σ -komplekslardir. Keyingi yillarda aromatik halqadagi nukleofil o'rin olish reaksiyalarida π -komplekslar ham hosil bo'lishi mumkinligi haqida fikr bildirilmoqda. 2,4,6-trinitroanizolning natriy etilat bilan reaksiyasini mukammal o'rganish, ushbu aromatik halqadagi nukleofil o'rin olish reaksiyasida π -kompleks yoki zaryad ko'chishidan hosil bo'lgan kompleks hosil bo'ladi deyishga imkon beradi:

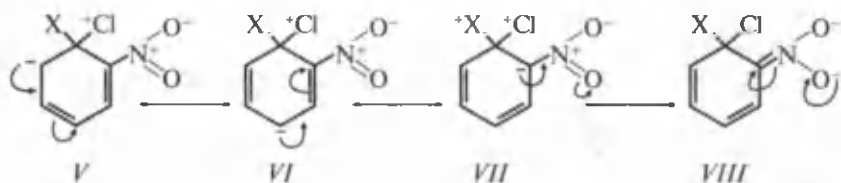


Tavsiya qilingan mexanizm asossiz bo'lsa, har ikkala reaksiyaning oraliq mahsuloti bitta modda bo'lmasdi. Oraliq birikma *E* ga kislotaga ta'sir ettirilganda, baravar miqdorda *D* va *F* moddalar aralashmasi hosil bo'ladi. Oraliq birikmalar *A* va *E* ni o'tuvchan holatdan farq qilish zarur. Chunki *A* va *E* lar haqiqiy kimyoviy birikmalardir. Ularni ajratib olish, biron-bir usulda tuzilishini aniqlash mumkin.

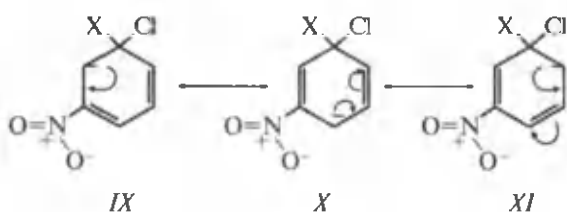
Shunday qilib, benzol halqasidagi faollangan nukleofil o‘rin olishda oraliq birikma — karbanion *A* yoki *E* ning barqarorligini oshiruvchi har qanday omil uning hosil bo‘lishini tezlashtirishi va jarayonning kechishini osonlashtirishi lozim. Elektronakseptor o‘rinbosar chiqib ketuvchi galogenga nisbatan orto- yoki para-holatlarida joylashganda jarayonni tezlashtirishiga, oraliq bosqichda vujudga keladigan karbanionning barqarorligi sababchidir. Bunga ishonch hosil qilish uchun, elektronakseptor guruh, NO₂ ketuvchi guruhga nisbatan orto-, para-, meta-holatlarida joylashganda olinadigan oraliq mahsulotlarni ko‘rib chiqamiz:



Nukleofil (*X*) ning para-holatga hujumi



Orto-holatga hujum



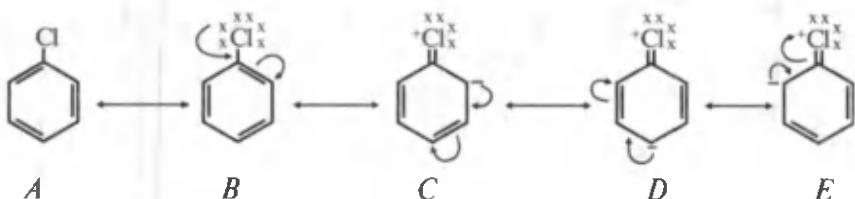
Meta-holatga hujum

Nukleofil orto- va para-holatlariga hujum qilganda rezonans tuzilishlar soni to‘rttadan bo‘lgani holda, hujum meta-holatga bo‘lganda ular uchta. Muhimi, II hamda VII tuzilishlar juda barqaror. Chunki manfiy zaryad elektron akseptor o‘rinbosar bog‘langan uglerod atomida joylashgan. Bu zaryadni o‘rinbosar — NO₂ kuchli kamaytirganidan, II hamda III boshqa karba-

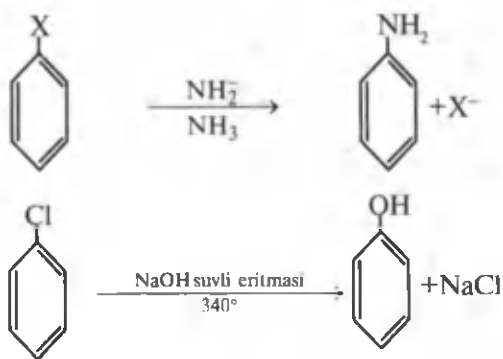
nionlarga nisbatan barqaror va ularning gibrid tuzilishga qo'shadi-
digan hissasi katta. Barqaror anion tez hosil bo'lgani bois, shu
yo'nalishda reaksiya tezligi ham yuqori. *III* va *VIII* karbanion-
lar hujum meta- holatga bo'lganda yuzaga kelmaydi. Elektro-
nakseptor o'rinbosarlarning orto-, para- holatlardagi ketuvchi
gu-ruhni faollashtirishiga, oraliq bosqichda hosil bo'ladigan
karbanion barqarorligining yuqoriligi sababchidir.

Faollanmagan atom yoki guruhning o'rnini olish

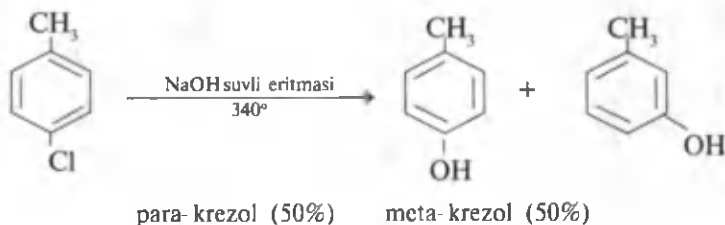
Halqada galogen atomini tutuvchi arilgalogenidlarning faolligi
juda zaif va bu jihatdan ular vinilgalogenidlarga o'xshaydi. Buning
sababini ikki xil tushuntirish mumkin. Avvalo, arilgalogenidlarda
ham rezonans mavjud. Xlorbenzol beshta rezonans tuzilishga ega:



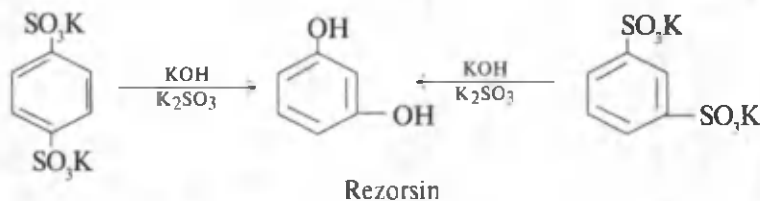
Rezonans molekularni barqaror qiladi. *C, D, E* tuzilishlardan
 $C-Cl$ bog' qo'shbog' tabiatli ekanligi ko'rinadi. Xlorbenzolda
uning uzunligi 1,69 Å, brombenzolda esa 1,86 Å ga teng.
Alkilxloridlarda xuddi shu bog' uzunligi 1,77–1,80 Å, alkil-
bromidlarda 1,91–1,92 Å ni tashkil qiladi. Ikkinchi xil interp-
retatsiyani vinilgalogenidlarda ko'rilgan edi. Alkilgalogenidlarda-
gi C_{sp^3} –galogen, arilgalogenidlarda esa C_{sp^2} –galogen bog'dir.
Keyingi bog' uzunligi qisqa va shu bois bog' mustahkam. Shu-
ningdek, rezonans tufayli aril galogenidlarning dipol momentlari
vinilgalogenidlarnikiga o'xshab kutilganidan kichik. Brom- va
xlorbenzol uchun $\mu=1,7$ D. Alkilgalogenidlarda esa bu qiymat
2,02–2,15 D atrofida. Gibridlanish asosida dipol momentining
kamayishini shunday tushuntiriladi. C_{sp^2} uglerod atomining
elektromanfiyligiga nisbatan katta. C_{sp^2} – galogen bog'ning,
 C_{sp^2} –galogen bog'ga nisbatan qutblanishi zaif. Shunga qaramas-
dan, kuchli asoslar ishtirokida yuqori temperaturalarda arilgaloge-
nidlarda nukleofil o'rin olish reaksiyalarini amalga oshirish mumkin:



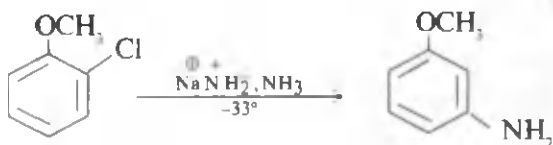
Ushbu reaksiya sanoatda fenol olish usulidir. Lekin qator reaksiyalarda hech kutilmagan mahsulotlar hosil bo'ladi. Para-xloroluolga ishqor ta'sir ettirilsa, para-krezol bilan bir qatorda, kutilmagan mahsulot — meta-krezol ham olinadi.



Ularning miqdorlari baravar — 1:1 nisbatda. Shuningdek, para- va meta-benzolsulfonat tuzlar ishqorlar bilan qo'shib qizdirilganda, reaksiya mahsuloti faqat rezorsindir:

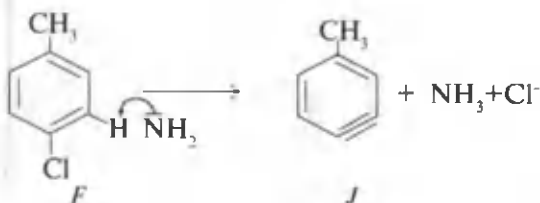


Orto-xloranizol aminlanganda faqat meta-aminoanizol olinadi



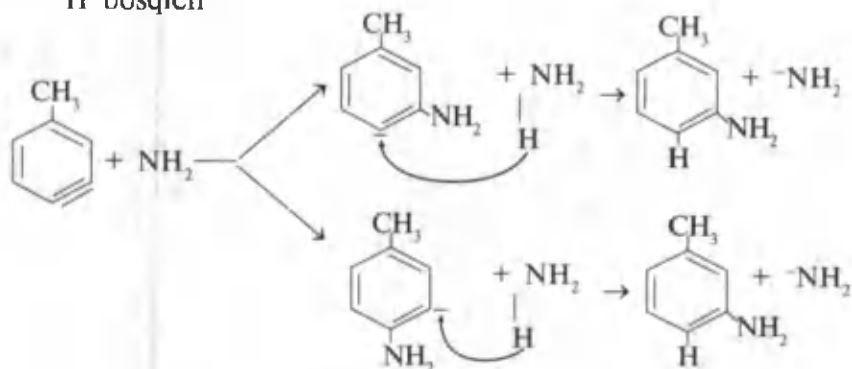
Jarayonning kutilganidan boshqacha borishini tushuntirish uchun, reaksiya ko'rib o'tganimiz nukleofil o'rin olishdan farqli kechadi, degan xulosaga kelindi va tubandagi mexanizm tavsiya qilindi:

I bosqich

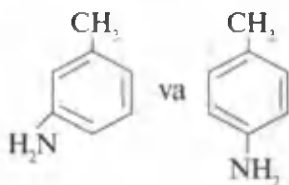


Ushbu bosqichda hosil bo'ladigan oraliq mahsulot J ni degidrobenzol yoki benzin deyilishi ma'lum. U benzoldan tarkibida uchbog' tutishi bilan farq qiladi. Degidrobenzol haddan tashqari faol zarracha va reaksiya aralashmasidagi istalgan nukleofil bilan ta'sirlasha oladi. Ko'rilayotgan reaksiyada bu nukleofil NH_2^- dir.

II bosqich



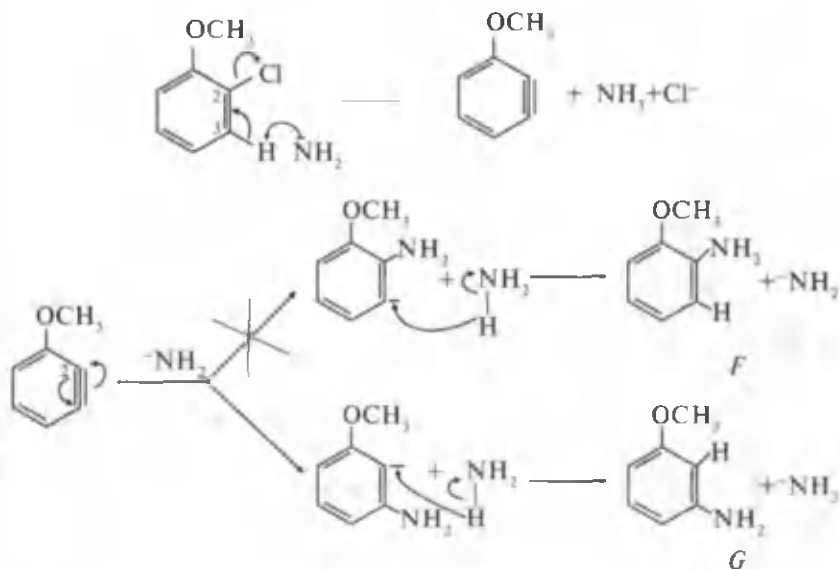
Nukleofilning uch bog'dagi C_3 va C_4 atomlarga hujum qilish ehtimolligi baravar bo'lganidan, har ikkala izomerdan teng miqdorda hosil bo'ladi. E ni Kekulening ikkinchi tuzilishi ko'rinishida yozilsa,



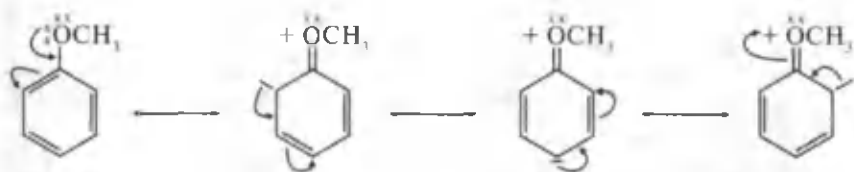
Uchbog' C_4-C_5 atomlar o'rtasida joylashgan. Reaksiya tenglamalarini yozib, bunga ishonch hosil qilish mumkin.

Jarayonning kechish tenglamalaridan ko'rinadiki, birinchi bosqich HCl ning ajralish, ikkinchisi esa $-NH_2$ va H^+ — ammiakning birikish reaksiyasidir. Shu boisdan ushbu mexanizmni ajralib-birikish, bu tip reaksiyalarni esa ajralib-birikish reaksiyalari deyiladi.

Orto-xloranizol aminlanganda nega faqat meta-aminoanizol hosil bo'ladi degan savol tug'iladi. Tavsiya qilingan mexanizm buni ham oson tushuntiradi:

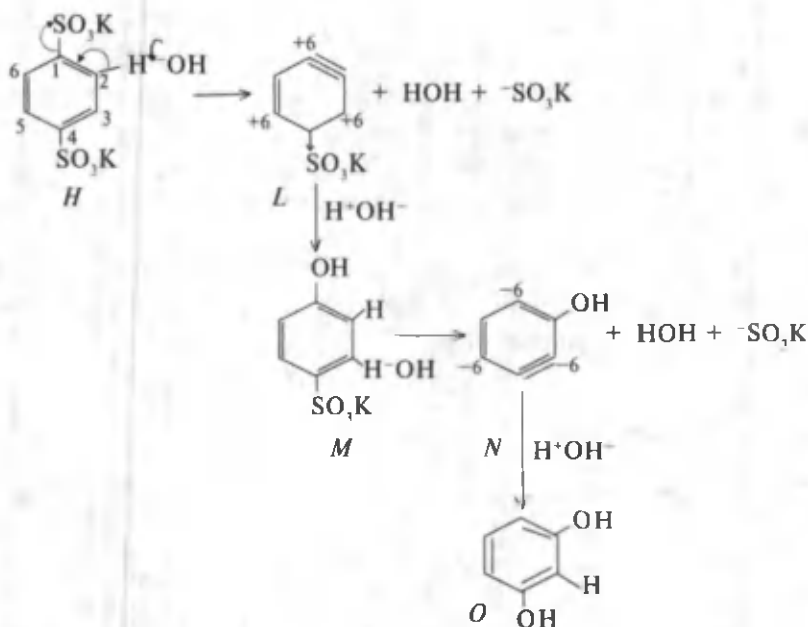


$-OCH_3$ guruh kuchli +M berganidan, halqaning orto- hamda para- holatlarida elektron bulut zichligi oshgan:



Natijada nukleofil $-NH_2$ ning orto- (C_2) holatga hujum qilishi qiyinlashadi. Z emas, faqat N mahsulot hosil bo'ladi.

Para- benzolsulfonatning meta-izomer-rezorsinga o'tish sababi ham tushunarli:

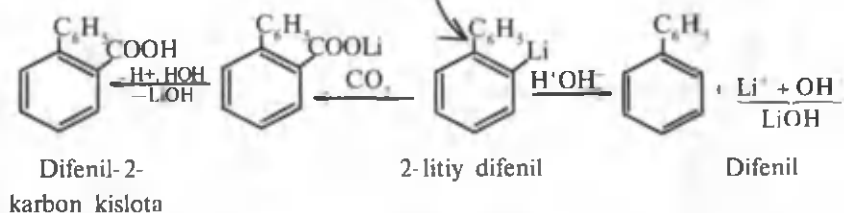
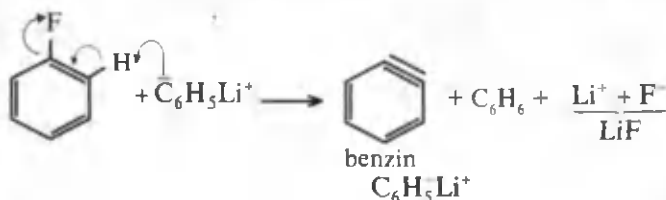


H birikma nukleofil hujumi ta'sirida oraliq mahsulot (*L*) ga aylanadi. Undagi $-\text{SO}_3^-\text{K}^+$ guruhning kuchli -J tufayli nukleofil $-\text{OH}$ ning C1 ga, protonning esa C₂ ga birikishidan, *M* mahsulot yuzaga keladi. Dastlabki sikl yana qaytarilgach, gidroksil guruh tutuvchi oraliq mahsulot (*N*) olinadi. Ushbu oraliq birikmada orto- va para- C₁, C₃, C₄ — holatlarda $-\text{OH}$ guruhning +M effekti tufayli elektron bulut zichligi ortgan. Shu boisdan, nukleofil hujumi uchun qulay markaz gidroksil guruhga nisbatan meta-holat C₄ dir. Proton H^+ bo'lsa, C₃ ga birikadi va reaksiyaning oxirgi mahsuloti *O* hosil bo'ladi.

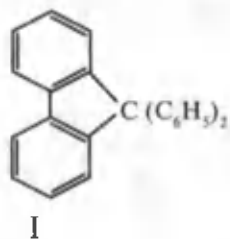
Degidrobenzol (benzin yoki arin)

Ko'rib o'tilgan birikish — ajralish reaksiyasida oraliq mahsulot degidro-benzolning hosil bo'lishi uzil-kesil hal qilinsa, tavsiya qilingan reaksiya mexanizmi isbotlangan bo'ladi. Juda ko'pchilik reaksiyalarda benzin tipidagi oraliq mahsulot hosil bo'ladi deb hisoblaydilar. Buni tasdiqlaydigan qator dalillar mavjud. Avval degidrobenzol hosil bo'lishi bilan kechadigan reaksiyalarning ba'zilariga to'xtalib, keyin oraliq modda sifatida uning mavjudligini isbotlash, degidrobenzolni „bilib olish“ ni ko'rib chiqamiz. Birinchi marta bu tip reaksiyani G. Vittig o'tkazgan (1942-yil).

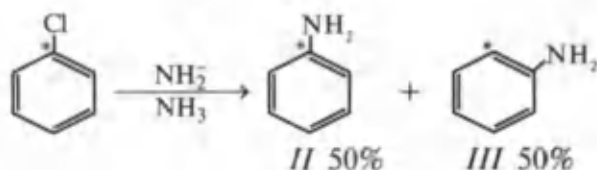
U fluorbenzolning fenillitii bilan reaksiyasini o'rganib, jarayonning birinchi bosqichida degidrobenzol hosil bo'ladi, deb taxmin qildi:



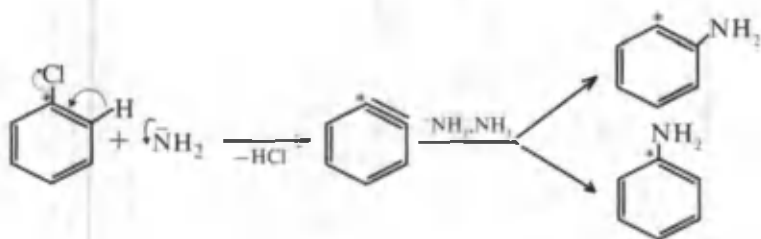
Degidrobenzol (benzin)dagi uchbog'ga fenillitiiyning birikishidan 2-lityydifenil, uning gidrolizlanishidan esa difenil olinadi. 2-lityydifenil karboksillansa, difenil-2-karbon kislotaga aylanadi. Unga benzofenon $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ ta'sir etdirilganda (chizmada ko'rsatilmagan), 9,9-difenilfluoren I hosil bo'ladi:



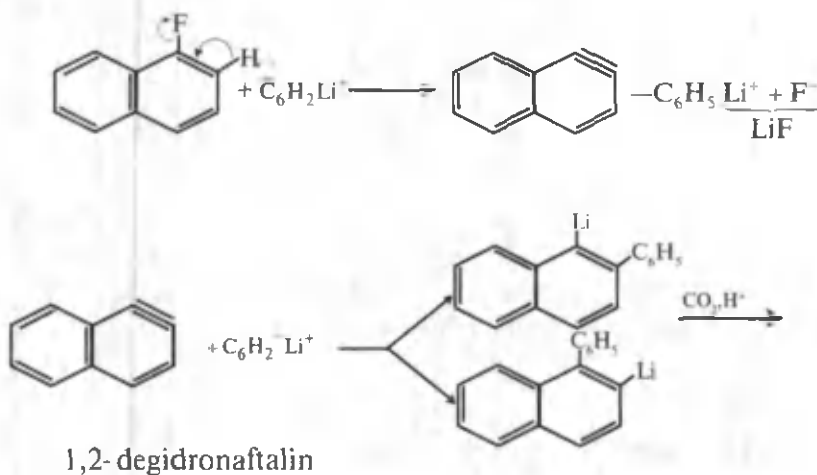
J. Roberts ushbu taxminning to'g'riligini tajribada tasdiqladi (1953-y). U C_1 atom ^{14}C izotopga almashtirilgan xlorbenzolga suyuq ammiakda natriy amid ta'sir ettirib anilin oldi. Muhim tomoni shundaki, anilindagi aminoguruh C_1 va C_2 atomlarda joylashgan:

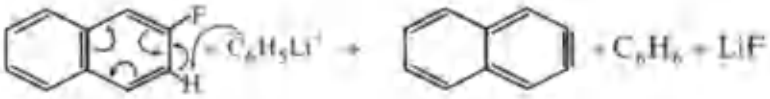
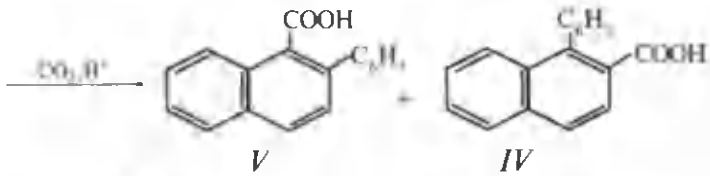


Har ikkala izomerdan ham baravar miqdorda hosil bo'ladi. Aminoguruhning nishonlangan va unga qo'shni uglerod atomlarida bunday teng taqsimlanishi, II, III moddalarning olinishini tubandagicha izohlandi. Reaksiyada oraliq mahsulot sifatida shunday birikma hosil bo'ladiki, nukleofil uning C_1 yoki C_2 holatlariga baravar hujum qila oladi. Bu talabga degidrobenzol javob beradi. Chunki undagi uch bog'ni hosil qilib turgan C_1 , C_2 atomlar ekvivalentdir.

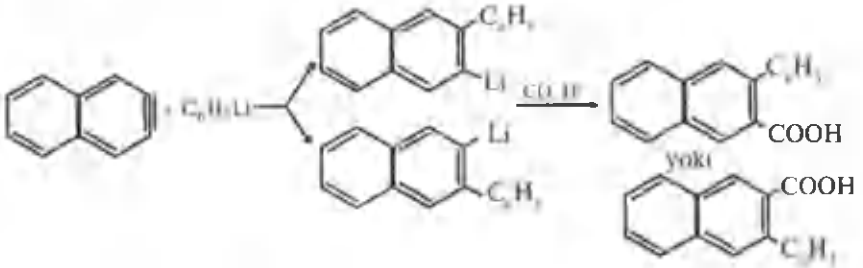


R.Xusgen Vittig reaksiyasini naftalinda o'tkazib ko'rdi. 1- fluor naftalining fenillitiiy ta'sir qildirib, olingan mahsulotni karboksillanganda, 2-fenilnaftoy kislotaga-1 IV hamda 1-fenilnaftoy kislotaga-2 V lar aralashmasi hosil bo'ldi. Bu hodisani ham faqat C_1-C_2 da uch bog' tutuvchi oraliq intermediat — degidronaftalin yuzaga kelishi bilan tushuntirish mumkin.



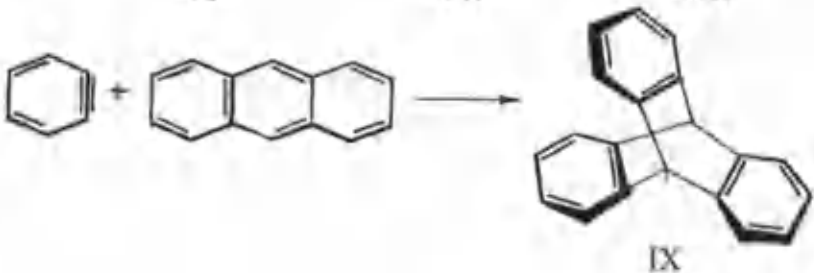
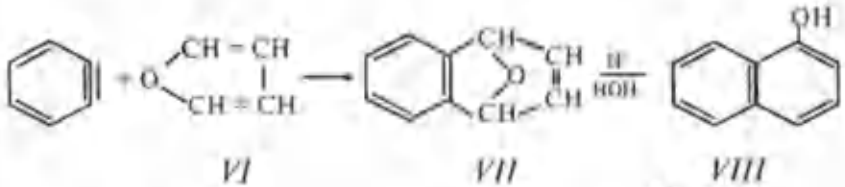


2,3- degidronaftalin



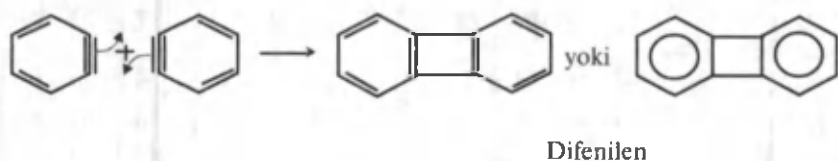
Intermediat hisoblangan degidrobenzol va degidronaftalin-hosil bo'lishini kimyoviy va spektroskopik usulda isbotlash mumkin.

Kimyoviy usul degidrobenzolning xossalari yuqori faolligi tufayli turli nukleofillar bilan ta'sirlashishiga asoslanadi. Jumladan, u furan va antratsenni biriktiradi. Reaksiyalar mohiyati bilan dien sintezidir. Ularda furan va antratsen dienlarga o'xshab ta'sirlashadi:



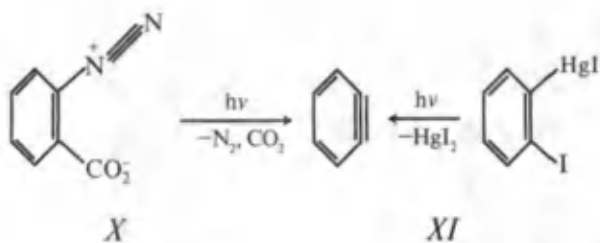
Degidrobenzolga furan *VI* ning birikishi, *VII* mahsulotga olib keladi. Unga kislota ta'sir ettirilsa, α -naftol *VIII* hosil bo'ladi. Anratsenning degidrobenzolga birikishidan esa triptitsen *IX* olinadi. Birikish anratsendagi C_9 , C_{10} - holatda boradi.

Reaksiyalardan biron-bir jarayonda intermediat sifatida degidrobenzol hosil bo'lish-bo'lmasligini bilib olishda foydalaniladi. Chunki, har ikkala modda ham oson hosil bo'ladi. Ularning spektrlarini oldindan laboratoriyada mavjud bo'lgan α -naftol hamda triptitsenniki bilan taqqoslab, reaksiyada degidrobenzol hosil bo'lganligiga ishonch hosil qilinadi. Reaksiyalarni o'tkazishdan oldin aralashmaga biroz furan yoki anratsen qo'shiladi. Furan hamda anratsen substrat xlorbenzol bilan reaksiya sharoitida ta'sirlashmaydi. Kuchsiz ta'sirlashish mumkin bo'lsa ham, faol degidrobenzol ularga hujum qilib, bunga yo'l qo'ymaydi. Degidrobenzol yuzaga kelgach, u darhol furan yoki anratsenni biriktiradi. Reaksiya aralashmasida boshqa nukleofil bo'lmasa, bir molekula degidrobenzol ikkinchisiga hujum qiladi:

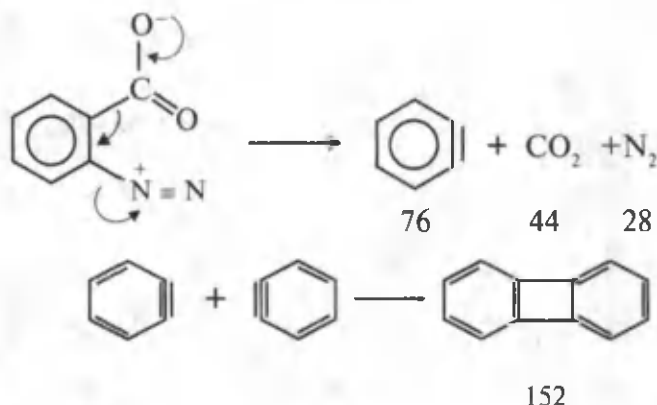


Jarayonda difenilenning hosil bo'lishi, intermediat degidrobenzol yuzaga kelganligiga dalildir. Degidrobenzolni impulsli fotoliz — nur ta'sirida parchalash yoki IQ-spektroskopiya yordamida ham bilib olish mumkin. Impulsli fotoliz yordamida, degidrobenzolning gaz fazada 10^{-5} — 10^{-4} sekund davomida mavjud bo'la olishi, so'ngra tezda dimerlanib difenilenga o'tishi aniqlangan. Degidrobenzol hosil bo'lgach 10 mikrosekund davomida IQ spektrda 230—270 nm da intensiv yutilish maksimumi beradi. Bir mikrosekunddan keyin bu spektr difenilenning spektri bilan almashinadi. Chunki degidrobenzol difenilenga aylanadi.

Spektroskopik tadqiqotlar uchun degidrobenzol hosil qilish uchun fenil diazoniy-2-karboksilat — diazotirlangan antranil kislota tuzi (*X*) yoki orto-yodfenilmerkuryodid *XI* ni fotoliz, ba'zan pirolizga uchratiladi



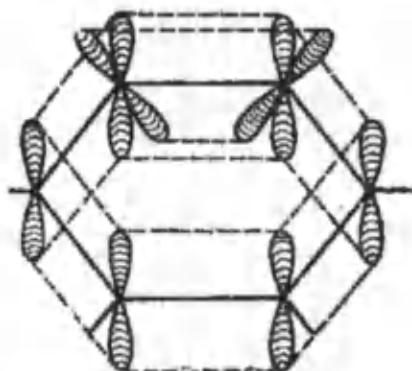
Diazotirlangan antranil kislota tuzining mass-spektri o'rganilgan. Spekr juda sodda bo'lib, m/e 28, 44, 76 va 152 bo'laklarga muvofiq keluvchi cho'qqilardan iborat:



Vaqt o'tishi bilan m/e 76 ion intensivligi kamayib, m/e 152 niki esa ortadi. Sababi, degidrobenzol asta-sekin dimerlanib difenilenga aylanadi.

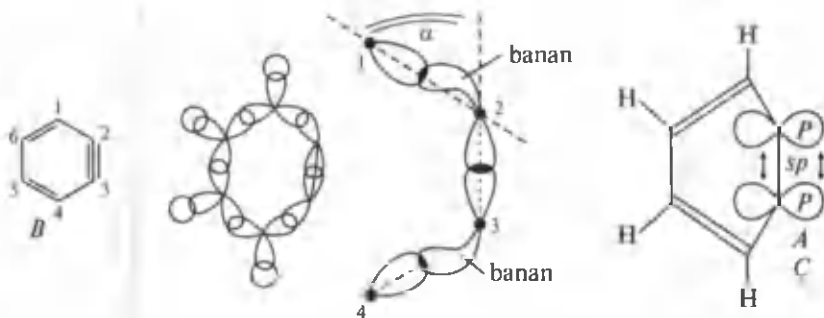
Degidrobenzolning tuzilishi

Degidrobenzoldagi uch bog' tabiati xususida ikki xil qarash mavjud. Birinchi nazariya (J. Roberts) uchlamchi bog' uglerodlari sp-gibridlanish holatida, bog' esa tabiati jihatdan atsetilendagi uchbog' bilan bir xil deb hisoblaydi (2.1-rasm). Uch bog' tutuvchi birikmalar chiziqsimon tuzilishli bo'lishi ma'lum. U holda degidrobenzolda uch bog' yonidagi C₂-C₁ va C₃-C₄ oddiy bog'larning hosil bo'lishini qanday tasavvur qilish mumkin?



2.1-rasm. Degidrobenzoldagi π -orbitallarning joylashuvi.

Chunki C_2-C_1 va C_3-C_4 oddiy $C_{sp} - C_{sp_2}$ bog'lar bo'lishi zarur. C_2-C_1 va C_3-C_4 oddiy bog' sp hamda sp^2 -gibrid orbitallarning qoplanishidan hosil bo'ladi. Bu qoplanishni yuzaga keltiradigan C_2 va C_3 atomlarning gibrid orbitallari C_2-C_3 bog' yo'nalishida joylashganidan, ularning C_1 va C_4 gibrid orbitallar bilan qoplanishi qiyin (2.2-rasm).

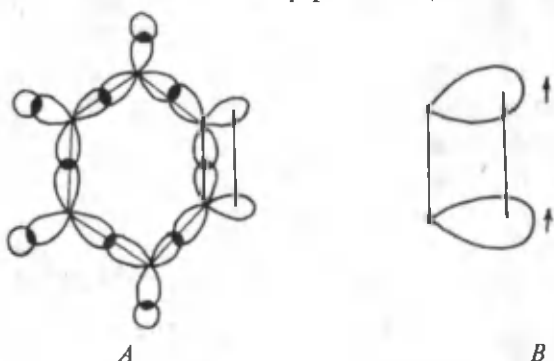


2.2-rasm. Degidrobenzoldagi tug'ri A hamda egilgan B bog'lar va halqaning shakli C.

J. Roberts bu qarama-qarshilikni shunday izohlaydi. C_2 va C_3 gibrid orbitallar bananga o'xshab egilgan va qoplanish uchun imkoniyat vujudga keladi. Lekin bunday egilish bog'larni ham egib, halqadagi kuchlanishni oshiradi. Halqa kuchlanishi tsiklopentennikiga yaqinlashadi. Kuchlanishni kamaytirish uchun molekula 2.2-rasm, C dagidek shaklni oladi. Halqadagi kuchlanish degidrobenzol molekulasini beqarorlashtirib, uning reaksiyaga kirishish qobiliyatini oshiradi.

Ikkinchi nazariyaga ko'ra, degidrobenzoldagi barcha uglerod atomlari, jumladan, uchlamchi bog' uglerodlari ham sp^2 -

gibridlanish holatini saqlab qolgan. Vodород va galogen ajral-gandan keyin bo'shab qolgan C_2 hamda C_3 sp^2 — gibrid or-bitallar bir- biri bilan kuchsiz qoplanadi (2.3-rasm, A).



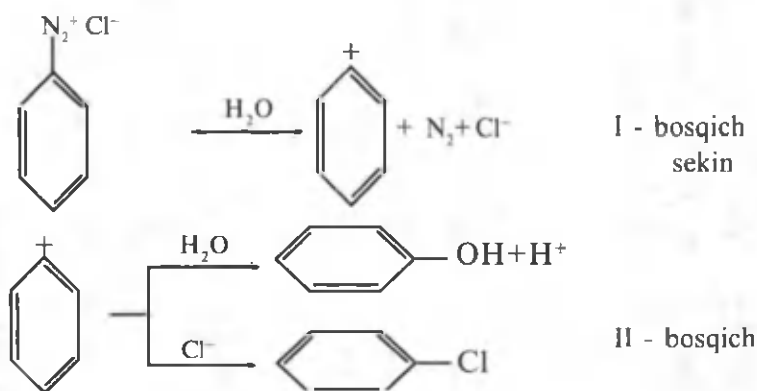
2.3-rasm Degidrobenzolda sp^2 -gibrid orbitalarning ikkinchi π -bog' hosil qilib qoplanishi.

Qoplanish benzol halqasining chetida sodir bo'ladi. Yangi bog' juda zaifdir. Har qaysi gibrid orbitalda bittadan elektron joylashadi va elektronlarning spinlari parallel (2.3-rasm, B). U holda, degidrobenzolni biradikal deb qarash mumkin. Shuning uchun ham u yuqori kimyoviy faollik namoyon qiladi.

Degidrobenzol tuzilishini 2.3-rasmdagi formula to'g'riroq aks ettiradi deb hisoblaydilar.

Benzol halqasidagi S_N1 o'rin olish

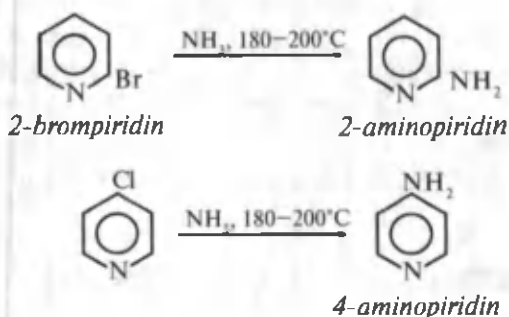
Oraliq mahsulot sifatida fenil-kation hosil bo'ladigan, ushbu mexanizm faqat arildiazoniy tuzlarning gidrolizi jarayonida kuzatiladi



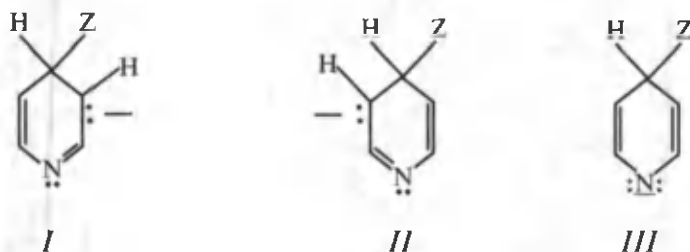
Diazo-guruhga nisbatan orto- va para-holatda joylashgan +J, +M beruvchi elektrondonor o'rinbosarlar reaksiyani tezlashtiradi. Chunki, diazoguruh bog'langan uglerod atomida elektron zichlik qancha katta bo'lsa, uning ajralishi shuncha oson. Halqadagi S_N1 nukleofil o'rin olishda elektron donor o'rinbosarlar ko'rsatadigan ta'sir, elektrofil o'rin olishdagi bilan bir xildir. Halqadagi boshqa nukleofil o'rin olish reaksiyalarida I-tip o'rinbosarlar aksincha ta'sir ko'rsatib, jarayonning borishini sekinlashtiradi.

Geterotsiklik birikmalardagi nukleofil o'rin olish

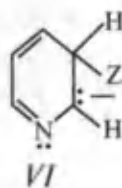
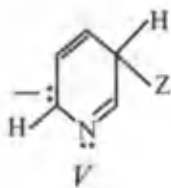
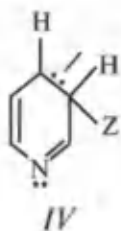
Nukleofil o'rin olish reaksiyalari geterotsiklik birikmalardan piridinda kuzatiladi. Ushbu o'rin olish α- va γ- (2, 4) holatda oson kechadi. Ba'zan β- 3 holatda ham reaksiya boradi



Nukleofilning 4- holatga hujumidan vujudga keladigan karbanion uchun uchta rezonans tuzilishli I, II, III yozish mumkin:



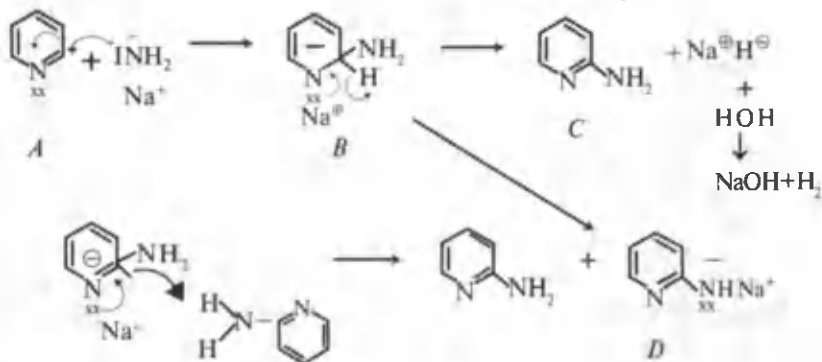
3- holatga hujum:



2-holatga hujum 4-holatga hujumga o'xshaydi.

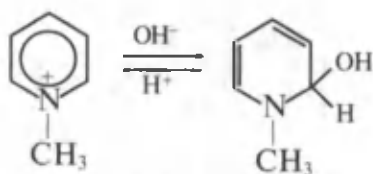
Ushbu tuzilishlarning barchasi benzolga nukleofil hujum qilganda yuzaga keladigan xuddi shunday mahsulotlardan barqaror. Chunki halqadagi manfiy zaryadni uglerodga nisbatan elektrmanfiy hisoblangan azot atomi o'ziga tortib, sistemani barqarorlashtiradi. Ayniqsa, III tuzilish juda barqaror. Azot atomining elektrmanfiyiligi sabab, piridinda nukleofil o'rin olish oson va elektrofil o'rin olish reaksiyalari qiyinroq boradi. Halqada NO_2 , COOR , SO_3R kabi elektron akseptor guruhlar bo'lsa, ular elektron bulutlarni o'ziga tortgani bois, nukleofil hujumi osonlashadi. Halqadagi azot atomi to'rtlamchi holatda bo'lganda ham xuddi shunday ta'sir ko'rsatadi.

Halqadagi $\text{C}=\text{N}$ bog' barqaror aromatik sistemaning bir qismi bo'lganidan, piridinda nukleofil o'rin olish reaksiyasini o'tkazish uchun nisbatan qattiq sharoit va juda kuchli asoslar talab qilinadi. Bunga tipik misol — piridin va xinolinlarni ishqoriy metallar amidlari bilan aminlash — Chichibabin reaksiyasidir:



Reaksiya tezligini belgilaydigan bosqichda ishqoriy metal amidi azometin bog'ga birikadi. Yuzaga keladigan birikma aldegidlarga ammiakning birikishi mahsulotlariga o'xshash. B mahsulotda Na^+ kationi kovalent bog' orqali bog'langan yoki ion jufti holida bo'ladi deb hisoblaydilar. U gidrid ionni ajratib,

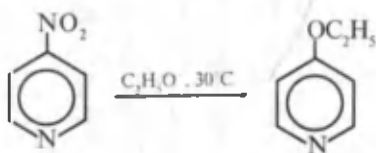
barqaror aromatik sistema *C* ga o'tadi. Bir vaqtning o'zida mahsulot proton chiqaradi va aminning ishqoriy tuzi *D* ga aylanadi. Reaksiyada hosil bo'ladigan ishqor ta'sirida *C* dan proton ajralishi qulay. Piridindagi ikkinchi α -holatga ham aminoguruh kiritish mumkin. Bu reaksiya yuqori temperaturada boradi. γ -o'rin olish har ikkala α -holat ham band bo'lganda kuzatiladi. Piridin aminlanish — (Chichibabin reaksiyasi)dan tashqari, o'yuvchi kaliy bilan gidroksillanish, alkilittiy yoki fenilittiy bilan alkillanish va arillanish kabi nukleofil o'rin olish reaksiyalariga ham kirishadi. Reaksiyalarda α -almashingan mahsulotlar hosil bo'ladi. Gidroksil anion hujumidan α -piridon yoki piridon-2 olinadi. Benzolda bu reaksiyalar xaddan tashqari qiyin borishi yoki umuman bormasligi hisobga olinsa, nukleofil reaksiyalarda piridin halqasidagi azot atomi halqani faollashi ma'lum bo'ladi. Chunki, hujum 2 va 4 uglerod atomlariga yo'nalganda, qo'shbog' uzilib nukleofil birikshidan halqada hosil bo'ladigan manfiy zaryad elektrmanfiy azot atomida yig'iladi. Boshqa hollarda esa u halqadagi 2, 4 va 6 uglerod atomlarida joylashadi. Hujum 3-holatga bo'lganda, halqada manfiy zaryad yig'iladigan markazlar azotga nisbatan elektrmanfiyligi zaif C_2 , C_4 , C_6 atomlardir. Halqada o'rinbosarlar bo'lganda ham nukleofil o'rin olish reaksiyalarining borishi osonlashadi. Masalan, 1-metilpiridinni o'yuvchi kaliy bilan qo'shib qizdirilsa, 1-metil-2-oksipiridin hosil bo'ladi. Uni psevd-asos deyiladi.



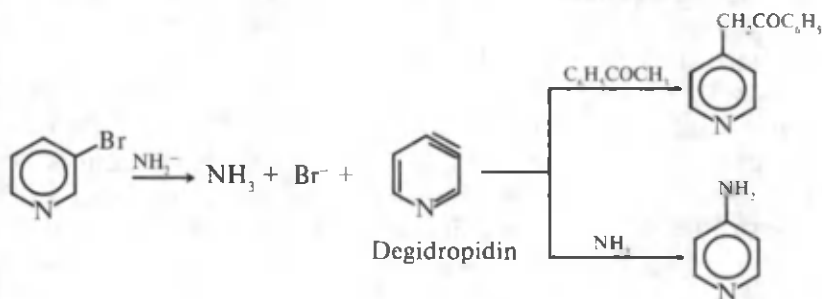
Psevd-asos

Psevd-asosga kislota ta'sir ettirilsa, aromatik sistema qayta tiklanadi.

Piridin halqasi α -yoki γ -holatda nitroguruh tutganda ham o'rin olish reaksiyasi oson kechadi:



Halqadagi oksi- va karboksiguruh Cl yoki Br ga, sulfoguruh esa OH⁻ yoki CN⁻ ga almashinishi mumkin. 3-brompiridining atsetofenonning natriyli hosilasi suyuq ammiakdagi natriy amid bilan qo'shib qizdirilganda, oraliq mahsulot sifatida degidropiridin — degidrobenzolning analogi hosil bo'ladi deb qaraladi:



To'yingan uglerod atomidagi elektrofil o'rin olish

Elektrofil o'rin olish reaksiyalarini tubandagicha klassifikatsiyalash mumkin:

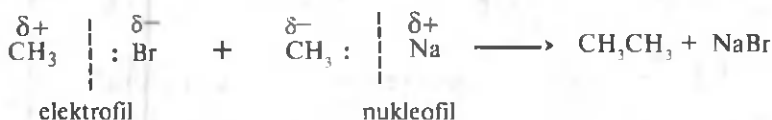
Reagent	Substrat	Reaksiya mahsulotlari
NO ₂ ⁺ , HNO ₃	ArH, R ₂ NH, ROH	ArNO ₂ , R ₂ NNO ₂ , RONO ₂
X ⁺ , X ₂	ArH, R ₂ NH, ROH	ArX, R ₂ NX, ROX
SO ₃ , H ₂ SO ₄	ArH, R ₂ NH, ROH	ArSO ₃ H, R ₂ NSO ₃ H, ROSO ₃ H
RCO ⁺ , RCOC ⁺ l	ArH, R ₂ NH, ROH	ArCOR, R ₂ NCOR, ROCOR
ArN ₂ ⁺	ArH, R ₂ NH, ROH	ArN ₂ Ar', R ₂ NN ₂ Ar', RON ₂ Ar'
NO ⁺ , HNO ₃	ArH, R ₂ NH, ROH	ArNO, R ₂ NNO, RONO
R ⁺ , RX	ArH, R ₂ NH, ROH	ArR, R ₂ NR, ROR
Deyterokislotalar	ArH	ArD
HgX ₂ , tuzlar	ArH	ArHgX

Nukleofil o'rin olish alifatik qator, elektrofil o'rin olish esa ko'proq aromatik qator birikmalari uchun xos. Birinchi holda nukleofil qutblanuvchanligi kam va qiyin beriluvchan oddiy bog', ikkinchi holda esa nisbatan oson beriladigan va qutblanuvchanligi yuqori π-bog' bulutiga hujum qiladi. Alifatik qatordagi bu tip reaksiyalar tubandagi umumiy tenglama bilan ifodalanadi:



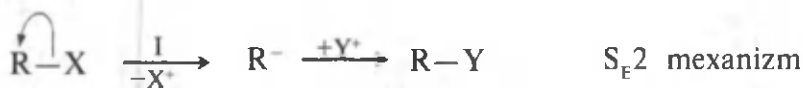
Nukleofil reaksiyalarda ketuvchi guruh X elektron juftni o'zi bilan birga olib, elektrofil o'rin olishda uni tashlab ketadi. Birinchi tip reaksiyalarda ketuvchi guruh anion X^- , ikkinchisida kation X^+ dir. X^- ko'pincha OH yoki galogenid anionlar, X^+ esa metall kationlari yoki H^+ bo'lishi mumkin.

Uglerod-uglerod bog' yuzaga kelishi bilan boradigan jara-yonlarda S_N va S_E belgilashlarda chalkashlik kelib chiqishi mumkin. Masalan, ionli mexanizmda kechuvchi Vyurs kondensatsiyasi reaksiyalarida, alkilgalogenidning uglerod atomiga nukleofil, elementorganik birikmadagi xuddi shu atomga esa elektrofil hujumi sodir bo'ladi. Bu tip reaksiyalarni elektrofil tipga kiritish to'g'riroq

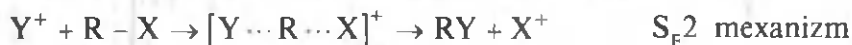


Elektrofil o'rin olish reaksiyalarini S_E1 (monomolekulyar), S_E2 (bimolekulyar), S_{Ei} (ichki elektrofil) tiplarga ajratiladi.

Monomolekulyar mexanizmda reaksiya ikki bosqichda boradi va uning tezligini belgilaydigani karbanionning hosil bo'lish bosqichidir:



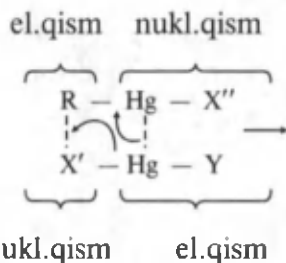
Reaksiyaning qanday mexanizmda kechishini substratning tabiati va reaksiyalarning o'tkazilish sharoitlari belgilaydi. Alifatik qatordagi elektrofil o'rin olish reaksiyalari dastlab elementorganik birikmalarda o'rganilgan. Chunki ular qutbli bog' tutadi va reaksiyalar har ikkala S_E2 hamda S_E1 mexanizmda ham borishi mumkin



Jarayon bir bosqichda kechadi.

S_E1 ichki elektrofil o'rin olish mexanizmi

Reaksiya ushbu mexanizmda amalga oshganda to'rt markazli halqasimon o'tuvchan holat hosil bo'ladi. Unda elektrofil reagentning nukleofil qismi bilan ketuvchi guruh o'rtasida bog'lanish vujudga keladi:



Yoki umumiy holda



Alifatik qatordagi elektrofil o'rin olishda ketuvchi guruh ko'pincha metall kationlari bo'lganligidan, ushbu reaksiyalar elementorganik birikmalar kimyosida muhim o'rin tutadi.

Elektrofil reagentlar haqida to'xtalib o'tamiz. Bularga o'zining sirtqi qavatida oktetdan kam elektronlar tutuvchi atom, neytral molekula, kationlar kiradi. Reagentlarning barchasi bo'sh yoki yarim bo'sh orbital tutadi. Elektrofil reagentlar reaksiya davomida boshqa molekula, atom, ion, guruhlardan elektron qabul qiladi yoki shu zarrachalarning elektron juftini ular bilan „baham“ ko'radi. 2.3-jadvalda elektrofil reagentlarga misollar keltirilgan. Jadvalning ikkinchi ustunidagi „parchalanishsiz“ so'zi yozilgan elektrofillar, reaksiya davomida parchalanmasdan elektron juft qabul qiladi. Boshqa reagentlardan elektrofil qismning hosil bo'lishi esa, molekulaning parchalanishi bilan sodir bo'ladi. BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , SnCl_4 , SO_3 , AlBr_3 kabi Lyuis kislotalari hamda B^{3+} , Co^{3+} kationlar o'zlarida bo'sh orbital tutganlari uchun elektron jufti qabul qilib, uni to'ldiradilar. Bu elektrofillar bitta elektron qabul qilishi ham mumkin. U holda bo'sh orbital yarim band hisoblanadi. Lyuis kislotalari elektron jufti qabul qilganda donor akseptor bog' yuzaga keladi. Zaryadli zarrachalar neytral molekularlarga nisbatan kuchli elektrofil xossaga ega. Elektrofil markazda elektron zichlikni kamaytirib, musbat zaryad miqdorini ko'paytiruvchi har qanday omil reagentning elektrofillik kuchini oshiradi. Ozon va vodorod peroksid parchalanganda hosil bo'ladigan atomar kislorod yarim bo'sh orbital tutganidan elektrofil reagent sanaladi.

Turli xil elektrofil reagentlar

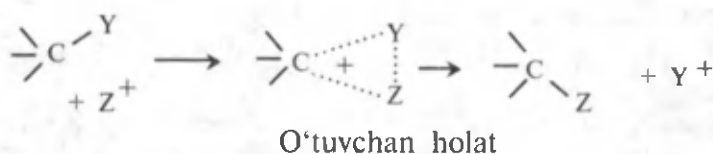
№	Elektrofil reagent	Reagentning elektrofil qismi	№	Elektrofil reagent	Reagentning elektrofil qismi
1	$S_2O_8^{2-}$	$2SO_4^{2-}$	13	$AlCl_3, FeCl_3$	parchalanishsiz
2	$[Fe(CN)_6]^{-3}$	Parchalanishsiz	14	$SnCl_4, ZnCl_2$	parchalanishsiz
3	$[Fe(H_2O)_6]^{-3}$	Parchalanishsiz	15	NO_2^+	parchalanishsiz
4	$O_3; H_2O_2$	O, O	16	BF^+	parchalanishsiz
5	SO_3^{2-}	O	17	>C=O	$\text{>C}^+=O$
6	$HOCl, NOCl$	$\begin{cases} Cl^+ \\ H^+ \end{cases} \quad NO^+$	18	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-Cl \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C-Cl \end{array}$
7	Cl_2, Br_2, J_2	Cl^+, Br^+	19	$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ R-C-O-C-R \end{array}$	$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ R-C-O-C-R \end{array}$
8	HNO_3, HNO_2	$\begin{cases} O \\ NO_2^+ \\ H^+ \end{cases} \quad NO^+$	20	CO_2	$O=C=O^+$
9	H_3O^+	$H^+, 2H^+$	21	$BCl_3, CoCl_3, FeCl_3$	B^{+3}, Co^{+3}, Fe^{+3}
10	HCl	H^+	22	Barcha karbokat-ionlar	->C^+
11	H_2SO_4, HSO_4^-	$H^+, H^+ \quad SO_3^+$			
12	$HgCl_3^-$	parchalanishsiz			

Ko'pincha, nukleofil reagentlarning tarkibiga kiruvchi atomlar o'zida bo'sh orbital tutmaydi. Ularning elektrofilligiga, ushbu reagentlardagi uglerod atomi elektrmanfiyiligi yuqori bo'lgan kislorod atomi bilan bog'langanligi sababchidir. Masalan, >C=O bog' kuchli qutblangani va uglerodda ortiqcha musbat zaryad yig'ilgani bois, uni bitta elektronini yo'qotgan, orbitali yarim bo'sh zarracha deb qarash mumkin. Bunday holat ayniqsa

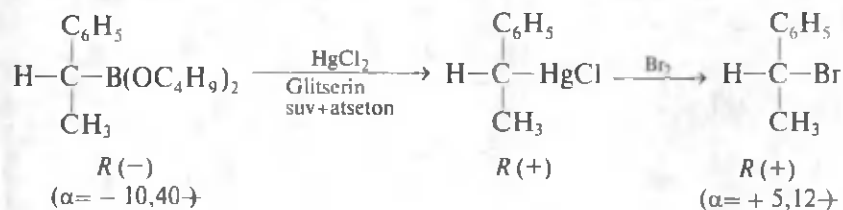
vodorod galogenid kislotalarda kuchli namoyon bo'radi. Ushbu kislotalardagi vodorod atomining orbitalini butunlay bo'sh deb qabul qilish o'rinli. Galogenlar — Cl₂, Br₂, J₂ ning yuqori elektrofilligiga ularning muayyan sharoitlarda X⁺-X⁻ kabi qutblana olishi sababchi deb hisoblaydilar. Lekin ularda bo'sh *d*-orbitallar mavjudligini ham unutmaslik lozim. Kislotalik bilan elektrofillik o'rtasida asoslik nukleofillikdagi kabi bog'lanish mavjud. Protonning elektron juftni qabul qilishga bo'lgan moyilligi uning kislotalik kuchini belgilagani uchun, kislotalik elektrofillikning hususiy holdir. Demak, elektrofillik kislotalikka nisbatan umumiy tushunchadir.

Nukleofil reagentlarni elektron bergani uchun qaytaruvchilar, elektrofillarni esa uni qabul qilgani uchun oksidlovchilar deb hisoblash mumkin bo'lganidan, elektrofil reaksiyalar qaytarilish, nukleofil reaksiyalar esa oksidlanishning xususiy holi deb qaraladi.

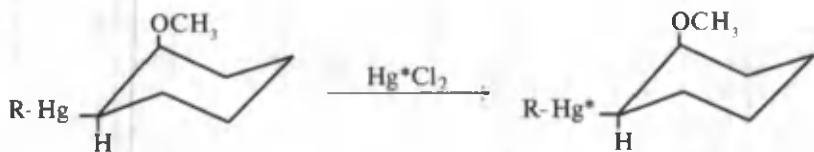
S_E2 mexanizm. Elektrofil zarracha substratga old tomondan, ketuvchi guruh joylashgan tarafdin hujum qiladi va uglerod atomi besh valentli bo'lgan o'tuvchan holat vujudga keladi. Hujum qiluvchi elektrofil bo'sh orbital tutishi, substratda esa elektronlar bilan to'lgan orbital bo'lishi zarur va ular o'zaro ta'sirlashadi:



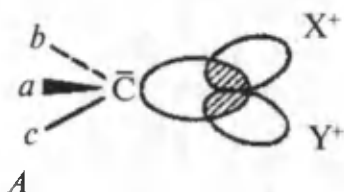
S_E2 o'rin olishdan farq qilib, jarayon ushbu mexanizmida kechganda reaksiya borayotgan markaz konfiguratsiyasi saqlanadi:



Buni halqasimon tuzilishli birikmalar reaksiyalari ham tasdiqlaydi:



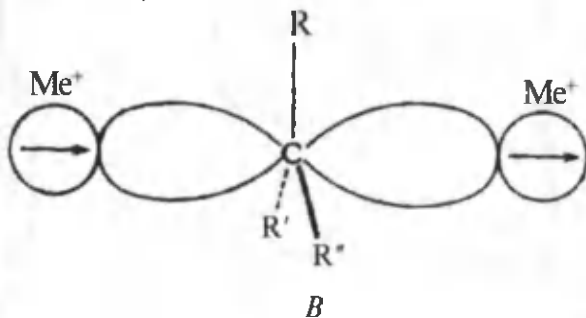
Konfiguratsiyaning o'zgarib qolishiga sabab, hujum S_E2 mexanizmdagidek orqa tarafdin emas, old tomondan — frontal sodir bo'ladi. S_E2 o'tuvchan holatdan farq qilib, S_E2 da uglerod atomi sp^3 gibridlanish holatini saqlab qoladi. Tetraedrik gibrid orbitallarning bittasi bilan ketuvchi va kiruvchi guruhlar xuddi diborandagidek uchta atom (C, X^+, Y^+) ikkita elektron orqali boglangan uch markazli o'tuvchan holat hosil qiladi:



O'tuvchan holatdagi uglerod atomida manfiy zaryad miqdorini kamaytiruvchi elektron akseptor o'rinbosarlar reaksiyalar tezligini oshiradi. Chunki uglerod elektrmanfiy element emas. Elektron donor o'rinbosarlar, jarayon tezligini susaytirishi zarur. Bu xulosa tajribada to'la tasdiqlanadi. Ushbu

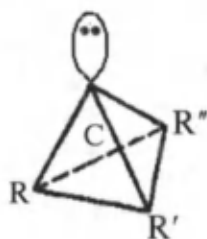


reaksiyada $X = CH_3COO^-$ bo'lganda reaksiya tezligi $X=Br$ ga nisbatan 1000, $X=NO_2$ guruhga almashtirilganda esa 240000 marta ortadi. *A* tuzilishli o'tuvchan holat hosil bo'lganda, reaksiya davomida dastlabki konfiguratsiya saqlanadi. Reaksiyalarda *A* dan tashqari, *B* tuzilishli o'tuvchan holat ham hosil bo'ladi deb hisoblaydilar:



S_E2 hamda S_N2 mexanizmlar bir-biridan farq qiladi. S_E2 mexanizmda o'tuvchan holatda reaksiya borayotgan uglerod atomi yonida to'rtta, elektrofil o'rin olishda esa ta'sirlashayotgan molekulaning C-metall bog'da uning ikkita elektroni qatnashadi. Shunga ko'ra, *A* va *B* o'tuvan holatlar bo'lishi mumkin. *B* o'tuvchan holatda C-metall bog' ikkita elektronining gantelsimon buluti o'rin olish borayotgan uglerod atomining har ikkala tomonida joylashadi va u S_E2 reaksiyadagi o'tuvchan holatga o'xshaydi va jarayonda xuddi S_E2 mexanizmdagiga o'xshab, konfiguratsiyasi teskarisiga almashingan mahsulot olinadi. Reaksiya *A* o'tuvchan holat orqali kechganda esa dastlabki konfiguratsiya saqlanadi.

S_N1 va S_E1 o'tuvchan holatlar ham bir-biridan farq qiladi. Avvalo bu farq reaksiyalarning kechish stereokimyosida ko'rinadi. S_N1 reaksiyaning oraliq mahsuloti karbokation yassi, S_E1 reaksiyaniki bo'lsa fazoviy tuzilishli. Chunki karbanionlar piramida tuzilishiga ega. R-X bog' geterolitik uzilib karbanion hosil bo'lganda tetraedrik konfiguratsiya deyarli saqlanadi va u piramidal shaklga o'tadi:

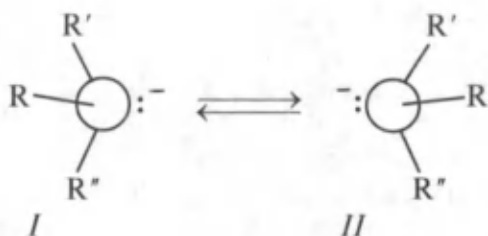


Karbaniondagi uglerod sp^3 -gibridlanish holatida va faqat atom yadrolari ko'zda tutilsa u piramidal, elektron juftlar, jumladan, umumlashmagan elektron juft ham hisobga olinsa tetraedrik tuzilishga ega. Uchlamchi karbanionni uchlamchi aminlar bilan taqqoslash o'rinli, ular izoelektronlidir va



bir xil sondagi valent elektronlar tutadi.

Karbanionlar inversiyaga moyil bo'lganidan, bir piramidal konfiguratsiyadan ikkinchisiga o'ta oladi:



Inversiya mavjud bo'lmasa, ular optik faol — *I* va *II* shaklda ajratib olinishi kerak edi. Lekin oraliq bosqichda asimmetrik markazda karbanion yuzaga keladigan reaksiyalarda doimo ratsemat olinadi, degan qat'iy xulosa ham o'rinli emas. Chunki, karbokationlarga o'xshab karbanionlar ham aralashmada — *d*- yoki *l*-izomerning hissasi ko'p bo'lgan mahsulotlar hosil qilishi mumkin. Ularning miqdori karbanionning barqarorligi bilan bog'liq. Shu boisdan, karbanionlar ishtirokidagi reaksiyalar ba'zan konfiguratsiyaning saqlanishi, goho uning teskarisiga almashinuvi bilan kechadi. Ta'kidlash joizki, yassi karbanion piramidal tuzilishiga nisbatan nofaol bo'lib, oson ratsematlanadi. Chunki yassi karbanionda manfiy zaryad kuchli delokallanadi. Delokallanish esa sistemani barqaror qiladi.

Karbanionlarning reaksiyalari 3 xil kechishi mumkin:

1) Karbanion R^- ning elektrofil zarracha Y^+ bilan birikishi tez amalga oshadi. Piramida inversiyaga ulgurmaydi va dastlabki konfiguratsiya saqlanadi. Hosil bo'lgan mahsulotning konfiguratsiyasi reaksiyaga kirishganniki bilan bir xil.

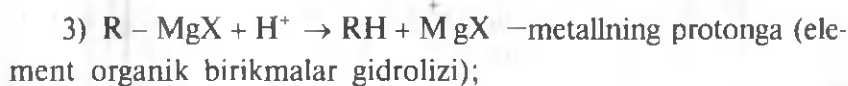
2) R^- va Y^+ ning birikishi sekin sodir bo'ladi va piramidal konfiguratsiya inversiyaga uchrab ulguradi. Konfiguratsiya teskarisiga almashingan mahsulot olinadi.

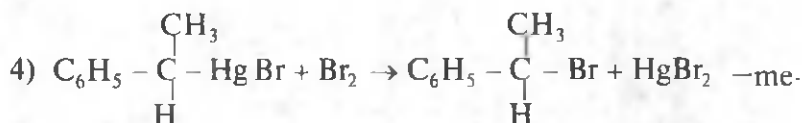
3) R^- va Y^+ ning birikish hamda piramidaning inversiyasi tezliklari taxminan baravar bo'lsa, reaksiyada to'la yoki qisman ratsematlangan aralashma yuzaga keladi.

S_E2 mexanizmda boruvchi reaksiyalarga misollar keltiramiz:

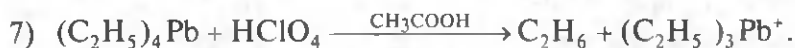
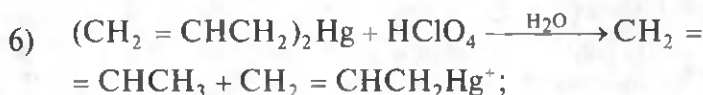
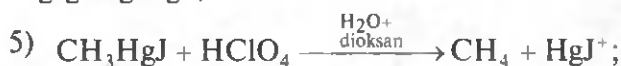


tallga almashinuvi;





tallning galogenga;



2-tip deyteroalmashinish reaksiyalari bo'lib, ular tarkibida umumlashmagan elektron juftiga ega atomlar — N, S, O tutuvchi birikmalarda oson boradi. Deyteriy umumlashmagan juftga birikadi va bir vaqtning o'zida molekuladan proton H^+ ajraladi. Proton deyteriy birikkandan keyin ajralishi ham mumkin. Alifatik qator birikmalarida reaksiya ionli mexanizmida boradi deb qaraladi:

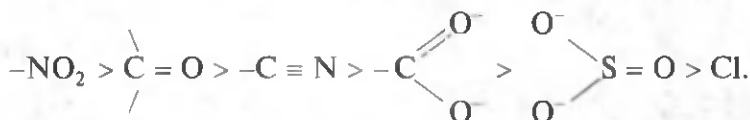


Agar $\text{D} - \text{A}$ RH birikmaga nisbatan kuchli asos bo'lsa reaksiya I, aksincha hollarda esa II mexanizmida boradi. Alifatik qator birikmalaridagi vodorod atomlari deyteriyga og'ir suv ta'sirida kislota, ayniqsa asos katalizatorlar ishtirokida oson almashinadi:

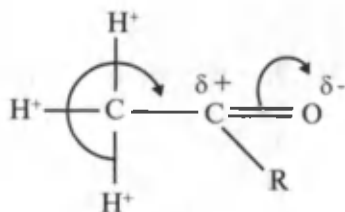


Alifatik nitrobirikmalar, nitrillar va kislota amidlarida reaksiyalar shu mexanizmida kechadi.

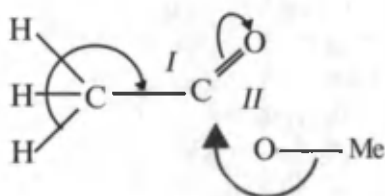
Alifatik qatordagi elektrofil o'rin olish reaksiyalarini tezlashtirishiga ko'ra, o'rinbosarlar tubandagi qatorga joylashtiriladi:



O'rinbosarlarning ta'siri ularning elektrmanfiylikiga asoslanadi. Ular elektron bulutlarni o'ziga tortib, $\text{C} - \text{H}$ bog'ning qutbliligini oshiradilar va protonning ajralishi osonlashadi:



Sirka kislotaning tuzlarida boradigan elektrofil o'rin olish reaksiyalari tezligini o'rganish, natriy, kalsiy, bariy tuzlari ishtirokida reaksiya qo'rg'oshinli, simobli va kadmiyli tuzlardagiga nisbatan sekin borishini ko'rsatdi. Buning sababi quyidagicha tushuntirildi:



Molekulada ikki xil elektronlar siljishi mavjud:

- a) metil guruh \rightarrow karbonil *I*
- b) metall \rightarrow kislorod \rightarrow karbonil *II*

Faol metallar — Na, Ca, Ba elektronlarini karbonil uglerodi tomon kuchli siljitadi va uglerod atomi metil guruhi tomondan elektron bulutlarni zaif tortadi. Natijada uchta C — H bog'larning elektron juftlari karbonil guruh tomonga juda kam siljigan. Juftlar vodorod atomlari yadrolaridan uncha uzoqlashmagani bois yadrolar elektron juftlarga kuchli tortilib turadi va vodorod atomlari qiyin ajraladi. Chumoli kislotadan uning yuqori gomologlariga o'tilganda kislotalik kuchining kamayishiga ham alkil guruhlarining musbat induktiv effektining kuchayib borishi sababchidir.

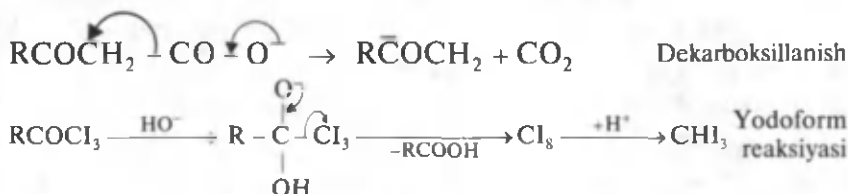
Faolligi nisbatan kam bo'lgan Pb, Cd, Hg kabi metallar elektronlarini karbonil uglerodi tomon kamroq siljitgani uchun, bunda *I* yo'nalish ustunlik qiladi. Oddiy qilib tushuntirilsa, $\text{>C} = \text{O}$ guruhning elektronga bo'lgan talabi *I* yo'nalish bo'yicha ta'minlangan. Natijada metil guruhining C — H bog'lari jufti vodorod atomidan juda uzoqlashgan. Vodorod atomlarining yadrolari juftlarga zaif tortilganidan boshqa atom va guruhlariga oson almashinadi.

S_E1 mexanizm. Ta'kidlanganidek, reaksiyalar ikki bosqichda, karbanion hosil bo'lishi bilan kechadi. Karbanion zaryadini kamaytiruvchi manfiy induktiv va mezomer ta'sir beruvchi o'rinbosarlar reaksiyalarni tezlashtiradi va jarayon tezligini nukleofil zarrachaning karbanion hosil qilib ajralish bosqichi belgilaydi. Elektron juftini beruvchi Lyuis asoslari ta'sirida reaksiyalarning kechishi osonlashadi:

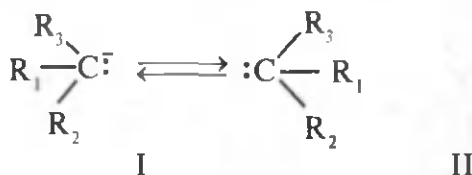


Ketuvchi guruh Z ko'pincha neytral molekula BZ holida ajraladi.

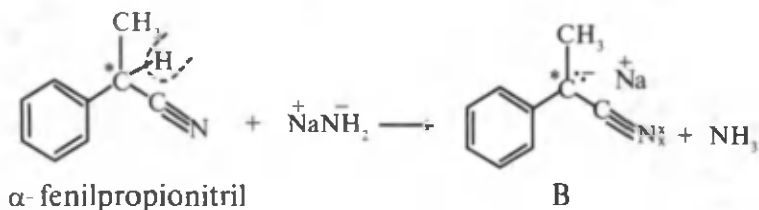
Misollar:



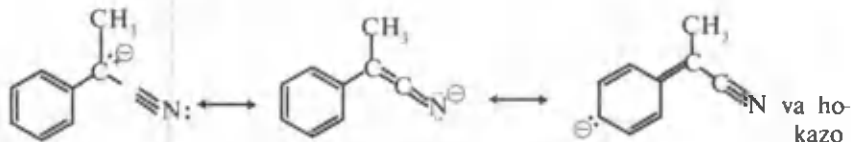
Uglerod-uglerod, uglerod-vodorod, uglerod-metall bog' uzilgach, oraliq bosqichda hosil bo'ladigan karbanion atrofida to'rtta elektron juft tutganidan, yassi bo'lmagan konfiguratsiyada barqaror:



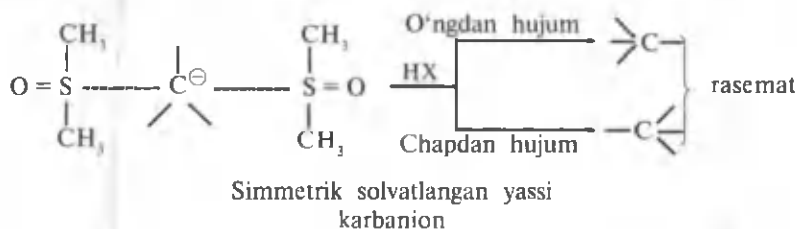
Uglerod atomi asimmetrik va noyassi bo'lsa, I yoki II konfiguratsiyalar inversiya tufayli bir-biriga o'ta olsa, optik nafaol I hamda II aralashmasi, ratsemat hosil bo'ladi. Inversiya bo'lmaganda I yoki II konfiguratsiyali mahsulot olinadi. Karbanion zaryadi delokallana oladigan hollarda u barqaror bo'lishi ma'lum. Masalan, ushbu reaksiya



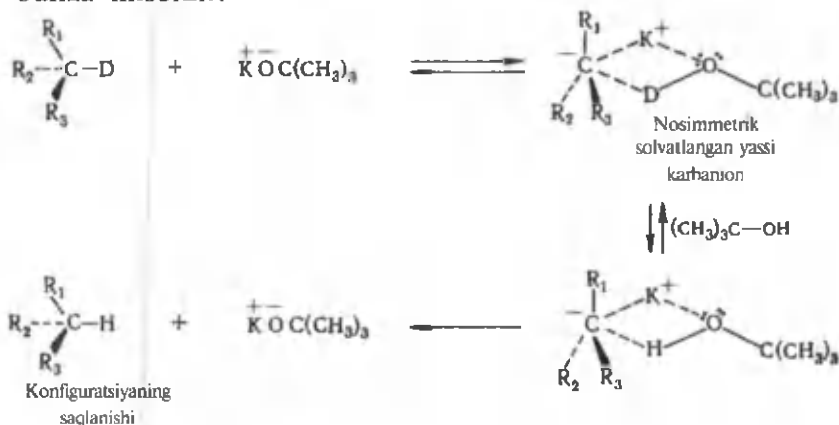
mahsuloti *B* yassi tuzilishli. Unda manfiy zaryad fenil hamda nitril guruhlarda delokallangan:



Optik faol α -fenilpropionitrildan hosil bo'ladigan *B* karbanion elektrofil bilan ta'sirlashganda, karbanion konfiguratsiya-sining saqlanishi, teskarisiga almashinishi yoki ratsemat hosil bo'lishini reaksiya uchun ishlatiladigan erituvchining tabiati belgilaydi. Kuchli ionlash qobiliyatiga ega bo'lgan dimetilsulfoksidge o'xshagan erituvchilar karbanionni simmetrik solvatlaydi va erituvchi molekulari uni o'z kationidan ham ajratib turadi. Karbanionning mavjud bo'lish davri ancha katta. Elektrofil unga o'ngdan hamda chapdan hujum qilishga ulguradi:

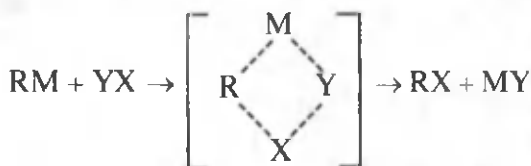


Reaksiyalar uchlamchi butil spirtida olib borilganda, karbanion o'z kationi bilan vodorod bog' hosil qilgani tufayli mustahkam bog'langan. Vodorod bog' hujum old tomondan bo'lganda vujudga keladi. Deyteriyning vodorodga almashinish reaksiyasi bunga misoldir:

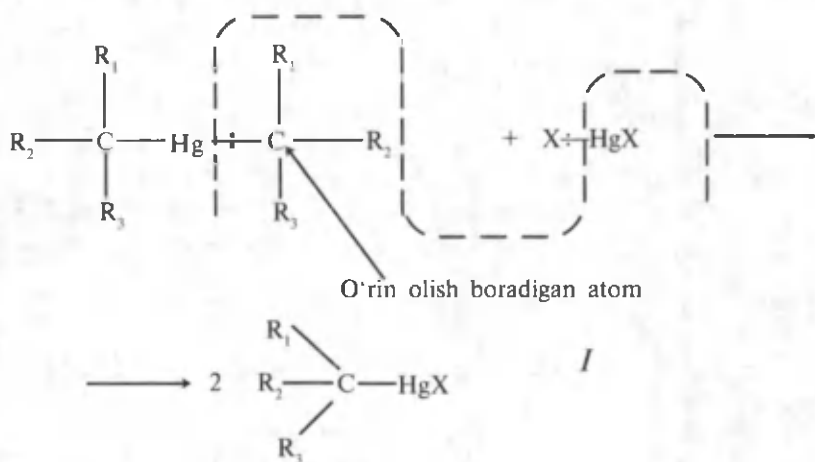


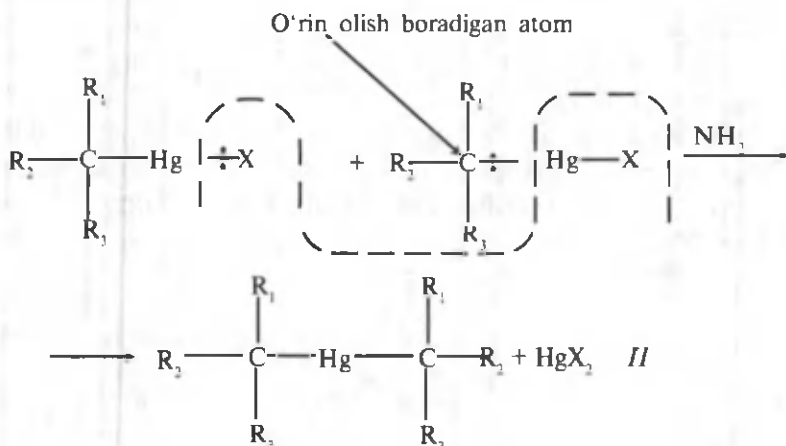
Alifatik qatorda eng mukammal o'rganilgan elektrofil o'rin olish element organik birikmalardagi metallning metallga almashinish reaksiyalaridir. Elektrofil o'rin olish asosan shu sinf birikmalarida tadqiq qilingani yuqorida ta'kidlab o'tildi.

S_Ei mexanizm. Ushbu mexanizm kechuvchi reaksiyalarda oraliq mahsulot halqasimon tuzilishli kompleksdir. U keyin eskilari uzilib, yangi bog'lar hosil qilib parchalanadi

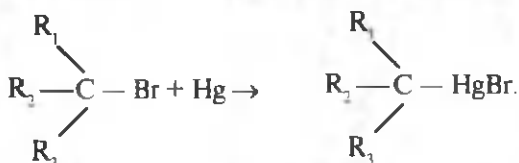


Simmetrik simoborganik birikmalarning simob-(II)-bromid bilan reaksiyalari *I* hamda ammiak ta'sirida ularning simmetrik tuzilishli holatga o'tish jarayonlari *II* S_Ei mexanizmida boradi:

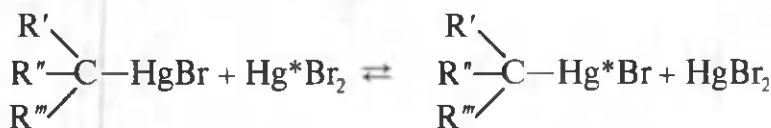




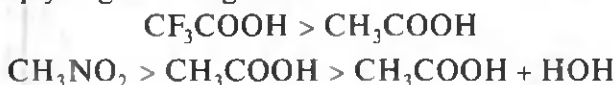
Asimmetrik uglerod simob atomi bilan bog'langan ushbu birikmalar alkil bromidlarga simob ta'sir ettirib olinadi:



Reaksiya sharoitini o'zgartirish bilan bir mexanizmida boruvchi jarayonni boshqasida kechadigan qilish mumkin. Masalan, ushbu simob organik birikmalardagi izotop almashinish reaksiyasi:

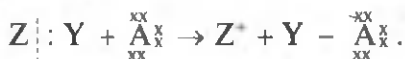


piridinda ikkinchi tartibli S_E2 , suvli dioksanda esa simoborganik birikmaning ionlanishi bilan S_E1 mexanizmida amalga oshadi. Erituvchining nukleofiligi qancha yuqori bo'lsa, nukleofil o'rin olish reaksiyalari shuncha tez boradi. Masalan, toluolni galogenlash reaksiyalarining nisbiy tezliklari erituvchining tabiatiga bog'liq ravishda quyidagicha o'zgaradi:

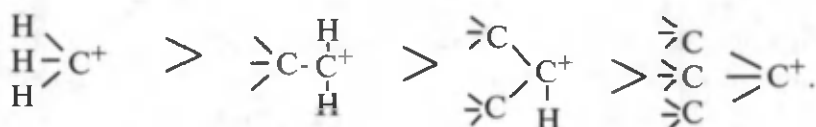




Lyuis kislotalari — $\text{AlCl}_3, \text{FeCl}_3, \text{BF}_3$, shuningdek, kuchli mineral kislotalar — $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4$ ham reaksiyalarni tezlashtiradi. Ular substratning anion qismini bog'lab, elektrofil zarracha hosil bo'lishini ta'minlaydi:



Hujum qiluvchi elektrofil zarrachadagi elektron bulut zichligini kamaytirib, musbat zaryad miqdorini oshiruvchi omillar ham reaksiyalarning tez borishiga sababchi bo'ladi:



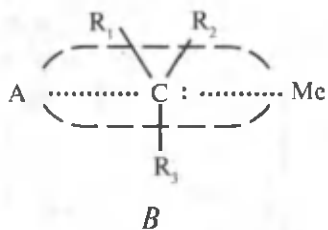
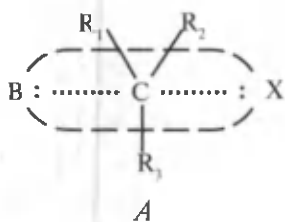
$\text{NO}^+, \text{NO}_2^+, \text{SO}_3\text{H}^+, \text{OH}^+, \text{X}^+$ (galogen) ionlar hamda ArSO_2^- larning protonga nisbatan elektrofilligi yuqoriligi bois ular protonning o'rnini oson oladilar. Shunga o'xshash,



ham o'rinalidir.

Almashinayotgan guruh qancha elektrmusbat bo'lsa, reaksiya shuncha tezlashadi. Simob, bor, kremniy va germaniy birikmalari ana shularga kiradi. Elektrmanfiy elementlarning hosilalari qiyin almashinadi. Sulfoguruh bundan mustasnodir.

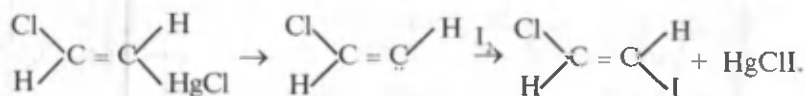
S_{E} reaksiyalarning stereokimyosi ta'sirlashayotgan moddalarning tuzilishiga ham bog'liqligi ushbu tipdagi juda ko'pchilik reaksiyalarni o'rganish bilan isbotlangan. Asimmetrik markazda konfiguratsiya teskarisiga almashinishi bilan kechadigan S_{N} va S_{E} reaksiyalarning o'tuvchan holatlari ham ancha farq qiladi. S_{N} reaksiyalarning o'tuvchan holatida kiruvchi va ketuvchi guruhlar ikkita (A), S_{E} reaksiyalarda esa bitta elektron juft yordamida bog'langan (B).



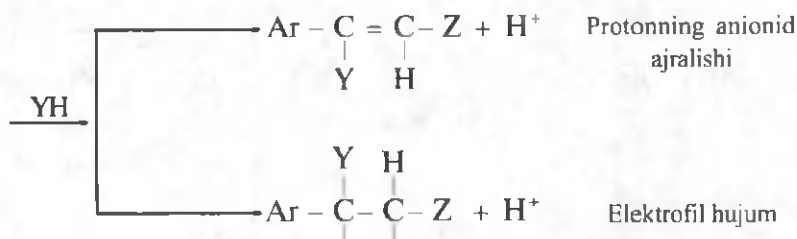
Elektrofil o'rin olishda nukleofil kataliz kuzatiladi. Donor erituvchilar ta'sirida xususiy solvatlanish sodir bo'ladi. Metallni bog'lab u bilan donor — akseptor tipdagi bog' hosil qiladigan birikmalar qo'shish ham shunday ta'sir ko'rsatadi. Ushbu reaksiyalarda elektrofil kataliz ham juda muhim. Ayniqsa, reaksiyalar S_Ei mexanizmda kechganda, katalitik jarayonlarning ta'siri katta. Alkilsimob tuzlar hamda simob tuzlari o'rtasidagi reaksiyalar etil spirtida hamda atsetonda o'tkazilganda, anionlarning reaksiyalarni tezlashtirishi va katalitik ta'sir $J^- > Br^- > Cl^- \gg CH_3COO^- \gg NO_3^-$ qatorda kamayishi aniqlangan.

Alifatik qatorda qo'shbog' yonidagi elektrofil o'rin olish

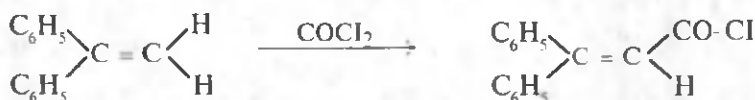
Qo'shbog' tutuvchi birikmalar elektrofil o'rin olishdan ko'ra, elektrofil birikish reaksiyalariga ko'proq moyil. Lekin ushbu reaksiyalarni ionlash qobiliyati yuqori bo'lgan dimetilsulfoksidda, qo'shbog' uglerodi metall atomi tutuvchi birikmalarda o'tkazishga muvaffaq bo'lingan. Reaksiya uchun qaysi izomer olinsa, reaksiya natijasida ham o'sha izomer hosil bo'ladi. To'yingan uglerod atomi yonidagi S_E2 elektrofil o'rin olishdagidek, reaksiya davomida konfiguratsiya saqlanadi. Qo'shbog' yonidagi S_E1 o'rin olish, to'yingan uglerod atomi yonidagi xuddi shunday reaksiyalardan farq qiladi. Ketuvchi guruh kation holda ajralgandan keyin, uglerod atomida qoladigan elektron juft konfiguratsiyaning saqlanishini ta'minlaydi:



Qo'shbog'lar bitta yoki ikkita aril guruhi bilan tutash bo'lsa, reaksiya oson boradi va proton ajraladi. Buni protonning anionid ajralishi deyiladi

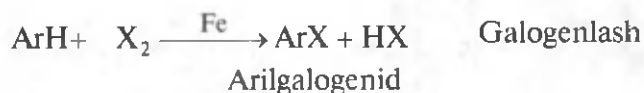
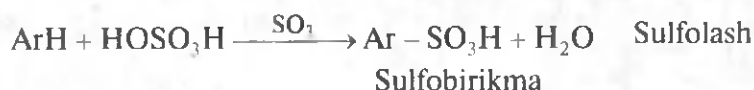
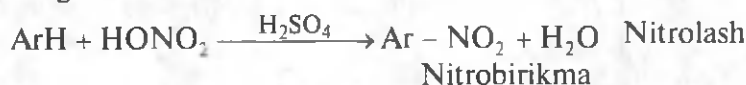


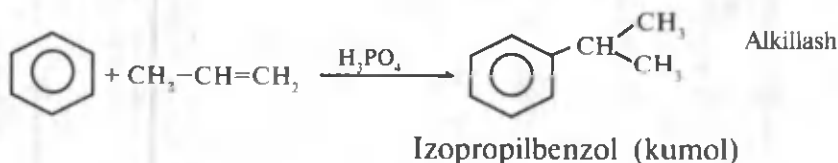
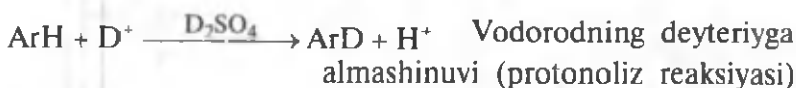
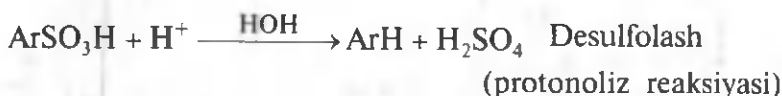
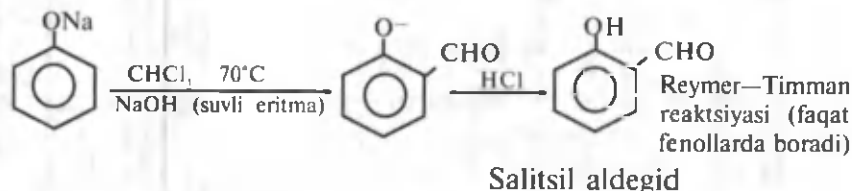
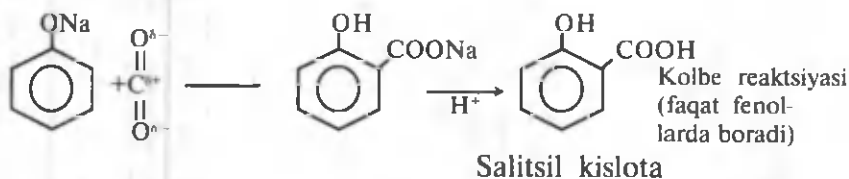
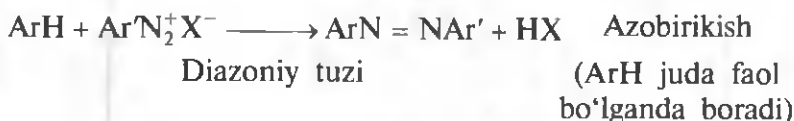
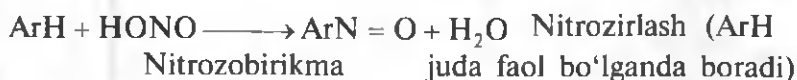
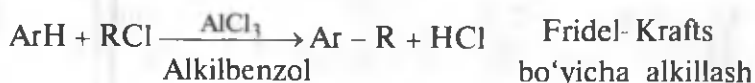
Yana bir misol.



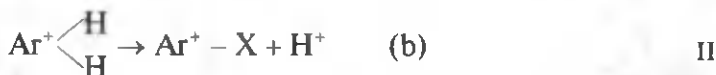
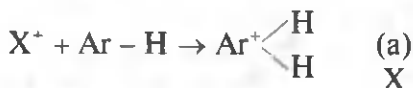
Aromatik halqadagi elektrofil o'rin olish

Aromatik halqaning π -elektronlari buluti hajmdor va σ -bog'lar elektronlariga qaraganda zaif ushlanib turishi ma'lum. kimyoviy reaksiyalarda bu elektronlar nisbatan oson beriladi va aromatik halqa asos xossasini namoyon qiladi. Aromatik halqa bilan ta'sirlashuvchi moddalarda elektron tanqis. Ular musbat zaryadlangan zarrachalar — Lyuis kislotalaridir. Alkenlar uchun tipik reaksiya elektrofil birikish bo'lsa, aromatik halqa tutuvchi birikmalarda elektrofil o'rin olishdir. Ushbu reaksiyalarga tubandagilar kiradi:

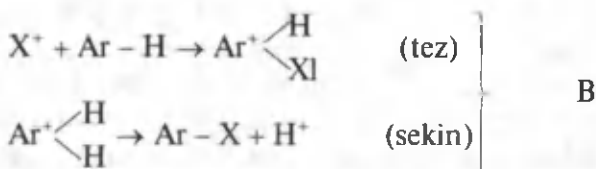
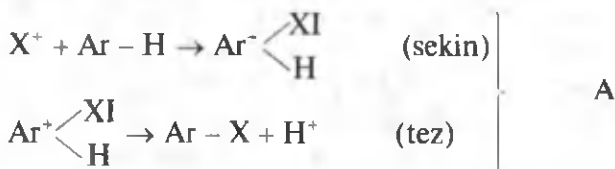




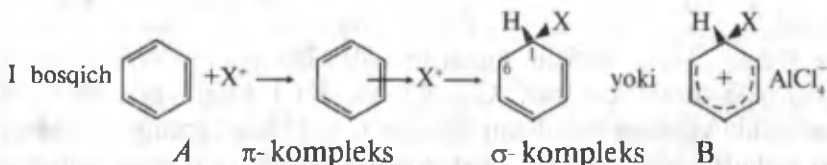
Ushbu reaksiyalar uchun ikki xil mexanizm tavsiya qilish mumkin:



I mexanizmida reaksiya bir, *II* da esa ikki bosqichda boradi. *I* mexanizmida reaksiya S_N2 reaksiyalarga o'xshab o'tuvchan holat hosil bo'lishi bilan kechadi. Har ikkala holda ham proton erkin holatda ajralmasdan, asos tomonidan tortib olinadi. *II* mexanizmning o'zi ikki xil bo'lishi mumkin:

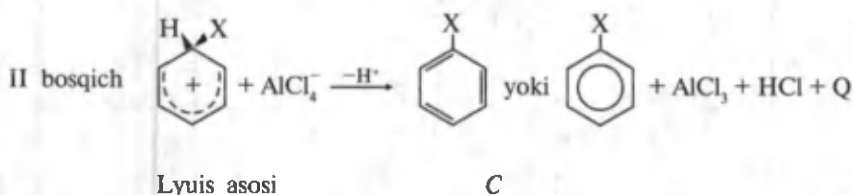


Aromatik halqani sulfolash *A*, nitrolash va galogenlash *B* mexanizm bo'yicha amalga oshadi. Demak, aromatik halqadagi elektrofil o'rin olish reaksiyalari ikki bosqichlidir. Birinchi bosqichda π -kompleks hosil bo'ladi. Keyin u σ -kompleksga aylanadi:



σ -Kompleks π -kompleksdan farq qilib, haqiqiy kimyoviy birikma va undagi C-X kovalent bog' ekanligi ma'lum. σ -Kompleks hosil bo'lganda qo'shbog'lardan biri uzilib, uglerod atomlaridan bittasi sp^3 -gibridlanishga o'tadi. π -Kompleksda esa barcha uglerod atomlarining sp^3 -gibridlanish holati saqlangan. σ -kompleksda X^+ hamda vodorod atomlari halqa tekisligiga

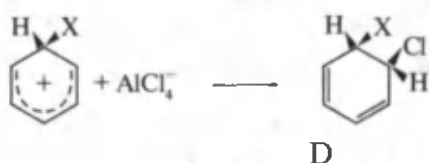
perpendikulyar joylashadi. Ikkita qo'shbog'ning to'rtta elektronlari buluti halqadagi beshta, atomda hosil bo'lgan musbat zaryad ham undagi shu uglerod atomlarida tarqalgan. σ -Kompleks tezda proton ajratib, reaksiya mahsulotiga o'tadi. Aromatik sistema qayta tiklanadi va bu jarayon energiya chiqishi bilan amalga oshadi:



Ushbu mexanizmning to'g'riligini kinetik izotop effekt yordamida isbotlangan. Uglerod-deyteriy bog' uglerod-vodorod bog'ga nisbatan, shuningdek, C-tritdiy bog' C-deyteriyga qaraganda ham qiyin uzilishi ma'lum. Benzol halqasidagi vodorod atomlarini deyteriy va tritdiyga almashtirib, uchala holda ham C-H, C-D, C-T elektrofil o'rin olish reaksiyalari tezliklarining bir xil ekanligi aniqlangan. Reaksiya tezligini C-H, C-D, C-T bog'larning uzilish, ya'ni σ -kompleksning oxirgi mahsulotga o'tish bosqichi belgilaganda, izomerlardagi o'rin olish reaksiyalari tezliklari bir xil bo'lmasdi. Ikkinchi bosqich birinchiga nisbatan sekin borganda ham, reaksiyalar tezliklari turlicha bo'lishi kerak edi. Lekin bunday emas. Demak, reaksiya ikki bosqichda ketadi va uning tezligini I bosqich belgilaydi.

Reaksiyada σ - va π -komplekslarning hosil bo'lishini tasdiqlovchi boshqa dalillar ham mavjud. Toluol -78°C da HCl bilan π -kompleks beradi. Ushbu kompleksni DCl ham hosil qiladi. Lekin deyteriy xlorid + toluol π -kompleks parchalanganda halqadagi C-H bog'lar vodorodlarining birontasining ham deyteriyga almashinishi kuzatilmaydi. Bu π -kompleksda HCl ta'siri-da hosil bo'lgan C-Cl va DCl bilan ta'sirlashishi natijasida vujudga keladigan haqiqiy C-D bog'larning yo'qligini ko'rsatadi. Agar bo'lsa, deyteroalmashinish reaksiyasi amalga oshardi. Ikkinchidan, toluolga elektronakseptor moddalar — Lyuis asoslari ta'sir ettirilsa, σ -kompleks olinadi. Kompleksdagi halqa vodorodlari deyteriyga oson almashinadi. Demak, haqiqiy C-D, almashinish tufayli esa C-D bog' vujudga keladi. π -kompleks hosil bo'lganda eritma elektr tokini o'tkazmaydi. σ -kompleks yuzaga kelganda esa o'tkazadi. σ -Kompleks proton

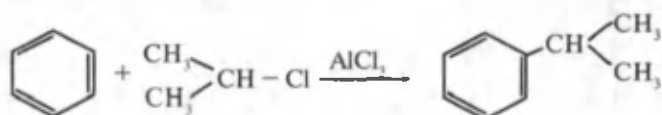
ajratib C birikmaga o'tishdan tashqari, AlCl_4^- dan xlor anionini tortib olib, D moddani hosil qilishi ham mumkin:



Bu halqaga HX ning elektrofil birikish reaksiyasi ekanligi ko'rinib turibdi. Lekin elektrofil birikish emas, o'rin olish reaksiyasi boradi. Chunki bunda σ -kompleks yana aromatik sistema C ga o'tadi. Birikish amalga ohsa, aromatik sistema buzilgan (D), sistema barqarorligi kamaygan va energiyasi ortgan bo'lur edi. Birikish reaksiyasining faollanish energiyasi, o'rin olishnikidan katta ekanligi bois ushbu yo'nalishda reaksiya ketmaydi. E'tibor berilsa, elektrofil o'rin olish ham birikish reaksiyasi ekanligi ko'rinadi. Farq shundaki, birikish sodir bo'lgandan keyin, protonning ajralishi boshlanadi. Bunday jarayonlarni ko'pincha o'rin olish demasdan, birikib — ajralish reaksiyalari deb atash qabul qilingan. Hozirgi vaqtda σ -komplekslar ajratib olingan va ularning tuzilishi spektroskopik usullar yordamida isbotlangan.

Fridel — Krafts bo'yicha alkillash va atsillash

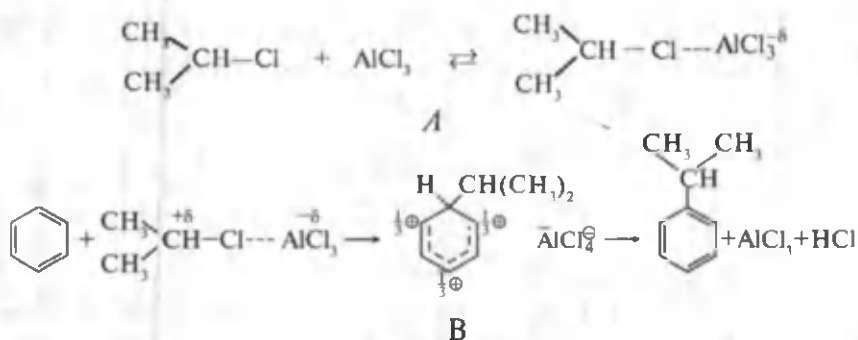
Ushbu reaksiyalar sintetik ahamiyatga ega bo'lib, ular yordamida alkilbenzollar olinadi. Aromatik birikmaga katalizatorlar — Lyuis kislotalari, metall galogenidlar, ko'pincha alyuminiy xlorid ishtirokida alkilgalogenidlar ta'sir ettiriladi



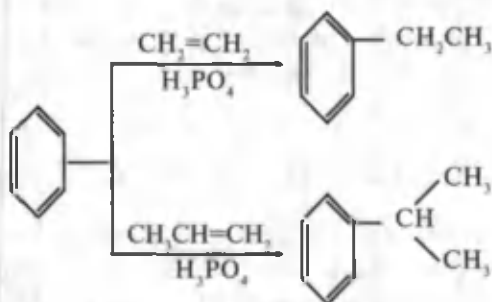
Izopropilbenzol (kumol)

Halqadagi π -elektronlar buluti zichligi katta bo'lganidan, u asos xossasiga ega va Lyuis kislotalari — AlCl_3 , BF_3 bilan komplekslar hosil qiladi.

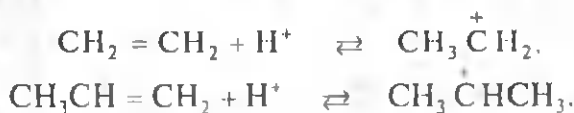
Katalizator esa yadroga hujum qiluvchi zarrachani vujudga keltiradi:



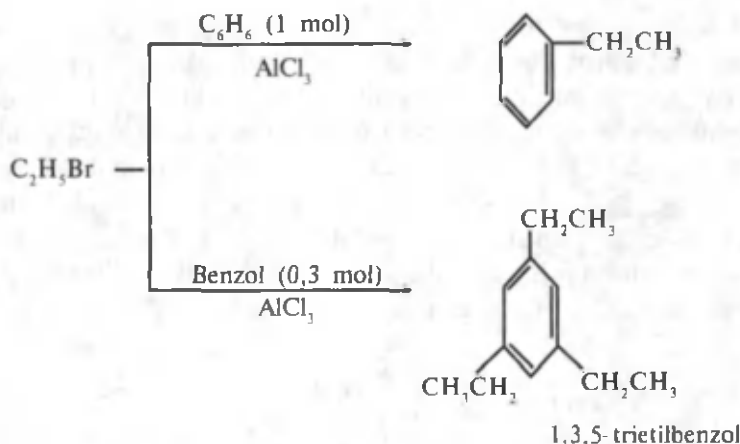
AlCl_3 dagi alyuminiy o'zida bo'sh orbital tutganidan, unga reagentning, misolimizda xlor atomining elektron jufti beriladi va A-tipdagi kompleks hosil bo'ladi. Kompleks musbat zaryad joylashgan uglerod atomi tomoni bilan aromatik halqaga hujum qiladi. Alkillovchi sifatida alkilgalogenidlardan tashqari, spirtlar va alkenlar ham ishlatiladi. Lekin ushbu hollarda reaksiyalarni kislota katalizatorlar- H_3PO_4 , H_2SO_4 , HF , BF_3 , $\text{HF} + \text{BF}_3$ ishtirokida olib boriladi. Etil benzol va kumol sanoatda shu usulda olinadi:



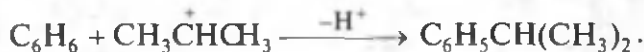
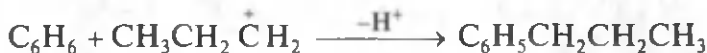
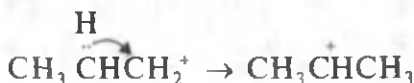
Karbokation alkenning protonlanishidan hosil bo'ladi:



Fridel — Krafts bo'yicha alkillash reaksiyalari juda katta sintetik ahamiyatga ega bo'lishiga qaramasdan, ba'zi-bir kamchiliklarga ega. Avvalo, aromatik halqaga kiritilgan alkil radikal halqadagi orto- va para- holatlarni faollaydi. Alkillovchi reagent benzolga nisbatan ko'p miqdorda olinganda halqadagi uchchala holat ham alkillanadi. Aksincha, benzol miqdori ko'p bo'lsa, monoalkil benzol hosil bo'ladi:



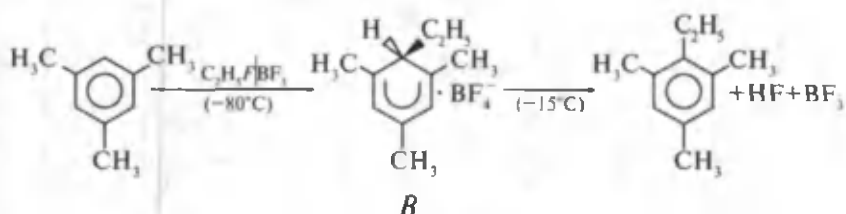
Ikkinchi muammo shuki, hujum qiluvchi qarboqation qayta guruhlanishga moyil*. U qayta guruhlanib birlamchi ikkilamchiga, ikkilamchi esa uchlamchi karboqationga aylanadi. Masalan, benzolni n-propilxlorid bilan alkillanganda, n-propil benzol va izopropilbenzollar aralashmasi olinadi:



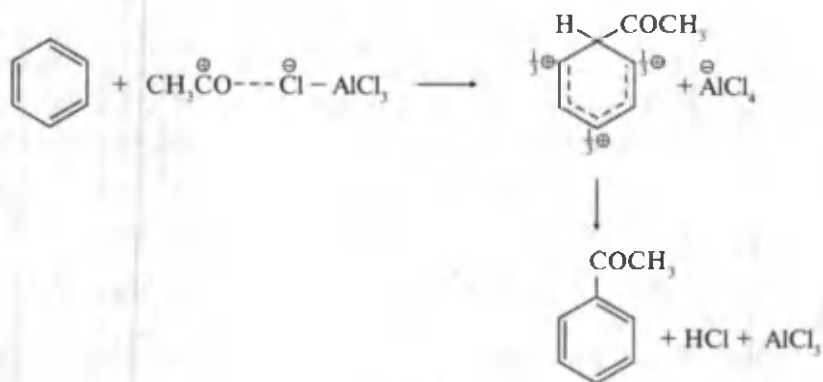
Benzolning $(CH_3)_3CCH_2Cl$ bilan $AlCl_3$ ishtirokida ta'sirlashi- shidan faqat $C_6H_5C(CH_3)_2CH_2CH_3$ mahsulot hosil bo'lmaydi. Sababi, hosil bo'lgan birlamchi karboqation $(CH_3)_3CCH_2^+$ benzolga hujum qilishdan oldin izomerlanib, uchlamchi — $(CH_3)_2C^+CH_2CH_3$ ga aylanadi. Lekin katalizator sifatida $FeCl_3$ ishlatilsa, reaksiyada asosan $(CH_3)_3CCH_2C_6H_5$, izomerlanish- siz hosil bo'ladigan mahsulot olinadi. Fridel — Krafts reaksiya- sining eng katta kamchiligi, ta'kidlanganidek, alkillash monoalkil hosila hosil bo'lish bosqichida to'xtamasdan, di- va poli- alkil

* Qayta guruhlanish reaksiyalari haqida I kitobga qarang.

hosilalarning olinishidir. Sababi, aromatik halqaga kiritilgan birinchi alkil guruh, o'zidan elektron bulutlarni siljitib, halqadagi manfiy zaryad miqdorini oshiradi va elektrofilning hujumi qulaylashadi. Elektron akseptor o'rinbosarlar halqadagi elektron bulut zichligini kamaytirib, elektrofil hujumini qiyinlashtiradi. Shu boisdan Fridel—Krafts bo'yicha alkilashda ko'pincha erituvchi sifatida nitrobenzol ishlatiladi. Alkylash reaksiyalarida oraliq bosqichda hosil bo'ladigan σ -kompleks (*B*) ni ajratib olishga muvaffaq bo'lingan



Atsillash. Fridel — Krafts bo'yicha alkylash aromatik halqaga alkil, atsillash esa atsil guruh (RCO_3) kiritishga imkon beradi. Atsilovchi agent sifatida atsilgalogenidlar RCOCl yoki kislotalar anhidridlari $(\text{RCO})_2\text{O}$ ishlatiladi. Alkylash reaksiyalaridagidek katalizator sifatida alyuminiy xloriddan foydalaniladi. U hujum qiluvchi atsiliy kation — $\text{R}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$ ni vujudga keltiradi

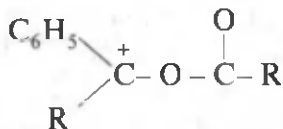


Metilfenilketon yoki atsetofenon

Hosil bo'lgan keton katalizator bilan ta'sirlashib



tarkibli kompleks hosil qiladi va reaksiya aralashmasidan ajralib chiqadi. Kam miqdordagi alyuminiy xlorid kifoya qiladigan alkilash reaksiyalaridan farq qilib, atsillashda katalizatoridan ko'p sarflanadi. Chunki u reaksiya davomida aralashmadan A birikma holida chiqib turadi. A kompleksning hosil bo'lgani bois katalizatoridan ko'p miqdor sarflanadi va bu reaksiyaning bori-shiga xalaqit beradi. Ammo hosil bo'lgan keton katalizator bilan bog'lanmaganida, u hujum qiluvchi zarracha atsilykation ($\text{R} - \text{C} = \text{O}$) bilan ta'sirlashib,

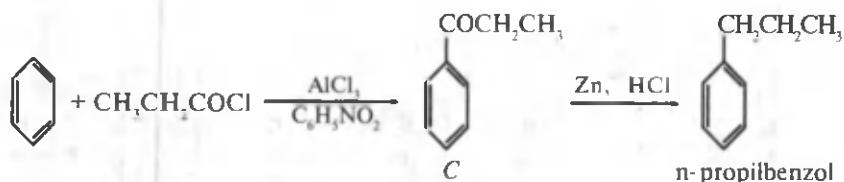


tarkibli birikma hosil qilgan va atsily-kation aromatik halqaga hujum qila olmagan bo'lardi deb ham qaraydilar. Fridel — Krafts bo'yicha alkilash reaksiyalaridan farq qilib, atsillash erituvchida olib boriladi. Erituvchi sifatida uglerod sulfid (CS_2) yoki nitrobenzoldan foydalaniladi.

Atsillovchi agent sifatida kislotalar angidridlari ishlatilganda katalizator (AlCl_3) dan yana ham ko'proq talab qilinadi. Chunki uning bir qismi hujum qiluvchi atsily-kation hosil qilish uchun sarflanadi:

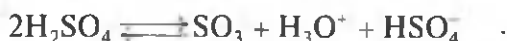


Ushbu holatlar atsillash reaksiyalarining imkoniyatlarini cheklaydi. Lekin muhim tomoni shundaki, alkilash reaksiyalaridan farq qilib, monoalmashingan reaksiya mahsuloti yuzaga kelgandan keyin atsillash davom etmaydi. Kiritilgan atsilguruh bunga yo'l qo'ymaydi va polialmashingan atsillash mahsulotlari hosil bo'lmaydi. Shu boisdan alkilbenzollar ko'pincha atsillash reaksiyalarida yordamida olinadi. Benzolni propilxlorid bilan alkilanganda ancha ko'p miqdorda izopropilbenzol va polialmashingan mahsulotlar hosil bo'ladi. Propilbenzolni atsillash reaksiyasi yordamida olinganda, bu kamchilik barham topadi:

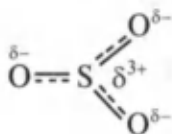


Oraliq bosqichda hosil bo'ladigan etilfenilketon vodorod bilan qaytariladi. Monoalkilbenzollarni Fridel — Krafts bo'yicha atsillash va atsil mahsulotni biron usulda qaytarib alkilbenzollar sintez qilish reaksiyalaridan ko'p foydalaniladi. Sababi, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_3$ (C) mahsulot elektrofil hujumiga bardoshli. Reaksiyani shu bosqichda to'xtatib, uni qaytarish va alkilbenzolga aylantirish mumkin. Alkillashda esa halqaga kiritilgan birinchi alkil radikal o'zining +J hamda +M effekti tufayli uni faollab, undagi elektron bulut zichligini oshiradi va polialkillash reaksiyalarining ketishiga sababchi bo'ladi. Uni monoalkil mahsulot hosil bo'lish bosqichida to'xtatib bo'lmaydi. Aromatik halqada elektron akseptor o'rinbosar, masalan, nitro guruhning bo'lishi, Fridel — Krafts reaksiyasini to'xtatib qo'yish uchun kifoya. Alkillash reaksiyalarida nitrobenzolning erituvchi sifatida ishlatilishining boisi ham shunda. U AlCl_3 ni ham yaxshi eritadi. Halqadagi $-\text{NO}_2$ guruh $-M$ va $-J$ berganidan, u ko'rsatadigan mezomer va induktiv effektlar bir xil yo'nalishda ta'sir qilib, halqani dezaktivlaydi va elektrofil hujumini qiyinlashtiradi. Anilindagi NH_2 guruh +M va $-J$ ta'sir namoyon qilganidan, umumiy ta'sir halqani faollashi yoki dezaktivlashini ko'p hollarda oldindan aytish qiyin.

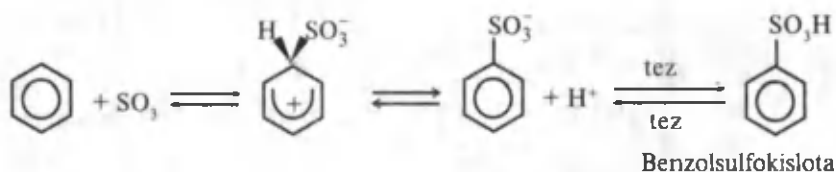
Sulfolash. Aromatik halqa vodorodlarining sulfoguruhga almashishi, biroz ortiqcha miqdor konsentrlangan sulfat kislotani aromatik uglevodorod bilan qo'shib qizdirilganda sodir bo'ladi. Hujum qiluvchi reagent SO_3 molekulasidir.



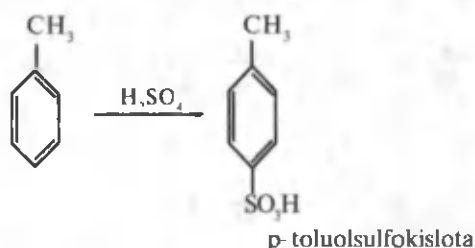
Sulfat angidrididagi oltingugurt atomi musbat zaryadlangan:



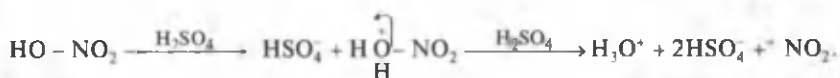
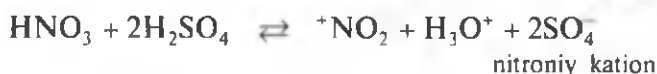
Aromatik halqaga shu atom hujum qiladi. Sulfolash reaksiyasi aromatik halqadagi nitrolash va boshqa elektrofil o'rin olish reaksiyalaridan farqli bo'lib qaytar reaksiyadir. Halqadagi vodorod atomlarini tritiyga almashtirilsa, reaksiya tezligi pasayadi. Demak, sulfolash reaksiyasi tezligini belgilaydigani, σ -kompleksdan protonning ajralish bosqichidir:



Toluolda reaksiya nisbatan oson boradi:

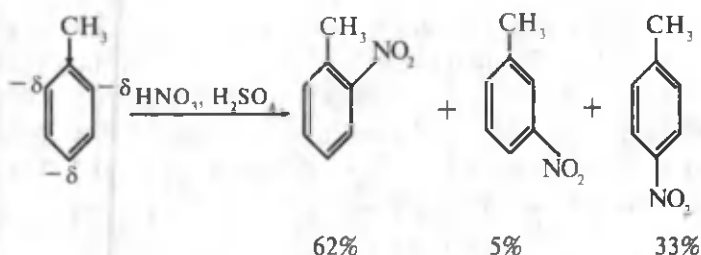


Nitrolash. Aromatik qatordagi elektrofil o'rin olishning eng mukammal o'rganilgani nitrolash reaksiyalaridir. Ushbu reaksiyalar konsentrlangan nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi yordamida amalga oshiriladi. Uni nitrolovchi aralashma deyiladi.



Nitroniy kationining mavjudligi spektroskopik usulda isbotlangan va uning $\text{}^+\text{NO}_2 \cdot \text{ClO}_4^-$ tarkibli tuzi ham ajratib olingan.

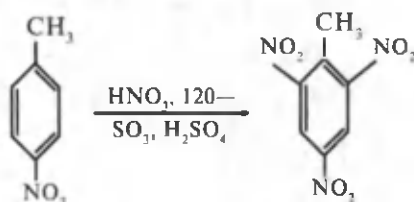
Toluolning nitrolanishi benzolga nisbatan oson kechadi. Sababi metil guruh o'zidan elektronlarni halqa tomon siljitib, undagi bulut zichligini oshiradi va elektrofilning hujumi qulaylashadi:



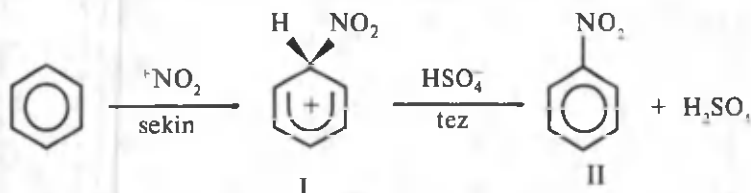
Reaksiya aralashmasida suv bo'lmisligi kerak, chunki u nitroniy kationni bog'laydi:



para- Nitrotoluol nitrolanganda 2,4,6 - trinitrotoluol (trotil) hosil bo'ladi:

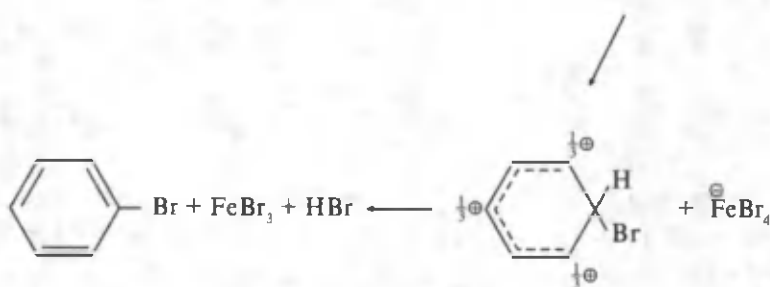
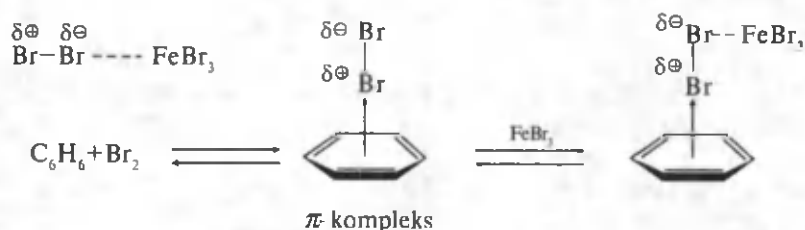


Boshqa kuchli kislotalar ta'siri ham, sulfat kislotanikiga o'xshash. HF va BF_3 lar ham huddi shunday ta'sirga ega. Nitrat kislota juda kuchsiz nitrolovchi hisoblanadi. Bu uning tarkibida $^+\text{NO}_2$ miqdori kamligi bilan izohlanadi. Benzolni nitrolash reaksiyasining kinetikasini o'rganish reaksiya ikkinchi tartibli va jarayon tezligini belgilaydigani nitroniy kationning aromatik halqaga hujum qilish bosqichi ekanini ko'rsatdi:

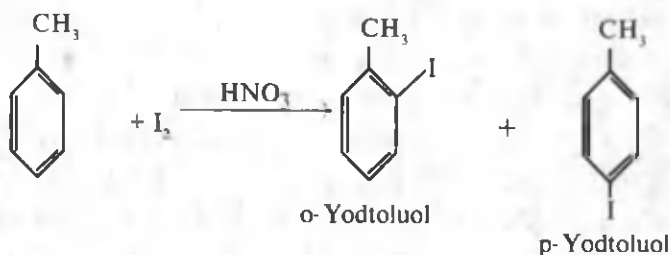


Ushbu xulosaga $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ va $\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$ larning nitrolanish reaksiyalari tezliklarini taqqoslash natijasida kelindi. Har ikkala holda ham reaksiya tezligi bir hil ekanligi aniqlandi. Reaksiya tezligini protonning ajralish bosqichi II belgilaganda, deytero-nitrobenzoldagi o'rin olish reaksiyasi tezligi nitrobenzoldan o'n martacha kichik bo'lishi kerak edi. Chunki C—D bog', C—N bog'ga nisbatan qiyin uziladi (kinetik effekt).

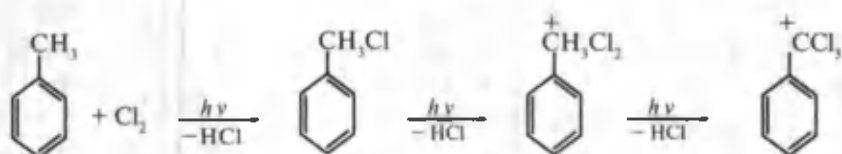
Galogenlash. $\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{J}_2$ molekulari aromatik halqa bilan zaryad ko'chib o'tishidan hosil bo'lgan komplekslar yoki π -komplekslar hosil qiladilar. Ushbu holat reagentni aromatik halqa bilan yaqinlashtirsa ham, reaksiya o'z-o'zidan bormaydi. Jarayon bo'sh orbital tutuvchi va elektronlarni o'ziga tortuvchi Lyuis kilotalari — $\text{FeBr}_3, \text{AlCl}_3, \text{ZnCl}_2$ ta'sirida amalga oshadi. Ular galogen molekulasini qutblantirib, uning elektrofillik kuchini oshiradi. Qutblangan galogen molekulasi musbat qutbli tomoni bilan aromatik halqaga hujum qiladi:



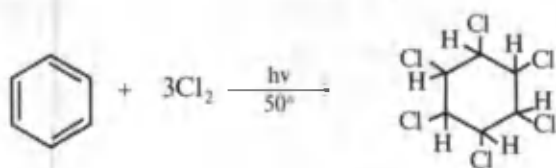
Galogenlarning kimyoviy faolligi $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ qatorda kamayadi. Ftor juda faol, J_2 esa o'ta passiv bo'lgani uchun ulardan foydalanib bo'lmaydi. Lekin oksidlovchilar, masalan, nitrat kislota yordamida J_2 ni oksidlab, J^+ ga aylantirish usuli topilgan:



Aromatik halqani galogenlash uchun xlor va brom ishlatil-
sa, reaksiyani quyosh yorug'ligida olib borishganda juda faol
xlor va brom radikallari yuzaga kelgani bois galogenlanish
aromatik halqada emas, yon zanjirda ketadi:

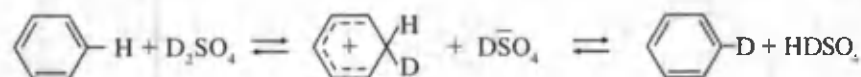


Yorug'lik ta'sirida aromatik halqaga galogenning birikishi
sodir bo'lishi ham mumkin:



Geksaxlorotsiklogeksan

Deyteriylash. Aromatik halqaga deyteriy kiritishda deytero-
sulfat kislotadan foydalaniladi. Jarayon ham elektrofil o'rin
olish xisoblanadi va uning kechish mexanizmi boshqa xuddi
shunday reaksiyalarnikiga o'xshash



Reaksiya deyterosulfat kislota bilan o'tkazilgani bois,
deyteriylash bilan bir qatorda sulfolash reaksiyasi ketishi ham
mumkin. Lekin jarayon nisbatan past temperaturada olib
borilganidan, faqat deyteromahsulot hosil bo'ladi. Azobirikish
ham aromatik halqadagi elektrofil o'rin olish reaksiyalariga
kiradi. 2.1-jadvalda turli aromatik birikmalarning erkin valentlik
indekslari va nisbiy reaksiyaga kirishish qobiliyati keltirilgan.

Molekula	Erkin valentlik indeksi			Nisbiy reaksiyaga kirishish qobiliyati	
	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	Nazariy hisoblangan	Tajribada topilgan
Toluol	0,502	0,454	0,697	$n > o > m$	$n > o > m$
Anilin	0,494	0,395	0,495	$n > o > m$	$n > o > m$
Fenol	0,497	0,431		$n > o > m$	$n > o > m$
Xlorbenzol	0,472	0,405	0,488	$n > o > m$	$n > o > m$
Nitrobenzol	0,694	0,884	0,472	$m > o > n$	$m > o > n$
Naftalin	1 0,545 2	2 0,447 3	4	$1 > 2$	$1 > 2$
Difenil	0,500 1	0,409 2	0,523 3	$4 > 2 > 3$	$4 > 2 > 3$
Fenantren	0,376 4 0,768 2	0,06 9 0,814 3	0,541 4	$9 > 4 > 3 > 1 > 2$	9
Stirol	0,502 α 0,517	0,407 β 1,055	0,518	$\beta > \alpha > 4 > 2 > 3$	β

Aromatik halqadagi yo'nalish

Benzol halqasiga biron o'rinbosar kiritilsa, u molekuladagi elektron bulutlarning simmetrik taqsimlanishini buzadi. Chunki o'rinbosar undagi elektron zichlikni oshirishi yoki kamaytirishi mumkin. Halqadagi bu o'zgarish induktiv va mezomer ta'sirlar tufayli amalga oshadi.

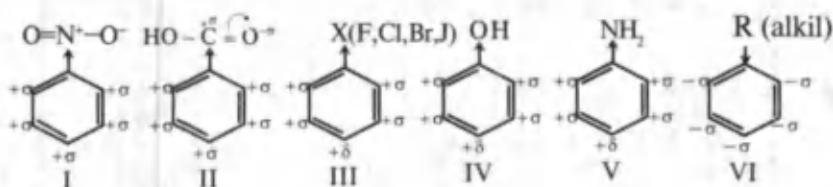
+ J va + M beruvchi o'rinbosarlar halqadagi elektron zichlikni oshirishi, - J va - M namoyon qiluvchilar esa uni kamaytirishi ma'lum. Halqa tomon elektron bulutlarni siljituvchi atom va guruhlar I tip o'rinbosarlar yoki *orto-para* yo'naltiruvchilar deyiladi. Halqadan elektron tortib oluvchi atom va guruhlar II tipga yoki *meta*- yo'naltiruvchilarga kiradi.

I tip o'rinbosarlar benzol halqasiga elektrofil, II tipga kiruvchilar esa nukleofil hujumini osonlashtiradi.

I tip o'rinbosarlar: R (alkil), OH, OR, SH, SR, NH₂, NR₂, NHCOR, Cl, Br, J, F.

II tip o'rinbosarlar: NO₂, SO₃H, CHO, COOH, COOR, COR, -CX₃^{+σ} (X- fluor yoki xlor), CN⁻, NH₃⁺, NR₃⁺.

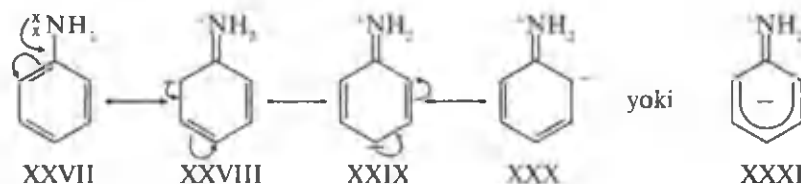
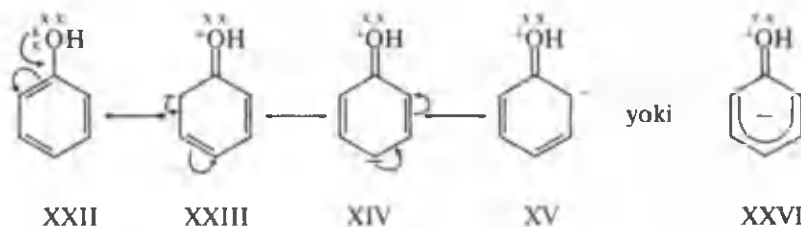
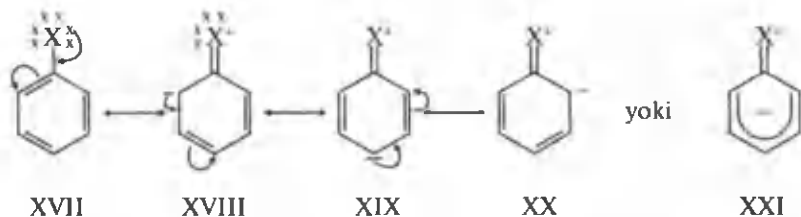
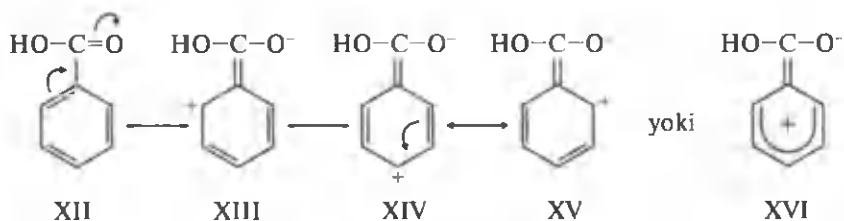
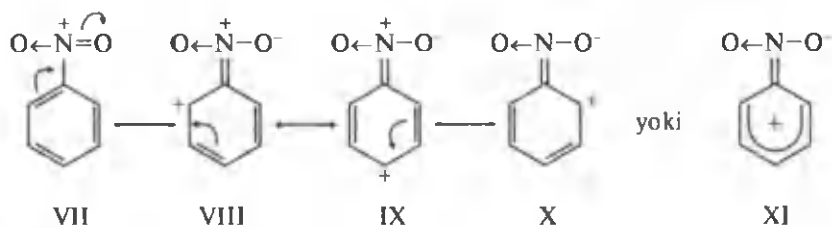
I tip o'rinbosarlar +M, II tipga kiruvchilar esa -M namoyon qiluvchi atom va guruhlar bilan taqqoslanganda, ular ta'sirining bir xilligini ko'ramiz. I tipni orto- para-, II tipni esa meta- yo'naltiruvchilar deyilishiga sabab, benzol halqasidagi elektrofil o'rin olishda halqaga kirayotgan ikkinchi o'rinbosarni ular muvofiq ravishda orto- para- va meta- holatlarga yo'naltiradi. Nima uchun galogenlar va ushbu F, Br, Cl, J, SH, SR, OH, OR, NH₂, NR₂ guruhlar manfiy induktiv ta'sirga ega bo'lsalar ham, halqaga elektron beruvchi o'rinbosarlarga kiritilgan, degan savol tug'iladi. Darhaqiqat, II tip o'rinbosarlarning barchasi va I tip o'rinbosarlardan faqat alkil radikallardan boshqalari -J ta'sir ko'rsatadi. Ularning ba'zilari quyida keltirilgan:



Birikmalarning beshtasi I-V dagi o'rinbosarlarning -J ta'siri tufayli aromatik halqadagi elektron bulut zichligi kamayadi. Natijada barcha uglerod atomlarida biroz musbat zaryad vujudga keladi. Musbat zaryadning benzol halqasida tarqalishini tasavvur qilish qiyin. Musbat zaryad nuqtaviy kattalik hisoblanganda, elektron zaryadiga o'xshab bulut ko'rinishida bo'la olmasa, u qanday qilib butun halqaga tarqaladi?

Istalgan sistema, masalan, benzol halqasining biror nuqtasida musbat zaryad hosil bo'lsa, sistemaning boshqa qismlari o'zlarining manfiy zaryadi - elektron bulutlarini shu nuqta tomon siljitish bilan zaryadni kamaytiradi. Natijada bulutini siljitgan atomlar biroz musbat zaryadlanadilar. Bu hodisani musbat zaryad benzol halqasida taqsimlanadi yoki delokallanadi deyilishi ma'lum. Sistemaning biror qismida manfiy zaryad vujudga kelsa, boshqa qismlar o'sha joydan manfiy zaryadni tortib oladilar. Pirovardida shu qismlar biroz manfiy zaryadlanadi. Buni manfiy zaryad sistemada tarqaladi deb atalishini bilamiz. Faqat bitta VI

holdagina, radikalning +J ta'siri tufayli halqa uglerodlarida manfiy zaryad yig'iladi. Endi quyida keltirilgan birikmalardagi o'rinbosarlarning mezomer ta'sirini ko'ramiz:



VII va XII tuzilishlarda $N = O$ va $C = O$ bog'lar kuchli qutblangani uchun, azot va uglerod atomlari biroz musbat

zaryadlangan va halqa elektron bulutlarini shu atomlar tomon siljitadi. Siljish tufayli halqada yuzaga kelgan musbat zaryad nitro- va karboksil guruhlariga nisbatan orto- hamda para- holatlarda taqsimlangan. Aslida zaryad halqadagi beshta uglerod atomlarida tarqalgan deyish o'rinli. XI tuzilishda shu holat ko'rsatilgan. Lekin musbat zaryad halqadagi barcha uglerod atomlarida taqsimlana olmaydi. Chunki undagi yopiq tutashish buzilgan. Shunday qilib, NO_2 va COOH guruhlar — M ta'sirga ega. Bu ular ko'rsatadigan manfiy induktiv ta'sir (—J) bilan bir xildir. Umuman II tip o'rinbosarlarning $-\text{N}^+(\text{R}_3)_3$, $-\text{C}^{+\sigma}\text{CR}_3$ dan boshqalari bir hil-manfiy induktiv va mezomer ta'sir ko'rsatadi.

$-\text{N}^+(\text{R}_3)_3$, $-\overset{+\sigma}{\text{C}}\text{F}_3$, $-\overset{+\sigma}{\text{C}}\text{Cl}_3$ lar bo'lsa faqat manfiy induktiv ta'sirga ega. Ulardagi azot hamda uglerod atomlari guruh ichidagi induktiv ta'sir tufayli, azot esa o'z juftini berib ammoniy tipdagi kationga o'tgani bois musbat zaryadlangan va u halqaning elektron bulutini o'ziga tortadi.

II tip o'rinbosarlarning barchasi o-, p- holatlarda elektron bulut zichligini kamaytirganidan, bu o'rinbosarlarni tutuvchi benzol hosilalarida nukleofil o'rin olish reaksiyalari oson kechadi. Chunki, nukleofil hujum qilishi uchun sistemada qulay markazlar mavjud.

XVII, XXII va XXVII tuzilishlardagi galogen, kislorod va azot atomlarining elektrmanfiyligi aromatik halqanikidan katta va ular —J namoyon qiladilar. Lekin bu atomlar umumlashmagan juftini halqaga berishi mumkin. Ushbu juft hisobiga bog' hosil qilish, kislorod va azot atomlarida ko'p uchraydi. Ammiakdan ammoniy kationi, aminlardan RNH_3^+ va R_2NH^+ , suvdan gidroksoniy $-\text{H}_3\text{O}^+$, spirtlardan oksoniy ROH_2^+ birikmalar hosil bo'lishi bunga misoldir. Umumlashmagan juftning halqaga berilishi, orto-, para- holatlarda elektron zichlikni oshirib, unga elektrofil hujumini osonlashtiradi. I tip o'rinbosarlarning barchasi, halqadagi *orto-*, *para-* Holatlarda elektron zichlikni orttiradi. Aslida elektron zichlik xalqadaga barcha uglerod atomlarida ortadi yoki kamayadi (XI, XVI, XXI, XXVI, XXXI — mezomer tuzilishlarga qarang). Lekin *orto-*, *para-* holatlarda zaryad nisbatan ko'proq yig'iladi.

Bundan I tip o'rinbosarlar tutuvchi benzol hosilalarining elektrofil o'rin olish reaksiyalarida faqat orto- para- izomerlar hosil bo'ladi degan xulosa chiqarish o'rinsiz. meta- Izomer ham olinadi. Lekin uning miqdori orto- va para- izomerlamikiga nisbatan juda kam.

Shunday qilib, NH_2 , OH guruhlar va galogenlarda ularning halqaga ko'rsatadigan manfiy induktiv va musbat mezomer ta'siri qarama-qarshi yo'nalgan. Galogenlar elektrofil guruhni orto-, para- holatlarga yo'naltirsa ham, ulardagi $-J$ ta'sir $+M$ ga nisbatan kuchli bo'lganligidan, benzolning galogenli hosilalarida elektrofil o'rin olish uning o'zidagiga nisbatan qiyinroq boradi. $-J$ tufayli orto-, para- holatlarda elektron zichlik kamayganligi bois shunday bo'ladi. Fenol va anilinda OH hamda NH_2 guruhlar ko'rsatadigan $+M$, ularning $-J$ ta'siriga nisbatan kuchliligidan, fenol va anilinda elektrofil o'rin olish reaksiyalari benzoldagiga nisbatan oson kechadi.

II tip o'rinbosarlar orto-, para- holatlardagi elektron zichlikni kamaytirib, elektrofil xujumini qiyinlashtiradi. Lekin meta-holatdagi elektron zichlik nisbatan kam o'zgaradi. meta- Holatdagi orto- va para- holatlarga nisbatan juda oz miqdorda musbat zaryad yig'iladi va elektrofil o'sha holatga hujum qiladi. Ularni meta- yo'naltiruvchilar deyilishiga sabab shu. Ammo orto- va para- holatlarni butunlay hisobdan chiqarish yaramaydi.

2.4-jadvalda benzolning mono- almashingan hosilalarini nitrolash natijalari keltirilgan

2.4- jadval

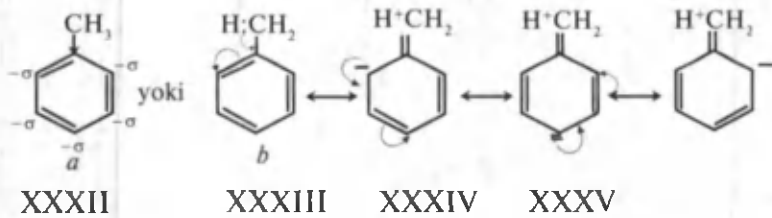
O'rinbosar	orto, %	para, %	meta, %	O'rinbosar	orto, %	para, %	meta, %
OH	40	58	<2	CCl_3	7	29	64
F	12	87	<0,2	CONH_2	27	~ 3	70
Cl	31	69	<0,2	COOC_2H_5	28,3	3,3	68,4
Br	41	59	<0,2	CHO	19	~9	72
J	41	59	<0,2	COOH	18,5	1,3	80,2
CH_3	57	40	3,2	COCl	8	~ 2	90
$\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	42	47,4	10,6	NO_2	6,4	0,3	93,3
CH_2Cl	32	52,5	15,5	CF_3			99
CH_2F	28	54	17	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$			100

Halqada elektron bulut zichligini oshirib, uning elektrofil bilan ta'sirlashishini osonlashtiruvchi o'rinbosarlarni halqani faollovchi, bulut zichligini kamaytirib reaksiyaga kirishish qobiliyatini susaytiruvchilarni esa halqani passivlovchilar deyiladi (2.5-jadval).

Turli o'rinbosarlar ko'rsatadigan elektron ta'sirlar

Elektron ta'sir	Elektron mexanizm	Misol	Yo'naltirishi	Halqaga ta'siri
- J	$C_6H_5 \rightarrow X$	$C_6H_5 - N^+(CH_3)_3$	meta -	passivlaydi
- J - M	$C_6H_5 \rightarrow X$	$C_6H_5 - NO_2$ $C_6H_5 - COOR$	meta -	passivlaydi
- J + M	$C_6H_5 \rightarrow X$	$C_6H_5 - Cl$ $C_6H_5 - OCH_3$	orto-, para- orto-, para-	passivlaydi faollaydi
- J	$C_6H_5 \leftarrow R$	$C_6H_5 - CH_3$	orto-, para-	faollaydi
+ J + M	$C_6H_5 \rightarrow X$	$C_6H_5 - O^-$	orto-, para-	faollaydi

Orto-, para- yo'naltiruvchi hisoblangan alkil guruhlariga to'xtalib o'tamiz:








Radikalning +J ta'siri tufayli halqadagi barcha uglerod atomlarida manfiy zaryad hosil bo'ladi (XXXII, a). Lekin elektron siljishni bunday ifodalash $-CH_3$ guruhning nima sababdan orto-, para- holatga yo'naltirishini izohlab bera olmaydi. Uni tushuntirish uchun metil guruhi va halqaning qo'shbog'ining $\sigma - \pi$ tutashishi ifodalangan XXXII, b tuzilishni ko'ramiz. O'ta tutashish tufayli halqadagi orto- va para- holatlarda bulut zichligi oshgan (XXXIII—XXXV).

Metil guruhi +J namoyon qilgani bois $-OH, NR_2$ o'rinbosarlarga o'xshaydi. Uning o'ta tutashish ta'siri tajribada isbotlangan.

Alkilbenzollarning $24^\circ C$, 15% sirka kislotada xlordanish va bromlanish reaksiyalarining tezliklarini o'rganish quyidagi natijalarni berdi:

Alkilbenzoll- lar

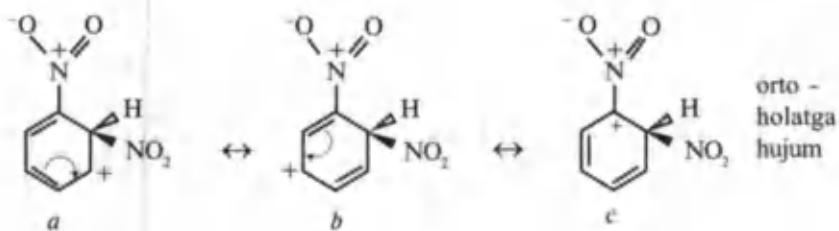
Reaksiya tezli-
gi xlorlanish
bromlanish

		CH_3 	CH_2CH_3 	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 
	0,29	100	94	51	32
	—	110	76	44	23

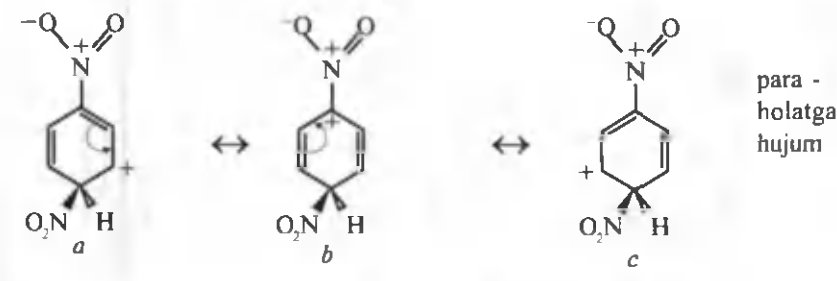
Alkil guruhlarning faqat + J hisobga olinsa, toluoldan uchl. -butil benzolga o'tilganda + J kuchayishi tufayli halqada manfiy zaryad miqdori oshganidan reaksiya tezligi ham ortishi kerak edi. Tajriba natijalaridan bunga teskari holat ko'rinadi. Sababini tushuntirish qiyin emas. Toluoldan uchl. -butil benzolga o'tilganda alkil guruhlarning + J ta'siri ortib, o'ta tutashish ta'siri esa susayadi. O'ta tutashish + J ning ortishiga nisbatan ko'proq kamayadi va reaksiyalar tezligi ortish o'miga susayadi. Metil guruhining vodorodlari elektronakseptor o'rinbosarlarga almashtirilsa, toluoldagi elektrofil o'rin olish reaksiyasi

sekinlashadi. Toluol nitrolovchi agent — nitroniy kation (NO_2^+) bilan benzolga nisbatan 25 marta tezroq ta'sirlashadi. Benzil xlorid $(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{Cl})$ esa ushbu reaksiyada benzolga qaraganda 3 marta kam faollik namoyon qiladi. Bunga sabab radikal $-\text{CH}_2$ ning musbat induktiv ta'sirining kamayishimi yoki o'ta tutashishning susayishimi, qa'tiy xulosa chiqarish qiyin. Har ikkala ta'sirning susayishi reaksiyaga kirishish qobiliyatini pasaytiradi deyish o'rinli.

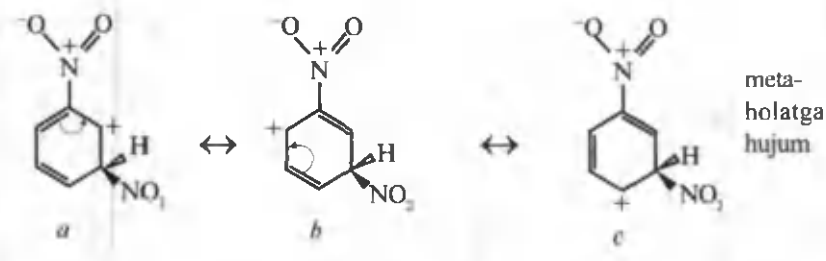
I va II tip yo'naltiruvchilarning muvofiq ravishda orto-, para- va meta- holatga yo'naltirishining sababini, birikmalarning asosiy holatida ulardagi o'rinbosarlarning $\pm J$, $\pm M$ ta'sirlari bilan emas, elektrofil o'rin olish reaksiyasi davomida xosil bo'ladigan σ -kompleksning barqarorligi asosida tushuntirish mantiqli va to'g'riroq deb hisoblaydilar. Buni meta- yo'naltiruvchi nitroguruh tutuvchi halqani nitrolaganda hosil bo'ladigan σ -komplekslar misolida ko'rib chiqamiz:



XXXVI



XXXVII

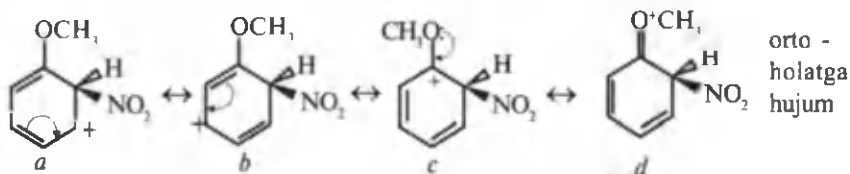


XXXVIII

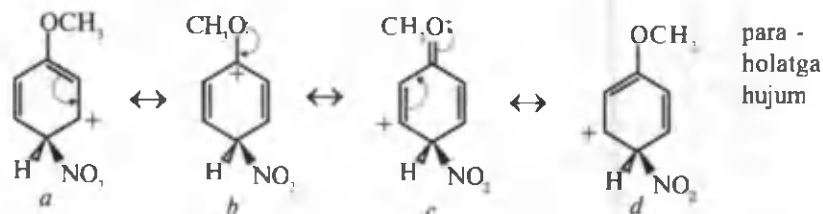
Turli holatlarga hujumdan hosil bo'ladigan σ -kompleksning har biri 3 tadan rezonans tuzilishga ega. Elektrofil orto- va para- holatlarga hujum qilganda yuzaga keladigan σ -komplekslar XXXVI *c* hamda XXXVII *b* da musbat zaryad o'rinbosar bilan bog'langan uglerod atomida joylashgani uchun juda beqaror. Elektronakseptor o'rinbosar hisoblangan nitro guruh o'ziga yaqin joylashgan uglerod atomidan elektron bulutlarni boshqa holatlarga nisbatan kuchli tortganidan, XXXVI *c* va XXXVII *b* tuzilishlardagi musbat zaryad miqdori boshqa holatlardagiga nisbatan ko'proq. U holda orto- va para- dinitrobenzollarga

ikkitadan, meta-izomerga esa uchta barqaror rezonans tuzilish muvofiq keladi. Shu boisdan, nitrobenzol nitrolanganda o-, p-dinitrobenzolning hosil bo'lishi energetik jihatdan qulay emas. XXXVI c XXXVII b tuzilishlar energiyani ko'p tutadi.

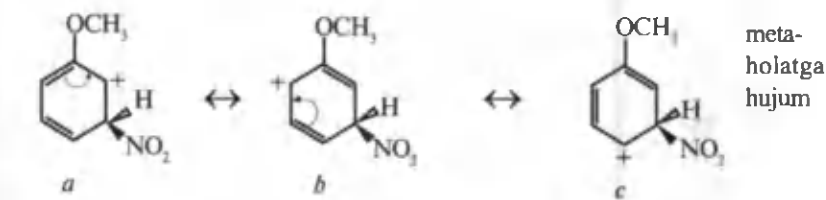
Agar o'zida elektron donor o'rinbosar tutuvchi benzol halqasi nitrolansa quyidagi mahsulotlar hosil bo'ladi:



XXXIX



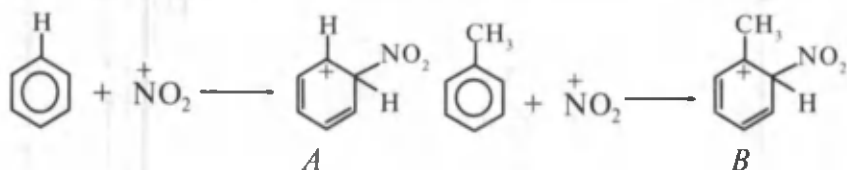
XL



XLI

Elektrofil (NO_2) orto- va para- holatlarga hujum qilganda hosil bo'ladigan σ -kompleksga to'rta, hujum meta - holatga bo'lganda esa uchta rezonans tuzilish muvofiq keladi. Orto- va para σ -komplekslarda musbat zaryad to'rta, meta σ -kompleksda esa uchta tuzilishda taqsimlanganidan, hujum orto-, para-holatga yo'naltirilganda yuzaga keladigan σ -komplekslar barqaror va oson hosil bo'ladi. Qolaversa, XXXIX hamda XXXX tuzilishlar nisbatan kam energiyaga ega. Chunki $-\text{OCH}_3$ guruh o'zidan elektron bulutlarni siljitib uglerod atomlaridagi musbat zaryadni,

halqaning boshqa holatlaridagiga nisbatan ko'proq kamaytirgan va shu tuzilishlar gibrid σ -kompleksga ko'p hissa qo'shganidan, gibrid kompleks barqaror va oson hosil bo'ladi. Elektrofil halqadagi meta- holatga hujum qilganda yuzaga keladigan rezonans tuzilishlar ichida bunaqasi yo'q va meta- holat elektrofil hujumi uchun qulay emas. Demak, nitrobenzolga elektrofil hujum qilganda halqaning meta-, anizolda esa orto- va para- holatlari qulayligi va shu izomerlar miqdorining aralashmada ko'p bo'lishiga, oraliq birikma — σ -kompleksning barqarorligi sababchidir. Unutmaslik kerakki, nitrobenzolni nitrolanganda olinadigan uchchala σ -kompleks XXXVIII a, b, c benzol nitrolanganda hosil bo'ladiganlarga nisbatan beqaror. Nitroguruh halqadan elektron hulutlarni tortganidan, elektrofil o'rin olish nitrobenzolda benzolga nisbatan sust boradi. Aksincha, $^-OCH_3$ guruh halqani faollaydi va elektrofil hujumi anizolda benzoldagiga nisbatan oson amalga oshadi. Anizol nitrolanganda hosil bo'ladigan σ -komplekslar, xuddi shunday benzoldagiga nisbatan barqaror. Toluolning benzolga qaraganda oson nitrolanishi va oksidlanishiga ham σ -kompleksning barqarorligi sababchidir:

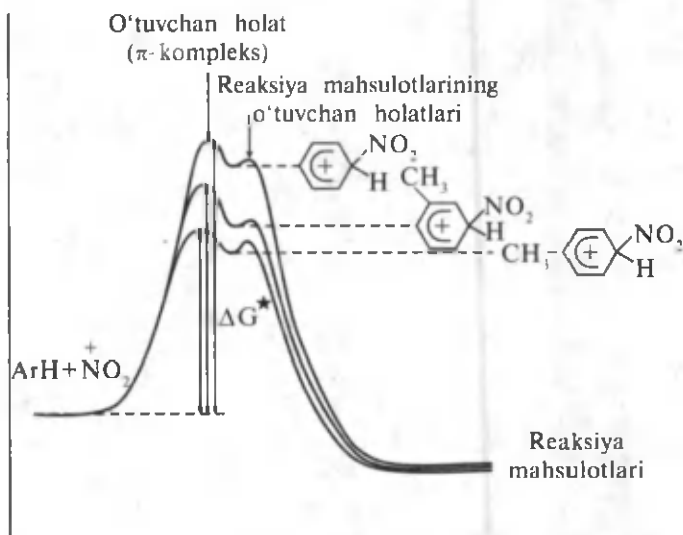


Musbat induktiv ta'siri tufayli metil guruh o'zi bog'langan uglerod atomidagi musbat zaryadni vodorodga nisbatan ko'proq kamaytiradi, B mahsulot A ga nisbatan barqaror.

Reaksiyalarning kinetikasi nuqtai-nazaridan o'rinbosarning yo'naltiruvchi ta'sirining mohiyati shundaki, u o'tuvchan holat σ -kompleksning erkin faollanish energiyasi G^* ni almashinmagan benzoldagiga nisbatan ko'proq kamaytiradi. I tip o'rinbosarlar orto- va para-, II tipga kiruvchilar esa meta-komplekslar energiyasini susaytiradi.

$$K = \frac{KT}{h} \cdot e^{-\Delta G^* / RT}$$

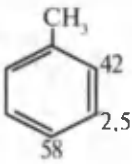
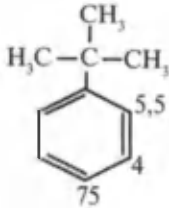
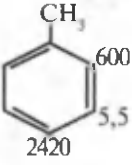
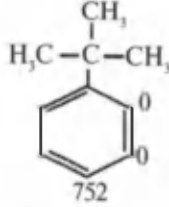
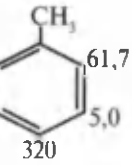
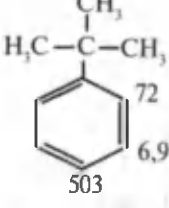
G^* kamaygach, tezlik konstantasi K va muvofiq ravishda reaksiya tezligi ham ortadi. Buni grafik tarzda energetik diagramma ko'rinishida ifodalanadi (2.4-rasm)



2.4-rasm. Benzol A va toluol B, C ning meta-, para- holatlariga elektrofil o'rin olish reaksiyasining energetik diagrammasi.

Energetik to'siq (ΔG^\ddagger) ning toluolda benzoldagiga nisbatan pasayishi, CH_3 o'rinbosarning +J tufayli elektronlarini o'zi bog'langan halqa uglerodi tomon siljitishi va shu uglerod atomidagi musbat zaryad miqdori ko'proq kamayib, oraliq mahsulotning barqarorligi bilan ortishi bilan tushuntiriladi.

Sterik omillar. Ehtimollik omiliga asoslanilsa, benzoldagi elektrofil o'rin olish reaksiyalarida orto- va para- izomerlar nisbati 66,6: 33,3 kabi bo'lishi zarur. Chunki halqadagi orto-holatlar ikkita, para- holat esa bittadir. Amalda bu nisbat hech qachon kuzatilmaydi. Doimo para- izomerning aralashmadagi miqdori, orto- izomernikiga nisbatan ko'p. Buning sababini tushunish qiyin emas. orto- Holatlar o'zaro yaqin bo'lganidan, sterik omillar tufayli unga ikkinchi o'rinbosarning yaqinlashishi qiyin. Para- holat, o'rinbosardan uzoqda joylashgan va unda sterik qiyinchilik deyarli yo'q. meta- Holatlar ham nisbatan o'rinbosarga yaqin. Elektrofil o'rin olishda halqada azaldan mavjud bo'lgan o'rinbosarning hajmi ortishi bilan, orto- va meta- izomerlarning reaksiya aralashmasidagi miqdori kamayib borishi zarur. Bu holat aromatik halqadagi radikal o'rin olish reaksiyalarida ham kuzatiladi. Toluol va uchlamchi butil benzolni nitrolash va galogenlashdagi parsial tezliklar omillarini taqqoslash bu hulosani tasdiqlaydi (2.6-jadval). Parsial tezliklar omili qiymatlari halqa chetlarida ko'rsatilgan.

Nitrolash NO_2^+		
Bromlash Br_2		
Xlorlash Cl_2		

Halqaga kiritilayotgan ikkinchi o'rinbosarning hajmi kattalashsa ham shunga o'xshash ta'sir kuzatiladi. Masalan, xlorbenzol nitrolanganda, galogenlanganda va sulfolanganda tubandagicha natijalar olingan:

	orto-izomer(%)	para-izomer(%)
Cl	39	55
NO_2	30	70
Br	11	87
SO_3H	0	100

Xlor atomidan sulfoguruh tomon o'rinbosarlarning hajmi ortganidan, orto-izomer miqdori kamayib, para-izomerniki ko'payadi.

Ba'zi hollarda o'rinbosarning induktiv ta'siri, u ko'rsatadigan sterik omildan ustunlik qiladi. Ftor-, xlor- brom va yodbenzollar nitrolanganda shunday bo'ladi. Ftorbenzoldan yod benzolga

o'tilganda sterik omil tufayli nitroguruhning orto- holatga kirishi qiyinlashishi va orto- izomerning miqdori kamayishi zarur. Amalda esa, aksincha, aralashmada orto- izomer miqdori ortib boradi. –J ta'sir fluor benzoldan yod benzolga o'tilganda su-saygani va musbat zaryad fluor benzolning orto- holatida ko'proq yig'ilganidan, elektrofilning shu holatga hujum qilishi qiyin.

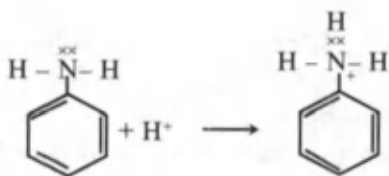
Erituvchi ta'siri. Elektrofil o'rin olish reaksiyalarining qanday muhitda o'tkazilishi jarayonning borishiga juda katta ta'sir ko'rsatadi. Bu ta'sirning mohiyati erituvchining halqada azaldan mavjud bo'lgan o'rinbosar xossalarni o'zgartirishidan iborat. Ikkita misol ko'ramiz. Fenoldagi elektrofil o'rin olish reaksiyasi ishqoriy muhitda o'tkazilganda, gidroksil guruhning orto- para yo'naltirish qobiliyati kuchayadi:



A

Sababi, fenol gidroksili ma'lum darajada kislota tabiatli bo'lganidan, ishqoriy muhitda protonning ajralishi osonlashadi. Avval gidroksil guruh –J ta'sir namoyon qilsa, endi u teskarisi +J ga o'zgaradi. A formulada bu to'g'ri strelka bilan ko'rsatilgan. Qolaversa, fenolyat-anion A da $p-\pi$ -tutashish fenoldagiga nisbatan kuchli.

Anilinda o'rin olish reaksiyasi kislotali muhitda olib borilsa, fenoldagi hodisaning aksini ko'ramiz. Kislotali muhitda aminoguruh protonlanadi (B)



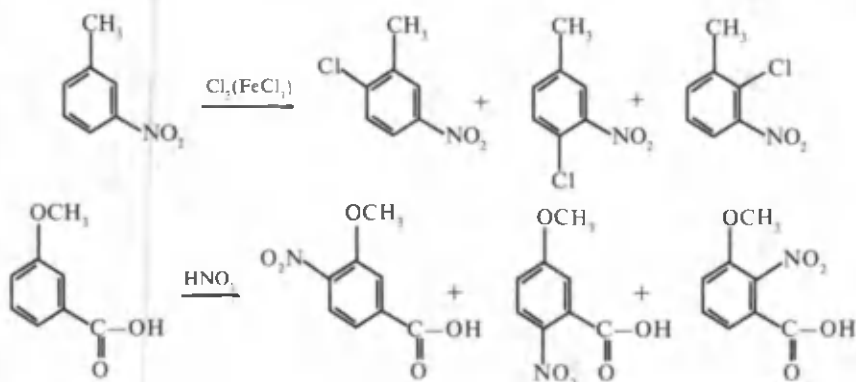
B

Azotning bo'linmagan jufti sarflangani uchun u halqa bilan $p-\pi$ -tutasha olmaydi va NH_2 guruh +M ta'sir berish qobiliyatini yo'qotadi. Buning ustiga, azot atomida musbat zaryad yig'ilgan. U halqaning elektron bulutini o'zi tomon kuchli

tortadi (– J ta'sir). Musbat mezomer ta'sir ko'rsatish qobiliyati yo'qolgach, manfiy induktiv ta'sir hal qiluvchi omilga aylanadi. Halqadagi orto-, para – holatlarda elektron zichlik meta-holatdagiga nisbatan kamayadi. Orto- para- yo'naltiruvchi hisoblangan –NH₂ guruh, endi meta – yo'naltiruvchiga aylanadi. Demak, erituvchi ta'sirida o'rinbosarning yo'naltirish qobiliyati kuchayishi, susayishi va hatto teskarisiga o'zgarishi ham mumkin.

Ustma-ust tushadigan va tushmaydigan yo'nalish

Aromatik halqada ikki yoki undan ortiq o'rinbosar bo'lganda ham, yo'nalishni mono- almashingan benzolda ko'ringanidek, o'rinbosarlarning yo'naltirish qobiliyati belgilaydi. Halqa ikkita o'rinbosar tutganda, uchinchi o'rinbosar qaysi holatlarga borishini ko'ramiz. O'rinbosarlar – I va II tipga mansub bo'lsa, uchinchi o'rinbosarning qaysi holatga borishi, I-tip o'rinbosarga bog'liq. Chunki u halqani faollashtirib, elektrofil hujumini qulaylashtiradi:

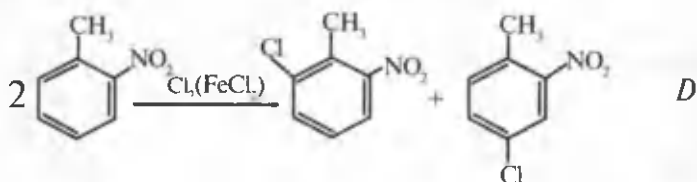
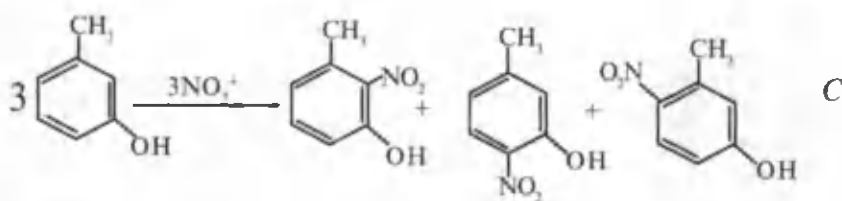
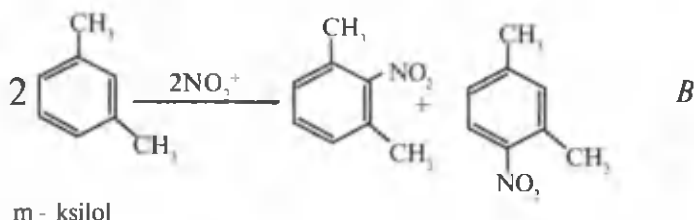
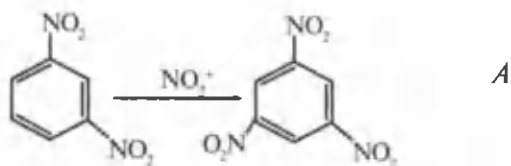


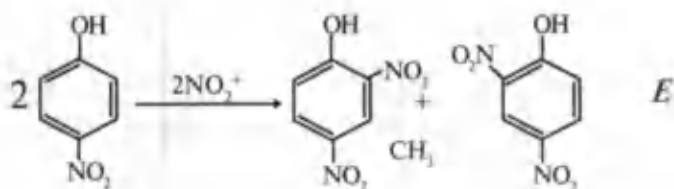
Har ikkala yo'naltiruvchi ham bitta tipga kirsa, uchinchi o'rinbosarning o'rnini nisbatan kuchli o'rinbosar belgilaydi. Ularning kuchi taxminan baravar bo'lgan hollarda har ikkala o'rinbosar o'zi yo'naltiradigan holatlarga uchinchi o'rinbosarni yo'naltiraveradi va juda ko'p izomerlar aralashmasi hosil bo'ladi.

Yo'nalish ustma-ust tushishi va tushmasligi mumkin. Halqaga kiritilayotgan uchinchi o'rinbosarni, unda azaldan mavjud bo'lgan o'rinbosarlar bitta holatga yo'naltirsa, buni ustma-ust tushadigan, aksincha, o'rinbosarlar uni turli holatlarga yo'naltirganda ustma-ust tushmaydigan yo'nalish deyiladi.

Ustma-ust tushadigan yoʻnalish. Bitta tipga kiruvchi (I yoki II tip boʻlishining ahamiyati yoʻq) ikkita oʻrinbosar oʻzaro meta- turli tipga kiruvchi oʻrinbosarlar orto- yoki para- holatlarda joylashganda, ular uchinchi oʻrinbosarni bitta holatga yoʻnaltiradi. Yoʻnalish ustma-ust tushadi.

Ikkita meta- yoʻnaltiruvchilarning meta- joylashishida faqat bitta mahsulot *A*, bir xil orto-, para- yoʻnaltiruvchilarning meta- joylashishida esa ikkita *B* va xar xil — I va II tip yoʻnaltiruvchilar xuddi shunday joylash-ganda uchta izomer *B* hosil boʻladi. Turli tip oʻrinbosarlarning orto- yoki para- joylashishida uchinchi oʻrinbosar kiritilishidan olinadigan izomerlar soni ikkitadandir (*C* va *D*)





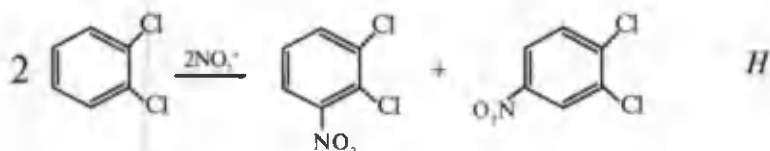
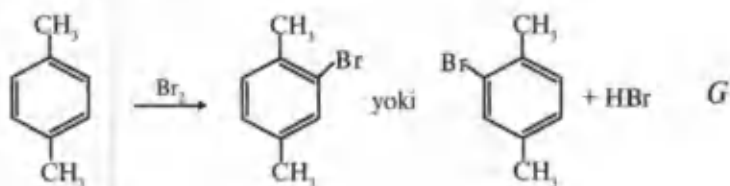
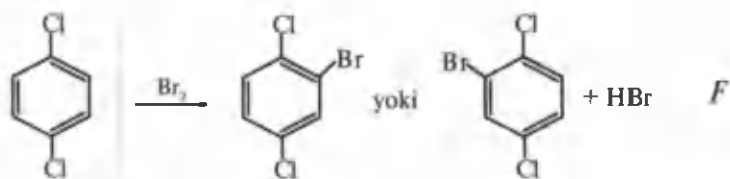
p - nitrofenol

Ustma-ust tushmaydigan yo'nalish. Bunday yo'nalish

a) bitta tipga kiruvchi o'rinbosarlar-qaysi tip bo'lishidan qa'tiy nazar, o'zaro orto- yoki para- holatda

b) turli tipga mansub o'rinbosarlar meta- holatda joylashganlarida sodir bo'ladi

Misollar:



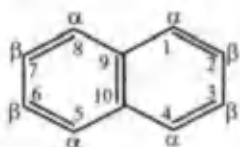
Bitta tipga kiruvchi o'rinbosarlar halqada o'zaro para- holatda joylashganda, halqadagi to'rttala vodorod atomi ham bir xil bo'lgani uchun faqat bitta izomer *F* yoki *G*, shu o'rinbosarlar orto-holatda bo'lsalar, ikkita izomer *H* hosil bo'ladi.

b) holda o'rinbosarlarning yo'naltiruvchi ta'siri o'zaro raqobat qiladi va reaksiya mahsuloti juda ko'p izomerlar aralashmasidan iborat bo'ladi. Mono- yoki dialmashingan halqada o'rinbosar kutilgan holatga yo'naltirmaydigan hollar ham uchraydi. Bu

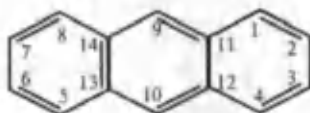
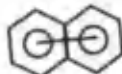
anomaliyalarning ko'pchiligi haligacha yetarli darajada asoslanganicha yo'q.

Ko'p halqali benzol qatori uglevodorodlaridagi elektrofil o'rin olish reaksiyalari

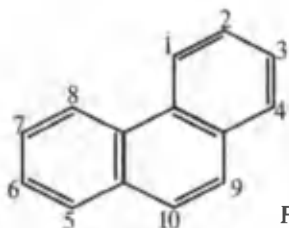
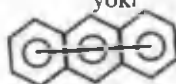
Ushbu sinf vakillaridan naftalin, antratsen va fenantrena to'xtalamiz.



naftalin
yoki

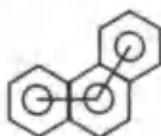
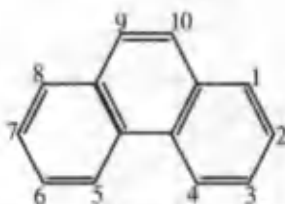


antratsen
yoki



yoki

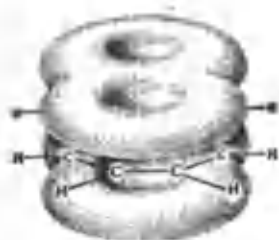
Fenantren



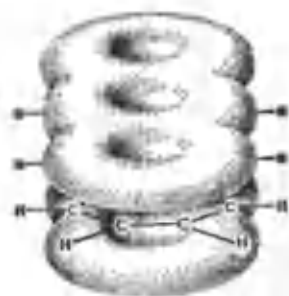
yoki



Har uchala birikmada benzoldagidek kuchli delokallanish mavjud va molekular unga o'xshab yassi tuzilgan. Molekula tekisligining ostida va ustida π -elektronlar buluti zich (2.5-rasm).



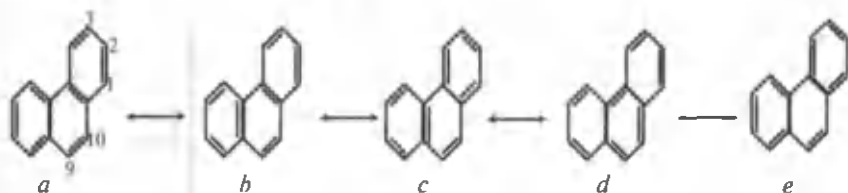
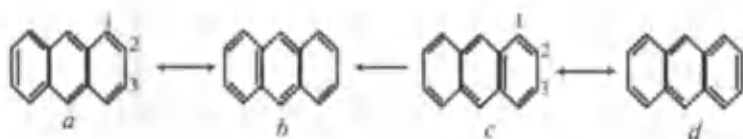
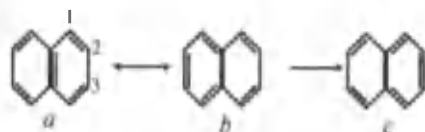
A



B

2.5-rasm. Naftalin *A* va antratsen *B* molekulasidagi elektron bulutning joylashishi.

Naftalinga yana ikkita, antratsenga uchta, fenantren uchun esa to'rtta rezonans tuzilish yozish mumkin:



Rezonans energiyalari ham rezonans tuzilishlar soniga muvofiq ravishda o'zgaradi: naftalin (14,57 kJ/mol), antratsen (19,94 kJ/mol), fenantren (21,82 kJ/mol).

Rezonans tuzilishlarga diqqat bilan qaralsa, $C_1 - C_2$ bog' naftalindagi uchta tuzilishning ikkitasi (*a*, *b*) da, $C_2 - C_3$ bog' esa bittasi (*c*) da qo'sh bog'dir. Demak, $C_1 - C_2$ bog' $\frac{2}{3}$, $C_2 - C_3$

bog' esa $\frac{1}{3}$ qo'shbog' tabiatiga ega. Bu $C_1 - C_2$ va $C_2 - C_3$

bog'lar oddiy bog' 1,54 Å dan qisqa degan so'zdir. $C_1 - C_2$ bog' $C_2 - C_3$ bog'ga nisbatan ham qisqa bo'lishi zarur. Rentgentuzilish

tahlil natijalari bu taxmini tasdiqlaydi: $C_1 - C_2$ 1,36 Å ;

$C_2 - C_3$ 1,42 Å. Anratsenda $C_1 - C_2$ bog' uchta tuzilishda qo'sh (*a*, *b*, *c*), bittasi (*d*) da oddiy, $C_2 - C_3$ bog' esa buning teskarisi — uchtasida oddiy (*a*, *b*, *c*), bittasi (*d*) da qo'sh

bog'dir. Ularning qo'sh bog' tabiati $\frac{3}{4}(C_1 - C_2)$ hamda

$\frac{1}{4}(C_2 - C_3)$ kabidir. Tajribada topilgan bog' uzunliklari bunga

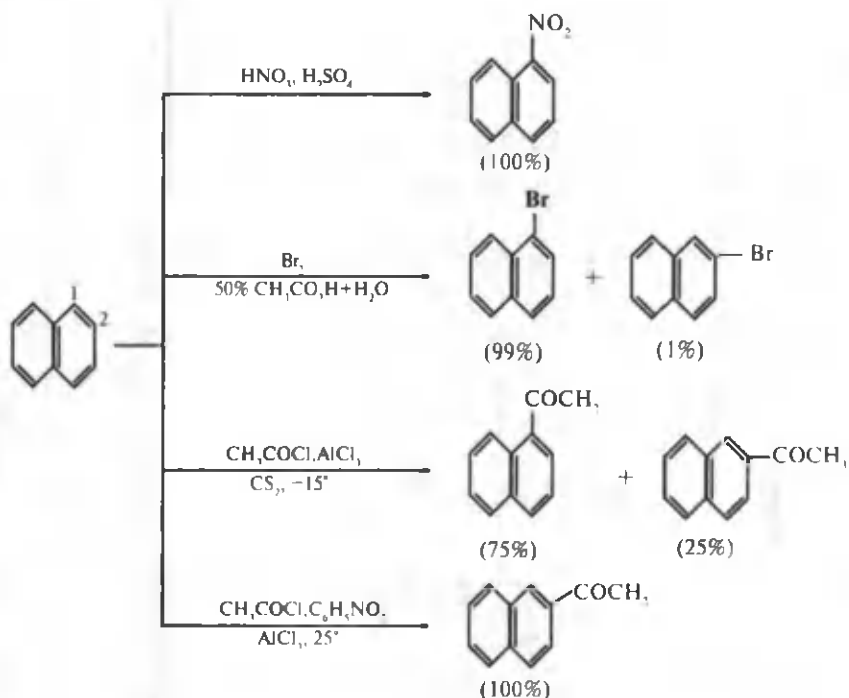
muvofiq keladi: $C_1 - C_2$ 1,37 Å, $C_2 - C_3$ 1,42 Å.

Fenantrendagi $C_9 - C_{10}$ bog' beshta tuzilishning to'rttasida qo'sh (*a*, *b*, *c*, *d*), bittasida esa oddiy (*e*) bo'lgani uchun,

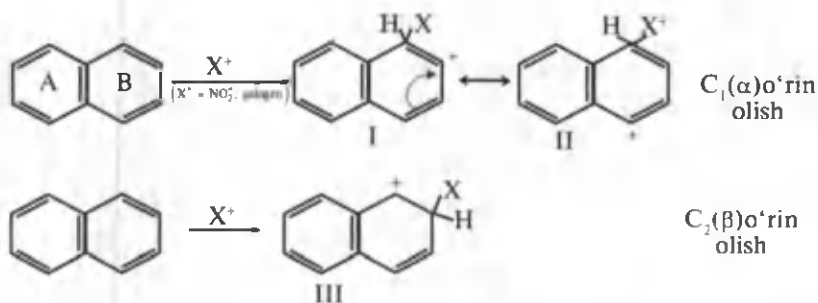
$C_9 - C_{10}$ bog'ning qo'sh bog' tabiati ($\frac{4}{5}$), naftalin va antrat-

sendagi $C_1 - C_2$ bog'nikiga nisbatan ham kuchliroq deyish mumkin. Darhaqiqat, tajribada bu bog'ning o'rin olish emas, alkenlardagi qo'sh bog'ga o'xshab biriktirib olish reaksiyalariga ko'proq moyilligi aniqlangan. Ushbu xossa anratsendagi bog'da ham kuzatiladi. Keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinadiki, naftalin, anratsen va fenantrendagi C - C bog'lar, benzoldagidek bir xil emas. Ularning molekulalarida reaksiya uchun qulay markazlar mavjud. Mazkur birikmalardagi elektrofil o'rin olish reaksiyalari bu xulosani tasdiqlaydi.

Naftalin. Naftalindagi elektrofil o'rin olish reaksiyalari ko'pincha $C_1(\alpha)$ va $C_2(\beta)$ holatlarda boradi:



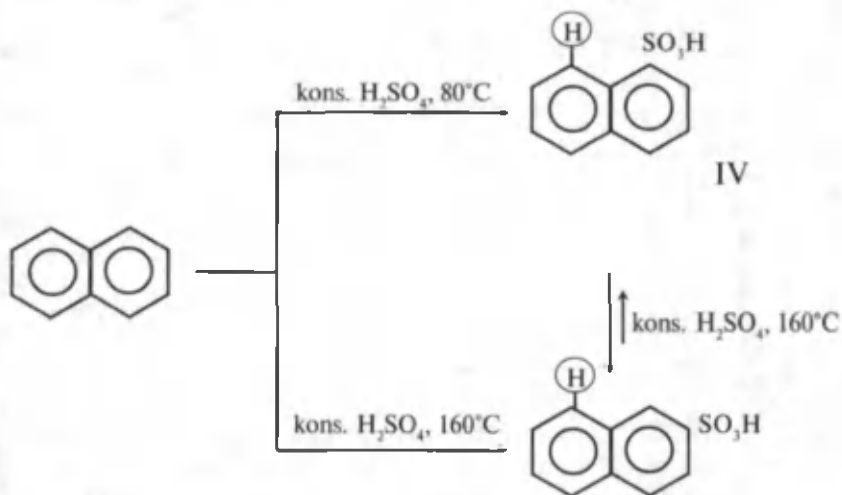
Reaksiya tenglamalaridan C_1 ga nisbatan C_2 holatda reaksiyalarning osonroq borishi ko'rinadi. Sababi, hujum C_1 va C_2 - holatlarga bo'lganda xuddi benzoldagiday oraliq bosqichda hosil bo'ladigan σ -komplekslar barqaror.



O'rin olish reaksiyasida $C_1(\alpha)$ holat uchun ikkita I va II, $C_2(\beta)$ uchun esa bitta III oraliq mahsulot to'g'ri keladi. α -o'rin olishda musbat zaryad ikkita, β -reaksiyada esa bitta tuzilishda taqsimlanganidan, α -o'rin olishda hosil bo'ladigan σ -kompleks nisbatan barqaror va jarayon shu yo'nalishda tezroq

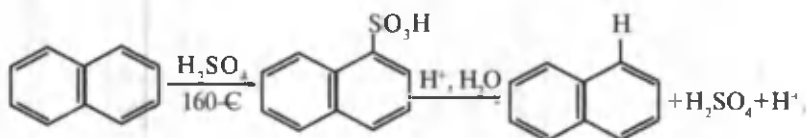
kechadi. α - va β -o'rin olishlar uchun keltirilganlardan tashqari yana bir nechta rezonans tuzilishlar yozish mumkin. Lekin baribir C_1 - o'rin olishda hosil bo'ladigan jami rezonans tuzilishlar soni, C_1 - o'rin olishdagidan bitta ortiq bo'lib qolaveradi. Ularning barchasida I, II, III tuzilishlardan farq qilib, A halqadagi qo'shbog'larning benzoldagiday joylashishi buzilgan va ular gibrid tuzilishga juda kam xissa qo'shadi. σ - kompleksning barqarorligini asosan A halqa, ya'ni o'zgarishsiz qolgan I, II, III tuzilishlar ta'minlaydi. Bunday tuzilish α - o'rin olishda ikkita, β -reaksiyada esa bittadir. Naftalindagi elektrofil o'rin olish reaksiyalarining oraliq mahsulotida musbat zaryadning delokallanishi benzoldagiga qaraganda kuchli. Chunki zaryad benzolda bitta, naftalinda esa ikkita halqada taqsimlanadi va reaksiyalar naftalinda nisbatan oson boradi.

Bulardan naftalindagi α - holat o'rin olish reaksiyalarida absolyut ustunlikka ega ekan degan xulosa chiqarish yaramaydi. Ba'zan reaksiyani o'tkazish sharoitlariga qarab, faqat β - izomer olinishi yoki reaksiya aralashmasida uning miqdori nisbatan ko'p bo'lishi mumkin. Naftalinni sulfolash, Fridel — Krafts bo'yicha atsillash va alkilash reaksiyalarida shunday hodisa kuzatiladi. Sulfolashni 100°C dan pastda olib borilganda α -naftalinsulfokislota IV, 150°C va undan yuqori temperaturalarda esa, β -naftalinsulfokislota V hosil bo'ladi.

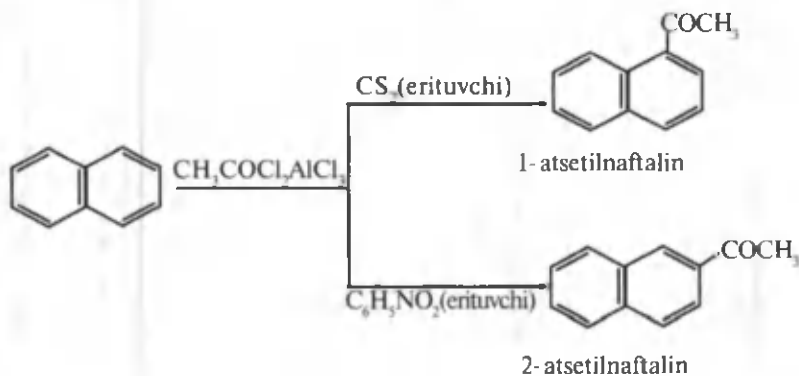


V izomer olinishiga sabab, u α -izomeriga nisbatan barqaror. α -izomerda hajmdor $(\text{SO}_3\text{H})\text{C}_8$ guruhdagi doirachaga olingan

vodorod atomidan kuchli itariladi. Sterik omil juda sezilarli. β -izomerda ular bir-biridan uzoqda joylashgan. Temperatura ko'tarilishi bilan C – H va C – SO₃H guruhlarning tebranma harakati kuchayib, ular yaqinlashadilar. Bu ta'sirlashishni yanada oshiradi va α -izomerning barqarorligi kamayadi. C₁ – C₂ bog'ning qo'shbog' tabiati kuchli, nukleofilligi yuqori — elektron buluti zichligi katta bo'lgani uchun elektrofil — SO₃H⁺ α - va β -holatga baravar hujum qiladi. Lekin bayon qilinganlarga ko'ra, u sulfoguruhni sulfat kislota holida ajratib, yana naftalinga aylanadi:

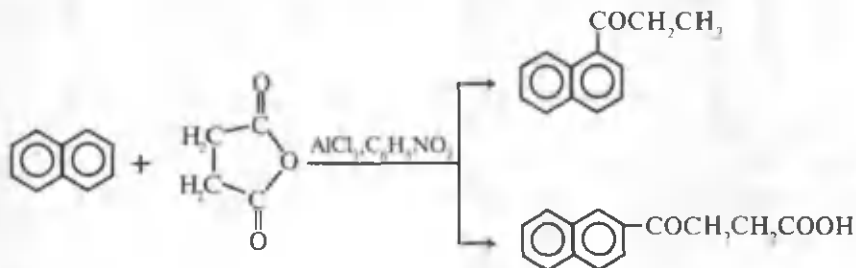


Naftalinni Fridel — Krafts bo'yicha atsillash reaksiyasining α - yoki β - holatda ketishi temperaturadan ham ko'proq ishlatiladigan erituvchi va elektrofil reagent tabiatiga bog'liq. Reaksiyani atsetil xlorid yoki sirka anhidrid bilan alyuminiy xlorid ishtirokida erituvchi uglerod sulfidida olib borilsa, o'rin olish asosan α -holatda boradi va hosil bo'ladigan α -, β -izomerlar miqdori 3:1 kabi. Erituvchi sifatida nitrobenzol ishlatilganda, faqat β -atsetilnaftalin olinadi.



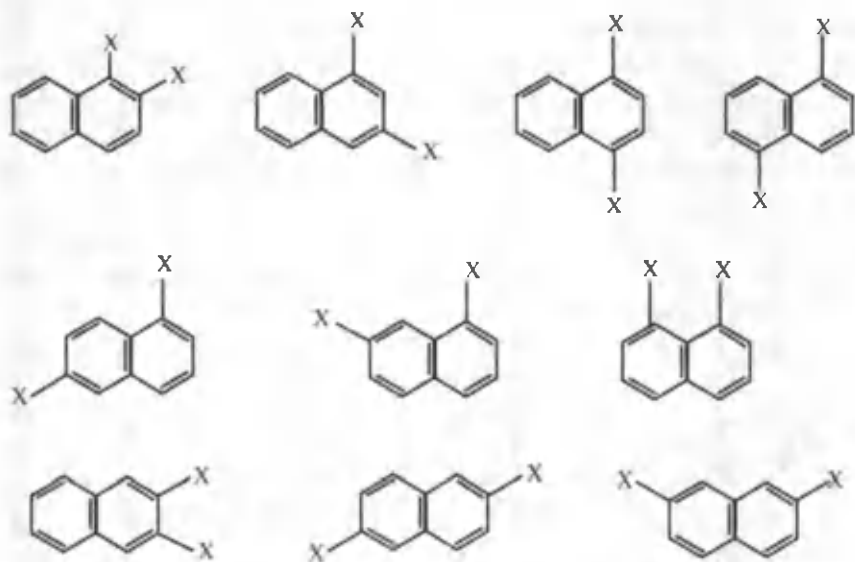
O'rin olish reaksiyasining erituvchiga bog'liqligining sababi shundaki, nitrobenzol alyuminiy xlorid va kislota xlorangidridi bilan π -kompleks hosil qiladi. Hajmdor ushbu kompleksning sterik omillar tufayli α -holatga hujum qilishi qiyin. Uglerod sulfid esa reagent bilan bunday kompleks bermaydi.

Reaksiyani boshqa atsillovchi reagent — kahrabo anhidrid bilan olib borilsa, har ikkala izomer ham olinadi:



Naftalinni Fridel — Krafts bo'yicha alkilash sintetik ahamiyatga ega emas. Chunki reaksiya mahsulotlari juda ko'p izomerlar aralashmasidan iborat.

Ikkinchi o'rinbosarni kiritish. Mono-almashingan naftalinda benzoldagidan farq qilib, α -, β - izomerlar mavjud. Naftalinning dialmashingan xosilalarining mumkin bo'lgan izomerlar soni ham xuddi shunday benzolnikidan ortiq bo'lib, o'rinbosarlar bir xil bo'lsa o'nta, har xil bo'lganda 14 tadir.



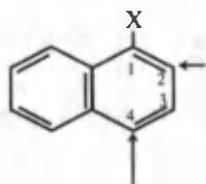
Halqadagi holatlarni belgilash va nomlash ham benzoldagidan boshqacha. Jumladan, orto-, meta-, para-dan tashqari peri- va amfi-* holatlarni farq qilinadi. O'rinbosarlar 1,2-,

* peri — yunoncha yaqin, amfi — ikki tomondan

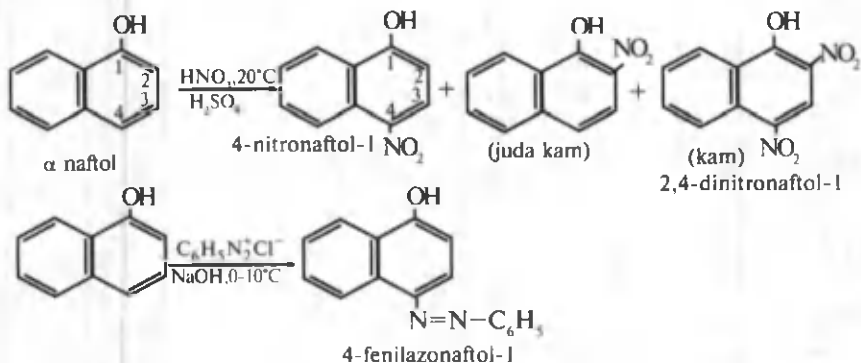
2,3- atomlarda bo'lsa orto-, 1,3- meta, 1,4- para, 1,8- peri, 2,6- amfi-izomer deyiladi. Boshqa holatlar uchun nomlash qabul qilinmagan. Naftalin halqalariga ikkinchi o'rinbosarni kiritish, undagi azaldan mavjud o'rinbosarning $\pm J$, $\pm M$ ga bog'liq. Shuningdek, kiritilayotgan va halqada mavjud bo'lgan o'rinbosarlarning hajmi — sterik omillar ham katta rol o'ynaydi. Reaksiyani o'tkazishda temperatura, erituvchi ham juda muhim. Molekulada turli tipga mansub o'rinbosarlar bo'lgan hollarda yo'nalishning qanday bo'lishini ko'ramiz.

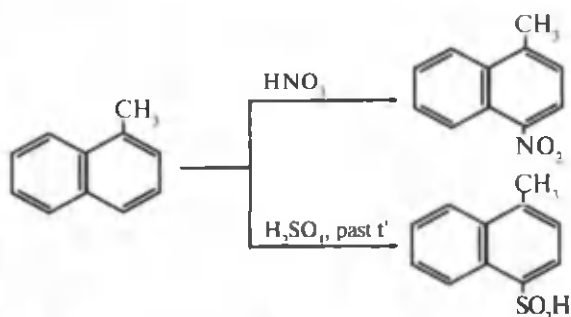
I. Halqadagi o'rinbosar I tip, halqalarni faollovchi va u molekuladagi $C_1(\alpha)$ yoki $C_2(\beta)$ atomlarda bo'lsin.

a) o'rinbosar $C_1(\alpha)$ holatda:

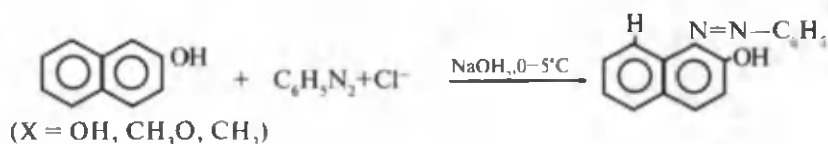
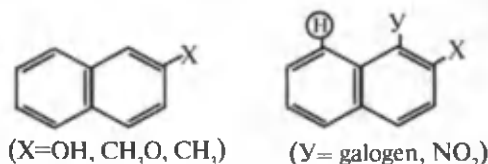


O'rinbosarga nisbatan $C_2(\beta)$ orto, $C_4(\alpha)$ para- holat shu uglerod atomlarida elektron zichlik oshgan. C_2 atom o'rinbosarga yaqin joylashgani uchun, unda C_4 ga nisbatan ko'proq manfiy zaryad ko'p yig'ilganiga qaramasdan reaksiya aralashmasida C_2 — izomerning miqdori juda kam. Kiritilayotgan o'rinbosarning hajmi katta bo'lsa, faqat C_4 izomer hosil bo'ladi. Sterik omil tufayli ikkinchi o'rinbosarning C_2 holatga borishi juda qiyin. Shu sababga ko'ra, yuqori temperaturalarda elektrofilning C_2 ga hujumi qiyinlashadi. Misollar:

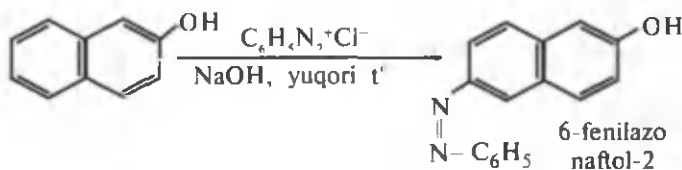


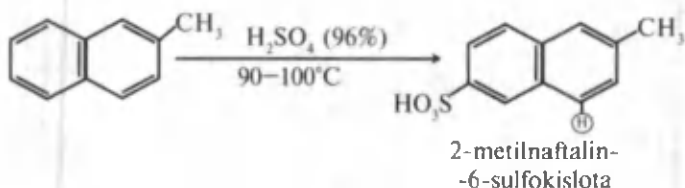


b) O'rinbosar $C_2(\beta)$ holatda. Ikkinchi o'rinbosarning hajmi kichik va reaksiya past temperaturalarda olib borilsa, u C_1 holatga yo'naltiriladi. C_1 orto- hamda faol α - holat hisoblanganidan, β -naftol, β -metoksinaftalin va β -metilnaftalinda bromlash va nitrolash reaksiyalarida elektrofil shu holatni egallaydi:



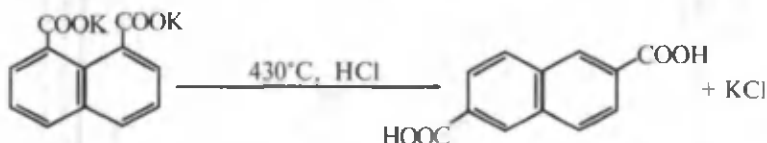
Lekin C_1 holat OH guruhga yaqin joylashgani va kiritilgan o'rinbosar C_8 vodorodi bilan sterik omillar tufayli kuchli ta'sirlashgani bois, kiruvchi o'rinbosar hajmdor bo'lganda va jarayon yuqori temperaturada olib borilsa, o'rin olish C_1 emas, ikkinchi halqaning $C_6(\beta)$ holatida ketadi. Tubandagi reaksiya hamda metilnaftalinni β -sulfolash reaksiyalari ana shunday kechadi:





Nima sababdan ikkinchi o'rinbosar ($-N_2C_6H_5$, SO_3H) halqaning reaksiyaga kirishish qobiliyati β - ga nisbatan yuqori bo'lgan $\alpha(C_5)$ yoki $\beta(C_7)$ holatlariga bormaydi degan savol tug'ildi.

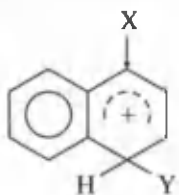
C_5 holat sterik jihatdan noqulay. O'rinbosar bunda C_4 vodorodi bilan kuchli ta'sirlashishi zarur. C_7 holat sterik qiyinchilikdan holi bo'lsa ham, C_7 -izomer hosil bo'lmaydi. Chunki 2,7-izomerning 2,6- ga nisbatan beqarorligi aniqlangan. Bunga sabab, 2,6-izomer molekulasining 2,7-izomernikiga nisbatan simmetrik tuzilganligi deb taxmin qilinadi. C_1 vodorodi bilan sterik ta'sirlashish tufayli, C_8 holat ham noqulay. Naftalin — 1,8 dikarbon kislota kaliyli tuzining qizdirilganda izomerlanib naftalin-2,6-dikarbon kislotaga o'tishi bu xulosani tasdiqlaydi:



β - monoalmashingan naftalin hosilalari Fridel-Krafts bo'yicha atsillanganda ham, kiruvchi guruhning hajmi va reaksiya olib boriladigan erituvchi o'rin olishning qaysi holatda ketishini belgilaydi. Atsillashda erituvchi sifatida CS_2 ishlatilsa, hujum $C_1(\alpha)$, nitrobenzoldan foydalanilganda esa $C_6(\beta)$ holatga yo'naladi. Sababi, nitrobenzol atsetil xlorid va alyuminiy xlorid bilan π - kompleks hosil qiladi. Sterik qiyinchiliklar tufayli hajmdor π - kompleksning $C_1(\alpha)$ holatga yaqinlashishi qiyin. Shu boisdan o'rin olish ikkinchi halqada amalga oshadi. Umuman, β - almashingan naftalin hosilalarida atsillashni nitrobenzolda o'tkazilsa reaksiya doimo C_6 holatda boradi.

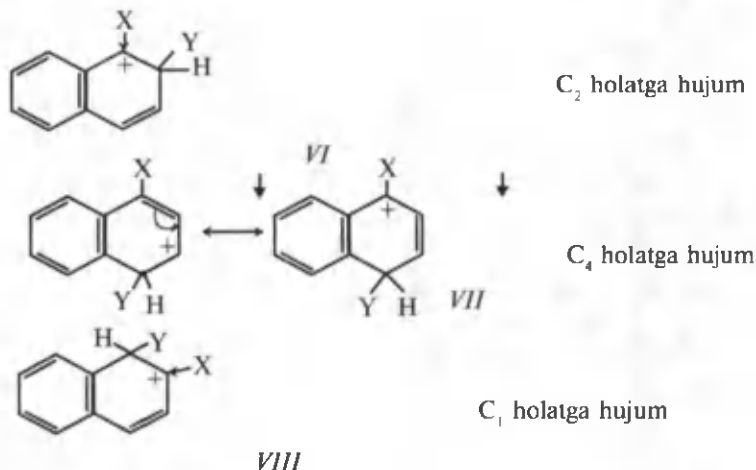
Demak, 1 yoki 2 - holatda I tip o'rinbosar tutuvchi naftalin hosilalari, ikkinchi o'rinbosarni asosan o'rinbosar joylashgan halqadagi C_1 yoki C_2 holatga yo'naltiradi. Kiritilayotgan o'rinbosar hajmdor va o'rin olish natijasida hosil bo'ladigan dialmashingan mahsulotning barqarorligi sterik omil tufayli temperatura ortishi bilan kamayadigan hollarda o'rin olish ikkinchi halqada

sodir bo'ladi. O'rinbosarning + J yoki + M ta'siri tufayli o'zi joylashgan halqada yuzaga keladigan σ -kompleks zaryadi

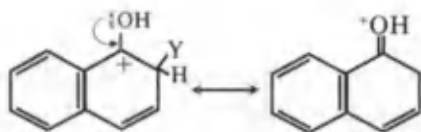


kamaygani va barqarorligi ortganidan, reagentning o'rinbosar joylashgan halqada hujum qilishi qulay. Chunki ikkinchi halqada induktiv va mezomer ta'sir nisbatan kuchsiz.

Dastlabki o'rinbosar C_1 bilan bog'langan hollarda, mono-almashingan naftalinda o'rin olish 4 yoki 2 holatda ketishini ham oraliq mahsulot — karbokationning barqarorligi bilan tushuntiriladi:

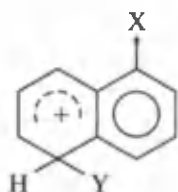


Elektrondonor o'rinbosar X ning + J yoki + M ta'siri VI—VIII tuzilishlarni juda barqarorlashtiradi. O'rinbosar X elektron bulutlarini siljitib, musbat zaryadni kamaytirgan hamda uning + M tufayli VI, VII, VIII karbokationlarning barqarorligi ortadi. Chunki musbat zaryad tarqaladigan yana bir markaz — ^+OH yuzaga keladi:

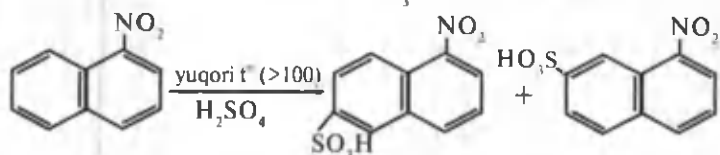
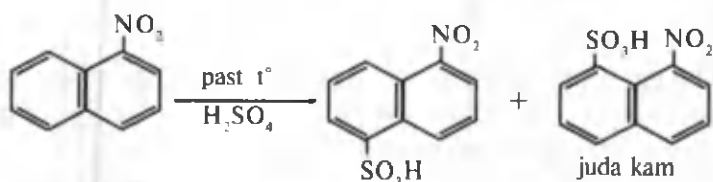
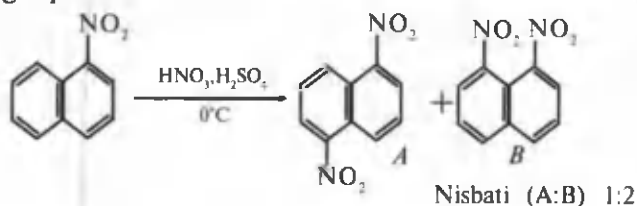


O‘rinbosar C_1 da joylashib, o‘rin olish C_2 yoki C_4 dan boshqa holatlarda ketganda, *VI* va *VII* kabi tuzilishli barqaror karbokation hosil bo‘lmaydi. Shuningdek, o‘rinbosar C_2 da joylashib, hujum C_1 dan boshqa qaysi holatga yo‘nalsa ham, *VIII* tipdagi barqaror kation yuzaga kelmaydi. Boshqa holatlardagi o‘rin olishning oraliq mahsulotlarini yozib bunga o‘zingiz ishonch hosil qiling.

II. Halqadagi o‘rinbosar II tip, halqalarni passivlovchi bo‘lsin. Bu o‘rinbosarlar o‘zi bog‘langan halqadan elektronlarni kuchli tortib, undagi bulut zichligini kamaytirganidan, elektrofilning hujumi qiyinlashadi. Qo‘shni halqadagi elektron zichlik juda kam o‘zgaradi va o‘rin olish o‘rinbosar joylashgan halqada emas, boshqasida sodir bo‘ladi:

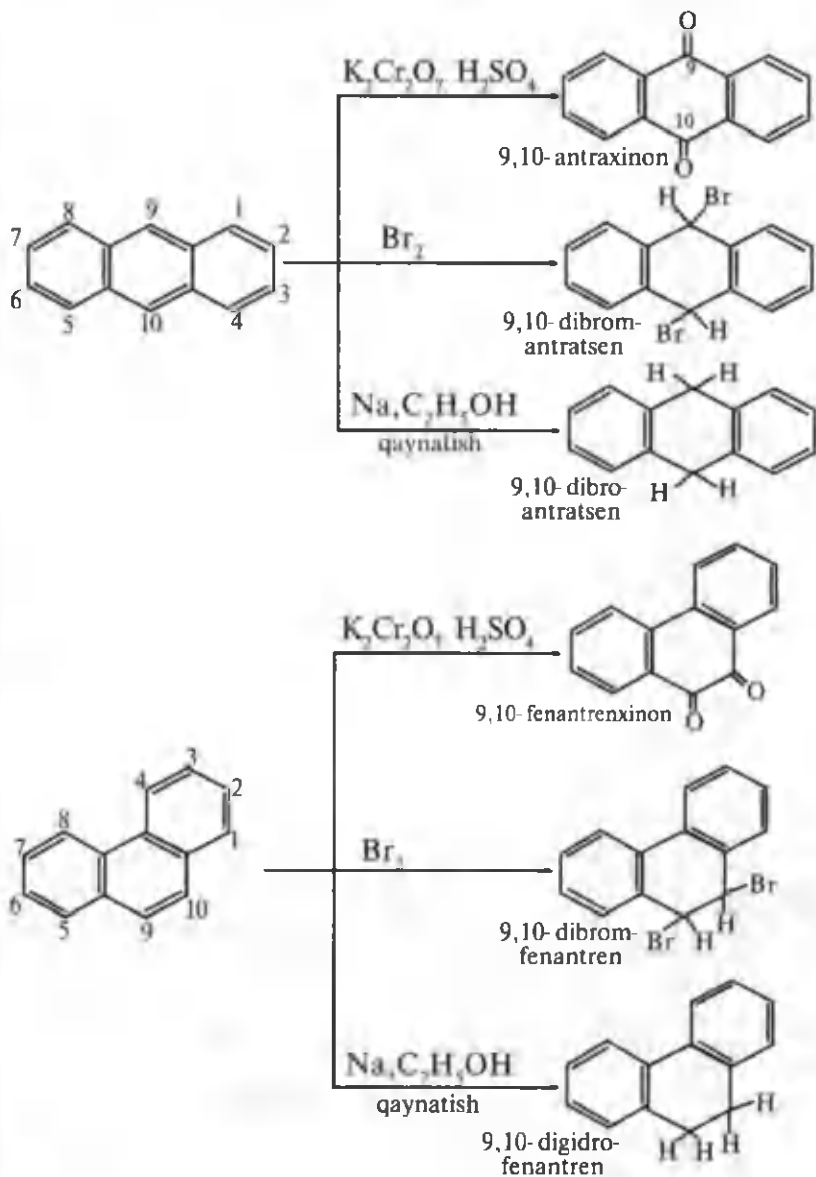


Nitrolash va galogenlanish reaksiyalarida yo‘naltirish α , sulfolashda esa temperaturaga qarab α - yoki β - (ko‘proq C_5) holatga qaratiladi



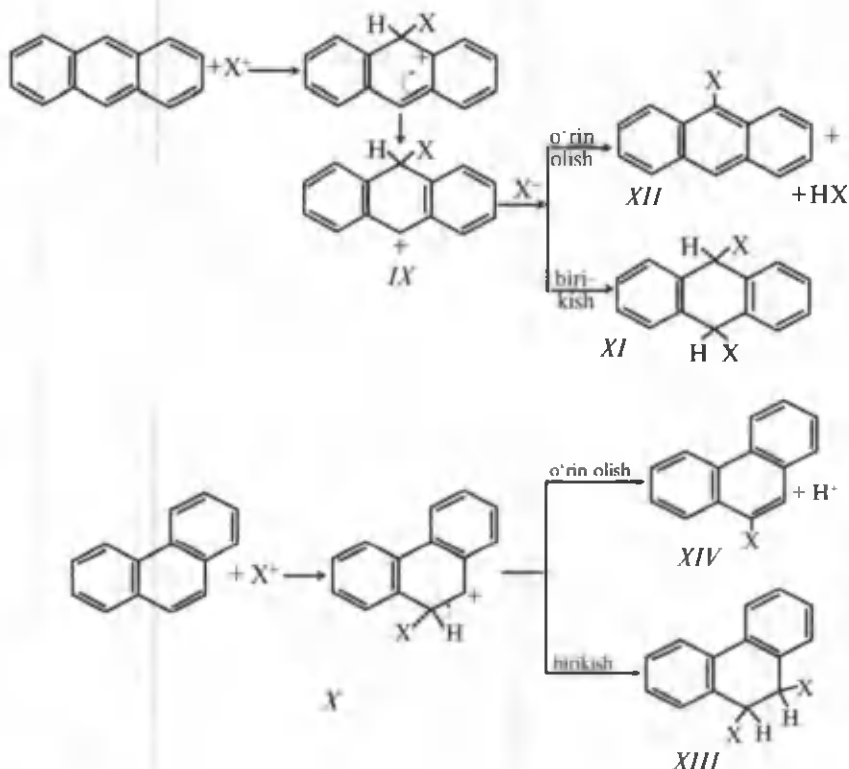
Anratsen va fenantren. Fenantren chiziqsimon tuzilishli anratsenning angulyar — burchakli izomeridir. Bularda C_9 va C_{10}

holatlar juda faol bo'lib, har ikkalasida ham shu holatlarda o'rin olishga nisbatan biriktirib olish reaksiyasiga moyillik kuchli. Ushbu holatlar fenantrenda ayniqsa juda faol. O'rin olish va birikish, shuningdek, oksidlanish, qaytarilish reaksiyalarida hujumning C₉, C₁₀ atomlarga yo'naltirilishiga sabab, reaksiya shu holatlarda berganda, uchta benzol halqalaridan ikkitasida aromatik sistema o'zgarishsiz qoladi:

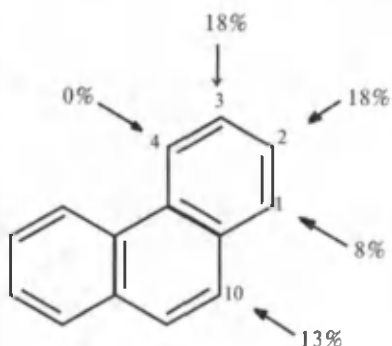


Ko'p halqali birikmada aromatik sistema saqlangan benzol halqalari soni qancha ko'p bo'lsa, o'sha tuzilish shuncha barqaror (Fris qoidasi).

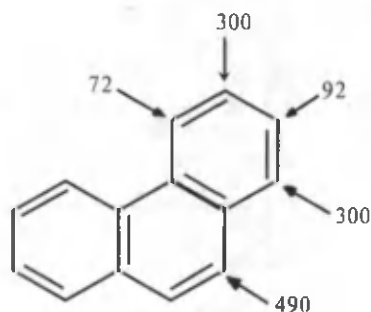
Anratsen va fenantrendagi elektrofil o'rin olish reaksiyalarida ham ikkita chetki benzol halqalarida aromatik sistema o'zgarishsiz qolgan oraliq mahsulotlar *IX*, *X* hosil bo'ladi:



Anratsen va fenantrenga galogen birikishidan hosil bo'lgan *XI* va *XIII* birikmalar vodorod galogenid ajratib, muvofiq ravishda *XII* va *XIV* ga, ya'ni o'rin olish reaksiyasi mahsulotlariga o'tishlari ham mumkin. Reaksiyani birikib o'rin olish deyiladi. Ushbu xususiyat fenantrenda kuchli. Anratsen o'rin olishdan ko'ra biriktirib olish reaksiyasiga moyil. Anratsen bromlanganda o'rin olish emas, 9,10-birikish mahsuloti olinadi. Anratsen va fenantrenni nitrolash va sulfolash reaksiyalarida juda ko'p izomerlar aralashmasi hosil bo'ladi. Fenantrenni sulfolash va nitrolash quyidagi natijalarni berdi (60°):



Fenantren-sulfokislotalar



Nitrofenantrenlar

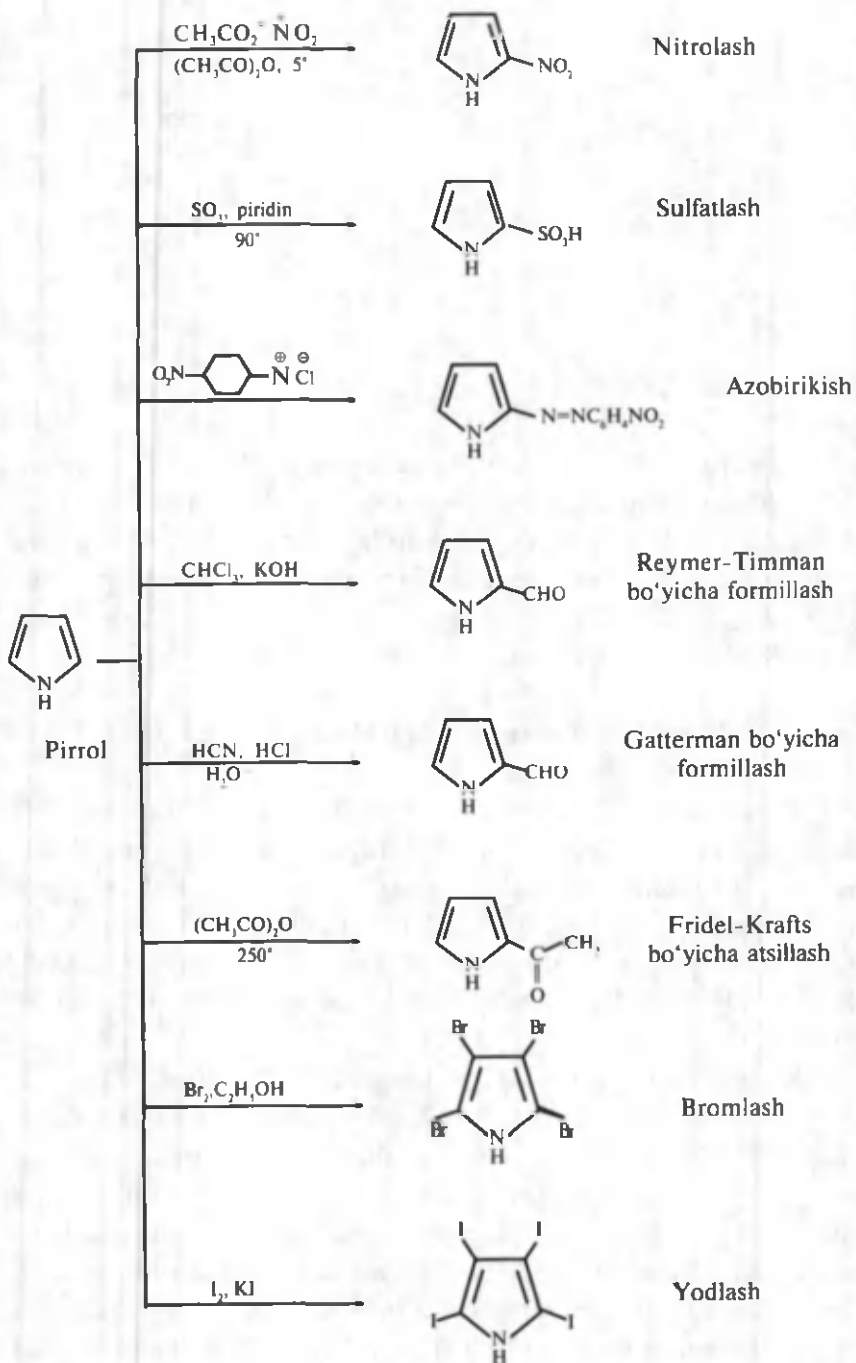
Fenantren-sulfokislotalarning chiqimi foizlarda ko'rsatilgan. Nitro-fenantrenlardagi raqamlar parsial tezliklar omilini bildiradi. Temperatura 120° gacha oshirilganda faqat 2- va 3- fenantren sulfokislotalar olinadi. Izomerlar aralashmasi hosil bo'lganidan, antratsen va fenantrendagi elektrofil o'rin olish reaksiyalari sintetik ahamiyatga ega emas.

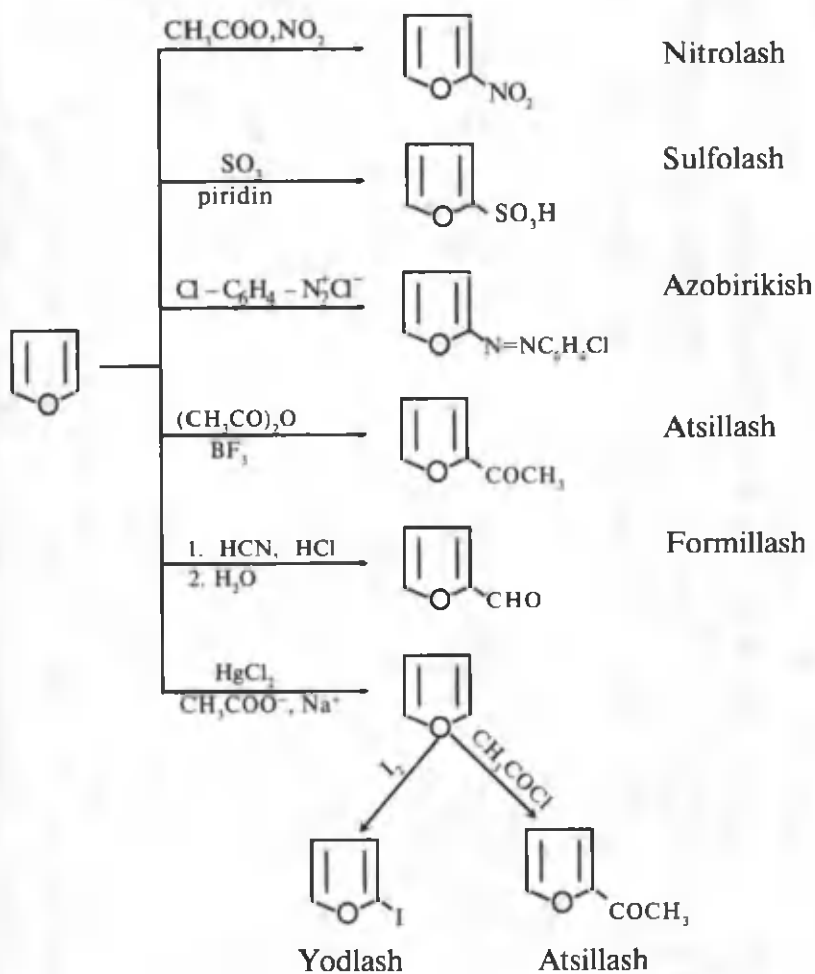
Geterotsiklik birikmalardagi elektrofil o'rin olish

Pirrol, furan, tiofen aromatik qatorning boshqa vakillari kabi nitrolash, galogenlash, azobirikish, sulfolash va Fridel-Krafts bo'yicha atsillash reaksiyalariga kirishadi. Ushbu reaksiyalarda bular benzolga nisbatan faollik namoyon qiladilar va shu jihatdan aromatik aminlar hamda fenollarga o'xshaydi. Besh a'zoli geterotsikllarda bu reaksiyalar 2-, piridinda esa 3-holatda boradi:

Reaksiyalarda geterosikllar turlicha faollik ko'rsatadi.

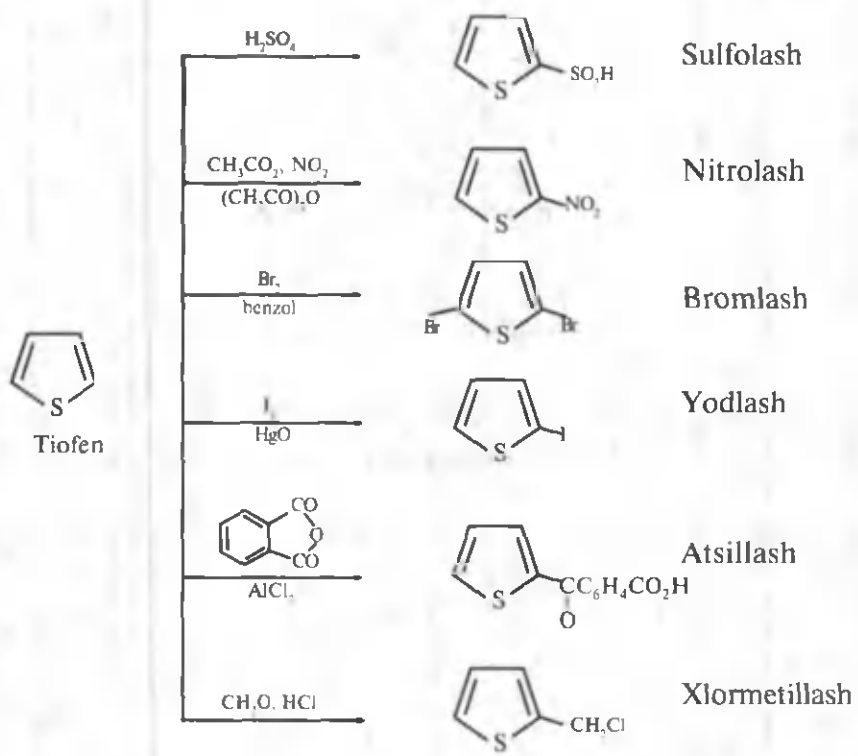
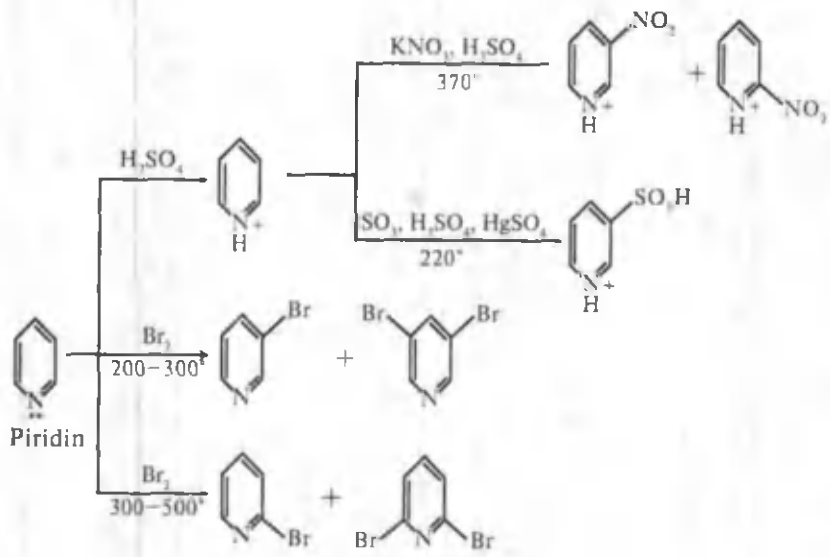
Aromatik aminlar va fenollarga o'xshab, pirrol va furan juda faol. Tiofen nisbatan kam faol. Lekin benzolga nisbatan kimyoviy faolligi yuqori. Bularning barchasidan piridinning kimyoviy faolligi sust. Sababi, piridinda benzoldagidek π -aromatik sistema mavjud. Beshta uglerod atomlarining va azot atomining bittadan elektronlari aromatik sekstet hosil qiladilar. Azot uglerod atomiga nisbatan elektrmanfiy bo'lgani uchun elektron bulutlar halqadan azot atomi tomon yo'nalgan.





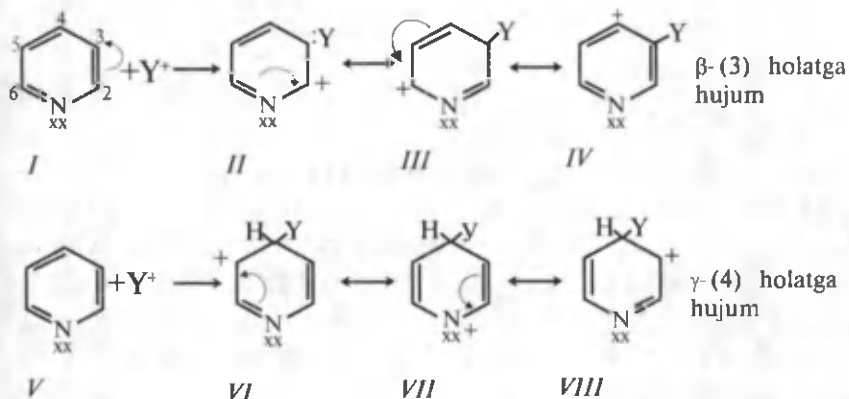
Dipolning manfiy qutbi azot atomida, musbat qutbi esa halqadadir. Nitrobenzol ham xuddi shunday tuzilishga ega.



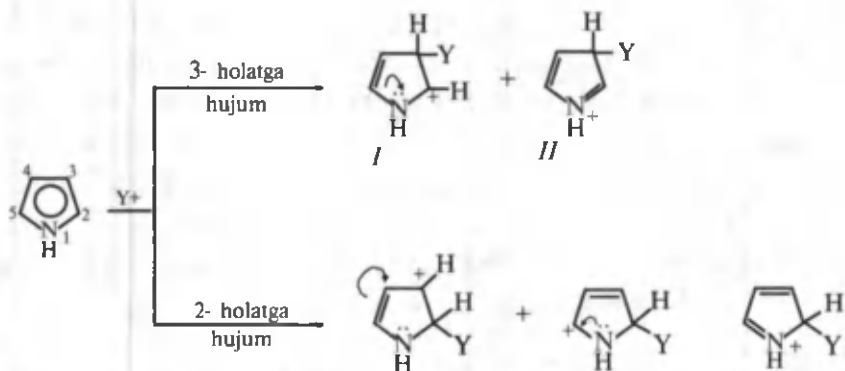


Har ikkala holda ham halqada elektron bulut zichligi kamayadi va elektrofil hujumi qiyinlashadi. Piridin halqasida elektrofil o'rin olish reaksiyalari nisbatan qiyin borishiga sabab ham shu. Uning sulfosilasini olish uchun oleum va piridin aralashmasini 230° C da 24 soat davomida qizdirish zarur. Pirrol, furan, tiofenlardan farq qilib, o'rin olish holatda ketadi.

Hujum β - yoki γ - holatlarga yo'naltirilganda uchtadan rezonans tuzilishlar yuzaga keladi:

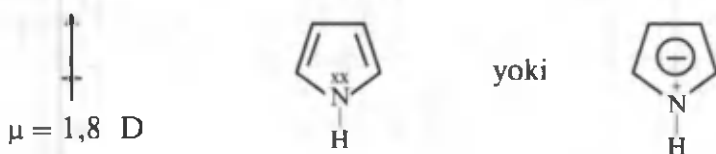


2 va 4, 3 hamda 5- holatga bo'ladigan hujumlar bir xildir. Reagentning β - va γ -holatlarga hujumidan o'tuvchan holatda uchtadan rezonans tuzilishlar hosil bo'ladi. Hujum γ (4) holatga yo'naltirilganda vujudga keladigan VII rezonans tuzilish juda beqaror. Sababi, halqadagi elektrmanfiyligi nisbatan yuqori bo'lgan azot atomi o'z atrofida oktetdan ikkita kam elektron tutadi. Eng maqbuli 3- yoki 5- holatga bo'ladigan hujumdur. Aromatik qatordagi elektrofil o'rin olishda reaksiya tezligini belgilaydigani elektrofil reagentning aromatik halqaga birikish bosqichi bo'lganidan, nisbatan eng barqaror karbokation hosil bo'ladigan yo'nalish ustunlik qiladi. Shu nuqtai nazardan pirrolga elektrofil hujumidan vujudga keladigan oraliq mahsulotlarni ko'rib chiqamiz:

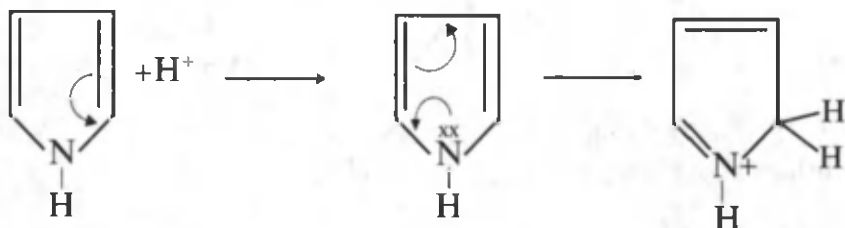


IV va *V* tuzilishlar *II* hamda *I* bilan bir xildir. Lekin hujum 2 holatga bo'lganda yana bitta — *III* tuzilish hosil bo'ladi. Unda musbat zaryad halqadagi uchta atomda taqsimlangan. Shu boisdan 2 holatga hujum energetik jihatdan qulay. *V* tuzilishda halqadagi barcha atomlar o'z atrofida elektronlar oktetini tutadi va bu ham shu tuzilish barqarorligiga hamda elektrofil hujumining 2 holatga yo'naltirilishi energetik jihatdan qulayligi sababchidir. Pirrolda elektrofil o'rin olish reaksiyalarining oson borishiga boshqa omillar ham ta'sir ko'rsatadi. Piridindagi azot atomi o'zining bitta elektronini berishi tufayli halqada aromatik sistema vujudga kelishi, aromatik halqaning elektron buluti azot atomi tomon siljishi natijasida halqada elektron bulut zichligi kamayib, elektrofil hujumining qiyinlashishi va piridinda nitrobenzoldagidek elektrofil o'rin olish reaksiyalarining qiyin borishi ayon. Piridin molekulasida dipol momentiga ega ekanligi, u halqadan azot atomi tomon yo'nalganligi ham ma'lum.

Pirroldagi azot atomi aromatik sekstet hosil qilish uchun umumlashgan juftini sarflaydi. Qo'shbo'g'larning 4 ta elektroni va azot atomining umumlashgan jufti hisobiga aromatik sistema yuzaga keladi. Halqada elektron bulut zichligi oshadi va elektrofilning hujumi osonlashadi:



Pirrol halqasida elektron bulut zichligi oshgan. Piridinda esa kamaygan. Shu boisdan pirrolni halqada π - elektronlar ortiqcha, piridinni esa yetishmaydigan geterotsiklik birikma ham deyiladi. Kuchli kislotali muhitda pirrol protonlanadi. Protonlanish undagi elektrofil o‘rin olish reaksiyalarining borishini qiyinlashtiradi. Protonlanish azotda emas, uglerod atomida sodir bo‘ladi. Natijada pirrol halqasi aromatik xususiyatini yo‘qotadi, tutash dienlarga o‘xshab oson polimerlanadi.

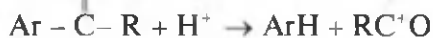
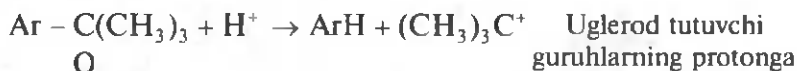


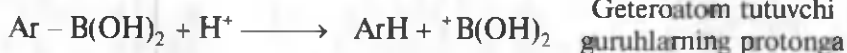
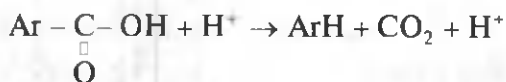
A

Furan kuchli protonli kislotalar ta‘siriga juda sezgir. Ular furan halqasini uzadilar. Pirrol esa polimerlanadi. Shu boisdan tiofenni Fridel-Krafts bo‘yicha atsillashda alyuminiy xloriddan emas, nisbatan zaif Lyuis kislotasi hisoblangan qalay (IV)-xloriddan foydalaniladi.

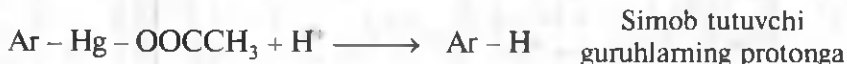
Turli guruhlarining vodorodga almashinuvi

Hozirgacha aromatik halqadagi vodorod atomlarining o‘rnini boshqa atom yoki funksional guruhlarining elektrofil o‘rin olish reaksiyalarini ko‘rib o‘tildi. Aromatik halqadagi boshqa atom va guruhlarining o‘rnini protonning elektrofil olishi reaksiyalari ham ko‘p uchraydi. Misollar:





Geteroatom tutuvchi
guruhlarning protonga



Simob tutuvchi
guruhlarning protonga

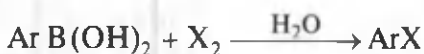


Vodorodning
deyteriy va tritiyga

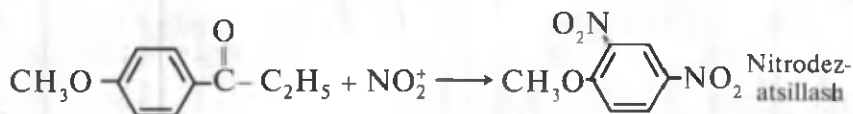
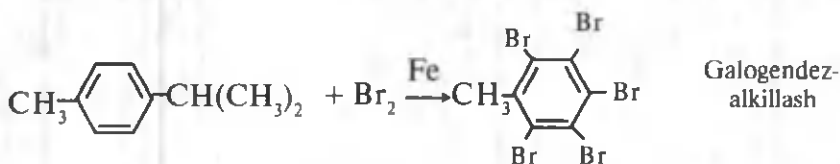
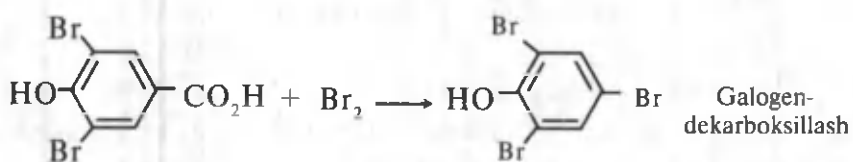
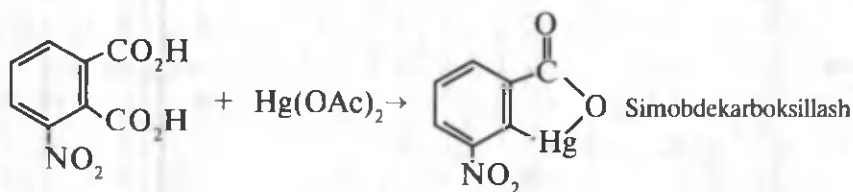
Bitta guruhning o'rnini ikkinchi guruhning elektrofil o'rin olish reaksiyalari ham ko'p kuzatiladi:



Sulfoguruhning nitroguruhga
almashinuvi

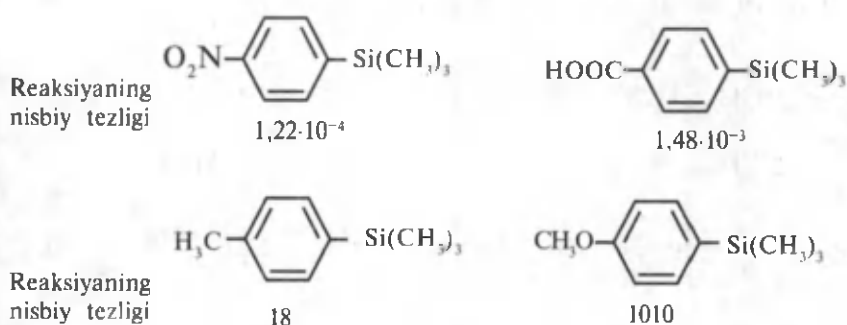


Galogendeborillash



Ko'pincha aromatik halqadagi biror holatga o'rinbosar kiritib, shu holatni reaksiya davomida „himoya“ qilishga to'g'ri keladi. Reaksiyadan keyin o'rinbosarni yana protonga almash-tiriladi.

Aromatik halqa bilan bog'langan RCO , $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SiR}_3$ guruhlarining chiqib ketish tezligi ikkita omilga bog'liq. Ularning elektrmanfiyligi qancha zaif bo'lsa, reaksiya shuncha tez boradi. Ikkinchi omil substratning elektrofil hujumiga sezgirligidir. Aromatik halqada elektron akseptor o'rinbosarlarning bo'lishi, undagi elektron bulut zichligini kamaytirib, protonning hujumini qiyinlashtiradi. Masalan, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ birikmaning kislotali muhitdagi parchalanish reaksiyasi ko'riladigan bo'lsa

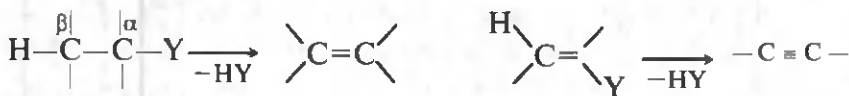


Ajralish reaksiyalari

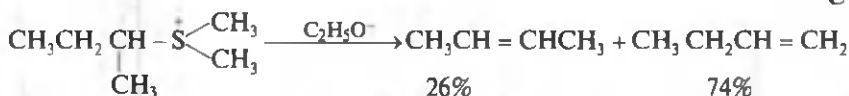
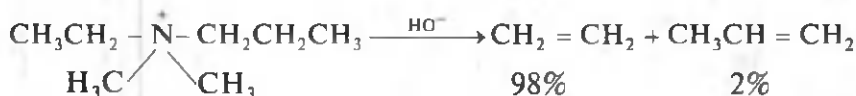
Ajralish reaksiyalarini klassifikatsiya qilishning bir-biriga bog'liq bo'lmagan ikkita usuli mavjud bo'lib, ulardan biri o'zgarishga uchrayotgan birikmadagi ikkita ketuvchi guruhning o'zaro α, β - joylashishiga, ikkinchisi esa shu guruhlarining ajralish mexanizmiga asoslanadi va ularning o'zaro joylashuviga bog'liq emas. Bular E_1 , E_2 va E_1cB mexanizmlardir. Har ikkala ketuvchi guruh bitta uglerod atomi bilan bog'langan bo'lsa buni α -, qo'shni uglerod atomlarida joylashganda esa β -ajralish deyiladi. Guruhlar γ, δ (delta) va undan ham uzoqda bo'lsalar, reaksiya natijasida bir nechta qo'shbog'lar tutuvchi yoki halqasi-mon tuzilishli birikmalar hosil bo'ladi. Ko'p qo'shbog'lar tutuvchi birikmalar ham muhim. β -ajralish reaksiyalari eng ko'p o'rganilgan. Biz ketuvchi guruh uglerod atomida joylashgan ajralish reaksiyalarini ko'rib chiqamiz va bu guruhlar azot atomi bilan bog'langan birikmalardagi xuddi shunday reak-

siyalar — Xoffman bo'yicha parchalanishga to'xtalish bilan kifoyalanamiz.

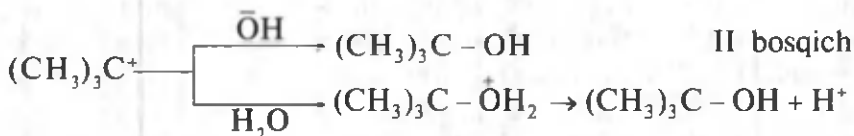
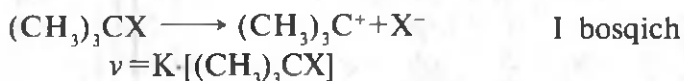
β -ajralish reaksiyalarida ikkita qo'shni atomlarning biridan proton, ikkinchisidan esa nukleofil chiqib ketadi va ular o'rtasida qo'shboq' hosil bo'ladi



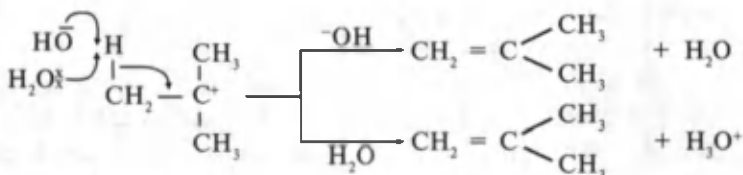
Ajralish reaksiyalari ko'p uchraydi. Alkilgalogenidlarning asoslar ishtirokida degidrogalogenlanishi (A), spirtlarning kislotali muhitda degidratlanishi (B) hamda to'rtlamchi alkilammoniy, fosfoniy va sulfoniy asoslarning Xoffman bo'yicha parchalanishi (C) shu tip reaksiyalarga kiradi:



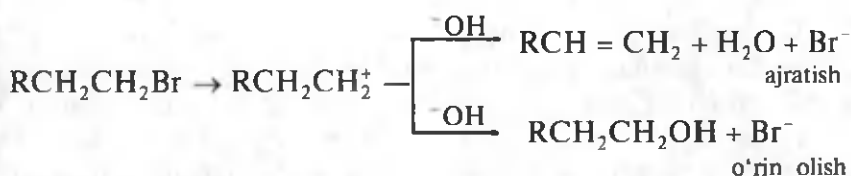
Alifatik qatordagi nukleofil o'rin olish reaksiyalariga o'xshab, ajralish reaksiyalari ham bir yoki ikki bosqichda, bimolekulyar E2 yoki monomolekulyar E1 mexanizmda borishi mumkin. Reaksiya E1 mexanizmda xuddi S_N1 mexanizmdagiday ikki bosqichda karbokation hosil bo'lishi bilan amalga oshadi:



Ushbu reaksiya S_N1 mexanizmida kechuvchi nukleofil o'rin olish reaksiyasi ekanligi ko'rinib turibdi. Jarayonda ^-OH va H_2O lar nukleofil* rolini bajaradi va karbokation uglerodiga o'zining elektron juftini beradi. Agar ular asos sifatida ta'sir qilsalar — o'z juftlarini protonga bersalar, ajralish reaksiyasi boradi:



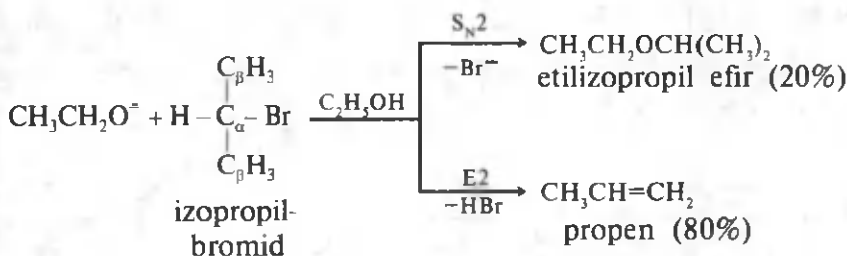
Har ikkala S_N1 va $E1$ reaksiyalarda jarayon tezligini belgilaydigani karbokationning hosil bo'lish bosqichidir. Shu boisdan S_N1 reaksiyalarni tezlashtiruvchi omillar jarayonning $E1$ mexanizmida borishiga ham xuddi shunday ta'sir ko'rsatadi. Ikkala mexanizm o'zaro raqobatda bo'ladi:



Misol ko'ramiz.



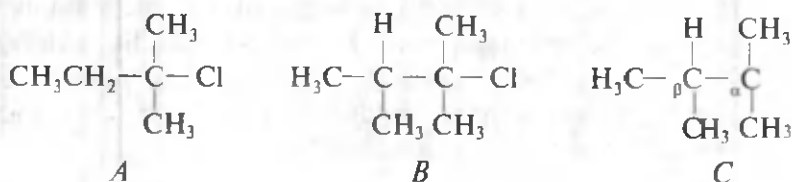
Etoksid ion



* Nukleofillik va asoslik haqida qarang: 237—238 bet.

Karbokation uglerodi bilan bog'langan alkil guruhlar bir xil bo'lganda E1 va S_N1, ya'ni ajralish-o'rin olish nisbat saqlanadi. Qaysi galogen atomi yoki boshqa guruh anion holida chiqib ketishining ahamiyati yo'q. Bu har ikkala reaksiya ham bir xil karbokation hosil bo'lish bosqichi orqali kechishini yana bir bor tasdiqlaydi. Aks holda ajralish-o'rin olish reaksiyalari mahsulotlarining miqdorlari nisbati ajraluvchining qanday guruh ekanligiga bog'liq bo'lardi. Amalda esa bunday emas. Karbokation uglerodiga qo'shni β - uglerod atomida tarmoqlanish ortsa, jarayonning E1 mexanizmda borish ehtimolligi kuchayadi.

Masalan, *A* birikmadan 34% alken hosil bo'lgani holda, uning *B* mahsulotdan olinadigan miqdori 62% ga teng

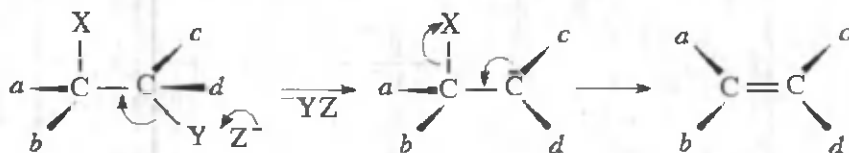


Galogenid-anion chiqib ketgach, nukleofilning fazoviy to'siq tufayli karbokation uglerodining (C) karbaktionga yaqinlashishidan ko'ra (o'rin olish reaksiyasi), β - uglerod atomidan protonning chiqib ketishi qulay (ajralish reaksiyasi). Boshqa bir tushuntirish o'ta tutashishga asoslanadi. O'ta tutashish tufayli *B* dan hosil bo'ladigan karbokation nisbatan barqaror.

Spirtlarning kislotalar ishtirokida tezlashadigan degidratlanish reaksiyalari ham karbokation hosil bo'lishi bilan E1 mexanizmda kechadi



Monomolekulyar ajralish reaksiyalari boshqacha mexanizmda borishi ham mumkin:



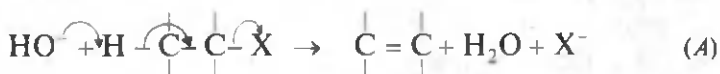
Dastlab anion Y ga hujum qiladi va uni tortib oladi. Hosil bo'lgan karbaniondan, o'rinbosar X anion holida ajraladi. Buni E1 mexanizm deyiladi. Reaksiyaning ushbu mexanizmda

kechishini ketuvchi guruh — Y ga nisbatan holatdagi — J va — M beruvchi o‘rinbosarlar tezlashtiradi.

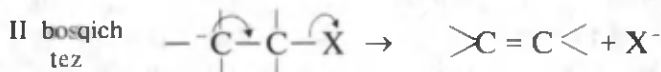
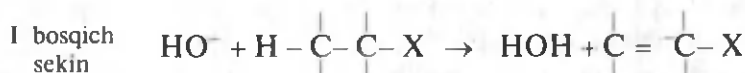
E2 mexanizm. Reaksiyaning kinetik tenglamasi

$$v = [R - X] \cdot [OH^-] \quad (1)$$

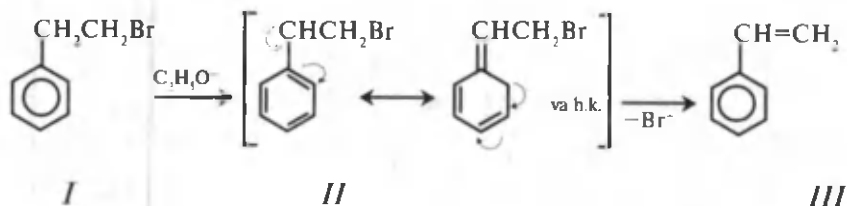
kabi ifodalanadi. Jarayon tezligi alkil galogenidning hamda undan protonni tortib oluvchi asos konsentratsiyalariga bog‘liq.



C — H bog‘ning uzilish — asosning o‘z juftini protonga berib, uni alkil galogenid molekulasidan tortib olish bosqichi reaksiya tezligini belgilashi, C — H bog‘ vodorodini deyteriyga almashtirish bilan isbotlangan. Bunda reaksiya tezligi pasaygan (birlamchi kinetik izotop effekt). Yuqoridagi ajralish reaksiyasi uchun karbanion hosil bo‘lishi bilan ikki bosqichda amalga oshadigan mexanizm tavsiya qilish ham mumkin:

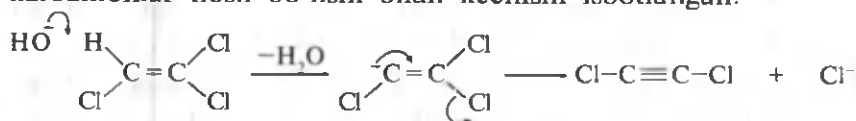


Ushbu mexanizm ham reaksiyaning kinetik tenglamasi (1) ga muvofiq keladi. Reaksiyaning ikki bosqichli bu mexanizmida borishi ehtimolidan uzoq. Sababi, karbanion uglerodida manfiy zaryadni kamaytiruvchi va uni barqarorlashtiruvchi omil faqat galogenning manfiy induktiv effektidir. Bunday kuchli manfiy induktiv ta‘sirni faqat — F va — N⁺R₃ guruhlariga ko‘rsata oladi. To‘g‘ri, induktiv ta‘sir mezomer ta‘sir bilan kuchaygan hollarda o‘rinbosarning manfiy induktiv ta‘sir kuchi keskin oshadi. Karbonil va nitroguruhlar kuchli — M ga ega va ular R₃N⁺ — hamda CF₃ — guruhlariga nisbatan kuchli elektronakseptordir. Jarayonning I bosqichi tenglamasida ko‘rsatilgan karbanionning hosil bo‘lish ehtimolligi yo‘q hisobi. Bu xulosani β-fenilbromidning etilat - anion bilan reaksiyasi tasdiqlaydi:

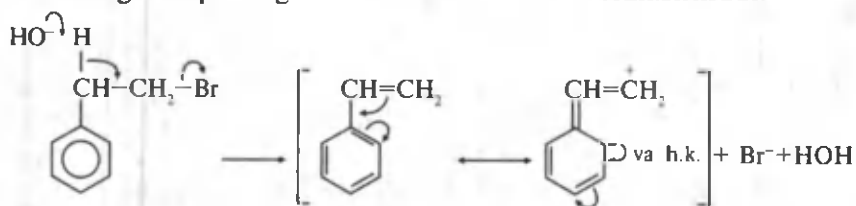


Reaksiyada II karbanionning hosil bo'limasligi isbotlangan. Demak, jarayonda protonning ajralishi, qo'shbog'ning hosil bo'lishi va galogenidanionning chiqib ketishi sinxron sodir bo'ladi.

Karbanion hosil bo'lishi bilan boruvchi ajralish reaksiyalari ham mavjudligini ta'kidlab o'tamiz. Trixloretilenlar va ko'pchilik digalogenetilenlarning ajralish reaksiyalari oraliq mahsulot sifatida karbanionlar hosil bo'lishi bilan kechishi isbotlangan:



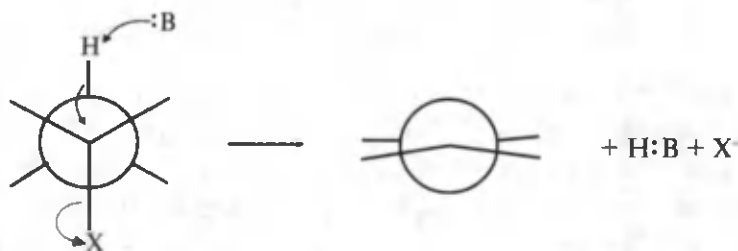
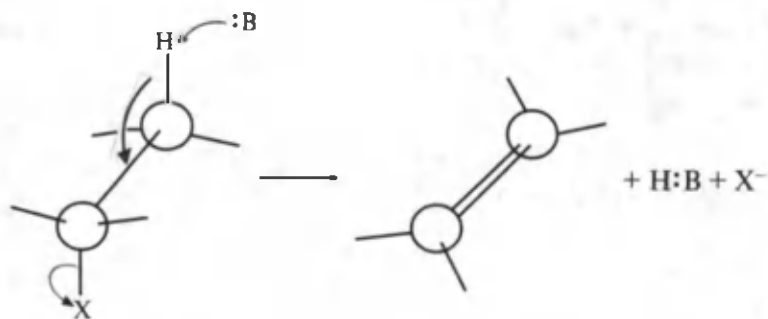
Reaksiya E1 mexanizmida boganda C-H bog' C-H bog' uzilgandan keyin, E2 mexanizmida kechganda esa, ikkalasi ham bir vaqtning o'zida sinxron va C-H bog' C-Y bog' uzilmasdan oldin xuddi yuqoridagi trixloretilen reaksiyasidagidek uzilar ekan. E2 reaksiyalarni jarayonda hosil bo'ladigan o'tuvchan holatning barqarorligini oshiruvchi omillar tezlashtiradi:



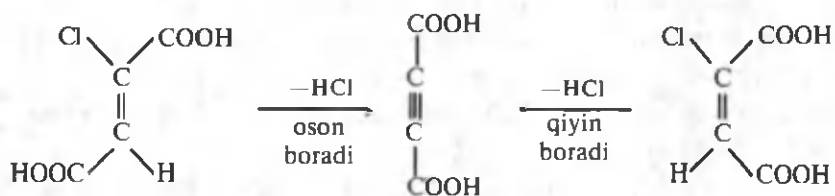
E2 mexanizmida kechuvchi ajralish reaksiyalari uchun tubandagi xususiyatlar xos:

- 1) Kinetik izotop ta'sir namoyon bo'lishi mumkin;
- 2) Reaksiya davomida qayta guruhlanishlar sodir bo'lmaydi;
- 3) Jarayon stereokimyoviy jihatdan stereospetsifik—*trans*-ajralish bilan amalga oshadi.

O'tuvchan holatda ketuvchi guruhlar bir-biridan imkoni boricha uzoqda va o'zaro *trans*-holatda joylashishlari zarur. *trans*-Ajralish E2 reaksiyalarda ustunlik qiladigan yo'nalish emas, mutlaq talab qilinadigan shartdir:



Chiqib ketuvchi guruhlarning o'zaro trans - holatda joylashishiga imkon bo'lmagan hollarda ajralish reaksiyalari qiyin kechadi. Geksaxlorotsiklogeksan ($C_6H_6Cl_6$) stereoizomerlarining biri vodorod galogenidni 10000 marta sekin ajratadi. Chunki, bu birikmada ikkita qo'shni uglerod atomlari bilan bog'langan vodorod va xlor atomlari o'zaro trans-holatda joylashgan emas. Shunga o'xshash, xlorfumar va xlormalein kislotalar degidrogalogenlanish reaksiyalarining tezliklari bir-biridan farq qiladi:

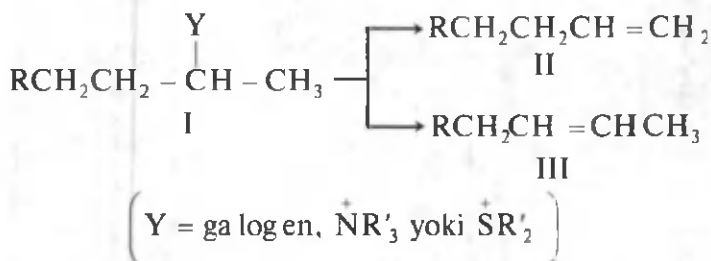


Xlorfumar kislota

Xlormalein kislota

sis- Ajralish reaksiyalari umuman kuzatilmaydimi degan savol tug'iladi. Ba'zi hollarda juda qiyinchilik bilan sis-ajralish reaksiyalarini amalga oshirish mumkin. Bu jarayonlar karbanion hosil bo'lishi bilan kechadi deb hisoblaydilar.

Zaysev va Xoffman qoidasi*. Ajralish reaksiyalarida, ba'zan bitta reaksiyada ikki xil tuzilishli alken hosil bo'ladigan hollar ham uchraydi:



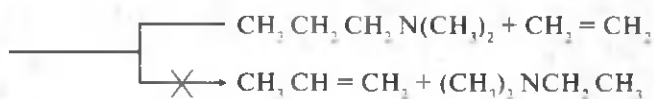
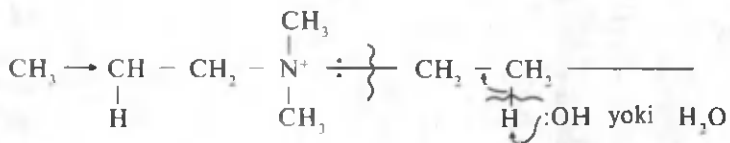
Reaksiya qaysi — II yoki III yo'nalishda borishi mumkinligini tushuntiruvchi ikkita qoida mavjud. Ularni Zaysev va Xoffman qoidalari deyiladi. Zaysev qoidasi alkanollarning degidratlanishi va alkil galogenidlarning degidrogalogenlanishi xususida bo'lib, unga ko'ra ushbu reaksiyalarda qo'shbog' molekulaning o'rtasida joylashgan alkenlar hosil bo'ladi. Chunki qo'shbog' uglerodlari nisbatan ko'proq alkil guruhlar tutgan alken, alkil guruhlarining musbat induktiv hamda o'ta tutashish effekti barqaror. Qo'shbog'dagi uglerod atomlari sp^2 -gibridlangani va uglerod atomining elektrmanfiyligi sp^2 , sp^3 , sp qatorda kuchayib borganligidan, uning elektronga bo'lgan talabi kuchli darajada qondirilsa — qo'shbog' uglerodi tomon elektron bulutlar qancha ko'p siljisa, sistema shuncha barqaror bo'ladi.

II birikmada uchta, III birikmada esa beshta vodorod atomlari o'z elektron bulutlarini qo'shbog' tomonga siljitadi.

O'ta tutashish o'tuvchan holat energiyasini kamaytirib, uning hosil bo'lishini osonlashtiradi. Bundan Zaysev bo'yicha ajralish, Xoffman bo'yicha parchalanishdan ustunlik qiladi va ko'proq kuzatiladi degan xulosa chiqarish yaramaydi.

Amalda oniy tipdagi birikmalarda Xoffman bo'yicha parchalanish ko'p uchraydi. IV birikma qizdirilganda o'ta tutashish tufayli nisbatan barqaror propilen emas, etilen olinadi:

* Zaysev va Xoffman qoidasi, uning nazariy asoslari birinchi bobda — reaksiyalarning kechishiga stereoelektron omillarning ta'siri masalalari muhokama qilinganda batafsil ko'rib chiqilgan.

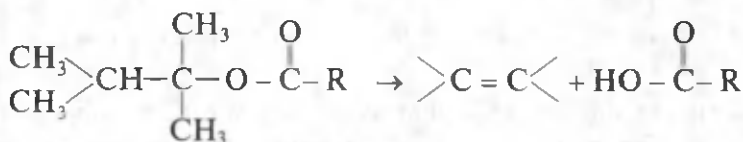


Sababi, metilguruhining musbat induktiv effekti tufayli propil radikalining o'rtasidagi uglerod atomida manfiy zaryad miqdori ortadi va yulduzcha qo'yilgan vodorod atomining chiqib ketishi qiyinlashadi. Azot atomidan o'ngda turgan etil radikalida bunday siljish mavjud emas va proton ana shu radikaldan ajraladi.

Zaysev bo'yicha ajralishda alkil guruhlarning tutashish, Xoffman parchalanishida esa ularning induktiv effekti asosiy rol o'ynaydi. Oniy birikmalardagi $R_3\overset{+}{N}$ — va $R_2\overset{+}{S}$ — kabi guruhlarda musbat zaryadlanganidan, elektron bulutlarni o'ziga kuchli tortadi. Natijada β-vodorod atomlarining kislotaligi ortadi va ular oson ajraladi.

Yana bir muhim jihat, oniy birikmalardan ajraladigan guruhlarda alkilgalogenidlardan hosil bo'ladiganlarga nisbatan hajmdor va bu E2 o'tuvchan holatning yuzaga kelishini osonlashtiradi. Ushbu holatda o'ta tutashish mavjud emas va sistema nisbatan beqaror bo'lsa ham, reaksiya shu yo'nalishda kechadi.

sis-Ajralish reaksiyalari. Murakkab efirler erituvchisiz



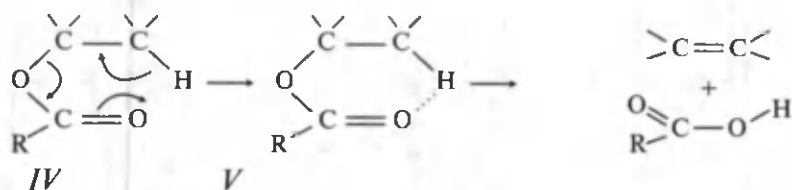
qizdirilganda alkenlar hosil qiladi

Ushbu jarayonlar stereospetsifik kechuvchi sis-ajralish reaksiyalari ekanligi isbotlangan. Reaksiya birinchi tartibli va uning kinetik tenglamasi

$$v = [\text{murakkab efir}]$$

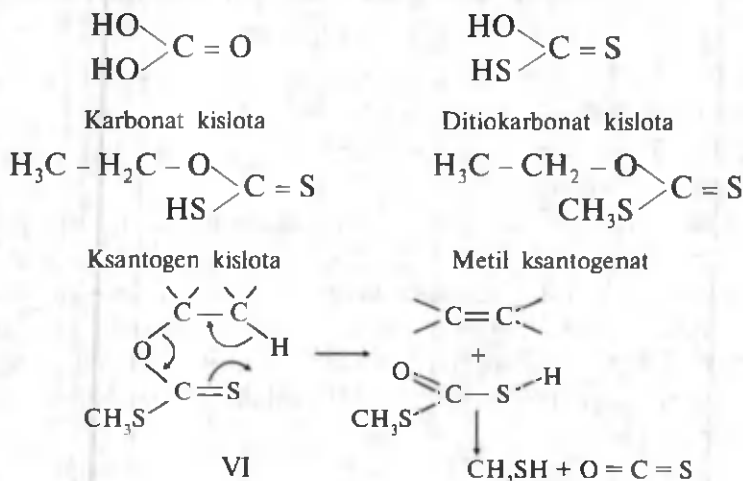
kabi ifodalanadi. Uni halqasimon o'tuvchan holat hosil bo'lishi

bilan kechadi deb qaraladi:



Bu ichki molekulyar stereospetsifik ajralish (Ei) reaksiyasi bo'lib, yuqorida ko'rilgan trans-ajralishning aksicha, ketuvchi guruhlar o'zaro sis-holatda joylashgandagina amalga oshadi va C-H va C-O bog'larning uzilishi sinxron sodir bo'ladi. Lekin goho C-O bog' C-H bog'dan oldin uzilishi ham mumkin.

Ajralish reaksiyalarining yana bir turi Chugaev kashf qilgan (1899-y) ksantogen kislotalar* metil efirlari (VI) ning pirolizidir:

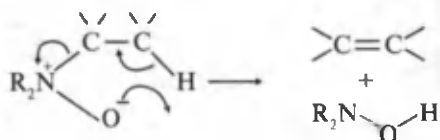


Reaksiyaning sintetik ahamiyati juda katta. Sababi, piroliz reaksiyasi nisbatan past (~150° C) temperaturada olib boriladi. Jarayonning unumi yuqori va u molekulyar qayta guruhlanishlarsiz amalga oshadi.

Ksantogenatlarning parchalanishini „sin-ajralish“ reaksiyalari ham deyiladi. „Sin“ „sis“ so'zining sinonimi bo'lib, „trans“ niki „anti“ dir.

* Ksantogen kislotalar — ditiokarbonat kislotalarning β-alkil efirlari

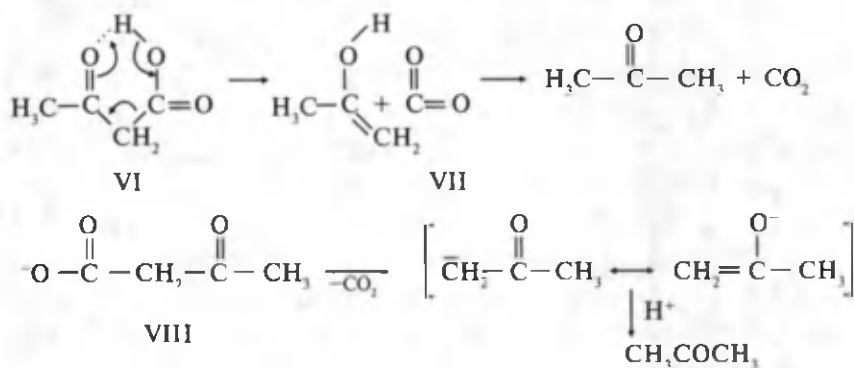
Alkenlar sintez qilishning yana bir, keyinroq topilgan usuli Kopp reaksiyalari bo'lib, u uchlamchi aminlarning N - oksidlarini qizdirib parchalashga asoslanadi:



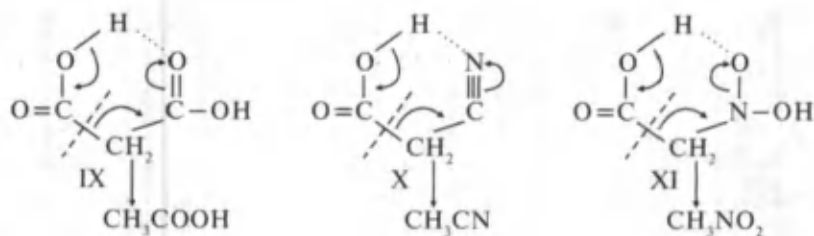
Dimetilsulfoksiddan erituvchi sifatida foydalanilganda reaksiyalar xona temperaturasida boradi.

Ajralish reaksiyalarining yana bir turi β -ketokislotalarning dekarboksillanishidir.

Bu reaksiyalar ham halqasimon o'tuvchan holat hosil bo'lishi bilan kechadi. Dekarboksillanishga kislotalarning o'zlari *VI* yoki anionlari *VIII* uchrashi mumkin. Reaksiyalarning tezligi kislota (*VI*) ning, hamda uning anioni (*VIII*) ning konsentratsiyasiga bog'liq:



Oraliq bosqichda *VII* kabi tuzilishli yenol hosil bo'lishi isbotlangan. β -ketokislotalarniki kabi dekarboksillanish reaksiyalari α -holatda boshqa elektrofil guruhlar tutuvchi malein *IX*, siansirka *X*, nitrosirka *XI* kislotalarda ham kuzatiladi. Ushbu reaksiyalar ham halqasimon o'tuvchan holat hosil bo'lishi bilan amalga oshadi:



Birikish reaksiyalari

Qo'shbog'ga birikish reaksiyalari elektrofil, nukleofil va radikal mexanizmida borishi mumkin. Elektrofil va radikal birikish nukleofil birikish-ga nisbatan oson kechadi. Chunki elektrofillar va radikallar elektronga o'ch zarrachalar hisoblanadi. Ular qo'shbog'ning hajmdor, zichligi katta π -elektron bulutiga oson yaqinlashadi. Kationlarga barqaror holatga o'tish uchun ikkita, radikallarga esa bitta elektron yetishmagani bois, elektrofillar qo'shbog'ning geterolitik, radikal reagentlar esa gomolitik uzilishiga sababchi bo'ladi. Kationlarni qutbli, erkin radikallarni esa qutbsiz erituvchilar barqarorlashtirganidan, qutbli erituvchilarda reaksiyalarning ionli, qutbsizlarda esa radikal mexanizmida kechishga moyilligi kuchli. Qo'shbog' buluti sigma bog' bulutining ustida joylashgan, hajmdor va oson qutblanadi. Energiyasi uglerod — uglerod oddiy bog'nikidan kichik. π -elektronlar oson beriladi va qo'shbog' Lyuis asosi hisoblanadi. Kislotalar hamda Lyuis kislotalari bilan reaksiyaga kirishadi. Bunda π -komplekslar yoki karbokationlar (σ -komplekslar) hosil bo'ladi. Reaksiyalarda oraliq maxsulotlar sifatida π -komplekslar va karbokationlardan tashqari, oniytipdagi tuzlar hosil bo'lishi ham mumkin. Kinetik nuqtayi nazardan bular bimolekulyar reaksiyalarga kiradi. Juda siyrak trimolekulyar reaksiyalar ham uchraydi. Stereokimyoviy jihatdan elektrofil birikish trans- birikish hisoblanadi. Ba'zi hollarda sis-(sin)-birikish ham kuzatiladi.

Elektrofil birikish

Ushbu reaksiyalar tubandagicha klassifikatsiyalanishi mumkin:

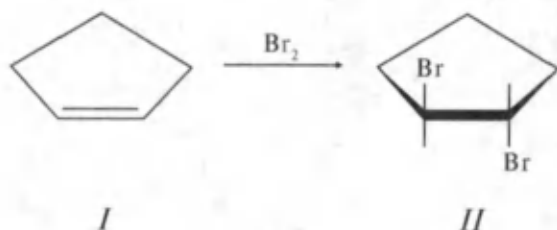
Birikuvchi	Akseptor (biriktiruvchi)	Reaksiya mahsuloti
MnO_4, H_2O	$R_2C = CR_2$	$R_2C(OH)CR_2(OH)$
H_3O^+	$R_2C = CH_2$	$R_2CHCR_2(OH)$
H_2SO_4	$R_2C = CH_2$	$R_2CHCR_2(OSO_3H)$
X_2 (galogen)	$R_2C = CH_2$	R_2CXCR_2X
X_2 (galogen) ROH	$R_2C = CR_2$	$R_2CXCR_2(OH)$
HOX, H_3O^+	$R_2C = CR_2$	$R_2CXCR_2(OH)$
HX (X-galogen)	$R_2C = CR_2$	R_2CHCR_2X
NOX (X-galogen)	$R_2C = CR_2$	$R_2C(NO)CR_2X$

Eslatma: R=H, alkil yoki aril; X=R, OR yoki NR,
Y=COR, CN yoki NO,

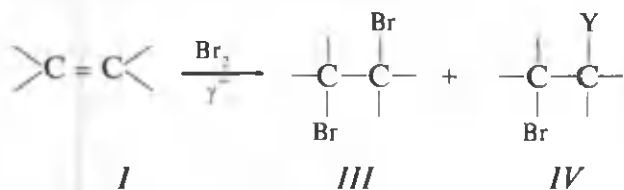
Reaksiyalarning ko'pchiligi, masalan, etilenga va izobutilenga suv biriktirib etil spirti hamda uchlamchi butil spirti olish, shuningdek, qator boshqa reaksiyalar juda katta sintetik ahamiyatga ega. Ushbu jarayonlar uchun quyidagi mexanizmni tavsiya qilish mumkin:



sis- Birikish sodir bo'lishi ko'rinib turibdi. Lekin tajribada bu xulo-sa tasdiqlanmaydi. Qo'shbog' halqada „mahkamlangan“ birikmalar, masalan, tsiklopenten (I) ga brom birikkanda trans- dibrom tsiklopentan (II) hosil bo'ladi:

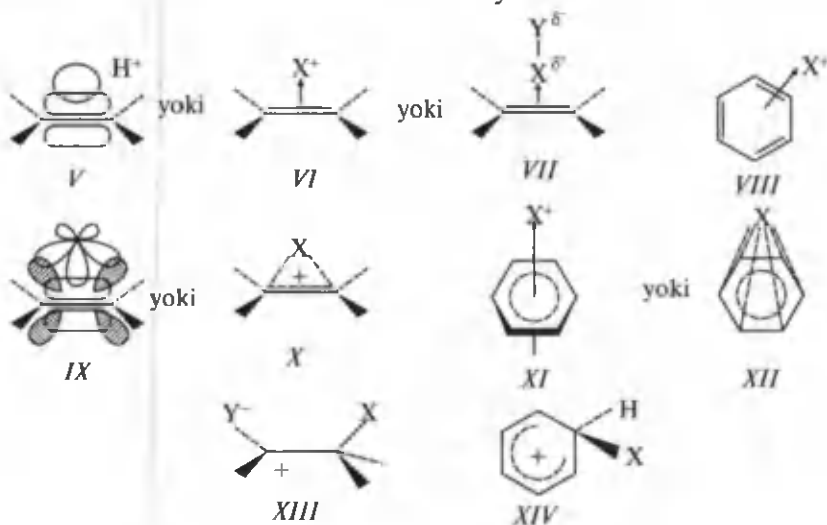


Agar reaksiya *A* mexanizm bo'yicha kechsa, sis-izomer olinishi kerak edi. Reaksiyani nukleofillar Cl^- , NO_3^- , H_2O ishtirokida olib borilganda, kutilgan mahsulot *III* bilan birga kutilmagan birikma *IV* ham olinadi:

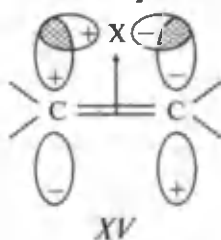


IV mahsulotning hosil bo'lishini *A* mexanizm tushuntirib bera olmaydi. Chunki aralash birikma *IV* hosil bo'lmasligi, faqat *III* olinishi zarur.

Qo'shbog'ga elektrofil birikish reaksiyalari ikki xil — π -komplekslar *V–XII* yoki karbokationlar *XIII–XIV* hosil bo'lishi bilan kechishi mumkin deb hisoblaydilar:



π -kompleks *VI* ning tuzilishini yana *XV* kabi ham ifodalanaadi:

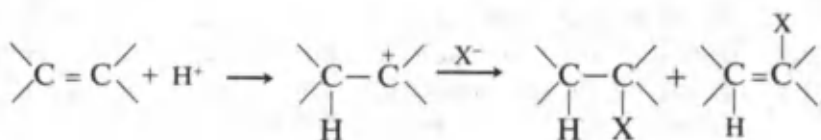


Reagent (X^+) ning umumlashmagan elektron jufti buluti π -bog' buluti bilan qoplanadi. Buni teskari koordinatsiya deyiladi.

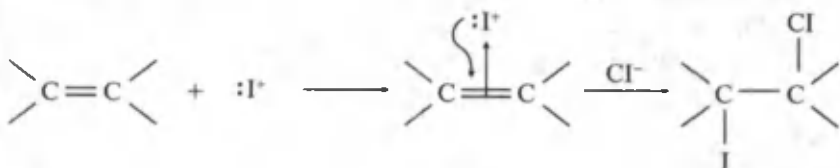
XV chizma IX bilan bir xil. Farq shundaki, IX chizmada galogen atomining uchchala p -orbitali, XV da esa elektrofilning fakat bitta p -orbitali keltirilgan. $VIII$ ni lokallangan, XI ni esa delokallangan π -kompleks deb ataladi.

Uglerod—uglerod qo'sh bog' birikish reaksiyalarida elektronlar donori vazifasini bajaradi. O'zini asos kabi tutadi va elektron yetishmagan zarrachalar — kislotalar va Lyuis kislotalari bilan ta'sirlashadi.

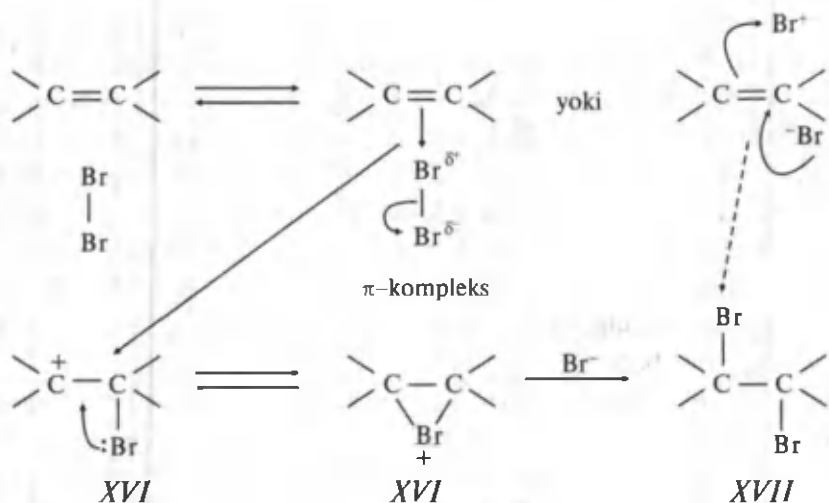
Protonli kislotalar qo'shbog'ga karbokation hosil qilib birikadi deb qaraladi. Bunga sabab vodorodda p -orbitallarning mavjud emasligi, uglerod va vodorod atomlari elektrmanfiyliklarining yaqinligi hamda yangidan hosil bo'ladigan $C-H$ bog'ning mustahkamligidir:



$C-X$ bog' barqarorligining ortishi ham karbokation hosil bo'lishini osonlashtiradi. Qo'sh bog'ga J Cl , J Br larning birikishida esa π -kompleks hosil bo'ladi deb hisoblaydilar. π -kompleks yuzaga kelishiga sabab, $C-J$ bog' energiyasining va yodning elektrmanfiyligining kichikligi hamda yod kationidagi umumlashmagan p -elektronlar juftining qo'sh bog' π -elektron buluti bilan qisman qoplanishi — teskari koordinatsiya (XV) dir:



Reaksiyalarda hosil bo'ladigan π -kompleks sekinlik bilan karbokation (XVI) ga aylanishi yoki tezda nukleofil bilan birikishi ($XVII$) mumkin:



Reagent (Br_2) qo'sh bog' π -bulutiga yaqinlashganda, $\text{Br}-\text{Br}$ bog'ni hosil qilib turgan juft bu bulutdan itarilishi sababli, brom molekulasini qutblanadi va alken hamda galogen π -kompleks hosil qiladi. Qo'shbog' uziladi va ikkinchi brom atomi-anion qo'shbog' tekisligining qarama-qarshi tomonidan kelib birikadi. Natijada trans-birikish sodir bo'ladi (XVII). Buni birikish stereospetsifik kechadi ham deyiladi. Reaksiya tezligini XVI ning hosil bo'lish bosqichi belgilaydi. Unga brom anionining birikishi juda tez amalga oshadi. Shu boisdan birikish reaksiyasini brom anioni ularga nisbatan hech qanday afzallikka ega bo'lmagan boshqa Cl^- , NO_3^- , H_2O kabi nukleofillar ishtirokida o'tkazib ko'rilganda aralash mahsulotlar hosil bo'lishi aniqlandi. Aralash mahsulotlar hosil bo'lgan XVII birikmadagi brom atomlarining o'rnini Cl^- , NO_3^- , H_2O lar olishidan hosil bo'ladi deb qarash o'rinli. Chunki ushbu nukleofillarning qo'shbog'ga birikish tezligi Br^- nikidan katta. Boshqacha aytganda, aralashmadagi faqat shu mahsulotlar bo'lishi yoki ularning miqdori $\text{C}-\text{Br}$ birikmaga nisbatan juda ko'p bo'lishi zarur. Lekin unday emas. Bromoniy ion XVI da uchta atom ikkita elektron yordamida bog'langan. Bunday elektron yetishmagan tuzilishlarga diboran, vodorodning va geliyning molekulyar ionlari — H_2^+ , He_2^+ misol bo'ladi. H_2^+ da ikkita atomni bitta, He_2^+ da esa uchta elektron bog'laydi.

Brom molekulasini nafaqat qo'sh bog'ning π -elektron buluti, reaksiya borayotgan idish devorlari yoki Lyuis kislotalari ta'sirida qutblanishi ham mumkin:



Brom atomining umumlashmagan juftlaridan biri Lyuis kislotalari tarkibidagi alyuminiyning bo'sh orbitallariga beriladi.

Elektrofil birikish va elektrofil o'rin olish reaksiyalarida π -komplekslarning roli masalasida hanuzgacha to'la oydinlik yo'q*. Alkenlarga bromning birikishida ular yashash davri juda qisqa zarrachalar sifatida spektroskopik usulda qayd qilingan. Hozirgi tasavvurlarga ko'ra, π -komplekslarning hosil bo'lishi karbokation yuzaga kelishidan oldin sodir bo'ladigan muvozanatli jarayondir. Reaksiya tezligini karbokationning hosil bo'lish bosqichi belgilaydi. π -kompleks esa, reagentlarni reaksiya ketishiga qulay fazoviy holatga yo'naltiradi.

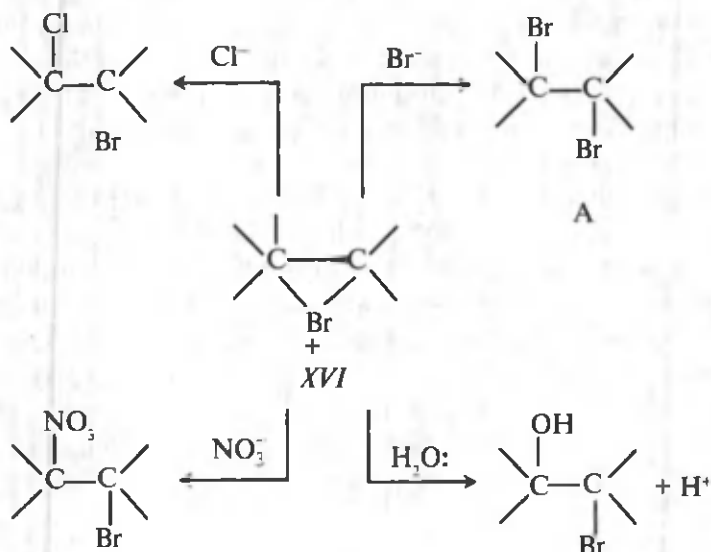
Qo'sh bog'ga elektrofil birikish reaksiyalarining tezligiga reagent kuchli ta'sir ko'rsatadi. Elektrofil reagent qo'shbog' bilan kislota—asos tipida ta'sirlashganidan, uning kislotalik kuchi ortishi bilan, π -kompleks va karbokation hosil bo'lishi tezlashadi. Galogenlarning Lyuis kislotalari sifatidagi ta'siri ularning elektrmanfiyligi ortishi bilan kuchayadi. Eng yuqori kimyoviy faollikni fluor namoyon qiladi. Boshqa galogenlar va inter (aralash) galogenli birikmalarning reaksiyaga kirishish faolligi bu xulosaga muvofiq keladi. J_2 uchun reaksiya tezligi birga teng deb qabul qilinsa,

J - J	1	J - Br	3000	J - Cl	100000
Br - Br	10000	Br - Cl	4000000		

Intergalogenli birikmalardagi yodning kislotaligi brom, ayniqsa, xlor ta'sirida ortadi. Bu tabiiy, chunki xlor atomining elektrmanfiyligi yodnikidan katta. Yod tutuvchi intergalogenli birikmalardan foydalanilganda π -kompleks va karbokationni yod hosil qiladi. Brom yodga nisbatan kuchli Lyuis kislotalari hisoblangani bois, Br - Cl ning kislotaligi J - Cl nikidan kuchli.

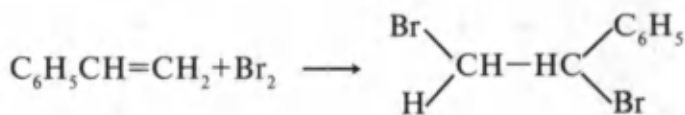
* Kezi kelganda eslatib o'tamizki, elektrofil birikish reaksiyalarida hosil bo'ladigan oraliq mahsulotlar — bromoniy, xloroniy, protoniy sistemalarni eng maqbul ifodalash usuli hanuzgacha munozarali masala bo'lib qolmoqda. Haqiqatan ham, karbokationlar hosil bo'lishi bilan kechadigan ko'pgina reaksiyalar sezilarli darajada stereoselektivlikni namoyon qilmaydi va shu bois ko'prikkhali (oniy) ionlar ifodalashning yagona usuli emas. Shuning bilan birga musbat zaryadni bitta atomda lokallangan holda yozish ham juda aniq va maqsadga muvofiq usul bo'la olmaydi.

Ta'kidlanganidek, elektrofil birikish reaksiyalarida reaksiya tezligini belgilaydigani karbokation *XVI* ning hosil bo'lish bosqichidir. Karbokationning nukleofil bilan birikishi esa tez amalga oshadi. Reaksiyani faolligi brom anionidan qolishmaydigan Cl^- , NO_3^- , H_2O^x kabi nukleofillar ishtirokida o'tkazilganda aralash mahsulotlar olingan:



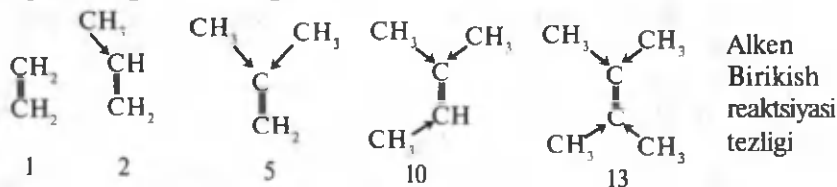
Ushbu mahsulotlar hosil bo'lgan dibromid (A) ga Cl^- , NO_3^- , H_2O larning hujumi tufayli yuzaga keladi. Ular A mahsulotdagi bitta brom atomini siqib chiqaradi deb taxmin qilish mumkin. Lekin tajribada bu xulosa tasdiqlanmaydi.

Qo'shbo'g'ga elektrofil birikish π -komplekslar va karbokationlar hosil bo'lishi bilan kechishi mumkin ekan. π -kompleksda C-C bog' atrofida erkin aylanish mavjud emas. Reaksiya u yuzaga kelishi bilan borganda trans-birikish sodir bo'ladi va jarayon stereospetsifik amalga oshadi (*XVII*). Oraliq mahsulot sifatida karbokation yuzaga kelganda esa, nostereospetsifik birikish kuzatiladi. Stiroлга brom birikkanda trans-mahsulot olinadi va reaksiyaning o'tuvchan holati π -kompleksdir

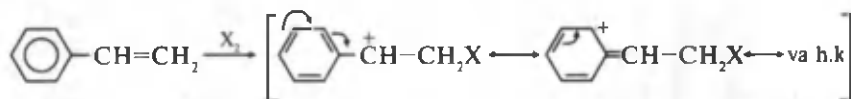


Alken molekulasida o'tuvchan holatni barqarorlashtiruvchi musbat induktiv va mezomer ta'sir ko'rsatuvchi atom yoki guruhlar mavjud bo'lsa, reaksiyalar karbokationli mexanizmida nostereospetsifik tarzda kechadi. $(n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{CH}_2$ ga brom birikkanda oraliq bosqichda hosil bo'ladigan karbokation

$(n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{C}^+\text{CH}_2\text{Br}$ ni tuz holida ajratib olishga muvaffaq bo'lingan. Shunga o'xshash,



qatorda birikish reaksiyasi tezlashadi. Chunki metil guruhlarning musbat induktiv effekti tufayli oraliq bosqichda hosil bo'ladigan karbokationning barqarorligi ortadi. Delokallanish tufayli karbokation uglerodida musbat zaryad miqdorini kamaytiruvchi va karbokationning barqarorligini oshiruvchi omillar ham reaksiyalar tezligini oshiradi. Ushbu

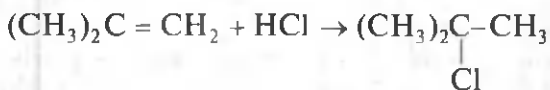
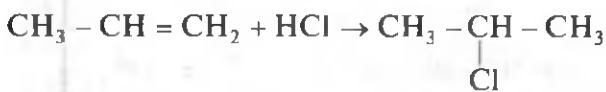


XVIII

reaksiyada oraliq mahsulot — karbokation XVIII zaryadi benzol halqasida delokallangani uchun u barqaror va oson hosil bo'ladi.

Vodorodgalogenidlar va suvning birikishi

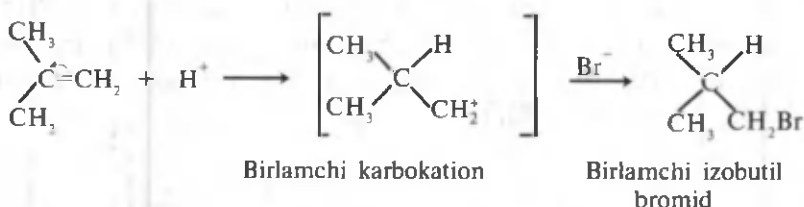
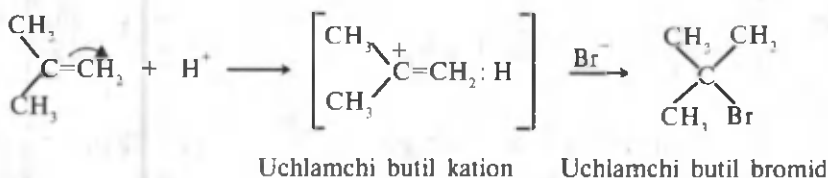
Nosimmetrik alkenlarga vodorod galogenidlar va suvning birikishi Markovnikov qoidasiga bo'ysunadi. Unga ko'ra, qo'shbog'ga vodorodgalogenid va suv ta'sir ettirilganda, vodorod qo'shbog' uglerodlarining ko'p, galogen yoki -OH esa kam gidrogenlanganiga birikadi:



Reaksiyalar tezligini belgilaydigani protonning birikish bosqichi bo'lib, u π - kompleks hosil bo'lishi bilan amalga oshadi va jarayon galogen anionining hujumi bilan yakunlanadi. Anion elektron juftini qancha oson bersa, reaksiya shuncha tez boradi.



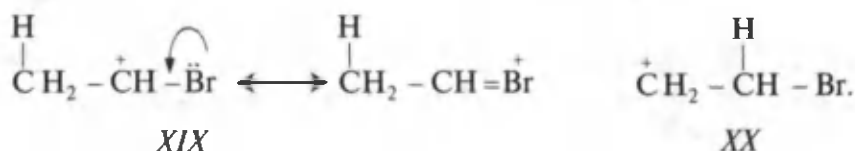
Markovnikov qoidasining mohiyati oraliq bosqichda hosil bo'ladigan karbokationning barqarorligi* bilan tushuntiriladi:



Birikish Markovnikov qoidasi bo'yicha kechganda uchlamchi, unga xilof tarzda borganda esa birlamchi karbokation yuzaga keladi. Uchlamchi kation nisbatan barqaror bo'lganidan o'sha yo'nalish ustunlik qiladi. Propilenga vodorod galogenid birikkanda birlamchi emas, ikkilamchi propil bromid olinishiga ham oraliq bosqichda hosil bo'ladigan karbokationning barqarorligi sababchidir. Kutilgan ikkita yoki undan ortiq izomerdan faqat bittasi hosil bo'lishi bilan boradigan jarayonlarni regioselektiv reaksiyalar deyiladi. Markovnikov qoidasi bo'yicha birikish reaksiyalar qutbli erituvchilarda olib borilganda amalga oshadi. Qutbsiz va kam qutbli erituvchilarda reaksiya radikal mexanizmida kechganidan,

* Karbokationlar va ularning barqarorligi haqida I-kitobga qarang.

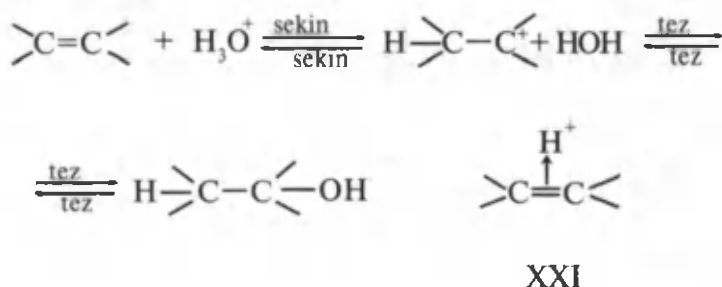
birikish bu qoida bo'yicha bormaydi. Vinil bromidga vodorod bromidning birikishida ham Markovnikov qoidasidan chetlanish kuzatiladi. Reaksiyani qutbli erituvchilarda o'tkazilganda $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ emas, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})_2$ kabi mahsulot olinadi. Oraliq bosqichda hosil bo'ladigan karbokation XIX xuddi shunday XX ga nisbatan barqaror va reaksiya shu yo'nalishda boradi:



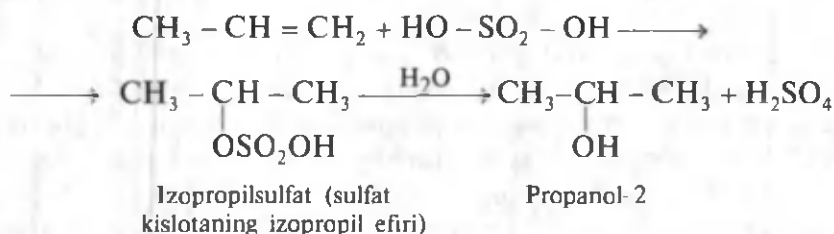
Vinilbromidga vodorod bromidning birikish reaksiyasining tezligi xuddi shunday etilennikidan o'ttiz martacha kichikligi aniqlangan. Buni qo'shbog' π -elektronlarining elektrmanfiy brom atomi tomon siljishi tufayli, uning buluti zichligining kamayishi va elektrofil hujumining qiyinlashishi bilan tushuntiriladi. Xlorbenzoldagi elektrofil o'rin olish reaksiyalarida ham shunga o'xshash holatni ko'ramiz. Xlor atomi umumlashmagan juftlaridan birini halqaga berib, orto- va para- holatlarda elektron bulut zichligini oshirsa ham, uning manfiy induktiv effekti tufayli xlorbenzolda elektrofil o'rin olish benzoldagiga nisbatan qiyin boradi. Ushbu holatda $-J$ ta'sir $+M$ dan ustunlik kiladi.

Qo'shbog'ga birikish reaksiyasining karbokationli mexanizmi reaksiya aralashmasiga asosiy reagentdan tashqari boshqa nukleofillar kiritish va karbokationning ular bilan ta'sirlashish mahsulotlarini o'rganish hamda boshqa usullar yordamida tasdiqlangan.

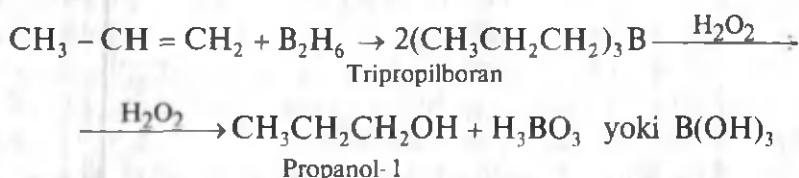
Qo'shbog'ga suvning birikish reaksiyasi uchun tubandagi mexanizm tavsifa qilingan:



dastlab π -kompleks XXI hosil bo'ladi va u reaksiya tezligini belgilaydigan bosqichda karbokationga aylanadi degan qarash mavjud edi. Hozirgi kunda jarayonning karbokation hosil bo'lishi bilan kechishi kinetik izotop ta'sir yordamida isbotlangan. Eng sekin boradigan karbokationning hosil bo'lish bosqichi reaksiya tezligini belgilaydi. Suv kuchsiz elektrofil bo'lganidan, alkenlarga suvning birikish reaksiyasi katalizatorsiz amalga oshmaydi. Lekin jarayonni ikki xil bilvosita usulda amalga oshirilishi mumkin. Har ikkala holda ham u regioselektiv kechadi. Qo'shbog'ga avvalo sulfat kislota birikadi. Hosil bo'lgan alkil sulfat kislota gidrolizlanib spirtga aylanadi:



Ikkinchi usul alkenning diboran bilan reaksiyasiga va hosil bo'ladigan trialkilboranni vodorod peroksid bilan oksidlashga asoslanadi:



Birikish Markovnikov qoidasiga xilof tarzda boradi. Reaksiyalar unumi yuqori. Geksen-1 ning geksanol-1 ga aylanishida ham unum 100 % ni tashkil etadi.

Elektrofil birikish reaksiyalari tezligi olefinning tuzilishiga juda sezgir. $\text{RC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ tuzilishli alkenga suvning birikish reaksiyasi tezligi radikalga bog'liq ravishda tubandagicha o'zgaradi:

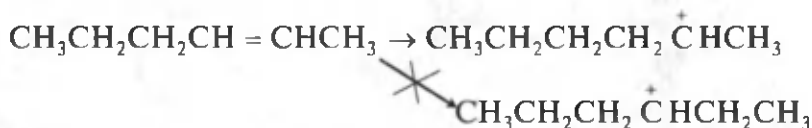
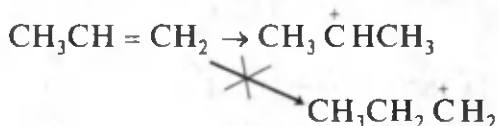
R	Reaksiyaning nisbiy tezligi	R	Reaksiyaning nisbiy tezligi
H	1	CH_3Cl	1
CH_3	8000	CH_2OCH_3	30
$(\text{CH}_3)_2\text{C}$	8000	C_6H_5	5000

Qo'shbog'da elektron zichlikni oshiruvchi omillar va +J, +M beruvchi o'rinbosarlar ham reaksiyalarni tezlashtiradi. Aksincha, -J, -M ta'sir ko'rsatuvchilar jarayon tezligini susaytirib, uning Markovnikov qoidasiga xilof tarzda kechishiga sababchi bo'ladi. Masalan, kroton kislota yuqori temperaturada ham qiyin gidratlanadi.

Zaysev — Vagner qoidasi. Nosimmetrik alkenlarga vodorodgalogenidlar birikkanda, agar qo'shbog' uglerodlari bir xil sondagi vodorod atomlarini tutsalar, vodorod qo'shbog'dagi ko'proq alkilguruhlar tutuvchi uglerod atomiga birikadi:



Jarayonning Zaysev — Vagner qoidasi bo'yicha kechishiga, Markovnikov qoidasidagi holatga o'xshab, oraliq bosqichda hosil bo'ladigan karbokationning barqarorligi sababchidir:



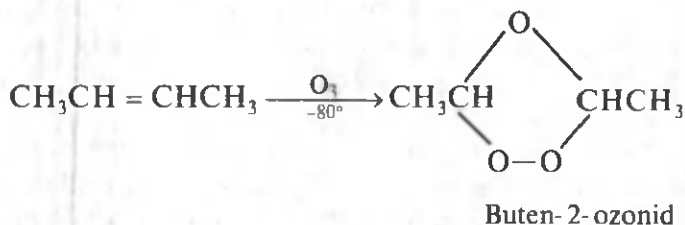
Qo'shbog'ga vodorod galogenidlarning birikishida ba'zan Markovnikov qoidasidan chetlanishlar ham kuzatiladi. Vodorod galogenid molekulasini gomolitik parchalanganda reaksiya radikal mexanizmida, barqaror ikkilamchi radikal hosil bo'lishi bilan boradi:



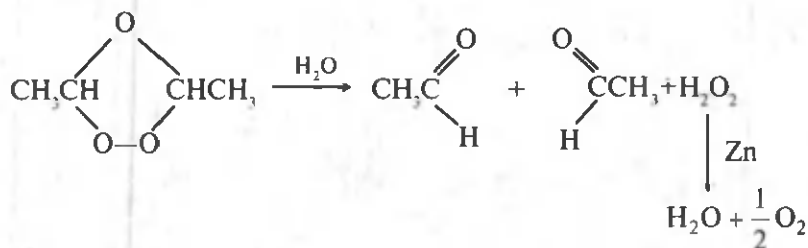
Reaksiyani erkin radikal hosil qiluvchi initsiatorlar ishtirokida olib borilganda yoki qo'shbog' uglerodlari kuchli elektronakseptor o'rinbosarlar tutganda birikish Markovnikov qoidasiga xilof tarzda amalga oshadi:



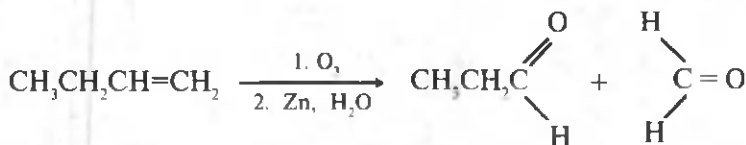
Alkenlarning ozon bilan ta'sirlashish reaksiyalari ozonlash ham juda muhim:



Ozonidlarda peroksid bog'lar $-\text{O}-\text{O}-$ mavjud bo'lganidan, xuddi shunday bog' tutuvchi boshqa birikmalarga o'xshab kuchli portlovchandir va reaksiyalarni o'tkazishda juda ehtiyotkorlik talab qilinadi. Ozonidlarni ajratib olmasdan suv bilan parchalanadi va rux bilan qaytariladi:



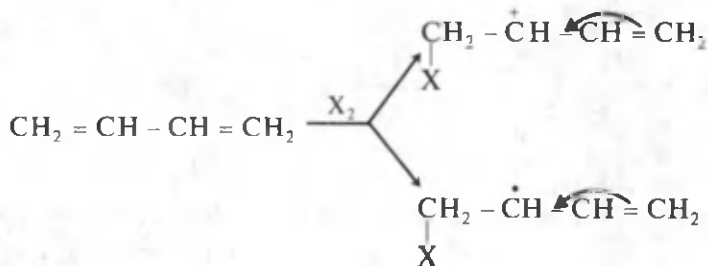
Ushbu reaksiya yordamida alkenlardagi qo'shbog'larning o'rnini aniqlanadi. Qo'shbog' alkenda simmetrik joylashganda, reaksiyada bitta aldegid olinadi. Yuqoridagi reaksiya buten-1 bilan o'tkazilganda



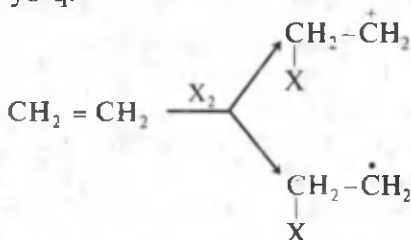
ikki xil aldegid hosil bo'ladi. Alken molekulasidagi qo'shbog'ning o'rnini ilgari ozonlash reaksiyalari yordamida aniqlangan. Hozir esa bu maqsadda spektroskopik usullardan foydalaniladi.

Tutash dienlarga elektrofil birikish 1,2 - yoki 1,4 - holatlarda borishi mumkin. Tutashish tufayli dienlar molekulasida barqaror bo'lishiga qaramasdan, ular notutash dienlarga nisbatan birikish

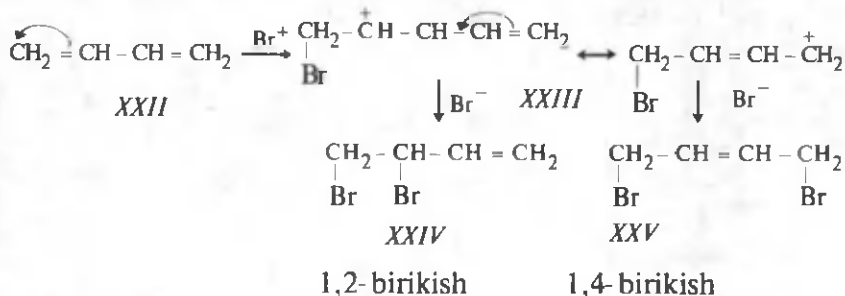
reaksiyalariga oson kirishadi. Chunki reaksiyalarda barqaror allil tuzilishli oraliq mahsulot — kation yoki radikal hosil bo'ladi:



Alkenlarda va tutashmas dienlarda oraliq bosqichda hosil bo'ladigan kation yoki radikalni barqaror qiluvchi bunday imkoniyat yo'q:



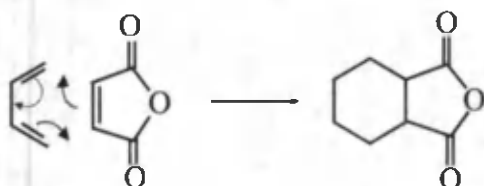
Butadienga bromning birikish reaksiyasini ko'ramiz:



1,2- yoki 1,4-birikish reaksiyasining borish ehtimolligi karbokation XXIII dan XXIV yoki XXV tez hosil bo'lishiga hamda ularning barqarorligiga bog'liq. Past temperaturalarda va qutbsiz erituvchilarda 1,2-birikish, aksincha sharoitda 1,4-birikish tezroq boradi va termodinamik jihatdan nisbatan barqaror 1,4-mahsulot olinadi.

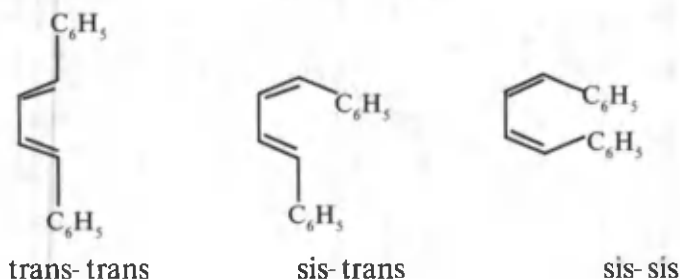
Nosimmetrik dienlarga vodorod galogenidlarning birikish reaksiyalari bitta qo'shbog'li birikmalarnikiga o'xshash kechadi.

Butadienga malein angidridning birikish reaksiyasini dien sintezi yoki tsiklobirikish deyiladi:



Ilgari ushbu reaksiya yordamida diendagi qo'shbog'larning o'zaro joylashishi aniqlangan. Agar qo'shbog'lar butadiendagi-dek tutash bo'lsa, birikma dien sintezini beradi. Aks holda u malein angidrid bilan reaksiyaga kirishmaydi. Reaksiyalar sintetik ahamiyatga ega. Dienda qo'shbog' juftining berilishini osonlashtiruvchi elektrondonor o'rinbosarlarning, dien bilan ta'sirlashayotgan birikmada esa elektronakseptor atom va guruhlarning bo'lishi jarayonning borishini tezlashtiradi. Dien bilan ta'sirlashuvchi birikma elektronakseptor o'rinbosarlar tutmasa, reaksiya bormasligi ham mumkin. Malein angidridni va shu tipdagi birikmalarni dienofillar deyiladi. para-Benzoxinon, akrolein, atsetilen dikarbon kislotaning dietilefiri ham dienofillar hisoblanadi.

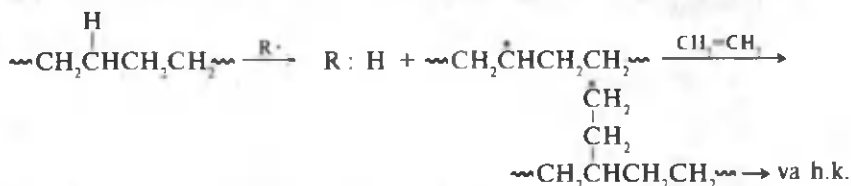
Dils—Alder reaksiyasi sterik omillarga juda sezgir. Haqiqatan ham, 1,4-difenilbutadienning faqat trans-trans izomerigina dien sinteziga kirishadi.



Qo'shbog' tutgan birikmalarning o'zaro birikishi- polimerlanish reaksiyalariga ham qisqacha to'xtalib o'tamiz. Alkenlar va ularning hosilalari polimerlanishi ma'lum va bu reaksiyalar radikal, kation va anion- mexanizmida boradi. Radikal mexanizmli polimerlanishda katalizator sifatida peroksidlardan, kation mexanizmida kislotalardan, anion polimerlanish reaksiyalarida esa asoslardan foydalaniladi. Propilen polimerlanganda bir-biridan stereokimyoviy jihatdan farq qiluvchi uchta mahsulot — ataktik,

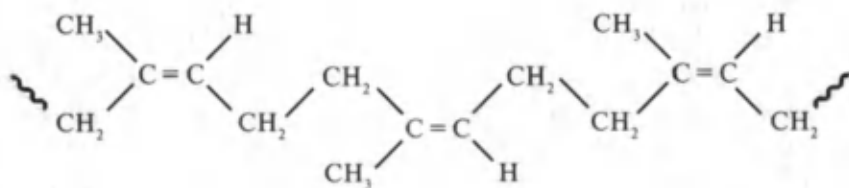
izotaktik va sindiotaktik polimerlar hosil bo'ladi. Polimerlanish natijasida izotaktik va sindiotaktik polimer olinadigan reaksiyalarni stereospetsifik deyiladi.

1953-yilgacha sanoat ko'lamida faqat radikal mexanizmida boruvchi polimerlanish reaksiyalaridan foydalanilgan. Shlanglar tayyorlash uchun ishlatilgan poliizobutilen sintezi bundan mustasno. 1953-yilda K. Sigler (Germaniya) va J. Natta (Italiya) polimerlanish jarayonini ion mexanizmida olib borishga va barcha bosqichlarni nazorat qilib turishga imkon beruvchi katalizatorlar tavsiya qilishgandan so'ng, bu sohada katta muvaffaqiyatlarga erishildi. Radikal mexanizmida boruvchi polietilen sintezi reaksiyasida, tarmoqlangan tuzilishli polimer olinadi. Jarayon yuqori temperaturada kechgani uchun tarmoqlanish yanada kuchayadi. Zanjirdagi metilen guruhlar vodorod radikalini ajratib, yana bir faol markaz hosil qiladi va tarmoqlanish ortib boraveradi:



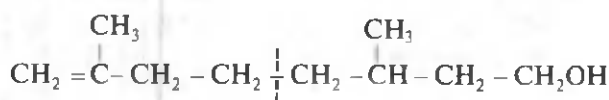
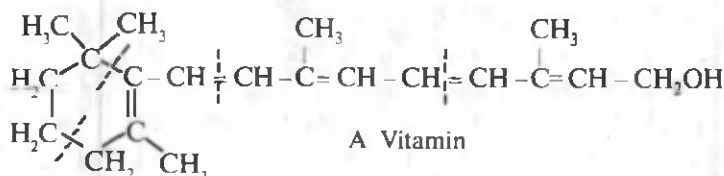
Radikal polimerlanish mahsuloti—tarmoqlangan tuzilishli polietilenning suyuqlanish temperaturasi past, mexanik xususiyatlari talabga javob bermaydi.

Sigler-Natta katalizatorlari ishtirokida polimerlanish ionli mexanizmida kechadi va zarur bo'lgan—ataktik, izotaktik, sindiotaktik tuzilishli polimerni sintez qilish mumkin. Ushbu katalizator yordamida izoprenni tabiiy kauchuk bilan deyarli bir xil xossaga ega bo'lgan sis-poliizopren-1,4 ga aylantiriladi:

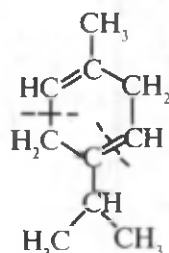


Tabiiy kauchuk
(to'la sis-konfiguratsiya)

Izopren zvenosi nafaqat tabiiy kauchuk, balki o'simliklar va hayvonlardan ajratib olingan boshqa birikmalar tarkibiga ham kiradi. Barcha terpenlar izopren zvenolaridan tashkil topgan. Ularning o'zaro birikishi „boshi — dumiga“ tartibda amalga oshadi. Buni izopren qoidasi deyiladi.



Sitronellol
(Geran moyida
topilgan terpen)



Xolesterin ham o'z tarkibida izopren bo'lagini tutadi.

Nukleofil birikish reaksiyalari

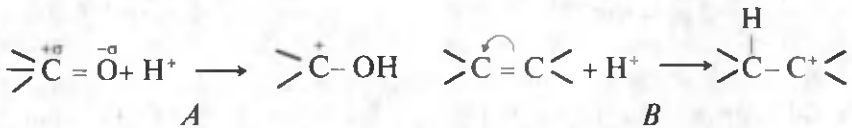
Qo'sh bog'lar o'zida katta energiya zahirasini tutganidan yuqori kimyoviy faollikka ega. Qo'sh bog' qancha kuchli qutblangan bo'lsa, faollik shuncha yorqin na-moyon bo'ladi. Ushbu tip reaksiyalar tubandagicha klassifikatsiyalanishi mumkin (2.8- jadval).

Qo'sh bog'ga nukleofilning birikishi juda qiyin. Chunki π -bog'ning manfiy elektron bulutidan nukleofil itariladi. Qo'sh bog' uglerodi bilan bog'langan vodorod atomlari elektronakseptor atom yoki guruhlariga almashtirilsa, uglerod atomida elektron bulut zichligi kamayadi va nukleofil hujumi uchun qulay markaz vujudga keladi. Aromatik halqadagi nukleofil o'rin olish reaksiyalarida ham shunga o'xshash hodisani ko'rib o'tildi. Halqaga elektronakseptor o'rinbosarlarning kiritilishi, unda elektron bulut zichligini kamaytiradi va nukleofilning hujumi osonlashadi. Alifatik qatordagi nukleofil birikish reaksiyalari alken molekulasida — J va — M beruvchi o'rinbosarlar mavjud

Nukleofil birikish reaksiyalari

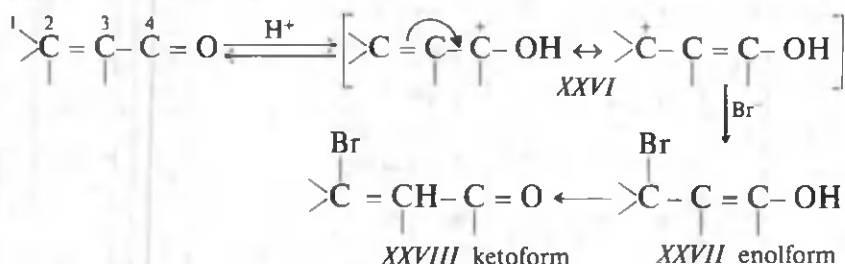
Addend (Birikuvchi)	Akseptor (Birikuvchi)	Reaksiya mahsulotlari
Cr^{2+}, H_2O	$RC \equiv N$	RCH_2NH_2
Grinyar reaktivi	$R_2C=O$	$R_2C(O \text{ metall}) Alkil$
OH^-, H_2O	$R_2C=O$	$R_2C(OH)_2 \rightleftharpoons R_2CO$
OH^-, H_2O	$RC = N$	RCO_2^-
H_2S	$RC \equiv N$	$RCSNH_2$
NH_2X	$R_2C=O$	$R_2C(OH)NHX \rightarrow R_2C = NX$
CN^-, ROH	$R_2C=O$	$R_2C(OH)CN$
$[CR_2Y]^- , ROH$	$R_2C=O$	$R_2C(OH)CR_2Y \rightarrow R_2C = CR_2$

bo'lganda oson amalga oshadi. O'xshash holat nukleofil o'rin olish reaksiyalarida ham ko'rib o'tildi. Shu boisdan, nukleofil birikish reaksiyalari aldegid va ketonlarda, iminlar, nitrillar, α, β - to'yinmagan karbonil birikmalarda kuzatiladi

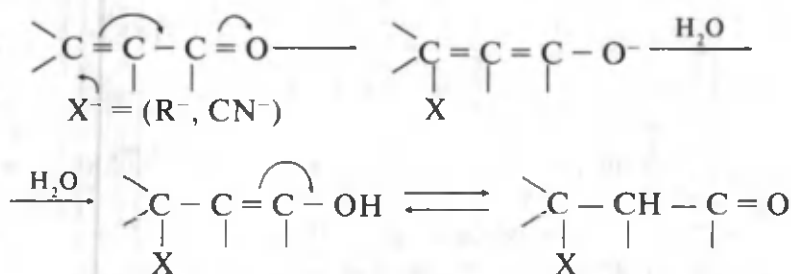


Hosil bo'ladigan karbokationlar (*A*, *B*) bilan nukleofilning ta'sirlashishi oson. Karbokationlar yassi tuzilishli bo'lganligidan, ularga nukleofil ikki tomondan ham hujum qila oladi va karbonil guruh yoki qo'shbog' uglerodlari bilan bog'langan ikkita o'rinbosarlar turli xil bo'lgan hollarda, reaksiya natijasida ratsemt olinadi. Nukleofil birikish reaksiyalarining kechishiga juda ko'p omillar ta'sir ko'rsatadi. Bularga hujum qiluvchi zarrachaning nukleofilligi, qo'shbog' uglerodi bilan bog'langan atom va guruhlarning $-J, +J, -M, +M$ ta'siri, qo'shbog' yonida boshqa qo'sh yoki uchbog' tutgan guruhlarining bo'lishi, erituvchi hamda katalizatorlar kiradi.

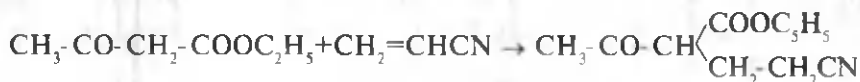
α, β - To'yinmagan karbonil birikmalar — aldegidlar, ketonlar va murakkab efirlarda karbonil guruhning elektrmanfiyligi bois nukleofil birikish reaksiyalari oson boradi. Reaksiyalar 1,4- birikish mexanizmda amalga oshadi.



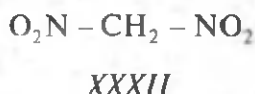
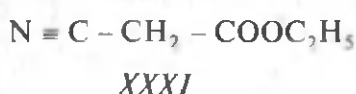
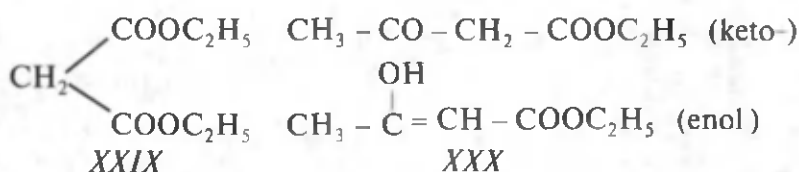
Nukleofiligi kuchli CN^- , $\text{R}^-\text{M}^+\text{gX}$ kabi reagentlar bilan ham jara-yon 1,4-birikish orqali kechadi. Karbonil guruh protonlanmasdan birikish birdaniga sodir bo'ladi:



Mixael reaksiyasi. Karbonil guruhga pseudokislotalarning birikishi ni Mixael reaksiyalari deyiladi. Pseudokislotalar — tegishli akseptorlar ishtirokida proton ajratish bilan asoslarga aylanuvchi moddalardir. Bu protonni biror akseptor qabul qiladi. Sianid kislota, malonmetandikarbon kislotaning murakkab efirlari va nitroalkanlar pseudokislotalarga kiradi. Mixael reaksiyalari juda muhim. Chunki ular yordamida karbonil guruhga bir bosqichda bir nechta uglerod atomlarini biriktirish mumkin. Mohiyati bilan ushbu reaksiyalar qo'shbog' yonida elektronakseptor o'rinbosarlar joylashgan α -, β - to'yinmagan birikmalarining faol metilen yoki metin guruhlari tutuvchi moddalar bilan kondensatlanish reaksiyalari hisoblanadi. Atsetosirka efirining akril kislota nitrili bilan ta'sirlashishi bunga misoldir:

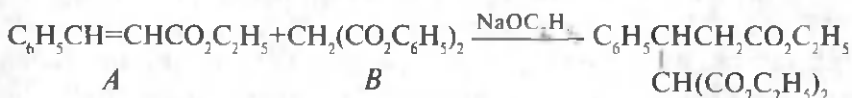


Ko'rib o'tilgan α,β -to'yinmagan birikmalarga nukleofil birikishda elektrofil reagent H^+ karbonil guruh qo'shbog'iga birikib, karbokation hosil qiladi va nukleofil hujumi osonlashadi. Tutash qo'shbog'li α,β -to'yinmagan aldegidlar, ketonlar, murakkab efirlarga nukleofil reagentlar sanaluvchi karbanionlar va Grinyar reaktivi ham birikishi mumkin. Grinyar reaktivi 1,4-mexanizmda birikadi. Karbanionlar bilan amalga oshadigan jarayonlar juda katta sintetik ahamiyatga ega. Reaksiyalarda karbanion α,β -to'yinmagan sistemaning $-CN$, $-NO_2$, $C=O$ kabi kuchli elektron akseptor guruhlari bilan bog'langan qo'shbog' bulutiga hujum qiladi. Ushbu guruhlari qo'shbog' elektronlarini o'zlariga tomon siljitib, undagi elektron zichlikni kamaytirishi va nukleofil hujumi uchun qulay sharoit yaratishi ma'lum. Reaksiyalarni ko'pincha malon yoki metandikarbon kislotaning dietilefiri *XXIX*, atsetosirka kislotaning etil efiri *XXX*, siansirka kislotaning etil efiri *XXXI* hamda alifatik nitrobirikmalar *XXXII* dan hosil bo'ladigan karbanionlar bilan o'tkaziladi:

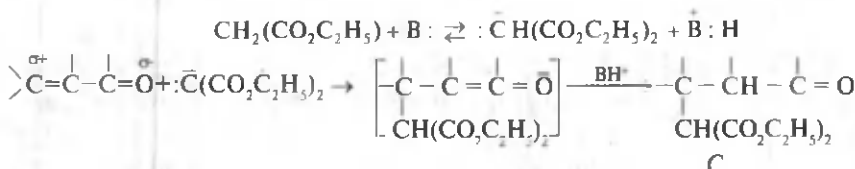


Karbanionlarning birikish reaksiyalarida yangi uglerod-uglerod bog'lar vujudga keladi.

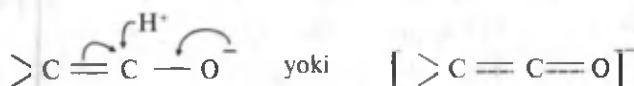
Reaksiyalarning umumiy tenglamasi metandikarbon kislota dietilefiri *B* ning, dolchin kislotaning etil efiri *A* bilan ta'sirlashish reaksiyasi misolida tubandagicha ifodalanishi mumkin:



Reaksiya mexanizmi:

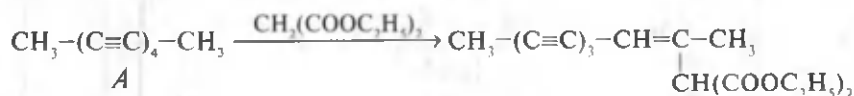


Barcha hollarda hujum tutash sistemaning oxiriga yo'naladi va yenyolat-anion

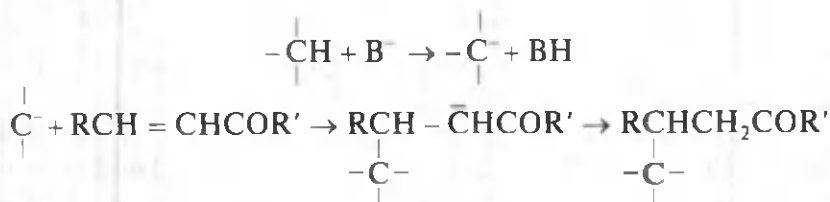


hosil bo'ladi. Bu anion uglerod atomiga proton biriktirib reaksiya mahsuloti C ga aylanadi.

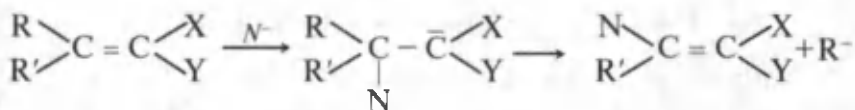
Mixael reaksiyasida faol metilen guruhini tutuvchi malon, siansirka va atsetosirka kislotalarning murakkab efirlari, benzilsianid, dinitrometan va boshqa donorlar, α , β - to'yinmagan aldegidlar, ketonlar, nitrillar, nitro-birikmalar, kislotalar hatto uglevodorodlar, masalan, dimetiltetraatsetilen A akseptorlar sifatida ishtirok etadi



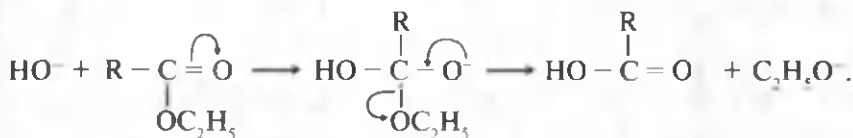
Mixael reaksiyasining mexanizmi hozirgacha uzil-kesil aniqlangan emas. Yuqorida keltirilgan mexanizmida asos katalizator: B qo'shbo'g'ga birikayotgan dietilmalonatni anionga aylantiradi va anion α -, β -to'yinmagan birikmaning β -uglerod atomiga birikadi deb hisoblaydilar



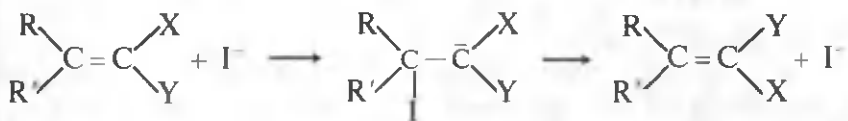
Oraliq bosqichda hosil bo'ladigan karbanionning barqarorlashuvi qo'shbo'g' uglerodiga o'zining elektron juftini berish bilan emas, karbaniondagi atom yoki guruhlardan birining chiqib ketishi bilan amalga oshishi ham mumkin. Bunday hollarda birikish emas, birikish — ajralish tipidagi o'rin olish reaksiyasi boradi:



β -xlorvinilketonlar bilan kechadigan Mixael reaksiyasi, Klayzen kondensatlanishi va murakkab efirlarning ishqoriy gidrolizi ana shunday jarayonlardir

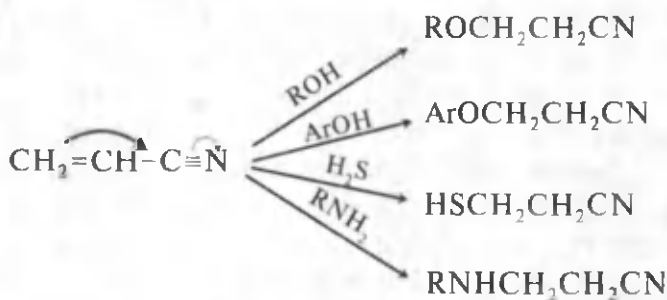


Ba'zi hollarda birikkan nukleofilning o'zi chiqib ketishi ham mumkin. Bunda bir izomer ikkinchisiga aylanadi:



Alkenlarni yod bug'larini ishtirokida qizdirilganda shunday bo'ladi.

Sianetilash. Sian guruh ($\text{C} \equiv \text{N}$) kuchli elektron akseptor bo'lganidan, qo'shbog' uglerodida elektron zichlikni kamaytiradi va nukleofil hujumi osonlashadi. Reaksiyalarni sianetilash deyiladi.



Jarayon vodorodgalogenidlar, alkenlar, spirtlar, CH kislotalar, masalan, malonefir bilan juda oson boradi. Reaksiyalarining sintetik ahamiyati shundaki, bunda boshqa molekulaga birdaniga 3 ta uglerod atomi kiritiladi. Uchinchi uglerod atomi ($\text{C} \equiv \text{N}$) ni qaytarish, gidroliz yordamida o'zgartirilib, boshqa birikmalar olinishi mumkin.

Karbonil guruhga nukleofil birikish

Karbonil guruh aldegidlar, ketonlar, karbon kislotalar va ularning hosilalarida mavjud. Ushbu sinflar vakillari uchun aniqlangan qonuniyatlarni o'xshash tuzilishli nitril, azometin,

nitrozo yoki sulfonil guruhlar $-C\equiv N$, $-C=N-$, $-N=O$, $-S \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$

tutuvchi birikmalar uchun ham tadbiq qilinishi mumkin. Sanab o'tilgan moddalar karbonilli birikmalarning getereoanaloglari hisoblanadi. Karbonil guruh yoki uning geteroanalogi $S=O$, $N=O$ bilan tutash qo'shbog' tutuvchi birikmalar ham ushbu tipga kiradi. Ularni vinilogik karbonil birikmalar deb atash qabul qilingan.

$C=O$ bog' yuqori qutblilikdan tashqari, ancha kuchli qutblanuvchanlikka ega. Ushbu dinamik omil ham karbonilli birikmalarning yuqori faolligiga sababchidir. To'yingan uglerod atomi yonidagi bimolekulyar nukleofil o'rin olish bilan karbonil guruhga birikish reaksiyalari o'rtasida keskin farq bor. Pauli prinsipiga muvofiq, kiruvchi guruh Y o'z elektronlarini $Y-C$ ning yangi orbitaliga berib borishi davomida $C-X$ bog' elektronlari asta-sekin siqib chiqariladi. Reaksiya o'tuvchan holat orqali kechadi. To'yinmagan uglerod atomiga nukleofil birikish reaksiyasida esa oraliq mahsulot hosil bo'ladi. Siqib chiqarilgan elektron qo'shbog' uglerodi bilan bog'langan karbonil guruh kislorodi tomonidan qabul qilinadi. Oraliq mahsulot o'tuvchan holatga qaraganda energiyani kam tutishi va nisbatan barqaror ekanligi aniqlangan. Shu boisdan karbonilli birikmalardagi nukleofil o'rin olish, to'yingan uglerod atomi yonidagi xuddi shunday o'rin olishga nisbatan oson boradi.

Karbonil guruh bilan ta'sirlashuvchi moddalarni klassifikatsiyalashda ularning asos xossasi mezon qilib olinadi (2.9-jadval). U holda ushbu reaksiyalar kislota—asos o'rtasidagi ta'sirlashuv deb qaralishi mumkin.

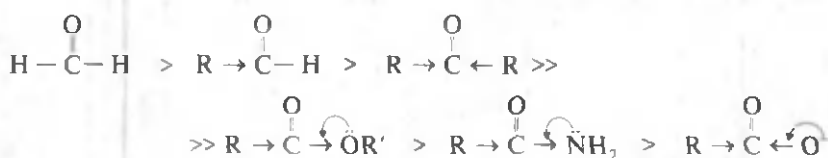
Karbonil guruh bilan ta'sirlashuvchi moddalar

a) Asos	b) Pseudokislota Katalizator	v) Kriptoasoslar reaksiyasi
$\text{H}-\overset{\text{xx}}{\underset{\text{xx}}{\text{O}}}\text{H}$	$\text{H}-\text{C}=\text{N}$ Asos	$\text{R}-\text{MgX}$, $\text{R}-\text{Ri}$ (Grinyar reaksiyalari)
$\text{H}-\overset{\text{xx}}{\underset{\text{xx}}{\text{S}}}\text{H}$	$\text{H}-\text{C}=\text{CH}$ Asos	
$\text{R}-\overset{\text{xx}}{\underset{\text{xx}}{\text{O}}}\text{H}$	$\text{H}-\text{CR}_2-\text{COR}$ Asos, Kislota	$\text{HOOC}-\text{CHR}-\text{ZnX}$ (Reformatskiy reaksiyasi)
$\text{H}-\overset{\text{xx}}{\underset{\text{xx}}{\text{S}}}\text{H}$	$\text{H}-\text{CR}_2-\text{NO}_2$ Asos	Kannisaro reaksiyasi
$\text{XNH}_3, \text{R}-\overset{\text{xx}}{\text{N}}\text{H}_2, \text{XNHR}_2$	$\text{H}-\text{CHR}-\text{COOR}$ Asos, Kislota	Meyerbeyn-Pondorf- Verley reaksiyasi
$\overset{\text{xx}}{\text{N}}\text{H}_2\overset{\text{xx}}{\text{O}}\text{H}$ $\overset{\text{xx}}{\text{N}}\text{H}_2-\overset{\text{xx}}{\text{N}}\text{H}_2$	$\text{H}-\text{CHR}-\overset{\text{O}}{\text{C}}$ $\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{C}}$ Asos	Klayzen-Tishenko bo'yicha qaytarilish
$\text{R}-\overset{\text{xx}}{\text{N}}\text{H}-\overset{\text{xx}}{\text{N}}\text{H}_2$	$\text{H}-\text{CH}\begin{matrix} \text{X} \\ \text{Y} \end{matrix}$ Asos	Oppenauer bo'yicha oksidlash
NaHSO_3		Kompleks gidridlash ($\text{LiAlH}_4, \text{NaBH}_4$) bilan qaytarilish
$\text{R}-\text{CH}=\overset{\text{xx}}{\underset{\text{xx}}{\text{O}}}$	$\text{H}-\text{CH}\begin{matrix} \text{Y} \\ \text{N} \end{matrix}$ Asos	
$\text{R}-\overset{\text{+}}{\text{C}}\text{H}-\overset{\text{+}}{\text{N}}\equiv\text{N}$ (Diazoalkanlar)		
$\text{>C}=\text{C}<$	$\text{H}-\text{CH}\begin{matrix} \text{Y} \\ \text{Y} \end{matrix}$ Asos	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHR}$	$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5$ Asos Kislota	

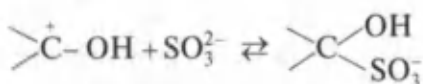
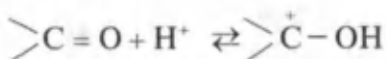
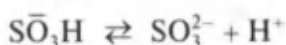
Birinchi guruhga asoslar yoki Lyuis asoslari ikkinchisiga psevdokislotalar — tegishli akseptorlar yordamida protonini ajratib asosga aylanuvchi, uchinchi guruhga elementorganik birikmalar va gidrid ion H^- ajrata oladigan moddalar kiradi. Keyingi guruhga mansub birikmalarni kriptoasoslar, ya'ni yolg'on asoslar ham deyiladi.

$>C=O$ bog'dagi kislorod atomining kuchli elektrmanfiyligi bois σ - va π -bog' buluti kislorod atomi tomon siljiganligi, uglerod atomida musbat zaryad yig'ilishi va $>C=O$ guruh kuchli $-J$ ta'sirga ega ekanligi ta'kidlab o'tildi. Bu holat $>C=O$ guruh bilan bog'langan vodorod atomining, shuningdek, $>C=O$ ga qo'shni uglerod atomida joylashgan vodorod atomlarining kislotaligiga kuchli ta'sir ko'rsatadi. Shu boisdan chumoli aldegidagi vodorod atomlari nukleofil reagent bilan ta'sirlashganda juda yuqori faollik namoyon qiladi. $>C=O$ bog'ga kislorod, oltingugurt, azot, uglerod atomlarini tutuvchi nukleofillar birikishi mumkin. Kislorod tutuvchi nukleofillarga suv va spirtlar kiradi.

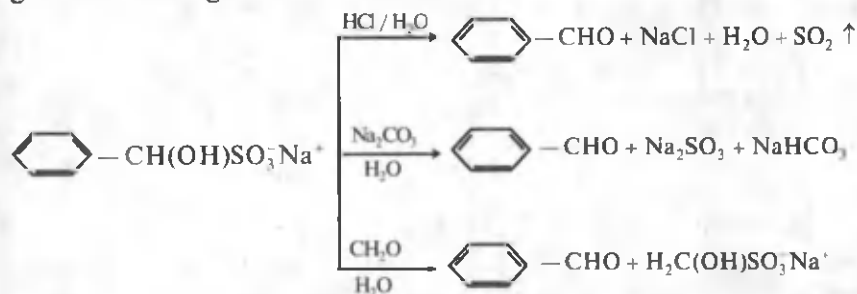
$>C=O$ guruh uglerodi boshqa musbat mezomer ta'sir beruvchi X (galogen), OH, NH_2 guruhlar bilan bog'langan hollarda, ularning $+M$ effekti karbonil guruh kislorodini to'yintirib, uning elektronakseptorlik qobiliyatini susaytiradi. Shu boisdan karbon kislotalar va ularning hosilalari nukleofil reagentlarni aldegidlariga nisbatan qiyin biriktiradi. Musbat induktiv ta'sir beruvchi alkil radikallar ham huddi shunday ta'sir ko'rsatadi:



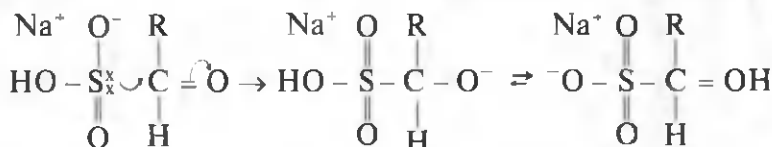
Kislorod, azot kabi umumlashmagan elektron juft tutuvchi atomlar ko'rsatadigan induktiv va mezomer ta'sirlar yo'nalishi bir-biriga qarama-qarshi. Murakkab efirlar va amidlarning $-J$, ularning $+M$ ta'siriga nisbatan zaif. Oltingugurt atomidagi umumlashmagan juftlar bisulfit ion (HSO_3^-) yuqori nukleofil-ligining sababchisidir va bu guruh aldegid hamda ketonlarning karbonil guruhiga birika oladi. Hosil bo'ladigan bisulfit hosilalar tuz holida ajraladi va suvda yaxshi eriydi



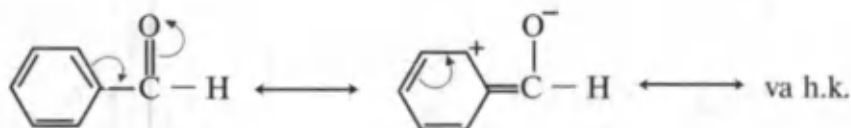
Reaksiyada katalizator rolini bajaruvchi proton bisulfit ionning o'zida mavjud. Bisulfit tuzlarning hosil bo'lishidan karbonil birikma tutuvchi aralashmalarni tozalashda foydalaniladi. Difenilkarbinol benzaldegidga fenilmagniy bromid ta'sir ettirib olinadi. Reaksiyaga kirishmay qolgan benzaldegidni yo'qotish uchun, aralashmani natriy bisulfit eritmasi bilan chayqatiladi. Ortib qolgan benzaldegid bisulfit tuz holida suvli eritmada bo'ladi. Eritmani efir bilan ekstraksiya qilinsa, reaksiya mahsuloti karbinol efir qavatiga o'tadi. Benzaldegid esa, bisulfit tuz holida suvli eritmada qoladi. Uni tuz ko'rinishidan erkin holatga o'tkazish uchun eritmaga suyultirilgan kislota yoki asos, goho formaldegid ta'sir ettiriladi:



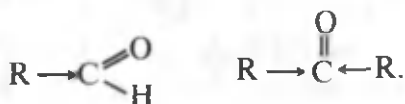
Karbonil birikmalarning, xususan aldegidlarning natriy bisulfit bilan hosil qiladigan birikmalarining tuzilishi ko'p yillik munozaralarga sabab bo'ldi. Ammo ular hozir aniqlangan:



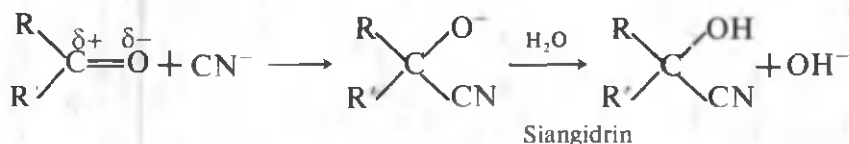
Aromatik halqaning uglerod atomlari sp^2 -gibridlangani bois elektrmanfiyligi ancha yuqori bo'lishiga qaramasdan, aromatik aldegidlar hamda benzoy kislotalarning karbonil guruhiga nukleofil birikish reaksiyalari alifatik qatordagiga nisbatan qiyin boradi.



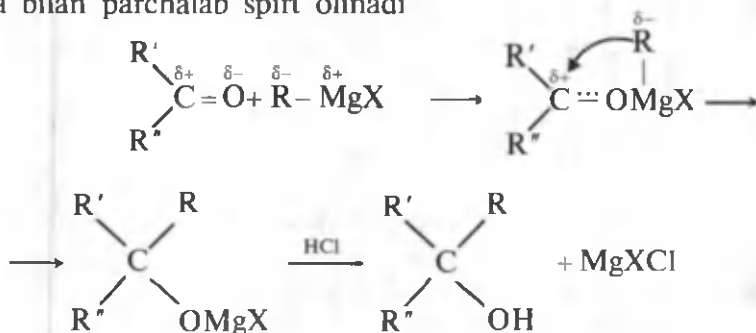
Darhaqiqat, benzoy aldegid nukleofil birikish reaksiyalariga alifatik aldegidlarga nisbatan qiyin kirishadi. Benzoy aldegid halqasiga elektron donor o'rinbosarlar — OH, NH₂, R kiritilganda reaksiyaga kirishish qobiliyati yanada susayadi. Bu ta'sir hatto alifatik qator aldegidlari bilan ketonlarning kimyoviy faolligida ham seziladi:



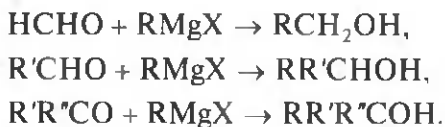
Alkilguruhlarning musbat induktiv effekti tufayli, ketonlar aldegidlarga nisbatan nukleofil birikish reaksiyalarida kamroq faollik namoyon qiladilar. Karbonil birikmalarga sianid kislota yoki ishqoriy metallar sianidlarining birikishi uglerod zanjirining uzayish reaksiyasi hisoblanadi. Bunda siangidrinlar hosil bo'ladi. Siangidrinlar gidrolizlansa α - oksikislotalarga aylanadi va bu ularni sintez qilishda eng muhim usul hisoblanadi:



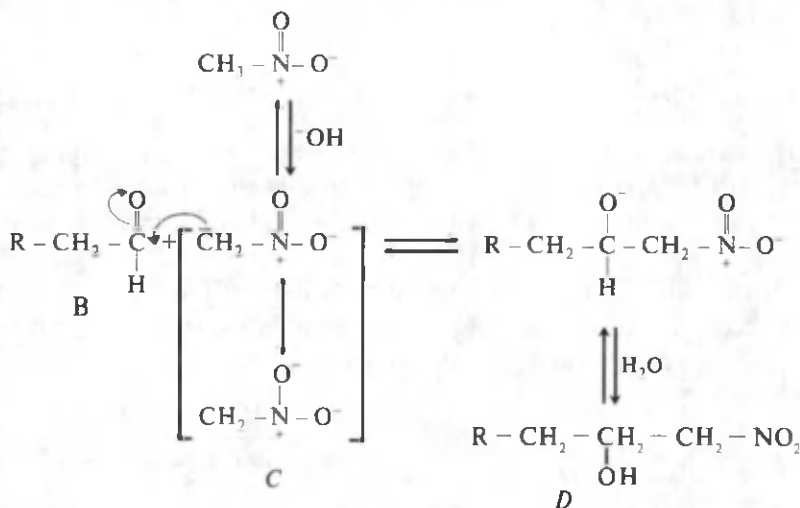
Karbonil birikmalarga Grinyar reaktivining, xususan litiy organik birikmalarning birikishi, spirtlar sintez qilishda asosiy usullardan biridir. Reaksiyani o'tkazishda karbonil birikmani Grinyar reaktivining efirdagi eritmasiga qo'shiladi va reaksiya oxirida hosil bo'lgan mahsulotni suyultirilgan xlorid yoki sulfat kislota bilan parchalab spirt olinadi



Qanday spirt hosil bo'lishi radikallar R' va R'' ga bog'liq. R' = R'' = H bo'lsa, birlamchi, R'' = H bo'lganda esa ikkilamchi spirt olinadi. Keton olingan bo'lsa, reaksiya mahsuloti uchlamchi spirtidir:

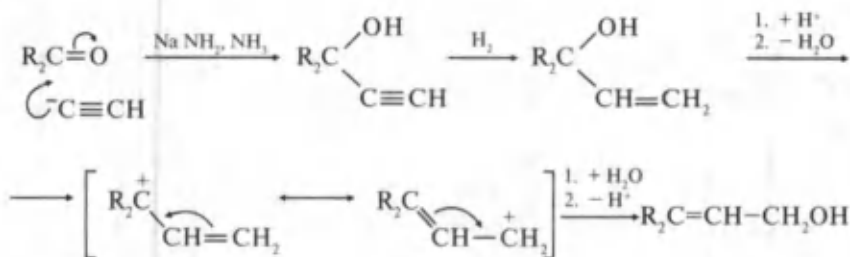


Sintetik ahamiyatga ega bo'lgan reaksiyalardan yana biri asos katalizatorlar ishtirokida boruvchi karbonil guruhga alifatik nitrobirikmalarning birikishidir:



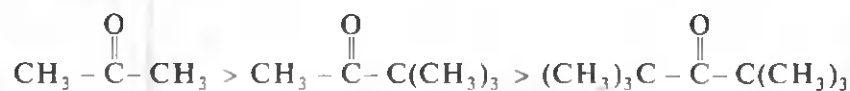
Reaksiya davomida aldegid B ning o'zi R-CH₂-C(=O)-H tuzilishli karbanion hosil qilishi ham mumkin. U holda ko'rib chiqilayotgan jarayondan tashqari aldol kondensatlanish reaksiyasi ham ketadi va har ikkala reaksiya raqobatda bo'ladi. Nitrobirikmadan hosil bo'ladigan karbanion C, B birikmadan olinadiganga nisbatan barqaror. Chunki C karbanionida manfiy zaryadning delokallasishi kuchli va u oson hosil bo'ladi. Shu boisdan reaksiya yuqorida tavsifiya qilingan mexanizm bo'yicha kechadi.

Karbonil birikmalarga atsetilenid anionning birikish reaksiyasi ham sintetik ahamiyatga ega bo'lgan reaksiyalardan sanaladi:



Reaksiya nihoyasida hosil bo'lgan to'yinmagan spirtni alkil galogenidga aylantirib, boshqa sinf birikmalari sintez qilinishi ham mumkin.

Karbonil guruhga nukleofil birikishga fazoviy omillar ham ta'sir ko'rsatadi:

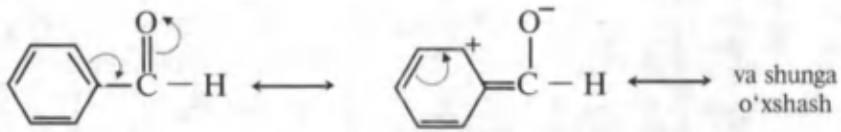


qatorida kimyoviy faollik kamayadi. Reaksiyaga kirishayotgan birikmadagi fazoviy ta'sirlashishlar reaksiya mahsulotida yanada kuchayadi. Chunki karbonil uglerodiga yangi guruhlar kelib birikadi.

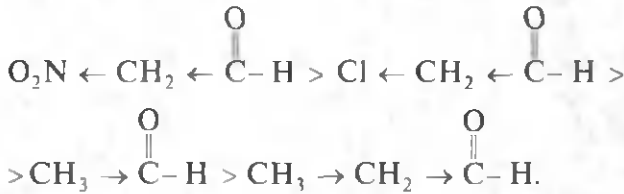
Karbonil guruhga vodorod sianidning birikib siangidrinlar hosil bo'lish reaksiyalarining muvozanat konstantasi qiymatini tajribada o'lchash quyidagi natijalarni berdi:

Birikma	K_{muv}
CH_3CHO	juda katta, o'lchab bo'lmaydi
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	210
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	38
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	0,8

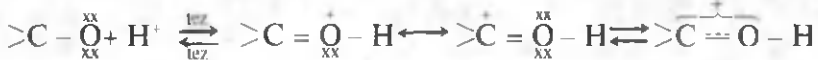
Karbonil guruh uglerodi atrofida hajmdor radikallarning ko'payishi jarayonlarning borishini qiyinlashtirishi ko'rinib turibdi. Birikish reaksiyalarining oson yoki qiyin kechishi yangidan vujudga keladigan C — nukleofil bog'ning barqarorligiga ham bog'liq. Bog' qancha barqaror bo'lsa, reaksiya shuncha oson boradi. Aromatik halqa karbonil guruhga nisbatan elektrondonor hisoblanadi. U namoyon qiladigan musbat mezomer ta'sir (+ M) nukleofilning karbonil guruhga birikishini va reaksiyalarning kechishini qiyinlashtiradi:



Aromatik halqaga elektrondonor o'rinbosarlarning kiritilishi bu siljishni yana ham kuchaytiradi. Elektron akseptor o'rinbosarlar esa, karbonil uglerodidagi musbat zaryad miqdorini oshiradi va reaksiyaning kechishi osonlashadi. Ushbu qonuniyat alifatik aldegidlar uchun ham o'rindidir:



Demak, reaksiyalarning kechishiga karbonil birikmaning tuzilishi — elektron effektlar va fazoviy omillar ta'sir ko'rsatadi. Ba'zan har ikkala omil ta'siri ham kuzatiladi. 2.9-jadvalning (a) ustunidagi asoslarning karbonil birikmalar bilan boradigan reaksiyalarining barchasi kislotalar ishtirokida tezlashadi. Chunki karbonil birikmalar kuchsiz asos xossasiga ega. Dastlab hosil bo'ladigan kation A nukleofil reagent V ni birlashtirib, yangi kation C ga aylanadi. Ushbu kation o'z navbatida birinchi bosqichda qatnashgan kislotaning anioniga yoki erituvchiga proton beradi. Reaksiyaning barcha bosqichlari qaytardir. Kislorodga proton birikishi va undan protonning ajralishi juda tez sodir bo'ladi:

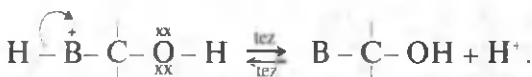


A

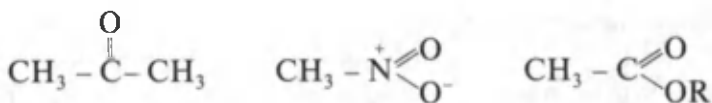


B

C



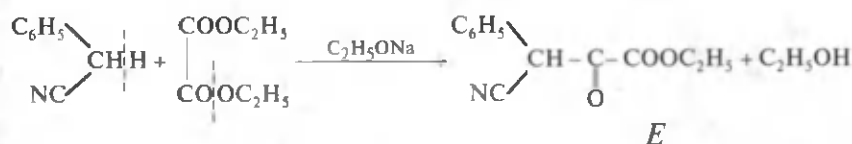
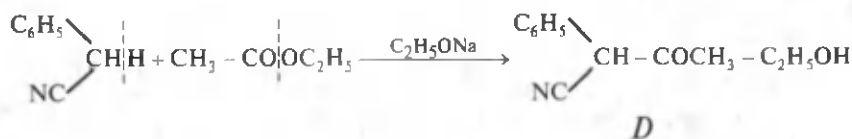
Reaksiyalarda H⁺ yoki H₃O⁺ katalizator rolini o'ynaydi. Jarayon vodorod ionlarining konsentratsiyasi ortishi hamda faolligi kuchayishi bilan tezlashadi. Uni o'ziga xos kislotali kataliz deb atash qabul qilingan. Kataliz deytrosuvda suvdagiga nisbatan



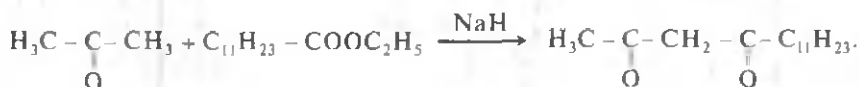
CH_2 guruh ikkita faollovchi guruh tutsa, uni faol metilen, uchta shunday o‘rinbosar bilan bog‘langan CH guruh faol metin guruh deyiladi. Organik kimyoda vodorod atomi uglerod bilan bog‘langan C – H kislotalar muhim ahamiyatga ega. Bu birikmalarning kislotaligi uglerod bilan bog‘langan vodorod atomlarini elektron akseptor guruhlarga almashtirilganda keskin kuchayadi. Metandagi C – H bog‘lar vodorodlaridan birini – J beruvchi o‘rinbosarga almashtirilishi, bog‘ning kislotaligini ko‘p marta oshiradi. Bu o‘rinbosar C – H bog‘ning protoni ajralgandan so‘ng uglerod atomida qoladigan manfiy zaryad buluti bilan tutasha olsa, kislotalik yanada kuchayadi. – J beruvchi bunday o‘rinbosarlarga karbonil, nitroguruh, nitril va alkil oksikarbonil (COOR) guruhlari kiradi.

Karboksil guruh qo‘shni C – H bog‘larning kislotaligini oshirishiga qaramasdan, ushbu reaksiyalar amaliy ahamiyatga ega emas. Chunki asos bilan ta‘sirlashganda, eng avvalo, karboksil guruhning vodorod atomi ajraladi. Hosil bo‘ladigan karboksilat – anion ($-\text{COO}^-$) C – H bog‘ning kislotaligini oshira olmaydi. Chunki $-\text{COO}^-$ – J emas, balki + J ta‘sirga ega. Bundan tashqari, u qo‘shni uglerod atomidan proton ajralgandan keyin hosil bo‘ladigan anion jufti buluti bilan tutasha olmaydi.

Fenilsirka kislota nitrilining etil atsetat yoki etiloksalat bilan Klayzen kondensatlanishi natijasida muvofiq ravishda α -fenilatsetil — atsetonitril D va fenilsianpirouzum kislotaning etil efiri E hosil bo‘ladi:



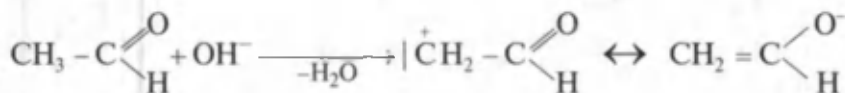
Klayzen kondensatlanishi reaksiyalarida natriy etilatdan tashqari, natriy metalli va natriy amid ham ishlatiladi. Keyinchalik shu maqsadda natriy gidridni sinab ko'rildi va ketonlarni murakkab efirlar bilan atsillash reaksiyalarida natriy amid qo'llanilganidagidek natija olindi. Mahsulotlar chiqimi natriy metalli yoki natriy etilatdan foydalanilgandagiga nisbatan ancha yuqori. Masalan, atseton va laurat kislotaning etil efiri o'rtasidagi reaksiyada mahsulot chiqimi 83 % ga teng:



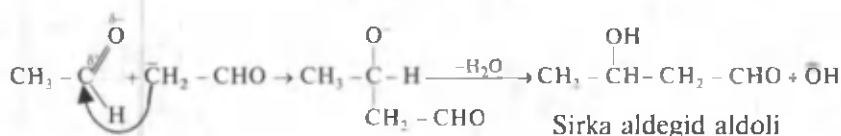
Murakkab efirlarning o'zaro kondensatlanish reaksiyalarida esa natriy gidrid barcha katalizatorlar ichida eng yaxshisi hisoblanadi. Klayzen kondensatlanishiga kirishuvchi murakkab efirlarda har ikkala murakkab efir guruhi bitta molekulada bo'lsa, ularning ta'sirlashishi tufayli halqali birikma hosil bo'ladi. Buni Dikman kondensatlanishi deyiladi. Klayzenning murakkab efir kondensatlanishi aldol tipdagi reaksiya hisoblanadi.

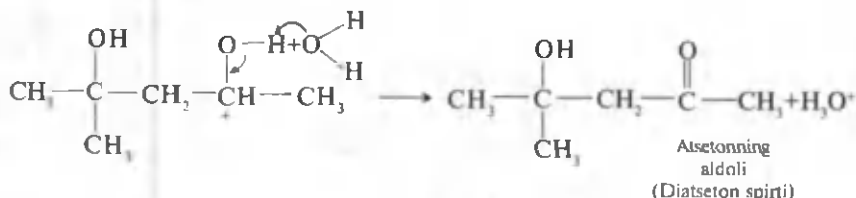
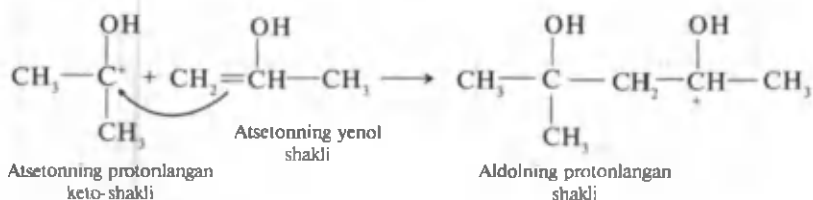
Aldol kondensatlanish. Asoslar ishtirokida tezlashadigan nukleofil birikish reaksiyalariga aldol kondensatlanish kiradi. Reaksiyalarda ikki molekulalar aldegid yoki ikki molekulalar keton, goho bir molekulalar aldegid va bir molekulalar keton ishtirok etadi.

Karbonil guruhga sianid — anionning nukleofil birikishiga o'xshash yana bir reaksiya, α - holatda vodorod atomi tutuvchi aldegidlarga karbanionlarning birikishidir. OH^- kabi kuchli asoslar ta'sirida karbonil birikmadan karbanion hosil bo'ladi:

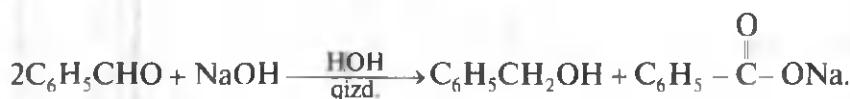
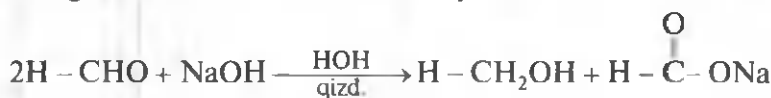


Delokallanish bois bu karbanion barqaror. Keyingi bosqichda karbanion aldegid molekulasiga hujum qiladi:

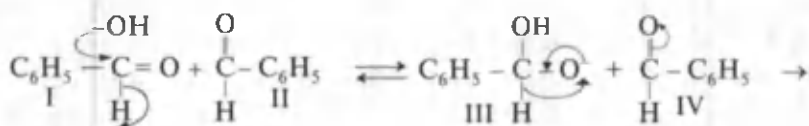


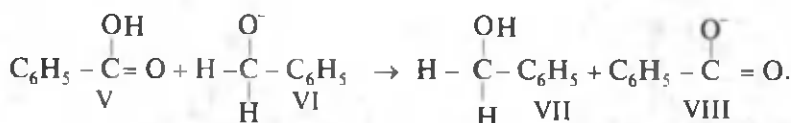


Grinyar reaktivining birikish reaksiyalariga o'xshab, aldol kondensatlanishda ham uglerod zanjiri uzayadi. Ko'rib chiqilgan kondensatlanish reaksiyolari bir-biridan ularni o'tkazishda turli kuchlilikdagi asoslar ishlatilishi bilan farq qiladi. Aldol kondensatlanishda OH^- , Klayzenning murakkab efir kondensatlanishida esa $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, boshqa hollarda $^- \text{NH}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^-$ va kabi anionlardan foydalaniladi. Ketonlarni Meerveyn — Pondorf bo'yicha alyuminiy izopropilat bilan izopropil spirtida ikkilamchi spirtlarga qaytarishda hamda Kannitsaro reaksiyasi—karbonil guruhga nisbatan α -uglerod atomi vodorod atomlarini tutmaydigan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, H_2O , R_3CCHO kabi aldegidlarning konsentrlangan ishqorlar eritmalari bilan ta'sirlashib, ekvimol miqdorda spirt va kislota hosil qilish reaksiyasi ham gidrid ion ta'sirida amalga oshadi. Kannitsaro reaksiyasi:



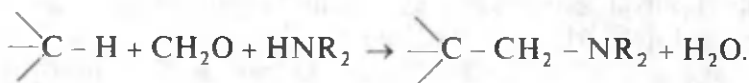
Reaksiya mexanizmi:



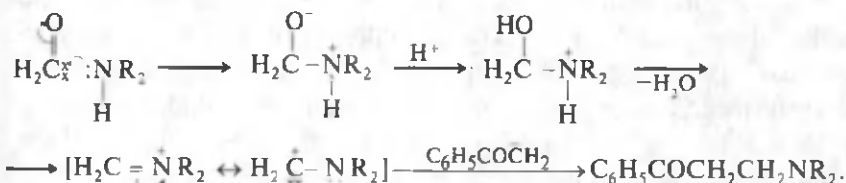


OH^- ning aldegid I ga birikishi, gidrid ion H^- ning ikkinchi molekula aldegidga o'tishi bilan sodir bo'ladi. Bu bosqich qaytar bo'lib, butun jarayonning tezligini belgilaydi. Hosil bo'ladigan kislota molekulasini V va alkogolyat anion VI nisbatan barqaror kislota anioni VIII hamda kislota VII ga aylanadi: $\text{V} \rightarrow \text{VIII}$, $\text{VI} \rightarrow \text{VII}$. Gidrid ionning bir molekula aldegiddan ikkinchisiga bevosita o'tishi, erituvchi sifatida suv o'rniga D_2O ishlatish bilan isbotlangan. Reaksiya D_2O da o'tkazilganda, deyteriyning spirtning uglerod atomiga birikishi kuzatilmagan. Siljувchi gidrid ion eritmaga o'tganda bu holat kuzatilgan bo'lardi.

Mannix reaksiyasi. Ushbu reaksiyada faol vodorod atomini tutuvchi va oson karbanion hosil qiladigan birikma, chumoli aldegid va ikkilamchi amin bilan, goho ammiak va birlamchi amin bilan ta'sirlashadi. Reaksiyaning umumiy tenglamasi:

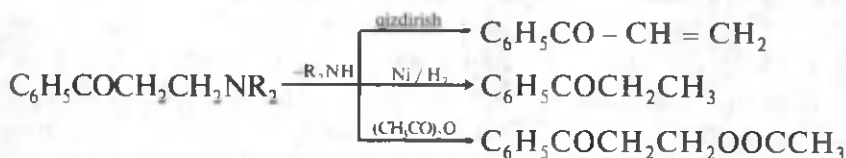


Mexanizmi:

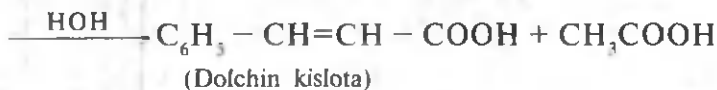
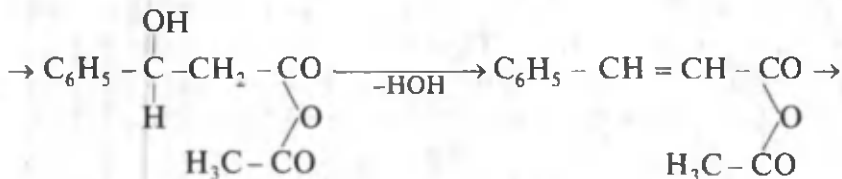
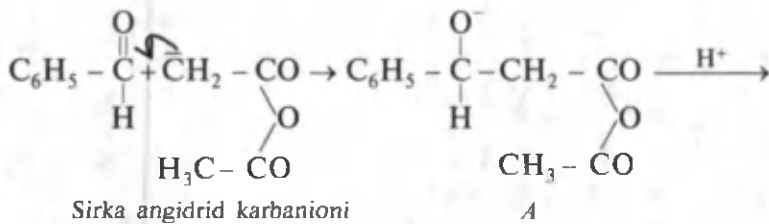


Mannix asosi

Hosil bo'lgan Mannix asosi juda oson R_2NH ajratadi:

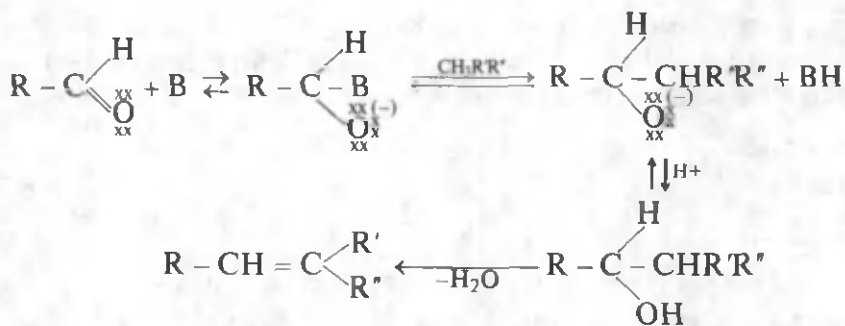


Perkin kondensatlanishi. Ushbu reaksiyalarda aromatik aldegidlar va alifatik kislotalarning angidridlarini ishqoriy metallar tuzlari ishtirokida kondensatlab, α , β -to'yinmagan kislotalar sintez qilinadi:



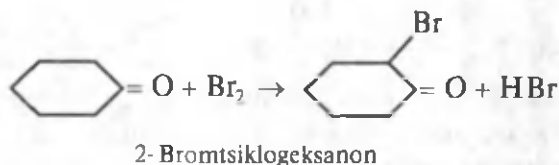
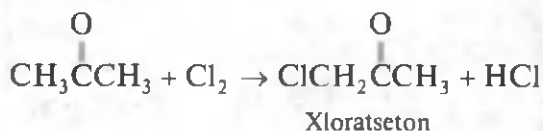
Reaksiya borishi uchun anhidridning α -holatida metilen guruhi bo'lishi zarur. Chunki undan karbanion hosil bo'ladi. Ba'zi reaksiyalarda *A* oraliq mahsulotlar ajratib olingan.

Kondensatlanish reaksiyalarini ko'rib chiqish nihoyasida aldol kondensatlanish juda ko'pchilik karbonil birikmalar reaksiyalarining birinchi bosqichi ekanligini ta'kidlab o'tamiz. Bu reaksiyalarga ishqorlar ishtirokida aldegidlarning aldegidlar yoki ketonlar bilan, aldegid yoki ketonlarning malon, atsetosirka, siansirka yoki nitrobirikmalar bilan organik asoslar ishtirokidagi, karbon kislotalar tuzlari yordamida boradigan aldegidlarning kislotalar anhidridlari bilan kondensatlanishi — Perkin reaksiyasi kiradi. Aldol kondensatlanish mahsulotlari osonlik bilan suv yo'qotib, α -, β - to'yinmagan karbonil birikmalarga aylanadi. Reaksiyalarda asos tabiatli katalizatorlardan foydalaniladi. Ular aldegid guruhga ham, faollangan metilen guruhini tutuvchi ikkinchi birikmaga ham ta'sir ko'rsatadi. Hozirgi zamon tasavvurlariga ko'ra, asos katalizator faollangan metilen guruhidan proton tortib olib, uni karbanionga aylantiradi. Hosil bo'lgan karbanion karbonil birikma bilan ta'sirlashib, aldol anioniga aylanadi. Anionning proton birlashtirishidan olinadigan mahsulot dehidratlanishga uchraydi. Katalizatorning roli shundaki, u aldegidlar yoki murakkab efilarning karbonil guruhini faollashtiradi. Shular asosida kondensatlanish reaksiyalari uchun tubandagi umumiy tenglama tavsiya qilingan:

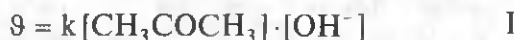


Aldegid va ketonlarning enollanishi

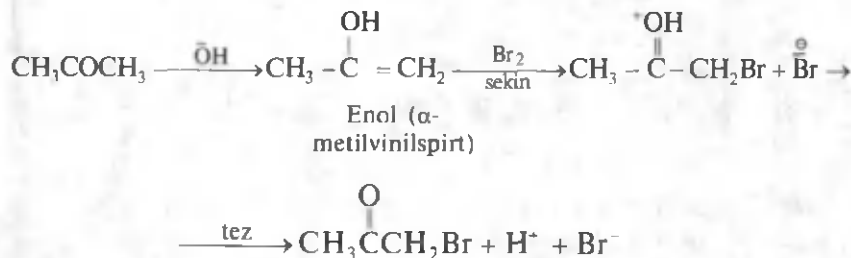
To'yingan aldegid va ketonlarni galogenlansa, har doim karbonil guruhga nisbatan α - holatdagi vodorod atomi galogeniga almashinadi:



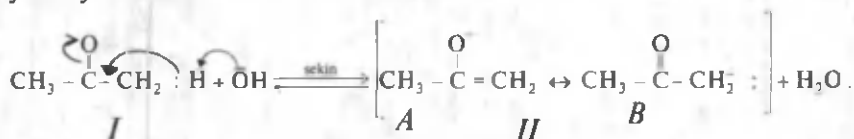
Atsetonni galogenlash reaksiyalarining tezligi barcha galogenlarda bir xil va ularni kislotalar hamda asoslar tezlashtiradi:



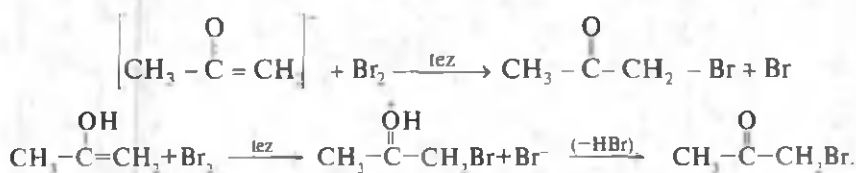
II tip reaksiyalar I ga nisbatan 12000 marta sekin borishi, reaksiyani OH^- kuchli darajada tezlashtirishi aniqlangan:



Asoslar ishtirokida tezlashadigan yenollanish reaksiyasining birinchi bosqichida atsetonning α - holatidan proton ajraladi va yenolyat—anion hosil bo‘ladi:

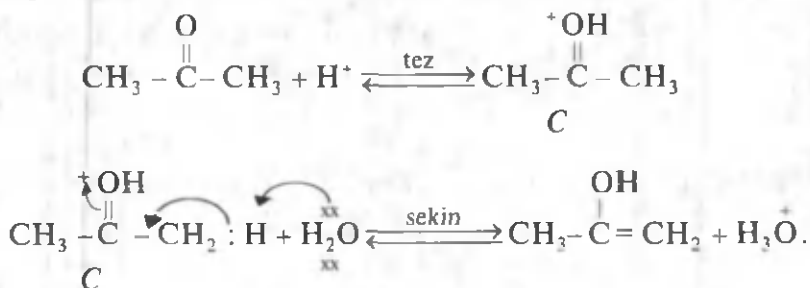


Manfiy zaryad kislorod atomiga ham tarqalganligi bois bu anion barqaror. Protonning ajralish, yenolyat—anion va karbanion hosil bo‘lish bosqichi II sekin amalga oshadi. Natijada proton yenolyat anion (II) ning kislorod atomiga birikib ulguradi. Proton birikishi A \rightarrow B o‘tishga nisbatan 10^{10} marta tezroq sodir bo‘lishi aniqlangan. Shu boisdan yenol ham, yenolyat—anion ham galogen bilan ta’sirlashib, α -galogen keton hosil qilishlari mumkin:



Nisbatan sekin boradigani yenolyat—anionning hosil bo‘lish bosqichi bo‘lganidan, reaksiyaning umumiy tezligi galogenning konsentratsiyasiga bog‘liq emas.

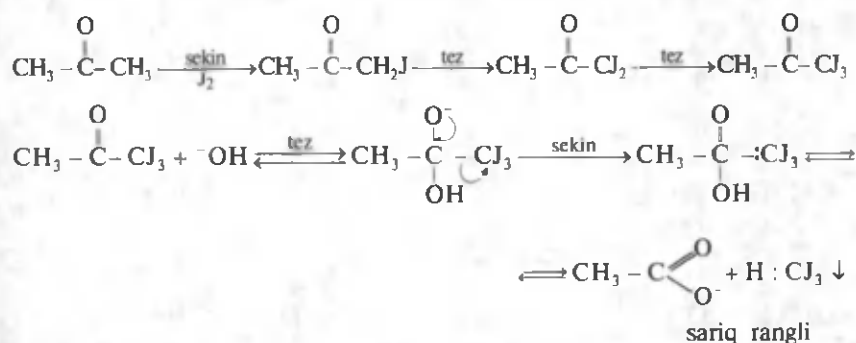
Atsetondagiga o‘xshab, aldegid va ketonlarning yenollanish reaksiyalari kislotalar hamda asoslar ishtirokida tezlashadi. Kislotalar tezlashtiradigan atsetonning yenollanish reaksiyasida dastlab oksoniy tipdagi tuz hosil bo‘ladi. So‘ngra biror protonlar akseptori, masalan, suv ta’sirida α -proton ajraladi:



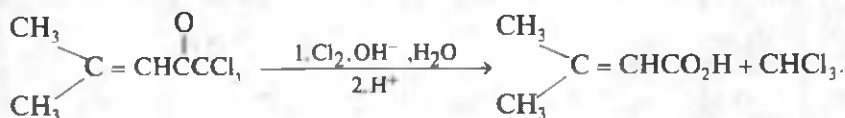
Reaksiyada yenol bevosita hosil bo‘ladi. Asoslar ishtirokida tezlashadigan yenollanish reaksiyalarida esa, yenol yenolyat—

anion hosil bo'lish bosqichi orqali yuzaga keladi. Karbonil guruh kislorodiga vodorod ionining birikishi tufayli, S oraliq birikmadagi α - uglerod atomidan protonning ajralishi tezlashadi. Chunki musbat zaryadlangan kisloro datomi ($\triangleright\text{C} = \overset{\ominus}{\text{O}}\text{H}$) elektron bulutlarni o'ziga kuchli tortgani bois, protonning chiqib ketishi osonlashadi. Asoslar yoki kislotalar ishtirokida tezlashadigan yenollanish reaksiyalarida atseton misolida ko'rib o'tilgan qonuniyatlar, boshqa nisbatan murakkab reaksiyalar uchun ham o'rinlidir.

Metilketonlarni sifat tahlil qilib aniqlashda yodoform reaksiyasidan foydalaniladi. Uni galoform reaksiyasi ham deyiladi.

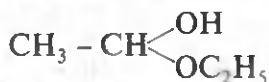


Galoform reaksiyasi yordamida to'yinmagan ketonlardan to'yinmagan karbon kislotalar sintez qilish mumkin:

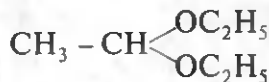


Yarimatsetal, atsetallar va ketallar

Gidroksil va alkoksi (RO) guruhlar bitta uglerod atomi bilan bog'lansa, ularni yarimatsetallar, ikkitasi bitta uglerod atomi bilan bog'langan birikmalarni esa atsetallar deyiladi.

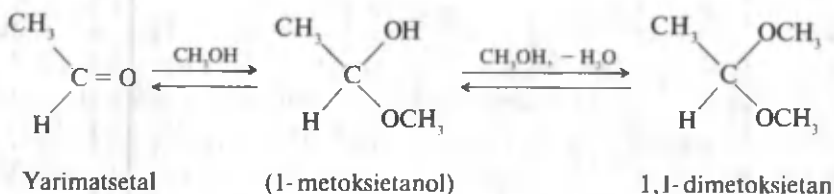


1-etoksietanol yoki etilatsetal

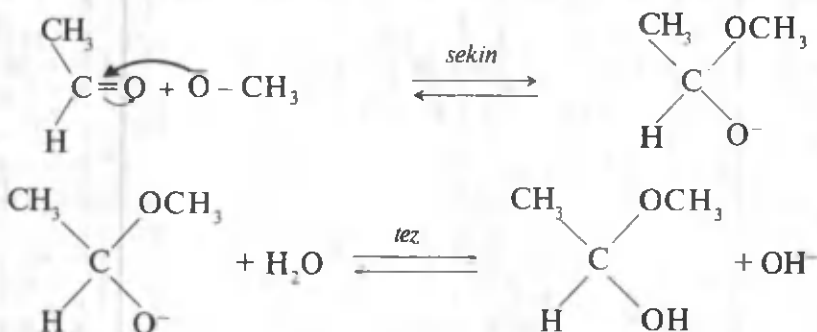


1,1-dietoksietan yoki sirka aldegidning dietilatsetali

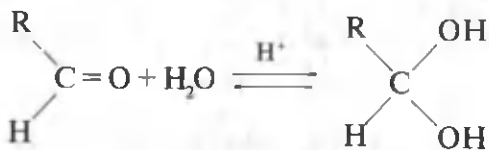
Yarimatsetallar va atsetallar spirtlarning aldegidlarga birikish mahsulotlaridir:



Yarimatsetallar hosil bo'lish reaksiyalarini asoslar ham, kislotalar ham tezlashtiradi



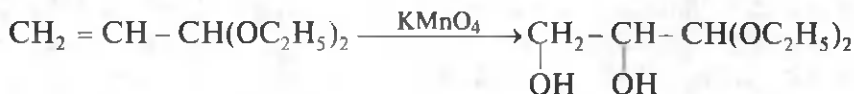
Suvli eritmalarda ko'pchilik aldegidlar gidratlar hosil qiladi. Bu jarayon yarimatsetallar hosil bo'lish reaksiyalari bilan bir xil bo'lib, ular kislotalar hamda asoslar ishtirokida tezlashadi



Atsetallarning hosil bo'lish reaksiyalarini esa faqat kislotalar katalizlaydi. Sintetik nuqtai nazardan bu juda muhim. Arzon homashyo akrolein ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CHO}$) dan glitserin aldegid sintez qilishda vodorod xlorid akroleinga Markovnikov qoidasiga xilof tarzda birikadi va trixlor propan aldegid hosil qiladi. Aldegid etanol bilan ta'sirlashib, atsetalga aylanadi:

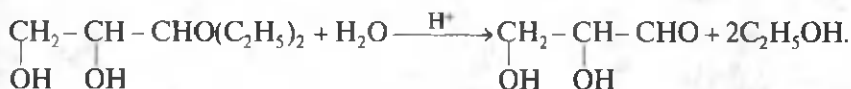


Qo'shbog'ni kaliy permanganatning neytral eritmasi bilan gidroksillab, glitserin aldegidning diatsetali olinadi. Ushbu bosqichni akroleinning o'zi bilan amalga oshirib bo'lmaydi. Chunki aldegid guruh kaliy permanganat bilan xuddi qo'shbog'ga o'xshab ta'sirlashadi:

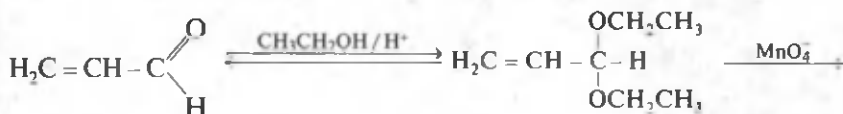


A

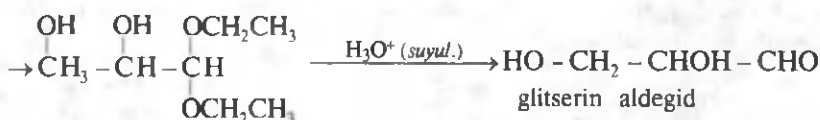
Diatsetal kislotali muhitda gidrolizlansa, glitserin aldegid hosil bo'ladi



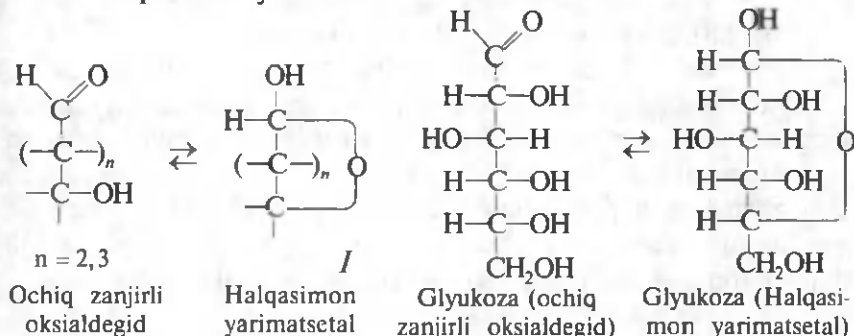
Laboratoriyada amalga oshiriladigan sintezlarda atsetallar hosil bo'lish reaksiyalaridan aldegid guruhni «himoya» qilish maqsadida foydalaniladi. Masalan, akroleinning glitserin aldegidga o'tish reaksiyasida karbonil guruhni «himoya» lanadi:



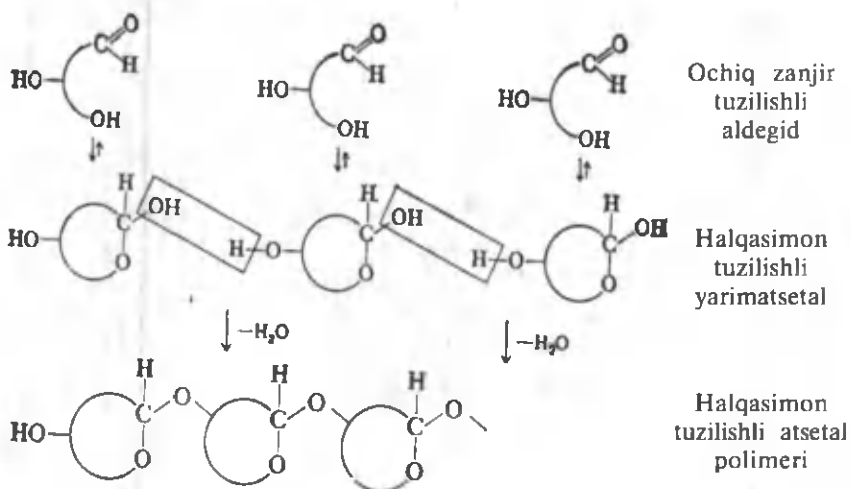
akrolein



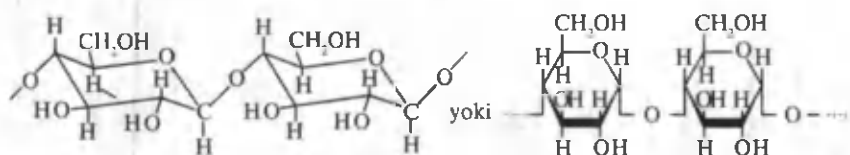
Molekuladagi gidroksil va aldegid guruhlar uchta va undan ortiq uglerod atomlari orqali ajratilgan bo'lsa, besh yoki olti a'zoli halqasimon yarimatsetal I hosil bo'ladi:



Glyukoza tipidagi uglevodlar atsetallar hosil qilishi ham mumkin. Tabiatda ko'p tarqalgan kraxmal, selluloza, glikogen va boshqa uglevodlar polimer atsetallar hisoblanadi. Polimer atsetallar molekulada bitta aldegid va kamida ikkita gidroksil guruh mavjud bo'lganda yuzaga keladi. Gidroksil guruhlarning bittasi aldegid guruh bilan ta'sirlashishidan halqasimon yarim atsetal hosil bo'ladi. Ikkinchi gidroksil guruh boshqa molekulaning o'ziga o'xshagan guruhi bilan ta'sirlashadi. Pirovardida polimer atsetal olinadi:

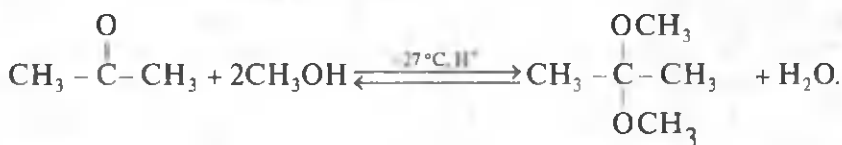


Atsetal polimeriga halqasimon tuzilishli glyukoza ning polimeri selluloza ham kiradi:



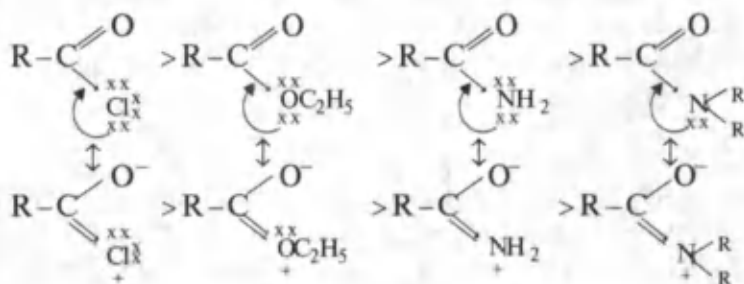
Glyukoza ning atsetallarini glyukozidlar deyiladi. Ular α - va β - izomerlar ko'rinishida mavjud. Glyukozidlar saxarozaning atsetali yoki ketali bo'lib, α - va β - izomerlar holida uchraydi. Glyukoza ning atsetallarini glyukozidlar deb atash qabul qilingan. Ular ham α - va β - izomerlar ko'rinishida mavjud. Furanozid va piranozid glyukozidlar farq qilinadi. Piranozid saxarozaning piranoza, furanozid esa uning furanoza shaklidagi atsetali yoki ketalidir. Xona temperaturasida spirtlar va ketonlar o'rtasidagi reaksiya muvozanati ular hosil bo'ladigan emas, qarama-qarshi tomonga siljigan.

Poluketallar va ketallar — spirtlarning ketonlarga birikish mahsulotlari bo'lib, eng muhim ketal 2,2-dimetoksi propan hisoblanadi va uni atsetonga metanol ta'sir ettirib olinadi:



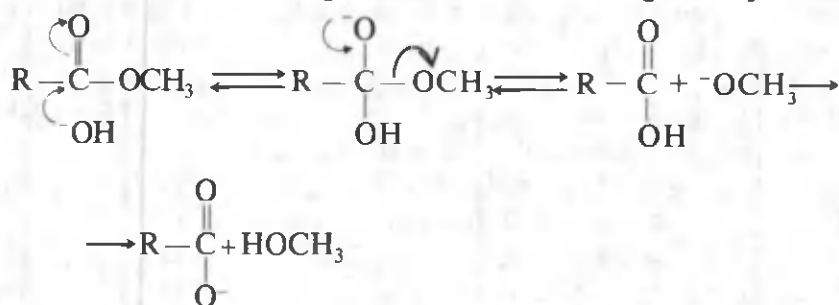
2,2-dimetoksipropan kuchli gidrolizlanuvchi modda hisoblanadi. Uning gidrolizi natijasida hosil bo'ladigan atseton va metanol uchuvchan. 2,2-dimetoksipropaning bu xossasidan moddalarni quritishda foydalaniladi. Uni quritilayotgan moddaga solinsa, suvni tortib olib atseton va metanolga aylanadi. Qizdirilganda ular uchib chiqib ketadi. Homilaga qarshi ishlatiladigan steroid — noretisteron (17-etinil-19-nortestosteron) sintez qilishda ham ketal hosil qilib, bitta karbonil guruhni himoyalanadi.

Karbon kislotalarning turli hosilalaridagi nukleofil birikish reaksiyalariga to'xtalib o'tamiz. Ularni kimyoviy faolligi pasayib borish tartibida quyidagi qatorga joylashtirish mumkin:

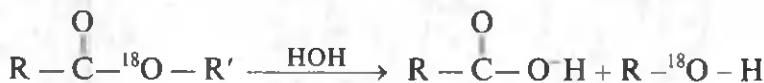


Bu o'rinbosarlar $-\text{Cl}$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$ ning barchasi uglerod atomiga nisbatan elektrmanfiy va shu bois undan elektron bulutlarni o'zlari tomon siljitib, karbonil uglerodida elektron bulut zichligini kamaytirishi, birikuvchi nukleofil hujumi uchun qulay holatni vujudga keltirishlari zarur. Lekin ular tarkibiga kirgan atomlar umumlashmagan elektron jufti tutadi va o'rinbosarlarning barchasi musbat mezomer ta'sir (+M) namoyon qiladi. +M kuchi $\text{NR}_2 > \text{NH}_2 > \text{OC}_2\text{H}_5 > \text{Cl}$ tartibda kamayadi. Ushbu guruhlar umumlashmagan elektron jufti bulutlarini karbonil uglerodi tomon siljitib, undagi musbat zaryad miqdorini kamaytiradi va nukleofil hujumi qiyinlashadi. Alkil radikallar tarmoqlanishining ortishi, +J ni kuchaytiradi va karbonil guruh

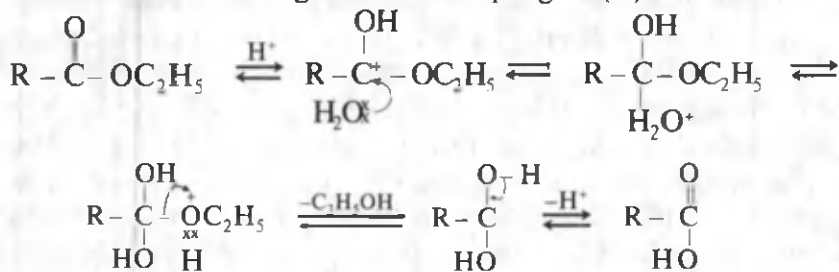
uglerodiga nukleofilning hujumi sustlashadi. Karboksil guruh bilan bog'langan uglerod atomida tarmoqlanish kuchaygan, birikmalar nukleofil hujumiga bardoshli. Masalan, uchlamchi karbon kislotalarning hosilasi $R_3CCOOC_2H_5$ ga nukleofilning hujum qilishi juda qiyin. Bunga sabab fazoviy va induktiv omillardir. Murakkab efirlarning ishqorlar va kislotalar ishtirokidagi gidrolizi mohiyati bilan nukleofil birikish hisoblanadi. Reaksiyalar birikish — ajralish tipida amalga oshadi. Nukleofil karbonil guruh uglerodiga birikkach, ketuvchi guruh ajraladi:



Reaksiyada alkil - kislorod yoki atsil-kislorod bog' uzilishini aniqlash uchun, uni ^{18}O izotop tutuvchi murakkab efir bilan o'tkazib ko'rilgan va izotop spirt molekulasida topilgan:



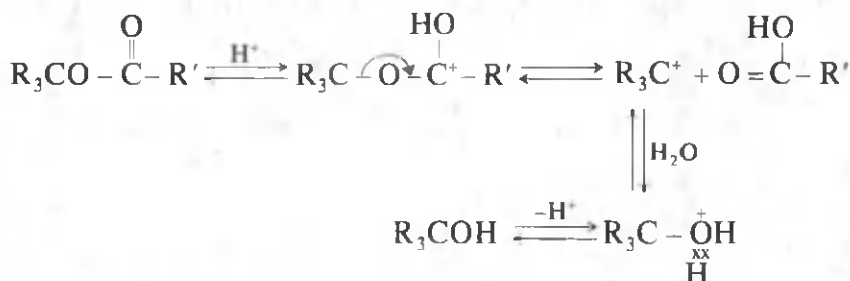
Demak, reaksiya atsil-kislorod bog' uzilishi bilan kechadi. Aks holda nishonli kislorod atomi karbon kislota molekulasi tarkibida bo'lishi kerak edi. Murakkab efirlarning kislotali gidrolizida ham atsil-kislorod bog' uzilishi aniqlangan (A).



A

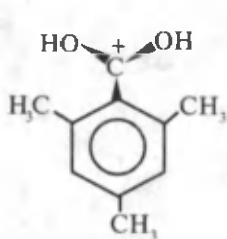
Ishqoriy gidrolizdan farq qilib, kislotali gidroliz reaksiyalari qaytardir. Muvozanatni o'ngga siljitish uchun spirtni mo'l miqdorda olinadi. Qizig'i shundaki, uchlamchi spirtlardan hosil

bo'ladigan murakkab efirlarning kislotali gidrolizida alkil-kislorod bog' uzilishi bilan amalga oshadi. Bunga sabab, oraliq bosqichda yuzaga keladigan karbokationning barqarorligidir:

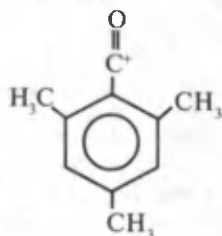


(C₆H₅)₂CHOH tuzilishli ikkilamchi spirtlardan hosil bo'lgan murakkab efirlarning gidrolizida ham alkil kislorod bog' uziladi.

Kislotalar ishtirokida tezlashadigan gidroliz va efirlanish reaksiyalariga fazoviy omillar juda kuchli ta'sir ko'rsatadi. Benzoy kislota efirlanish reaksiyasiga oson kirishsa, 2,4,6-trimetilbenzoy kislota I bilan odatdagi sharoitda reaksiya bormaydi:

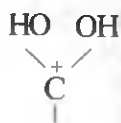


I



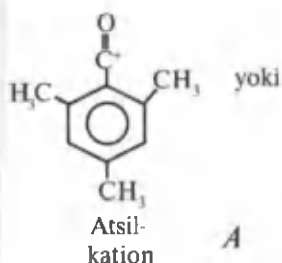
II

Sababi, trimetilbenzoy kislota uchta metil guruhi benzol halqasi tekisligida, yassi tuzilishli protonlangan karboksil

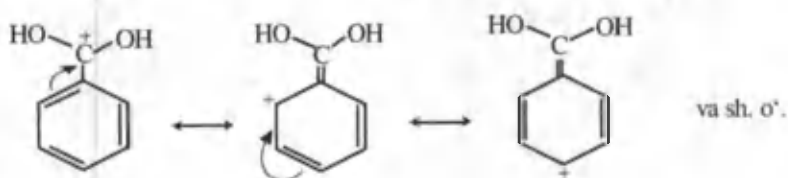


guruh esa unga perpendikulyar tekislikda joylashadi. Chunki u halqadagi hajmdor metil guruhlardan kuchli itariladi. Nukleofil ROH hujumi faqat aromatik halqaga perpendikulyar joylashgan karboksil guruhning o'ng yoki chap tomonidan bo'lishi mumkin. Bunga metil guruhlari halaqit beradi. 2,4,6-trimetilbenzoy kislota konsentrlangan sulfat kislota eritilib, sovutilgan metil

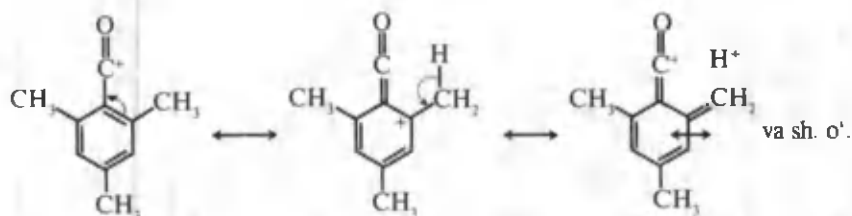
spirti ustiga quyilsa, reaksiya amalga oshadi. Atsil — kation hosil bo'ladi:



Atsil - kation chiziqsimon tuzilishli va unga reagent — CH_3OH formula yotgan qogoz tekisligining old yoki orqa tomonidan hujum qiladi. Qizig'i shundaki, atsil-kation benzoyl kislotaning metil efirini konsentrlangan sulfat kislotada eritilganda hosil bo'ladi. Kislotaning o'zidan bu kation yuzaga kelmaydi. Sababi, protonlangan benzoyl kislotadagi delokallanish bois uning barqarorligidir:

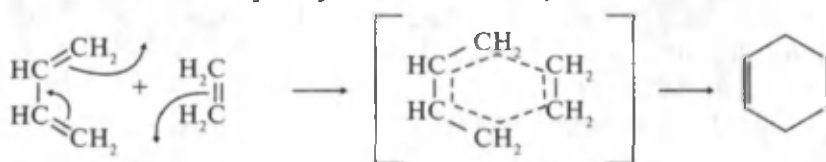


Protonlangan 2,4,6-trimetilbenzoyl kislotada bunday delokallanish mavjud emas. Ta'kidlanganidek, orto-holatdagi metil guruhlar karboksil guruhning aromatik halqa tekisligida yotishiga va aromatik halqaning π - buluti bilan qoplanishiga halaqit beradi. Atsil-kationning hosil bo'lishi, metil guruhlarining o'ta tutashish effekti tufayli musbat zaryadning halqada tarqalishiga imkon yaratadi:



Sinxron reaksiyalar. Vudvord-Xoffman qoidasi. Korrelyatsiya diagrammalari

Ma'lumki, ko'pchilik reaksiyalar oraliq mahsulot — karbo-kationlar, karbanionlar yoki erkin radikallar hosil bo'lishi bilan kechadi. Lekin shunday reaksiyalar ham borki, ularning kechishida bu mahsulotlarning birontasi ham hosil bo'lmaydi. Ilgari ularni „mexanizmsiz boradigan reaksiyalar“ deb atalgan. Bu ayni jarayonlar mexanizmsiz kechadi degani emas, reaksiyalarda kimyoviy faolligi juda yuqori oraliq mahsulotlar—erkin radikal, karbokation, karbanionlar hosil bo'lmaydi demakdir. Ushbu jarayonlar qizdirilganda (termik reaksiyalar), ba'zilar esa nur ta'sirida (foto kimyoviy reaksiyalar) boradi. Ularning ko'pchiligi erituvchilar va katalizatorlar ta'siriga befarq. Hozir bu jarayonlarni sinxron reaksiyalar deb atash qabul qilingan. Reaksiyalarda yangi kimyoviy bog'larning yuzaga kelishi, mavjudlarining uzilishi bir vaqtda — sinxron sodir bo'ladi va reagentlarning mahsulotlarga o'tishi bir bosqichda amalga oshadi. To'yingan uglerod atomi yonidagi bimolekulyar nukleofil o'rin olish (S_N2) hamda bimolekulyar ajralish (E2) ham sinxron jarayonlardir. Ushbu reaksiyalarda yuzaga keladigan birikmaning bir nechta fazoviy izomeri mavjud bo'lsa, shulardan faqat bittasigina hosil bo'ladi. Sinxron reaksiyalarga butadien-1,3 ning etilen bilan ta'sirlashishi (Dils — Alder reaksiyasi yoki dien sintezi) misol bo'ladi:



O'tuvchan holat yoki
faollangan kompleks

π - sistemalar tutgan ikkita yoki bir nechta birikmadan bitta halqasimon tuzilishli mahsulot hosil bo'ladigan ushbu jarayonlarni tsiklobirikish reaksiyalari deyiladi. Reaksiyada yangidan ikkita sigma bog' yuzaga keladi. π - bog'lar σ - bog'larga aylanadi.

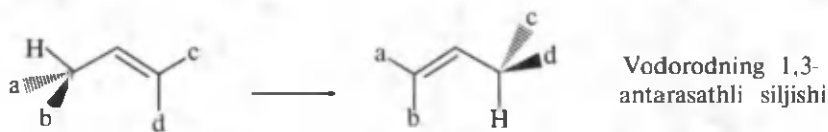
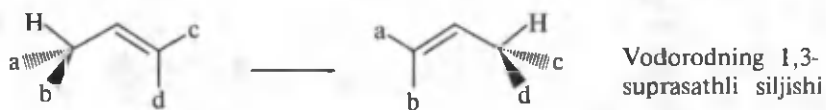
Sinxron reaksiyalarning yana bir turi ochiq zanjirli tutash qo'shbog'lar tutuvchi to'yinmagan uglevodorodning unga izomer bo'lgan halqali tuzilishli birikmaga o'tishi I yoki unga teskari jarayon II dir:



O'tuvchan holat yoki
faollangan kompleks

Reaksiya mahsuloti dastlabki moddadan bitta qo'shbog'ni kam tutadi. Halqa hosil bo'lib I yoki halqa ochilib II kechadigan bu jarayonlarni elektrohalqali reaksiyalar deyiladi. Ushbu reaksiyalarda to'la tutash tuzilishli chiziqsimon π - elektronli sistemaning chetki atomlari sigma bog' hosil qilib bog'lanadi. Tsiklobirikishda ikkita bir xil yoki har xil, elektrohalqali reaksiyada esa faqat bitta to'yinmagan molekula ishtirok etadi. Elektrohalqali va tsiklobirikish reaksiyalarini perisiklik reaksiyalar ham deyiladi. Peritsiklik reaksiyalar yuqori darajadagi stereoselektiv-fazoviy tanlab ta'sir ko'rsatish bilan kechadigan jarayonlardir. Reaksiyalarda birikmaning hosil bo'lishi mumkin bo'lgan bir nechta stereozomeridan bittasigina olinadi. Perisiklik reaksiyalarni kelishilgan mexanizmda, halqasimon o'tuvchan holat orqali boruvchi jarayonlar deb ham ta'riflaydilar. Kelishilgan mexanizm shundayki, reaksiyaga kirishayotgan birikmalardagi bog'larning uzilishi va hosil bo'ladigan moddada yangi bog'larning yuzaga kelishi bir vaqtning o'zida to'la tutash tuzilishli o'tuvchan holatda sodir bo'ladi. Reagent substratga yaqinlasha boshlaganidan, reaksiya mahsuloti hosil bo'lgunga qadar, ular bitta o'tuvchan holat yoki faollangan kompleksga bog'langan bo'ladilar.

Sigmatrop siljishda molekuladagi sigma bog' bir holatdan ikkinchisiga siljiydi. Siljish o'sha holatlar orasida yotuvchi π - sistema orqali amalga oshadi. Avval o'zaro bog'lanmagan atomlar o'rtasida sigma bog'lar yuzaga keladi, mavjudlari esa uziladi. Ushbu siljish E reaksiyada keltirilgan. Sigmatrop reaksiyalarda siljувchi guruhning suprasathli yoki antarasathli siljishi kuzatiladi. Suprasathli siljishda siljувchi guruh π - sistemaning shu guruh joylashgan tomonning bir qismidan ikkinchisiga o'tadi. Antarasathli mexanizmlida esa, u o'zi joylashgan tomonning orqasiga, molekulaning qarama-qarshi tomoniga siljiydi



Tsiklobirikish reaksiyalari ham suprasathli va antarasathli kechishi mumkin:

Suprasathli birikish

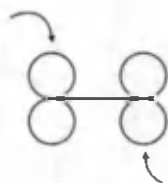
Antarasathli birikish



π -orbital



p -orbital



π -orbital



p -orbital

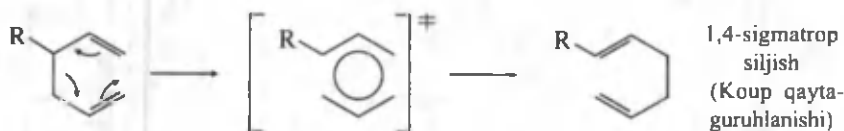
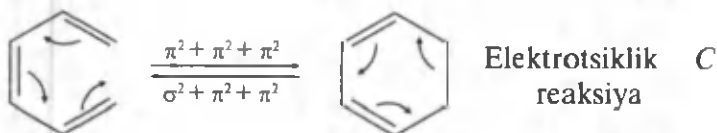
Birikmada π - sistema mavjud bo'lmasa, siljish juda oson kechadi:



Tsiklobirikish reaksiyasi sigma bog'lar tutuvchi birikmalarda ham kuzatiladi:



U holda barcha peritsiklik jarayonlar tsiklobirikish reaksiyalari deb qaralishi mumkin:



O'tuvchan holat

Eslatma: Strelkalar ostidagi va ustidagi σ - va π - ifodalar xuddi shunday bog'larni, ularning daraja ko'rsatkichlari esa reaksiyada ishtirok etuvchi π - va σ - elektronlar sonini bildiradi.

Koup qayta guruhlanishi C reaksiyadan shu bilan farq qiladiki, C jarayonda uchta π - bog', E da esa ikkita π - va bitta sigma-bog' uziladi. Etilen+etilen, ya'ni [2+2] tsiklobirikishdan farq qilib, dien sintezi-[2+4] tsiklobirikish xona temperaturasida yoki sal qizdirish bilan boradi. Sinxron reaksiyalar sanaluvchi tsiklobirikish reaksiyalari ta'sirlashayotgan molekularning yuqori band bog'lovchi (YuBMO) va quyi bo'sh ajratuvchi molekulyar orbital (QBMO)lari, ya'ni chetki orbitallari bilan bog'liq.

Sinxron reaksiyalarni fotokimyoviy va termik tiplarga ajratiladi. Fotokimyoviy reaksiyalar yuqori energiyali nurlar ta'sirida, termik reaksiyalar esa kam miqdor energiya, masalan, qizdirish bilan boradigan jarayonlardir.

Fotokimyoviy va termik, umuman peritsiklik reaksiyalarni o'rganishda bir nechta turli xil, lekin nazariy jihatdan o'zaro

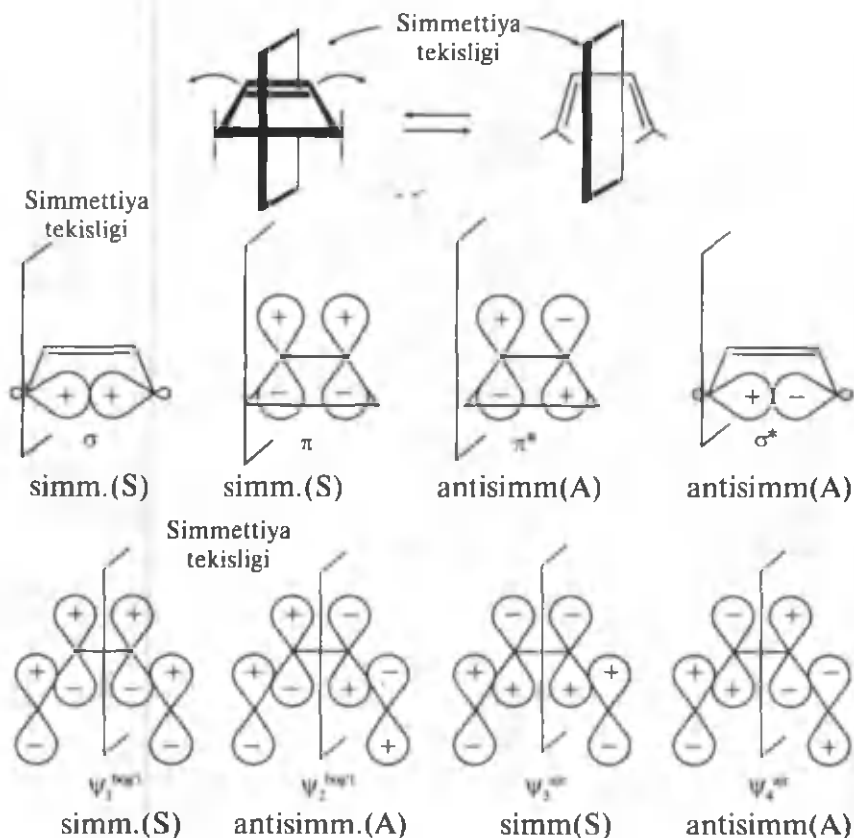
bog'langan usullar mavjud bo'lib, bular fazaviy uzluksizlik prinsipi, chetki orbitallar usuli (chetki elektronlar usuli ham deyiladi), aromatik o'tuvchan holat konsepsiyasi, korrelyatsiya diagrammalari va Vudvord—Xoffman qoidasidir.

Ma'lumki, tsiklobirikish reaksiyalari halqalanish bilan, elektrotsiklik reaksiyalar esa halqaning ochilishi yoki halqa hosil bo'lishi bilan kechadi. Halqa ochilishi bilan boradigan reaksiyalarda bog' hosil qilib turgan orbitallar ajralishi—qoplanish buzilishi zarur. Bog'ning uzilishi qoplangan orbitallarning ikkalasining ham bir tomonga — soat strelkasi bo'ylab yoki unga qarama-qarshi yo'nalishda buralishi natijasida amalga oshsa, buni halqaning konrotator ochilishi deyiladi. Ushbu qoida ochiq zanjirli birikmaning halqasimon tuzilishga o'tish reaksiyalari uchun ham o'rinlidir. Halqa ochilganda yoki yopilganda orbitallarning buralish yo'nalishi bir-biriga qarama-qarshi bo'lsa, buni halqaning disrotator ochilishi yoki yopilishi deb atash qabul qilingan.

Disrotator halqalanishda halqa hosil qilayotgan molekula-ning eng katta energiyaga ega bog'lovchi yuqori band (YuBMO) va energiyasi nisbatan kichik bo'lgan ajratuvchi molekulyar orbitali—quyi bo'sh ajratuvchi MO (QBMO) ishtirok etadi. Quyi bo'sh ajratuvchi MO da elektron bo'lmaydi. Goho bitta toq elektron bo'lishi mumkin. Ushbu masalalarning nazariy asoslari keyinroq ko'rib chiqilgan.

Korrelyatsiya diagrammalari haqida tushuncha

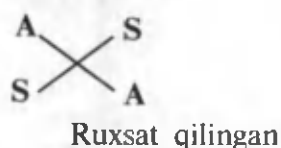
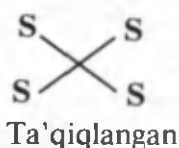
Tsiklobutenning butadienga, aksincha, butadienning tsiklobutenga disrotator va konrotator o'tishi reaksiyalarini ko'rib chiqamiz. Butadienning molekulyar orbitallari, ularning energiyalari va simmetriyalari 2.20-rasmda keltirilgan. Simmetriya tekisligining har ikkala, ya'ni qarama-qarshi tomonlarida joylashgan orbitallar pallalarining ishoralari birxil bo'lsa, bu orbitallar simmetrik, qarama-qarshi ishorali bo'lganda esa ular antisimmetrik hisoblanadi:



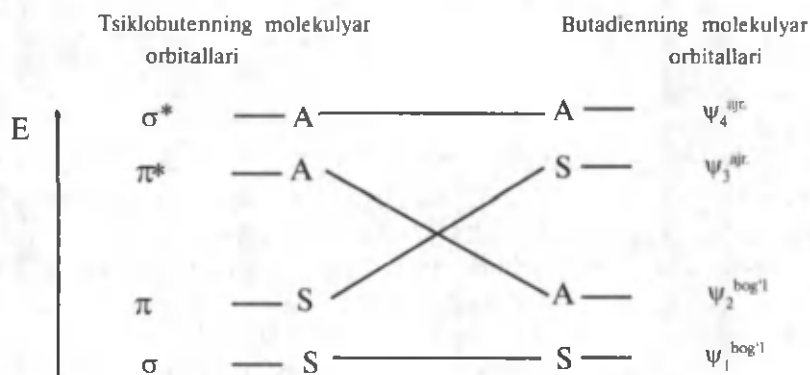
Tsiklobutenning butadienga halqaning disrotator buralib ochilishi bilan o'tishida, asosiy holatda tsiklobutenning barcha orbitallari simmetriyasi ham butadienning asosiy holatidagi orbitallari simmetriyasi bilan muvofiq kelavermaydi—korrelyatsiyalanavermaydi. Bu xulosa tsiklobutenning butadienga o'tishi va butadienning tsiklobutenga aylanish reaksiyasi uchun ham o'rindidir. Korrelyatsiya diagrammalarini tuzishda o'zgarishga uchrayotgan sistemadagi jami orbitallar belgilari ularning energiyasi ortib borish tartibida yozib chiqiladi va belgilarning o'ng tomoniga o'sha orbitallarning simmetriya tekisligi yoki o'qiga nisbatan simmetriyasi (A—antisimmetrik, S—simmetrik kabi) yoziladi. Shuningdek, ulardan hosil bo'ladigan orbitallar hamda ularning simmetriyalari ko'rsatiladi. Simmetriya tekisligi yassi tuzilishli tsiklobuten hamda butadien molekularini ikkiga bo'ladi va shu molekular tekisligiga perpendikulyar joylashadi.

Simmetriya o'qi esa molekular tekisliklarining o'rtasidan o'tadi va shu tekislikning ustida yotadi.

Reaksiyada hosil bo'ladigan mahsulotning MO lari diagrammaning o'ng tomonida ularning energiyalari ortib borishi tartibida joylashtiriladi. So'ngra reaksiyaga kirishayotgan moddalarning simmetrik orbitallari reaksiya mahsulotlarining simmetrik, antisimmetrik orbitallari esa antisimmetrik orbitallari bilan chiziq orqali tutashtiriladi. Reaksiyaga kirishayotgan va hosil bo'lgan birikmalarning bog'lovchi molekulyar orbitallarining simmetriyalari o'zaro korrelyatsiyalansa—muvofiq kelsa, reaksiya simmetriya jihatdan ruxsat qilingan bo'ladi. Agar reaksiyaga kirishayotgan moddalardan birining bog'lovchi molekulyar orbitali reaksiya mahsulotlarining ajratuvchi molekulyar orbitaliga, aksincha, reaksiya mahsulotining bog'lovchi molekulyar orbitali dastlabki moddalarning ajratuvchi molekulyar orbitallariga aylansa, ya'ni korrelyatsiyalansa, reaksiya simmetriya jihatdan ta'qiqlangan hisoblanadi. Yana bir muhim jihat, bir xil simmetriyalik orbitallarning kesishishi mumkin emas:



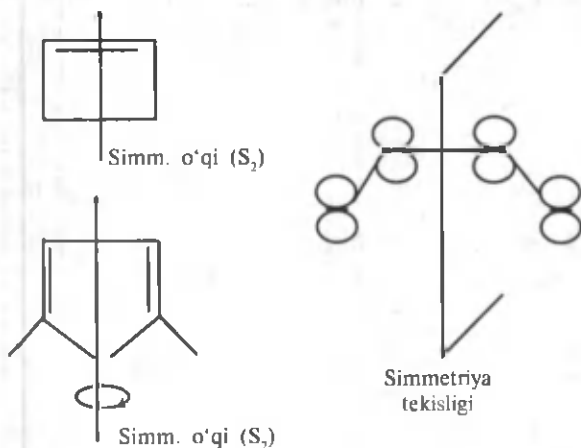
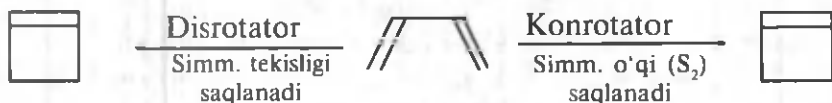
Yuqoridagi tsiklobutenning butadienga va aksincha o'tish reaksiyasi uchun korrelyatsiya diagrammasini tubandagicha ifodalanadi:



2.14 - rasm.

Ko'rinib turibdiki, asosiy holatdagi tsiklobutenning barcha orbitallari ham xuddi shunday holatdagi butadienning orbitallari bilan korrelyatsiyalanmagan. Tsiklobutenning butadienga yoki butadienning tsiklobutenga o'tish reaksiyasi ko'rilishining ahamiyati yo'q. Masalan, tsiklobutenning bog'lovchi molekulyar orbitali butadienning xuddi shunday simmetriyali ajratuvchi molekulyar orbitaliga aylanadi. Butadienning bog'lovchi orbitali esa, tsiklobutenning ajratuvchi molekulyar orbitaliga o'tadi. Har ikkala holda ham bog'lovchi molekulyar orbitallar ajratuvchilarga aylanadi. Jarayon energetik jihatdan nomaqbul va reaksiya simmetriya jihatdan ta'qiqlangandir.

Yana bir muhim jihat, halqaning disrotator ochilishida va yopilishida simmetriya tekisligi saqlanadi.



Tsiklobuten butadienga halqa konrotator ochilib o'tganda yoki aksincha, butadien tsiklobutenga uning konrotator buralishi natijasida aylanganida ikkinchi tartibli simmetriya o'qi saqlanadi*. Bu simmetriya o'qi tsiklobuten va butadien molekulari tekisligida yotadi. Simmetriya o'qi tsiklobutenda va butadienda molekuldagi uglerod atomlari orqali o'tgan tekislik bo'ylab joylashadi, ya'ni shu tekislikning ustida yotadi. Gantellarning pallalari bu

* Simmetriya o'qi, simmetriya elementlari va operatsiyalari haqida I bobda to'xtalangan.

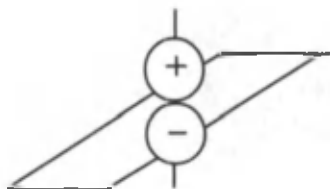
tekislikning ustida va ostida turadi. Ushbu o'qni 180° ga buralganda dastlabkiga nisbatan qarama-qarshi konfiguratsiya hosil bo'lsa, orbitallarning musbat pallasi manfiyga, aksincha, manfiylari musbatga aylansa, bu orbitalni antisimmetrik deyiladi. Agar 180° ga buralgandan so'ng orbitallarning pallalari o'z ishorasini o'zgartirmasa, ya'ni dastlabki holat yuzaga kelsa, molekulyar orbital simmetrik bo'ladi. Demak, simmetriya o'qi 360° ga buralganda simmetrik orbital ikki marta, antisimmetrik orbital esa bir marta o'zining dastlabki holatiga qaytadi. Simmetriya tekisligi esa tsiklogeksen va butadien molekulari yotgan tekislikka perpendikulyardir. Tekislikning o'ng va chap tomonida bir-birining ro'parasida joylashgan orbitallarning ishoralari bir xil bo'lsa, bu orbitallar simmetrik, qarama-qarshi bo'lganda esa antisimmetrik hisoblanadi. Masalan, butadienning ψ_1 bog'lovchi molekulyar orbitali simmetriya o'qiga nisbatan antisimmetrik, simmetriya tekisligiga nisbatan simmetrikdir. Orbitallar simmetriyasiga doir yana ushbu ma'lumotlarni eslatib o'tamiz:

1) ikkita orbital umumiy simmetriya elementlariga ega bo'lgandagina qo'shila oladi, ya'ni qoplanadi.

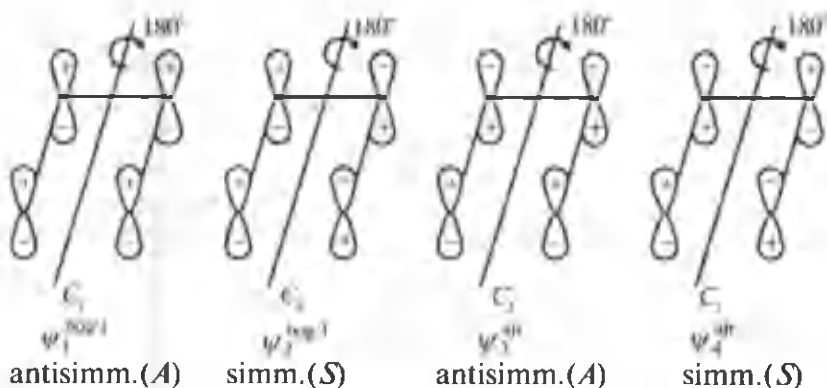
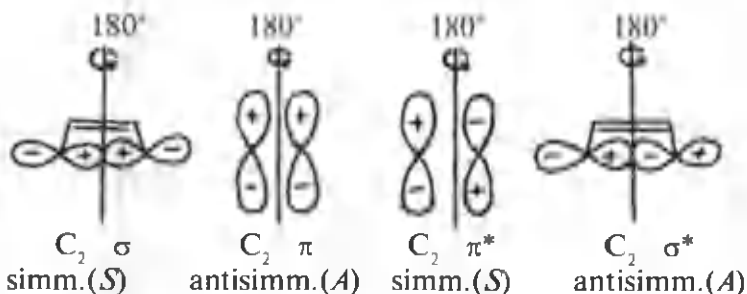
2) eng muhim simmetriya elementi orbitalning simmetriya tekisligiga hamda S_2 o'qqa nisbatan simmetrikligi yoki antisimmetrikligi, ya'ni orbitallar pallalarining ishoralari o'zgarganda orbitalning fazodagi o'z holatini saqlab qolishidir.

3) sferik s -orbitallar cheksiz simmetriya tekisligi va o'qiga ega.

4) istalgan p -orbital shu orbital pallalarining ichidan o'tgan o'qqa perpendikulyar joylashgan va pallalarni ikkiga bo'luvchi tekislikka nisbatan antisimmetrikdir.

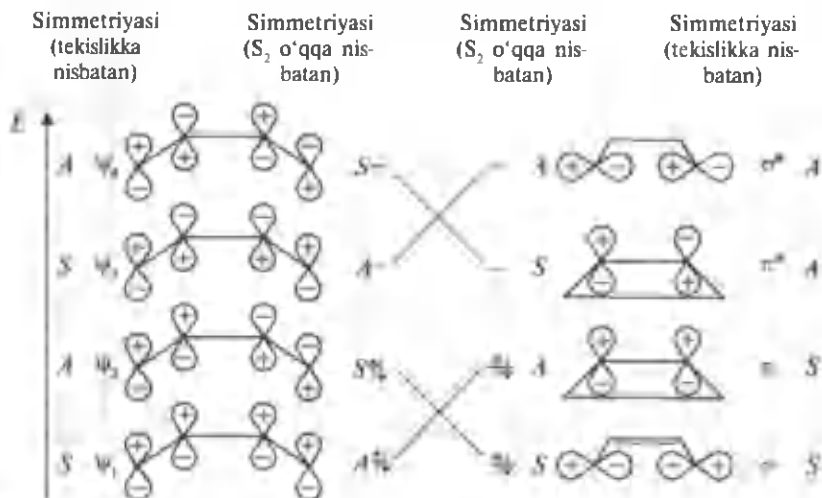


Ikkinchi tartibli simmetriya o'qiga nisbatan butadienning va tsiklobutenning orbitallarini hamda ularning simmetriyalarini keltiramiz:

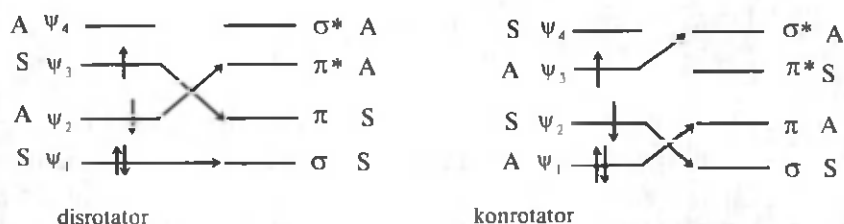


Simmetriya o'qi chizmada molekula tekisligining ustida joylashadi. U go'yo tsiklobuten molekulasi tekisligining o'rtasiga tashlab qo'yilgan va shu tekislikka «mahkamlangan» o'q ekanligi yuqorida ta'kidlangan edi.

Korrelyatsiya diagrammasi tuzilsa, u tubandagicha bo'ladi:



Shunday qilib, butadienning tsiklobutenga, aksincha, tsiklobutenning butadienga termik* konrotator o'tish reaksiyasi simmetriya jihatdan ruxsat qilingan jarayon hisoblanadi. Sababi, tsiklobutenning bog'lovchi molekulyar orbitallari butadienning bog'lovchi, ajratuvchilari esa ajratuvchi molekulyar orbitallari bilan korrelyatsiyalanadi. Butadienning tsiklobutenga fotokimyoviy disrotator va konrotator o'tishining korrelyatsiya diagrammasi tubandagicha ifodalanishi mumkin:

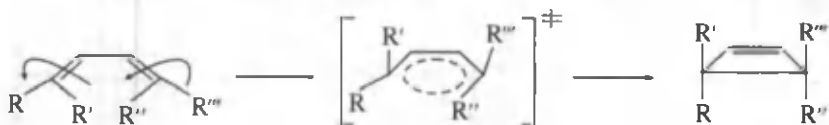


Elektrotsiklik va peritsiklik reaksiyalar kechishining stereospetsifligini tushuntirish uchun boshqa prinsipdan foydalanish ham, mumkin. U holda korrelyatsiya diagrammalarini tuzishga zaruriyat qolmaydi. Oraliq bosqichda hosil bo'ladigan faollangan kompleks aromatik yoki antiaromatik* tipga kirishini aniqlash zarur. Buning uchun Evans prinsipidan foydalaniladi. Unga ko'ra, termik peritsiklik reaksiyalar asosan aromatik tipdagi faollangan kompleks yoki o'tuvchan holatlar hosil bo'lishi bilan kechadi. Fotokimyoviy peritsiklik reaksiyalar esa shunday mahsulotlarga olib keladiki, bu mahsulotlar termik reaksiyalarda antiaromatik tipdagi faollangan komplekslar orqali hosil bo'ladi. O'tuvchan holatlarni aromatik va antiaromatik tiplarga ajratish Xyukkel va Myobius qoidasiga asoslanadi. Qoidalarni Xyukkel va Myobius topologiyasi ham deyiladi.

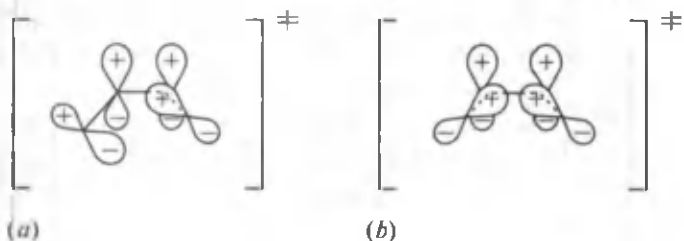
Elektronlar soni	O'tuvchan holat tipi	
	Xyukkel topologiyasi bo'yicha	Myobius topologiyasi bo'yicha
2	Aromatik	Antiaromatik
4	Antiaromatik	Aromatik
6	Aromatik	Antiaromatik
8	Antiaromatik	Aromatik

* Termik reaksiyalar kichik energiya, fotokimyoviy jarayonlar esa nisbatan katta energiya ta'sirida borishini va bu haqda shu bob oxirida so'z yuritilganini yana bir bor eslatib o'tamiz.

Ushbu aromatiklik va antiaromatiklik qoidasi molekularning asosiy holati uchun ham o'rinli deb hisoblaydilar. Misol tariqasida 1,4- dialmashingan butadienning halqalanishini ko'ramiz. Faollangan kompleksni klassifikatsiya qilishda butadienning qaysi π -molekulyar orbitali olinishining ahamiyati yo'q. Aytaylik, uning $\psi_1^{\text{bog'li}}$ orbitali olingan bo'lsin. U holda termik halqalanish konrotator mexanizmida sodir bo'ladi:

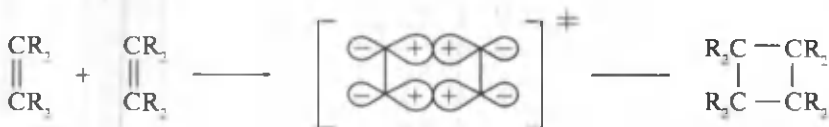


Chunki o'tuvchan holat yoki faollangan kompleks Myobius topologiyasi bo'yicha aromatikdir. Aynan mana shu hol halqalanish reaksiyasining stereospetsifik kechishini ta'minlaydi. Halqalanish jarayoni mahsuloti A da R' va R''' o'rinbosarlar sis-holatda joylashadi.



Disrotator halqalanish (b) da esa, faollangan kompleks yoki o'tuvchan holat Xyukkel topologiyasiga ko'ra, antiaromatik hamda (a) o'tuvchan holatga nisbatan 80 kJ/mol energiyani ko'p tutadi. Demak, termik faollashda disrotator halqalanish amalga oshmaydi. Lekin fotokimyoviy faollashda u oson boradi.

Orbital simmetriyaning saqlanish hamda Evans prinsiplari peritsiklik reaksiyalarga nisbatan qo'llaniladi. Masalan, ushbu peritsiklik reaksiya ko'riladigan bo'lsa:



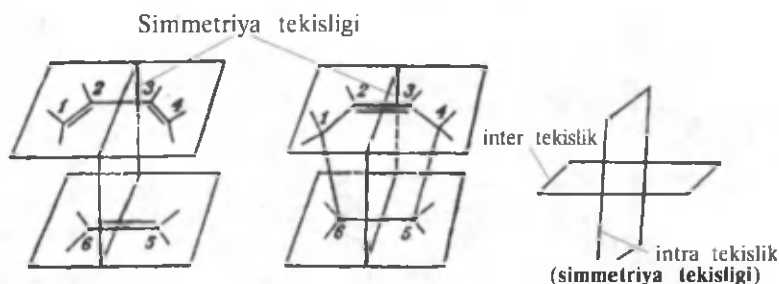
Faollangan kompleks antiaromatik, chunki Xyukkel topologiyasiga ko'ra 4 ta π -elektron tutadi. Reaksiya termik amalga oshmaydi. Jarayonning faollanish entalpiyasi (ΔH^\ddagger) katta. Foto kimyoviy faollashda dimerlanish oson kechadi va tsiklobutan

hosilalari olinadi. Reaksiya foto kimyoviy ruxsat qilingan, termik jihatdan esa taqiqlangandir.

Vudvord va Xoffmannning xizmatlari shundaki, ular bu qoidani boshqa tsiklobirikish reaksiyalariga ham tadbiiq qilishdi va ta'sirlashayotgan sistemalardagi π -elektronlar soni $4n+2$ ga teng bo'lsa tsiklobirikish reaksiyasi borishini, $4n$ sondagi π -elektronlar tutuvchi sistemalarda esa ushbu jarayonlar bormasligini—taqiqlanganligini ko'rsatib berishdi.

Tsiklobirikishda ishtirok etuvchi chetki orbitallarni tahlil qilish ham xuddi shunday xulosalarga olib keldi. Ta'sirlashayotgan moddalarning ko'pchiligi uchun chetki orbitallar dienning yuqori band (YUBMO), masalan, butadien uchun ψ_2 , alkenning quyi bo'sh molekulyar orbitali (QBMO) dir. Etilen uchun QBMO ψ_2 hisoblanadi. Reaksiya elektronning YUBMO dan QBMO ga ko'chib o'tishi bilan kechadi. Chunki aynan shunday o'tish ruxsat qilingandir.

Dien sintezi. Dien sintezi $[2+4]$ - tipdagi tsiklobirikish reaksiyalariga kiradi. Reaksiyada ishtirok etuvchi etilen va butadien molekularini ikkita parallel tekislikka joylashtirilib, har ikkala molekulani ikkiga bo'luvchi umumiy simmetriya tekisligi o'tkaziladi. Uni intra tekislik deyiladi. Reaksiyada hosil bo'ladigan tsiklogeksen ham xuddi shunday joylashtiriladi:



Dien va dienofil-etilen bir-biriga parallel tekisliklarda yaqinlashadilar. Dien *s*-*sis*-konformatsiyada bo'ladi. Ikkita parallel tekisliklarga perpendikulyar joylashgan simmetriya tekisligi butun reaksiya davomida saqlanadi.

2.15- rasmda etilen, butadien va tsiklobutenning orbitallari hamda etilen + butadien $[2+4]$ - tsiklobirikish reaksiyasining korrelyatsiya diagrammasi keltirilgan. Ko'rinib turibdiki, ushbu reaksiyalar ruxsat qilingan tipga kiradi. Chunki dastlabki moddalarning va reaksiya mahsulotining faqat bog'lovchi molekulyar

orbitallari o'zaro korrelyatsiyalangan. Ya'ni butadien va etilening bog'lovchi molekulyar orbitallari tsiklogeksenning faqat bog'lovchi molekulyar orbitallariga aylangan.

Butadienning tsiklobutenga va aksincha, tsiklobutenning butadienga konrotator o'tish reaksiyasida ko'rdikki, ushbu holda bog'lovchi MO lar bog'lovchilar bilan, ajratuvchilar esa ajratuvchi MO lar bilan korrelyatsiyalanadi.

Etilenning orbitallari



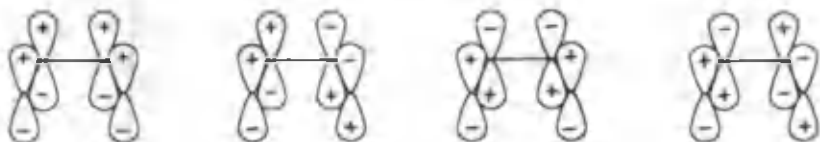
$$\Psi_{1(et)}^{bog'l}$$

Simm. (\mathcal{S})

$$\Psi_{2(et)}^{ajr}$$

Antisimm. (\mathcal{A})

Butadienning orbitallari



$$\Psi_{1(but)}^{bog'l}$$

Simm. (\mathcal{S})

$$\Psi_{2(but)}^{bog'l}$$

Antisimm. (\mathcal{A})

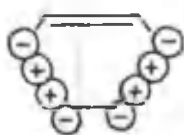
$$\Psi_{3(but)}^{ajr}$$

Simm. (\mathcal{S})

$$\Psi_{4(but)}^{ajr}$$

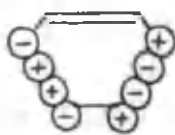
Antisimm. (\mathcal{A})

Tsiklogeksenning orbitallari



$$\sigma_{1(s)}^{bog'l}$$

Simm. (\mathcal{S})



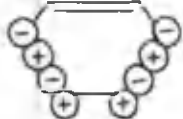
$$\sigma_{2(s)}$$

Antisimm. (\mathcal{A})



$$\pi_{(s)}^{bog'l}$$

Simm. (\mathcal{S})



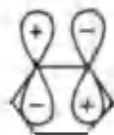
$$\sigma_{1(s)}^*$$

Simm. (\mathcal{S})



$$\sigma_{2(s)}^*$$

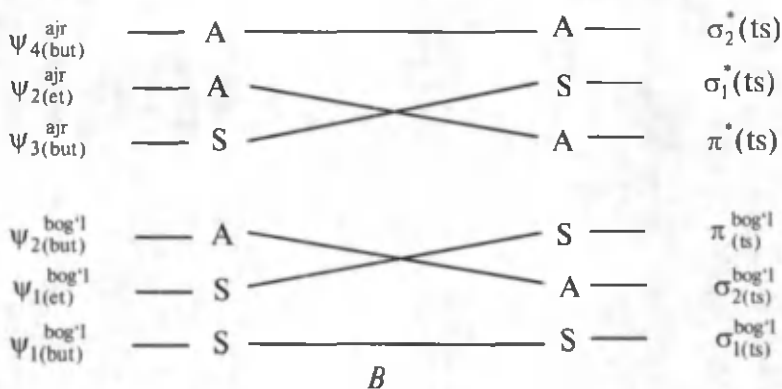
Antisimm. (\mathcal{A})



$$\pi_{(s)}^*$$

Simm. (\mathcal{S})

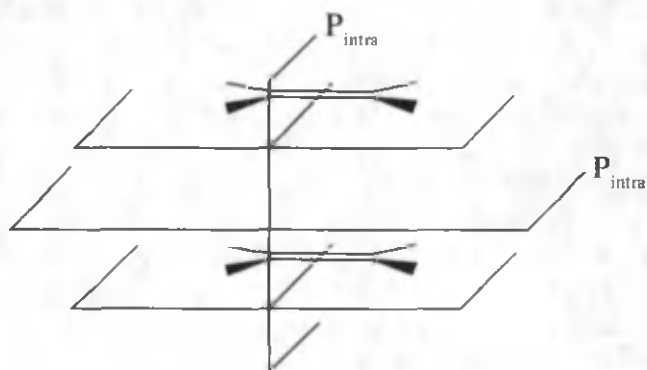
\mathcal{A}

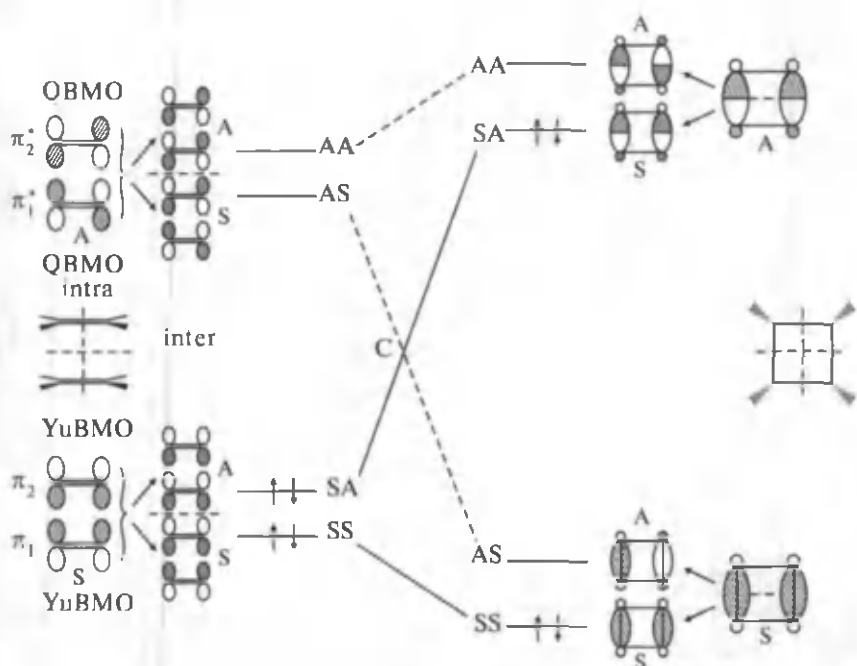


2.15- rasm. Etilen, butadien va tsiklogeksenning orbitallari, ularning simmetriyalari (A) hamda etilen, butadien va tsiklogeksenning orbitallarining korrelyatsiya diagrammasi (B).

Etilenning anfas-parallel tekisliklarda dimerlanish reaksiyasiga to'xtalib o'tamiz. Ushbu jarayon foto kimyoviy reaksiya hisoblanib, bunda ikkita etilen molekulasidagi π - bog'lar, tsiklobutenning ikkita sigma bog'iga aylanadi.

Molekulalar joylashadigan parallel tekisliklardan biri — Rintra har ikkala molekula uchun umumiy bo'lgan simmetriya tekisligi bo'lsa, ikkinchisi — Rinter etilen molekulari tekisliklari o'rtasida yotuvchi, alohida etilen molekularidagi orbitallardan turli hil kombinatsiyalar yordamida tsiklobutenning MO larini hosil qilishda asosiy simmetriya tekisligidir.





2.16 - rasm. Etilenning anfas dimerlanish reaksiyasi uchun Vudvord – Xoffman bo'yicha korrelyatsiya diagrammasi.

Har ikkala ta'sirlashayotgan molekula uchun umumiy bo'lgan simmetriya tekisligini lokal simmetriya tekisligi deyiladi. Ta'sirlashayotgan molekularning har birining alohida olingan molekulyar orbitallarini ham lokal molekulyar orbital deb atash qabul qilingan. Yuqoridagi ikkita etilen molekulasining anfas dimerlanish reaksiyasida lokal simmetriya tekisligi hisoblangan R_{inter} , ikkita etilen molekulasining lokal molekulyar orbitallarini kombinatsiyalab, tsiklobutanning molekulyar orbitallarini hosil qilishga imkon beradi. R_{intra} tekislikka nisbatan simmetriya qaysi lokal orbitallar — ikkita simmetrik (S) yoki antisimmetrik orbitallar o'zaro qoplana olishi — kombinatsiya qila olishi mumkinligini belgilaydi. 2.16-rasmdan ko'rinadiki, R_{intra} tekislikka nisbatan simmetrik hisoblangan π_1 va π_2 -orbitallarning kombinatsiyasi natijasida, R_{inter} tekislikka nisbatan antisimmetrik hamda simmetrik bo'lgan ikkita juftlik — A va S olinadi. Simmetrik juftlik (S) π_1 va π_2 -bog'lovchi orbitallarning rasmda ko'rsatilgandek joylashishidan hosil bo'ladi. π_1 -bog'lovchi MO C – C bog' bo'ylab 180° ga buralsa, antisimmetrik juftlik (A) yuzaga keladi. Shunga

o'xshash, R_{intra} ga nisbatan antisimmetrik π_1^* va π_2^* -orbitallar ham simmetrik (S) hamda antisimmetrik (A) juftlik hosil qiladi. π_1^* va π_2^* -orbitalarning rasmdagidek joylashishidan S (simmetrik), π_1^* orbitalning $C-C$ bog' bo'ylab 180° ga buralishidan A juftlik olinadi. Dimerlanish reaksiyasi mahsuloti — tsiklobutanda yangidan ikkita sigma bog'lar hosil bo'ladi. Ushbu holda lokal simmetriya Rinter tekislikka nisbatan aniqlanadi. Chunki bu tekislik yangidan hosil bo'ladigan $C-C$ sigma bog'larni kesib o'tadi. σ_{C-C} yoki σ_1^{bort} va σ_2^{bort} -orbitallar R_{intra} tekislikka nisbatan simmetrik, σ_1^* va σ_2^* lar esa antisimmetrikdir. Istalgan orbital simmetrik yoki antisimmetrikdir. Bitta orbital ikkita simmetriya belgisiga ega. 2.16-rasmda reagentning to'rtta $\pi_1, \pi_2, \pi_1^*, \pi_2^*$ va reaksiya mahsulotining ham to'rtta $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_1^*, \sigma_2^*$ -orbitalari o'rtasidagi korrelyatsiya keltirilgan. Har bir juftlikning intra va inter tekisliklari bo'yicha simmetriyalari ko'rsatilgan.

Masalan, etilenning π_1 bog'lovchi molekulyar orbitali har ikkala R_{intra} va R_{inter} tekisliklar bo'yicha simmetrik, π_2 -orbitali esa intratekislik bo'yicha simmetrik, inter tekislikka nisbatan antisimmetrik hisoblanadi. Hosil bo'ladigan tsiklobutanning σ_1 -bog'lovchi MO har ikkala tekislik bo'yicha simmetrik, σ_2 -bo'lsa, inter tekislikka nisbatan simmetrik, intra tekislik bo'yicha antisimmetrikdir. Tsiklobutanning σ_1 -bog'lovchi molekulyar orbitali π_1^* hamda π_2^* , σ_2 -bog'lovchi molekulyar orbitali esa, π_1 va π_2 -orbitalardan hosil bo'ladi. Ko'rinadiki, etilen molekularining SA simmetriyasi π_2 -bog'lovchi MO tsiklobutanning xuddi shunday simmetriyasi ajratuvchi σ_1^* MO bilan korrelyatsiyalanadi. Tsiklobutanning bog'lovchi σ_2 va etilenning π_1^* -(AS) orbitalari ham xuddi shunday. Demak, reaksiya bormasligi zarur. Chunki π_2 SA bog'lovchi molekulyar orbitaldagi ikkita elektron juda katta energetik to'siqni yengib, σ_1 ga ko'chib o'tishi zarur. Ushbu elektronlar energiyasi C nuqtadagi energiya qiymatiga yetgandan so'nggina bu o'tish sodir bo'ladi. Boshqacha aytganda, sistema o'tuvchan holatga erishishi uchun ikkita bog'lovchi π -elektronlar — bitta qo'shbog' energiyasiga teng miqdordagi energiya (270 kJ/mol) sarflash kerak bo'ladi. Bu ancha katta miqdor energiyadir va shu bois reaksiya termik bora olmaydi. Juda katta energiyali nurlar ta'sirida foto kimyoviy jihatdan amalga oshadi.

Organik reaksiyalarni termik va fotokimyoviy tiplarga ajratishning mohiyati tubandagicha. Termik reaksiyalar molekularning issiqlik harakati tufayli to'qnashish natijasi bo'lsa, foto kimyoviy reaksiyalarda molekular yorug'lik kvanti $h\nu$ ni yutib, nisbatan yuqori energiyali holatga o'tadi. Shundan so'ng kimyoviy o'zgarishga uchraydi. Fotokimyoviy reaksiyalarda o'ziga xos ko'p halqali birikmalar hosil bo'ladi va ularni termik reaksiyalar yordamida olib bo'lmaydi. Termik reaksiyalarni ba'zan moddalarning asosiy, fotokimyoviy reaksiyalarni esa hayajonlangan holatidagi reaksiyalar ham deyiladi. Ba'zan bir xil dastlabki moddalar uchun termik va fotokimyoviy reaksiyalarda turli xil reaksiya mahsulotlari hosil bo'ladi.

Vudvord — Xoffman qoidasidan shunday umumiy xulosa kelib chiqadiki, foto kimyoviy reaksiyalar termik reaksiyalarga qarama-qarshidir. Bu o'zaro bir-birini to'ldiruvchi bog'liqlikning fizik mohiyati shundaki, ta'qiqlangan termik reaksiyalardagi yuqori energetik to'siq, ta'sirlashayotgan moddalarning hayajonlangan holatlarida kuchli ta'sirlashishiga imkon beradi. Aynan ana shu yuqori energetik to'siq fotokimyoviy reaksiyaning effektiv borishini ta'minlaydi.

Dastlab bo'sh bo'lgan yoki to'lgan bir xil simmetriyali orbitallar molekulyar orbital (MO) hosil qilib qo'shiladi. Bunda yangi bog'lar hosil bo'ladi. Reaksiya davomida saqlanadigan simmetriya elementlariga nisbatan faqat bir xil simmetriyali bog'lovchi yoki ajratuvchi orbitallar qo'shilaoladi. Yuzaga keladigan yangi bog'lar, uzilayotgan bog'larniki bilan bir xil simmetriyaga ega bo'lishi talab qilinadi. Agar shunday bo'lmasa, reaksiya ta'qiqlangandir. Ularning simmetriyasi mos kelsa, kesishmaslik qoidasiga ko'ra bu orbitallar kesishmaydi. Orbitallar kesishmasa va hayajonlangan mahsulotga olib kelsa, shuningdek, hosil bo'lgan hamda uzilgan bog'lar simmetriyasi bir hil bo'lsa, reaksiya ruxsat qilingan hisoblanadi. Yuzaga keladigan va uziladigan bog'lar bir xil simmetriga ega bo'lmasa, reaksiya ta'qiqlangan sanaladi.

Vudvord — Xoffman elektrotsiklik reaksiyalarda halqaning ochilishi va yopilishi bilan kechadigan reaksiyalar, shuningdek, boshqa peritsiklik jarayonlar uchun ham umumiy qoidalar ishlab chiqishdi. Bu qoidalar tubandagilardir.

1) m ta π -elektron tutuvchi sistemada ($m = 4n + 2$; $n = 0, 1, 2, 3, \dots$) disrotator jarayonda termik reaksiya, konrotator jarayonda esa fotokimyoviy reaksiya borishi mumkin.

2) m ta π -elektron tutuvchi sistemada ($m = 4n$, $n = 0, 1, 2, 3, \dots$) sistemaning asosiy holatida reaksiya konrotator jarayonda termik, disrotator jarayonda esa fotokimyoviy kechadi.

π - elektronlar soni	Termik reaksiyalar	Fotokimyoviy reaksiyalar
2	Disrotator	Konrotator
4	Konrotator	Disrotator
6	Disrotator	Konrotator
8	Konrotator	Disrotator

3) m ta π -elektron tutuvchi sistema k ta xuddi shunday sistema bilan ta'sirlashganda, agar $m+k=4n+2$ bo'lsa termik reaksiya, $m+k=4n$ hollarda esa fotokimyoviy reaksiyalar juda oson boradi. Har qaysi birikma ikkitadan π -elektron tutsa, masalan, ikki molekula etilendan tsiklobutan hosil bo'lishida molekular fotokimyoviy ta'sirlashadi. Termik reaksiya bormaydi. Ta'sirlashayotgan molekulalardan biri ikkita, ikkinchisi to'rtta π -elektronga ega bo'lsa, etilen va butadiendan tsiklobutenning hosil bo'lishida faqat termik reaksiya boradi. Fotokimyoviy reaksiya esa amalga oshmaydi.

Yana bir muhim jihat, sinxron reaksiyalarda hosil bo'lishi mumkin bo'lgan bir nechta stereoisomerdan faqat bittasi olinadi.

4) Korrelyatsiya diagrammalarini tuzishda reaksiyaga kirishayotgan va hosil bo'ladigan moddalar molekulyar orbitallari-ning simmetriya tekisligiga yoki simmetriya o'qiga nisbatan simmetriyasi saqlanishini unutmaslik lozim. Istalgan sinxron jarayonda dastlabki moddalarning orbitallari xuddi shunday simmetriyali reaksiya mahsulotlarinikiga aylanadi. Agar reaksiya mahsulotlarining asosiy holatidagi yuqori band molekulyar orbitallari reaksiyaga kirishayotgan moddalarning asosiy holatidagi orbitallari simmetriyasi bilan bir xil bo'lsa — korrelyatsiyalansa, reaksiya termik jihatdan ruhsat qilingan bo'ladi va past temperatura, kam energiya bilan kechadi. Aksincha, reaksiya mahsulotlarining asosiy holati dastlabki moddalarning g'alayonlangan holati bilan korrelyatsiyalanganda, reaksiyalar termik jihatdan ta'qiq-langan sanaladi. Lekin ular fotokimyoviy — katta energiya ta'sirida, masalan, reagentlarga nur tushirilganda borishi mumkin. Etilenning fotokimyoviy dimerlanish reaksiyasi bunga misoldir. Qoplanayotgan orbitallarning ishoralari mos kelsa, maksimal

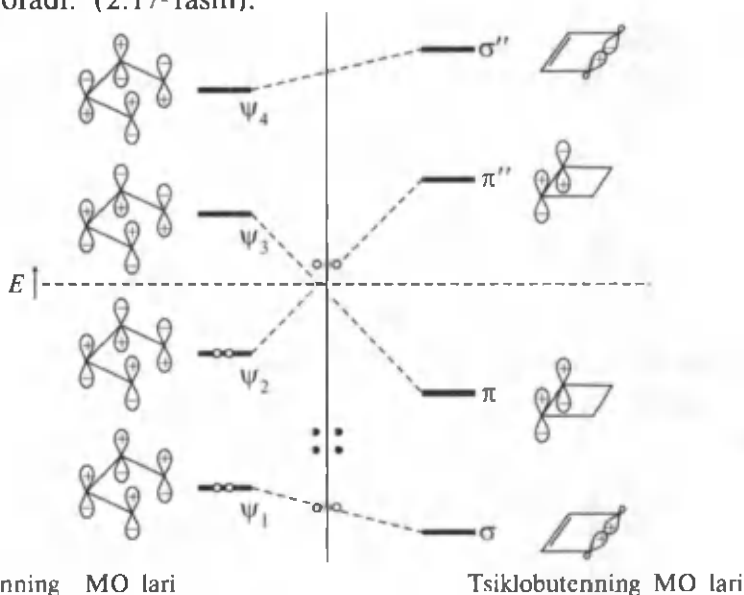
qoplanish sodir bo'ladi. Maksimal qoplanish amalga oshsa, reaksiyaning faollanish energiyasi kichik va u simmetrik ruxsat qilingandir.

Korrelyatsiya diagrammalarini tuzishning nazariy asoslari

Hozirgi paytda sinxron reaksiyalarni o'rganishga bag'ishlangan juda ko'p tadqiqotlar hamda izlanishlar mavjud bo'lib, ularning deyarli barchasi molekulyar orbitallar usuliga asoslanadi va nazariy jihatdan o'zaro bog'langan. Fazaviy uzluksizlik prinsipi, korrelyatsiya diagrammalari, chetki orbitallar usuli, aromatik o'tuvchan holat konsepsiyasi va Vudvord — Xoffman qoidasi shular jumlasidandir. Korrelyatsiya diagrammalarini simmetrik o'tuvchan holatlar orqali kechuvchi simmetrik sistemalarga tadbiiq qilinishi mumkin, ya'ni usul cheklangan. Bu usulda reaksiyaga kirishayotgan va hosil bo'lgan moddalarning orbitallari, aniqrog'i, reaksiya davomida o'zgarishga uchraydigan bog'larning orbitallari ularning energiyalari ortib borishi tartibida joylashtirib chiqilishi va ularning simmetriya operatsiyalari — ko'zguda aks etish, buralishga nisbatan simmetrik yoki antisimmetrikligi aniqlanadi. Keyin ularni korrelyatsiyalanadi. Usul asoslari yuqorida ko'rib o'tildi. Turli reaksiyalar uchun eng muhimi o'tuvchan holatning energiyasini aniqlashdir. Masalan, geksatrien-1,3,5 ning tsiklogeksadienga konrotator yoki disrotator o'tishida qaysi birining o'tuvchan holatida orbitallarning o'zaro ta'sirlashishi eng maqbulligini aniqlash kerak bo'ladi. Konrotator va disrotator o'tishda ham bitta moddaning o'zi o'zgarishga uchraganidan, har ikkala reaksiyaning o'tuvchan holatlarining nisbiy energiyasini bilish, ularning qaysi biri tezroq borishini aniqlashga imkon beradi. O'tuvchan holatning nisbiy energiyasini aniqlashda ikkita yo'ldan borildi. Ulardan birinchisi reagentning molekulyar orbitallari reaksiya mahsulotlarinikiga aylanganda reaksiyaning o'zgarishini tahlil qilishga asoslanadi. Shunisi borki, dastlabki moddalar — reaksiya mahsulotlari o'tishdagi energiya o'zgarishini bilish, o'tuvchan holatning energiyasi to'g'risida bevosita ma'lumot berolmaydi. Chunki, o'tuvchan holatning energiyasi ana shu holatlarning oralig'ida yotadi. U yoki bu sinxron reaksiyaning o'tuvchan holatini to'g'ridan-to'g'ri tahlil qilishga asoslangan boshqa usul, o'tuvchan holatdagi elektron ta'sirlar uni barqarorlashtirishi yoki beqarorlashtirishini aniqlashdan,

ya'ni o'tuvchan holatning energiyasini baholashdan iborat. O'tuvchan holat energiyasini bilvosita baholashga korrelyatsiya diagrammalari kiradi. Ushbu usulda ilk bor qilinadigan ish jarayonda ishtirok etuvchi bog'larni aniqlashdir. Keyin reagent va reaksiya mahsulotlarining molekulyar orbitallari tuziladi. Bunda eng muhimi orbitallarning simmetriyasi hisoblanadi. p -orbitallarning har bir bo'lagi algebraik belgiga ega ekanligi ma'lum. Orbitallar ta'sirlashganda sistema barqaror holatga olib kelish yoki kelmasligi ana shu belgilarga bog'liq. Orbitallarning nisbiy fazalari reagent va mahsulotning molekulyar orbitallarini ularning energiyasiga qarab joylashtirishda muhim rol o'ynaydi. Masalan, butadien uchun nisbatan barqaror orbital gantellarning barchasining bir tomoni bir xil ishoraga ega bo'lgan ψ_1 molekulyar orbitaldir. Bir xil ishorali orbitallarning qoplanishi maqsadga muvofiq. Chunki, bunda elektron zichlik ikkita yadro o'rtasida ortadi va ular orasida bog'lovchi ta'sir yuzaga keladi. Turli ishoraga ega bo'lgan orbitallarning qoplanishi maqbul emas. Buni ajratuvchi ta'sir deyilishi ma'lum.

Butadienning orbitallarining energiyalari pastdan yuqoriga tomon $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ tartibda, ajratuvchi ta'sir kuchayishi bilan ortib boradi. (2.17- rasm).



2.17- rasm. Butadien \rightleftharpoons tsiklobuten o'tishlar uchun korrelyatsiya diagrammasi.

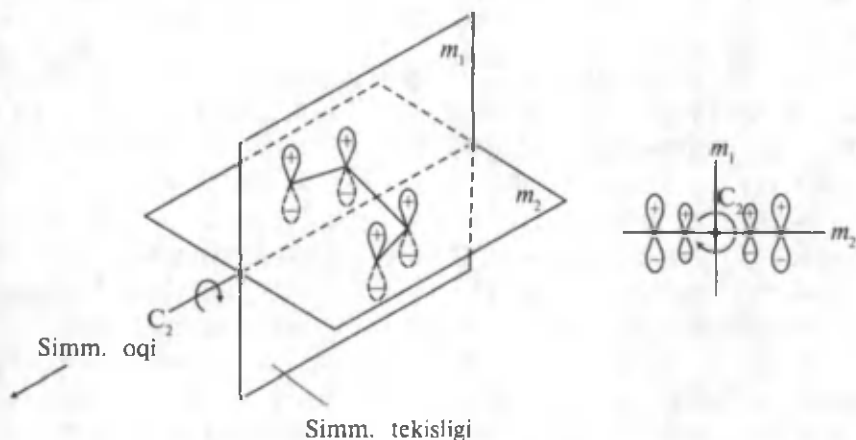
Reagent va mahsulot o'rtasida o'tuvchan holat joylashadi. O'tuvchan holat energiyasi kuchli darajada reagentning ayrim orbitallari mahsulotning molekulyar orbitallariga aylanishidagi energiya o'zgarishlariga bog'liq. 2.17-rasmda mumkin bo'lgan ikki xil korrelyatsiya — nozik va yo'g'on punktir chiziqlar bilan keltirilgan. Bularning biri butadienning tsiklobutenga konrotator, ikkinchisi esa disrotator o'tishiga muvofiq keladi va hali bunga keyinroq yana to'xtalamiz. 2.17-rasmda keltirilgan orbitallar korrelyatsiyasini quyidagicha ifodalash mumkin:

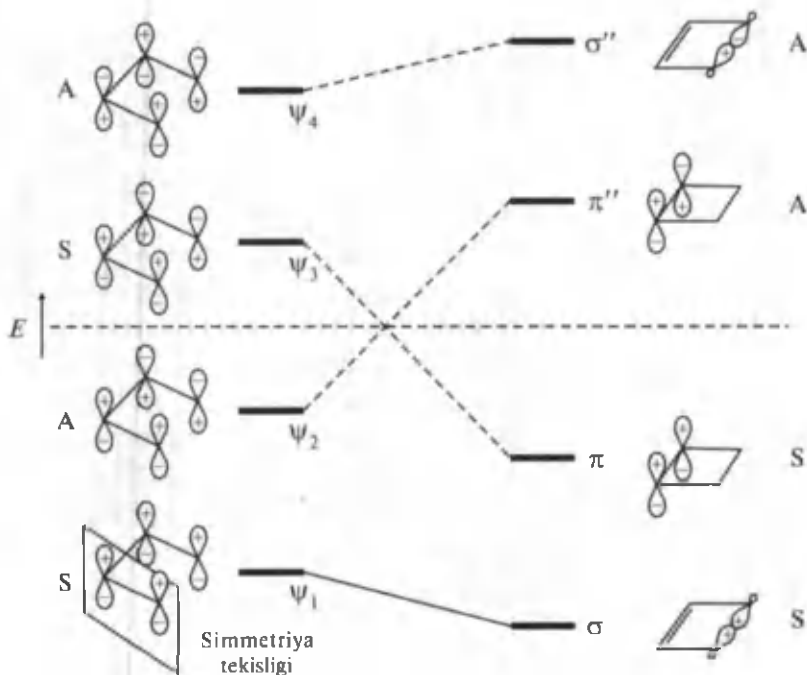
Yo'g'on punktir chiziq	Nozik punktir chiziq
$\psi_1 \leftrightarrow \pi$	$\psi_1 \leftrightarrow \sigma$
$\psi_2 \leftrightarrow \sigma$	$\psi_2 \leftrightarrow \pi^*$
$\psi_3 \leftrightarrow \sigma^*$	$\psi_3 \leftrightarrow \pi$
$\psi_4 \leftrightarrow \pi^*$	$\psi_4 \leftrightarrow \sigma^*$

Eslatma: Qarama-qarshi strelka „korrelyatsiyalanadi“ degan ma'noni bildiradi.

Reaksiyada halqa yopilib tsiklobuten hosil bo'ladi. Avvalo butadienning tsiklobutenga termik o'tishida o'tuvchan holat energiyasiga yuqoridagi jadvalda keltirilgan korrelyatsiyalar qanday ta'sir ko'rsatishi bilan tanishamiz. Reaksiyada butadienning ψ_1 va ψ_2 bog'lovchi molekulyar orbitallarida joylashgan to'rtta elektron ishtirok etganidan, butadienning asosiy holatini $\psi_1^2 \psi_2^2$ kabi ifodalash mumkin. Ikkita elektron ψ_1 , qolgan ikkitasi esa orbitalda joylashgan. Yo'g'on punktir chiziq bilan ifodalangan korrelyatsiya ko'riladigan bo'lsa, ushbu holda o'tuvchan holatdagi elektronlar energiyasi ψ_1 va ψ_2 dan chiqarilgan yo'g'on punktir chiziqlarning vertikal chiziq — o'q bilan kesishgan joyiga muvofiq keladi. Nozik punktir chiziq bo'ylab borilsa, o'tuvchan holatdagi elektronlar energiyasini ψ_1 va ψ_2 dan chiqarilgan nozik chiziqlarning vertikal o'q bilan kesishgan joylari ifodalaydi. Har ikkala-nozik va yo'g'on punktir chiziqlarning vertikal o'q bilan

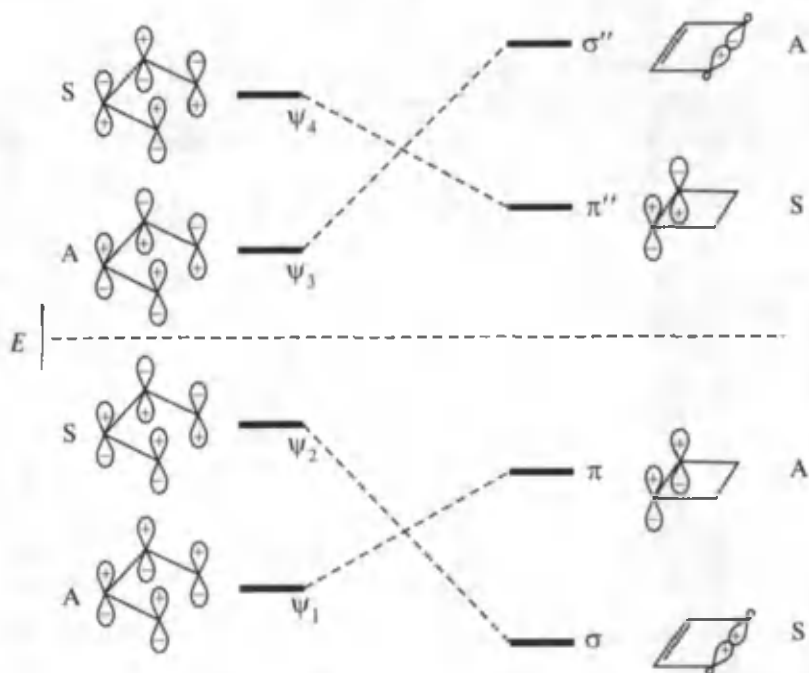
kesishgan joylari muvofiq ravishda oq va qora halqachalar bilan belgilangan. Ko'rinib turibdiki, jarayonning ikki xil o'tuvchan holatlari energiyalari butunlay farq qiladi. Yo'g'on punktir chiziq bilan ifodalangan holda o'tuvchan holat energiyasi ancha kam va jarayon ruxsat qilingan. Nozik punktir chiziq bilan belgilangan va nisbatan yuqori energiya talab qiladigan jarayon esa ta'qiqlangandir. Ushbu xulosalarga reagent va mahsulotning elektron holatlarini ko'rib chiqish asosida kelish ham mumkin. Korrelyatsiya diagrammalarini tuzishda, agar asosiy elektron holatlar, ya'ni normal holat—normal holat o'zaro korrelyatsiyalansa, reaksiyalar simmetrik ruxsat kilingan bo'lishi ma'lum. Asosiy holat nisbatan katta energiyali hayajonlangan xolat bilan korrelyatsiyalanganda esa, reaksiyalar simmetrik ta'qiqlangan hisoblanadi. Yuqoridagi diagrammada reaksiyaning nozik punktir chiziq bilan ko'rsatilgan kechish yo'lida ψ_1 bog'lovchi MO bog'lovchi σ (sigma) MO bilan, ψ_2 bog'lovchi molekulyar orbital esa ajratuvchi π^* molekulyar orbital bilan korrelyatsiyalanadi.





2.18-rasm. Butadien \rightleftharpoons tsiklobuten disrotator o'tishlar uchun korrelyatsiya diagrammasi.

$\psi_2 \leftrightarrow \pi^*$ da juda katta energetik to'siq (elektronlar uchun to'siq ham deyiladi) mavjud va shu boisdan reaksiya energetik jihatdan ta'qiqlangan. Yo'g'on punktir chiziq bilan ifodalangan reaksiyaning kechish holatida esa butadienning asosiy holati ($\psi_1\psi_2$) tsiklobutenning xuddi shunday holati bilan korrelyatsiyalanadi: $\psi_1 \leftrightarrow \pi$ va $\psi_2 \leftrightarrow \sigma$. Reaksiyada energetik to'siq mavjud emas va u ruxsat qilingandir. Umumiy holda, agar korrelyatsiya diagrammasi tuzilsa, diagrammada asosiy, ya'ni normal energetik holatlar o'zaro korrelyatsiyalansa, reaksiya simmetrik ruxsat qilingan hisoblanadi. Termik reaksiyalarda shunday bo'ladi. Asosiy energetik holatlar hayajonlangan holatlar bilan korrelyatsiyalanganda esa, jarayon simmetrik ta'qiqlangandir. Fotokimyoviy reaksiyalarda, reagent va mahsulotning hayajonlangan holatlari o'zaro korrelyatsiyalanganda jarayon ruxsat qilingan hisoblanadi. Butadienning tsiklobuten hosil qilib halqalanishi disrotator va konrotator sodir bo'lishi mumkinligi va butadien molekulasini ikkinchi tartibli simmetriya o'qiga ega ekanligi ko'rib o'tildi.



2.19 - rasm. Butadien \rightleftharpoons tsiklobuten konrotator o'tishlar uchun korrelyatsiya diagrammasi.

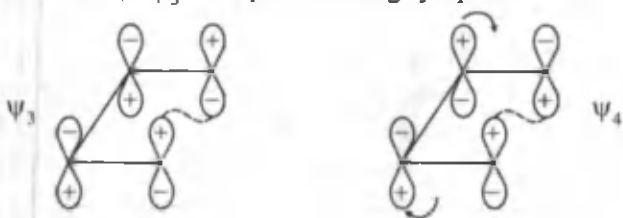
Simmetriya tekisligi ham, simmetriya o'qi ham $C_2 - C_3$ bog'ning o'rtasidan o'tadi. $C_1 - C_2$ va $C_3 - C_4$ bog'lar tekislikning qarama-qarshi tomonlarida joylashadi. Butadien \rightleftharpoons tsiklobuten disrotator o'tishlarda simmetriya tekisligi, butadien \rightleftharpoons tsiklobuten konrotator o'tishlarda esa ikkinchi tartibli simmetriya o'qi (C_2) saqlanishi ma'lum.

Darhaqiqat, chizmada eng pastda chap tomondagi butadienning orbitallarini C_2 o'q bo'ylab 180° ga burilsa, orbitallarining pallari dastlabkisiga nisbatan qarama-qarshi joylashgan — antisimmetrik holat yuzaga keladi. Xuddi shu ishni ψ_2 bilan qilinsa, dastlabki (ψ_2) orbital hosil bo'ladi. Shu boisdan ψ_2 simmetrik hisoblanadi. Disrotator jarayonda simmetriya tekisligi saqlanganidan, orbitallar simmetriyasi — S yoki A ham reaksiya davomida o'zgarmaydi. Reagentning simmetrik orbitali reaksiya mahsulotining simmetrik, antisimmetrik orbitali esa antisimmetrik orbitaliga aylanadi, ya'ni o'zaro korrelyatsiyalanadi. Reagentning antisimmetrik orbitali mahsulotning simmetrik orbitaliga aylana olmaydi. Korrelyatsiya diagrammalarini tuzishda oxirgi qilinadigan

ish bir xil simmetriyali orbitallarni chiziq bilan bir-lashtirish ekanligi va bunda kesishmaslik qoidasi amal qilishi, bir xil simmetriyali orbitallar kesishmasligi ma'lum. Korrelyatsiya diagrammalarida reaksiyaning koordinatasi bo'ylab borilsa nima uchun ba'zi orbitallarning energiyalari ortadi, ba'zilariniki esa kamayadi, ya'ni punktir chiziqlar yuqoriga ko'tariladi yo pastga tushadi degan savol tug'iladi. Ushbu masalaga oydinlik kiritish uchun butadienning ψ_1 va ψ_2 orbitallarining halqa hosil qilib konrotator yopilishini ko'ramiz:



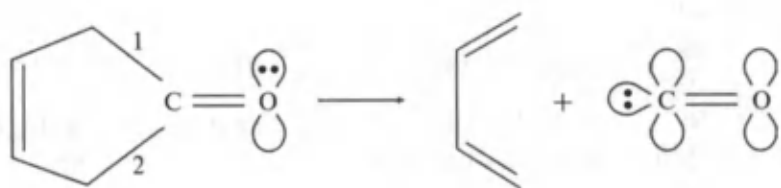
Halqalanish sodir bo'la boshlashi bilan ψ_1 da ajratuvchi ta'sir kuchayadi va energiya orta boshlaydi. ψ_2 da esa pallalar yaqinlashishi bilan bog'lovchi ta'sir ortib, energiya kamayadi. Shunga o'xshash, ψ_3 da pallalarning yaqinlashishi



energiyaning ortishiga, ψ_4 da esa kamayishiga olib keladi (2.18-rasmga qarang).

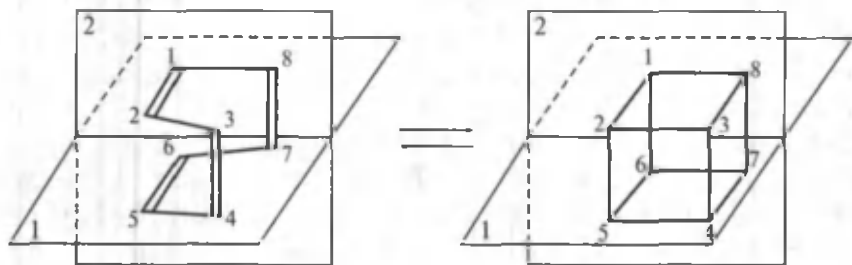
2.18 va 2.19 diagrammalar 2.17 bilan o'xshashligini sezish qiyin emas. 2.18 diagramma 2.17-rasmdagi nozik, 2.19 diagramma esa yo'g'on punktir chiziqlar bilan ifodalangan holat bilan bir xildir. Demak, reaksiyaga kirishayotgan moddalar — o'tuvchan holat hosil bo'lgan moddalarning energetik xarakteristikalarini o'rgangan holda kelingan xulosalarga, ta'sirlashayotgan moddalar hosil bo'lgan moddalar orbitallarining simmetriyalarini taqqoslash asosida kelish ham mumkin ekan. Ushbu taqqoslashdan yana butadienning tsiklobutenga konrotator halqalanishida jarayonning termik kechishi ruxsat qilingani, fotokimyoviy kechishi esa ta'qiqlangani kelib chiqadi.

Korrelyatsiya diagrammalarini tuzishning nazariy asoslarini ko'rib chiqish nihoyasida yana quyidagilarni ta'kidlab o'tamiz. Jarayon orbital simmetriyasining saqlanish prinsipiga xilof kechganday bo'lib ko'ringan barcha hollarda, u har tomonlama batafsil tahlil qilinishi lozim. Bundan tashqari, molekulaga yetarli energiya berib, zarur bo'lgan elektron konfiguratsiyaga o'tkazish mumkin bo'lganda, simmetriya jihatdan ta'qiqlangan reaksiyani ham amalga oshirish mumkin. To'g'ri, kamdan-kam hollarda molekula bunday xossani namoyon qiladi. Lekin boshqacha kechish yo'li bo'lmasa va energiya yetarli bo'lganda jarayon simmetrik ta'qiqlangan yo'nalishda ham bora oladi. Korrelyatsiya diagrammalari tuzishni ikkinchi tartibli simmetriya o'qi yoki simmetriya tekisligiga ega bo'lgan sistemalar uchun qo'llash mumkinligini unutmazlik lozim. Yana bir muhim jihat shundan iboratki, diagrammalarni tuzishda foydalaniladigan simmetriya elementlari — simmetriya o'qi yoki simmetriya tekisligi, reaksiya davomida uziladigan yoki hosil bo'ladigan bog'larni kesib o'tishi shart. Aks holda, korrelyatsiya diagrammasi noto'g'ri xulosalarga olib keladi. Tanlangan simmetriya elementi — o'q yoki tekislikka nisbatan ko'rib chiqilayotgan barcha orbitallar simmetrik yoki antisimmetrik bo'lganda ham, ushbu simmetriya elementi tahlil uchun yaroqsiz hisoblanadi. Chunki bundan reaksiya qa'tiy ruxsat qilingan degan xulosa kelib chiqadi. Lekin bu xulosa doim o'rinli bo'lavermaydi. Nihoyat, reaksiyada ishtirok etuvchi va korrelyatsiya diagrammasiga kiritiladigan σ -, π - va n - orbitallarni aniq belgilab olish kerak bo'ladi. Bunda diagrammaning chap tomonidagi har bir tipdagi simmetriya pog'onalari soniga, o'ng tomonda ham. xuddi shunday pog'onalar muvofiq kelishi shart. Barcha hollarda σ - va π - pog'onalarga σ - va π - lar muvofiq keladi. Lekin n - umumlashmagan elektron juft joylashgan orbitallar bundan mustasno. Masalan, tsiklopentenonning butadien va uglerod (II)-oksid hosil qilib parchalanish reaksiyasida uglerod—uglerod



qo'sh bog'ning π va π^* , uzilayotgan uglerod — uglerod oddiy bog'larning σ_1 , σ_2 , σ_1^* , σ_2^* va kislorod atomining p orbitallari ishtirok etadi. Bular reaksiya mahsulotlarida butadienning ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 , ψ_4 , yangidan hosil bo'ladigan CO molekulasining σ , π , π^* orbitallari va nihoyat shu molekuladagi uglerod atomining elektron juft joylashgan p - orbitallari hisoblanadi. Uglerod - (II)-oksid molekulasidagi ikkita π -orbitalning bittasi donor-akseptor ($\bar{C} \equiv \overset{+}{O}$) tabiatlidir.

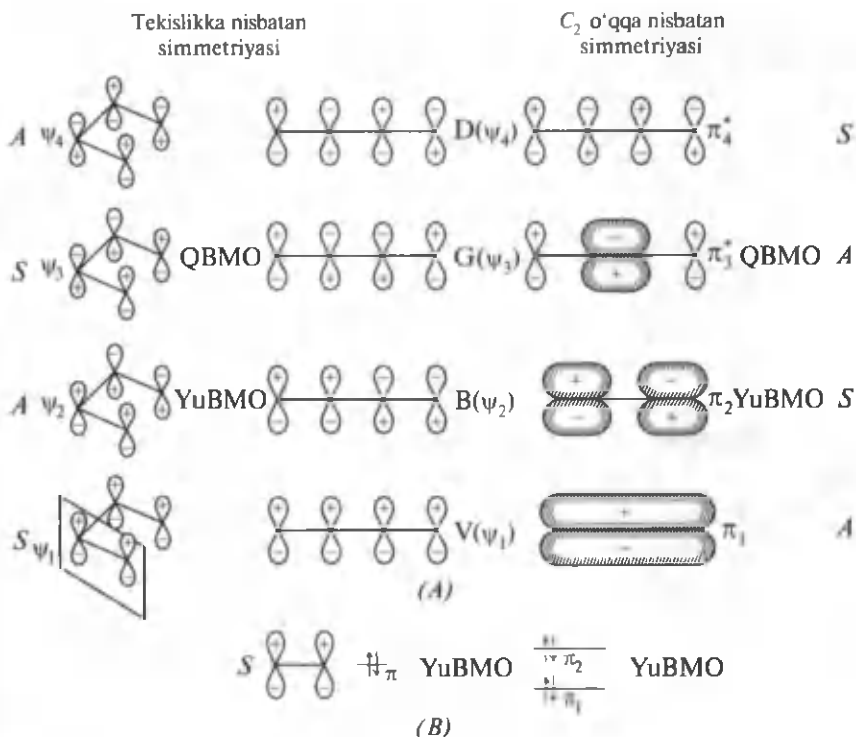
Agar jarayon bir vaqtning o'zida boruvchi bir nechta o'zaro bog'liq bo'lmagan sinxron reaksiyalardan iborat bo'lsa, ularning har biri alohida tahlil qilinishi lozim. Aks holda ta'qiqlangan va ruxsat qilingan jarayonning qo'shilishi, umumiy reaksiyaning borish-bormasligini aniqlashda noto'g'ri xulosalarga olib keladi. Masalan, bir bosqichda boruvchi tsiklooktatetraenning kubanga aylanish reaksiyasini ikkita o'xshash, lekin o'zaro bog'liq bo'lmagan π - bog'larning bir-biriga aylanishi deb qarash mumkin. Tsiklooktatetraendagi 3,4 va 7,8 qo'sh bog'lar kubanning 3,4,7,8 tsiklobutan fragmentiga, 1,2 va 5,6 qo'sh bog'lar esa xuddi shunday ikkinchi fragmentga aylanadi. Bu o'tishlarning har biri ikkita etilen molekulasidan tsiklobutan hosil bo'lishi reaksiyasiga aynan o'xshash.



U holda ushbu jarayonning termik kechishi simmetrik ta'qiqlangandir.

Chetki orbitallar usuli (CHOU)

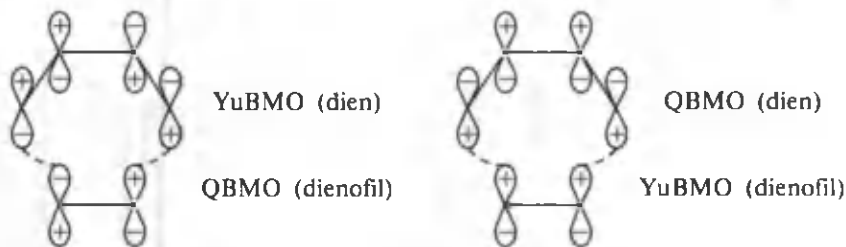
Ushbu usul asoslari ilgari ham qisqacha bayon qilingan edi. Qulaylik uchun butadienning MO larini keltiramiz:



2.20- rasm. Butadienning (A), etilenning (B) molekulyar orbitalларining energetik pog'onalari va simmetriyalari

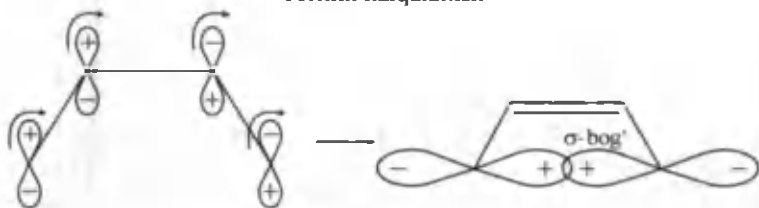
Korrelyatsiya diagrammalariga to'xtaliganda reagentlar reaksiya mahsulotiga aylanganda har bir orbitalning energiyasining o'zgarishi va ularning simmetriyalari batafsil ko'rib chiqilgan edi. Lekin ko'p hollarda shunday xulosalarga chetki orbitallarni tahlil qilish asosida kelish ham mumkin. Chetki orbitallar ular yuqori band (YuB) bog'lovchi va quyi bo'sh (QB) ajratuvchi molekulyar orbitallar ekanligi ma'lum. Chetki orbitallar reaksiya davomida sistemaning umumiy energiyasining o'zgarishiga eng ko'p hissa qo'shadi. Ushbu usul Fukui va Vudvord — Xoffmanlar tomonidan tsiklobirikish, elektrotsiklik va sigmatrop reaksiyalarni, shuningdek, ekzo-endo- o'tishlarni o'rganishda qo'llanilgan edi. Misol tariqasida bizga tanish Dils — Alder reaksiyasi — etilenning butadienga tsiklobirikish reaksiyasini ko'ramiz. Ushbu termik reaksiyada qatnashuvchi komponentlarning har birining molekulyar orbitallari ularning ishoralari va simmetriyalari 2.20- rasmda keltirilgan. Yuqori band (YuB) va quyi bo'sh (QB) orbitallar ham belgilab qo'yilgan. ChOM ga ko'ra eng kuchli ta'sirlashish reaksi-

yaga kirishayotgan moddalardan biri, misolimizda etilenning yuqori band molekulyar orbitali bilan butadienning quyi bo'sh molekulyar orbitali o'rtasida sodir bo'ladi va jarayon amalga oshadi



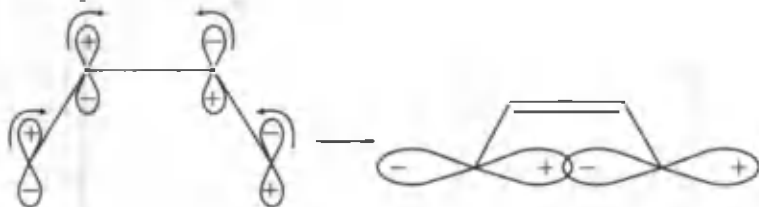
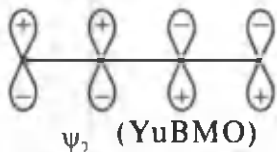
Elektrotsiklik reaksiya — butadienning tsiklobuten hosil qilib halqalanishida ham, butadiendagi to'rtta π -elektrondan ikkitasi π_1 , qolgan ikkitasi esa π_2 -orbitalda joylashadi (2.20-rasm). π_2 -bog'lovchi MO ni yuqori band, π_1 ajratuvchini esa quyi bo'sh MO deyilishini bilamiz. Energiyasi katta bo'lgan bog'lovchi yuqori band MO da elektronlar mavjud. Quyi bo'sh MO da esa elektron yo'qligi ma'lum.

Termik halqalanish



Konrotator buralish
(simmetrik ruxsat qilingan)

Bog'lovchi MO

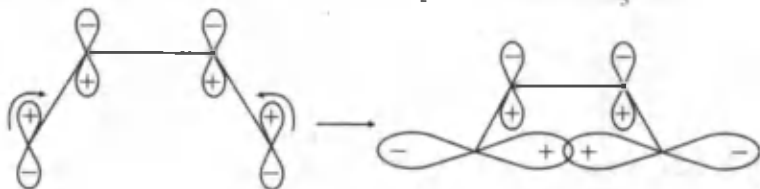


Disrotator buralish
(simmetrik ta'qiqlangan)

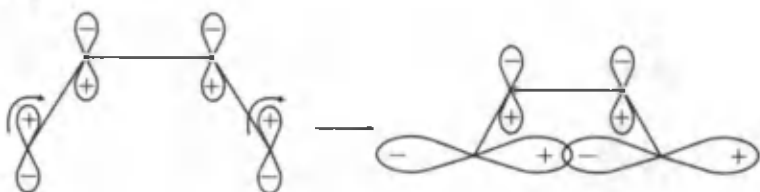
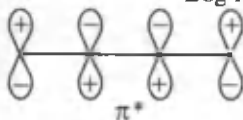
Ajratuvchi MO

Butadienda bu MO lar muvofiq ravishda $\pi_2 (\psi_2)$ va $\pi_3 (\psi_3)$, geksatrien - 1,3,5 da esa $\pi_3 (\psi_3)$ va $\pi_4^* (\psi_4)$ dir (2.20 va 2.21- rasmlar). Ba'zi hollarda QBMO da bitta elektron bo'lishi mumkin. Butadien molekulasining π -sistemasida yuqori band molekulyar orbitaldagi ikkita elektronni valent elektronlar deb qaraladi. Aynan ana shu elektronlar hisobiga butadienning tsiklobutenga halqalanishida yangi σ -bog' hosil bo'ladi.

Butadienning tsiklobutenga fotokimyoviy- UB- nurlar ta'sirida halqalanishida, aksincha, konrotator buralish simmetrik ta'qiqlangan, disrotator buralish esa simmetrik ruxsat qilingandir. Sababi, UB- nurlar ta'sirida ikkita elektronning butadienning π_2 pog'onasidan π_3^* pog'onaga o'tishi tezlashadi. Shu boisdan butadien- 1,3 ning UB- nurlar ta'sirida g'alayonlangan holatida yuqori band molekulyar orbital (YuBMO) π_2 emas, balki π_3^* dir.



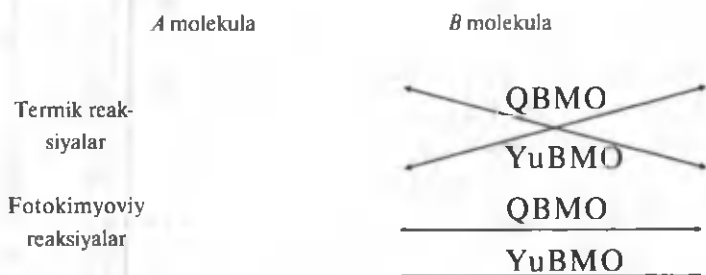
Disrotator buralish
(simmetrik ruxsat qilingan)
Bog'lovchi ta'sir



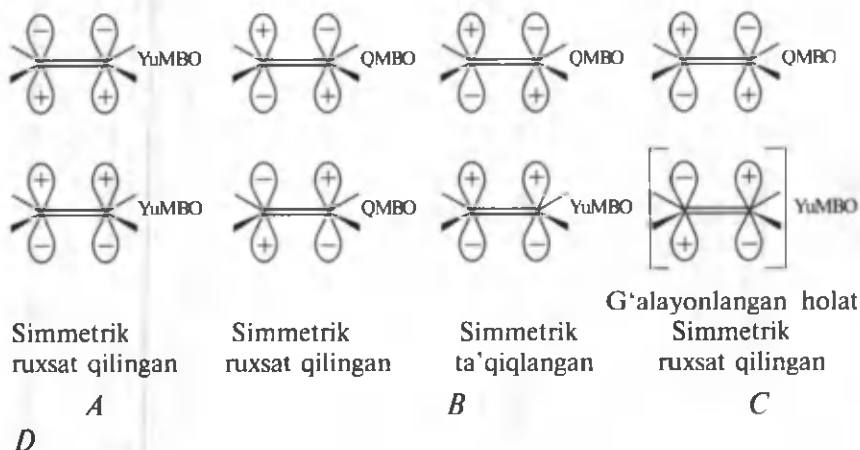
Konrotator buralish
(simmetrik ta'qiqlangan)
Ajratuvchi ta'sir

Ko'rib chiqilganlardan quyidagi xulosalar kelib chiqadi. ChOM ga binoan elektrotsiklik va tsiklobirikish reaksiyalarida sistema energiyasining o'zgarishiga $(\text{YuBMO})_{\sigma\text{-bog'}}$ - $(\text{QBMO})_{\pi\text{-sistema}}$ va ta'sirlashishlar katta hissa qo'shadi. Yana bir muhim jihat

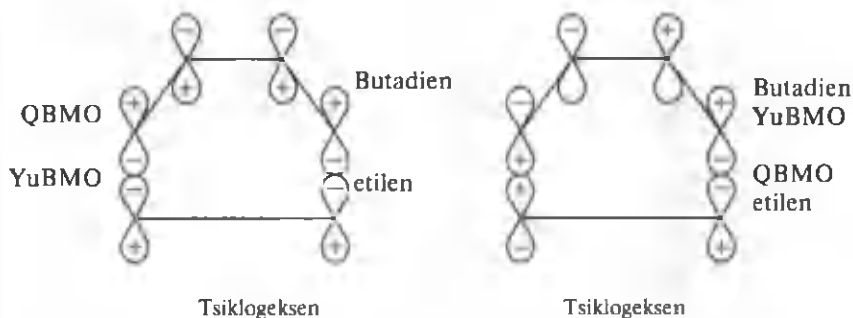
shuki, termik va fotokimyoviy reaksiyalarda jarayon davomida yuqori band (YuB) va quyi bo'sh (QB) orbitallarning o'zaro ta'sirlashishlari bir-biridan farq qiladi:



Etilenning anfas dimerlanish reaksiyasi (2.16- rasm) ChOM asosida ko'riladigan bo'lsa, YuBMO va QBMO larning ta'sirlashishlarini tubandagicha ifodalanadi:

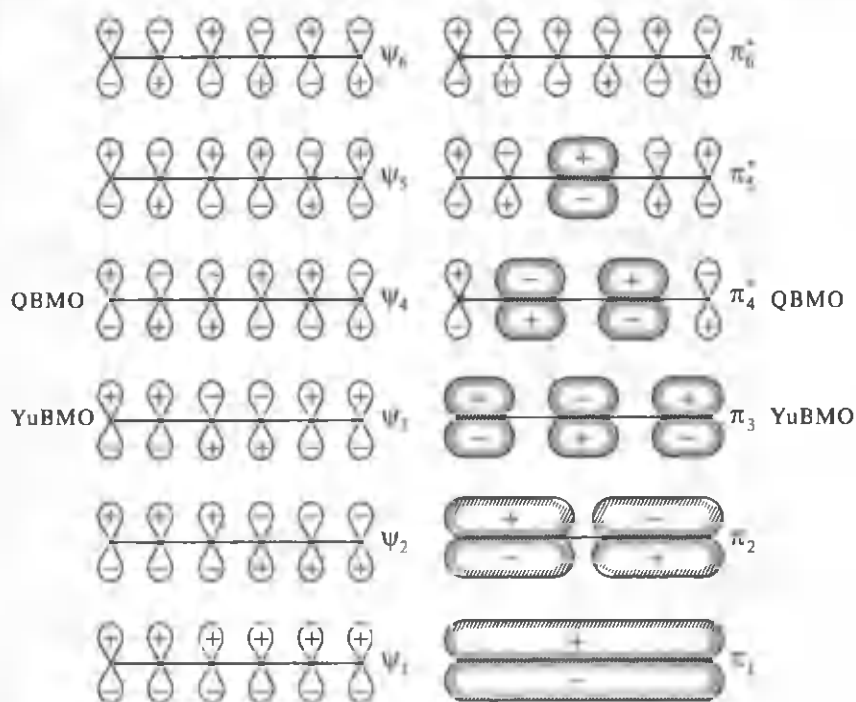


C ta'sirlashish simmetrik ta'qiqlanganligi ko'rinib turibdi. Lekin salgina energiya berilsa molekula g'alayonlangan holatga, bir elektron QBMO ga o'tib, u YUBMO ga aylanadi. Natijada ta'sirlashuvchi orbitallarning simmetriyalari bir xil bo'lib qoladi va reaksiya simmetrik ruxsat qilingan jarayonga aylanadi. Dils—Alder reaksiyasining oson kechishi ham, butadienning YUBMO lari, etilenning QBMO lari bilan qulay qoplanishi tufayli deb tushuntiriladi:



Chetki orbitallar usulini S_N2 -bimolekulyar nukleofil o‘rin olish va S_E2 -bimolekulyar ajralish reaksiyalari uchun ham qo‘llasa bo‘ladi. Chunki ushbu jarayonlar ham sinxron reaksiyalar hisoblanadi. Bularga to‘xtalib o‘tirmaymiz.

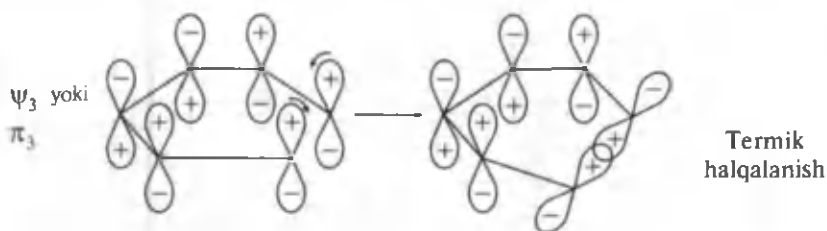
Butadien uchun ko‘rib chiqilgan qonuniyatlarni geksatrien-1,3,5 ning halqalanish reaksiyasi uchun ham tadbiq qilinishi mumkin. Geksatrien-1,3,5 ning molekulyar orbitallarini keltiramiz (2.21-rasm).



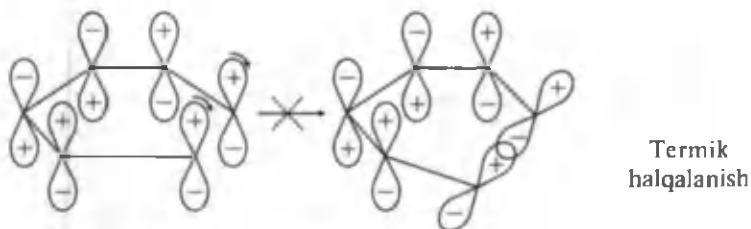
E							Simmetriyasi	
							tekislikka nisbatan	C ₂ o'qqa nisbatan
π_6^*	+	-	+	C ₂ -	+	-	A	S
π_3^*	+	-	+	Σ	+	-		
π_4^*	+	-	-	C ₂ +	+	-	A	S
π_3	+	+	-	Σ	-	+		
π_2	+	+	+	C ₂ -	-	-	A	S
π_1	+	+	+	Σ	+	+		

Eslatma: C₂ degani C₂ o'qqa nisbatan, Σ tekislikka nisbatan simmetriyasi
2.21-rasm. Geksatrien — 1,3,5 ning molekulyar orbitallari, ularning ishoralari va simmetriyalari.

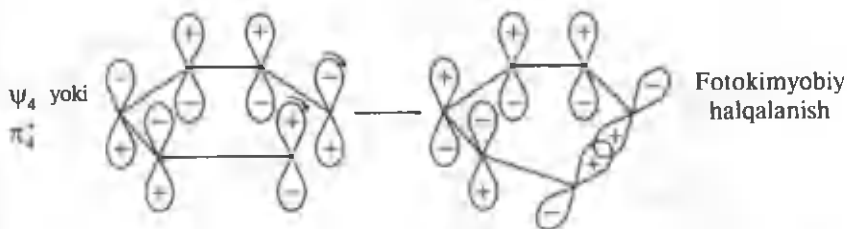
Geksatrien-1,3,5 tsiklogeksadien hosil qilib termik va fotokimyoviy halqalanishi mumkin. Bunda turli molekulyar orbitallar ishtirok etadi. Termik halqalanishda geksatrien molekulasi-ning YuBMO, foto kimyoviyda esa QBMO lari qatnashadi. Bu molekulyar orbitallar ulardagi p-orbitallarning ishoralari bilan farq qiladi:



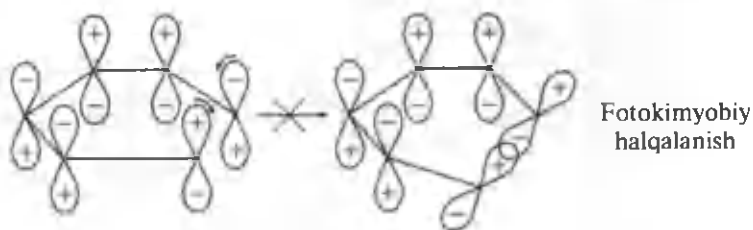
Bog'lovchi YuBMO
Disrotator buralish (simm.ruxsat qilingan)



Bog'lovchi YuBMO
Konrotator buralish (simm. ta'qiqlangan)

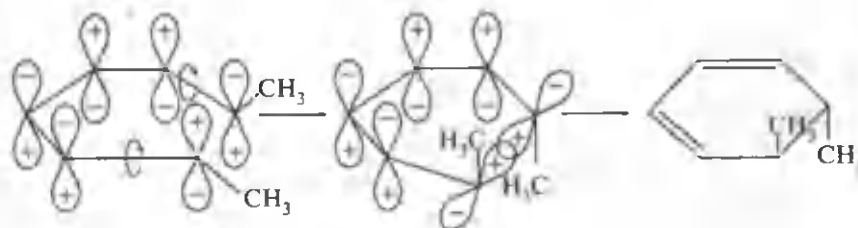
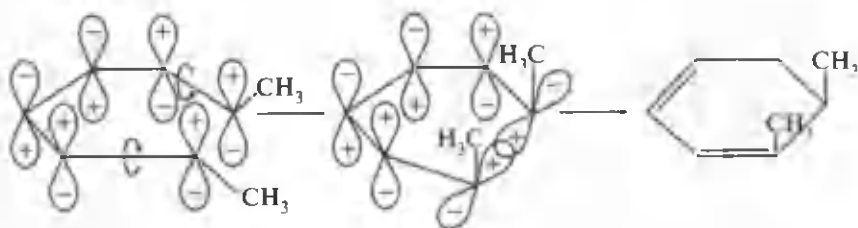


Ajratuvchi QBMO
Konrotator buralish (simm.ruxsat qilingan)



Ajratuvchi QBMO
Disrotator buralish (simm. ta'qiqlangan)

Geksatrien-1,3,5- hosilasi hisoblangan oktatrien-2,4,6 qizdirilganda hamda yorug'lik ta'sirida halqalanadi. Lekin termik halqalanishda *cis*-, fotokimyoviy halqalanishda esa *trans*- izomer hosil bo'ladi:



Buning sababi chizmalardan ko'rinib turibdi.

2.10-j a v a l

Jarayon	Asosiy holatda ruxsat qilingan o'tish	G'alayonlangan holatda ruxsat qilingan o'tish
	konrotator	disrotator
	disrotator	konrotator
	konrotator	disrotator
	disrotator	konrotator
	konrotator	disrotator
	konrotator	disrotator
	disrotator	konrotator

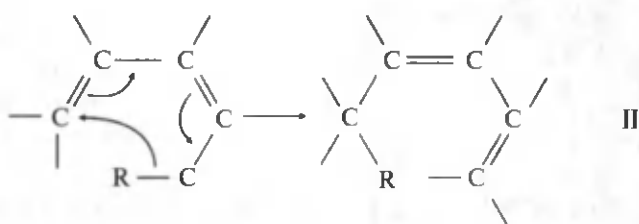
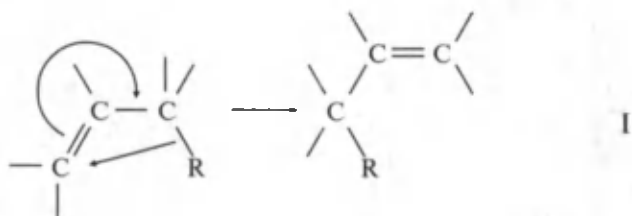
Termik halqalanishda halqaning faqat disrotator, fotokimyoviy halqalanishda esa konrotator buralishi simmetrik ruxsat qilinganligi bois, muvofiq ravishda *cis*- va *trans*- izomer olinadi. Ochiq zanjirli trien beshta sigma va uchta pi, halqasimon tuzilishli dien esa oltita sigma, ikkita pi- bog' tutgani va sigma bog' pi- bog'ga nisbatan barqaror bo'lganidan, halqasimon tuzilishli dien ochiq zanjirli tuzilishli trienga nisbatan energiyani kam tutadi va oson hosil bo'ladi.

2.10-jadvalda turli xil elektrotsiklik reaksiyalar hamda ularning asosiy va hayajonlangan holatlarida ruxsat qilingan o'tishlar keltirilgan.

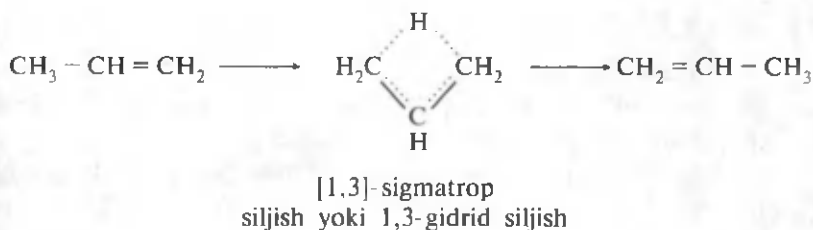
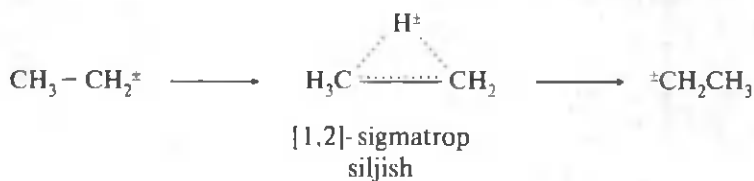
Sigmatrop qayta guruhlanishlar

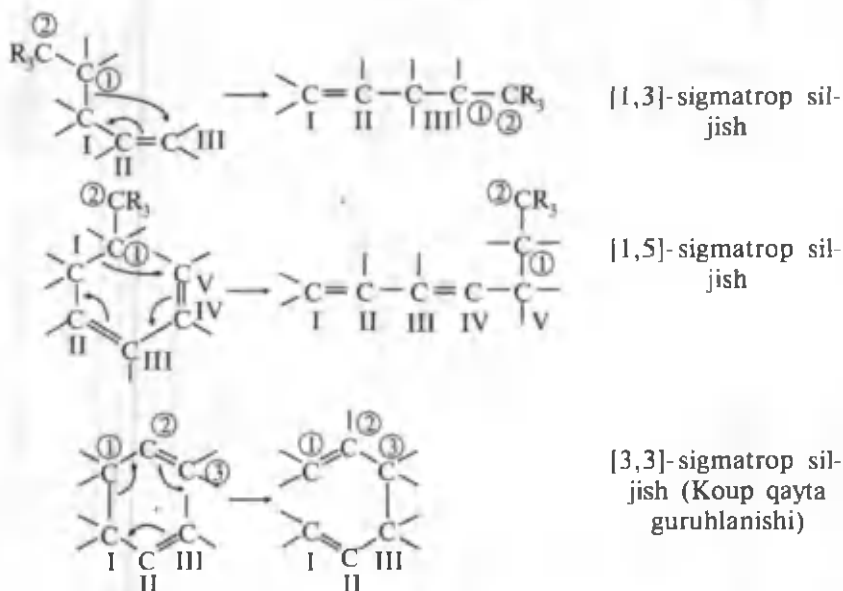
Sigmatrop qayta guruhlanishlarni sigmatrop siljishlar ham deyiladi. Ushbu reaksiyalarda σ -bog' bir holatdan ikkinchi holatga siljishi va o'tish o'sha holatlar orasida yotuvchi π -sistema orqali

sodir bo'lishi ilgari qayd qilib o'tilgan edi. Reaksiyalar molekula-dagi boshqa o'zgarishlar, masalan, qo'shbog'ning siljishi bilan amalga oshishi ham ma'lum. Siljувchi ko'pincha vodorod atomi, alkil yoki aril guruh bo'lishi mumkin:

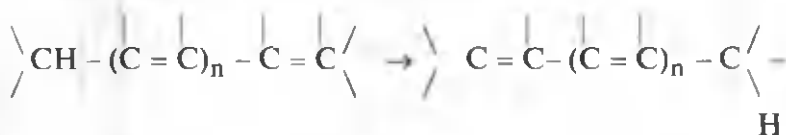


Sigmatrop qayta guruhlanishlarni [1,3]-, [1,5]-, [3,3]-, [1,7]- tiplarga ajratiladi. [1,3]-, [1,5]-, [3,3]-, [1,7]- larni siljish indeklari deyiladi. Siljish indeklari umumiy tarzda [i, j] kabi belgilanadi. Katta qavs ichidagi ikkinchi raqam siljувchi guruh o'tadigan uglerod atomini bildiradi va uni siljishning oxiri deb atash qabul qilingan. Birinchi raqam esa siljувchi guruh bog'langan uglerod atomini anglatadi. Ushbu atom siljishning oxiridagi uglerod atomi bilan bog'lanadi:

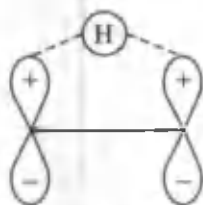




Sigmatrop siljishlarning nazariy asoslariga qisqacha to'xtalib o'tamiz. Tutash qo'shbog'li polienlarda gidrid siljish — vodorodning elektron jufti bilan siljishi kuzatiladi:

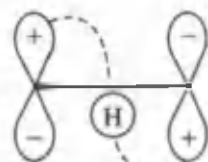


Siljish suprafatsial va antarafatsial bo'lishi ma'lum:



I

Suprafatsial siljish



II

Antarafatsial siljish

Suprafatsial siljishda butun siljish davomida vodorod atomi molekulaning bir tomonida bo'ladi. Antarafatsialda esa u molekulaning qarama-qarshi tomoniga o'tib birikadi.

I holda o'tuvchan holat simmetriya tekisligiga, II da esa ikkinchi tartibli simmetriya o'qi (C_2) ga ega. Unutmaslik kerakki,

antarasathli va suprasathli terminlari reaksiya mahsulotlarining stereokimyosini emas, jarayonning kechish stereokimyosini ifodalaydi.

Uch markazli bog'lar tutuvchi sistemalardagi siljishlarda ikkita elektron juft ishtirok etadi va reaksiya antarafatsial kechadi. Allil zanjirida nisbatan katta energiyali yuqori band molekulyar orbitalda ikkinchi tartibli simmetriya o'qi mavjud:

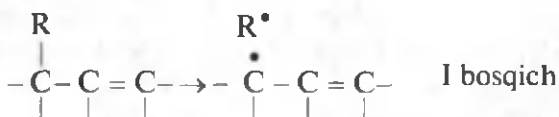


1,5-gidrid siljishda uchta elektron juft qatnashadi va jarayon suprafatsial amalga oshadi:



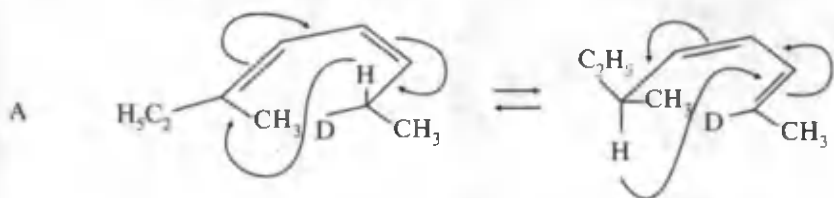
Uchta qo'shboq' tutuvchi sistemalarda 1,7- gidrid siljish kuzatiladi.

1,3-gidrid siljish mexanizmi. 1,3- sigmatrop siljishda siljuvchi guruh va skelet o'rtasidagi bog' gomolitik uziladi hamda ikkita erkin radikal hosil bo'ladi deb qabul qilamiz:

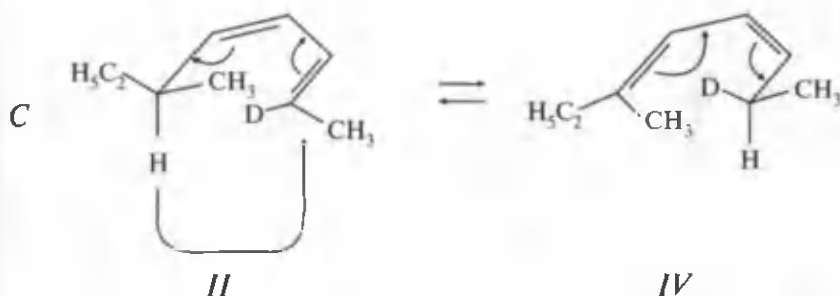
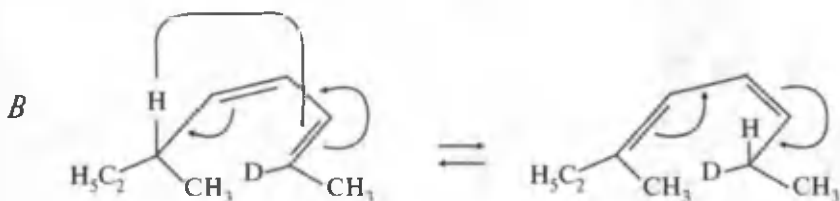


Bu reaksiyalar kelishilgan mexanizmida boradi va shu boisdan bog' yuqorida keltirilganidek uzila olmaydi. Bog'larning uzilishi, yangi bog'larning hosil bo'lishi biz qabul qilgandek tartibda emas, balki bir vaqtning o'zida o'tuvchan holatda sinxron amalga oshadi. Vodorod atomi siljiy boshlagandan to reaksiya mahsuloti hosil bo'lgunga qadar vodorod atomi hamda uglevodorod zanjiri bitta o'tuvchan holat yoki faollangan kompleksga bog'langan bo'ladilar. Shu boisdan I bosqichda qabul qilingan bog'ning gomolitik uzilishi shartlidir:

1,5-gidrid yoki sigmatrop siljish mexanizmi.

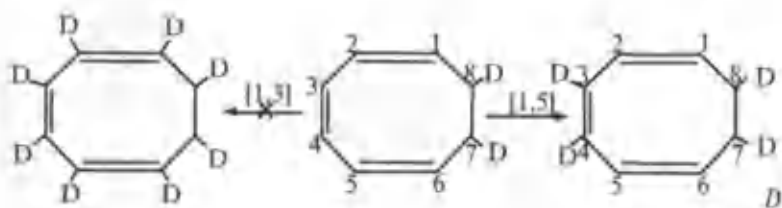


Antarasathli - [1,5] - siljish



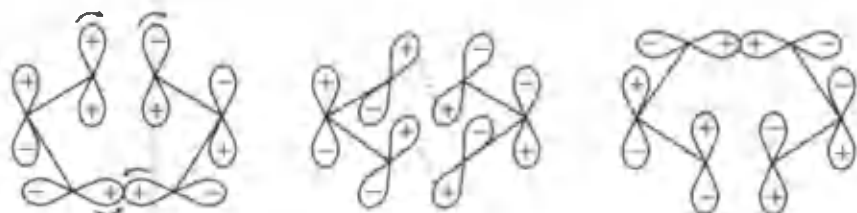
Suprasathli - [1,5] - siljish

1,5-sigmatrop siljishning suprasathli kechishini ushbu holat tasdiqlaydi. Agar *B* jarayon bir vaqtning o'zida ham supra, ham antaramexanizmida bora olsa, reaksiya mahsuloti III *d*- va *l*-izomerlar aralashmasi — ratsemtan iborat bo'lishi kerak edi. Lekin reaksiyada bitta modda hosil bo'ladi. *C* reaksiya xususida ham xuddi shunday deyish mumkin. Amalda suprasathli- [1,5]-siljishda III va IV mahsulotlar aralashmasi — ratsemt olinadi. Ushbu misolimizda 1,5-gidrid siljish o'rinli, 1,3-gidrid siljish esa bora olmasligini boshqa qator omillar ham tasdiqlaydi. Chunonchi, 7,6-dideyterotsiklooktatetraen qizdirilganda deyteriy 1,5-siljish tufayli halqadagi 3,4,7,8-hoatlarda, 1,3-siljishda esa halqadagi barcha hoatlarda joylashishi kerak edi:



Tajribada deyteriyni 3,4,7,8- holatlarda topilgan. Demak, 1,5-siljish ruxsat qilingan, 1,3-siljish esa ta'qiqlangandir.

Koup qayta guruhlanishi — 3,3-sigmatrop siljishga ham qisqacha to'xtalib o'tamiz:

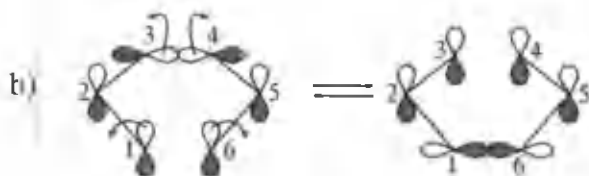


Boshlang'ich holat

O'tuvchan holat

Oxirgi holat

O'tuvchan holat ikkita allil fragmentidan tashkil topgan va unda allil sistemaning bog'lamaydigan, ya'ni chetki orbitallari ishtirok etadi. Ushbu o'tuvchan holatlarni alohida keltiramiz:



c)



d)



supra—supra [3,3]

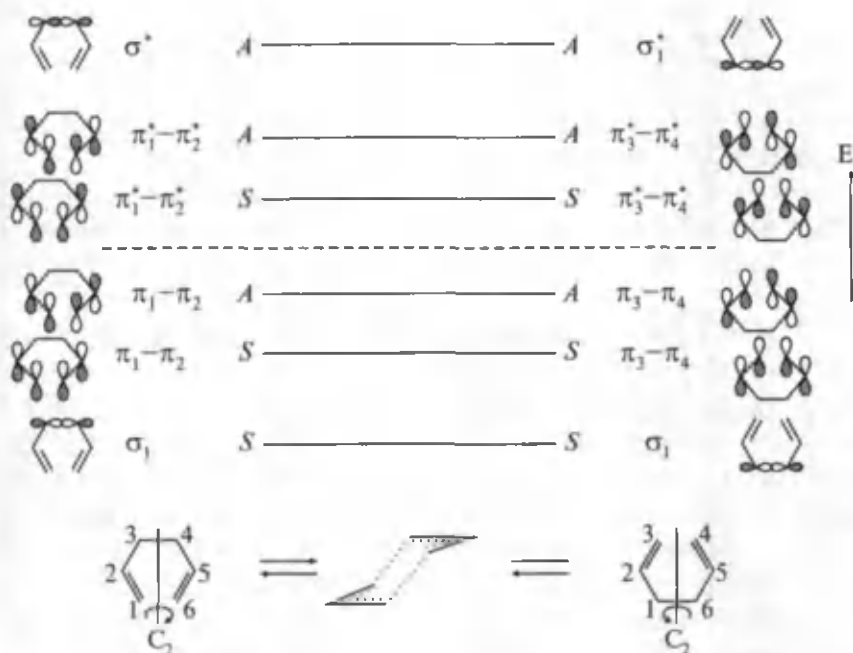
e)



antara—antara [3,3]

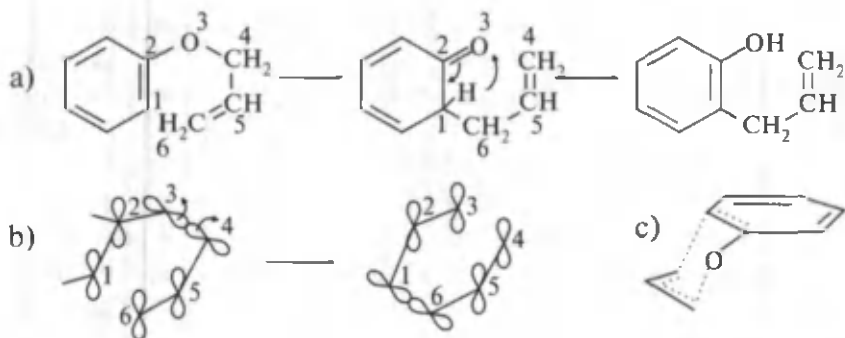
O'tuvchan holat to'rt markazli, kresloga o'xshash konformatsiyaga ega hamda ikkita allil qismdan iborat. To'rt markazli deyilishiga sabab, bog'lanish chetki atomlar o'rtasida amalga oshadi. Markaziy atomlar bir-biridan uzoqda joylashgan. Undagi $C_3 - C_4$ bog' hali butunlay uzilmagan, $C_1 - C_6$ bog' esa to'la yuzaga kelmagan. Ushbu o'tuvchan holatlarning biri d uchun faqat supra—supra, ikkinchisi e da esa antara—antara siljish bo'lishi mumkin. Antara—antara siljish molekula kuchli buralgan—twist konformatsiyaga o'tsagina amalga oshadi. Tajribada bu xulosa tasdiqlanadi.

Quyida ushbu [3,3]—Koup qayta guruhlanishi reaksiyasi uchun korrelyatsiya diagrammasi keltirilgan.



[3,3]- sigmatrop siljish asosiy holatda simmetrik ruxsat qilingan ekanligi ko'rinib turibdi. Juda kamdan-kam hollarda kuzatiladigan to'rt markazli vannasimon o'tuvchan holat hosil bo'lishi bilan kechadigan jarayon uchun ham korrelyatsiya diagrammasi chizmadagidek ko'rinishda bo'ladi. Lekin bunda simmetriya elementi sifatida simmetriya o'qi olinadi.

Klayzen qayta guruhlanishi ham [3,3]- sigmatrop siljishga kiradi:

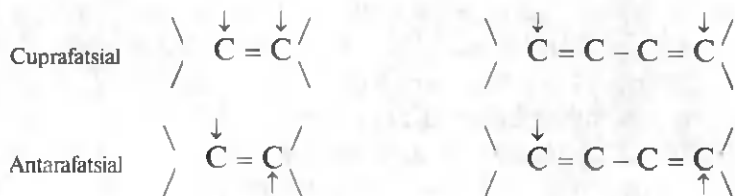


Reaksiyada C_1 va C_2 atomlar sp^3 -gibridlanishga, bir vaqtning o'zida 3 va 4 holatlardagi C,O atomlar esa, sp^3 -gibridlanishga o'tadi (a). Pirovardida $C_1 - C_6$ o'rtasida yangidan oddiy, $C_2 - C_3$ va $C_4 - C_5$ atomlar o'rtasida esa ikkita yangi qo'shbog' vujudga keladi. To'rt markazli o'tuvchan holat (c) kabi ko'rinishga ega. Keyin vodorod atomi [1,3]-siljish tufayli kislorod atomiga horib birikadi. Bu o'tish simmetrik ta'qiqlangan, lekin energetik jihatdan qulay. Chunki o'tish tufayli barqaror aromatik sistema hosil bo'ladi. Kislotalar ta'sirida qayta guruhlanish jarayoni tezlashadi. Chunki, proton kislorod atomining umumlashmagan juftiga birikib, C - O bog'ning qutbliligini oshiradi va uning uzilishi osonlashadi.

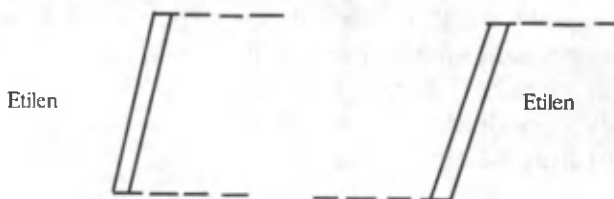
Tanlov qoidasi. Vudvord — Xoffmanning tanlov qoidasining mohiyati tubandagicha. $(4q + 2)_s$ va $(4r)_a$ tip komponentlarning yig'indisi toq bo'lganda peritsiklik reaksiya asosiy holatda simmetrik ruxsat qilingan hisoblanadi, ya'ni reaksiya termik kechadi*. $(4q + 2)_s$ yig'indi supra sathli, $(4r)_a$ esa antarasathli jarayonda, aniqrog'i ana shunday jarayonlarning o'tuvchan holatida ishtirok etuvchi reaksiyaga kirishayotgan moddalarning elektronlari sonidir. Tanlov qoidasini qo'llashda reaksiyada qatnashadigan σ - va π - elektronlar aniqlanadi. Buni $4q + 2$ va $4r$ yordamida amalga oshiriladi. q va r lar butun sonlarga yoki nolga teng bo'lishi mumkin. Shundan so'ng bu elektronlar suprafatsial yoki antarafatsial jarayonda qatnashishi topiladi va bu o'tuvchan holat to'g'risida xulosa chiqarishga imkon beradi.

* Termik reaksiyalar moddalarning asosiy holatida, fotokimyoviy reaksiyalar esa hayajonlangan holatida bora olishini va shu bois termik reaksiyalarining faollanish energiyasi fotokimyoviy jarayonlarnikiga nisbatan kichikligini, fotokimyoviy reaksiyalarni amalga oshirish uchun nisbatan katta energiya sarflash zarurligini yana bir bor ta'kidlab o'tamiz.

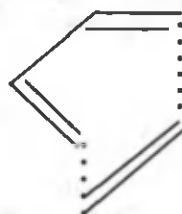
Qo'shbog' uzilishidan yuzaga keladigan sigma bog'lar molekulaning bir tomonida yuzaga kelsa, bu π - elektronlar suprafatsial, qarama-qarshi tomonida hosil bo'lganida esa antrafatsial jarayonda ishtirok etadi. Bular muvofiq ravishda suprafatsial va antrafatsial birikish hisoblanadi:



Misol tariqasida bizga tanish olefinlarning dimerlanishi va Dils-Alder reaksiyalarini ko'rib chiqamiz. Etilenning sis-sis-tsiklodimerlanishi ($\pi_s^2 + \pi_s^2$) kabi yoziladi ikkita $(4q + 2)_s$ komponentning birikishidan iborat ($q = 0$). Reaksiyada ikkita element mavjud bo'lib, ular jarayonda suprafatsial ishtirok eta olmaydi. Elementlarning umumiy soni $(4q + 2)_s + (4r)_a = 1 + 0 = 1$. Demak, reaksiya termik usulda amalga oshirilishi mumkin. Komponentlar soni toq va reaksiya asosiy holatda ta'qiqlangan. G'alayonlangan holatda esa borishi mumkin. Boshqacha aytganda, termik halqalanish ta'qiqlangan, fotokimyoviy u amalga oshadi. Aksincha, $(\pi_s^2 + \pi_a^2)$ tipga kiruvchi sis-trans tsiklobirikish esa termik ruxsat qilingandir.



Dien sintezi ko'riladigan bo'lsa:



Butadien: 4 ta elektron [$4r$ ($r=1$)]

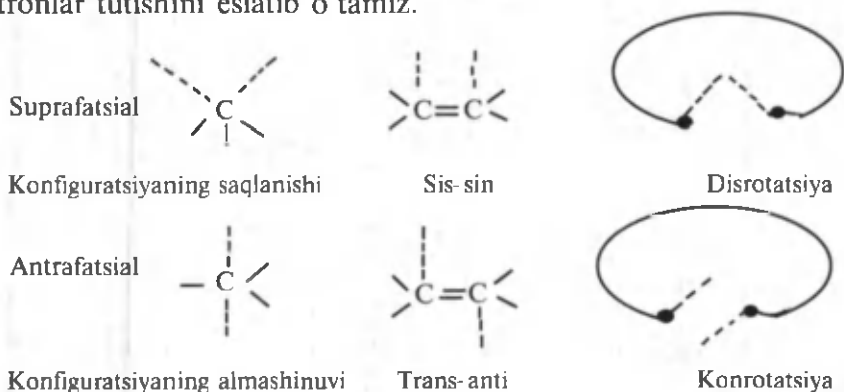
Etilen: 2 ta elektron [$4q + 2$ ($q=0$)]

Reaksiyada antarafatsial jarayonda ishtirok etuvchi $4r$ elementlar yo'q. $4q + 2$ tipdagi bitta element mavjud bo'lib, u an-

trafatsial jarayonda qatnashadi. U holda, elementlarning umumiy soni $(4q + 2)_s + (4 - r)_o = 1 + 0 = 1$. Demak, reaksiya termik usulda kechadi.

Aromatik o'tuvchan holat konsepsiyasi. Ko'p hollarda tanlov qoidasini qo'llash oson emas. Shu boisdan, J. Mate tavsiya qilgan sinxron reaksiyalar konsepsiyasidan foydalanish qulay. Lekin uni fotokimyoviy reaksiyalarga va *d*-orbitallar ishtirok etadigan jarayonlarga tadbiq etib bo'lmaydi. Konsepsiyaning mohiyati, molekularning asosiy holatlarini aromatik va antiaromatik tiplarga klassifikatsiyalangan kabi, o'tuvchan holatlarni ham xuddi shunday tiplarga ajratishdan iborat. Aromatik yoki barqaror o'tuvchan holat hosil bo'lganda reaksiyaning faollanish energiyasi kichik va jarayon ruxsat qilingan hisoblanadi. Aksincha, antiaromatik o'tuvchan holat yuzaga kelishi, reaksiyada yuqori energetik to'siq mavjudligini va uning ta'qiqlanganini anglatadi. Shular asosida, sinxron reaksiyalarda hosil bo'lishi mumkin bo'lgan o'tuvchan holatlar va ularning barqarorligi xususida xulosalar chiqarish mumkin. Ushbu tahlil molekulaning asosiy holatida aromatik yoki aromatik emasligini aniqlashga o'xshashdir.

Toq sondagi elektron juft (1,3,5...) lar qatnashuvchi reaksiyalarda bog'larning hosil bo'lishi hamda uzilishi molekulaning bir tomonida — suprafatsial sodir bo'ladi. Yuzaga keladigan o'tuvchan holat Xyukkel tipidagi aromatik xarakterga ega. Juft sondagi (2,4,6...) elektron juftlar qatnashuvchi reaksiyalarda bog'larning hosil bo'lishi yoki uzilishi molekula tekisligining har ikkala tomonida — antrafatsial amalga oshadi. Bunda Myobius tipidagi antiaromatik o'tuvchan holat yuzaga keladi. Xyukkel tipidagilari $4n + 2$, Myobius tipidagi o'tuvchan holatlar esa $4n$ sondagi elektronlar tutishini eslatib o'tamiz.



Tutash bog'li sistemalardan halqa hosil bo'lishi va halqaning ochilishi reaksiyada ishtirok etuvchi elektron juftlar soni toq bo'lsa disrotator, juft bo'lganda esa konrotatordir:



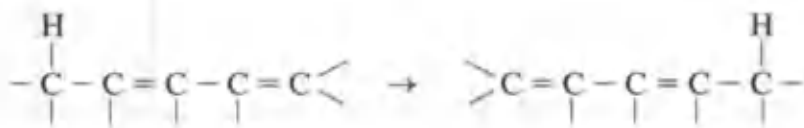
Xyukkel topologiyasiga ko'ra, $4n + 2$ sondagi elektronlar qatnashadigan jarayonlar o'tuvchan holatda disrotator, $4n$ ta elektronlar ishtirok etadiganlari esa konrotator kechadi. Myobius tipi-dagi o'tuvchan holat hosil bo'ladigan jarayonlar uchun esa teskari holat o'rinni. Umuman Xyukkel topologiyasi bo'yicha aromatik bo'lgan o'tuvchan holat, Myobius topologiyasida antiaromatik bo'ladi va aksincha:

Elektronlar soni	O'tuvchan holat tipi	
	Xyukkel topologiyasi bo'yicha	Myobius topologiyasi bo'yicha
2	Aromatik	Antiaromatik
4	Antiaromatik	Aromatik
6	Aromatik	Antiaromatik
8	Antiaromatik	Aromatik

Vodorodning 1 holatdan 3 holatga o'tishi anti-, 5 holatga siljishi esa sin- tipda amalga oshadi:

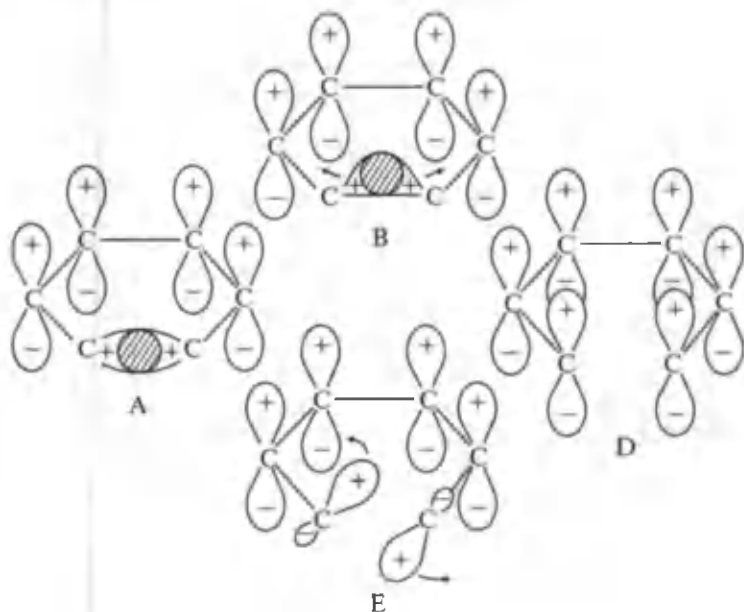


2 ta elektron juft: anti

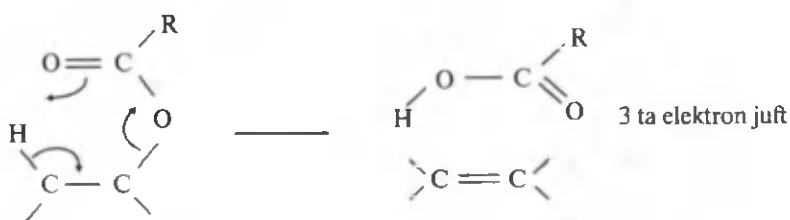
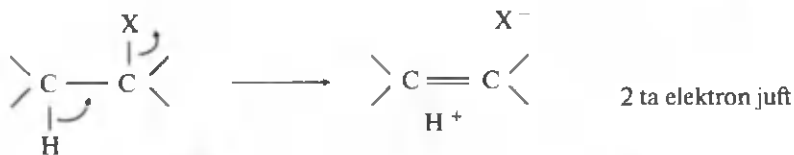


3 ta elektron juft: sin

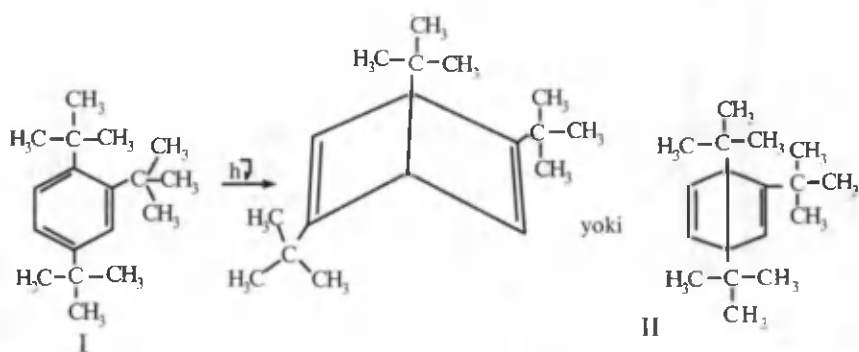
Tsiklobuten \rightarrow Butadien o'tishda 4 ta elektron ishtirok etadi. Halqaning disrotator ochilishida jarayonda Xyukkel tipidagi, konrotator ochilishida esa Myobius tipidagi o'tuvchan holat hosil bo'ladi. Ushbu holda aromatiklik $4n$, antiaromatiklik esa $4n + 2$ elektronlar bilan belgilanadi. Bu sistemalar Xyukkel qoidasiga qarama-qarshi aromatiklik qoidasiga bo'ysunadi. Shu boisdan tsiklobuten \rightarrow butadien konrotator o'tishdagi o'tuvchan holat aromatik hisoblanadi va halqaning ochilishi disrotator emas, konrotator sodir bo'ladi. Tsiklogeksadien-1,3- ning geksatrien-1,3,5-ga aylanish reaksiyasida esa, aksincha, halqaning disrotator ochilishi ruxsat qilingan. Chunki bunda o'tuvchan holat aromatik, konrotator ochilishida esa antiaromatik xarakterga ega:



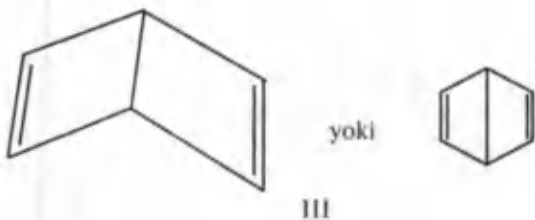
E2 tipdagi sinxron ajralish trans-, termik ajralish esa sis stereo-kimyo bilan kechadi. Birinchisida 2 ta, termik ajralishda esa 3 ta elektron juft ishtirok etadi:



Ko'rib chiqilgan qonuniyatlar va prinsiplar organik kimyodagi ko'pchilik hodisalarni tushunib olishga yordam beradi. Masalan, Dyuar benzoli (bitsiklo [2,2,0] geksadien-2,5) benzolning valent izomeri hisoblanadi. 1962-yilgacha Dyuar benzolini olib bo'lmaydi, sintez qilinsa ham u darhol benzolga aylanadi degan fikr mavjud edi. Lekin 1962-yili Van-Tamelen va Pepes almashingan Dyuar benzoli (II) ni olishga muvaffaq bo'lishdi. 1,2,4-tri-uchlamchi butilbenzol fotoliz qilinganda Dyuar benzoli hosil bo'ldi:

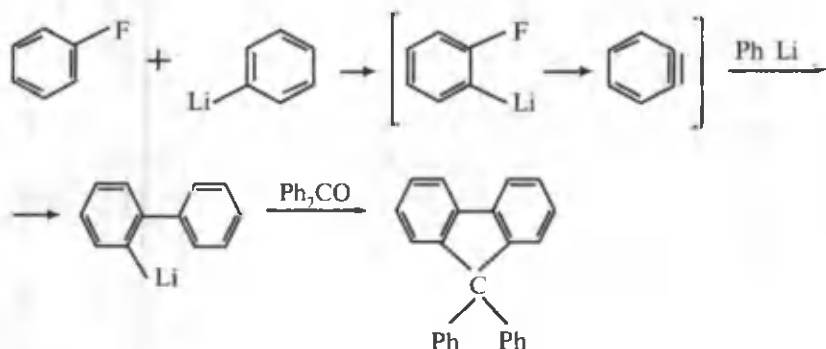


Dyuar benzoli II da hajmdor uchl-butil guruhlar benzoldagiga nisbatan bir-biridan uzoqda joylashgan va boshqa omillar bilan birga bu ham uning barqarorligini ta'minlaydi. Qizdirilganda Dyuar benzoli II yana I ga o'tadi. 1963-yili xuddi shu olimlar almashinmagan Dyuar benzoli III ni

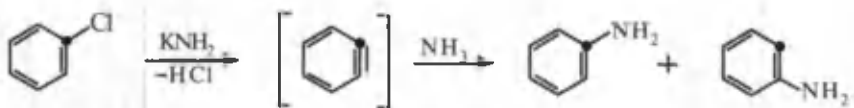


sintez qilishdi. Uning II tuzilishga nisbatan beqaror ekanligi aniqlandi. Dyuar benzoli III 25° C da saqlanganda ikki kundan so'ng yana benzolga aylanadi. Dils — Alder reaksiyasida ham juda qisqa vaqt mavjud bo'la oladigan degidrobenzolning hosil bo'lishi faol dienofil hisoblangan antratsen yordamida isbotlangan.

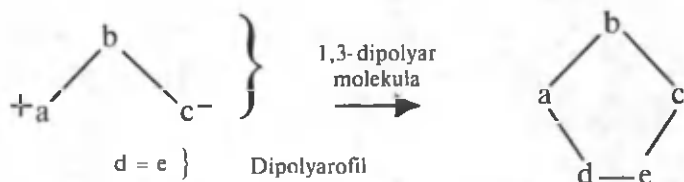
O'tgan asrning 50- yillarida florbenzol va fenillitiy o'rtasida boradigan reaksiyada hosil bo'ladigan mahsulotni ham oraliq bosqichda degidrobenzol hosil bo'lishi bilan tushuntirildi (G.Vittig).



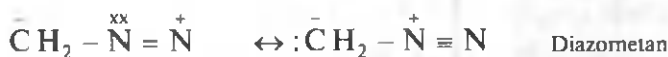
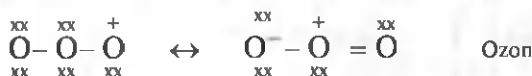
Keyinroq J.Roberts kaliy amidning "nishonli" xlorbenzol bilan reaksiyasini o'rganib, aminoguruh nafaqat xlor atomi bog'langan, balki qo'shni uglerod atomida ham joylashishini aniqladi. Oraliq mahsulot sifatida degidrobenzol yuzaga kelganda shunday bo'ladi:



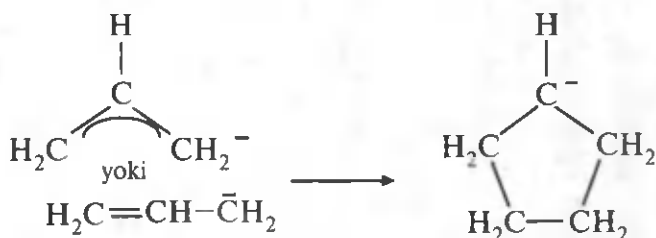
1,3- dipolyar birikish. Bu tip reaksiyalar Dils — Alder reaksiyasiga o'xshash. Chunki ular [4+2] tipga kiruvchi sinxron tsiklobirikish reaksiyalari hisoblanadi va stereospetsifik sis- birikish bilan amalga oshadi:



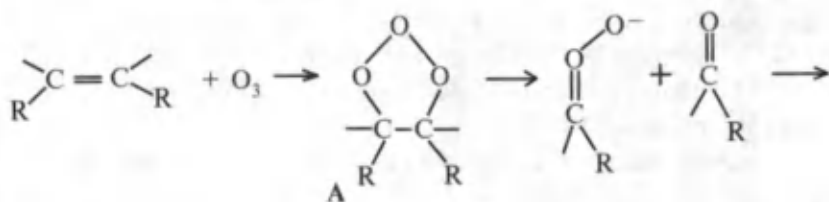
Tipik 1,3-dipolyar zarrachalarga tubandagilar kiradi:

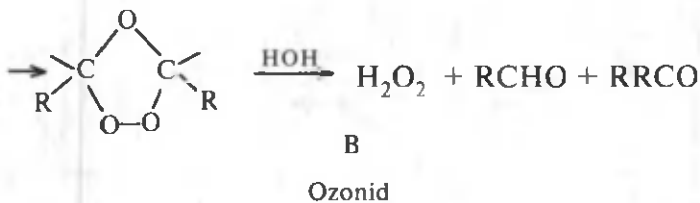


Shuningdek, N_2O , N_3^- , RNCO , RNC , RN_2O , NO_2^- lar ham 1,3-dipolyar ionlardir. Dipolyar ionlarni svitterion tuzilishli tuzilishlar ham deyiladi. Ular to'rtta elektronli π -sistema hisoblanadi va kelishilgan mexanizmda ikki elektronli π -sistemalar — olefinlar yoki karbonil guruhga birikadi. Eng oddiy 1,3-dipolyar ion allil-anion — C_3H_5^- dir:

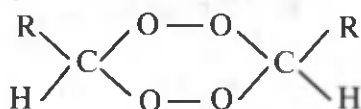


Allil-anionning alkenga birikishi sis-, ya'ni suprasathli reaksiya hisoblanadi. 1,3-dipollarga tipik misol qilib, ozonni keltirish mumkin:

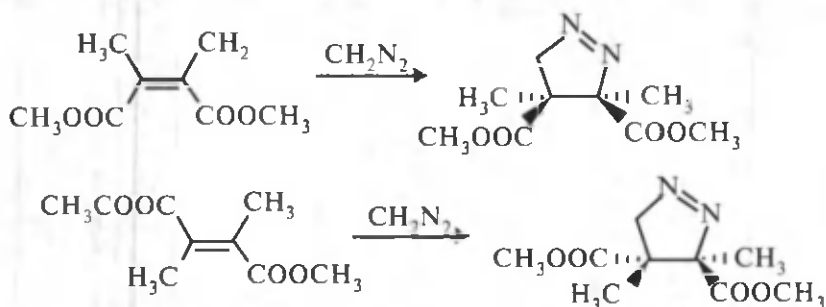




Dastlabki ozonid *A* 1,3-dipolyar birikish mahsuloti hisoblanadi. Ozonid *B* ruh ishtirokida suv bilan parchalanganda karbonil guruh tutgan ikkita modda hosil bo'ladi. Ozonlash reaksiyasi alkenning tuzilishini aniqlash maqsadida o'tkazilishi, ozon alken molekulasini qo'shbog' yonidan selektiv parchalashi avval ko'rib o'tilgan edi. Olti a'zoli halqasimon tuzilishli ozonidlar ham mavjud:



Alkenlarga 1,3-dipolyar birikish stereokimyoviy kechishi jihatidan Dils—Alder reaksiyasiga o'xshaydi. Lekin 1,3-dipolyar birikish stereospetsifik sis-birikish hisoblanadi. Masalan, diazometanning olefinlarga pirazolinlar hosil qilib birikishi ana shunday reaksiyalarga kiradi:



1,3-Dipolyar molekulaning hamda dipolyarofilning tuzilishini o'zgartirib, birikish reaksiyalarini turli xil usulda o'tkazish mumkinligi ularning sintetik ahamiyatini yanada oshiradi. Ushbu reaksiyalar geterotsiklik birikmalarni sintez qilishda juda muhim.

1,3-Dipolyar birikmalar to'rtta π -elektron tutadi. Elektronlar uchta atom o'rtasida taqsimlangan. Ushbu birikmalar allil-anion bilan izoelektronlidir.

Sinxron reaksiyalarni ko'rib chiqish nihoyasida mavzuga oid ba'zi xulosalarni chiqaramiz.

1. Sinxron reaksiyalarni o'rganishda bir nechta usul mavjud bo'lib, bular korrelyatsiya diagrammalari, Vudvord-Xoffman qoidasi, aromatik o'tuvchan holat konsepsiyasi, fazaviy uzluksizlik prinsipi va chetki orbitallar usullaridir.

2. Vudvord-Xoffman qoidasi peritsiklik reaksiyada sodir bo'ladigan geometrik o'zgarishlarni elektron to'lqin funksiyalar, aniqrog'i, reaksiyaga kirishayotgan moddalarning orbitallari bilan bog'laydi. Elektrotsiklik reaksiyalarda ikki xil — disrotator va konrotator o'zgarish bo'lishi mumkin. Bu qoida faqat peritsiklik - kelishilgan mexanizmda halqasimon o'tuvchan holatlar orqali kechadigan jarayonlarga nisbatan qo'llaniladi. Reaksiyaning kechishida eng qulay yo'l, jarayon kechishining barcha bosqichlarida reagentlar molekulyar orbitallarining xuddi shunday mahsulotlarnikiga uzluksiz aylanishidir. Ushbu holda o'tuvchan holat barqaror va reaksiyaning faollanish energiyasi kichik. Qabul qilingan terminologiyaga ko'ra, reaksiya simmetrik ruxsat qilingandir. Reagentlarning hamda mahsulotlarning energetik holatlari (pog'onalari) ning diagrammasi tuzilsa, simmetrik ruxsat qilingan reaksiyada reagentlar va mahsulotlarning asosiy holatlari korrelyasiyalanadi. Agar simmetriya jihatdan reagentlarning asosiy holati, reaksiyada hosil bo'lgan moddalarning g'alayonlangan holati bilan korrelyatsiyalansa, jarayonning faollanish energiyasi katta va ushbu kelishilgan mexanizmli reaksiya ta'qiqlangan sanaladi. Ruxsat qilingan va ta'qiqlangan reaksiyalarning kuzatiladigan belgilari ularning termik yoki fotokimyoviy kechish sharoitidir. Disrotator jarayonlar o'tuvchan holatda simmetriya tekisligiga, konrotator o'tishlar esa ikkinchi tartibli simmetriya o'qi (C_2) ga ega. Boshqacha aytganda, mazkur o'tishlarda ko'rsatilgan simmetriya elementlari saqlanadi. Asosiy holatda $k = 4n + 2$ bo'lganda ($n = 0, 1, 2, \dots$) ushbu reaksiyalar disrotator, $k = 4n$ da esa konrotator kechadi. Tsiklobirikish yoki tsikloparchalanish reaksiyalarida hosil bo'ladigan va uziladigan bog'lar ta'sirlashayotgan sistemaning bir tomonida bo'lsa jarayon suprasathli, qarama-qarshi tomonida bo'lganda esa antrasathli hisoblanadi. Sigmatrop siljishlar ham suprasathli va antrasathli bo'lishi mumkin.

3. Kelishilgan mexanizmda boruvchi reaksiyalar simmetrik ruxsat qilingan jarayonlardir va ularda oraliq mahsulot hisoblanuvchi ionlar hamda radikallar hosil bo'lmaydi. Reaksiyalar qizdirish bilan termik yoki nur ta'sirida fotokimyoviy tezlashtirilishi mumkin. Simmetriya jihatdan ta'qiqlangan reaksiyalar kelishilgan

mexanizmida kecha olmaydi va oraliq mahsulotlar hosil bo'lishi bilan boradi. Termik ruxsat qilingan reaksiyalar faollanish energiyasi nisbatan kichik bo'lgan, kelishilgan mexanizmida boruvchi reaksiyalardir (Dils — Alder reaksiyasi). Fotokimyoviy reaksiyalarning faollanish energiyasi nisbatan katta va ular kelishilgan mexanizmida amalga oshadi.

4. Sigmatrop siljish yoki qayta guruhlanish deganda bitta yoki bir nechta tutash qo'shbog'lar bilan bog'langan sigma bog'ning yangi holatga molekula ichidagi siljishi tushuniladi. Ba'zi hollarda bog'ning emas, atomlar yoki atomlar guruhlarining yangi holatga molekula ichidagi siljishi nazarda tutiladi. Halqasimon tuzilishli sistemalarda va optik faol birikmalarda turli xil siljishlarda har xil izomerlar hosil bo'ladi. Reaksiya mahsulotlariga qarab siljish tipini aniqlash mumkin.

Sigmatrop reaksiyalarda siljish suprasathli yoki antarasathli ekanligini, ya'ni siljuvchi guruh molekulaning siljish sodir bo'layotgan tomonida qoladimi yoki qarama-qarshi tomoniga o'tadimi hamda u o'z stereokimyosini saqlab qolishi yoki o'zgartirishini bilish juda muhim. Antrasathli jarayonlarda bog'ning hosil bo'lishi yoki uzilishi π -bog'ning qarama-qarshi tomonlarida sodir bo'ladi. Galogenlarning qo'shbog'ga trans-birikishi antarasathli birikish hisoblanmaydi. Chunki bu jarayon kelishilgan mexanizmida bormaydi. Suprasathli reaksiyalarda bog'ning uzilishi yoki hosil bo'lishi π -sistemaning bir tomonida amalga oshadi.

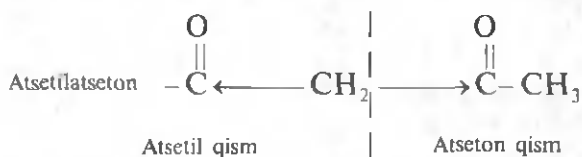
5. 4π -elektron tutuvchi sistemalarda halqalanish yoki halqaning ochilishi konrotator, masalan, butadien \rightleftharpoons tsiklobuten o'tishda va $\sigma\pi$ -elektronli sistema hisoblanagan-tsiklogeksadien \rightleftharpoons geksatrienda esa disrotator amalga oshadi. Bu qoida termik reaksiyalar uchun o'rinalidir.

6. Termik peritsiklik reaksiyalar aromatik, fotokimyoviy xuddi shunday jarayonlar esa antiaromatik tuzilishli faollangan komplekslar hosil bo'lishi bilan kechadi. Bu qonuniyatni Evans prinsipi deyiladi.

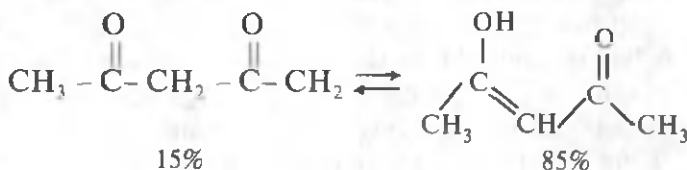
Tautomeriya va ikki taraflama-qo'shaloq reaksiyaga kirishish qobiliyati

Aralashmada har ikkala izomer bir vaqtning o'zida mavjud va dinamik muvozanat holatida bo'ladigan hamda bir-biriga oson o'ta oladigan izomeriya turiga tautomeriya, izomerlarni esa tautomerlar deyilishi ilgari ta'kidlab o'tildi. Keto-yenol tautomeriya

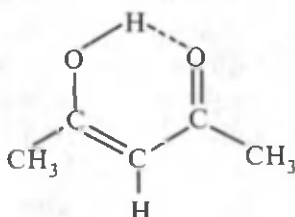
ko'p uchraydi va yaxshi o'rganilgan. "Yenol" so'zi "yenol" gu-
ruhi atamasidan kelib chiqqan va Jeneva nomenklaturasida "yen"
— qo'shimchasi qo'shbog'ni, "ol" esa spirtni anglatishi ma'lum.
Atsetilatseton, atsetosirka efir tautomerlarga tipik misoldir.



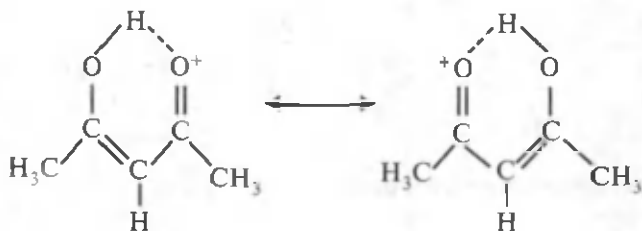
Tautomerlar aralashmasi 85% yenol, 15 % keton tutadi:

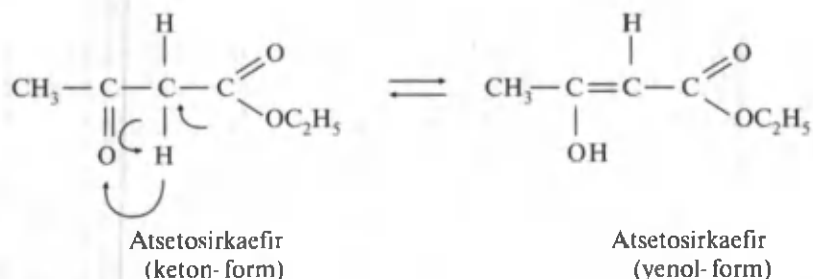


Yenol-formning barqarorligiga undagi vodorod bog' sababchi:



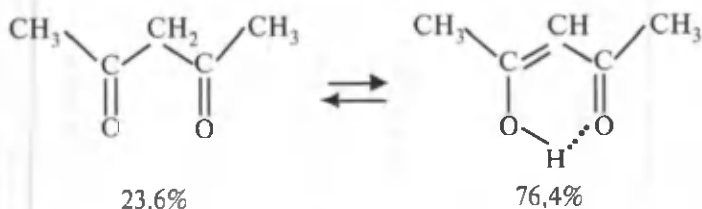
Vodorod bog'ning mavjudligi YaMR spektroskopiya yordam-
ida isbotlangan. Yenol-form rezonans tuzilishlarga ega. Keto-
formda esa, ular mavjud emas. Ushbu omil ham yenol-formning
barqarorligini ta'minlaydi:





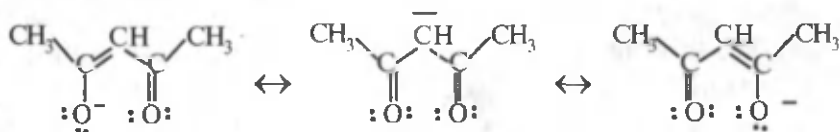
Atsetilatsetonda va atsetosirka efirda ikkita karbonil guruh o'rtasida joylashgan metilen guruhi vodorodlari juda harakatchan. Chunki C – H hamda C – C bog'larning elektron bulutlari qo'shni karbonil guruhlar tomon kuchli siljigani bois, vodorod atomlarining bog'lanishi zaiflashgan. Natijada ushbu vodorod atomlari oson ajraladi va ulardan biri qo'shni kislorod atomiga borib birikadi. Ugle-rod atomlari o'rtasida qo'shbog' vujudga keladi.

L. Knorr 1911-yili -78°C da atsetosirka efirning keton hamda yenol shakllarini sof holda ajratib olishga muvaffaq bo'ldi. Demak, keto-yenol tautomerlar juda past temperaturalarda barqaror va amalda bir-biriga o'tmaydi. Odatdagi sharoitlarda esa tautomer o'tishlar juda oson amalga oshadi. Ko'pchilik keto-yenol tautomerlarni sof holda ajratib olishga muvaffaq bo'linmagan. Ammo ularning eritmada yoki suyuqlanmada mavjudligini fizik-kimyoviy usullar yordamida isbotlangan. Keto-yenol tautomeriya ko'proq 1,3-dikarbonil birikmalar uchun xos. Atsetilatseton, malon anhidrid I, formil atseton II ushbu sinf birikmalariga tipik misol hisoblanadi. 1,3-dikarbonil birikmalarda tutash qo'shbog'lar sistemasining va ichki vodorod bog'larning mavjudligi, yenol-formni barqarorlashtiradi va muvozanatni u hosil bo'lish tomonga siljitadi. Haqiqatan ham, atsetilatsetonning ko'p qismi yenol ko'rinishidir:

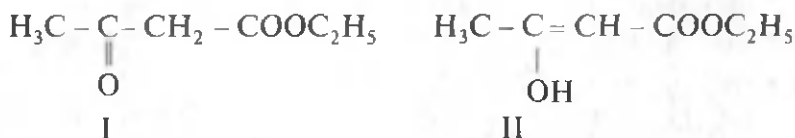


Keto-yenol muvozanatning qaysi tomonga ko'proq siljishi temperatura hamda erituvchiga ham bog'liq. Ushbu sinf birikmalarining kimyoviy xossalarini keto- hamda yenol- formlar belgi-

laydi. Ularda $\text{C}=\text{O}$ guruhning tipik reaksiyalaridan tashqari, qo'shbog'ga birikish va $\text{O}-\text{H}$ guruh uchun xos bo'lgan reaksiyalar ham kuzatiladi. 1,3-dikarbonil birikmalar aldegid va ketonlarga hamda 1,2-dikarbonil birikmalarga nisbatan ham kuchli $\text{C}-\text{H}$ kislotalar hisoblanadi. Sababi, yenyolat—anionlar mezo-meriya tufayli barqaror:

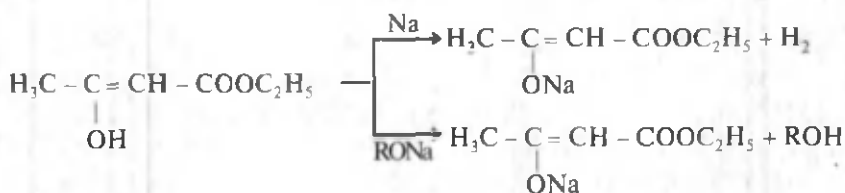


Atsetosirka efir. Atsetosirka efirning tuzilishi juda ko'p yillik munozaralarga sabab bo'ldi. Ba'zilar uni atsetosirka kislotaga I ning, boshqalar esa oksikroton kislotaga II ning etil efiri deb hisoblashdi:



I formulaga binoan atsetosirka efir keton ham efir, II formulaga ko'ra efir hamda to'yinmagan spirt — yenoldir. Atsetosirka kislotaning etil efiri sifatida u natriy gidrosulfitni, vodorod sianidni biriktiradi. Ushbu reaksiyalarda u keton xossasini namoyon qiladi.

Qo'shbog' tutuvchi birikmalarga o'xshab brom bilan ta'sirlashadi. To'yinmagan spirtlar kabi temir (III)-xlorid bilan binafsha rang hosil qiladi. Demak, atsetosirka efir keton hamda yenol xossalriga ega. Tadqiqotlar u keton (92,5%) va yenol (7,5%) shakllardagi ikkita izomer aralashmasidan iborat ekanligini ko'rsatdi. Atsetosirkaefirning suvdagi eritmasiga temir (III)-xloridning xuddi shunday eritmasidan bir necha tomchi qo'shilsa, yenol izomer binafsha rang hosil qiladi. Aralashmaga tomchilatib brom ta'sir ettirilganda esa, yenol-form bromli hosila ($-\text{OBr}$) ga aylanadi va binafsha rang yo'qoladi. Birpasdan keyin u yana paydo bo'ladi. Chunki buzilgan muvozanat tiklanadi — keton-formning bir qismi yenolga o'tadi. Yana brom qo'shilsa, yenol bromli hosilaga aylanadi. Shu taxlitda atsetosirka efirning hammasini yenol izomer hoida reaksiyaga kirishishga majbur qilish mumkin. Aralashmaga natriy gidrosulfit qo'shib, keton-formni bog'lansa, muvozanat o'sha tomonga siljiyveradi va barcha yenol keto-tautomeriga aylanadi. Natriy metalli yoki natriy alkogolyatlar ta'sirida uning molekulasidagi yenol gidroksili vodorodini shu metallarga almashtirish mumkin:



Hosil bo'lgan natriyli hosilaga xlorid kislotaga ta'sir ettirilsa, yana yenol-form hosil bo'ladi. Atsetosirka efirning petrolej efiridagi eritmasini suyuq havo bilan sovitib, sof keto-formni ajratib olingan va uning -39°C da suyuqlanishi aniqlangan. Bu keto-form brom bilan ta'sirlashmaydi. FeCl_3 bilan rang hosil qilmaydi.

Keto-yenol tautomerlarning boshqa izomerlardan nima farqi bor degan savol tug'iladi.

"Izomeriya" va "tautomeriya" o'rtasiga keskin chegara qo'yib bo'lmaydi. Aslida "dinamik izomeriya" atamani "tautomeriya" atamasiga nisbatan ushbu hodisaning mohiyatini to'g'riroq ifodalaydi. Lekin "tautomeriya" atamasi umum e'tirof etilgan.

"Tautomeriya" va "konformatsiya"ning farqiga ham to'xtalib o'tamiz. Konformerlar ikki yoki undan ko'p sonli muvozanatdagi fazoviy izomerlar bo'lib, ularning bir-biriga o'tishi, ya'ni muvozanatning qaror topish tezligi juda katta. Shu bois odatdagi sharoitlarda alohida mavjud va ajratib olinadigan konformerlar haqida gapirish o'rinsiz. "Tautomer" so'zi ham xuddi shunday ma'noga ega va u ham tezlik bilan muvozanat holatiga keladigan izomerlarni anglatadi. Lekin konformatsion izomerlardan farq qilib, tautomerlar tuzilish izomerlar hisoblanadi. Tuzilish izomerlari bo'lgan, pentadien-1,4 \rightleftharpoons pentadien-1,3 o'tishdan keto \rightleftharpoons yenol o'tishlarning farqi ularning tezligidadir. "Tautomer o'tish" atamasi nisbatan tez amalga oshadigan jarayonga nisbatan qo'llaniladi.

Ko'pchilik keto-yenol izomerlarni sof holda ajratib olingan. Boshqalarida bunga muvaffaq bo'linmagan. Lekin ularning eritmada yoki suyuqlanmada mavjudligini fizik-kimyoviy usullar bilan isbotlangan.

Protonning molekula ichidagi siljishi tufayli kelib chiqadigan turli tuzilishlarni tautomerlar, jarayonni esa prototropiya deyiladi. Prototropiya juda ko'pchilik boshqa sinf birikmalarida ham kuzatiladi:



Yenamin - imin



Laktim- laktam



Nitroza- izonitroza



Atsi- form va odatdagi nitro-
hosila



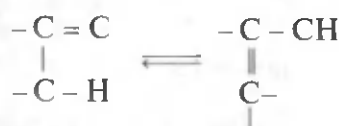
Gidrazon-azo- birikma



Ketimid-yenamin



Sian guruhdagi tautomeriya



Uch uglerodli tautomeriya
triad



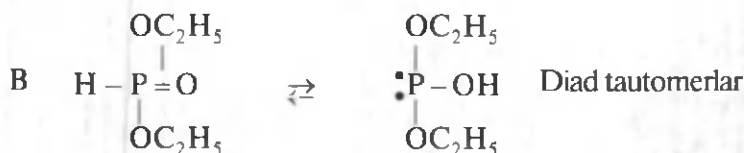
Tion-tiol tautomeriya



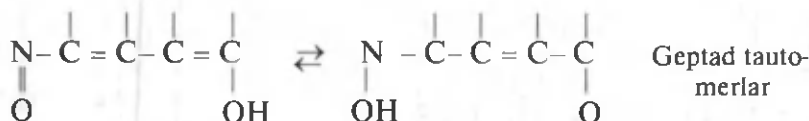
Nitro- atsi- nitro
tautomeriya

Tautomeriyada ikkita atom ishtirok etsa, uni diad, uchta atom qatnashsa — triad, to'rttalikni tetrad, beshtalikni pentad prototropiya deyiladi. Geptad prototropiya ham ma'lum. Yuqorida keltirilgan misollar triad tautomeriyadir.



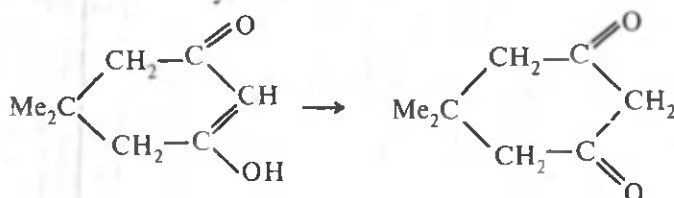


A holatda tautomer o'tish C va N, B reaksiyada esa, P va O atomlari o'rtasida sodir bo'ladi. Diad tautomeriyada triaddan farq qilib, jarayonda ishtirok etuvchi atomlardan birining valentligi o'zgaradi.



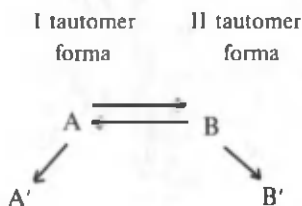
Geptad tautomeriyaga yana bir misol keltiramiz. Uni metalotropiya deyiladi va 1960-yili D.N. Kravsov ochgan.

Dimedon amalda yenol-formda bo'ladi:

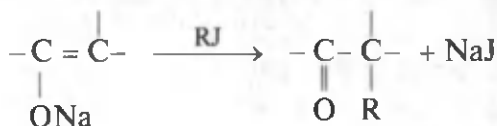


Qo'shaloq reaksiyaga kirishish qobiliyati

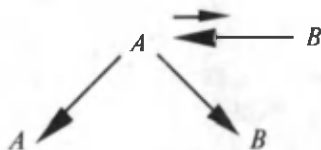
Bifunksional birikmalar tarkibida ikki xil funksional guruh-larning mavjudligi ularning qo'shaloq reaksiyaga kirishishiga sabab-chidir. Oksikislotalar spirtlarga va karbon kislotalarga xos reaksi-yalarga kirishadi. Keto-enol tautomerlar karbonil hamda gidroksil guruhning reaksiyalarini beradi. Keyinchalik qo'shaloq reaksiyaga kirishish qobiliyatiga tautomer formlar sababchidir, degan xulosaga kelindi va qo'shaloq reaksiyaga kirishish qobili-yati tautomeriyaning zarur belgisi sifatida e'tirof etildi. Ammo ushbu xulosa noto'g'ri ekanligiga tezda ishonch hosil qilindi. Biror reaksiyada keto-izomerga o'xshash tuzilishli mahsulot keto-izomerdan, yenol-formdagisi esa aynan yenol tautomerdan hosil bo'ladi, degan tushuncha mavjud edi:



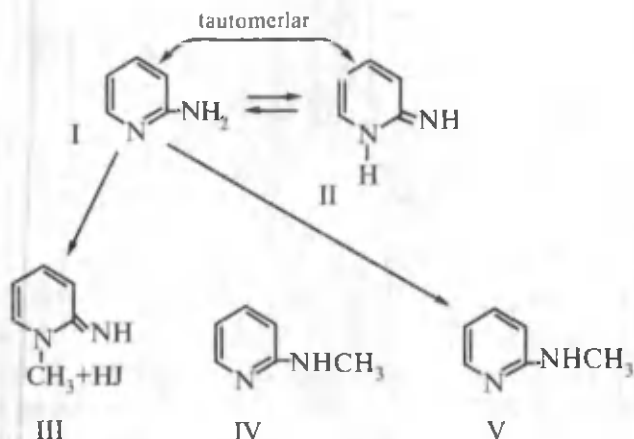
Lekin keyingi tadqiqotlar bu xulosani tasdiqlamadi. Ishqoriy metallar keto-yenol tautomerlar bilan faqat yenol tuzlar hosil qilishi aniqlandi. Ularning keton holidagi tuzlarini olishga muvaffaq bo'linmadi. Shuningdek, keto-yenol tautomerlarning ishqoriy va boshqa metallar bilan hosil qilgan tuzlari alkillinganda *O*-hosilalar emas, alkil guruh uglerod atomi bilan bog'langan *C*-birikmalar, ya'ni keto-formning hosilalari olindi. Reaksiya kislorod atomida boradigan jarayonlar deyarli kuzatilmadi:



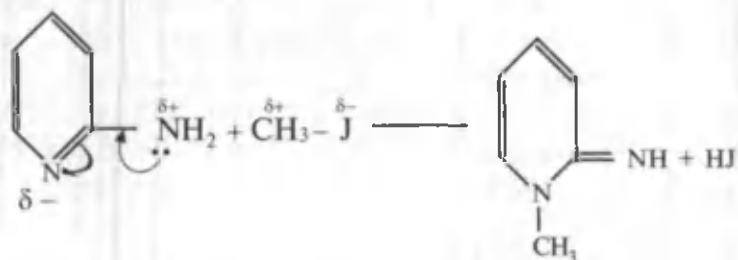
Hozirgacha tautomerlarning keto- va yenol-formlar o'rtasidagi muvozanat biror tomonga kuchli siljimagan holat ko'rib o'tildi. Muvozanat bir tomonga kuchli siljigan hollarda jarayonlar reaksiya markazi ko'chmasdan va ko'chishi bilan borishi mumkin. Bunda *A* va *B* moddalarning ikkalasi ham *A* moddadan hosil bo'ladi. Chunki muvozanat o'sha tomonga kuchli siljigan:



Ushbu tipga kiruvchi juda ko'pchilik reaksiyalar ma'lum bo'lib, masalan, α -aminopiridin I ana shunday qo'shiloq reaksiyaga kirishish qobiliyatini namoyon qiladi:



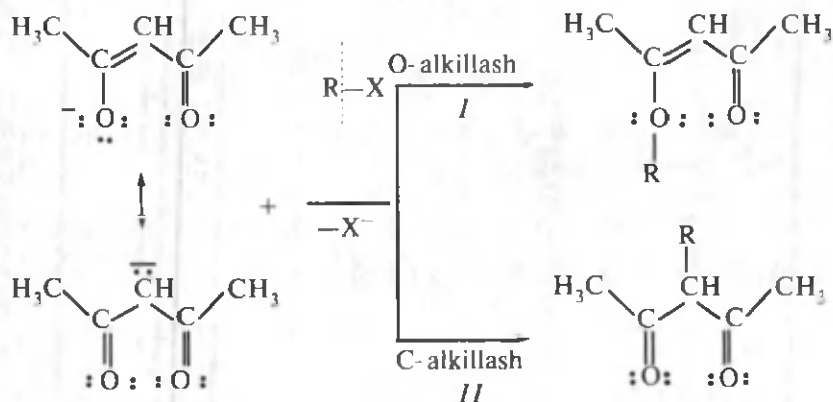
Aminopiridin alkilgalogenidlar bilan alkillinganda N-metilpiridinimin *III*, uning natriyli tuzi metillanganda esa metilaminopiridin *B* hosil bo'ladi. Spektroskopik usulda aralashmada *II* mahsulotning mavjudligi aniqlanmagan. U holda uning yuqlari bo'lishi mumkin. Bundan piridonimin hosilasi *III*, *II* dan emas, balki *I* tautomerdan reaksiya markazining ko'chishi bilan hosil bo'ladi, degan xulosa chiqarildi:



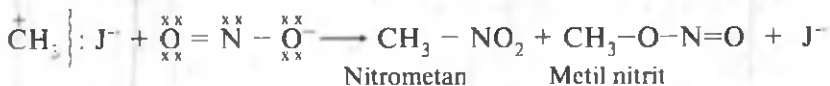
Qo'shaloq reaksiyaga kirishish qobiliyati aldoksim, ketoksim, izatin, α - va γ -piridonlar, α -oksinolin, karbon kislotalar amidlarida ham uchraydi va ular ham tautomerlar holida mavjud. Qo'shaloq reaksiyaga kirishish qobiliyati har doim tautomeriya bilan bog'liq, degan xulosa o'rinni emas. Bu hodisa tautomeriyaga nisbatan keng ma'noga ega va ko'p tarqalgan.

Tautomer muvozanat u yoki bu tomonga kuchli siljimagan hollarda, masalan, β -dikarbonil birikmalar, alifatik nitrobirikmalar, nitrozofenollarda har ikkala forma ham reaksiyaga kirisha oladi:

keto-yenol tautomeriya bilan juda bog'liq. Ushbu birikmalar alkilgalogenidlar bilan alkillinganda C-alkil va O-alkil mahsulotlar olinadi



Reagentning molekuladagi ikkita yoki undan ortiq markazga hujum qila olish hodisasiga ambidentlik deyiladi. Hujum qilinuvchi moddalarni esa bifunksional ambident yoki ambifunksional moddalar deb atash qabul qilingan. 1,3-dikarbonil birikmalarining anionlari ambident nukleofillardir. Ularni alkillinganda alkillovchi reagent sifatida birlamchi hamda ikkilamchi alkilgalogenidlardan foydalanilganda reaksiyalar regiosektiv kechadi va C-alkilingan mahsulotlar olinadi. Reaksiya natijasi Kornblyum qoidasiga muvofiq keladi. Ushbu qoidaga ko'ra, S_N2 reaksiyalarda hujum ambident nukleofil substratning nukleofilligi, S_N1 reaksiyalarda esa elektron zichligi katta bo'lgan qismiga yo'naladi. Nukleofilligi katta bo'lgan kismning elektron zichligi kam, lekin yuqori qutblanuvchanlikka ega. CN⁻, SCN⁻, NO₂⁻ anionlar va ularga muvofiq keluvchi birikmalar ambident yoki ambifunksional hisoblanadi. Ta'kidlanganidek, ular reaksiyaga kirishish qobiliyati yuqori bo'lgan ikkita nukleofil markaz tutadi. Alkilgalogenidlarning nitrit ion bilan ta'sirlashish reaksiyasini bunga misol qilib keltirish mumkin:

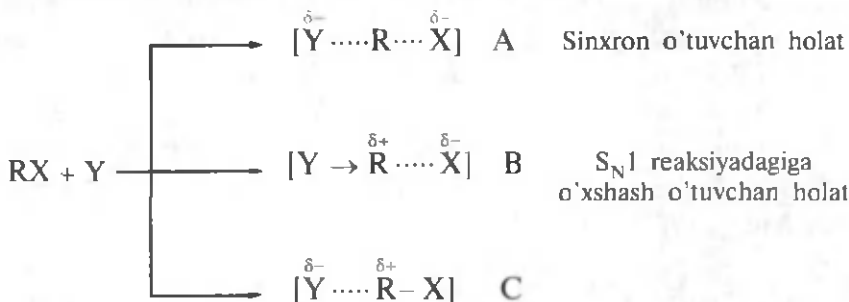


Ko'pincha absolyut efirda eritilgan kumush nitritdan foydalaniladi. Reaksiyani xuddi shunday sharoitda birlamchi alkilgalogenidlar bilan o'tkazilganda nitroalkanning unumi yuqori. Nitrit kislotaning metil efiri metilnitrit esa juda kam miqdorda hosil bo'ladi.

Nitrit kislota anioni A da nukleofilligi yuqori atom azot, elektron zichligi katta bo'lgani esa kislorod anioni hisoblanadi. Karbokation (C H_3) nukleofilligi katta bo'lgan azot atomiga hujum qiladi. Kumush nitritning absolyut efirda erigan qismigina reaksiyaga kirishadi. Kumush ioni elektrofil katalizator rolini o'ynaydi. O'tuvchan holatni $\text{S}_{\text{N}}1$ soha tomon siljitadi deb qaraydilar.

O'rinbosarlar ko'rsatadigan ta'sir xuddi $\text{S}_{\text{N}}1$ mexanizmda gidek birlamchi < ikkilamchi < uchlamchi tartibda kuchayadi. Darhaqiqat, uchl.<ikk.<birl.butilxlorid qatorida reaksiya tezligi 1:4:1500 nisbatda ortadi.

Alkilgalojenidning kumush nitrit va natriy nitrit bilan ta'sirlashish reaksiyalari ham $\text{S}_{\text{N}}2$ mexanizmda kechadi. Reaksiyada alkilnitrit va nitroalkan mahsulotlarning olinishi turlicha o'tuvchan holatlarning yuzaga kelishi bilan tushuntirildi:



Bimolekulyar reaksiyaning uchala o'tuvchan holatlari ichida uglerod atomida elektron zichlik eng ko'p kamaygani va musbat zaryad kuchli yig'ilgani B tuzilishdir. Shu markazga reagent elektron zichligi katta bo'lgan kislorod atomi tomoni bilan hujum qilishi zarur. Bu kumush nitrit ishlatilganda amalga oshadi. Chunki reagent (AgNO_2) uglerod atomiga induktiv ta'sir tufayli elektron zichligi kam va yuqori qutblanuvchanlikka ega bo'lgan azot atomi tomoni bilan hujum qilgani tufayli nitroalkan olinadi. Kornblyum qoidasiga ko'ra, $\text{S}_{\text{N}}1$ reaksiyalarda karbokation elektron zichligi, $\text{S}_{\text{N}}2$ reaksiyalarda esa nukleofilligi katta — elektron zichligi kichik ammo qutblanuvchanligi yuqori bo'lgan reagent bilan ta'sirlashadi. Kornblyum qoidasi reaksiyaga kirishish qobiliyatiga ega bo'lgan ikkita markaz tutuvchi CN^- , SCN^- , NO_2^- va shunga o'xshash boshqa anionlar bilan amalga oshadigan reaksiyalarda yuzaga keladigan mahsulotlar to'g'risida oldindan xulosalar

chiqarishda juda muhimdir. Nitrit ionda shunday markaz azot atomi bo'lganligidan reaksiyada nitroalkan unumi yuqori. Reaksiya mahsulotlarining miqdorlari ishlatiladigan erituvchi tabiatiga ham bog'liq. Solvatlash qobiliyati zaif erituvchilar ishlatilganda alkilnitrit olinadi.

Substrat molekulasining tuzilishi ham katta rol o'ynaydi. U elektron akseptor o'rinbosarlar tutganda, nitrobirikma hosil bo'ladi. para- Nitrobenzilbromidning kumush nitrit bilan reaksiyasida erituvchi sifatida efir ishlatilganda 84% nitrobirikma va 16% alkilnitrit, *p*- metoksibenzilbromiddan foydalanilganda esa, reaksiya mahsuloti 38% nitrobirikma va 61% alkil nitritdan iborat. Demak, S_N1 reaksiyada elektron zichligi katta, u S_N2 mexanizmida kechganda esa, aksincha nukleofil karbokation bilan ta'sirlashadi.

Sanoatda alkilxloridlardan alkilftoridlarni olish reaksiyalarida ham Kornblyum qoidasi tadbqiqiga duch kelinadi. Protonli erituvchilarda xloridlarni ftoridlarga aylantirib bo'lmaydi. Reaksiyani S_N1 soha tomon siljitishga muvaffaq bo'linsa, oraliq bosqichda hosil bo'ladigan karbokation elektron zichligi nisbatan katta bo'lgan ftorid ion bilan ta'sirlashadi. Aralashmaga kuchli elektrofil katalizator hisoblangan SbF₅ qo'shish bilan uni S_N1 mexanizmida kechadigan qilish mumkin:



Freon

Sovitkichlarda qo'llaniladigan ftorxloralkanlar freonlar shu usulda olinadi. Alkilsulfonatlar va ishqoriy metallar ftoridlari o'rtasidagi reaksiyalar yordamida alkilftoridlar olish reaksiyalari ham shunday jarayonlar hisoblanadi. Reaksiyalarda erituvchi sifatida spirtlardan foydalaniladi. Etilenglikol yoki glitserin ishlatilsa, yanada yaxshi samara beradi. Sulfonat anion oson ajralgani uchun, alkilsulfonatlar S_N1 mexanizm bo'yicha o'zgarishga uchraydi. Protonli erituvchilar hisoblangan glikollar jarayonning borishini qulaylashtiradi. Yuqori temperatura ham karbokation hosil bo'lishini tezlashtiradi. Karbokation xlorid anion bilan emas, elektron zichligi katta bo'lgan ftorid ion bilan ta'sirlashib, alkilftorid hosil qiladi. Kornblyum qoidasini shundayligicha bifunksional birikmadagi raqobatlashuvchi har ikkala reaksiya ham bimolekulyar

mexanizmida kechuvchi jarayonlarga, masalan, fenolyat va yenolyatlarni alkilash reaksiyalariga tadbqiq qilib bo'lmaydi. Bunday hollarda qattiq-yumshoq kislota—asoslar prinsipidan foydalanish qulay. Unga ko'ra qattiq kislotalar qattiq, yumshoqlari esa yumshoq asoslar bilan ta'sirlashadi. Yenolyat hosil bo'ladigan ketonlarning alkil yodidlar yoki alkilbromidlar bilan reaksiyalarida ketonlar yumshoq uglerod atomlariga, dimetilsulfat va alkiltozilalar kabi qattiq reagentlar esa qattiq markaz — kislorod atomiga hujum qiladi. Reaksiyalarda bipolyar aproton erituvchilardan foydalaniladi. Chunki protonli erituvchilar yenolyat kislorod atomi bilan vodorod bog' hosil qiladi va uning nukleofilligini va asosligini susaytiradi.

Fazoviy omillar ta'siri. S_N2 reaksiyalarda fazoviy omillarni ham hisobga olish zarur. Aminlarning alkil galogenidlar bilan reaksiyalarida to'rtlamchi ammoniyli tuzlarning hosil bo'lish tezligi nafaqat aminning asoslik kuchiga, u bog'langan alkil radikalning hajmiga ham bog'liq. Radikal qancha hajmdor bo'lsa, reaksiya shuncha sekinlashadi. Masalan, metil-, etil-, izopropil yodidlarning piridin bilan boradigan reaksiyalari tezliklari nisbati 1:0,01:0,001 kabidir. Bu o'tuvchan holat hosil bo'lishidagi fazoviy qiyinchiliklar bilan bog'liq.

Ushbu reaksiyalarga katalizatorlar ham ta'sir ko'rsatadi. Lyuis kislotalari — $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $HgCl_2$ va anionlar bilan ta'sirlashuvchi mis, kumush hamda boshqa kationlar anionning ajralishini osonlashtiradi va reaksiyalarni tezlashtiradi.

Qattiq-yumshoq kislota—asoslar prinsipi va qo'shaloq reaksiyaga kirishish qobiliyati

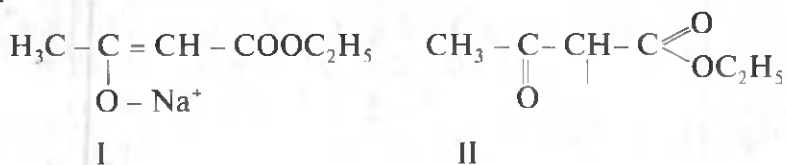
Qattiq kislotalar Lyuis kislotalari bo'lib, ularning elektrmanfiyligi yuqori va qutblanuvchanligi zaif. Zaryad joylashgan atom o'lchami kichik, musbat zaryad miqdori esa katta (H^+ , Li^+). Yumshoq kislotalar ham Lyuis kislotalari hisoblanadi. Bular yuqori qutblanuvchanlikka ega. Elektrmanfiyligi kichik, akseptor xususiyatga ega bo'lgan atomning o'lchami katta. Musbat zaryad miqdori juda kam yoki umuman yo'q. Akseptor atom umumlashmagan elektron juftini tutadi. J^+ , RS^+ lar bunga misoldir.

Qutblanuvchanligi zaif va zaryad joylashgan atomning elektrmanfiyligi yuqori bo'lgan -ON, F- kabi Lyuis asoslari qattiq asoslarga kiradi.

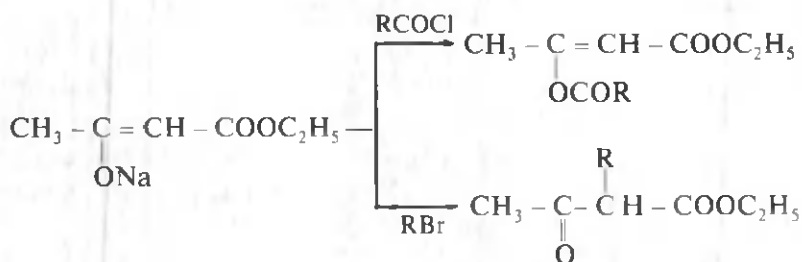
Qattiq kislotalar qattiq asoslar, yumshoq asoslar esa yumshoq kislotalar bilan kuchli ta'sirlashadi. Qattiq-yumshoq kislota—asoslar prinsipini natriy atsetosirka efirga tadbiiq qilamiz.

Ta'kidlanganidek, atsetosirka efirda keto- forma ustunlik qiladi. A. N. Nesmeyanov va shogirdlarining tadqiqotlari natriy atsetosirka efir faqat yenol shaklda mavjud bo'lishini ko'rsatdi. Uning qo'shaloq reaksiyaga kirishish qobiliyati, O- hamda C- hosilalar berishi, qattiq-yumshoq kislota-asoslar (QYuKA) prinsipi asosida tushuntiriladi. Bunda "qattiq-qattiqqa", "yumshoq-yumshoqqa", ya'ni teng-tengi bilan prinsipi amal qiladi. "Qattiq" — kuchli qutblangan, lekin qiyin qutblanuvchan, "yumshoq" — kam qutblangan, oson qutblanuvchandir.

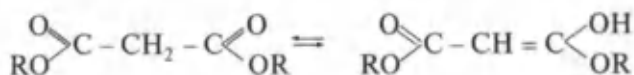
Ko'p hollarda qo'shaloq reaksiyaga kirishish qobiliyatida u yoki bu yo'nalishning ustunlik qilishiga erituvchining solvatlash qobiliyati, uning dielektrik singdiruvchanligi hamda fazoviy omillar ta'sir ko'rsatadi. Elektrofili kuchli solvatlovchi erituvchilar uning elektrofilligini kamaytiradi. Agar erituvchi prototrop triada guruhning kislorod atomini solvatlasa, mustahkam vodorod bog' hosil bo'ladi va reaksiya triadaning boshqa qismida amalga oshadi. Ambident atsetosirka efirda kislorod qattiq, uglerod atomi esa yumshoq markaz hisoblanadi:



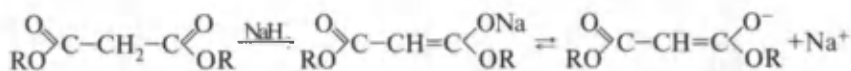
Demak, "qattiq kislotalar" atsetosirka efirdagi "qattiq markaz" — kislorod atomiga, "yumshoq" kislotalar esa "yumshoq" markaz sanaluvchi uglerod atomiga hujum qiladi. Qattiq—qattiqqa, yumshoq—yumshoqqa — teng tengi bilan prinsipi amal qiladi. Muvofig ravishda O- va C- alkillingan mahsulotlar hosil bo'ladi:



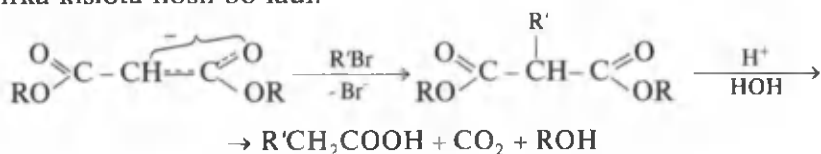
Atsetosirkaefirga o'xshab malon efirda ham keto-yenol tautomeriya mavjud va u ham ambident moddalar qatoriga kiradi:



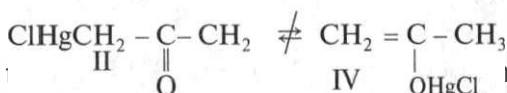
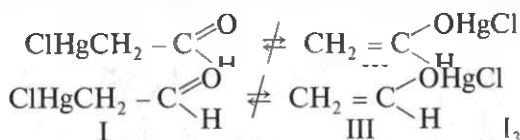
Malon efir atsetosirka efirga nisbatan kam yenollangan, muvozanat kuchli darajada chappa siljigan. Shu bois u temir (III)-xlorid bilan rang hosil qilmaydi. Kuchli nukleofillar—natriy gidrid yoki natriy alkogolyat ta'sirida O-natriyli hosila beradi. Malon efirning ushbu hossalarga ega bo'lishiga undagi etoksi guruh sababchi deb hisoblaydilar. Darhaqiqat, yenol guruhning vodorod atomi natriy metaliga almashina oladi. Bu malon efir gidroksil guruhi vodorodining kislota xossasi kuchliligiga dalildir:



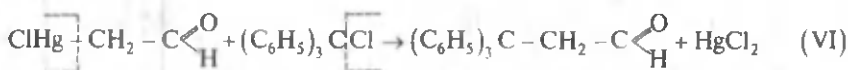
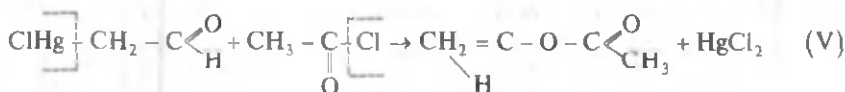
Malon efirning ambident anioni (A) yumshoq kislotalar, masalan, R-Br bilan alkillinganda C-alkillash reaksiyasi boradi. C-alkillangan mahsulot gidrolizlanganda monoalmashingan sirka kislota hosil bo'ladi:



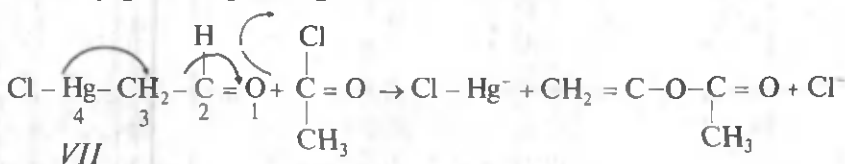
Metallotropiya. 1950- yillarda A. N. Nesmeyanov va shogirdlari oksobirikmalarning simobli hosillarini olishga muvaffaq bo'lishdi



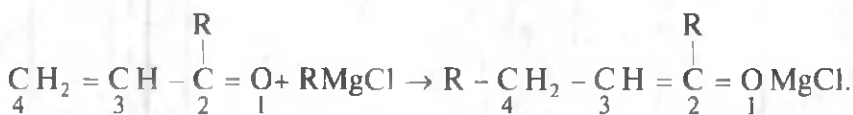
I va II; III va IV mavjud bo'lsa, qo'shbog'ga sitat reaksiyani berishi kerak edi. Ammo shunday reaksiya kuzatilmaydi. Demak, ular I va II kabi oksotuzilishga ega. U holda ushbu birikmalar qo'shaloq reaksiyaga kirishish xususiyatini namoyon qilishlari zarur. Haqiqatan ham ular ba'zan oksobirikmalar I va II kabi, goho yenol III yoki IV ga o'xshab ta'sirlashishlari aniqlandi:



V reaksiyada atsillash metall bilan bog'langan uglerod atomida borishi zarur. Lekin atsetil guruh Hg bilan bog'langan uglerod atomi CH₂ ga emas, karbonil guruh kislorodiga hujum qiladi. Jarayon reaksiyon markazning ko'chishi bilan amalga oshadi. Reaksiyaning bunday kechishini kuchli qutblangan Hg — C bog' o'z elektron juftini karbonil guruh uglerodiga berishini qulaylashtiradi. O'z navbatida bog' juftining atsetil xloriddagi xuddi shunday guruh uglerodiga berilishi osonlashadi:

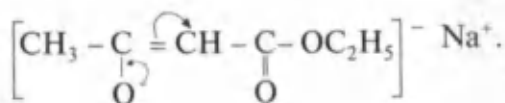


Hg — C va C = O bog'larning bunday o'zaro ta'siri C = C — C = O sistemadagi tutashishga o'xshab ketadi. Uni σ, π-tutashish yoki giperkon'yugatsiya deb atash o'rinli. Darhaqiqat, xlormerkursirkaaldegid VII ni sirka xlorangidridi bilan atsillaganda reaksiya mahsuloti birikish tufayli hosil bo'ladi. Ushbu reaksiya Grinyar reaktivining to'yinmagan ketonlarga 1,4-birikishi kabidir:

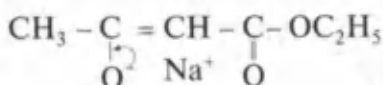


Har ikkala holda ham 1,2- hamda 3,4 bog'lar uzilib, 2 va 3 atomlar o'rtasida qo'sh bog' yuzaga keladi. Farq shundaki, π, π-sistemaga 1,4-birikishda faqat qo'shbog'lar uziladi. σ, π-tutash sistemaga 1,4-birikishda esa nafaqat 1,2 qo'shbog', 3,4 oddiy bog' ham uziladi. Shunday qilib, reaksiyon markazning ko'chishi π, π- va σ, π- bog'larning tutashishi bilan bog'liq ekan.

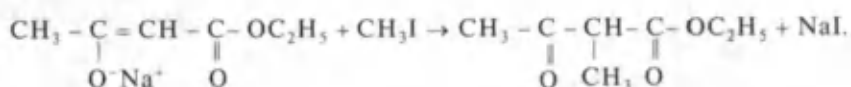
Natriy atsetosirka efirming yenol-form ion tuzilishli deb hisoblaydilar:



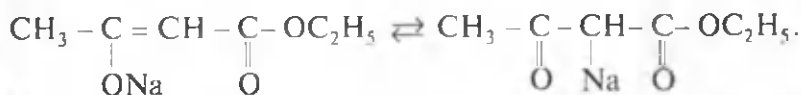
Qutbsiz yoki kam qutblangan erituvchilarda natriy kationi kislorod anioni bilan ion jufti hosil qiladi:



Shunday bo'lsa ham, natriy atsetosirka efir va boshqa metallik hosilalar kislorod emas, uglerod bo'yicha reaksiyon markazning ko'chishi bilan alkillanadi:



Atsetosirka efirda alkillashning kislorodda emas uglerod atoma reaksiyon markazning ko'chishi bilan kechishini izohlash uchun natriy atsetosirka-efir metallotrop tuzilish VIII ga ega deb qaraldi:

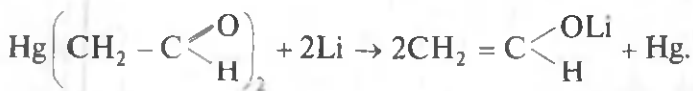


VIII

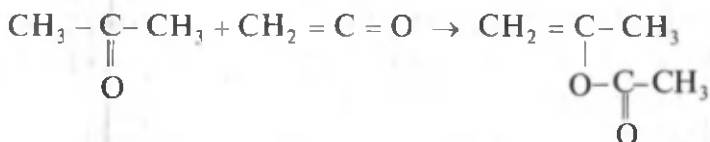
VIII tautomer-form konsentratsiyasi juda kam bo'lganidan, uni ajratib olib mavjudligini aniqlab bo'lmaydi degan xulosaga kelindi. Qo'shaloq reaksiyaga kirishish qobiliyati tufayli tautomeriya mavjud bo'lgan, lekin ikkinchi tautomerni aniqlab yoki ajratib olib bo'lmaydigan sistemalarni psevdomerlar deb ataldi. Hozirgi kunda psevdomeriya inkor etilgan tushunchadir.

Metallar yenolyatlari bo'yicha olib borilgan keyingi tadqiqotlar yenolyatlarda keto-yenol tautomeriya mavjud emasligini ko'rsatdi. Lekin ular qo'shaloq reaksiyaga kirishish qobiliyatini namoyon qiladilar. Demak, ushbu qobiliyat keto-yenol tautomeriya bilan bog'liq emas (A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova). Keto-yenol tautomerlari mavjud bo'lmasa ham, qo'shaloq reaksiyaga kirishuvchanlik hususiyatini namoyon qiluvchi yenolyatlar ma'lum.

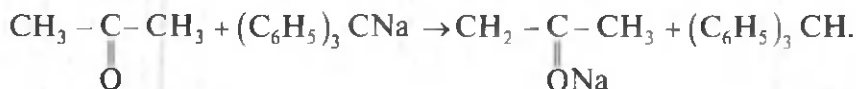
Eng oddiy yenolyat hisoblangan sirka aldegidning litiy yenolyati reaksiyon markazning ko'chishi bilan boradigan jarayon yordamida olingan:



Oddiy aldegid va ketonlar ham, miqdori juda kam bo'lgan yenol-form orqali emas, reaksiyon markazning ko'chishi bilan va aynan yenol-formning hosilalarini hosil qilib qo'shaloq reaksiyaga kirisha oladilarmi degan savol tug'iladi. Bunday reaksiyalar ma'lum bo'lib, masalan, keten atsetonni atsillay oladi:



Trifenilmetilnatriy ta'sirida atsetondagi vodorodni natriyga almashtirishga muvaffaq bo'lingan:



$\text{H} - \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} - \overset{\text{H}}{\text{C}} = \text{O}$ sistema yuqorida ko'rilgan $\text{Hg} - \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} - \overset{\text{H}}{\text{C}} = \text{O}$ guruhga o'xshab, σ, π - tutash bog'lar sistemasini tutadi. Lekin

$\text{H} - \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} - \overset{\text{H}}{\text{C}} = \text{O}$ sistemada tutashish zaif va reaksiya kuchli elektrofil reagent ta'siridagina amalga oshadi. Ko'rib o'tilganlardan diad va triad tautomerlar ionlarga dissotsiatsiyalangan yoki molekulyar holatda reaksiyaga kirishishi mumkin degan xulosa kelib chiqadi. Har ikkala holda ham reaksiyalar elektrofilning hujumi bilan amalga oshadi. Qaysi holatlarda jarayonlar reaksiyon markaz ko'chmasdan va ko'chishi bilan kechadi degan savol tug'iladi, ya'ni hujum qachon metall bog'langan yoki metall ajraladigan atomga va qaysi holatlarda diad, triad tautomerning narigi chetidagi atomga qaratiladi? A. N. Nesmeyanov va M. I. Kabachnik tadqiqotlari keto-yenol va laktam-laktim triadlar uchun ushbu qonuniyatlar o'rinli ekanligini ko'rsatdi.

1) O - Me bog' kuchli qutblangan va reagent kation yoki elektrofil bo'lsa, O- birikish boradi. Reaksiyaning tezligi juda katta. Klayzen bo'yicha O- atsillash, to'rtlamchi ammoniy kationlar bilan alkilash, natriyatsetosirka efirni karbonat kislotaga xlor an-

gidridining izobutilefiri bilan $\text{Cl} - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$

O-atsillash ana shunday reaksiyalardir.

2) O – Me bog' kam qutblangan yoki qutblanmagan hollarda hamda reagentning elektrofilligi kuchli bo'lsa, O-reaksiya sekin kechadi va reaksiyon markazning ko'chishi bilan boradigan C-reaksiya ustunlik qiladi.

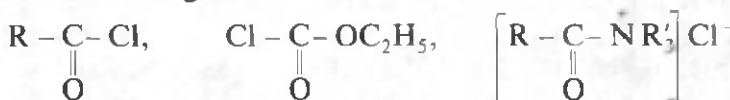
3) Reagentning elektrofilligi zaif hamda O – Me bog' kuchli qutblangan bo'lsa ham xuddi shunday holat kuzatiladi. Natriy yenolyatlarni va laktim-laktam triadlarning natriyli hosilalarini ionlovchi muhitda alkilgalogenidlar bilan alkillash va atsillash ana shunday reaksiyalar hisoblanadi.

4) O – Me bog' qutblanmagan va reagentning elektrofilligi zaif bo'lganda ham O-reaksiya boradi. Jarayonning tezligi kichik. Keto-yenollar va laktam-laktimlarning kumushli tuzlarini alkilgalogenidlar bilan alkillashni ushbu reaksiyalarga misol qilib keltirish mumkin.

Alkillovchi va atsillovchi reagentlarni ularning faolligi ortib borishi tartibida tubandagi qatorga joylashtiriladi:



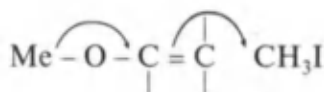
Atsillovchi reagentlar:



5) Keto-yenol, laktam-laktim tautomer anionda manfiy zaryad miqdori elektrmanfiy kislorod atomida katta. Shu boisdan hujum qiluvchi $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$, $\text{R} - \overset{+}{\text{C}} = \text{O}$ kabi elektrofil kationlar bo'lgan hollarda reaksiya kislorod atomida boradi va O-birikish amalga oshadi.

6) Me – O bog' ionlanmagan bo'lsa, metall atomi reagentning kislorod atomiga yaqinlashishini qiyinlashtiradi. Reaksiya ekranlanmagan uglerod yoki azot atomida ketadi. O'sha uglerod yoki azot atomi tomon elektronlarning siljishi (+T effekt)* ni tubandagicha ifodalanadi:

* T tautomer effekt, elektromer ta'sir yoki dinamik tutashish effekti ham deyiladi. Bizni qiziqtirayotgan atomdan ikkita elektron chiqarilsa, bu –T, shu atomga elektron juft berilsa QT effekt hisoblanadi.



7) Teskari holat — elektrofil zaif va Me^+O^- dagi ion bog' bo'lganda ham, hujum uglerod yoki azot atomiga qaratiladi:



Har ikkala molekulaning qutblanishi faqat B holatda ta'minlanadi. Yenolyat anionning +T effekti ta'sirida hujum uglerod atomiga yo'naladi. A holat esa kislorod atomi kam qutblanuvchanligi bois amalga oshmaydi. Amalga oshganda ham nisbatan qattiq sharoitda, masalan,



amalga oshishi mumkin.

Fotokimyoyo asoslari

Keyingi yillarda turli xil sintezlarda fotokimyoviy reaksiyalardan foydalanish, ushbu jarayonlarning nazariy asoslarini va mexanizmlarini o'rganishga qiziqishni kuchaytirdi. Buning uchta sababi bor. Avvalo, g'alayonlangan holatlar katta energiya zahirasiga ega va ularni asosiy holatdan hosil qilish uchun juda yuqori energiya talab qilinadi. Ikkinchidan, g'alayonlangan holatda ajratuvchi orbitalda elektronning bo'lishi shunday kimyoviy reaksiyalarning borishiga imkon yaratadiki, asosiy holatda ularni amalga oshirib bo'lmaydi. O'tuvchan holatning spini uchinchi — eng muhim omil hisoblanadi. Fotokimyoviy reaksiyalarda singlet holat ham, triplet holat ham qatnashishi mumkin. Ko'pchilik termik reaksiyalarda esa faqat singlet holatdagi zarrachalar ishtirok etadi. Shu boisdan fotokimyoviy jarayonlarda yuzaga keladigan oraliq mahsulot — intermediatlarni termik faollash usuli bilan hosil qilib bo'lmaydi. Qolaversa, fotokimyoviy usulda g'alayonlangan holatga o'tkazilgan molekula faollangan kompleksga ko'p jihatdan o'xshash bo'lganidan, uni o'rganish o'tuvchan holat tabiati to'g'risida xulosa chiqarishga imkon beradi.

Fotokimyoviy jarayonlarni o'rganishda ikkita omilni — molekula tomonidan yorug'likning yutilish mexanizmi hamda shu energiyaning keyingi o'zgarishlarini bilish muhim. Molekulaga

yorug'lik kvanti tushirilganda u hayajonlangan yoki faollangan holatga o'tishi ma'lum. Bunda butun molekulada emas, uning alohida qismlarida o'zgarish sodir bo'ladi. Yorug'lik kvanti molekuladagi alohida guruh va bog'larni faollaydi.

Tushirilayotgan nurning to'liq uzunligiga bog'liq ravishda undagi atom va guruhlarning aylanma, tebranma hamda valent elektronlari energiyasi o'zgaradi. Aylanma harakat energiyasi juda kichik, tebranma harakat energiyasi nisbatan yuqori. Turli xil bog'larni hosil qilib turgan valent elektronlar energiyasini o'zgartirish uchun esa undan ham katta energiya talab qilinadi.

Molekuladagi atomlarning tebranma va aylanma harakati ularning normal holatida ham mavjud. Tashqaridan beriladigan energiya ta'sirida bu harakat kuchayadi. Normal holatda organik birikmalardagi kimyoviy bog'larni hosil qilib turgan elektronlar juftlashgan. Ushbu holatni asosiy singlet holat deyiladi. Ba'zi atomlarda bog' hosil qilishda qatnashmagan bo'linmagan elektron

juftlar mavjud ($\overset{xx}{\underset{xx}{O}}$, $\overset{xx}{\underset{xx}{N}}$, $\overset{xx}{\underset{xx}{S}}$). Fotokimyoviy nuqtayi nazardan bog'lovchi σ -, π hamda bog'lamaydigan p orbitallar muhim. σ va π - orbitallarning ajratuvchilari — σ^* , π^* ham mavjudligini bilamiz. n - orbital — geteroatomning bo'linmagan juftining bog'lamaydigan orbitali bo'lib, uning ajratuvchi orbitali bo'lmaydi. p - orbital bu sof p yoki sp^2 - gibrid orbitaldir.

σ - orbitalning bog'lamaydigan p va bog'lovchi π - orbitalga nisbatan energiyasi kichik. σ^* ning energiyasi esa π^* orbitalnikidan yuqori.

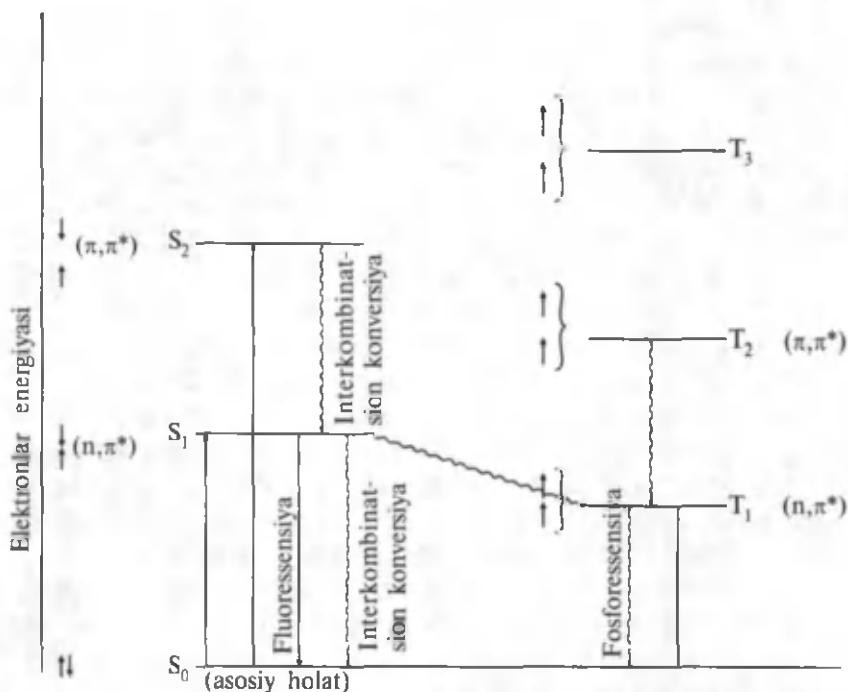
Molekulaga energiya berilganda juftlashgan elektronlardan biri yuqoriroq energiyali holatga o'tadi. Ushbu o'tish shu elektronlardan bittasining spini o'zgarishi bilan yoki o'zgarimasdan sodir bo'lishi mumkin:

Nisbatan kam energiyali bo'sh orbital			
Nisbatan yuqori energiyali band orbital			
Mavjud bo'la olish vaqti	Asosiy singlet holat τ (cheksiz)	G'alayonlangan singlet holat 10^{-9} - 10^{-5} s	Triplet holat (interkombinatsiyali konversiya) 10^{-4} - 10 s

Molekula yorug'lik kvantini yutib asosiy — S_0 holatdan g'alayonlangan S_1 holatga o'tganda, faqat elektronlar konfiguratsiyasi o'zgaradi. Nisbatan og'ir yadrolar asosiy holatdagi geometriyasi (joylashishi) ni saqlab qoladi (Frank-Kondon prinsipi). Molekulani g'alayonlangan holatga o'tkazish uchun kerak bo'ladigan vaqt juda qisqaligi bois (10^{-15} s) shunday bo'ladi. Shuningdek, elektron spinini ham o'zgartmaydi. Molekula g'alayonlangan holatga o'tgach, yadrolar joylashishi hamda spin o'zgarishi mumkin.

Kvant chiqimi tushunchasiga to'xtalib o'tamiz. G'alayonlangan holatga o'tkazilgan molekularning qancha qismi mahsulotlarga aylanganini ko'rsatuvchi kattalikni kvant chiqimi deyiladi. Kvant chiqimining qiymati ta'sirlashayotgan moddalarning tuzilishi hamda reaksiyaning o'tkazilish sharoitlariga bog'liq ravishda keng oraliqda o'zgaradi. Fotokimyoviy g'alayonlangan bitta molekuladan ikki yoki undan ortiq zarracha — mahsulotlar yuzaga kelganda, kvant chiqimi birdan katta. Kvant chiqimi juda katta bo'lgan jarayonlarga zanjir reaksiyalar kiradi. Ushbu reaksiyalarda jarayonning bitta bosqichidagi fotokimyoviy g'alayonlanish juda ko'p sondagi reaksiya mahsulotlariga olib keladi. Kvant chiqimi birga teng bo'lsa, hayajonlangan holatga o'tkazilgan barcha molekular reaksiya mahsulotlariga aylanadi. Bu kattalik 0,01 bo'lganda har yuzta g'alayonlangan molekuladan faqat bittasigina o'zgarishga uchraydi. Kvant chiqimi ta'sirlashayotgan moddalarning tuzilishi va reaksiyaning o'tkazilish sharoitlariga bog'liq ravishda o'zgaradi.

Nur ta'sirida hayajonlangan holatga o'tgan molekulada interkombinatsiyali konversiya sodir bo'lishi ham mumkin. Yarim band orbitaldagi hayajonlangan singlet holatdagi elektronlardan biri spinini o'zgartirib, triplet holatga o'tadi. Singlet va triplet holatlarni muvofiq ravishda S va T harflari bilan belgilanadi. Fotokimyoviy reaksiyalarni o'rganishda reaksiyaga kirishayotgan modda yoki moddalarning qaysi biri singlet yoki triplet holatda ekanligini bilish juda muhim. Reaksiyalar boshlanishidan oldin interkombinatsiyali inversiya sodir bo'lsa, tezda triplet holat qaror topadi va jarayon shu holat orqali kechadi. Triplet holat hosil bo'lib ulgurmasa, reaksiya singlet holat yuzaga kelishi bilan boradi.



2.22 - rasm.
 Eslatma: S_1, S_2 — singlet, T_1, T_2, T_3 — triplet holatlar
 ↑ yoki ↓ Nur energiyasi chiqarib o'tishlar
 yoki Nur energiyasi chiqarmasdan o'tishlar.

Modda nur yutganda sodir bo'ladigan o'zgarishlar — turli kimyoviy bog'larni hosil qilib turgan hamda bo'linmagan elektron juftlar o'tishi mumkin bo'lgan energetik pog'onalar 2.22 - rasmda keltirilgan.

Molekula bir elektron holatdan ikkinchisiga nur energiyasi yutmasdan yoki chiqarmasdan o'tsa, buni nur chiqmasdan bo'radigan o'tishlar deyiladi. Ushbu o'tishlarning o'zi ikkiga bo'linadi:

a) bir xil, singlet—singlet, triplet—triplet holatlar o'rtasidagi o'tishlar ($S_2 \rightarrow S_1$, $S_1 \rightarrow S_0$, $T_2 \rightarrow T_1$)

b) turli xil — singlet-triplet o'tishlar. Ular rasmda to'liqinsimon chiziqlar bilan ko'rsatilgan.

S_0 holatdan S_1 g'alayonlangan holatga o'tgan molekula S_1 holatda:

a) energiyasini foton ko'rinishida sarflashi (fluoressensiya)

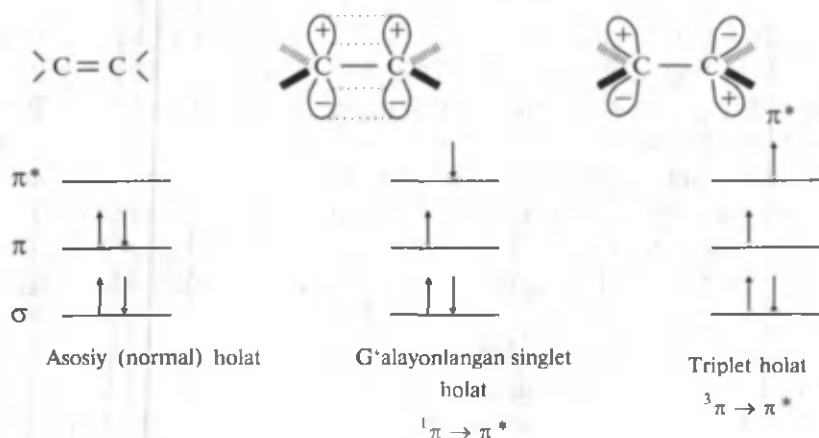
b) interkombinatsiyali konversiya tufayli S_1 dan T_1 holatga o'tishi

- c) energiyasini boshqa molekulaga berishi
- d) fotokimyoviy reaksiyaga kirishishi mumkin.

Triplet (T_1) holatdagi g'alayonlangan molekulalar nur chiqarib o'zining normal holatiga qaytishi mumkin (fosforessensiya). Energiyasini boshqa molekulaga beradi yoki fotokimyoviy reaksiyaga kirishadi. Fotokimyoviy jarayonlarda triplet holatlar muhim. Buning sababi ulardagi toq spinli elektronlar — biradikal holat bilan tushuntiriladi. Ana shu elektronlar tufayli molekulalar paramagnit xossani namoyon qiliadi. Fotokimyoviy reaksiyalarda asosiy holatda triplet tuzilishli molekulalar, masalan, O_2 katta rol o'ynaydi. Sababi, ular interkombinatsiyali konversiyani kuchaytiradi.

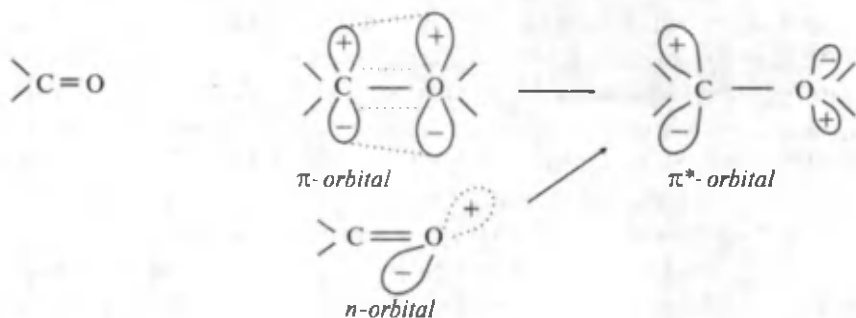
Ta'kidlanganidek, molekulalar g'alayonlangan holatga o'tganda uning elektron konfiguratsiyasi o'zgaradi. Buni chumoli aldegidda UB - nurlar ta'sirida amalga oshadigan o'zgarishlar misolida ko'rib chiqamiz. Ushbu nurlar $\sigma \rightarrow \sigma^*$ o'tishlarni vujudga keltiradi va bunda sigma- bog' gomolitik uziladi. Lekin bu o'tishlar to'lqin uzunligi 200 nm hamda undan kichik bo'lgan nurlar ta'sirida amalga oshadi. Mavjud spektrofotometrlar to'lqin uzunligi 200 nm va undan yuqori bo'lgan nurlarni qayd qila olganidan, spektrda ushbu o'tishlarni kuzatib bo'lmaydi va UB-spektrning bu sohasi tiniq.

$\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlarda qo'shbog' uziladi va uning elektron jufti ajratuvchi molekulyar orbitalga o'tadi:

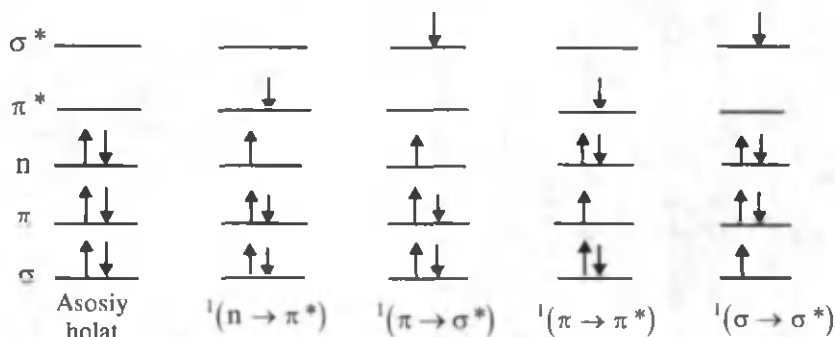


Eslatma: Qavsning chap tomoni yuqorisidagi raqamlar 1 — singlet, 3 — triplet holatni bildiradi.

$p \rightarrow \pi^*$ o'tish karbonil guruh tutuvchi birikmalarda mavjud va kislorodning bo'linmagan elektron jufti ajratuvchi π^* molekulyar orbitalga o'tishi bilan sodir bo'ladi:



Quyida chumoli aldegiddagi jamiki elektron o'tishlar keltirilgan



Eng katta energiya sarfi bilan amalga oshadigan o'tishlar $\sigma \rightarrow \sigma^*$, eng kam energiyali o'tish esa $\pi \rightarrow \pi^*$ dir. Boshqa o'tishlar energiyalarining o'zgarishi tubandagicha:

$$\sigma \rightarrow \sigma^* \gg \pi \rightarrow \pi^* > p \rightarrow \sigma^* > p \rightarrow \pi^*$$

Bitta o'tishning o'zi bog' qaysi birikma tarkibida ekanligiga qarab, turlicha energiyada sodir bo'ladi. Masalan, $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tish ketonlarda 270 nm, aldegidlarda 290 nm, karbon kislotalar va ularning murakkab efirlarida 200 nm, nitrillarda esa ~160 nm da kuzatiladi. Molekula rezonans tuzilishlarga ega bo'lsa, yutilish maksimumi to'liq uzunligi katta, energiyasi kichik soha tomon siljiydi (Batoxrom siljish). Haqiqatan ham, etilen uchun $\pi \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\max} = 193 \text{ nm}$, butadienda esa $\lambda_{\max} = 217 \text{ nm}$.

Fotokimyoviy reaksiyalarning mexanizmlari

Elektrotsiklik reaksiyalar. Sinxron reaksiyalarni ko'rib chiqilganda ularning ko'pchiligi qizdirilganda, ya'ni termik kechishi ta'kidlangan edi. Lekin xuddi shu reaksiyalar nur $h\nu$ yordamida fotokimyoviy borishi ham mumkin. Nur energiyasi ta'sirida yuqori band bog'lovchi molekulyar orbitallar- (YuBMO), quyi bo'sh ajratuvchi molekulyar orbitallar (QBMO) ga aylanadi. Etilen, butadien va geksatrienning YuBMO va QBMO lari 2.20 va 2,21-rasmlarda keltirilgan. Butadienning hamda geksatrienning fotokimyoviy halqalanishida va halqaning ochilishida ana shu — ψ_3 va ψ_4 orbitallar ishtirok etishi avval ko'rib o'tilgan edi. Dien sintezi — ikki molekula etilenning butadien hosil qilib fotokimyoviy dimerlanishi ([2+2]- tsiklobirikish) ham aynan g'alayonlangan holatdagi QBMO larning ta'sirlashishi bilan borishi ma'lum:



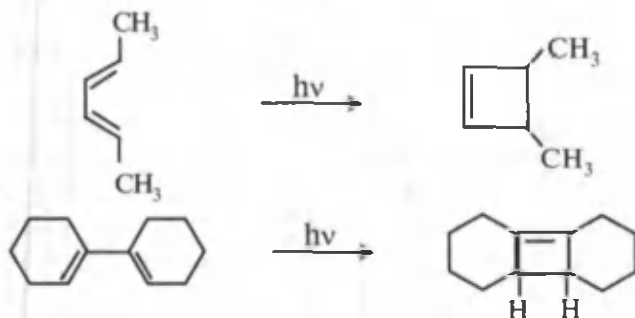
2+2- tsiklobirikish

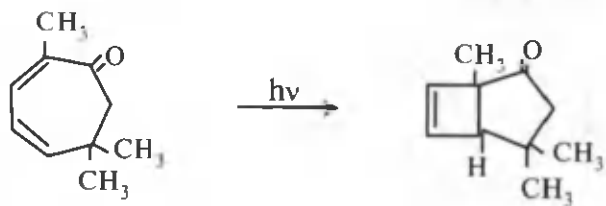
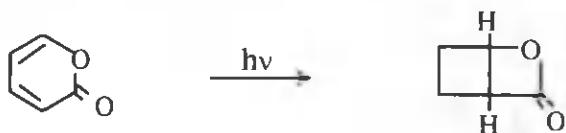
Supra—supra

Antara—antara

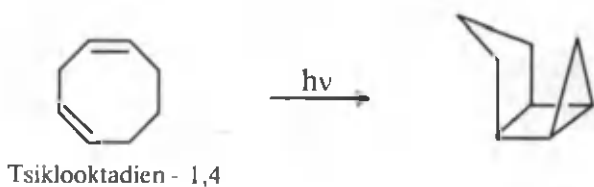
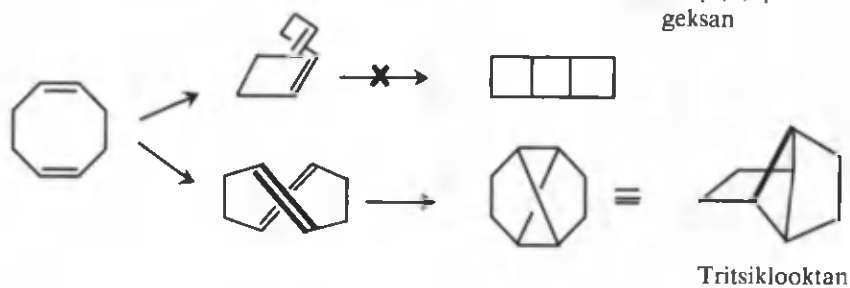
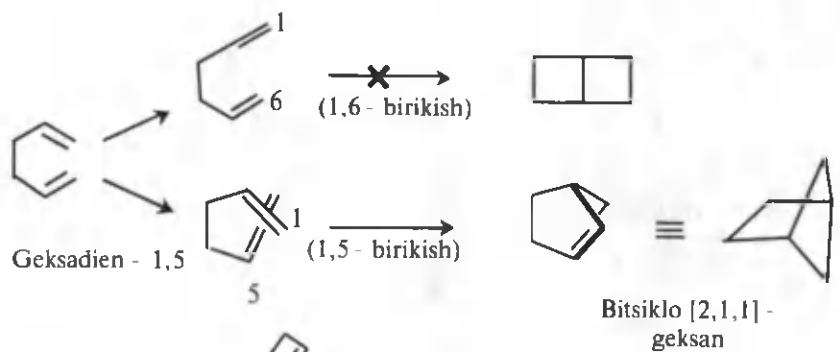
Fotokimyoviy reaksiyalar juda ko'pchilik sinf birikmalarida kuzatiladi. Ularga misollar keltiramiz.

Tutash dienlarning fotokimyoviy halqalanishi:

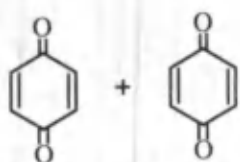
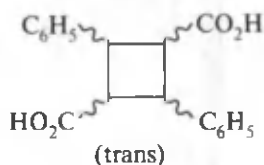
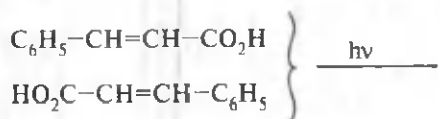
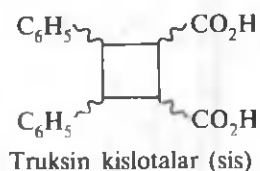
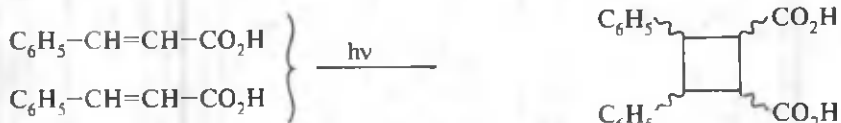




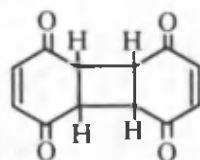
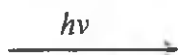
Notutash dienlarning fotokimyoviy halqalanishi:



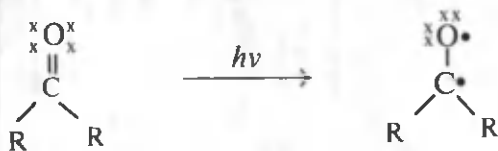
Fotokimyoviy tsiklobirikish (dimerlanish)



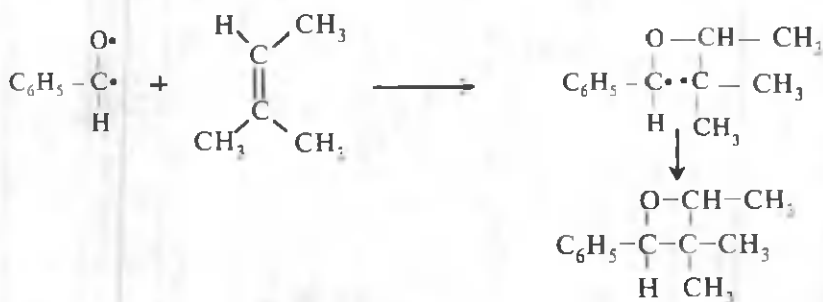
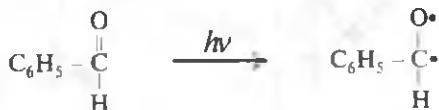
para-Benzoxinon



Karbonil birikmalarning olefinlarga tsiklobirikishi:



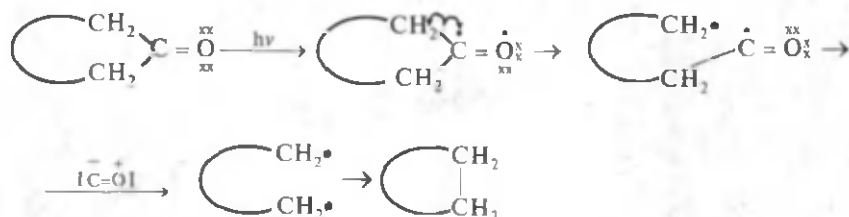
Biradikal
tripletholat



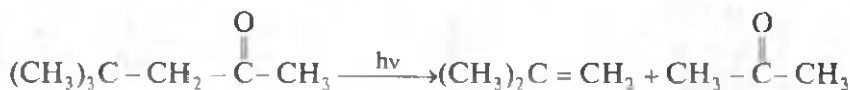
Halqasimon tuzilishli dienlarning fotokimyoviy parchalanish reaksiyalariga tsiklogeksadien-2,4 ning geksadien-1,5 ga halqaning konrotator ochilishi bilan o'tishi misol bo'ladi.

Karbonilli hosilalarning fotokimyoviy parchalanishi:

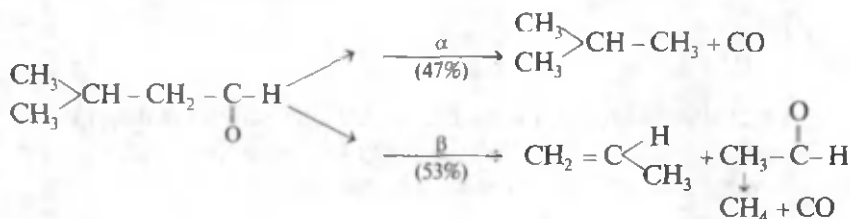
a) Karbonil guruhga nisbatan α -holatdan



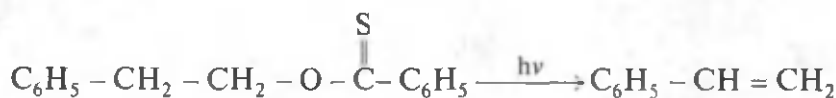
b) Karbonil guruhga nisbatan β -holatdan



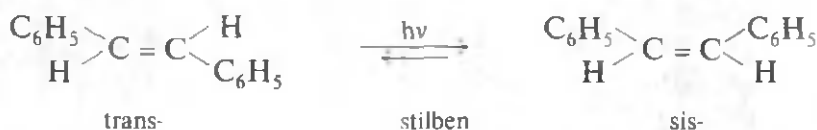
Har ikkala α -va β -tip parchalanish bir vaqtning o'zida sodir bo'lishi ham mumkin:

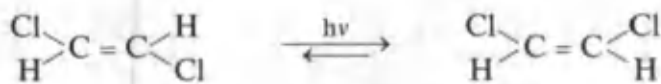


Fotokimyoviy ajralish

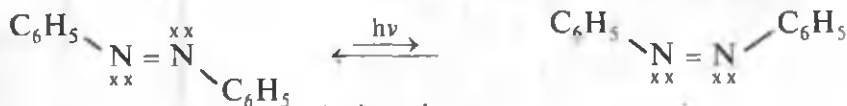


Fotokimyoviy izomerlanish



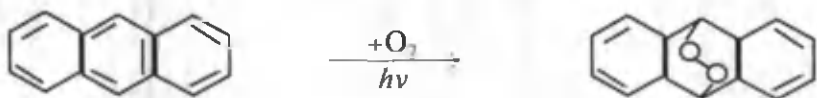


Dixloretilen trans- sis-

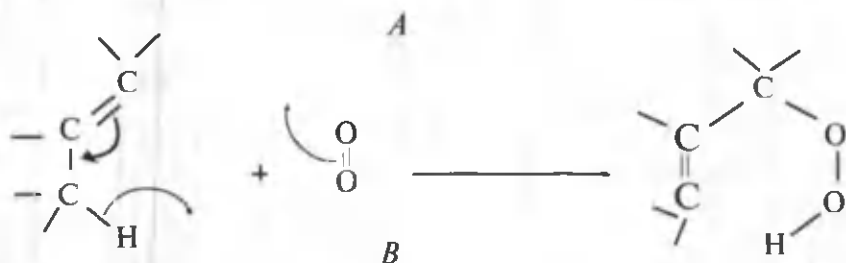


Azobenzol trans- sis-

Fotokimyoviy oksidlanish

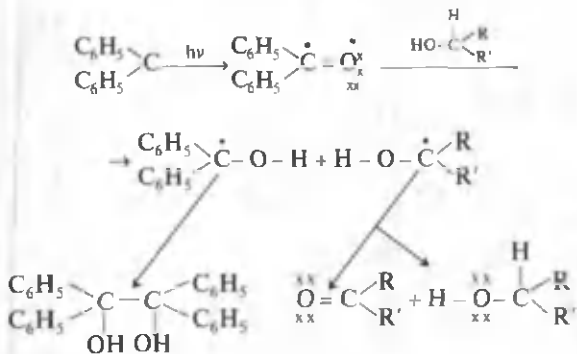


Endoperoksid



A reaksiyada kislorod triplet holatdan faol singlet holatga o'tadi va jarayon amalga oshadi. *B* reaksiya esa allil holatda faol vodorod atomini tutuvchi birikmalarda kuzatiladi.

Fotokimyoviy qaytarilish

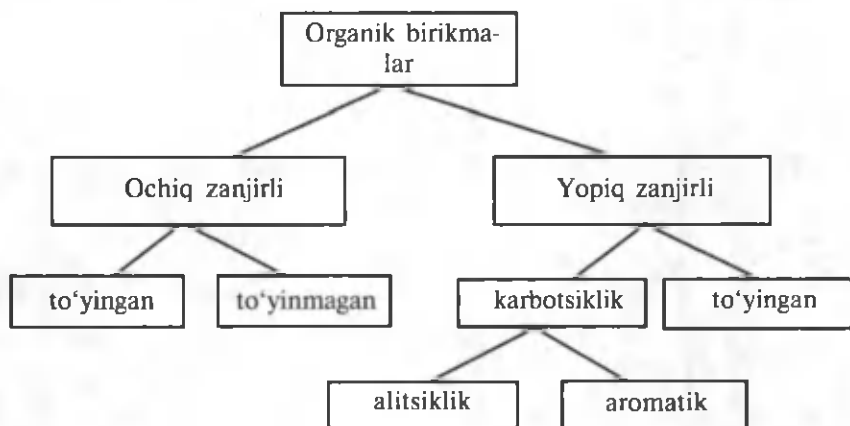


Benzpinakon

UCHINCHI BOB

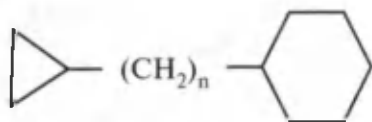
ORGANIK BIRIKMALARNING ASOSIY SINFLARI VA ULARNING TUZILISHINI ANIQLASH

Organik birikmalarni umumiy tarzda quyidagi sinflarga ajratish mumkin:



Alitsiklik birikmalarning o'zi birhalqali (S_nH_{2n}), ikki halqali (C_nH_{2n-2}) va uch halqali (C_nH_{2n-4}) tiplarga ajratiladi. Tuzilishiga ko'ra tsikloalkanlar quyidagi sinflarga bo'linadi

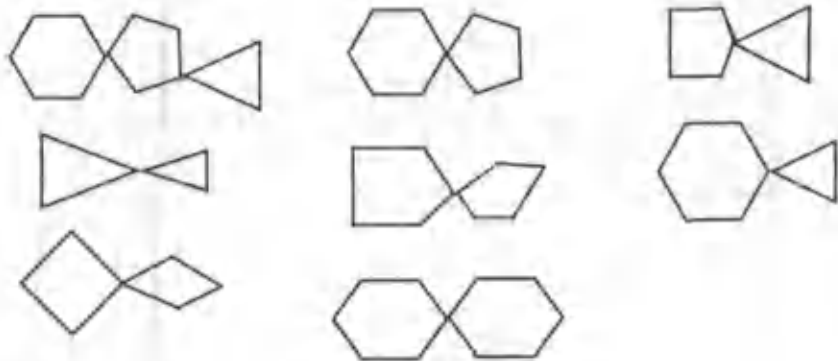
I. Izolirlangan halqali — ikkita halqa bitta yoki bir nechta uglerod atomlari orqali ajratilgan:



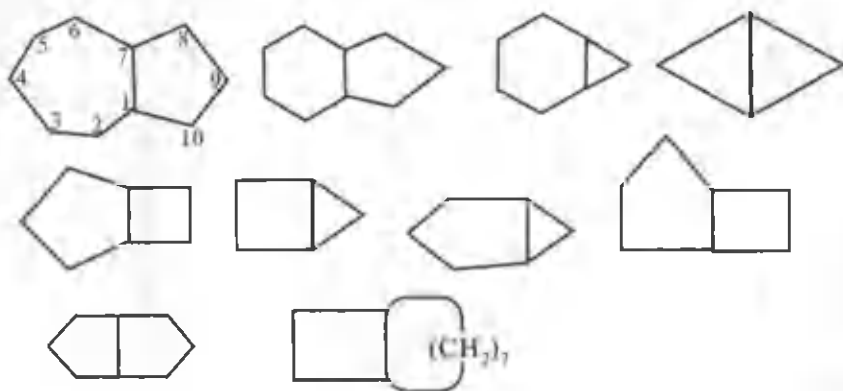
II. Halqalar uglerod—uglerod oddiy bog' orqali ajratilgan. «Halqalar ansambli» ham deyiladi



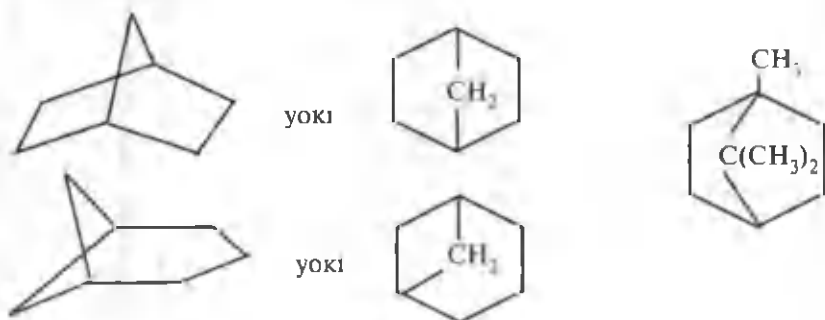
III. Ikkita halqa bitta umumiy atomga ega bo'lgan, ya'ni bitta umumiy atom yordamida bog'langan birikmalar—spiran sistemalar yoki spiranlar deyiladi:



IV. Ikkita halqa ikkita umumiy atomlar vositasida bog'langan yoki kondensirlangan halqa sistemalar:



V. Uch va undan ortiq atomlar ikkita halqa uchun umumiy bo'lgan «ko'priqchali» halqali birikmalar:



VI. Har bir halqa uchta yoki to'rtta qo'shni halqalar bilan bog'langan yuqori darajada kondensirlangan sistemalar. Bularni poliedrik birikmalar ham deyiladi.



Prizman



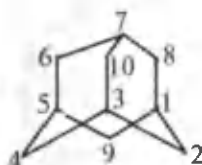
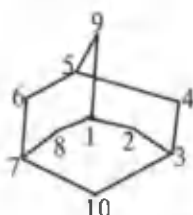
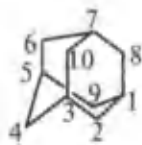
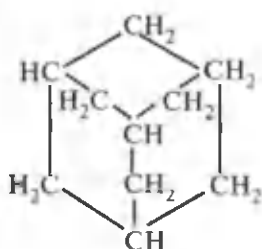
Kuban



Tvistan



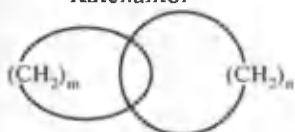
Kongressan



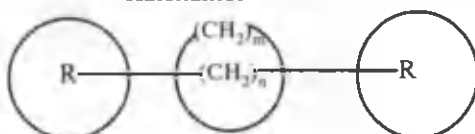
Adamantan va uning formulasing turlicha ifodalanishi

VII. Halqalar kimyoviy bog'siz, zanjirga o'xshab bog'langan katenanlar, rotaksanlar:

Katenantor



Katenantor

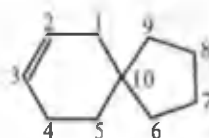


U yoki bu sinfga kiruvchi organik birikmalar asosida yotuvchi uglerod skeletlari turlicha va ularning ko'pchiligi, jumladan azulen, antantren, benzol, antrasen, annulenlar, geptafulvalen, geksatsen, difenilen, katenanlar, rotaksanlar va tarmoq birikmalar, koronen, naftalin, ovalen, pentatsen, piren, tetrafenilmetan, tetratsen, trifenilen, fenantren, fluoranten, xinolin, xrizen, tsiklooktatetraenlar ilgari ko'rib o'tilgan.

Spiranlarni nomlashda «spiro» old qo'shimchadan keyin har bir halqadagi uglerod atomlari soni yoziladi va so'z bilan jami uglerod atomlari soni ko'rsatiladi. Misollar:



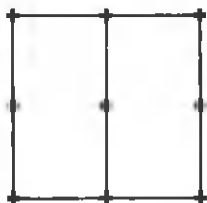
Spiro [2.5] oktan



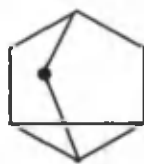
Spiro [4.5] detsen-2

Spiranlarda halqalar birikkan joydagi uglerod atomlari tetraedrik gibridlanish holatida bo'lganidan, halqalar bir-biriga perpendikulyar tekisliklarda joylashadi.

Ikki halqali tuzilishli boshqa birikmalarga misollar:



Bitsiklo - [1,3,3]-nonan



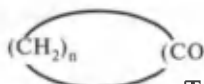
Tritsiklen

Ushbu birikmalarda uglerod atomlari sp^3 -gibridlanish holatida va halqa kuchlanishi mavjud emas. Tritsiklenda uch a'zoli halqadagi uglerod atomlari tetraedrik gibridlangan bo'lishiga qaramay, halqada kuchlanish mavjud. Ko'prikchali tuzilishli birikmalarda kuchlanish sababli qo'shbog' ko'prikcha boshida joylasha olmasligi ma'lum (Bredt qoidasi). Bu qoida geterohalqali birikmalar uchun ham o'rindidir. Lekin kondensirlangan halqalar yassi tuzilishli naftalin, antratsen va shunga o'xshash birikmalar uchun Bredt qoidasini tadbqiq qilib bo'lmaydi. Ushbu birikmalarda uglerod atomlari sp^2 -gibridlangan va halqalarda kuchlanish mavjud emas. Ko'p zvenoli makrosikllar uchun ham bu qoida o'rinsiz. Chunki ularda ham halqalarda kuchlanish yo'q.

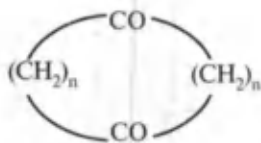
Murakkab tuzilishli juda ko'plagan turli xil makrohalqali birikmalar ham sintez qilingan. Ulardan ba'zilarini keltiramiz:



Tsiklopoli-
enlar

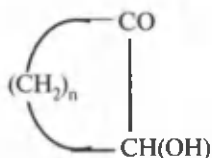


Tsiklopoli-
metilenketonlar

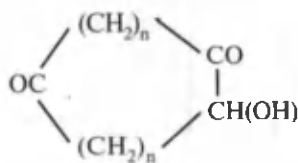


Simmetrik tsiklopoli-
metilenketonlar

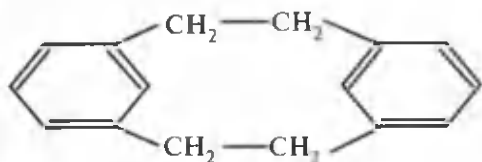
$$n_{\text{maks}} = 8$$



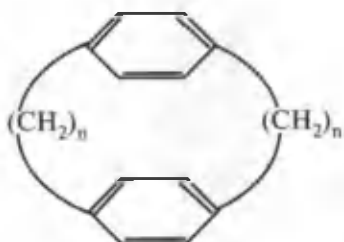
Tsiklopolimeti-
lenatsilioinlar



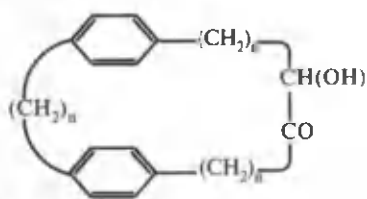
Tsiklopolimeti-
lenketoatsioinlar



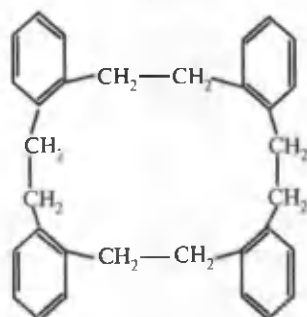
Di-*m*-ksililen



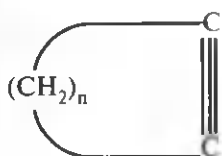
Paratsiklofanlar



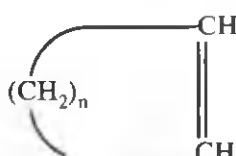
Paratsiklofanoinlar



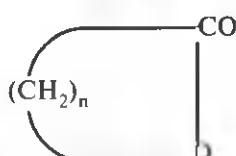
1,2,5,6,9,10,13,14-Tetrabenzotsikloheksadeka-1,5,9,13-tetraen



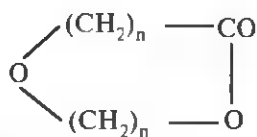
Tsiklopolimetilenatsetilenlar



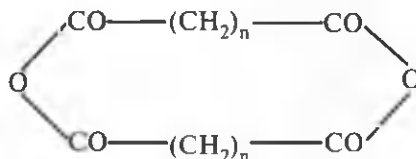
Tsiklopolimetilenehtilenlar



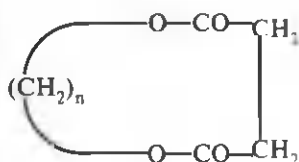
Tsiklopolimetilenlaktolar



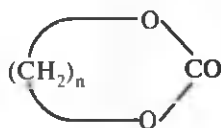
Oksalaktolar



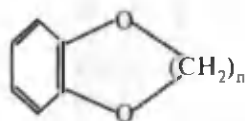
Polimetilendikarbon kislotalar diangidridlari



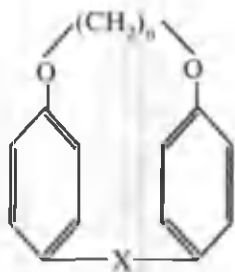
Dikarbon kislotalarning polimetilen efilari



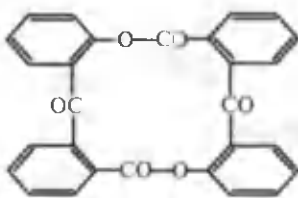
Polimetilenkarbonatlar
 $n_{maks} = 14$



Pirokatexinning polimetilen efilari



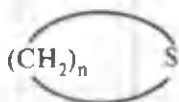
ansa- Birikkimlar
 $X = \text{CH}_2, (\text{CH}_2)_n,$
 $\text{C}=\text{O}, \text{SO}_2$



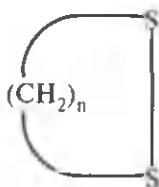
1-oksibenzofenon-
 11- karbon kislotaning
 ichki bimolekulyar
 efiri



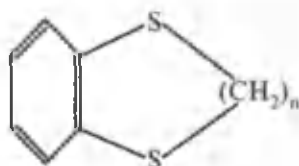
2,6- Polimetilen-
 benzoxinonlar
 $n_{\text{maks}} = 16$



Polimetilen-
 sulfidlar
 $n_{\text{maks}} = 14$



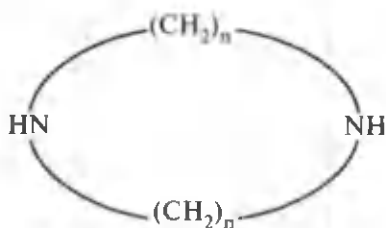
Polimetilen-
 disulfidlar
 $n_{\text{maks}} = 10$



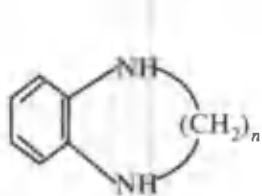
Ditiopirokatexinning
 polimetilen efiri



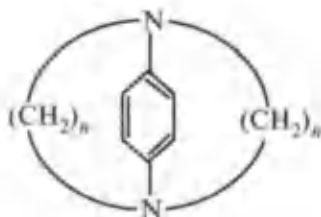
Tsiklopolimetilen-
 iminlar $n_{\text{maks}} = 21$



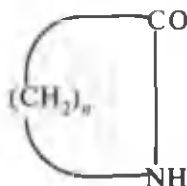
Tsiklopolimetilen-
 diiminlar $n_{\text{maks}} = 21$



o- Fenilendiimino tsiklo-
 polimetilenlar
 $n_{\text{maks}} = 5$



Qo'shaloq ansa-
 birikkimlar



Polimetilen-
 laktamlar



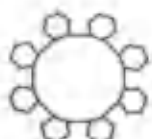
1, 2, 5, 6-dibenz-tsiklootatetraen



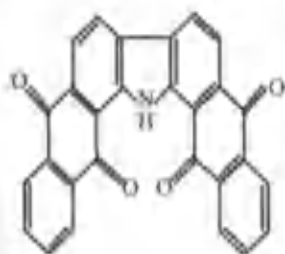
Tetrabenz-tsiklootatetraen



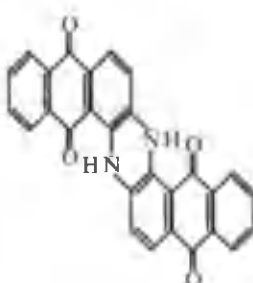
geksafenilen



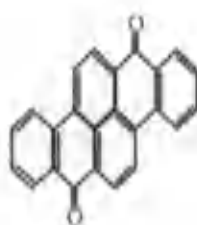
Dodekafenilen



Indantren sarig'i



Indantren ko'ki



Oltinsimon-sarg'ish indantren



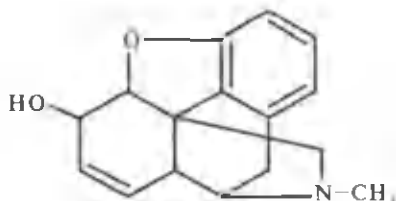
Dibenzantron (vialantron)



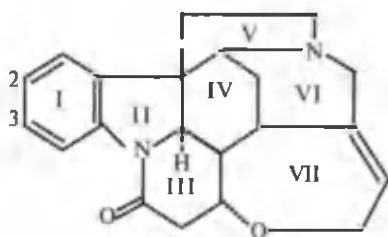
Izodibenzantron (izoviolantron)



Pirantron

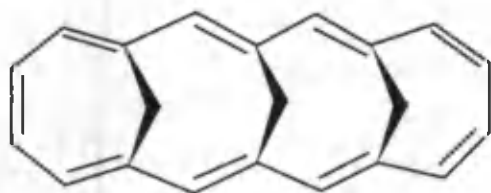


Morfin

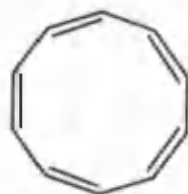


Strixnin

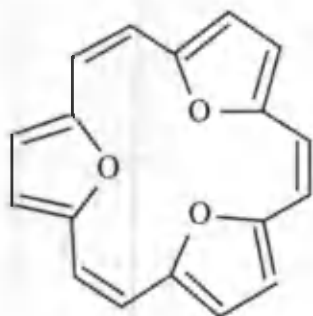
G'aroyib tuzilishli birikmalarning boshqa sinfiga annulenlar va ularga qardosh birikmalar kiradi*.



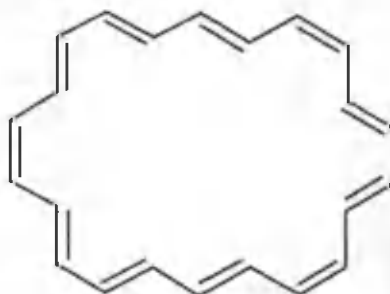
Sin-yo'naltirilgan uchta metilen ko'prikchali
[18] annulen



[10] annulen

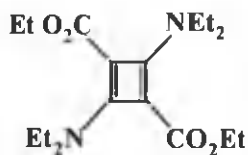


[18] annulentioksid

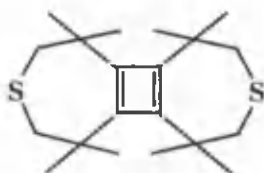


[22] annulen

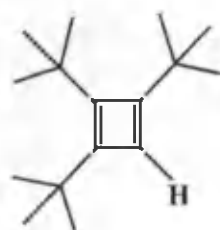
* Ularning olinishi va xossalari to'g'risida batafsil qarang: Общая органическая химия. т II, М., Химия, 1981 г.



Mokisimon tuzilish-
li tsiklobutadien
hosilasi

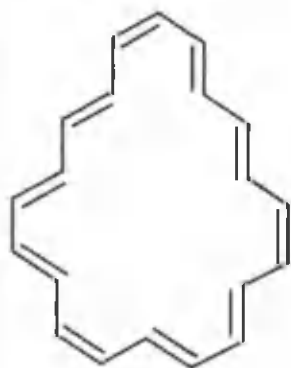


Tsiklobutadienning uch-
halqali hosilasi (fazoviy
omillar tufayli barqaror)

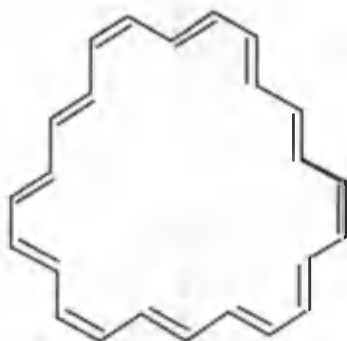


Tri-uchlamchi
butiltsiklo-
butadien

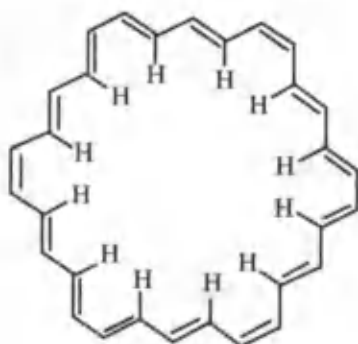
Sintez qilingan va o'rganilgan ushbu va boshqa tsiklobutadi-
en hosilalarida asosiy holatda halqa yassi tuzilishga ega.



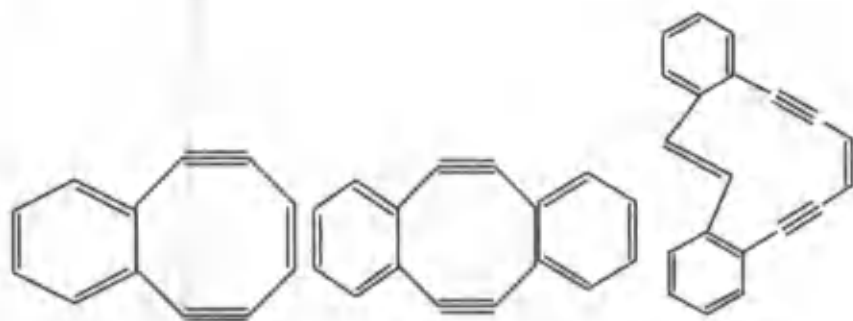
[20] annulen



[24] annulen

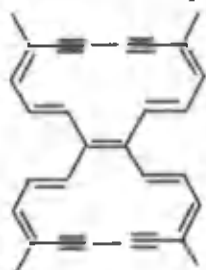


[30] annulen



Benzannelirangan degidroannulenlar

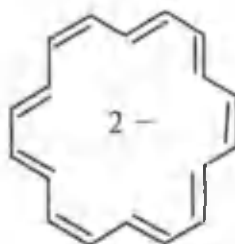
Benzannelirangan annulenlarning $4n$ hamda $4n+2$ sonda π -elektron tutuvchilari ham sintez qilingan.



5,10,18,23-tetrametil — 6,8,19,21-tetrakisdegidro
[14] annuleno [14] annulen



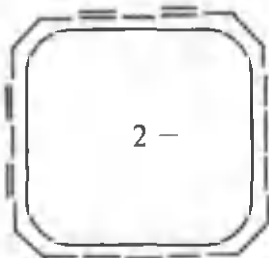
[17] annulenil-anion



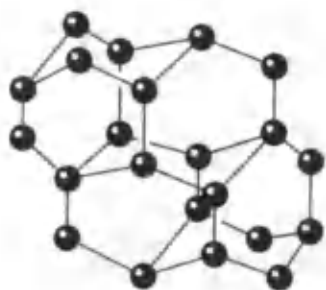
[18] annulenil-dianion



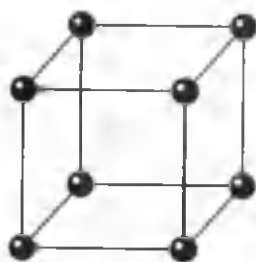
Oktadegidro [24] annulen



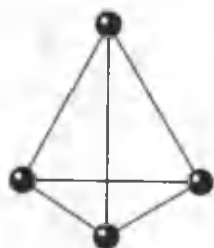
Oktadegidroannulenil dianion



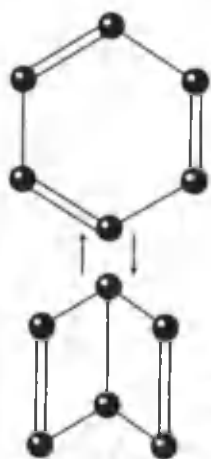
Анти-тетрамантан



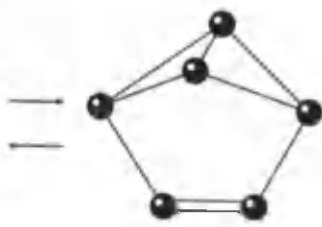
Kuban



Tetraedran



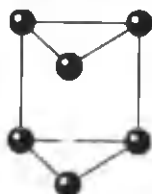
Dyuar benzoli



Benzvalen



Fulven



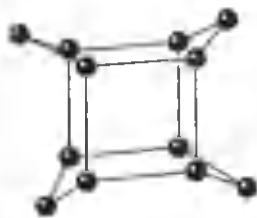
Prizman

Benzolning izomerlari

Asteranlar tsiklogeksan halqasidan tashqari tsiklopropan (a), tsiklobutan (b) va tsiklopentan (d) halqalarini tutadi:



a



b



d



Karbododekaedran
($C_{20}H_{20}$)



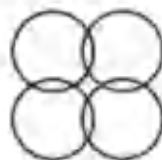
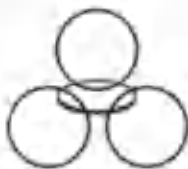
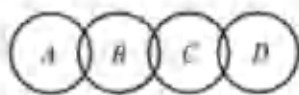
Karbo-S- ikosaedran
($C_{60}H_{60}$)



Geksaxinatsen

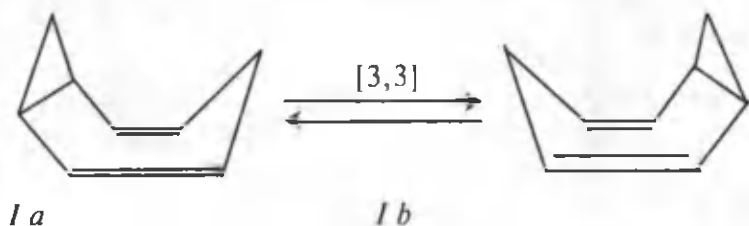


Kekulen

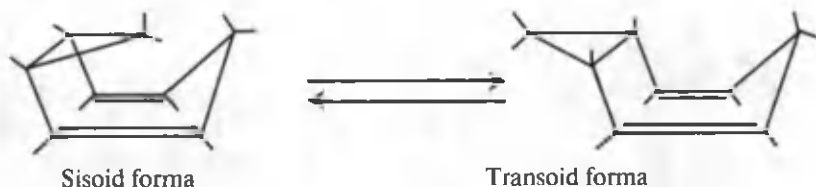


To'rtta makrotsikl (A,B,C,D) ning "bog'lanishi" dan hosil bo'lgan "g'alati" izomerlar — katenanlar

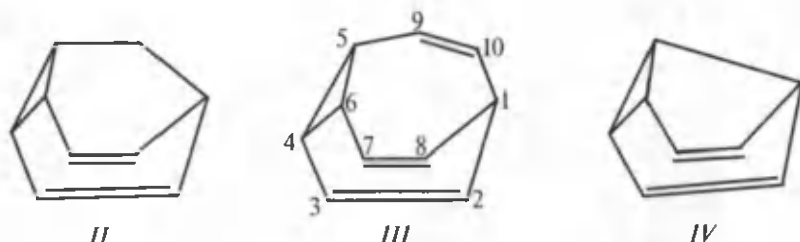
V. Dyoring va V. Roch 1963-yilda juda ko'plagan birikmalar-dagi sigmatrop qayta guruhlanishlarni o'rganishdi va hosil bo'ladigan mahsulotlarning tuzilishi dastlabki moddalar bilan bir xilligini aniqlashdi. Gomotropiliden bunga misoldir:



Gomotropilidendagi $Ia \rightleftharpoons Ib$ o'tish haroratga juda bog'liqligi, bu tuzilishlar fluktuatsiyalanishi — molekuladagi atomlarning holati o'zgarib turishi ma'lum bo'ldi:



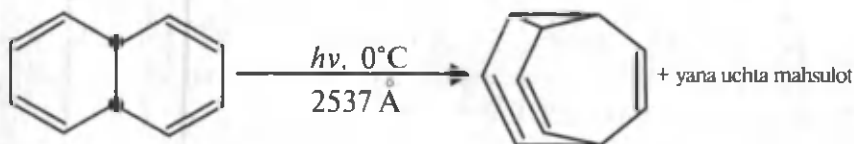
Aralashmada transoid forma miqdori ustunlik qiladi. Ushbu o'tish $[3,3]$ —sigmatrop qayta guruhlanishdir. Gomotropilidenni sisoid konformatsiyaga o'tkazish — $Ia \rightleftharpoons Ib$ o'tishni kuchaytirish uchun molekulaga metilen ko'priklari II, etilen ko'priklari III (bulvalen) yoki bevosita 1,5-sigma bog' (*IV*, semibulvalen) kiritiladi.



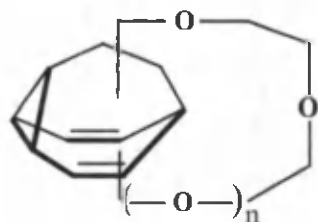
Bulvalen uchinchi tartibli simmetriya o'qiga ega. Uning molekulasidagi uchala qo'shbog' navbatma- navbat xuddi gomotropilidendagi kabi $[3,3]$ -sigmatrop siljishda ishtirok etadi. Lekin bulvalenda fluktuatsiyalanish o'ta darajada kuchli. Undagi o'nta ugle-

rod atomlarining o'rnini $10^{1/3} = 1,2 \cdot 10^6$ ta turli xil usulda almashtirish mumkin. Bunda asosiy skelet o'zgarishsiz qoladi. Bulvalenning YaMR-spektri (100°C) da $\delta = 4,22$ m hissalarida ensiz singletdan iborat. Bulvalenning vinil holatdagi vodorod atomini deyteriyga almashtirilgan va deyteriy molekulaning boshqa barcha holatlarida topilgan.

Bulvalenni tsiklooktatetraendan sintez qilish mumkin. Buning uchun tsiklooktatraenni uning dimeriga aylantiriladi. Dimer yorug'lik ta'sirida bulvalenga o'tadi. Shu usulda 100 grammcha bulvalen olingan va uning xossalari mukammal o'rganilgan. Bulvalen olishning boshqa usuli quyidagicha:



Ikkita "g'alati" tuzilishli birikma—kraun-efir va bulvalen o'zaro birikkanda ulardan ham "g'alati"roq birikma hosil bo'ladi. Ushbu birikmaning molekulasida zanjiridagi zveno—halqalar soni haroratga bog'liq ravishda o'zgarib turadi. Tarkibida bulvalen tutashtiruvchi makrohalqa birikmalarda halqadagi a'zolar soni haroratga bog'liq ravishda o'zgarishi mumkinligi haqida qirq yilcha oldin taxmin qilingan bo'lsa ham, ular 80-yillarga kelib sintez qilindi. Harorat oshirilganda olingan kraun-efirning bittasida zanjirdagi a'zolar soni 11 dan 13 gacha, ikkinchisida esa 20 dan 22 gacha ortishi aniqlandi. Molekulalar go'yo harorat o'zgartirganida nafas olib kengayganday xossani namoyon qilishgani uchun, ularni "nafas oluvchi molekulalar" deb ataldi*.



*Bulvalen 1209600 tautomer shaklga ega. Uning tuzilishi va xossalari haqida batafsil qarang: 1) Ингольд К., Теоретические основы органической химии, Москва, Мир, 1973 г, 2) Химия и жизнь, №10, 1979 г.

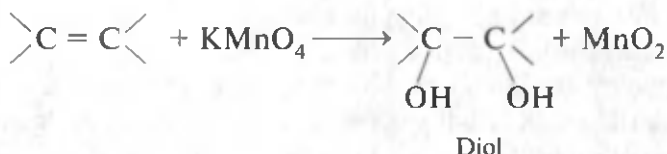
Ushbu g'alati hodisaning muhim tomoni shundaki, bulvalenning bitta kraun-efiri yordamida ko'plagan xuddi shunday efirlar sintez qilish mumkin. Buning uchun agar halqani uzaytirish kerak bo'lsa, bulvalen eritmasini qizdirish, qisqartirish uchun esa uni sovitish kifoya.

Turli xil uglerod skeletini tutuvchi yuqorida keltirilgan birikmalar kondensatlanish, halqalanish, telomerlanish reaksiyalari va metallorganik sintezlar yordamida olingan.

Eng muhim funksional guruhlarning tuzilishi va ularni aniqlash

Organik birikmaning kimyoviy xossasini yaxlit molekula emas, balki undagi juda kichik qism — funksional guruh yoki guruhlar belgilaydi*. Hozirgi kunda 100 dan ortiq shunday guruxlar ma'lum. Eng muhim funksional guruhlarning kimyoviy, elektron va fazoviy tuzilishiga to'xtalamiz.

Qo'sh va uchbog'lar.** Uglevodorodlardagi qo'sh va uch-bog'lar ularni katalitik gidrogenlab aniqlanadi. $C=C$ bog' 1 mol, $C\equiv C$ esa 2 mol vodorod bilan ta'sirlashadi. $C=O$, $-C\equiv N$, $-N=O$ bog'lar ham uglerod—uglerod qo'sh va uch bog'lar singari vodorodni biriktiradi. Qo'sh bog'ni tetranitrometan ta'sirida sariq rang hosil bo'lishiga asoslanib aniqlash ham mumkin. Lekin bu usul ishonchli emas. Chunki, ba'zi qo'shbog' tutuvchi moddalar, masalan, α , β - to'yinmagan karbonil birikmalar tetranitrometan bilan bunday rang hosil qilmaydi. Alkenlarni aniqlashda ularning kaliy permanganat eritmasini rangsizlantirishi eng qulay reaksiyadir:



Bundan tashqari, alkenlarni ozonoliz reaksiyasi yordamida aniqlasa ham bo'ladi. Atsetilen vodorodlari harakatchan va simob,

* I kitobga qarang.

** Qo'sh va uch bog'larning elektron tuzilishi I kitobda keltirilgan.

kumush, mis kabi kam faol metallarga ham almashina oladi. Kislotalardagi vodorod atomlari o'rnini metall olinishidan hosil bo'ladigan birikmalar, masalan, rux xlorid, natriy sulfid deb atalganidek, atsetilen vodorodlari metallga almashinishidan olinadigan mahsulotlar ham tuzga o'xshab kumush atsetilenid, mis atsetilenid kabi nomlanadi. Metall atsetilenidlar IQ- spektrda 3300 sm^{-1} da intensiv yutilish maksimumiga ega va bu uchbog'ni bilib olish belgisidir.

Qo'sh bog'lar navbatlashib keladigan tutash qo'shbog'li dienlar va polienlarni UB- spektrdagi yutilish maksimumining alkenlarnikiga nisbatan to'lqin uzunligi katta bo'lgan soha tomon, ya'ni batoxrom siljishidan bilib olinadi. Tutash dienlarni Dils-Alder reaksiyasi yordamida aniqlash ham mumkin.

Spirtlar va fenollardagi gidroksil guruhlar. Spirtilar hamda fenollarning gidroksil guruhlari vodorodi harakatchan ekanligi ma'lum. —SH, —C = CH, >NH guruhlardagi vodorod atomlari ham shunday xossaga ega. Ushbu birikmalardagi faol vodorodni Serevitinov usuli bo'yicha yoki litiy alyuminiy gidrid ta'sirida vodorod ajralishiga ko'ra aniqlanadi.

Birikma tarkibida spirt yoki fenol gidroksili mavjudligi haqida ularni atsetillab, olingan moddani element tahlili asosida xulosa chiqariladi.

Fenollar gidroksili vodorodi xuddi shunday spirtilarnikiga nisbatan harakatchandir. Darhaqiqat, spirtilar gidroksili vodorodini natriy yoki kaliy metallari siqib chiqara oladi. Fenollardagi gidroksil guruhining vodorodini esa birikmalar — NaOH, KOH tarkibidagi metallar ham ololadi. Bunga sabab, H —OC₆H₅ bog' elektron jufti aromatik halqa ta'sirida kislorod atomi tomon kuchli siljigani bois vodorod atomi yadrosidan uzoqlashgan. Vodorod atomi yadrosi bu juftga zaif tortilib turadi va oson ajraladi.

Kimyoviy usulda spirtilar yoki fenollar gidroksilini aniqlash uchun ularni atsetillanadi yoki benzoillanadi. Hosil bo'lgan mahsulotni element tahlil qilinadi hamda O — atsetil yoki N — atsetil hosilaning IQ- spektri yordamida tasdiqlanadi.

Karbon kislotalardagi —COOH yoki —COOR guruhlari IQ- spektrda gidroksil ($3500\text{--}2500 \text{ sm}^{-1}$) hamda karbonil (1700 sm^{-1}) guruhlari uchun hosil bo'lgan yutilish maksimumlariga ega. Aromatik halqada elektron akseptor o'rinbosarlar tutuvchi fenollar —pikrin kislota, fenol qatori aldegidlari, oksimetilen ketonlar

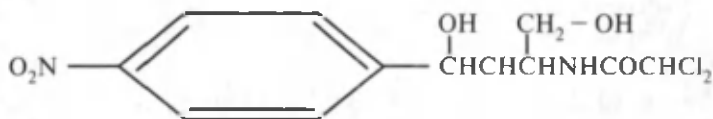
karbon kislotalarga o'xshab kuchli kislota xossasini namoyon qiladilar. Sulfoguruh — SO_3H ham ana shunday o'rinbosar hisoblanadi. Agar molekula aminokislotalardagidek karboksil guruhidan boshqa asos tabiatli o'rinbosar ham tutsa, kislotalik kuchi susayadi.

Karboksil guruhni amidga yoki murakkab efirga aylantirib aniqlash mumkin. Karbon kislotaga tionil xlorid yoki fosfor (V) -xlorid bilan ishlov berilsa, xlorangidrid hosil bo'ladi. Unga ammiak ta'sir ettirilganda amidga aylanadi.

Karboksil guruhini murakkab efir guruhiga aylantirish reaksiyasidan, ko'pincha, shu guruhni himoya qilish uchun foydalaniladi. Karbon kislotalarning IQ- spektrida $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ da C—O guruhga muvofiq keluvchi yutilish maksimumi kuzatiladi.

Agar karboksil guruh oksikislota tarkibida bo'lsa, gidroksil guruhni aniqlash uchun karboksil guruhni murakkab efirga aylantirib «himoyalanaadi».

Amidlarda azot atomi umumlashmagan elektron juftini tutsa ham, uning asoslik kuchi keskin kamaygan. Amalda ularni neytral birikmalar deyish mumkin. Bunga elektrmanfiyligi yuqori bo'lgan qo'shni qarbonil guruh sababchidir. Molekulada asos yoki kislota tabiatli boshqa atom yoki guruhlar bo'lsa, vaziyat o'zgaradi. Amidlarni gidrolizlash uchun kislotalarning va ishqorlarning suvdagi yoki spirtidagi eritmalaridan foydalaniladi. Ishqoriy gidrolizda birlamchilardan ammiak, ikkilamchi va uchlamchi amidlardan esa muvofiq ravishda birlamchi va ikkilamchi aminlar hosil bo'ladi. Nikotinamid va kolxitsin birlamchi amid guruh tutuvchi tabiiy birikmalarga kiradi. Xloramfenikol — levomitsetin ham almashtirilgan amididir:



Nitrit kislota bilan ta'sirlashish hamda Xoffman reaksiyasi birlamchi amidlarga sifat reaksiya hisoblanadi.

Nitril guruh ($\text{—C}\equiv\text{N}$) ni aniqlash uchun uni gidrolizlab karbon kislotalarga aylantiriladi. Birlamchilardan farq qilib, ikkilamchi va uchlamchi nitrillar gidrolizi qiyin boradi. Xlorid va bromid kislotalar eng maqbul gidrolizlovchi reagentlar hisoblanadi. O'yuvchi kaliyning spirtidagi eritmasi ham yaxshi natija beradi.

Izonitrillar gidrolizlanganda birlamchi aminlar hamda chumoli kislota hosil qiladi.

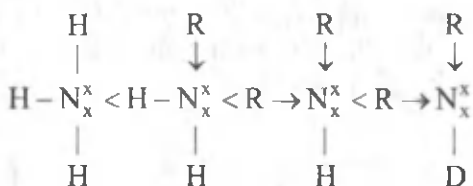
Aldegid va ketonlardagi, shuningdek, karbon kislotalar hamda efirlardagi karbonil guruh 1700 cm^{-1} sohada yutilish maksimumiga ega. Karbonil guruh qo'shbog', uchbog' yoki aromatik sistema bilan tutash hollarda yutilish maksimumining intensivligi juda yuqori. α , β - to'yinmagan ketonlarda shunday hodisa kuzatiladi.

Aldegid va ketonlarni oksim, semikarbazon yoki fenilgidrazon hosil bo'lish reaksiyalaridan foydalanib aniqlanada. Aldegidlarni ketonlardan farqli ravishda Feling yoki Tollens reaktivi yordamida aniqlash ham mumkin. Lekin bunda natijaga extiyotkorlik bilan yondoshish kerak bo'ladi. Sababi, ko'pchilik ketospirtlar, gidrazinlar, aromatik aminlar, ko'p atomli fenollar, aminofenollar, α -diketonlar ham bu reaktivlarni aldegidlarga o'xshab qaytara oladi.

Biror organik modda suvda erimasa-yu, suyultirilgan kislotalarda erisa, bu uning tarkibida asos tabiatli atom yoki atomlar guruhi borligini bildiradi. Aminlar shunday xossani namoyon qiladilar.

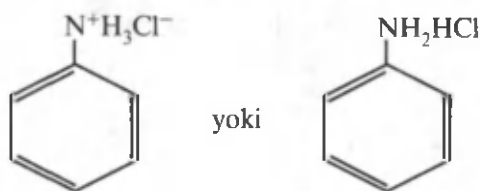
Aminlarning asos xossasining qay darajada kuchliligi, azot atomi bilan bog'langan o'rinbosarlarning tabiatiga bog'liq. Azot atomining umumlashmagan elektron juftining berilishini osonlashtiruvchi har qanday omil aminning asoslik kuchini oshiradi.

Shu boisdan



qatorda asoslik kuchi ortadi. Sababi, alkil guruhlarning musbat induktiv effekti tufayli uchlamchi aminlardagi azot atomida elektron bulut zichligi ortadi va uning umumlashmagan elektron jufti oson beriladi. Aksincha, u umumlashmagan juftini qiyin bersa, birikmaning asoslik kuchi susayadi. Shu boisdan anilin alifatik aminlarga nisbatan kuchsiz asos hisoblanadi. Chunki aromatik halqadagi sp^2 - gibridlangan uglerod atomlarining elektrmanfiyligi alkil radikallardagi sp^3 - uglerod atominikidan yuqori. Natijada u azot atomining umumlashmagan elektron jufti bulutlarini o'ziga

tortib, juftning berilishini qiyinlashtiradi. Haqiqatan ham, pirrol, indol va vinilaminlarning asoslik xossasi juda zaif. Anilin gidroxlorid



tuzi kuchsiz asos va kuchli kislotadan hosil bo'lgan tuzlarga o'xshab gidrolizga uchraydi. Anilin halqasiga elektronakseptor o'rinbosarlarning kiritilishi asoslik kuchini kamaytiradi. Chunki azotning umumlashmagan elektron juftining berilishi qiyinlashadi.

Aminlarni aniqlashda qo'llaniladigan reaksiyalar xilma-xil va ularning ba'zilari rangli birikmalar hosil bo'lishiga, nitrit kislota bilan ta'sirlashishga, alkil galogenidlar ta'sirida to'rtlamchi tuzga aylanish va unga asos ta'sir ettirilganda to'rtlamchi asoslar hosil bo'lishiga asoslanadi. Bu asoslar qizdirilganda Xoffman parchalanishiga uchraydi.

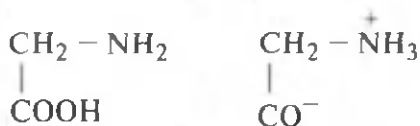
Birlamchi va ikkilamchi aminlarning IQ- spektrida NH guruhning valent tebranishlariga muvofiq keluvchi va $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ sohada yotuvchi yutilish maksimumlari mavjud. NH guruhning deformatsional tebranishlari esa $1550\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ sohada kuzatiladi.

Nitroguruh tabiiy birikmalar tarkibida kam uchraydi.

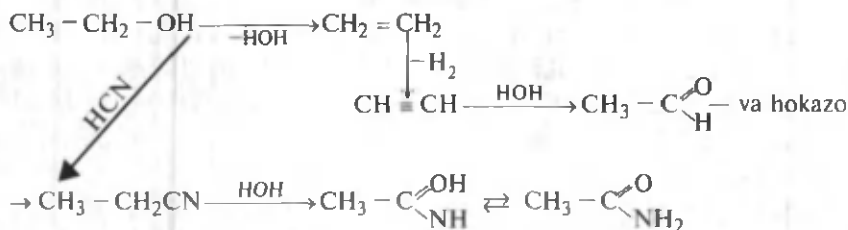
Metilen (CH_2) guruh. Ushbu guruh bilan yonma — yon joylashgan >C=O , $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$ kabi kuchli elektronakseptor o'rinbosarlar uning kimyoviy faolligini oshiradi va boshqa birikmalar bilan kondensatlanish reaksiyalariga kirishishiga sababchi bo'ladi.

Ko'p hollarda uglerod skeleti uning bilan bog'langan funktsional guruhning xossasiga kuchli ta'sir ko'rsatadi. Aksincha bo'lishi ham mumkin. Funktsional guruh o'zi bog'langan skeletning xossasini kuchli darajada o'zgartiradi. Masalan, spirtlar gidroksili vodorodini faqat metall holdagi natriyga yoki kaliyga almashtirish mumkin bo'lgani holda, fenol gidroksilini NaOH, KOH kabi birikmalar tarkibiga kirgan metallar ham ololadi.

Birikma tarkibida ikkitadan ortiq bir xil yoki har xil funktsional guruhlar bo'lsa, ular bir-biriga ta'sir ko'rsatadi. Bu ta'sir nisbatan kuchsiz yoki kuchli bo'lishi mumkin. Aminokislota — glitsindagi amino va karboksil guruhlar ularga xos bo'lgan xossalarni yo'qotgan. Darhaqiqat, glitsin bipolyar ion ko'rinishida mavjud:



Biror funktsional guruh tutuvchi birikmadan ikkinchisiga o'tish qiyin emas



Kimyoda moddaning tuzilishi deganda undagi zarrachalarning o'zaro birikish tartibi tushunilishi ma'lum. Organik birikmaning tuzilishini aniqlash uning empirik formulasini topishdan boshlanadi. Buning uchun molekullardagi atomlar turi va soni, shuningdek, ularni bog'lab turuvchi kimyoviy bog'lar aniqlanadi.

Galdagi vazifa moddaning fazoviy tuzilishi — konfiguratsiyasi va konformatsiyasini aniqlashdan iborat. Undan oldin moddani identifikatsiya qilish, ya'ni modda butunlay yangimi yoki oldindan ma'lum birikma ekanligini bilish zarur. Modda ilgari ma'lum bo'lmagan, yangi bo'lsa, keyingi bosqichda uning kimyoviy tuzilishi o'rganiladi. Organik birikmalarning soni haddan tashqari ko'pligini hisobga olinsa, moddani identifikatsiya qilish oson ish emas. Shu boisdan ko'pincha ishni moddadagi funktsional guruhlarini aniqlashdan boshlanadi. Moddaning ilgaridan ma'lum yoki yangi modda ekanligi, ya'ni uning tuzilishi to'g'risida barcha zarur

tadqiqotlar o'tkazilib bo'lingandan keyingina hulosa chiqarish mumkin.

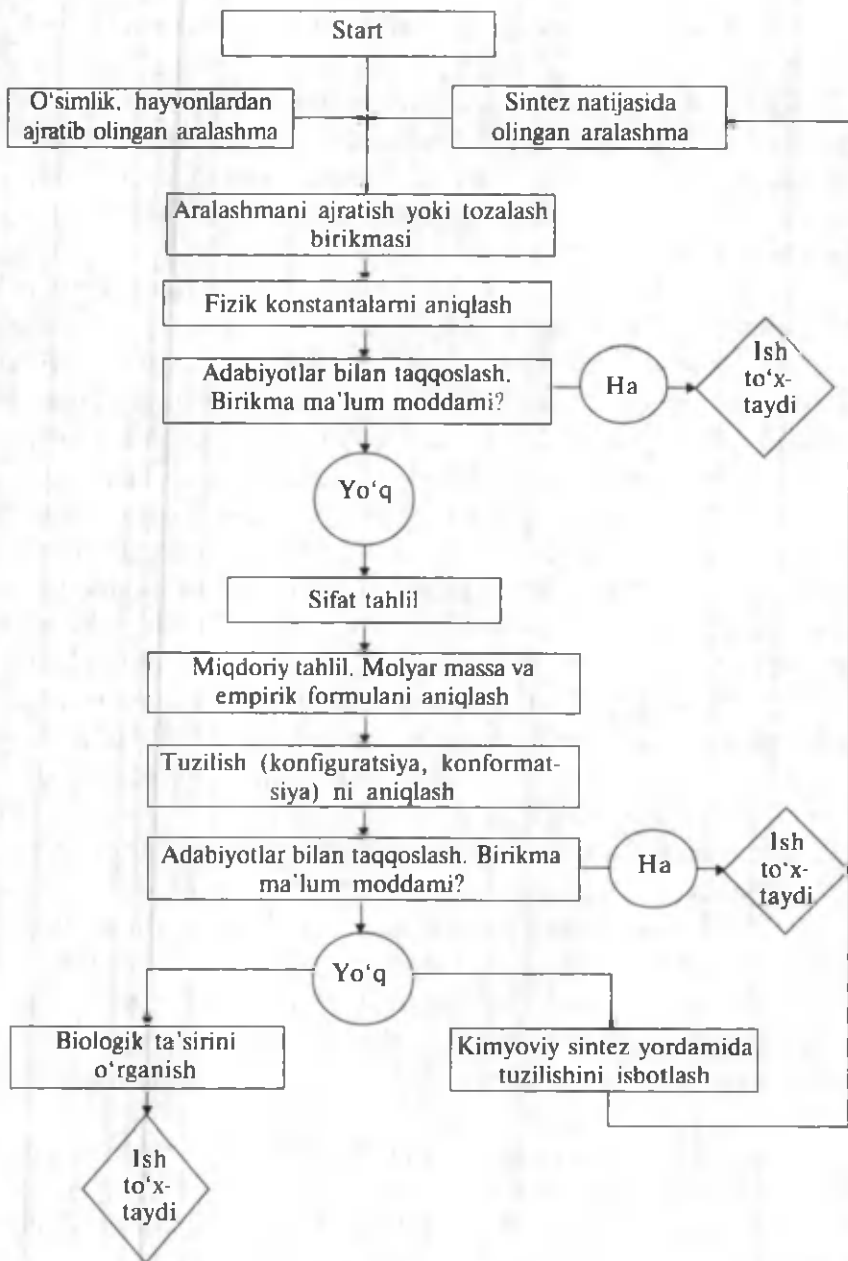
Ilgarilari moddaning tuzilishini aniqlashda faqat kimyoviy usuldan foydalanilgan. Bunda dastlab moddaning rangi, kristallar shakli, hidi, mazasi va fizik kattaliklari—suyuqlanish va qaynash harorati, eruvchanligi, zichligi, sindirish ko'rsatkichi aniqlangan. Sifat element tahlil o'tkazilgan.

Modda tarkibidagi funksional guruhlarni aniqlash keyingi bosqichni tashkil etgan va buni kimyoviy usullar yordamida amalga oshirilgan. Kimyoviy usul juda ko'p vaqtlardan buyon qo'llaniladi va bugungi kunda ham o'z ahamiyatini yo'qotgan emas. Fizik-kimyoviy va fizik usullar yaratilgunga qadar kimyoviy tahlil noorganik va organik birikmalarni sifat hamda miqdoriy tahlil qilishda yagona usul hisoblangan. Keyingi paytlarda fizik va fizik-kimyoviy usullar uning o'rnini tobora ko'proq egallayotganiga qaramay, kimyoviy tahlil modda tuzilishi to'g'risida uzil-kesil hulosa chiqarishda hanuzgacha o'z mavqeini yo'qotmagan. Sababi, qat'iy xulosaga yangi moddani tuzilishi ma'lum moddalardan sintez qilish yoki aksincha, yangi moddadan tuzilishi aniq bo'lgan birikmaga o'tish bilan kelish mumkin xolos. Unisida ham, bunisida ham zargarona tajriba o'tkazish texnikasi talab qilinadi.

Moddadagi funksional guruhlar va uning qaysi sinfga mansubligi taxminan ma'lum bo'lgach, eng muhim va qiyin ish—uglerod skeleti aniqlanadi. Buning uchun ta'kidlangani-dek, moddani kimyoviy parchalanadi va hosil bo'lgan «bo'lak»lar o'rganiladi. Uglerod—uglerod, uglerod—geteroatom bog'larni uzib molekularni parchalashda ko'pincha, kaliy permanganat, ozon, xromat, nitrat, yodid kislotalar va vodorod peroksid-dan foydalaniladi.

Kimyoviy usul ko'p vaqt oladi hamda tahlil uchun moddadan ancha ko'p miqdor talab qilinadi. Shu boisdan o'tgan asrning 70-yillaridan boshlab modda tuzilishini aniqlashda, shuningdek, sifat va miqdoriy tadqiqotlarda fizik-kimyoviy, ayniqsa, fizik usullar ko'p qo'llanilmoqda.

Quyidagi chizmada modda tuzilishini kimyoviy usulda aniqlash bosqichlari keltirilgan.

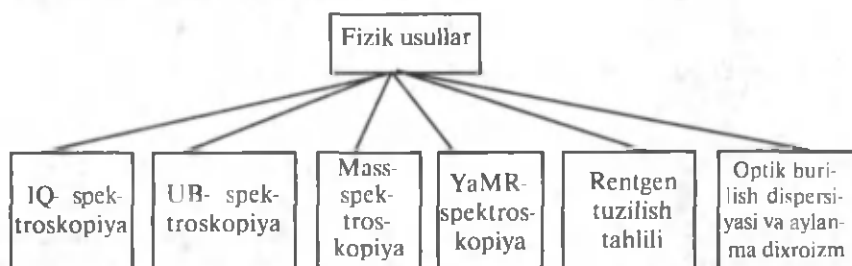


Fizik tadqiqot usullari

Hozirgi kunda fizik tadqiqot usullari juda muhim o'rin tutadi va moddaning tuzilishini aniqlashda yetakchi usul hisoblanadi. Fizik usullar kimyoviy usullarga qaraganda bir qancha afzalliklarga ega. Avvalo, ushbu usullar qo'llanilganda tahlilni juda qisqa vaqtda va kam miqdor modda bilan amalga oshirish mumkin. Qolaversa, bular yordamida kimyoviy usul bilan erishib bo'lmaydigan natijalar olinadi.

Fizik usulning bu afzalliklari kimyoviy usulni butunlay inkor etadi deb tushunish kerak emas. Aksincha, fizik va kimyoviy usullardan birgalikda foydalanilganda samarali natija olish mumkin.

Fizik tadqiqot usullariga IQ-, UB-, YaMR-, EPR, mass-spektroskopiya va rentgen tuzilish tahlillar hamda optik burilish dispersiyasi va aylanma dixroizmlar kiradi.



Asosiy tushunchalar

Hozirgi zamon tasavvurlariga ko'ra, yorug'lik zarracha ham to'lqin xususiyatiga ega. Tovush va suv yuzasidagi to'lqinlar uchun xos qonuniyatlarga yorug'lik ham bo'ysunadi. Suvga biror jism tashlansa, suvning o'sha nuqtasidan har tomonga halqasimon to'lqinlar tarqaladi. Tashlangan jismning kinetik energiyasi muhit, misolimizda suv zarrachalarini tebranma harakatga keltiradi.

Suv zarrachalarining tebranish yo'nalishi to'lqinning tarqalish yo'nalishiga perpendikulyardir. Tovush to'lqinlarida esa tebranish va to'lqinning tarqalish yo'nalishi bir xil. Suv yuzasida tarqalayotgan to'lqinlar uchun ikkita tepalik—"o'rkach" yoki chuqurliklar orasidagi masofa, to'lqinning balandligi va uning tarqalish tezligi kabi kattaliklar xos. Ikkita o'rkach yoki chuqurlik orasidagi masofa to'lqin uzunligi deyiladi va λ harfi bilan belgilanadi. Aslida to'lqinning istalgan ikkita bir xil holatlari oralig'i to'lqin uzunligi hisoblanadi. Hovuz suvi yuzasidagi to'lqinlar uzunligi

uncha katta bo'lmagani holda, okean va dengizlardagi to'liqlar uzunligi bir necha o'n metr hatto kilometrga yetadi. To'liqlarning balandligini uning amplitudasi deyiladi. To'liqlar tarqalayotgan joydan naribroqda bir nuqta belgilanib, shu nuqtadan vaqt birligi ichida o'tgan balandlik yoki chuqurliklar soni topilsa, to'liqlarning chastotasi aniqlangan bo'ladi. Chastota odatda ν (nyu) harfi bilan ifodalanadi. Chastota birligi qilib gers (Hz) qabul qilingan. Bir gers sekundiga bitta tebranishdir.

To'liqlarning tezligi, uzunligi va chastotasi o'zaro bog'liq. Biror tovush to'liqlari manbaining chastotasi 200 bo'lsin. Manba sekundiga 200 to'liqlar chiqarsin. To'liqlar 1 sekunda bosib o'tadigan masofa d ga teng deylik. Tovush uchun $d = 338,4$ metrni tashkil qiladi. U holda shu masofada 200 to'liqlar joylashadi. Bitta to'liqlarning uzunligi esa 1,692 metrga teng bo'ladi. Demak, to'liqlarning uzunligi (λ) ni topish uchun uning bir sekunda bosib o'tadigan masofasini tebranishlar chastotasiga bo'lish zarur. Tovush, umuman istalgan jism sekundiga bosib o'tadigan masofa uning tezligini bergani sababli

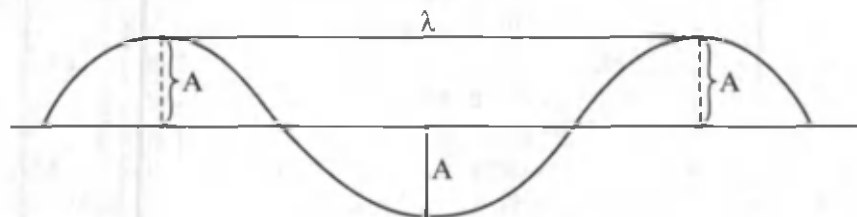
$$\lambda = \frac{v}{\nu} \quad (3.1)$$

o'rinlidir. (3.1) formula nafaqat tovush, balki istalgan, jumladan yorug'lik to'liqlari uchun ham o'rinlidir. U holda

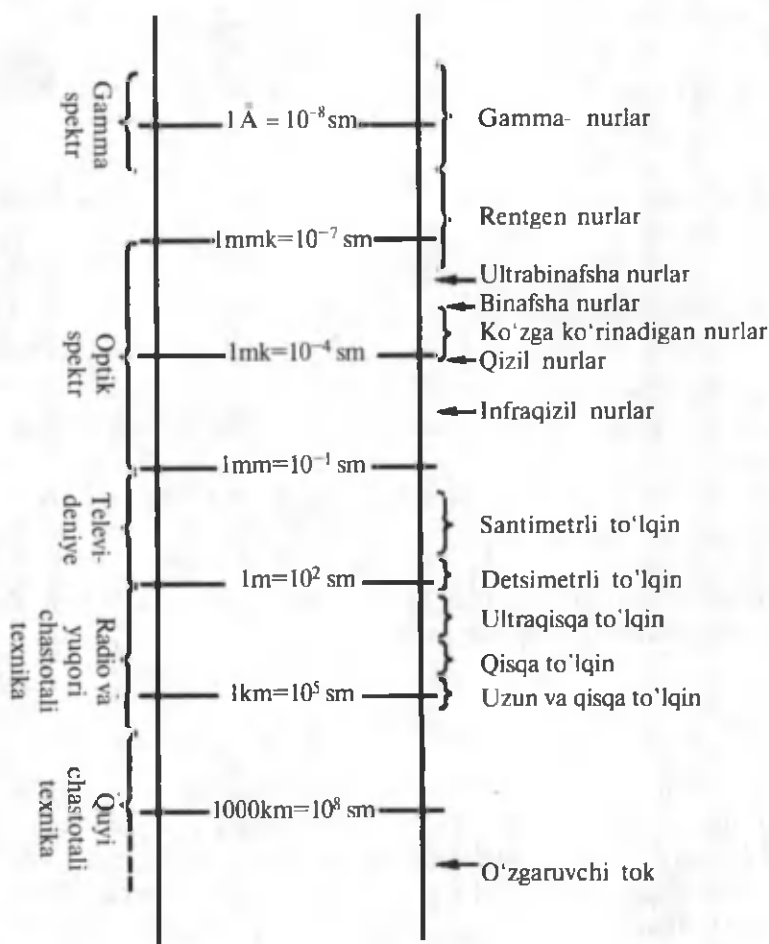
$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{yoki} \quad c = \lambda \cdot \nu \quad (3.2)$$

deb yozish mumkin.

Yorug'lik va elektromagnit to'liqlari uchun c o'zgarmas bo'lib, 300000 km/s ga teng. (3.2) tenglamaning chap tomoni o'zgarmas ekanligi e'tiborga olinsa, λ bilan ν ning o'zaro teskari proporsional bog'liqligi kelib chiqadi. Tenglamaning o'ng tomoni c ga teng bo'lib qolishi uchun λ oshsa, ν kamayishi zarur va aksincha. Demak, to'liqlarning uzunligi va chastotasi bir-biriga teskari proporsional kattaliklardir.



Yorug'lik — ko'zga ko'rinadigan nur. Bundan tashqari, inson ko'zi sezmaydigan rentgen, ultrabinafsha, infraqizil nurlar va radioto'lqinlar ham mavjud. Nurlarning barcha turlariga elektromagnit to'lqinlar deyiladi. Turli xil nurlar to'lqin uzunliklari ortib borishi tartibida joylashtirilsa, elektromagnit spektr hosil bo'ladi. Bu spektr to'lqin uzunligi bir necha yuz kilometr bo'lgan past chastotali to'lqin—o'zgaruvchan tok bilan boshlanib, santimetrning yuz milliondan bir ulushiga teng bo'lgan gamma- nurlar bilan tugaydi (3.1- rasm).



3.1- rasm. Elektromagnit spektr

Rasmdan ko‘rinadiki, radioto‘lqinlarning o‘zi uchta guruhga ajratiladi. To‘lqin uzunligi eng katta — 10^5 sm bo‘lgan radioto‘lqinlar chastotasi (3.2) tenglamaga ko‘ra hisoblansa,

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3000000000}{1000} = 300000 \text{ s.}$$

Bu to‘lqin sekundiga 300000 marta tebranar ekan. Hisoblashni yorug‘lik nuri uchun bajarsak, bir sekunddagi tebranishlar soni 400—800 trillion atrofida bo‘lishiga ishonch hosil qilamiz. Bu chastotaga muvofiq keladigan to‘lqin uzunligi juda kichik bo‘lganidan, uni kundalik turmushda qo‘llaniladigan o‘lchov birliklari — km, m, sm, mm bilan ifodalab bo‘lmaydi. Kichik to‘lqin uzunliklarni o‘lchash uchun mikron (mk), millimikron (mmk), angstrom (Å) kabi birliklar qabul qilingan. 1 mikron= 10^{-4} sm. Mikron santimetrning o‘n mingdan bir bo‘lagidir. Millimikron esa millimetrning milliondan bir qismini tashkil qiladi: 1 mmk= 10^{-6} mm yoki 10^{-7} sm. To‘lqin uzunlikni o‘lchashda angstrom ham qo‘llaniladi. 1 angstrom= 10^{-7} mm. Angstrom-millimetrning o‘n milliondan bir qismi. Bir mmk=10 Å. Millimikron ko‘pincha nanometr (nm) deb ham ataladi. Ko‘zga ko‘rinadigan nurlar to‘lqin uzunligi 400—800 mmk yoki 4000-8000 Å oraliqda yotadi. Shunday qilib, kundalik turmushda to‘lqin uzunligi bir necha kilometrdan tortib, millimetrning milliondan bir ulushlariga teng bo‘lgan elektromagnit nurlardan foydalanamiz. Ana shu nurlarning juda kam qisminigina ko‘zimiz ko‘radi.

Elektromagnit spektrdagi har qanday nur muayyan energiyaga ega bo‘ladi. Bu energiya nur chastotasi bilan bog‘liq bo‘lib, Plank formulasida ifodalanadi:

$$E = h \cdot \nu, \quad (3.3)$$

h — Plank doimiysi $\approx 6.625 \cdot 10^{-27}$ erg·s, ν — chastota.

Nur energiyasi uning chastotasiga to‘g‘ri proporsional ekanligi ko‘rinib turibdi. Chunki, Plank doimiysi o‘zgarimas kattalikdir. Masalan, ko‘zga ko‘rinadigan nurlarning quyi chegarasi qizil nur ($\lambda=800$ mmk) energiyasi, binafsha nur ($\lambda=400$ mmk) nikidan kichik. Moddaga nur tushirilsa, u modda orqali o‘tadi yoki unga yutiladi. Nur yutilsa, modda molekulasi o‘zgarishlarga uchraydi. Bu o‘zgarishlarning xarakteri nurning tabiatiga va moddaning tuzilishiga bog‘liq. Gamma nurlar yadrolarning energetik holati-

ni o'zgartiradi. Gamma-rezonans spektroskopiya shunga asoslanadi. Ushbu spektroskopiya yordamida yadro kuchlari va ularning ta'sirlashishi hususida ma'lumotlar olish mumkin. Rentgen nurlari atomlarning ichki, yadroga yaqin pog'onalaridagi elektronlar energiyasini oshiradi. Rentgen spektroskopiya yadroga juda yaqin joylashgan pog'onalarda elektronlarning taqsimlanishini hamda ularning energiyasini aniqlashga imkon beradi.

Ultrabinafsha va ko'zga ko'rinadigan nurlar ta'sirida molekuladagi kimyoviy bog'larni hosil qilib turgan valent elektronlarning energiyasi o'zgaradi. UB yoki elektron spektroskopiyada ana shu o'zgarishlar qayd qilinadi.

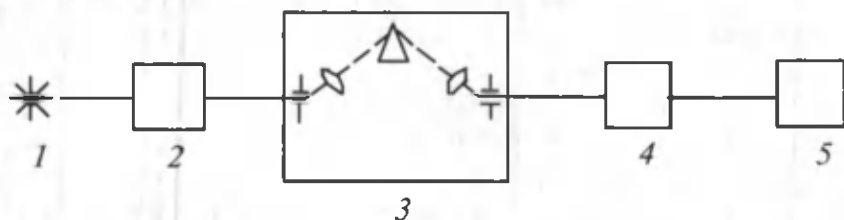
Infraqizil nurlar molekuladagi atomlarning tebranishi o'zgarishga sababchi bo'ladi. UB- va IQ- spektroskopiyalar yordamida organik molekulalarning qaysi sinfga kirishi va tuzilishi to'g'risida muhim ma'lumotlar olinadi.

Radioto'lqinlar yadrolar hamda elektronlar spinlarining energetik holatlarining o'zgarishini vujudga keltiradi. Shu boisdan ularni yadromagnit rezonansi (YaMR) va elektron paramagnit rezonans (EPR) spektroskopiyalar deyiladi. YaMR- spektroskopiya yordamida boshqa usullar bilan erishib bo'lmaydigan natijalarni olish mumkin.

Moddaga nur ta'sir ettirilsa, modda nurni yutadi va uning energiyasi ortadi. Buni molekula "hayajonlangan" holatga o'tdi deyiladi. Modda hayajonlangan holatda 10^{-6} sekund davomida bo'la oladi, holos. Keyin yana yutilgan energiyani biror nur ko'rinishida chiqarib, o'zining avvalgi yoki yuqoriroq energiyali holatga qaytadi. Molekulaning turli qismlari turlicha energiya yutganidan, nur chiqarganda ham shu qismlar aynan shunday energiya ajratadi. Chiqarayotgan yoki yutilgan nurning to'lqin uzunligini bilgan holda molekulaning tuzilishi to'g'risida biror qarorga kelinadi. Ba'zan modda cho'g'lanish haroratigacha qizdirilib, cho'g'lanayotgan modda chiqarayotgan nur o'rganiladi. Shu asosda modda molekulasining tuzilishi to'g'risida xulosa chiqariladi. Birinchisini yutilish, ikkinchisini esa chiqarish spektrlari deyiladi.

Organik kimyoda ko'proq yutilish spektrlari bilan ish ko'riladi. Yutilish spektrlarini o'rganish uchun barcha hollarda yorug'lik manbai, o'rganilayotgan modda solinadigan idish (kyuveta), monoxromatik—bir xil to'lqin uzunlikdagi nurlar hosil qiluvchi va tekshirilayotgan modda orqali o'tgan nurning intensivligini o'lchaydigan asboblardan hamda qayd qiluvchi qurilma zarur. Moddaning yutilish spektrlarini eritmada olinadi.

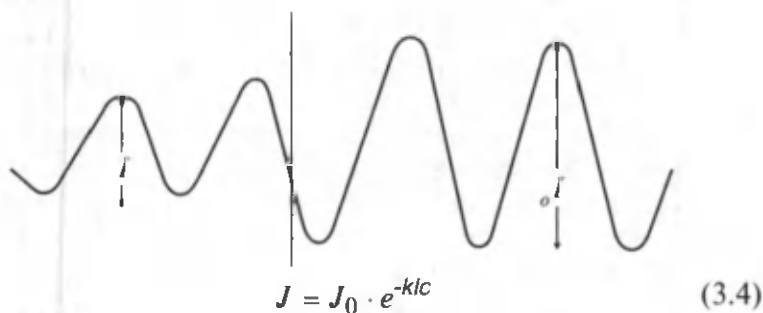
O'lchashlar olib boriladigan asboblarni spektrometr, agar tekshirilayotgan modda orqali o'tgan nurning intensivligi fotoelementlar yordamida qayd qilinsa, spektrofotometr deyiladi.



3.1 - rasm. Spektral asbobning tuzilishi. 1 — yorug'lik manbai; 2 — tekshirilayotgan modda solinadigan idish; 3 — monoxromator; 4 — nurlarni qabul qiluvchi; 5 — qayd qiluvchi qurilma.

Yorug'likning yutilish qonuniyatlari va yutilish spektrlarini ifodalash usullari

Infraqizil, ultrabinafsha va ko'zga ko'rinadigan nurlardan foydalanib hosil qilinadigan spektrlarni optik spektrlar deyiladi. Optik spektrlar hosil bo'lganda yorug'lik yutilishining umumiy qonuniyatlari amal qiladi. Ushbu qonuniyatlar o'rganilayotgan moddaning tuzilishi va yutilayotgan nurning miqdori bilan bog'liq bo'lib, bu bog'liqlik Buger—Lambert—Ber qonunida ifodalanaadi. Tekshirilayotgan modda orqali o'tgan nur intensivligi eritma qavati qalinligi bilan uning konsentratsiyasiga teskari proporsionaldir:



Bunda:

J_0 — eritmaga tushayotgan nur intensivligi;

J — chiqayotgan nur intensivligi;

l — eritma qavatining qalinligi;

k — yutilish koeffitsiyenti;

s — eritma konsentratsiyasi, mol/litr;
 e — natural logarifm asosi,

$$0 \lg \frac{J_0}{J} = k \cdot l \cdot c. \quad (3.5)$$

Intensivlik deganda to'liqning amplitudasi tushuniladi. Odatda (3.4) formulaning o'nli logarifmik ifodasidan foydalaniladi. $D = \lg J_0/J$ ni optik zichlik deyiladi.

Yutilish spektrlarini grafik usulda ifodalashda yutilish koeffitsiyentining to'liq uzunlikka bog'liqligi asos qilib olinadi. Ikki ta o'zgaruvchi kattaliklar — intensivlik va to'liq uzunligi omillari koordinatalar o'qiga qo'yilib, spektr hosil qilinadi. Odatda abssissa o'qiga to'liq uzunligi, ordinata o'qiga esa intensivlik joylashtiriladi. Demak, moddaning spektri deganda muayyan chastotada yoki to'liq uzunlikda elektromagnit to'liqning qancha qismi yutilishini yoki chiqarilishini ko'rsatuvchi grafik tushuniladi. Agar (3.5) formulada konsentratsiya mol/litr, eritma qavatining qalinligi bir santimetr bo'lsa, k — yutilishning molyar koeffitsiyenti yoki ekstinksiya deb atash qabul qilingan. Ekstinksiya qavati qalinligi bir santimetr bo'lgan bir molyar eritma yutadigan nurdur:

$$D = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad \text{yoki} \quad \varepsilon = \frac{D}{c \cdot l},$$

ε — ekstinksiya.

UB- spektroskopiyada odatda ordinata o'qiga ε yoki D , abssissa o'qiga esa millimikron yoki angstromda ifodalangan to'liq uzunligi qo'yiladi (3.2-rasm). IQ- spektroskopiyada esa ordinata o'qiga quyidagi kattaliklardan biri joylashtiriladi:

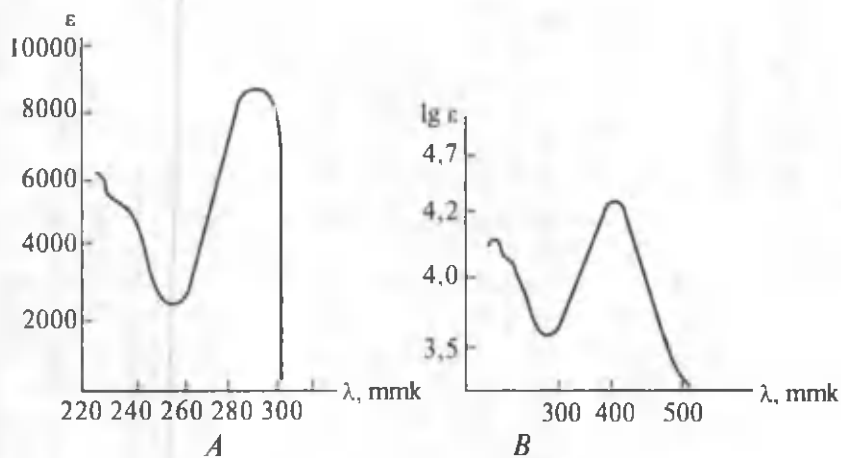
$\frac{J}{J_0}$ — o'tgan yoki yutilmagan nur miqdori;

$\frac{J}{J_0} \cdot 100$ — yutilmagan nur foizi;

$\frac{J_0 - J}{J}$ — yutilgan nur miqdori;

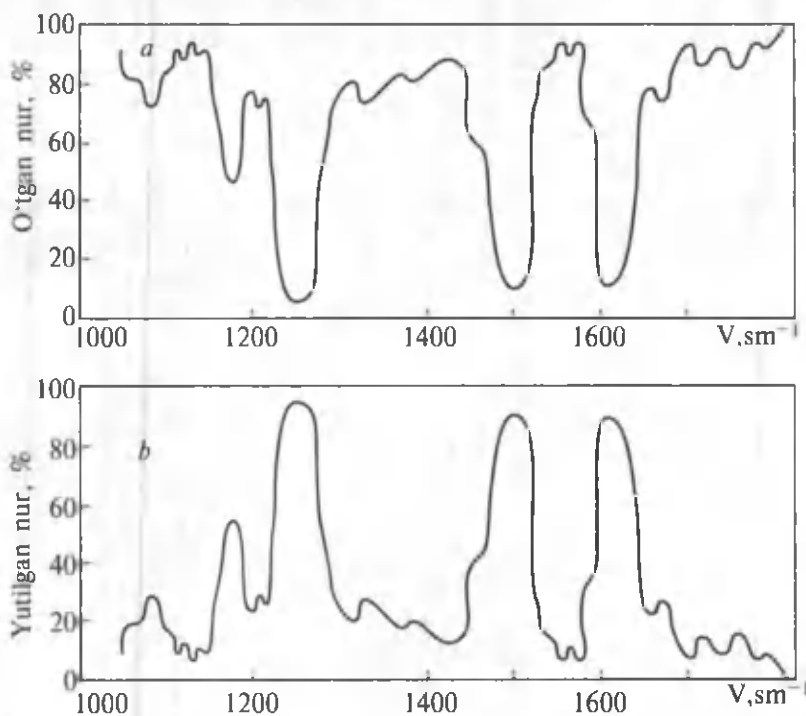
$\frac{J_0 - J}{J} \cdot 100$ — yutilgan nur foizi;

$D = \lg \frac{J_0}{J}$ — optik zichlik.



3.2-rasm. Kofeinning UB- spektri.

Abssissa o'qiga esa to'lqin soni qo'yiladi. To'lqin soni bir santimetr masofada joylashishi mumkin bo'lgan to'lqinlar soni



3.3-rasm. Difenil efirning IQ- spektri.

bo'lib, santimetrda olingan to'lqin uzunligining teskari qiymatidir. Uni sm^{-1} kabi belgilanadi va teskari santimetr deb o'qiladi. Juda kamdan-kam hollarda absissa o'qiga mikronlarda ifodalangan to'lqin uzunligi qo'yiladi. 3.3-rasmda IQ- spektrlarning ko'p qo'llaniladigan grafik ifodasi keltirilgan.

Spektroskopik usullardan organik moddalarni o'rganishda eng ahamiyatlisi IQ-, UB-, Mass-, YaMR spektroskopiyalar hamda rentgentuzilish tahlillardir.

IQ-SPEKTROSKOPIYA

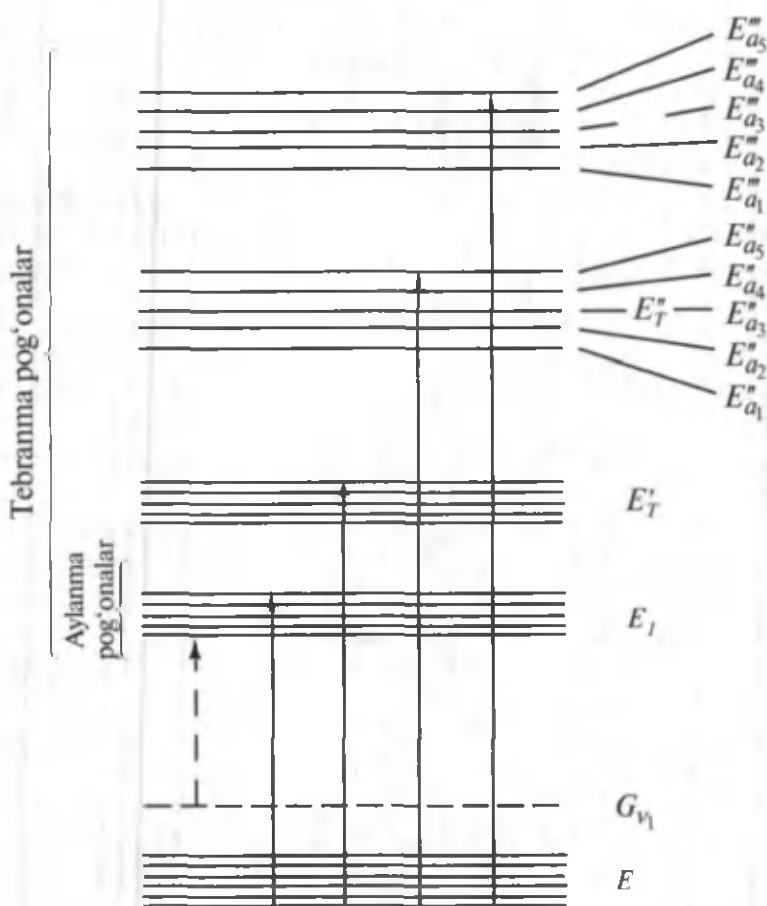
Moddaga elektromagnit nur ta'sir ettirilganda u yuqori energiyali g'alayonlangan (hayajonlangan) holatga o'tishi va energiyasi o'zgarishi ma'lum. Molekula optik spektr sohasiga muvofiq keladigan energiya yutsa, uning aylanma, tebranma va valent elektronlari energiyasi ortadi. Aylanma energiya molekuladagi atom va guruhlarning aylanma harakatidan vujudga keladi. Tebranma energiya esa ularning tebranishidan hosil bo'ladi. Molekula va undagi atomlarning aylanma-tebranma harakatlari odatdagi sharoitda ham mavjud. Bu aylanma-tebranma harakatni normal holatdagi harakat, unga mos keladigan energiyani esa, normal aylanma va tebranma energiya deyiladi. IQ nurlar tushirilsa, molekulaning aylanma hamda tebranma harakati kuchayib, energiyasi ortadi. "hayajonlangan" xuddi shunday ko'rinishga o'tadi. Molekulada aylanma va tebranma energiya pog'onalari bir nechta. Boshqacha aytganda, nur energiyasi ta'sirida molekula o'tishi mumkin bo'lgan aylanma va tebranma holatlar ancha (3.4-rasm).

Molekulaning aylanma energiyasini oshirish uchun ancha kichik miqdor energiya yetarli ekanligi rasmdan ko'rinib turibdi.

Bu energiya optik spektrning uzoq infraqizil—to'lqin uzunligi katta bo'lgan nurlar sohasiga muvofiq keladi. Aylanma spektrlar ahamiyatli emas. Molekulaning tebranma energiyasini oshirish uchun unga yaqin infraqizil sohada yotuvchi, to'lqin uzunligi qisqa bo'lgan nur tushiriladi. Eslatib o'tamizki, tebranish natijasida molekulaning dipol momenti davriy o'zgarib tursagina, molekula spektrning IQ sohasida nur yutadi. Valent elektronlarni hayajonlangan holatga o'tkazish uchun optik spektrning to'lqin uzunligi yana ham kichik bo'lgan ko'zga ko'rinadigan va ultrabinafsha sohasida yotuvchi nurlardan foydalaniladi.

Molekulaning tebranishlari ikkita guruhga ajratiladi:

1. Valent;



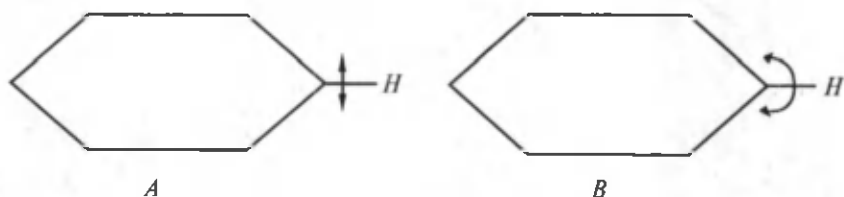
3.4 rasm. Molekula energiyasining aylanma E^a , tebranma E^v va elektron E, E_1 pog'onalari.

2. Deformatsion tebranishlar.

Agar molekula n ta atomdan tashkil topgan bo'lsa, u $3n-6$ ta asosiy tebranishga ega bo'ladi.

Shundan $n-1$ tasi valent bog'lar cho'zilib va qisqarib sodir bo'ladigan tebranishlardir. Molekulaning birlamchi hayajonlangan holatiga muvofiq keluvchi tebranishlarni asosiy tebranishlar deyiladi. Ikkilamchi, uchlamchi va undan ham yuqoriroq hayajonlangan holatlardagi esa, oberton tebranishlar yoki obertonlar deb ataladi. Ba'zan obertonlar hisobiga molekula tebranishlari $3n-6$ dan ko'p bo'lishi ham mumkin. Spektrlarda obertonlar kamroq uchraydi.

Deformatsion tebranishlar valent burchaklar o'zgarishi bilan amalga oshadi. Ikki atomli molekulada faqat valent tebranishlar mavjud. Deformatsion tebranishlar bitta tekislikda yotmaydigan, yelpig'ichsimon, mayatniksimon, aylanma va qaychisimon bo'lishi mumkin. Benzol spektrida C-H bog'larning yassi (*A*) va yassimas (*B*) deformatsion tebranishlari kuzatiladi. *A* da C-H bog' molekulaga tekisligida, *B* da bu tekislikka perpendikulyar yo'nalishda tebranadi:

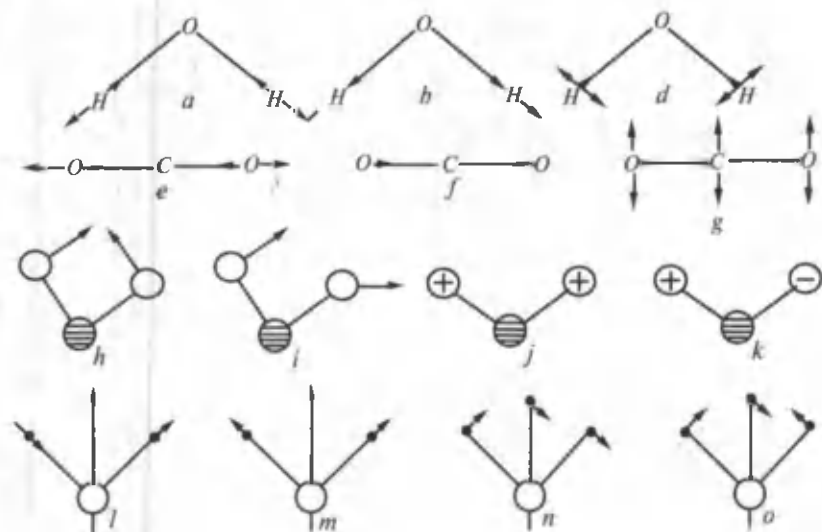


3.5-rasm. Asosiy tebranishlar.

Skelet va guruhlar tebranishlari ham farq qilinadi. Muayyan organik sinf birikmalari asosida yotuvchi skelet tebranishlar spektrda $800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ sohada maksimumga ega. Ular yahlit molekulaga uchun xos. Spektrning bu qismi juda murakkab va undagi maksimumlarni biror atom yoki atomlar guruhlariniki deb xulosa chiqarib bo'lmaydi. Unga asoslanib yangi modda avvaldan ma'lum bo'lgan biror modda bilan bir xil yoki har xilligini aniqlash mumkin. Buning uchun yangi modda va ma'lum moddaning spektrlari $800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ sohada taqqoslanadi. Spektrlar aynan bir xil bo'lsa, ikkalasi bitta modda ekanligi isbotlangan bo'ladi.

IQ-spektrdagi $800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ oraliqni "barmoqlar izlari sohasi" yoki daktiloskopik soha deb ataladi. Bunday deyilishiga sabab, kriminalistikada jinoyatchilarni ularning barmoqlari izlariga qarab aniqlanadi. Har bir odamning barmog'i izi o'ziga xos va ular ichida ikkita bir-biriga aynan o'xshaydigan yo'q.

Guruhlar tebranishlari IQ-spektrda 1500 cm^{-1} va undan yuqori, juda kamdan-kam hollarda 1500 cm^{-1} dan kichik sohalarda namoyon bo'ladi. Ushbu tebranishlar alohida OH, NH, C-O, S-H, C-H va boshqa guruhlar uchun xosdir. Muayyan guruh qaysi birikmada bo'lishidan qat'iy nazar (masalan, C=O guruh aldegidlar, ketonlar, karbon kislotalarda mavjud) u yutadigan nur chastotasi deyarli bir xildir. Turli moddalar spektrlarida ayni guruh uchun bir xil to'liq soni muvofiq keladi. C=O guruhning valent tebranishlari 1700 cm^{-1} , OH niki $3550\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$,



3.5-rasm. Suv (*a* – *b*) va karbonat anhidrid (*f* – *e*) molekulari hamda CH_3 (*h* – *k*), $\text{S}_{\text{N}}3$ guruhleri (*l*–*o*) asosiy tebranishlari; *g* – molekula dipol momenti o'zgarimasdan bo'ladigan tebranish: *a*, *n*, *o* va *g* simmetrik, *d*, *l* va *y*, *f* – antisimmetrik, *d*, *y*, *h*, *k* – deformatsion tebranishlar.

$\text{C}=\text{N}$ niki $\sim 2250 \text{ cm}^{-1}$ da kuzatiladi. Shu boisdan, guruhlar tebranishlarini xarakteristik chastotalar ham deyiladi. Ular noma'lum modda molekulasida u yoki bu funksional guruhlarining mavjudligini aniqlashga imkon beradi.

3.1-jadvalda turli organik sinf birikmalaridagi guruhlarining xarakteristik chastotalari keltirilgan.

3.1-jadval

Guruh	Tebranish turi	Bog'lanish turi	$\nu_{\text{maks}} \text{ sm}^{-1}$	Polosaning intensivligi
C, H	$\nu(\text{CH})$	Alkin	3320	kuchli, keskin
-C≡CH	$\nu(\text{C} = \text{C})$	•	2120	
	$\sigma(\text{CH})$	«	600	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ >\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\nu(\text{CH})$	Aklan	2855	kuchli
	antisimm.		1465	
	$\nu(\text{CH})$ simm.	«	1380	
	$\nu(\text{CH})$ simm.			

Guruh	Tebranish turi	Bog'lanish turi	ν_{maks} sm^{-1}	Polosaning intensivligi
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\sigma(\text{CH})$ simm.	«	968	o'zgaruvchan
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	$\nu(\text{CH})$	Alken trans	3620	o'zgaruvchan, keskin
C, H, O		Spirit fenol	3610	
			1200	
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} - \text{O} - \text{H} \\ \diagdown \end{array}$	$\nu(\text{OH})$		1730	
$-\text{CO}-\text{O}-$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu(\text{C}-\text{O}) \\ \nu(\text{C}=\text{O}) \end{array} \right.$	efir yoki lakton		
$>\text{C}=\text{O}$	$\nu(\text{CO})$	Aldegid yoki keton	1700	kuchli
$-\text{CO}-$	$\nu(\text{COO}^-)$ antisimm.		1580	
C, H, N				
$>\text{N}-\text{H}$	$\nu(\text{NH})$	Dialkilamin diarilamin. pirrol.	3430 3450 3490	
$-\text{C}=\text{N}$	$\nu(\text{CN})$	Alkilsianid	2250	
$-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$	$\nu(\text{NCN})$ antisimm.	Arilisianid. Karbodiimid	2225 2135	
C, H, O, N				
$-\text{CO}-\text{NH}-$	$\nu(\text{CO})$ $\sigma(\text{NH})$	Amid	1645 ^r	
$-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	$\nu(\text{NCO})$ antisimm.		1560 ^d 2270	
C, H, O, S				
$>\text{S}=\text{O}$	$\nu(\text{SO})$		1065	

C—C oddiy bog'larning tebranishlari xarakteristik emasligini, bir birikmadan ikkinchisiga o'tganda o'zgarib turishini ta'kidlab o'tamiz.

Qo'shbog'lar — C=C, C=O, N=O va uchbog'lar — C≡C ning tebranishlari xarakteristik hisoblanadi. Qo'shbog'dan uchbog'ga o'tilganda yutilish chastotasi kamayib, to'liqin uzunligi ortadi. Buni

batoxrom siljish deyiladi. Yutilish maksimumining to'liq uzunligi kamayib, chastotasi va energiyasi ortishi gipsoxrom siljishdir.

IQ-spektrdagi yutilish maksimumlari molekuladagi bir-biriga nisbatan tebranayotgan atom yoki guruhlar o'rtasidagi bog'ning mustahkamligiga, shu atom va guruhlarning massasiga bog'liq. Yengil vodorod atomi tutuvchi C—N, N—H, OH kabi guruhlarning tebranishlariga muvofiq keladigan maksimumlar nisbatan yuqori chastotali soha — $3600\text{--}2800\text{ sm}^{-1}$ da namoyon bo'ladi. Vodorod atomlari radikal yoki galogenga almashtirilsa, yutilish maksimumi kichik chastotali, to'liq uzunligi katta bo'lgan soha tomon siljiydi.

Tebranishlar chastotasi juda ko'p omillar, jumladan, muayyan guruhning o'rab olinishiga, molekula ichidagi hamda molekulararo o'zaro ta'sir kuchlariga, ayni guruh boshqa atom va guruhlar bilan vodorod bog'lanish hosil qilishiga bog'liq.

IQ-spektroskopiya yordamida quyidagilarni amalga oshirish mumkin.

1. Noma'lum moddaning IQ-spektrini ma'lum moddaniki bilan taqqoslab, ularning bir xilligini isbotlash. Agar spektrlar bir xil bo'lmasa-yu, har ikkala moddaning ko'pgina xususiyatlari bir-biriga o'xshash, bu yangi modda yetarli darajada tozalanmaganligidan dalolatdir. Demak, IQ-spektroskopiya moddalarning tozalik darajasini aniqlashga imkon beradi.

2. Turli tipdagi bog'lar tutuvchi izomerlarni IQ-spektroskopiya-dan foydalanib farqlash mumkin. C_2H_6O formulaga etil spirt va dimetil efir muvofiq keladi. Spirt spektrida O—H, dimetil efirda esa C—O bog'ning yutilish maksimumi mavjud. Izomerlarni bilib olishga doir yana bir misol keltiramiz. Aromatik halqadagi C—H bog'larning yassi bo'lmagan tebranishlari $700\text{--}860\text{ sm}^{-1}$ sohada kuzatiladi. Ortodialmashingan benzol hosilalarida bu soha $735\text{--}770\text{ sm}^{-1}$ da yotadi. Meta- va para- dialmashingan hosilalar muvofiq ravishda $750\text{--}810\text{ sm}^{-1}$, $800\text{--}860\text{ sm}^{-1}$ sohalarda maksimumlarga ega. Dialmashingan benzol hosilasining IQ-spektrini o'rganish bilan uning qaysi izomer ekanligi to'g'risida xulosa chiqarish mumkin. Izomerlarning spektrini etalon namuna bilan taqqoslab, aralashmadagi har qaysi izomerning nisbiy miqdorini ham aniqlasa bo'ladi.

3. Norma'lum modda molekulasida qanday guruhlar borligi yoki biror molekulada reaksiya natijasida qanday bog'lar hosil bo'lgani yoki yo'qolgani IQ-spektrda shu bog'larning yutilish maksimumini kuza-tish bilan tasdiqlanadi. N—H guruh metillansa yoki atsetillansa reaksiya mahsuloti spektrida uning yutilish maksimumi yo'qolib, o'miga N-metil va N-atsetil guruhlarning xarakteristik chastotalari paydo bo'ladi.

IQ-spektrlardan foydalanib, faqat muayyan guruh to'g'risida emas, uning yon qo'shnilari haqida ham ma'lumot olish mumkin. Ayni guruhning yutilish maksimumi uni qanday atom va guruhlar o'rab turganligiga qarab kamroq yoki ko'proq o'zgaradi. Masalan, to'yingan aldegid va ketonlarda karbonil guruh $1705-1725\text{ sm}^{-1}$ da maksimumga ega. Karbonil guruh elektronakseptor o'rinbosarlar — F, Cl, $\text{C}\equiv\text{N}$, >C=O bilan bevosita tutash bo'lgan hollar, masalan, α — galoid yog' ketonlar hamda α — diketonlarda yutilish maksimumi nisbatan yuqori chastotali soha — muvofiq ravishda $1725-1745\text{ sm}^{-1}$ va $1710-1730\text{ sm}^{-1}$ da namoyon bo'ladi. Aksincha, karbonil elektronodonor guruhlar bilan bog'langan bo'lsa, yutilish $20-40\text{ sm}^{-1}$ kichik chastotali soha tomon siljiydi.

4. Qaytar organik reaksiyalarni sifat va miqdoriy jihatdan o'rganishda IQ-spektroskopiyadan foydalaniladi.

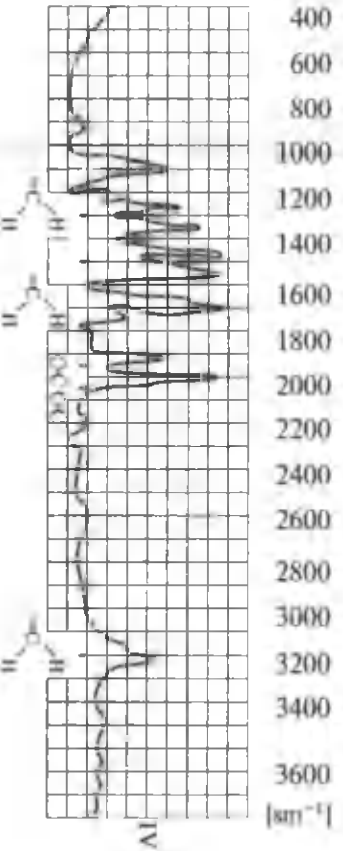
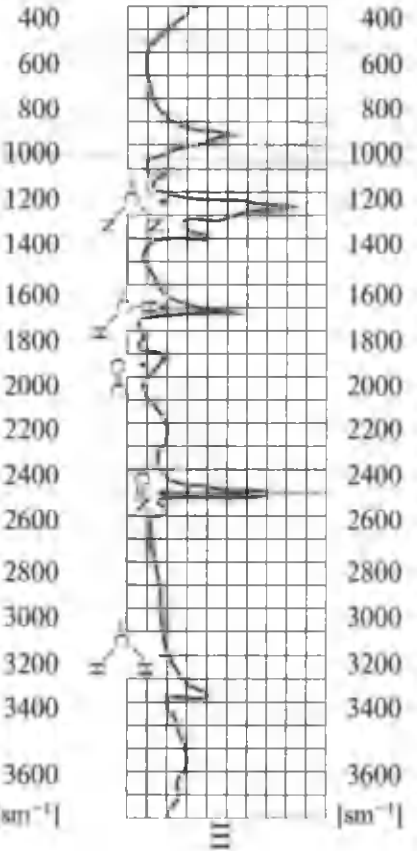
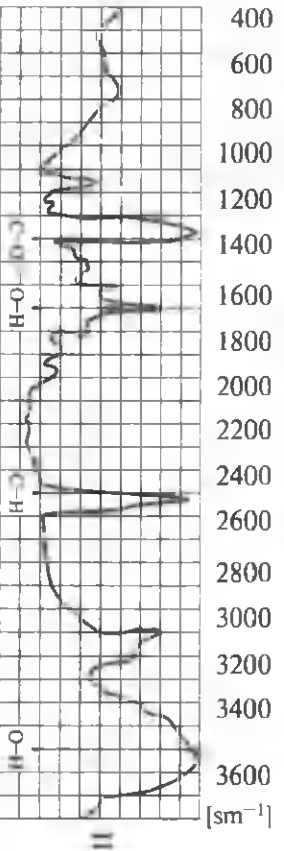
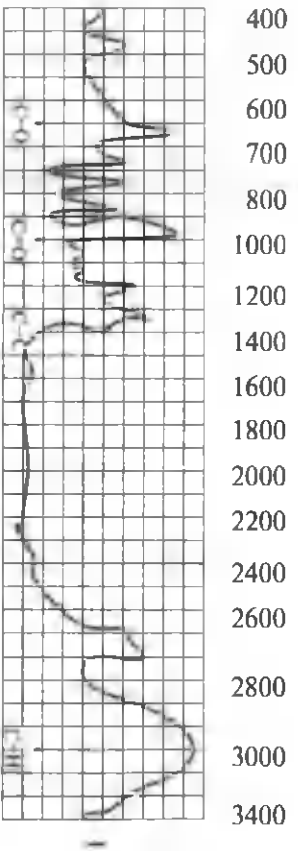
5. IQ-spektroskopiya ma'lumotlariga asoslanib, molekulaning konfiguratsiyasi va konformatsiyasi to'g'risida xulosa chiqarsa bo'ladi. Masalan, tebranganda $\text{C}=\text{C}$ bog'ning uzayishi simmetrik etilen uglevodorodlarda molekulaning dipol momentini o'zgartirmaydi. Shu boisdan trans-izomerning spektrida $\text{C}=\text{C}$ bog'ning yutilish maksimumi bo'lmaydi. Sis-izomerda esa u mavjud.

IQ-spektrlardan foydalanib tsiklogeksanning konformatsiyasini aniqlash mumkin. Ekvatorial $\text{C}-\text{X}$ — bog' aksialga nisbatan $10-50\text{ sm}^{-1}$ ga katta qiymatda energiya yutadi.

6. IQ-spektroskopiya tadbiqiga doir yana bir misol keltiramiz. Hidroksil guruh $3500-3650\text{ sm}^{-1}$ da yutilish maksimumiga ega. Ushbu guruh vodorod bog'lanish hosil qilgan hollarda yutilish maksimumi qisqa chastotali soha tomon siljiydi va spektrdagi yutilish maydoni kengayadi. Vodorod bog'lanish qancha mustahkam bo'lsa, siljish shuncha kuchli. $3500-3650\text{ sm}^{-1}$ dagi yutilish maksimumi odatda erkin gidroksil guruh uchun xos. Agar bog'lanish juda mustahkam bo'lsa, masalan, xelat birikmalarda, siljish $2500-3200\text{ sm}^{-1}$ gacha boradi.

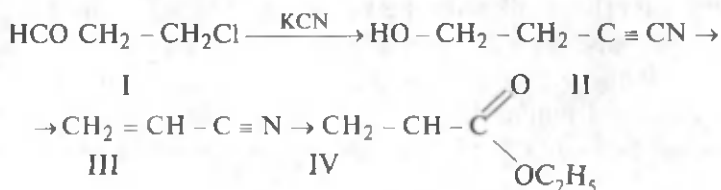
7. Bir necha bosqichda boradigan kimyoviy reaksiyalarning kechishini IQ-spektroskopiya yordamida nazorat qilib turish mumkin. Buni akril kislota efiri sintezi misolida ko'rib o'tamiz.

Dastlabki modda sifatida etilenzlorgidrin (2-xloretanol) 1 olinadi. 2-xloretanolning IQ-spektrida molekulaning skelet tebranishlari — barmoqlar izlari sohasidan tashqari $\text{C}-\text{H}$, bog'langan $\text{O}-\text{H}$ (3360 sm^{-1}), $\text{C}-\text{O}$ (1080 sm^{-1}), $\text{C}-\text{Cl}$ (663 sm^{-1}) bog'larning valent, shuningdek, $\text{O}-\text{H}$ bog'ning deformatsion (1393 sm^{-1}) tebranishlari kuzatiladi (3.6-rasm, I).



3,6-rasm. 2-xloretanol I, β -oksipropionitril II, akriionitril III hamda etilakriat IV ning IQ spektrlari.

2-xloretanolga kaliy sianid ta'sir ettirilganda β -oksipropionitril (I) hosil bo'ladi:



β -oksipropionitrilning IQ-spektrida gidroksil guruh maksimumi saqlanib qolgan holda, C-Cl bog' tebranishlariga muvofiq keluvchi maydon (663 cm^{-1}) yo'qolib, o'rniga 2252 cm^{-1} da $\text{C} \equiv \text{N}$ guruhiga xos bo'lgan maksimum paydo bo'ladi (3.6-rasm, II).

β -oksipropionitril degidratlanganda hosil bo'ladigan akrilonitril III-spektri OH guruh maksimumining yo'qolishi va yangidan $\text{CH}_2=\text{CH}$ (1620 cm^{-1} , $\text{C}=\text{C}$ guruhining valent tebranishlari), C-H (3038 va 3070 cm^{-1} , to'yinmagan birikmalardagi C-H bog'ning valent tebranishlari), C-H (980 va 1420 cm^{-1} vinil guruhi yonidagi C ning deformatsion tebranishlari) ning vujudga kelishi bilan xarakterlanadi (3.6-rasm, III).

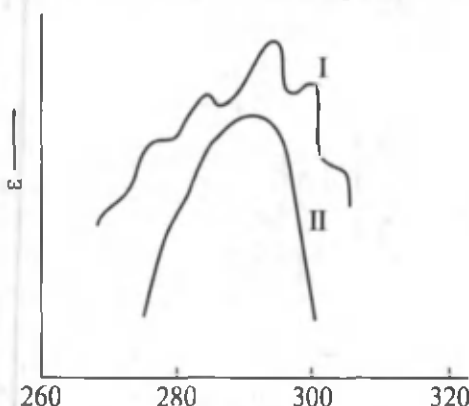
$\text{C} \equiv \text{N}$ guruhning valent tebranishlari esa, $\text{C}=\text{C}$ guruh bilan tutashgani uchun to'liq uzunligi qisqa bo'lgan -2230 cm^{-1} soha tomon siljigan. Akrilonitril alkogoliz qilinganda uning etil efiri IV hosil bo'ladi. Efirning IQ-spektrida murakkab efir (1735 cm^{-1}), $\text{C}=\text{O}$ (1205 cm^{-1}), C-O guruhlarining valent tebranishlari kuzatiladi. 2230 cm^{-1} dagi $\text{C} \equiv \text{N}$ guruh uchun xos bo'lgan maksimum yo'qolgan. Vinil guruhining maksimumlari esa saqlanib qolgan (3.6-rasm, IV).

Ushbu misoldan ko'rinadiki, reaksiyaning maqsadga muvofiq yo'nalishda borayotganligi yoki yo'qligini nazorat qilishda IQ-spektroskopiya juda muhim usul hisoblanadi.

UB- spektroskopiya

Molekuladagi kimyoviy bog'larni hosil qilib turgan elektronlar energiyasi, undagi atomlarning aylanma va tebranma energiyasidan katta. Shu boisdan molekulaga energiyasi ancha katta bo'lgan UB- nurlar tushirilsa, uning har uchala-aylanma, tebranma va bog'larni hosil qilib turgan elektronlar energiyalari o'zgaradi. U holda UB spektrlar juda murakkab bo'lishi zarur. Chunki spektrda uch xil energiya o'zgarishiga muvofiq keladigan

maksimumlar kuzatiladi. Aylanma va tebranma spektrlarni spektrning nozik tuzilishi ham deyiladi. Nozik tuzilishlar UB- spektrlarni interpretatsiya qilishda qiyinchilik tug'diradi. Buni bartaraf qilish uchun spektrlar eritmada olinadi. Erituvchi molekulari erigan moddaning aylanma, tebranma harakatiga xalaqit berganidan, spektr eritmada olinganda shu harakatlarga muvofiq keluvchi nozik tuzilishlar bo'lmaydi yoki juda sezilarsiz (3.7-rasm).



3.7-rasm. Sirka aldegidning gaz faza (I) va spirtidagi (II) UB- spektrlari. I spektrda nozik tuzilishlar ko'rinib turibdi.

Shunday qilib, UB- spektroskopiya to'liq uzunligi 200–800 mmk bo'lgan nurlar ta'sirida valent elektronlarning bir orbitaldan ikkinchisiga o'tishida ular yutadigan nurning to'liq uzunligi hamda intensivligini o'lchashga asoslanadi. Uni elektron spektroskopiya deyilishiga sabab ham ana shu.

UB- spektroskopiya jami o'tishlar uchta guruhga ajratiladi.

1. $N \rightarrow V$ o'tishlar. Ushbu o'tishlar $\sigma \rightarrow \sigma$ va $\pi \rightarrow \pi$ o'tishlarni o'z ichiga oladi. Ularda molekula hayajonlangan holatda qutblangan bo'ladi.

Elektron o'tishlar natijasida molekulaning dipol momenti ortadi. Molekulaning qutbliligi ortishi bilan sodir bo'ladigan o'tishlar tufayli, UB- spektrda kuzatiladigan maksimumlarning intensivligi ham yuqori.

$\sigma \rightarrow \sigma$ o'tishlar molekula optik spektrning uzoq UB- sohasida yotuvchi, to'liq uzunligi 200 mmk dan kichik bo'lgan nurlarni yutganda amalga oshadi. Bu o'tishlar sigma bog'lar tutuvchi birikmalar uchun xos. Hozirgi paytda ishlatiladigan spektrofotometrler 200 mmk dan yuqori to'liq uzunlikdagi nurlarnigina qayd qila oladi. Undan kichik to'liq uzunliklar uchun maxsus mu-

rakkab spektrofotometrlar talab qilinadi. Qo'shbog' va geteroatom tutmaydigan organik birikmalarda asosan σ bog'lar mavjud bo'lganidan, faqat $\sigma \rightarrow \sigma^*$ o'tishlar kuzatiladi. Ular yaqin UB va ko'rinadigan sohalarda tiniq nur yutmaydi. Shu boisdan ushbu birikmalar - geksan, tsiklogeksandan UB- spektrlarni olishda erituvchi sifatida foydalaniladi. Bog'lovchi π -molekulyar orbitaldagi elektronlar yadrolarga σ -elektronlarga nisbatan zaif tortilib turganidan, $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlarni amalga oshirish uchun katta energiya talab qilinmaydi.

Spektrda ushbu o'tishlarga muvofiq keluvchi maksimumlar yuqori intensivlikka ega. $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlar qo'shbog' tutgan birikmalarda uchrashi ayon. Qo'shbog'lar bir-biridan ikkita va undan ortiq oddiy bog' orqali ajratilgan hollarda yutilish maksimumining spektrdagi o'zgarishmaydi. Intensivligi - ϵ yoki $\lg \epsilon$ esa qo'shbog'lar soniga proporsional ravishda ortadi. Masalan, etilenda $\lambda_{\max} = 185$ mmk. Geksadien-1.5 uchun ham yutilish maksimumi 185 mmk ga teng. Lekin etilen uchun yutilishning molyar koeffitsiyenti yoki ekstinksiya $\epsilon = 10000$, geksadien-1.5 uchun esa $\epsilon = 20000$ ni tashkil qiladi.

Qo'shbog'lar navbatlashib keladigan oralatma bog'lanishli birikmalarda additivlik kuzatilmaydi. Butadien-1.3 da yutilish $\lambda = 217$ mmk da sodir bo'lsa, geksatrien - 1.3,5 uchun bu qiymat 258 mmkni tashkil qiladi. Demak, oralatma bog'lanishli birikmalarda qo'shbog'lar soni ortishi bilan $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlarni oshirish uchun kichik miqdor energiya ham yetarli. Shu o'tishlarni vujudga keltiruvchi UB- nurlarning to'lqin uzunligi ortib, energiyasi kamayadi. Buni "batoxrom" siljish deyiladi. Yutilish maksimumining to'lqin uzunligi kichik, chastotasi katta soha tomon siljishi esa gipsoxrom siljishdir. Yutilish maksimumi intensivligining ortishini giperxrom, kamayishini esa gipoxrom ta'sir deb ataladi. Batoxrom siljishda giperxrom ta'sir kuzatiladi. ϵ ortib boradi. Qo'shbog'ga $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tish bera oladigan istalgan bir xromoforga o'zida umumlashmagan elektron juft tutuvchi elektrondonor guruhlar oralatma bog'lanish orqali bog'langan bo'lsa bu batoxrom siljishga sababchi bo'ladi. Bunday guruhlar - NH_2 , - NR_2 , - OH , C-X , - OR , - SH , - SR ni auksoxromlar deb ataladi. Qo'shbog' uglerodlari bilan bog'langan vodorod atomlari uglevodorod radikallariga almashtirilsa yoki sistemaga auksoxromlar kiri-

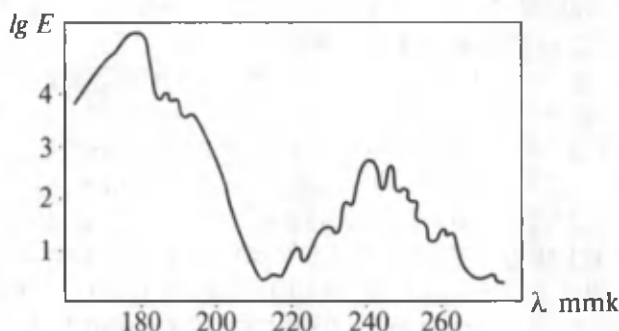
tilganda ham batoxrom siljish sodir bo'ladi. Ushbu qoida to'yingan uglevodorodlar uchun ham o'rinlidir. Spekr qutbli erituvchilarda olinganda ham $\pi \rightarrow \pi$ o'tishlarda batoxrom siljish amalga oshadi. Molekuladagi oralatma bog'lanishli qo'shbog'lar yoki boshqa xromoforlar sonini oshirib borish bilan uni ko'zga ko'rinadigan nurlar yutadigan qilish, ya'ni rangli holatga o'tkazish mumkin. Chunki, ko'zga ko'rinadigan soha (400–800 mmk)da nur yutadigan moddalar ranglidir. Haqiqatan ham butadien – 1.3 da qo'shbog'lar ikkita ($\lambda_{\max} \approx 217$ mmk) va u rangsiz bo'lgani holda, pomidorda uchraydigan likopin pigmentida ularning soni 11 ta, ($\lambda_{\max} \approx 504$ mmk) va u qizil ranglidir.

2. $N \rightarrow Q$ o'tishlar. $n \rightarrow \sigma^*$ va $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlar shular jumlasiga kiradi. $n \rightarrow \sigma^*$ o'tishlar uzoq yoki yaqin UB- sohada o'zida geteroatom tutuvchi to'yingan birikmalarda uchraydi. $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlar esa to'liq uzunligi katta bo'lgan yaqin UB va ko'zga ko'rinadigan sohaga muvofiq keladi hamda qo'shbog' uglerodlari geteroatom bilan bog'langan hollarda kuzatiladi. C=O, C=S, N=N - kabi xromoforlar tutuvchi birikmalar $n \rightarrow \pi^*$ o'tishga muvofiq keluvchi yutilish maksimumlariga ega. Bu xromoforlarda $n \rightarrow \sigma^*$ o'tishlar ham uchraydi. $N \rightarrow Q$ o'tishlarning eng asosiysi va muhimi $n \rightarrow \pi^*$ dir. Ushbu o'tishlarning intensivligi kam ($\epsilon < 100$). Taqqoslash uchun $\pi \rightarrow \pi$ o'tishlarda ϵ 1000 dan katta bo'lishini eslatib o'tamiz. Molekulaga elektrondonor o'rinbosar kiritilsa hamda spektr qutbli erituvchilarda ofinsa, yutilish maksimumi qisqa to'liq uzunlik — yuqori chastotali soha tomon siljiydi. Buni gipsoxrom siljish deyilishi ma'lum. $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlarda aksincha ta'sir kuzatilishi ko'rib o'tildi. Bundan $n \rightarrow \pi^*$ ni, $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlardan farqlashda foydalaniladi.

3. $N \rightarrow R$ o'tishlar. Molekulaga yuqori energiya berilsa elektron undan chiqib ketishi ham mumkin (fotoionlanish). Bu o'tish uzoq ultrabinafsha sohada sodir bo'ladi va unga spektrda intensiv ensiz maksimumlar muvofiq keladi. $N \rightarrow R$ o'tishlar atomar yoki Ridberg o'tishlari ham deyiladi. Organik kimyoda $N \rightarrow V$ va $N \rightarrow Q$ o'tishlar ahamiyatlidir. $N \rightarrow V$ o'tishlar natijasida yuzaga keladigan maksimumlar K yutilish chiziq, benzol halqasi tutuvchi birikmalardagi xuddi shunday o'tishlardan hosil bo'ladigan yutilish maksimumlarini esa A yoki E yutilish chiziqlar deyiladi.

K yutilish chiziqlar ko'pincha $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlar tufayli yuzaga keladi. $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlar tufayli hosil bo'ladigan yutilish maksimumlarini esa R yutilish chiziqlar deb atash qabul qilingan.

Benzol 3 ta yutilish maksimumiga ega. $\lambda_{\max} = 180$ mmk, $\epsilon = 50000$; 200 mmk, $\epsilon = 7000$; 230–260 mmk, $\epsilon = 200$ mmk (3.8-rasm).



3.8 - rasm. Benzolning geptandagi UB spektri.

Odatdagi spektrofotometrlar bilan oxirgi yutilish chiziq — K va R ni kuzatish mumkin. Aromatik halqaga biror o'rinbosarning kiritilishi batoxrom siljishga sabab bo'ladi. Ayniqsa, qo'sh bog' yoki umumlashmagan elektron juftlari tutuvchi o'rinbosarlar, shuningdek, NO_2 , $\text{C}=\text{O}$ kabi elektronoakseptor guruhlar bu siljishni kuchaytiradi. Birinchi va ikkinchi guruh o'rinbosarlar ko'rsatadigan batoxrom ta'sir quyidagicha:

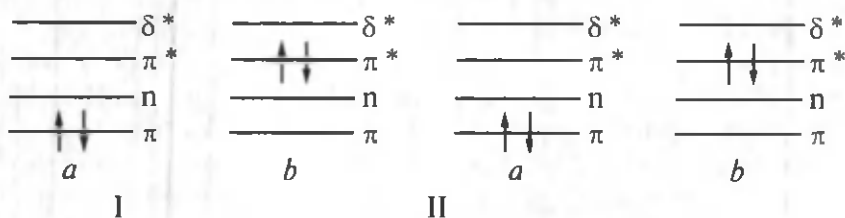


Agar I va II guruhga kiruvchi ikkita o'rinbosar benzol halqasida para-holatda joylashgan bo'lsa, siljish kuchli bo'ladi. Masalan, anilin va nitrobenzol uchun λ_{\max} muvofiq ravishda 230 va 269 mmk ga teng bo'lgani holda, para-nitronalinda 281 mmk gacha ortadi. Meta-nitroanilin uchun esa $\lambda_{\max} = 280$ mmk. Benzol hosilalaridagi batoxrom siljishdan halqadagi o'rinbosarlarning joylashishini aniqlashda foydalaniladi.

Karbonil guruh tutuvchi birikmalar — aldegid, keton, murakkab efirlarda intensiv K yutilish chizig'i ($\pi \rightarrow \pi^*$) dan tashqari, $n \rightarrow \pi^*$ o'tishga muvofiq keluvchi kuchsiz R yutilish chizig'i ham kuzatiladi. Ko'pchilik tadqiqotchilar $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlarga muvofiq keluvchi maksimumlar intensivligining zaifligi $n \rightarrow \pi^*$

o'tishlarning simmetriya jihatdan taqiqlanganligi bilan bog'laydilar. Yutilish maksimumining $\pi \rightarrow \pi^*$ yoki $n \rightarrow \pi^*$ tipga kirishini aniqlashda Mak-Konella qoidasidan foydalanish mumkin. Unga ko'ra, qutbsiz erituvchilar, masalan, geptan, uglerod-(IV)-xloriddan qutblilar — spirt, suvga o'tilganda yutilish maksimumining batxrom siljishi kuzatiladi. $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlarni aniqlashning eng ishonchli usuli kislotali muhitda ushbu o'tishlarga muvofiq keluvchi yutilish maksimumining yo'qolishidir. Chunki H^+ ionlari umumlashmagan juftga kelib birikadi va juft bog'lamaydigan tabiatini yo'qotadi.

Molekuladagi elektron o'tishlar qancha ko'p bo'lsa, spektrdagi yutilish chiziqlar soni ham ortadi. Lekin kutilgan o'tishlarning barchasi amalga oshavermaydi. Buning bir nechta sababi bor. Valent elektronlar yuqori energiyali MO ga o'tganda ularning spinlari o'zgarishligi yoki o'zgarishi mumkin (3.9-rasm). Spin o'zgarmasdan amalga oshadigan o'tishni singlet, spin o'zgaradiganni esa, triplet yoki ta'qiqlangan o'tishlar deyiladi.



3.9-rasm. $\pi \rightarrow \pi^*$ singlet (I) va triplet (II)—ta'qiqlangan o'tishlar.

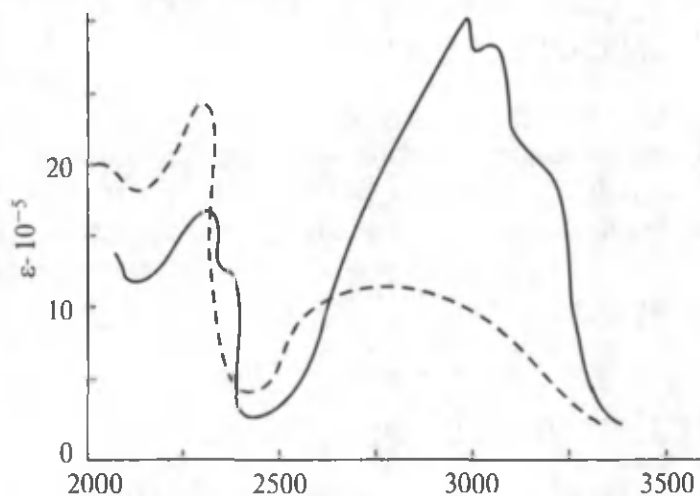
Spin o'zgarishi bilan boradigan ta'qiqlangan o'tishlarning ehtimolligi yo'q hisobi va bunda hosil bo'ladigan yutilish maksimumlarining intensivligi kam, ya'ni triplet o'tishlarda molekula nur yutmaydi. Yutsa ham bu energiya juda kichik. Triplet o'tishlarni spin ta'qiqlangan o'tishlar ham deyiladi. Agar elektron o'tishlar natijasida molekulaning dipol momenti o'zgarmasa ham elektron energiya yutmaydi.

Ikkinchi holat bilan oralatma bog'lanishli birikmalarning UB-spektrlarida yutilish maksimumlarining to'lqin uzunligi katta bo'lgan soha tomon siljishi sababini oson tushuntirish mumkin. Masalan, etilen uchun $\lambda_{maks} = 185$ mmk ga teng. Odatdagi spektrofotometrilar bilan etilenning UB spektrini olib bo'lmaydi. Yutilish kuzatiladigan sohani spektroskop qayd qila olmaydi. Butadienda esa $\lambda_{maks} = 217$ mmk ga teng. Undagi valent elektronlarning $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishini amalga

oshirish uchun etilenga nisbatan kamroq energiya sarflanadi. Bunga sabab, butadiendagi mezomer tuzilishlardir. Ushbu $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ va $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2^+$ tuzilishlar molekulaning dipol momentini oshirib, o'tishlarni osonlashtiradi.

Demak, ikkita omil mumkin bo'lgan o'tishlar sonini ancha cheklaydi. Spekr oddiy ko'rinishga ega bo'ladi. Unda yutilish chiziqlar kam va ularni interpretatsiya qilish oson. To'yingan birikmalarda radikal zanjirining uzayishi tufayli batoxrom siljish vujudga kelishi sababini ham shu asosda tushuntirish mumkin. Zanjir uzayishi bilan $\sigma \rightarrow \sigma$ oralatma bog'lanish effekti kuchayadi. Natijada butadiendagiga o'xshab mezomer tuzilishlar yuzaga keladi va bu holat o'tishlarni osonlashtiradi. Demak, ta'qiqlanmagan va ta'qiqlangan o'tishlar bo'lishi mumkin ekan. Ta'qiqlanmagan o'tishlarda yutilish maksimumlari juda intensiv, ta'qiqlangan o'tishlarda esa ularning intensivligi juda kichik. $p \rightarrow \pi$ o'tishlar ta'qiqlangan deb qaraladi. Ularga muvofiq keluvchi maksimumlar intensivligi ham kam. $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlar esa ta'qiqlanmagan va juda yuqori intensivlikka ega.

Yutilish maksimumlariga juda ko'p omillar ta'sir qiladi. Bularga erituvchi, molekula ichidagi vodorod bog'lar, sterik omillar va izomeriyalar kiradi. Biz faqat erituvchi ta'sirini ko'rsatish bilan kifoyalanamiz (3.2-jadval).



3.10-rasm. Trans (---) va sis (—) stilbenning UB-spektrlari. Trans-izomer: $\lambda_{\text{maks}} = 295$ mmk, $\epsilon = 27000$. Sis-izomer: $\lambda_{\text{maks}} = 260$ mmk, $\epsilon = 10500$

$n \rightarrow \pi$ o'tishlarga turli erituvchilarning ta'siri

	Geptan	Xloroform	Atseto- nitril	Etil spirt	Suv
Atseton	276,5	274,5	274	270	264,5
Nitrometan	275	274,5	273	272	268,5
Dietilnitrozamin	358	-	-	350	338
Simm-triazin	272	-	268	267	260
Etilnitritiokarbonat	467	457	453	451	424

UB- spektroskopiyadan foydalanib turli xil aniqlashlarni amalga oshirish mumkin. Ularni ko'rsatib o'tamiz

1. Ma'lum va noma'lum moddalarning UB- spektrini bir xil sharoitda olib, ularning bir xil yoki turli moddalar ekanligini isbotlash.

2. Molekula ichida vodorod bog'lanishlar bor yo'qligini aniqlashda UB- spektroskopiyadan foydalaniladi. Vodorod bog'lanishlar mavjud bo'lsa, batoxrom siljish kuzatiladi.

3. Yangi modda 200–800 mmk sohada nur yutsa — tiniq bo'lmasa, u alkan, alifatik amin, efirlar sinfiga mansub bo'lmaydi va boshqa sinf birikmasi hisoblanadi.

4. UB- spektroskopiyadan foydalanib, dalmashingan benzol halqasidagi o'rinbosarlarning joylashish tartibini aniqlash mumkin.

5. Sis-, trans- izomerlarni farq qilishda UB spektrlar yordam beradi. Trans- izomer yutadigan energiya sis- izomernikiga nisbatan katta miqdorni tashkil etadi va bunda yutilish maksimumi to'lqin uzunligi katta soha tomon siljiydi.

IQ- spektroskopiya molekuladagi alohida funksional guruhlarining mavjudligini aniqlashga imkon bersa, UB- spektroskopiya shu guruhlarining o'zaro munosabatini o'rganadi. $-C=C-C=C-$, $-C \equiv C-C \equiv C-$, $>C=C-C=O$, $>C=C-Ar$ lar ana shunday sistemalardir.

YaMR- spektroskopiya

Har qanday mikrozarra — elektron, proton, neytron spinga ega. Spin zarrachaning o'z o'qi atrofida harakat qilishidir. Juft sonli massa va zaryadga ega yadrolar $^{12}_6C$, $^{16}_8O$ uchun spin kvant soni (J) ning qiymati nolga teng. Juft sondagi massa va toq sondagi zaryadga ega bo'lgan $^{14}_6N$, 2_1H kabi yadrolar spini esa $J=1$ dir. Toq massa va toq

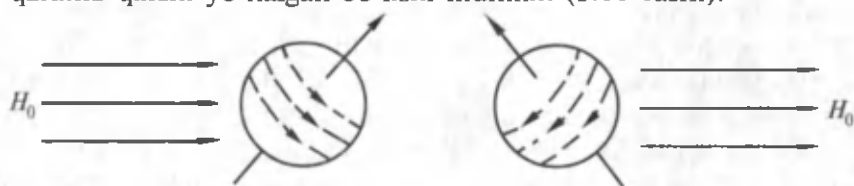
zaryadli yadrolarning spin kvant soni qiymati kasr sonlarga muvofiq keladi:

$$J = \frac{1}{2} ({}^1_1\text{H}, {}^{19}\text{F}, {}^{13}\text{C}, {}^{31}\text{P})$$

$$J = \frac{3}{2} ({}^{11}\text{B}, {}^{35}\text{Cl}, {}^{37}\text{Cl}, {}^{79}\text{Br}, {}^{81}\text{Br})$$

$$J = \frac{5}{2} ({}^{17}\text{O}, {}^{127}\text{I})$$

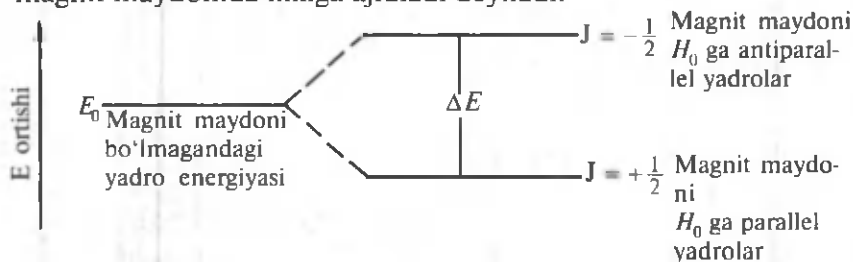
YaMR-spektroskopiya uchun eng ahamiyatlisi proton — ${}^1_1\text{H}$ hisoblanadi. Chunki organik moddalar o'z tarkibida vodorod atomini tutadi. Proton zaryadli bo'lgani uchun o'z o'qi atrofida harakatlenganda magnit maydoni hosil qiladi. Harakatlanayotgan istalgan zaryadli zarracha shunday xossaga ega. O'tkazgich bo'ylab elektr toki — elektronlar o'tganda uning atrofida magnit maydoni hosil bo'ladi. Protonni o'z maydoniga ega bo'lgan "mitti" magnit deyish mumkin. Spinga ega bo'lgan biror zarracha kuchlanganligi N_0 bo'lgan magnit maydoniga kiritilsa, o'zaro ta'sirlashish natijasida zarracha muayyan holatlarni oladi. Bu holatlar spin kvant soni J bilan bog'lanishda va $J=1/2$ bo'lganda proton uchun uning qiymati $2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$ ga teng. Proton magnit maydonida ikki xil holatda joylashadi. U hosil qiladigan magnit maydonining kuch chiziqlari yo'nalishi tashqi maydon H_0 niki bilan bir xil yoki unga qarama-qarshi yo'nalgan bo'lishi mumkin (3.11-rasm).



3.11-rasm. Yadro spinining magnit maydonida joylashuvi.

Bitta proton qanday qilib ikki xil yo'nalishga ega bo'lgan maydon hosil qilishini quyidagicha tushuntirish mumkin. Agar 1 g miqdor vodorod ioni olinsa, unda $6,022 \cdot 10^{23}$ dona proton bo'ladi. Magnit maydonida shu miqdor protonlarning bir qismi hosil qilgan maydon yo'nalishi tashqi maydonniki bilan bir xil va uni kuchaytiradi. Qolgan qismi hosil qilgan maydon yo'nalishi esa tashqi maydon yo'nalishiga qarama-qarshi bo'lib, uni susaytiradi. Boshqacha aytganda, spinlar tashqi maydon yo'nalishi bo'ylab va unga qarama-qarshi yo'nalishda joylashadi. N_0 ni kuchaytira-

digan yadrolar energiyasi uni susaytiradiganlarnikidan kichik (3.12-rasm). Bu hodisani yadrolarning energetik pog'onalari magnit maydonida ikkiga ajraladi deyiladi.



3.12-rasm. Yadrolar energetik pog'onalarining magnit maydonida ajralishi.

Shunday qilib, yadrolarning bir qismi energiyasi kichik bo'lgan pastki, qolgan qismi esa katta energiyali bo'lgan yuqori pog'onani egallaydi. Pog'onalar energiyalarining farqi ΔE ga teng. Pastki pog'onaga energiyasi kichik bo'lganidan, unda yuqori pog'onaga nisbatan ko'proq yadrolar joylashadi. Lekin bu farq uncha katta emas. Odatdagi haroratlarda yuqori va quyi pog'onalar zichligidagi farq umumiy yadrolarning 0,00001 qismidan oshmaydi. Masalan, yuqori pog'onada 1000000 yadro bo'lsa, quyi pog'onada $\left(\frac{1000000 \cdot 0,00001}{1} = 10\right)$ 1000010 ta, yadro bo'ladi. Pog'onalardagi yadrolar zichligidagi farqning kamligiga sabab, yuqori va quyi pog'onalar energiyalaridagi farq (ΔE) ning kichikligidir. YaMR usulining mohiyati quyidagicha. Har ikkala pog'onadagi yadrolar sonini tenglashtirish uchun tashqaridan energiya beriladi. Bunda pastki pog'onadagi yadrolar yuqori pog'onaga o'tadi. Yadro spini teskarisiga almashinadi. Endi asosiy maydon yo'nalishiga qarama-qarshi yo'nalgan maydon hosil qiluvchi yadro — protonlar soni ortadi. O'tadigan yadrolar soni kam va pog'onalar energiyalaridagi farq ΔE kichik bo'lganligidan, ushbu o'tishni kichik energiyali to'lqin uzunligi katta radio to'lqinlar yordamida amalga oshirish mumkin. Shu kichik miqdor energiya moddaning radio chastotali nur yutishi va uni kuzatish uchun kifoya. Pog'onalar energiyalarining farqi tashqi maydonning kuchlanganligiga to'g'ri proporsionaldir:

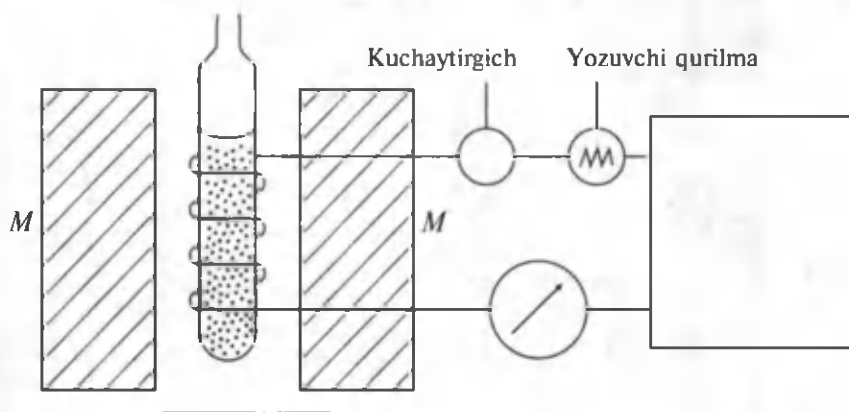
$$\Delta E = \frac{h \cdot J \cdot H_0}{2\pi}, \quad (A)$$

h — Plank doimiysi, J — proporsionallik koeffitsiyenti, H_0 — tashqi maydon kuchlanganligi. $E = h \cdot \nu$ bo'lganidan

$$h\nu = \frac{h \cdot J \cdot H_0}{2\pi} \quad \text{yoki} \quad \nu = \frac{J \cdot H_0}{2\pi} \quad (B)$$

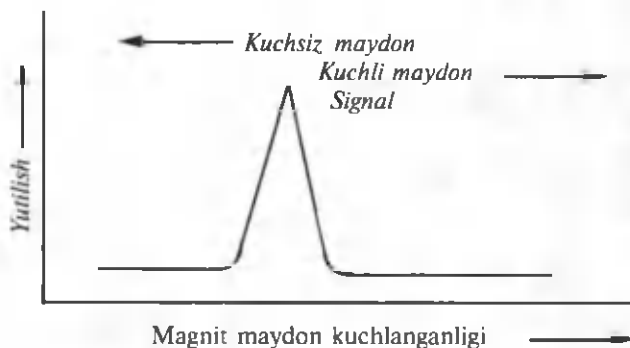
Ushbu yadro magnit rezonansi — YaMR ning asosiy tenglamasidir. Yadro magnit rezonansini kuzatish uchun modda ampulaga solinib, yuqori kuchlanishli doimiy magnit maydoniga kiritiladi (3.13- rasm).

Ampulaga g'altak o'ralgan bo'lib, undan radiochastotali



3.13 - rasm. YaMR- spektrometrining tuzilishi.

o'zgaruvchan tok o'tkaziladi. Tokning chastotasini generatordan o'zgartirib turish mumkin. Ampulaga o'ralgan g'altakdan o'tgan tok o'zgaruvchan magnit maydoni hosil qiladi. Energiya modda tomonidan ana shu maydon ko'rinishida yutiladi. Generatordan berilayotgan chastota (ν) ni oshirib boradi. U biror miqdorga yetganda, B tenglamani qanoatlantiradi. Shu paytda modda maydon ko'rinishida energiya yutadi. Ushbu holatni rezonans vujudga keldi deyiladi.



3.14 rasm. YaMR - spektr.

Bunda zanjirdagi tok kamayib ketadi. Energiya yutilishi tugandan keyin, undagi tok yana asl holiga qaytadi. Endi chastotaning har qanday o'zgartirilishi moddaga ta'sir ko'rsatmaydi. Shunday usulda hosil qilingan YaMR- spektr 3.14- rasmda ko'rsatilgan. Spektrdagi cho'qqi(pik)ni signal deyiladi. Odatda chastota ν doimiy qoldirilib, magnit maydoni kuchlanganligi (H_0) o'zgartiriladi. H_0 qiymati B tenglamani qanoatlantirganda rezonans sodir bo'ladi. Hozir ilmiy izlanishlarda yuqori, 1000 MHz chastotada ishlaydigan spektrometrlar mavjud.

Spektrlar eritmalarda, agar modda suyuq bo'lsa, shu holicha olinadi. Eritma konsentratsiyasi 5–20 % atrofida bo'ladi. Spektr olish uchun 25–30 mg modda yetarli. Erituvchi sifatida YaMR -spektrda signal bermaydigan CCl_4 , CS_2 yoki $CDCl_3$ (deyterokloroform) ishlatiladi.

YaMR- spektr to'rtta kattalik bilan xarakterlanadi:

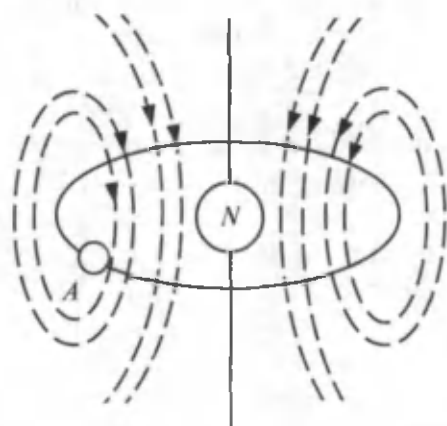
1. Signallarning o'rni;
2. Signallar soni;
3. Signallar intensivligi;
4. Signallarning ajralib ketishi.

Signallarning o'rni. Kimyoviy siljish

YaMR asosiy tenglamasi (B) dan ko'rinadiki, proton doim bir xil signal, ya'ni bitta chastotada pik berishi zarur. Chunki barcha protonlar tabiati jihatidan bir-biridan farq qilmaydi. Tenglamadagi J , rezonans paytida esa ν va H_0 lar ham molekuladagi hamma protonlar uchun bir xildir.

Amalda hatto bitta molekuladagi protonlar rezonanslari chastotasi — ion yutadigan energiyalar miqdori bir-biridan farq qiladi. Chastotalardagi ushbu farq protonlar tufayli emas. Chunki, ta'kidlanganidek, barcha protonlar uchun H_0 bir xil. Rezonans sodir bo'ladigan chastotalarning har xilligiga sabab, turli protonlarni turlicha qo'shni atomlar qurshab olganligidir. Protonlar atrofidagi elektron bulutlar zichligi ham har xil. Ba'zi protonlarni qo'shbog', ikkinchi xillarini oddiy yoki uchbog' elektron buluti o'rab olgan. Ana shu qo'shni yadrolar va elektronlar buluti tashqi maydon H_0 bilan ta'sirlashadi. Molekuladagi protonlar turlicha o'rab olinganidan, magnit maydoni protonlarga turlicha ta'sir ko'rsatadi. Boshqacha aytganda, ular yutadigan energiyalarning chastotasi bir-biridan oz bo'lsada farq qiladi. Proton atrofidagi qo'shni elektronlar zaryadli va harakatda bo'lganligi bois, atrofi-

da magnit maydoni hosil qiladi. Uni lokal maydon deyiladi. Lokal maydon tashqi maydon H_0 yo'nalishi bilan parallel yoki anti-parallel bo'lishi—uni kuchaytirishi yoki susaytirishi mumkin. Shu boisdan tashqi maydon molekuladagi barcha protonlar uchun bir xil bo'lsa ham, protonlarni o'rab olgan elektronlar hosil qilgan magnit maydoni har xil bo'lganidan, tashqi maydon protonlarga turlicha ta'sir ko'rsatadi. Agar lokal maydon yo'nalishi tashqi maydonga parallel bo'lsa — uni kuchaytirsa, signal kuchsiz maydonda kuzatiladi. Rezonansni vujudga keltirish uchun tashqaridan beriladigan maydon energiyasi kichik bo'lsa ham kifoya. Ushbu hodisani dezekranlashish deyiladi. Aksincha, lokal maydon qaramaqarshi yo'nalgan bo'lsa, ya'ni tashqi maydonni susaytirsa, signal tashqi maydonning yuqori chastotali katta energiyali kuchli maydonda yotadi (ekranlashish). Lokal maydon H_0 ni susaytiruvchi holatlar ko'proq uchraydi. Buni 3.15- rasm dan ko'rish mumkin.



3.15- rasm. Tashqi maydon ta'sirida elektr maydonining hosil bo'lishi.

Lokal maydon tashqi maydon H_0 ni biror σ - (sigma) miqdorga kamaytiradi:

$$H = H_0 - \sigma H_0 = (1 - \sigma)H_0, \quad (D)$$

H —effektiv maydon, σ —ekranlashish konstantasi.

Elektron (A) tashqaridan qo'yilgan maydon kuch chiziqlarini aylanib harakat qilishga intiladi. Uning hosil qilgan maydoni yo'nalishi tashqi maydon yo'nalishiga antiparalleldir. Buni Lens qonuni deyilishi ma'lum.

B tenglamaga muvofiq rezonans H_0 da emas, undan kuchsizroq maydon H da sodir bo'ladi:

$$\nu = \frac{J}{2\pi} \cdot H_0 \quad (B), \quad \nu = \frac{J}{2\pi} \cdot H_0 \quad (E)$$

Ekranlashish qancha kam— σ kichik bo'lsa, rezonansni vujud-keltirish uchun tashqaridan beriladigan maydon kuchlanishi va muvofiq ravishda yutiladigan energiya chastotasi ham shuncha kichik bo'lishi ko'rinib turibdi. Aksincha, σ katta qiymatga ega bo'lganda H_{eff} H_0 ga yaqinlashadi. Signal kuchli maydon, yuqori chastotada kuzatiladi. Turlicha qurshab olingan protonlar uchun σ ning har xil bo'lishi tushunarli. Protonga qo'shni atom va guruhlarning elektronakseptor xossasi qancha kuchli bo'lsa, u shuncha kam ekranlashadi. Chunki bu guruhlar proton atrofidagi elektron bulutlarni o'ziga tortib, uning atrofida elektronlar hosil qilgan, yo'nalishi H_0 ga antiparallel bo'lgan lokal maydonni susaytiradi. Elektron donor guruhlar aksincha ta'sir ko'rsatadi. Elektronakseptor atom va guruhlarga F, Cl, NO₂, CN, OR, COOR lar, elektrondonorlarga alkil radikallar kiradi.

Molekulada har xil holatlarda joylashgan protonlarning turli chastotada beradigan signallarini kimyoviy siljish deyiladi. Oddiy qilib tushuntirilsa, kimyoviy siljish spektrdagi turlicha signallar orasidagi masofadir. Laboratoriyalarda har xil spektrometrlardan foydalaniladi. Ular ishchi chastotalari — 100—500 MHz bilan bir-biridan farq qiladi. E tenglamadan ko'rinadiki, rezonans signal chastotaga to'g'ri proporsionaldir. U holda turli chastotalarda olingan bitta moddaning signali har xil bo'lishi zarur. Masalan, 60 MHz li YaMR spektrometrdan biror proton 102 gersda rezonans bersa, 100 MHz lida bu qiymat 170 gersga teng bo'ladi. Turli chastotalarda olingan signallarni taqqoslash qulay bo'lishi uchun gerslarda ifodalangan signal chastotasini ishchi chastotaga bo'linadi. Qulaylik uchun bu nisbat 10^6 ga ko'paytiriladi. Hosil bo'ladigan natijani ishchi chastotaga nisbatan olingan million hissalari deyiladi. Masalan, yuqoridagi holat uchun har ikkala holda

$$\text{ham } \frac{102\text{Hz}}{60 \cdot 10^6} \cdot 10^6 = 1,7 \quad \text{va} \quad \frac{170\text{Hz}}{100 \cdot 10^6} \cdot 10^6 = 1,7 \text{ million hissalariga ega bo'lamiz.}$$

Protonlarning tajribada topiladigan kimyoviy siljishi — rezonans signallari absolyutmi yoki biron kattalikka nisbatan olinadimi, degan savol tug'iladi. Alohida olingan, hech qanday qo'shnilari va elektroni bo'lmagan protonning kimyoviy siljishini o'lchab, uni nolga teng deb qabul qilib boshqa "o'rab olingan" protonlar rezonans signallarini unga nisbatan aniqlash mumkin edi. Lekin protonning absolyut rezonans signalini aniqlash juda qiyinligi bois, etalon moddadan foydalaniladi. Etalon modda imkoni boricha bitta signal berishi va u boshqa protonlar signalidan chetda joylashishi zarur. Bu talablarga tetrametilsilan (CH_3)₄Si javob beradi. Xalqaro etalon sifatida qabul qilingan tetrametilsilan (TMS) bir qancha afzalliklarga ega. Eng avvalo, undagi o'n ikkita proton bir xil qurshab olingan va hammasi bitta chastotada energiya yutadi. Spekrda yagona pik kuzatiladi. Bu signal ham kuchli maydonda yotadi. Organik birikmalardagi barcha protonlar nisbatan kuchsiz maydonda rezonansga uchraydi. Qolaversa, TMS boshqa organik moddalar bilan deyarli kimyoviy ta'sirlashmaydi. Nihoyat, u uchuvchandir. Spekr olib bo'lingandan keyin, erituvchini bug'latib moddani yana oson ajratib olish mumkin. TMS ning kamchiligi, hamma organik moddalar ham u bilan aralashmaydi. Spekrni olish oldidan moddaga TMS aralashtiriladi. Shunday qilinganda signallarni unga nisbatan belgilab olish osonlashadi. TMS o'rniga ko'pincha benzol, uchlamchi butil spirt, ba'zan suv ham ishlatiladi. Suv moddaga aralashtirilmaydi. U tashqi standart vazifasini bajaradi. Odatda TMS signalini 0 ga teng deb qabul qilinadi. Signallarning son qiymati kuchsiz maydon tomon oshib boradi. Buni δ (delta) — shkala deyiladi. Ko'pincha TMS signalini 10 ga teng deb olinadi. U holda rezonans signal qiymati kuchsiz maydon tomon o'tilganda kamayadi. Bu τ (tau) shkaladir. Kuchsiz maydonda rezonans beruvchi protonning kimyoviy siljishiga δ — shkalada katta, τ - shkalada esa kichik qiymat muvofiq keladi. Har ikkala shkala o'rtasida oddiy bog'lanish mavjud.

A holda OH guruhning protoni kuchsiz maydonda rezonansga uchrashi ko'rinib turibdi. Ekranlashish kam bo'lganda proton signali kuchsiz maydonda yotadi.

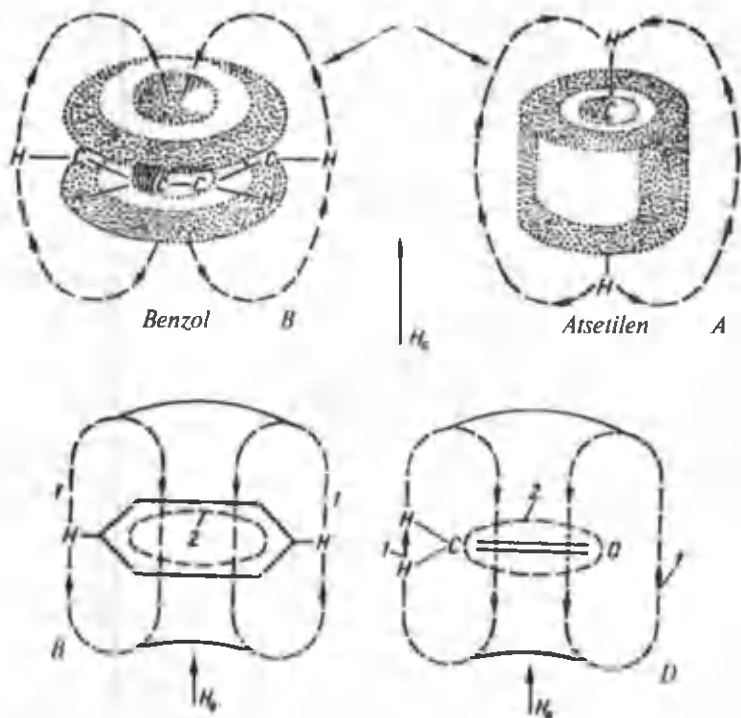
Shunday qilib, turlicha o'rab olingan protonlar turlicha kimyoviy siljishga ega. Tuzilishi aniq bo'lgan juda ko'p birikmalardagi protonlarning kimyoviy siljishi topiladi va ulardan foydalanib

Turli protonlarning kimyoviy siljishi

Protonlar turi	kimyoviy siljish (m. h)	
Tsiklopropan	9,8	0,2
Birlamchi RCH_2	9,1	0,9
Ikkilamchi R_2CH_2	8,7	1,3
Uchlamchi R_3CH	8,5	1,5
Vinil $C=C-H$	4,1-5,4	4,6-5,9
Atsetil $C\equiv C-H$	7,8	2-3
Aromatik $Ar-H$	1,5-4	6-8,5
Benzil $Ar-C-H$	7-7,8	2,2-3
Allil $C=C-CH_3$	8,3	1,7
Ftoridlar $HC-F$	5,5-6	4-4,5
Xloridlar $HC-Cl$	6-7	3-4
Bromidlar $HC-Br$	6-7,5	2,5-4
Yodidlar $HC-I$	6-8	2-4
Spirtlar $HC-OH$	6-6,6	3,4-4
Oddiy efirlar $HC-OR$	6-6,7	3,3-4
Murakkab efirlar $RCOO-CH$	5,9-6,3	3,7-4,1
Murakkab efirlar $CH-COOR$	7,8-8	2-2,2
Kislotalar $HC-COOH$	7,4-8	2-2,6
Karbonil bog'lanish $HC-C=O$	7,3-8	2-2,7
Aldegidlar $RCHO$	0,1	9-10
Gidroksil ROH	4,5-9	1-1,5
Fenol $ArOH$	2 dan 6 gacha	4-12
Enol $C=C-OH$	7 « 5 «	15-17
Karboksil $RCOOH$	2 « « 0,5 «	10,5-12
Amin $R-NH_2$	5-9	1-5

bunda $\nu_{TMS}=0$ $\nu=60$ MHz bo'lgani uchun $\tau = \frac{78-0}{60 \cdot 10^6} \cdot 10^6 = 1,3$ m. h.

Kimyoviy siljishni ko'rib chiqish nihoyasida unga ekranlashish ta'sirini ko'rsatuvchi misol keltiramiz (3.17- rasm A, B, D).



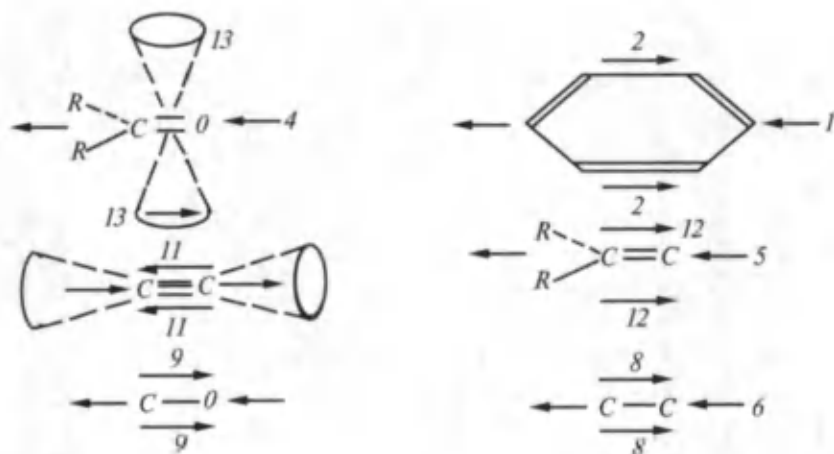
3.17-rasm. Atsetilen (A),benzol (B) va karbonil guruh (D) dagi ekranlashish.

Atsetilen vodorodlari kuchli, aromatik halqa va aldegid guruh protonlari kuchsiz maydonda rezonansga uchrashi ko'rinib turibdi.

Proton signali uning muayyan funksional guruhlarga nisbatan fazoda joylashishiga ham bog'liq (3.18-rasm).

Fenil guruhi tekisligida yotgan proton signali chapga 1, tekislikning pasti va yuqorisidagi (2) protonlar signali o'ngga - kuchli maydon tomon, karbonil va qo'shbog' tekisligida yotgan 4, 5 shuningdek, C-C, C-O oddiy bog'lar chizig'i bo'ylab yotgan 6 hamda 7 protonlar chapga, chiziqlar tagi va yuqorisidagi 8, 9 protonlar signali esa o'ngga, C=C bog' chizig'ida yotuvchi protonlar (10) ham o'ngga, chiziq tagi va yuqorisidagi 11 protonlar signali chapga - kuchsiz maydon tomon siljiydi. Qo'shbog' va >C=O guruh tekisligining osti hamda ust tomonidagi 12, 13 protonlar signali esa kuchli maydonda rezonansga uchraydi.

Keltirilgan misollardan ko'rinadiki, protonga qo'shni bo'lgan atom va guruhlarning hosil qiladigan lokal maydon kuch chiziqlari



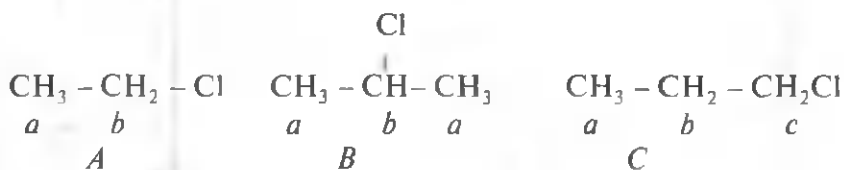
3.18- rasm. Kimyoviy siljishning protonning fazoviy joylashishi bilan bog'liqligi.

protonning yonidan o'tsagina ekranlashish yoki dezekranlashish kuzatiladi. Lokal maydon kuch chiziqlari yo'nalishi tashqi maydon H_0 yo'nalishi bilan bir xil bo'lgan sohalarda yotuvchi protonlar dezekranlashishga, fazoda tashqi maydonga antiparallel joylashgan protonlar esa ekranlashishga uchraydi. Atsetilendagi uglerod atomlari sp , benzol uglerodlari esa sp^2 gibridlanganligidan, atsetilendagi uglerod nisbatan elektronoakseptor hisoblanadi va atsetilen vodorodlari benzolnikiga nisbatan kuchsiz maydonda rezonans berishi zarur. Amalda buning aksi kuzatilishi ko'rinib turibdi.

Proton bilan bog'langan atom yoki guruhlar hosil qiluvchi lokal maydon yo'nalishi tashqi maydon yo'nalishiga nisbatan parallel yoki antiparallel joylashganda bu guruhlarni magnit anizotrop, tashqi maydonga nisbatan boshqa yo'nalishlarda lokal maydon hosil qiluvchilarni esa magnit izotrop deyiladi. 3.18- rasmda keltirilganlar magnit anizotrop guruhlardir.

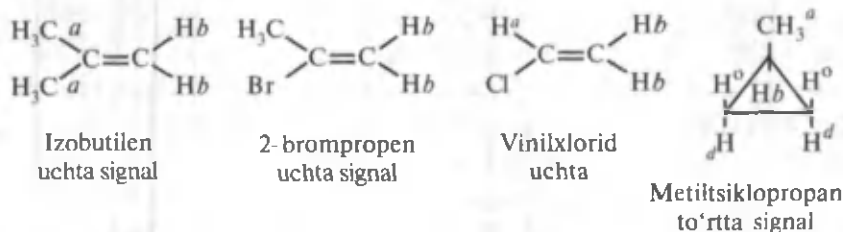
Signallar soni

YaMR spektrlardagi signal-piklar soni har xil bo'lib, ularning sonini turlicha o'rab olingan protonlar belgilaydi. Spektrdagi bitta signal molekuladagi vodorod atomlari bir xilligidan dalolatdir. Bir xil o'rab olingan protonlar bitta chastotada rezonans beruvchi ekvivalent protonlar hisoblanadi. Har xil o'rab olinganlari esa turli chastotada energiya yutadi va noekvivalent hisoblanadi:



Etilxlorid (*A*) da metil guruhidagi 3 ta (*a*) protonlar ekvivalent hisoblanadi. Metilen guruhidagi 2 ta proton (*b*) ham ekvivalentdir, (*B*) da 6 ta proton (*a*, *a*) o'zaro ekvivalentligi ko'rinib turibdi.

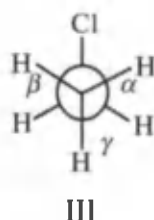
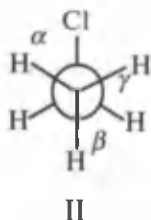
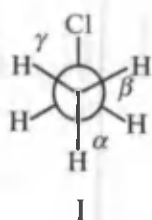
Protonlar kimyoviy, magnit va stereokimyoviy ekvivalent bo'lishi mumkin. Kimyoviy ekvivalentlik o'z-o'zidan tushunarli. Kimyoviy ekvivalent protonlar magnit ekvivalent hamdir. Masalan, (*a*) protonlar magnit ekvivalentdir. Protonlar stereokimyoviy ekvivalent bo'lishi uchun ular fazoda qo'shboq' yoki asimmetrik uglerod atomiga nisbatan bir xil joylashishi zarur:



Stereokimyoviy ekvivalent protonlar kimyoviy ekvivalent ekanligi ko'rinib turibdi.

Etil xlorid (*A*) dagi metil guruhining 3 ta protoni kimyoviy va magnit ekvivalent ekanligi ko'rib o'tildi. Agar etilxloridning konformatsiyalari ko'rib chiqilsa, bu fikrga shubha tug'iladi. Haqiqatan ham, uning biz kuzatgan bir lahzadagi konformatsiyasi I kabi bo'lsin:

Metil guruhining bitta protoni xlorga nisbatan anti-, qolgan ikkitasi esa tutash holatdadir. Metil guruhi bitta protonining o'rab olinishi qolgan ikkitasidan farq qiladi. Bu uchta proton magnit



ekvivalent emas. Unday bo'lsa, nima uchun spektrda metil radikali protonlarining ekvivalentligi kuzatiladi degan savol tug'iladi. Ular bitta signal berishiga sabab, etil xloridda C—C bog' atrofida erkin aylanishning mavjudligidir. Aylanish vaqti rezonans sodir bo'ladigan vaqtga nisbatan kichik. Moddaning spektri olingunga qadar molekula C—C bog' atrofida bir marta, balki undan ham ko'proq aylanadi. Demak, YaMR spektrometr haqiqiy anti va tutash holatdagi protonlar signallarini emas, shu holatlarning o'rtachasiga muvofiq keluvchi signallarni qayd qiladi. Agar I va II konformatsiyalarning bir-biriga o'tish — C—C bog' atrofida aylanish tezligi kichik bo'lsa, YaMR spektrometrda har qaysi konformatsiyani alohida "rasmga" olish, ya'ni metil guruhi protonlarining magnit noekvivalentligini kuzatish mumkin bo'lar edi.

Konformatsion va konfiguratsion izomerlarning biri ikkinchisiga sekin o'tadigan va YaMR spektrometrda har bir shaklni alohida qayd qilish mumkin bo'lgan hollar organik kimyoda ko'p uchraydi. Ushbu holat YaMR spektroskopiyasining imkoniyatlarini juda kengaytiradi. Chunki boshqa bironta spektrokopiya yordamida bu o'zgarishlarni kuzatib va qayd qilib bo'lmaydi.

Ta'kidlanganidek, etil xloriddagi metil guruhi protonlari signali, anti- va tutash konformatsiyalardagi vodorod atomlarining o'rtacha signallaridir. Darhaqiqat, spektrdagi metil guruhi protonlari signali xira bo'ladi.

Signallar intensivligi

Magnit ekvivalent protonlar bitta cho'qqi berishi ma'lum. Ekvivalent protonlar sonini nima belgilaydi, degan savolni qo'yish o'rinli. Signal intensivligi cho'qqi balandligiga proporsionaldir. Lekin cho'qqilar balandligini o'lchash ishonchli emas. Chunki ushbu intensivlik boshqa omillarga bog'liq bo'lishi ham mumkin. Shu boisdan, cho'qqi balandligining uning kengligiga ko'paytmasidan — cho'qqi maydonini o'lchash usulidan foydalaniladi va bu usul protonlar sonini aniq topishga imkon beradi. YaMR-spektrometrlarga maxsus elektron qurilmalar o'rnatiladi. Uni integrator deyiladi va aniqlangan protonlar intensivligi integral intensivlik hisoblanadi. Integrator zinapoyaga o'xshash egri chiziq chizadi. "Zinapoya» ning maydoni — cho'qqining kengligi bilan balandligi ko'paytmasi protonlar soniga proporsionaldir (3.19-rasm). In-

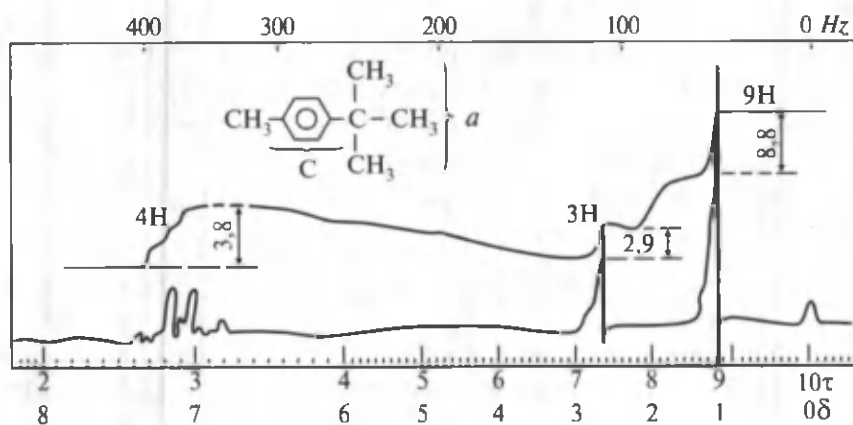
tegrator pog'onalarini signallarning ustida chizadi. Zinapoyalarning balandligini sm yoki mmda o'lchanadi. Ko'pincha, spektr olinadigan qog'oz juda kichik katakchalarga bo'lingan bo'ladi.

Zinapoyalarning balandliklari o'lchab olingandan keyingi qilinadigan ish xuddi moddaning foiz tarkibini hisoblash asosida uning formulasini chiqarishga o'xshash.

$8,8 : 2,9 : 3,8 = 3,0 : 1,0 : 1,3$ yaxlitlash uchun 3 ga ko'paytirilsa, $9,0 : 3,0 : 3,9$ yoki $9 : 3 : 4$.

Balandligi 8,8 katak bo'lgan pikka 9 ta, 2,9 ga 3 ta, 3,8 ga esa 4 ta proton muvofiq keladi. Moddaning formulasi ma'lum bo'lgani uchun, natijalarni tekshirib ko'rish qiyin emas. Molekuladagi jami 16 ta proton $8,8 + 2,9 + 3,8 = 15,5$ katakka teng intensivlikka ega. Bitta proton intensivligi esa $16/15,5 = 1,03$ birlikka muvofiq keladi.

U holda $8,8 \cdot 1,03 = 9,06$; yoki $2,9 \cdot 1,03 = 2,98$ yoki ~ 3 ; $3,8 \cdot 1,03 = 3,9$ yoki ~ 4 . Avvalgi natijaga ega bo'ldik.



Maydonning kuchayishi

3.19- rasm. Uchlamchi para-butiltoluolning integral intensivliklari ko'rsatilgan YaMR- spektri.

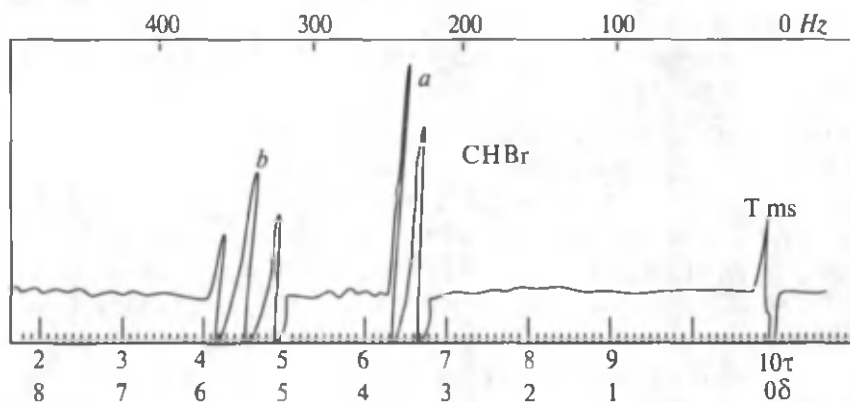
Kuchsiz maydondagi to'rtta proton aromatik halqaga, kuchli maydondagi 9 ta proton metil radikallariga va signali kuchli maydondagi uchta proton bitta metil radikaliga tegishlidir. Moddaning formulasi ma'lum bo'lmasa, integral intensivliklardan foydalanib protonlar soni quyidagicha topiladi. Noma'lum modda spektri integrator yordamida olinadi. Spektrda piklarning integral intensivliklari keltirilgan bo'ladi. Modda molekulasida o'ziga xos sig-

nallar beruvchi funksional guruhlar $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$, $-\text{COOH}$, $\text{CH}_3\text{CO}-$ mavjud bo'lsin. Odatda, bu guruhlar kuchsiz maydonda signal beradi. Masalan, molekulada metoksi guruh bo'lsa, uning qayerda rezonans berishi ma'lum. Shu signalning integral intensivligi 4,5 katakka teng deylik. U holda integral intensivligi 9,0 bo'lgan pikka 6 ta proton to'g'ri keladi. Boshqa piklar uchun ham shunday hisoblashlar bajarish qiyin emas. Integral intensivliklarni hisoblash qanchalik muhim ma'lumotlar berishiga doir bitta misol keltiramiz. O'simlikdan ajratib olingan goebelin alkaloidining $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ empirik formulasi topilib, unga to'g'ri keladigan tuzilish tavsiya qilindi. Alkaloidning YaMR spektridagi protonlarning integral intensivliklarini hisoblash hamda uning mass-spektriga asoslanib keyinchalik unga $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_2$ empirik formula muvofiq kelishi, goebelin bimolekulyar alkaloid ekanligi aniqlandi.

Signallarning ajralib ketishi

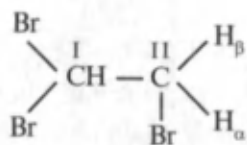
Ko'rib o'tilgan YaMR spektrlar mukammalligi past spektrometrlarda olingan. Mukammalligi yuqori spektrometrdan olingan spektrlarda signallarning ajralib ketishi kuzatiladi.

Rezonans signallarning ajralib ketishiga qo'shni protonlar sababchidir.



3.20- rasm. 1,1,2-tribrometanning YaMR spektri.

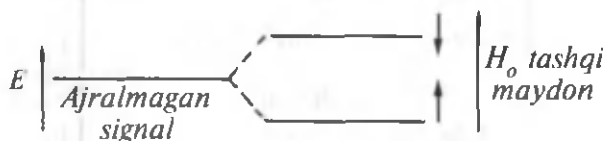
C va Br atomlari nomagnit bo'lganidan spektrda signal bermaydi. Butun ta'sirlashish vodorod atomlarining yadrolari o'rtasida sodir bo'ladi:



Ikkinchi uglerod atomidagi ikkita proton ekvivalent va spektrda bitta signal- "singlet" berishi zarur*. Lekin bu protonlar I uglerod atomi bilan bog'langan yagona proton hosil qiladigan lokal maydon ta'sirida bo'ladi. Lokal maydon yo'nalishi effektiv maydon bo'ylab va unga qarama-qarshi bo'lishi mumkin. U holda, metilen guruhi protonlarining signali intensivligi bir xil bo'lgan dubletdan iborat (3.21-rasm, a).

Buni chizma tarzida ifodalasak**:

I uglerod atomi bilan bog'langan protonga qo'shni metilen guruhi protonlari hosil qilgan lokal maydonlar ta'sir ko'rsatadi.



Bu lokal maydonlarning tashqi maydonga ta'siri uch xil bo'lishi mumkin. α - va β - protonlar lokal maydoni:

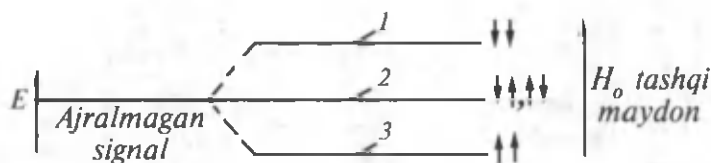
1. Tashqi maydonni susaytiradi;
2. Tashqi maydonni kuchaytiradi;
3. a) α — susaytiradi,
 β — kuchaytiradi;
 b) α — kuchaytiradi,
 β — susaytiradi.

a va b holatlarning ta'siri bir xil va shu boisdan lokal maydonlarning H_0 ga nisbatan a va b yo'nalishlariga bitta signal muvofiq keldi. Faqat 3 signalning intensivligi 1 va 2 larga nisbatan ikki baravar yuqori:

U holda, I proton spektrda uchta pik—triplet beradi. Piklarning intensivligi 1:2:1 kabi. Demak, 1,1,2-tribrommetan

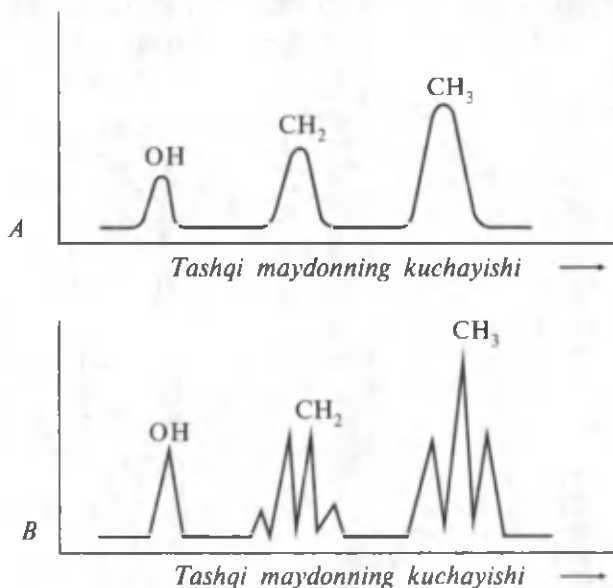
* Bir necha ekvivalent protonlar hosil qiladigan yagona cho'qqini singlet deyiladi.

** Chizmadagi yadrolar spinlarining yo'nalishi ular hosil qiladigan lokal maydon yo'nalishini bildiradi.



spektridagi triplet I protonga, duplet esa II protonlarga taalluqlidir.

Etil spirtga to'xtalib o'tamiz. Etil spirtning ikki xil spektri taqqoslansa, ular o'rtasidagi farq yaqqol ko'rinadi (3.21- rasm).

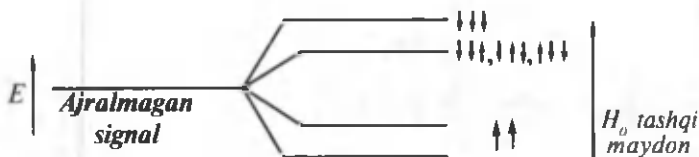


3.21- rasm. Etil spirtning mukammalligi past (A) va yuqori samarali (B) spektrometrlarda olingan YaMR spektrlari.

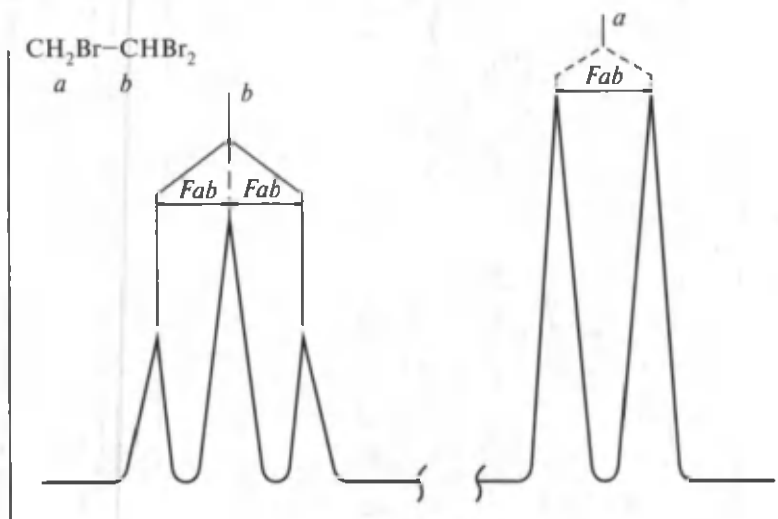
OH guruh protoni metilen va metil guruhi protonlaridan nomagnit kislorod atomi orqali ajratilganligi bois ular bilan ta'sirlashmaydi. Metil radikali esa metilen guruh protonlari ta'sirida triplet, metilen guruhidagi protonlar bo'lsa, metil guruhi protonlari ta'sirida kvartet hosil qiladi.

Ko'rinib turibdiki, etil spirtidagi metilen guruhi signali spektrda to'rtta — kvartet pikdan iborat. Kvartetdagi piklar intensivliklari 1:3:3:1 kabidir.

Qo'shni protonlar ta'sirida signallarning ajralib ketishiga spin-spin ta'sir deyiladi. Spektrdagi dublet, triplet, kvartetlar umumiy



qilib multiplet deb ataladi. Multiplet doimo kimyoviy siljishlar o'lchanadigan markazga nisbatan simmetrikdir. E'tibor berilsa, spin-spin ta'sir kimyoviy siljishga ta'sir ko'rsatmaydi. Turli protonlarning kimyoviy siljishi ularning avvalgi chastotasida kuzatilaveradi. Lekin chastota duplet, triplet va kvartetning o'rtasiga muvofiq keladi. Spin-spin ta'sir turli signallar sonini ham o'zgartirmaydi. Masalan, etil spirtida uch xil OH , CH_2 , CH_3 signal kuzatilishi kerak edi.



3.22- rasm. Spin-spin ta'sir konstantalari.

Har qaysi tip signal bir necha pikka ajralib ketgan xolos. Multipletlardagi piklar o'rtasidagi masofa spin-spin ta'sir konstantasi (SSTK) deyiladi va J harfi bilan belgilanadi (3.22- rasm).

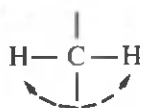
Multipletni tashkil qilgan piklar intensivliklarining nisbatlari ham simmetrik bo'lib, 1:1, 1:2:1, 1:3:3:1 kabidir. Lekin bunday simmetriklilik har doim kuzatilavermaydi. Ko'pchilik hollarda chetlanishlar mavjud. Spektrda multipletlar orasidagi masofa, kimyoviy siljishlarning spin-spin ta'sir konstantasi J ga nisbatan ancha katta bo'lsa, simmetrik multipletlar hosil bo'ladi. Bunday spektr

birinchi tartibli deyiladi. Agar qo'shni multipletlarning kimyoviy siljishlari qiymatlari orasidagi farq SSTKdan kichik bo'lsa, bu ikkinchi tartibli spektr hisoblanadi. $XS < SSTK$ yoki $XS = SSTK$ hollarda spektr juda murakkablashib ketadi. Uni birinchi tartibli spektrga aylantirish uchun yuqori chastota — 100 va 300 MHz da ishlaydigan spektrometrlardan foydalaniladi yoki molekuladagi protonlardan bitta yoki bir nechta deyteriyga almashiriladi. Proton-proton ta'sirga nisbatan proton-deyteriy ta'sirlashishda SSTK yetti marta katta. Shu bois spektr soddalashadi. Ba'zi hollarda spektrning u yoki bu qismini soddalashtirishga to'g'ri keladi. Bunday hollarda "qo'sh rezonans" usulidan foydalaniladi.

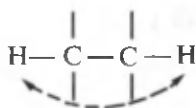
Spin-spin ta'sir ikkita noekivalent proton o'rtasida vujudga keladi. Bu protonlar qo'shni uglerod atomlarida yoki bitta uglerod atomida joylashgan bo'lishi mumkin. Ko'proq birinchi tipdagi protonlar uchraydi. Protonlari bir-biriga ekvivalent bo'lgan ikkita guruh o'zaro ta'sirlashmaydi. Ularning spektrida signallarning ajralib ketishi sodir bo'lmaydi. CH_3-CH_3 , CH_2Cl-CH_2Cl , $Ar-Ar$ kabi tuzilishli birikmalar bunga misoldir.

Ta'sirlashish faqat qo'shni protonlar o'rtasida sodir bo'ladimi yoki uzoqroq joylashgan protonlar ham spin-spin ta'sirlashadimi degan savol tug'iladi. Faqat oddiy bog'lar tutuvchi zanjirda spin-spin ta'sir quyidagicha:

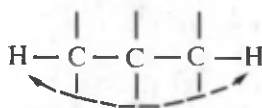
Agar molekulada qo'sh yoki uchbog' bo'lsa, ta'sir masofasi ortadi. Masalan, $CH_3-C \equiv C-C \equiv C-C \equiv C-CH_2X$ birikmada



$J=10-15 \text{ Hz}$



$J=5-8 \text{ Hz}$



$J=0$ tasirlanish yo'q

CH_3 va CH_2 protonlar yettita bog' orqali ta'sirlashadi ($J \neq 0$). Spin-spin ta'sirni uzatish qobiliyatining kuchiga qarab bog'larni quyidagi qatorga joylashtiriladi:

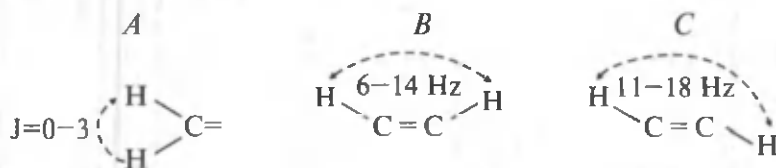


3.4-jadvalda turli birikmalardagi protonlarning spin-spin ta'sir konstantalari keltirilgan.

Qo'sh va uchbog'li sistemalardagi "uzoq" ta'sir oddiy bog'li birikmalardagiga nisbatan kuchli. Bir-biridan ikkita va uchta bog'

	I. Hz		I. Hz
	12-15		I_{aa} 9-13 I_{bc} 2-4 I_{cc} 2,7-10
	0,35-2		
	2-9		I_{AB} 7-14 I_{AC} 2-3 I_{AD} <1,5
	2-14		
	11-18		I_{AB} 7,5-8 I_{AC} 1,4-2 I_{BC} 5,2-5,5 I_{CD} 0,9
	4-10		
	0,5-2		
	10-13		I_{AB} 3-4 I_{AC} 6-1 I_{BC} 1,8-2
	1-3		
	2-3		

orqali ajratilgan *A*, *B*, *C* tipdagi protonlar SSTK ham bir-biridan farq qiladi:



A tipdagi protonlarni vitsinal, *B* holatda joylashganlarni esa geminal protonlar deyiladi.

Spin-spin ta'sir spektrni murakkablashtirsa ham, ahamiyati juda katta. Uning yordamida protonning qo'shnilari to'g'risida muhim ma'lumotlar olinadi va moddaning tuzilishini aniqlash osonlashadi. YaMR-spektroskopiyaning organik kimyo, ayniq-

sa, tabiiy birikmalar kimyosidagi o'rni qanchalik muhimligini tasdiqlovchi bir misol keltiramiz. Goebelin alkaloidining spektroskopik xarakteristikalari va reaksiyalari asosida unga tuzilish formulasi tavsiya qilingan. Keyinchalik YaMR spektridagi protonlarning integral intensivliklarini hisoblash va mass-spektrlarini o'rganish uning bimolekulyar tuzilishli ekanligi aniqlandi.

Elektron paramagnit rezonans (EPR)

Magnitga tortiluvchi moddalarni paramagnit, tortilmaydiganlarni diamagnit hususiyatga ega deb atalishi ma'lum. Moddaning magnitga tortilishi uning tarkibida toq spinli elektronlar bo'lish-bo'lmasligiga bog'liq. Kislorod molekulasida toq spinli elektronlar yo'q va molekula diamagnit bo'lishi zarur. Lekin tajribada molekulyar kislorod paramagnit ekanligi aniqlangan. Molekuladagi jami elektronlarni bog'lovchi va ajratuvchi molekulyar orbitallarga joylashtirib chiqilsa, ajratuvchi molekulyar orbitallarning har birida Gund qoidasiga binoan, bittadan elektron joylashadi. Shu boisdan molekulyar kislorodda toq spinli elektronlar mavjud va u paramagnit hisoblanadi.

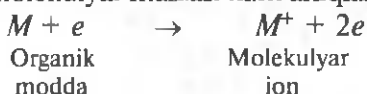
Toq spinli elektron tutuvchi birikmalarga barcha erkin radikal-lar, o'zgaruvchan valentli metallarning ionlari hamda shu ionlar hosil qiladigan komplekslar kiradi. Agar erkin radikal tarkibida vodород atomlari bo'lsa, ularning o'zaro ta'sirlashishi spin-spin ta'sir deyilishi ma'lum. U holda spektrdagi signallar sonini turlicha protonlar belgilaydi. Metil radikali spektrida shunday ta'sirlashish tufayli 4 ta (kvartet), tsiklogeptatrienil radikali — C_7H_7 da 8 ta, trifenilmetil radikali spektrida esa 21 ta signal mavjud.

Muhimi, erkin radikallar spektrida kuzatiladigan signallar intensivligi dastlab olingan paramagnit modda yoki undan hosil bo'ladigan radikal konsentratsiyalariga proporsionaldir. Erkin radikallar, shuningdek, boshqa paramagnit moddalar tuzilishini o'rganishda EPR eng samarali usul hisoblanadi. Ushbu faol zarrachalar tuzilishini va xossalarini bilish, radikal mexanizmida kechadigan reaksiyalarni kerakli yo'nalishda olib borish va mahsulot unumini oshirishga imkon beradi.

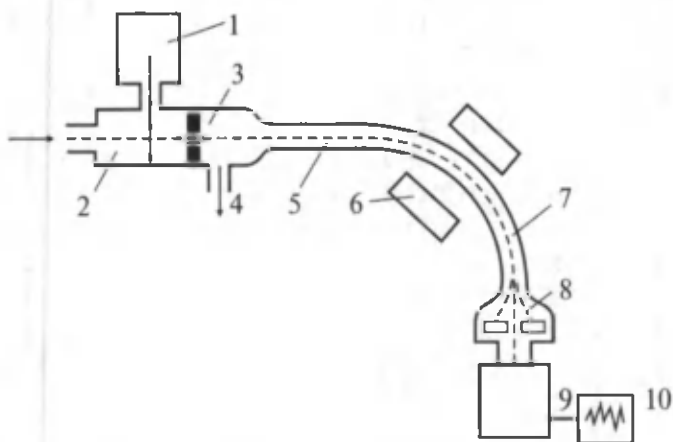
Mass-spektroskopiya

Mass-spektroskopiya gaz holatidagi moddani chuqur vakuumda elektronlar oqimi bilan bombardimon qilib parchalash va hosil bo'lgan

“bo‘lak” larni tahlil qilishga asoslangan. Elektronlar energiyasi 5–70 elektron-vol’t atrofida bo‘ladi. Bu energiya ionlanish energiyasidan va molekuladagi bog‘larni uzish uchun zarur bo‘lgan energiyadan ancha katta. Bombardimon qilayotgan elektronlar ta‘sirida moddadan bitta elektron ajraladi. Bu geteroatom bo‘linmagan juftining, qo‘shbog‘ yoki aromatik sistemaning bitta elektroni bo‘lishi mumkin. Natijada molekulyar ion (M^+) yuzaga keladi. Ushbu ionning molekulyar massasi dastlabki moddaniki bilan bir xil ekanligi tushunarli. Bir vaqtning o‘zida moddaning molekulyar massasi ham aniqlanadi:



So‘ngra hosil bo‘lgan molekulyar ion — M^+ ning bir qismi yoki hammasi parchalanadi. Ayrim hollarda neytral molekularlar hosil bo‘lishi ham mumkin. Ionlar asosan musbat bir zaryadlidir. Kamdan-kam hollarda musbat ikki va manfiy zaryadli ionlar hosil bo‘ladi. Elektronlar bilan bombardimon qilish chuqur vakuumda o‘tkazilganidan ionlar kam miqdorda hosil bo‘ladi va bu spektrning murakkablashib ketmasligini ta‘minlaydi. Tahlil qilinadigan moddaning juda kam $1-10^{-3}$ mg miqdori mass spektroskopiyaning afzalligi hisoblanadi. 3.23-rasmda mass-spektrometrning tuzilishi keltirilgan.



3.23 - rasm. Mass-spektrometrning tuzilishi.

- 1 — elektronlar manbayi, 2 — bombardimon qilish kamerasi, 3 — tezlantiruvchi elektr maydon hosil qiluvchi plastinkalar, 4 — vakuum nasos, 5 — ionlar oqimi, 6 — magnit, 7 — ajralgan ionlar oqimi, 8 — teshik, 9 — ionlar kollektori, 10 — kuchaytiruvchi va qayd qiluvchi qurilma.

Modda bombardion qilinayotganda gaz holatda bo‘lishi zarur. Shunda uning elektronlar oqimi bilan to‘qnashishi tezroq sodir

bo'ladi. Ko'pchilik organik moddalar suyuq yoki qattiq bo'lgani uchun, ular dastlab maxsus kameralarda qizdirilib bug' holatiga o'tkaziladi. Qizdirilganda modda molekulasi o'zgarishini lozim. Biroq ba'zi hollarda modda qizdirilganda boshqa birikmalarga o'tadi. Spirt bug'lanish haroratida degidratlanib alkenga aylanadi va bunda olinadigan spektr alkennikidir. Organik kislotalar, hususan dikarbonkislotalar harorat ta'sirida karbonat angidrid ajratib parchalanadi. Ushbu misollardan ko'rinadiki, qizdirilganda o'zgarishga uchraydigan moddaning spektrini olishdan oldin uni barqarorroq shaklga o'tkazish kerak bo'ladi. Spirt va kislotalarni murakkab efirga aylantirish, gidroksil guruhni atsetillash mumkin. Hosil qilingan barqaror birikma dastlabki modda bilan aynan bir xil parchalanishi lozimligini eslatib o'tamiz. Mass-spektrometrdagi magnit maydoni bombardimon natijasida hosil bo'ladigan ionlarni tezlashtirish uchun xizmat qiladi. Har qanday zaryadlangan zarracha magnit maydonida o'z harakat yo'nalishini o'zgartirib bir tomonga og'adi. Zaryadi e ga teng bo'lgan zarracha kuchlanganligi H bo'lgan magnit maydonida v tezlik bilan harakat qilsa, unga maydon Hev kuch bilan ta'sir ko'rsatadi. Bu ta'sir shu ionni radiusi r bo'lgan aylana bo'ylab harakatlantiruvchi markazga intilma kuchga teng:

$$\frac{m \cdot v^2}{r} = Hev. \quad (1)$$

Ion potentsiali U bo'lgan elektr maydonidan o'tganda U_e kinetik energiyaga ega bo'ladi:

$$\frac{m \cdot v^2}{2} = U_e. \quad (2)$$

(1) va (2) tenglamalar birlashtirilib, qisqartirishlardan keyin

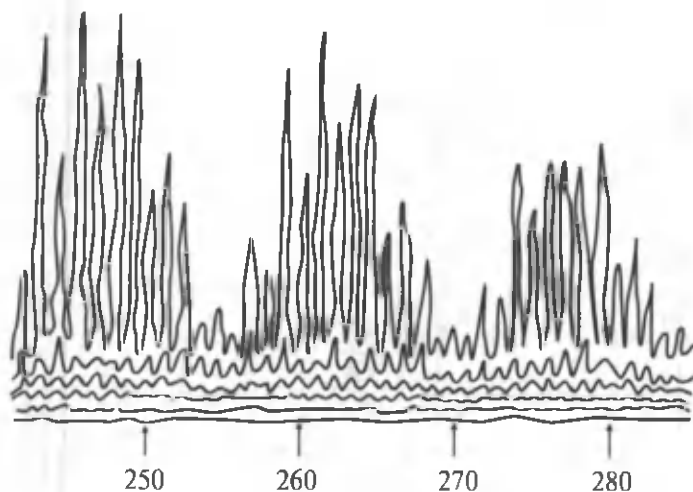
$$r^2 = \frac{2U_e \cdot m}{H^2 \cdot e} \quad \text{yoki} \quad \frac{m}{e} = \frac{H^2 \cdot N^2}{2U_e} \quad (3)$$

formulaga ega bo'lamiz. Formuladan ko'rinadiki, ion massasining zaryadiga nisbati r bilan proporsional bog'lanishdadir. Massasi katta ionlarga r ning ham katta qiymati muvofiq keladi. Ion massasi qancha katta bo'lsa, u magnit maydonida shuncha kam buriladi. Kichik bo'lganda esa, ko'proq og'adi. Deyarli barcha ionlar uchun $e = +1$ ga teng. U holda,

$$m = \frac{H^2 \cdot N^2}{2U_e} \quad (4)$$

deb yozish o'rinli.

Ionning og'ish burchagi uning harakat tezligi bilan ham bog'liq. Lekin oqimdagi barcha ionlarga o'rtacha bir xil kinetik energiya berilganidan, og'ishda faqat ion massasi asosiy rol o'ynaydi. H yoki U ni o'zgartirib turib, ionlarni massasining ortib borishi tartibida ketma-ket teshik (δ) dan o'tkaziladi. O'tgan ionlar oqimi — tok hali juda zaif, 10^{-9} – 10^{-15} amper bo'lganidan, uni maxsus asboblarda yordamida kuchaytiriladi. So'ngra sezgir galvanometr yordamida o'lchanadi. Galvanometr strelkasining og'ish darajasi kelayotgan ionlar oqimining intensivligiga bog'liq. Intensivlik kichik bo'lsa, u kam, katta bo'lganda esa ko'p og'adi. Hosil bo'ladigan chizmani mass-spektr deyiladi. Quyida naften va parafin uglevodorodlar mass-spektrining bir qismi keltirilgan.



Mass-spektrdagi har bir pik—cho'qqi muayyan $\frac{m}{e}$ ga, $e=1$ bo'lganda m massaga ega bo'lgan ionga muvofiq keladi. m/e ifodani massa birligi deb o'qiladi. Cho'qqining balandligi shu ionning miqdoriga bog'liq. Tahlil uchun 1 mg modda olingan bo'lsa, unda milliardta molekula bor deylik. Parchalanish natijasida har xil massaga ega bo'lgan ionlardan shundan kamroq, agar barcha molekular parchalanishga uchrasa milliardtadan ko'p ionlar hosil bo'ladi. Aralashmada qaysi ion miqdori ko'p bo'lsa, unga mu-

Mass-spektrdagi m/e 44 ion intensivligi 100% ga teng. m/e 29 (M-43) ~55% ni tashkil qiladi. Molekulyar ion m/e 72 ning intensivligi ham ancha yuqori ~75%. m/e 71 (M-1) ion intensivligi esa ~10% ga teng. Moy aldegid molekulasining 75 % molekulyar ion hoida o'zgarishsiz qoladi. Qolgan qismi C-C, C-H bog'lar bo'yicha parchalanadi. Molekulyar ionning parchalanishidan hosil bo'lgan qismlarni fragmentlar, jarayonning o'zini esa fragmentlanish deb ataladi. Ba'zan molekulyar ion maksimal intensivlikka ega bo'ladi. Absissa o'qining o'ng tomonidagi eng chetki cho'qqi molekulyar ionga muvofiq keladi deb qarash mumkin. Ko'p hollarda haqiqatan ham shunday. Lekin goho chetlanishlar kuzatiladi. Molekulyar ion spektrda umuman bo'lmashligi ham mumkin. U to'la parchalanishga uchragan.

Goho spektrda (M+1), (M+2) kabi ionlar ham ishtirok etadi. Ularning mavjudligiga izotoplar sababchidir. Masalan, benzol spektrida $C_6H_6^+$ formulaga muvofiq keluvchi molekulyar ion m/e 78 bilan birgalikda m/e 79 (M+1) va m/e 80 (M+2) cho'qqilar ham mavjud. m/e 79 ionni $^{13}C_5CH_6^+$ va $C_6H_5D^+$, m/e 80 ni esa $^{13}C_4C_2H_6^+$, $^{13}C_5CH_5D$ va $C_6H_4D_2^+$ kabi izotoplar tutuvchi ionlar hosil qiladi. Birikmalar tarkibida og'ir izotop ($^{13}C, D$) lar miqdori kam bo'lganidan, M+1 va M+2 ionlar intensivligi kichik. Benzol spektrida ularning intensivligi muvofiq ravishda 6,58% va 0,18 % ga teng. Massasi katta izotopning aralashmadagi miqdori qancha ko'p bo'lsa, M+1 va M+2 ionlar intensivligi ham shuncha yuqori bo'ladi. Molekuladagi og'ir izotop miqdori uning tabiatda tarqalganligiga to'g'ri proporsionaldir. 3.5-jadvalda organik birikmalar tarkibiga kiruvchi elementlarning tabiatda uchraydigan og'ir izotoplarining shu elementlar yengil izotopiga nisbatan olingan miqdorlari keltirilgan. Ko'rinadiki, $^{37}Cl(32.5\%)$, $^{35}Cl(75\%)$ izotopga nisbatan tabiatda taxminan uch marta kam tarqalgan. $^{81}Br(98\%)$ va $^{79}Br(100\%)$ izotoplar miqdori esa deyarli bir xil. Bu muvofiqlik spektrda ham kuzatiladi. Monoxloralmashingan birikmalarda M+2 ionning intensivligi M^+ ga nisbatan uch baravar kam. Monobrom almashingan birikmalarda esa M^+ va M+2 intensivliklari deyarli bir xil.

Ba'zi og'ir izotoplarning miqdorlari

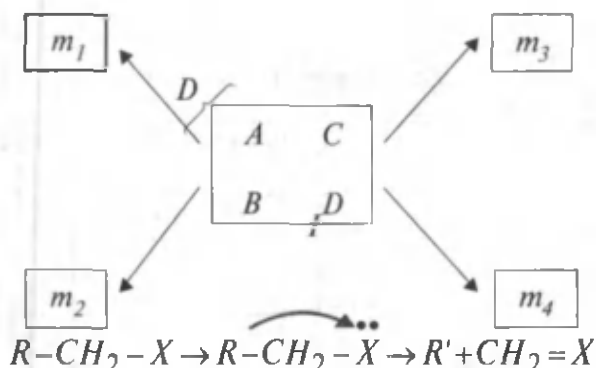
Og'ir izotop	Yengil izotopga nisbatan miqdori, %
^2H	0,015
^{13}C	1,11
^{15}N	0,37
^{18}O	0,20
^{33}S	0,78
^{34}S	4,4
^{37}Cl	32,5
^{81}Br	98,0

Mass-spektrda $M+1$, $M+2$, $M+3$ ionlar signallari bo'lganda, molekulyar ionni qanday aniqlash mumkin degan savol tug'iladi. Spekrning o'ng tomoni chekkasidagi maksimumlar ichida molekulyar ionni bilib olish qiyin emas. Odatda intensivligi nisbatan yuqori bo'lgan cho'qqi M^+ ga muvofiq keladi. $M+1$ va $M+2$ cho'qqilarni hosil qiluvchi og'ir izotoplarning nisbiy miqdori kam bo'lganidan, deyarli barcha hollarda ularning intensivligi juda zaif. Xlor va brom almashingan birikmalar bundan mustasno. Ikkinchidan, biror birikma uchun $M=44$ bo'lsin. U holda bu qanday modda? Ushbu massaga N_2O , CO_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, C_3H_8 kabi bir nechta birikma muvofiq keladi. Spektri olingan modda bularning qaysi bittasi ekanligini aniqlash uchun, shu birikmalarning har qaysisi uchun $M+1$ va $M+2$ larning M^+ ga nisbatan intensivligi nazariy hisoblanadi. Hisoblashlar og'ir izotoplarning tabiatdagi nisbiy miqdorlaridan foydalanib amalga oshiriladi. Shu usulda olingan natijalar 3.6-jadvalda keltirilgan:

3.6-jadval

Izotop piklarning hisoblab topilgan intensivliklari (%)

Birikma	M+	M+1	M+2	Birikma	M+	M+1	M+2
N_2O	100	0,80	0,20	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$	100	1,91	0,01
CO_2	100	1,16	0,40	C_3H_8	100	3,37	0,04



Keyin tajribada olingan natijani jadval bilan taqqoslanadi. Masalan, spektrdagi $M+1$ pik intensivligi M^+ ga nisbatan 1,16%, $M+2$ niki esa 0,40% bo'lsin. Bu sonlar jadvaldagi CO_2 ning ko'rsatkichlariga muvofiq keladi. Demak, spektri olingan modda karbonat anhidrid ekan.

Izotoplardan mass-spektroskopiyada boshqacha ham foydalaniladi. Ko'p hollarda biror cho'qqiga muvofiq keluvchi ion molekulaning qaysi qismidan hosil bo'lganligini aniqlash uchun izotoplar — ^{13}C , ^{33}C , ^{34}C , D molekulaga atayin kiritiladi. Biror molekula (I) ning parchalanishidan spektrda kuzatiladigan ionlar — m_1 , m_2 , m_3 , m_4 ning bittasi, masalan, m_1 uning qaysi qismidan hosil bo'lishini aniqlash uchun molekulaning A qismidagi vodorod atomlaridan bittasi deyteriyga almashtiriladi va spektr boshqadan olinadi. Spektrdagi m_1 ion massasi bir birlikka ortsa, ya'ni muvofiq keluvchi cho'qqi bir birlik o'ngga siljisa, taxmin to'g'ri chiqqan bo'ladi. Molekulaning u yoki bu qismiga turli CH_3 , C_2H_5 , CH_3OO kabi guruhlar kiritish ham ko'p qo'llaniladi. Molekulaning shu qismidan hosil bo'ladigan cho'qqilar muvofiq ravishda 15, 29, 59 birlik o'ng tomonga siljiydi. Muayyan maqsadni ko'zlab molekulaga izotoplar kiritishni mass-spektroskopiyada deytronishon deyiladi. Deytronishon juda ko'p qo'llaniladigan usuldir. Spektrda ko'pincha massasi kasr songa teng bo'lgan ionlar kuzatiladi. Ularga muvofiq keluvchi cho'qqilar eniga cho'zilgan va intensivligi kam. Bu ionlarni metastabil ion deyiladi. Metastabil ionlar yuzaga kelishiga sabab, bombardimon qilish kamerasida ko'pincha beqaror ionlar hosil bo'ladi. Ular mass-spektrometrlning tezlashtiruvchi elektr maydonida harakat qilayotganda nisbatan kichik massali ion hamda neytral molekulaga

parchalanadi. Parchalanish ion magnit maydoniga kirmasdan oldin sodir bo'ladi. Spekrda har ikkala — parchalangan va hosil bo'lgan ionlar cho'qqilari o'rtasida o'zi aslida yo'q, massasi kasr songa teng bo'lgan metastabil ion cho'qqisi yuzaga keladi. Uni "yolg'on" cho'qqi deyiladi. Hosil bo'lgan ion massasining kvadrati parchalangan ionning massasiga bo'linsa, metastabil ionning massasi kelib chiqadi. Allil efirining mass-spektrida uchta normal - m/e 29, m/e 28, m/e 27 ionlar bilan bir qatorda "yolg'on" cho'qqi — m/e 25, 1 ham kuzatiladi.

U holda $\frac{(m_2)^2}{m_1} = \frac{27^2}{29} = 25.1$. Bundan juda muhim xulosa kelib chiqadi. m/e 27 ion m/e 28 dan emas, balki m/e 29 bo'lgan iondan hosil bo'ladi. Chunki, $\frac{27^2}{28} \neq 25,2$. Normal m/e 43, m/e 58 cho'qqilardan metastabil ion m/e 31,9 yuzaga keladi. Mass-spektrda metastabil ionlarning bo'lishi parchalanishning u yoki bu yo'nalishda borishidan dalolatdir. Ular qaysi ionlar qanday qismlardan hosil bo'lishini aniqlashda muhim ahamiyatga ega. Parchalanayotgan m_1 va hosil bo'lgan m_2 ionlar massasi o'rtasidagi farq neytral molekula yoki radikalning massasiga muvofiq keladi. Biz ko'rgan misollarning birinchisida bu ikkita vodorod atomi yoki vodorod molekulasi ($29-27=2$), ikkinchisida esa metil radikali ($58-43=15$) dir.

Parchalanish turlari va ularga ta'sir qiluvchi omillar

Parchalanish natijasida hosil bo'lgan molekulyar ionda musbat zaryad qaysi uglerod atomida yig'ilishini aniqlash juda muhim. Chunki parchalanishning keyinga bosqichi zaryad yig'ilgan atom yonidan boshlanadi. Geteroatom tutuvchi birikmalarda zaryad ko'pincha geteroatomda, to'yinmagan birikmalarda, qo'shbog'dagi uglerod atomlaridan birida joylashadi. Elektron zarba natijasida geteroatom bo'lmagan juftining yoki qo'shbog'ning elektronlaridan biri urib chiqariladi.

Aromatik birikmalarda aromatik sistema elektronlaridan bittasi ajraladi. Hosil bo'lgan musbat zaryad butun molekulada delokalanishi natijasida, molekulyar ionning barqarorligi ortadi. Darhaqiqat, aromatik birikmalar mass-spektrida molekulyar ion yuqori intensivlikka ega. Zaryadning qaysi atomda yig'ilganligini aniqlash ba'zan juda qiyin yoki umuman mumkin bo'lmaydi. Masalan, uglevodorodlardagi C—C bog'lar bir xil bo'lganidan, zaryad

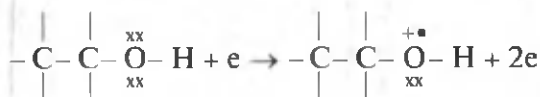
molekuladagi istalgan uglerod atomida joylashishi mumkin. Bunday hollarda shu qismni katta qavsqa olinib, o'ng tomoni yuqoriga ion zaryadi yoziladi.

Bunday belgilash qulay va ko'p qo'llaniladi. Parchalanish natijasida hosil bo'ladigan ionlar barqarorligi organik kimyodagi umumiy qonuniyatlarga bo'ysunadi va ular quyidagilardir.

1. Barqaror bog' qiyin uziladi. Shunga ko'ra C—H bog'larning C—C bog'ga nisbatan uzilishi qiyin.

2. Ayni birikmada bir nechta yo'nalishda parchalanish mumkin bo'lsa, shulardan birlamchiga nisbatan ikkilamchi, unga nisbatan ham uchlamchi karbokationlar hosil bo'lishi bilan boradigan yo'nalish oson kechadi, ya'ni parchalanish to'yingan uglevodorod zanjirining ko'p tarmoqlangan qismidan boshlanadi.

3. C—X (geteroatom) tipdagi oddiy bog'lar parchalanish xususiyatiga ega emas. Musbat zaryad galogen, OH, OR, NH kabi guruhlar bilan bog'langan uglerod atomida yig'iladigan jarayonlar oson boradi. Chunki bunda shu guruhlarning bo'linmagan elektron jufti uglerod atomining yarim bo'shagan orbitalida joylashadi. Musbat zaryad yig'ilgan uglerod va geteroatom o'rtasida donor-akseptor bog' vujudga keladi va ionning barqarorligi oshadi:



4. Allil va benzil sistemalar barqaror bo'lganidan, ular hosil bo'lishi bilan amalga oshadigan parchalanish ehtimolligi yuqori. Shuningdek, dekarboksillanish va degidratlanish bilan kechadigan jarayonlar ham sistemani barqaror qiladi.

5. Uzun zanjir tuzilishli ionlar kichik massali ionlarga ajralishga moyil. Lekin massasi katta ionning kichik massali ionga parchalanishi energetik jihatdan qulay bo'lmasligi mumkin. Bu hodisa parchalanish natijasida neytral molekulalar hosil bo'lganda kuzatiladi. Chunki neytral molekulalar ionlar va radikallarga nisbatan juda barqaror. Shu boisdan massasi katta ionlarning nisbatan kichik massali ionlar hosil qilib parchalanishdan ko'ra, neytral molekula va dastlabkiga nisbatan barqarorroq ionga aylanishi energetik jihatdan qulay. Neytral molekulalar — H₂O, CO, HCN va CH₃COOH ni mass-spektrometr qayd qila olmasa ham, ular-

ning mavjudligini spektrdagi $M-H_2O(M-18)$, $M-CO(M-28)$, $M-HCN(M-27)$ $M-CH_3COOH(M-60)$ cho'qqilardan bilib olish mumkin.

Molekuladagi kimyoviy bog'lar uzilib, molekulyar ion fragmentlanishga uchraganda bog'lar geterolitik yoki gomolitik uzilishi mumkin.

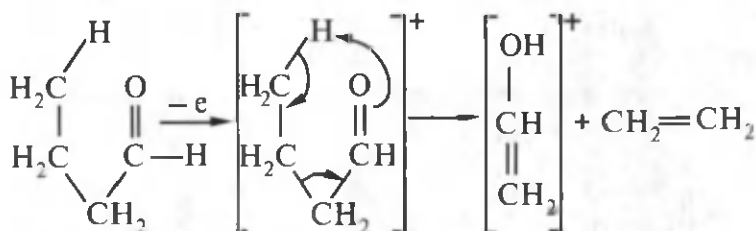
Elektron juftning bog' hosil qilib turgan atomlardan birida qolishi bilan amalga oshadigan parchalanishni geterolitik uzilish deyiladi:



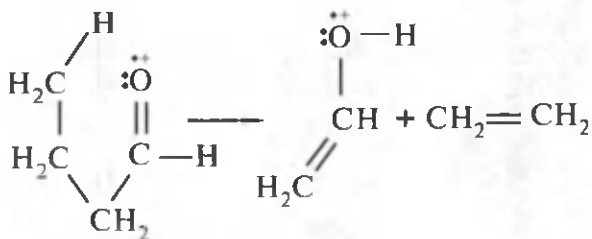
Agar elektron juft teng o'rtadan uzilsa, bu gomolitik yoki radikal parchalanish hisoblanadi:



Misollar*.



Geterolitik parchalanish

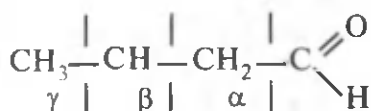


Gomolitik parchalanish

Bundan tashqari, α -, β -, γ — hamda retrodien va qaytaguruhlanib parchalanishlar farq qilinadi. Kimyoviy bog' funksional guruh tutgan uglerod atomi yonidan uzilsa, buni α — parcha-

* Mass-spektroskopiyada  kabi belgi elektron juftning, yoki bitta elektronning siljishini bildiradi.

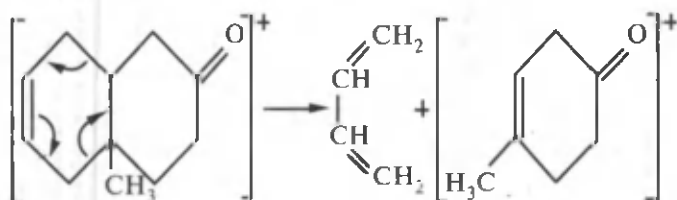
lanish deyiladi. Agar uzilish shu holatga nisbatan ikkinchi va uchinchi uglerod atomlarida sodir bo'lsa, bu muvofiq ravishda β - va γ -parchalanishdir:



α - uzilish nisbatan ko'proq uchraydi. Bunday uzilish musbat zaryad yig'iladigan geteroatom yonida sodir bo'ladi. Ushbu atomni aniqlash juda muhimligi yuqorida ta'kidlab o'tildi. Ba'zan bog' uzilganda molekulaning bir qismidagi atomlar uning ikkinchi qismiga ko'chib o'tadi. Uni atomlarning siljishi bilan sodir bo'ladigan yoki qayta guruhlanib parchalanish deyiladi. Bog'lar uzilganda shunday siljish kuzatilmasa, bu oddiy parchalanish hisoblanadi.

Moy aldegiddagi vodorod atomining karbonil guruh kislorodi tomon siljishi bilan boradigan jarayon qayta guruhlanib parchalanishdir.

Dien sinteziga teskari jarayonni retrodien parchalanish deyiladi:



Qo'shbog' tutuvchi birikmalarda bombardimon qilish natijasida qo'shbog' elektronlarining bittasi urib chiqarilsa, radikal-kation hosil bo'ladi:



Alkanlar

Alkan molekulasidan elektron urib chiqarish uchun ancha katta energiya talab qilinadi. Chunki ulardan hosil bo'ladigan molekulyar ionni barqaror qiluvchi omillar yo'q hisobi. Lekin ushbu holat M^+ ning parchalanishini osonlashtiradi. Normal tuzilishli alkanlarda molekulyar ionning va massasi katta bo'laklarning intensivligi kam. $(\text{C}_2\text{H}_5)^+$, $(\text{C}_3\text{H}_7)^+$, $(\text{C}_4\text{H}_9)^+$, $(\text{C}_5\text{H}_{11})^+$ kabi toq massali va juft elektron tutuvchi kichik bo'lak-

larning intensivligi esa yuqori. C_2-C_{12} uglevodorodlarning mass-spektrlarini o'rganib, faqat etan va 3,4-dimetilgeksandagina $(C_2H_4)^+$, $(C_4H_8)^+$ kabi toq elektron juft va toq massali ionlarning hosil bo'lishi kuzatilgan. Tarmoqlangan zanjirli alkanlar uchun quyidagi qonuniyatlar xos:

1. Tarmoqlanish kuchayishi bilan bog'ning uzilishi osonlashadi. Shu boisdan tarmoqlanish ortishi bilan molekulyar ionning intensivligi kamayadi.

2. Uzun zanjir tuzilishli katta massaga ega ionlarning hosil bo'lish ehtimolligi yuqori. O'ta tarmoqlangan tuzilishli uglevodorodlar spektrida molekulyar ion bo'lmaydi. U to'la parchalanishga uchragan. Lekin molekulyar massasi katta bo'lgan ionlar intensivligi juda yuqori.

Kichik molekulyar massali tarmoqlangan tuzilishli alkanlar spektrida $(C_3H_7)^+$ — $(C_6H_{13})^+$ ionlar intensivdir. $(C_3H_7)^+$ hamda $(C_4H_9)^+$ ionlar deyarli alkanlarning barcha yuqori gomologlari spektrida uchraydi va intensivligi nisbatan katta. Ochiq zanjirli alkanlarga qaraganda alitsiklik uglevodorodlarda molekulyar ion yuqori intensivlikka ega.

Alkenlar va alkinlar

Alkenlar uchun quyidagi xususiyatlar xos.

1. Molekulyar ion n-alkanlarnikiga nisbatan yuqori intensivlikka ega. C_6-C_{12} alkenlarda M^+ intensivligi 20—30% o'rtasida, goho 40% dan oshadi.

2. Alkanlarning parchalanishida molekulaning o'lchami va tarmoqlanishi asosiy rol o'ynasa, alkenlarda qo'shbog'ning molekuladagi o'rni hamda qo'shbog' yonida radikallarning bo'lish-bo'lmasligi muhim.

3. Parchalanish xuddi alkanlardagi kabi zanjirning ko'p tarmoqlangan qismidan boshlanadi.

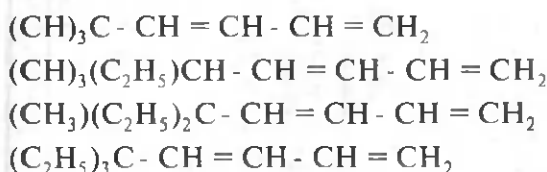
4. Uzilish ko'pincha qo'shbog'ga nisbatan β holatda sodir bo'ladi. Lekin alkenlar uchun vodorod atomining siljishi bilan amalga oshadigan β uzilish ham xosdir.

5. Alkanlarda $[C_nH_{2n+1}]^+$ formulaga muvofiq keluvchi ionlarning intensivligi yuqori bo'lsa, alkenlarda bu ionlar $[C_nH_{2n-1}]^+$ dir. Tsikloalkenlarda molekulyar ion tsikloalkanlardagiga o'xshab yuqori intensivlikka ega. Alkenlar spektrida C—H bog'ning uzilishidan hosil bo'ladigan ionlar ham uchraydi. Masalan, etilen

mass-spektrida $(C_2H_3)^+$ ionga muvofiq keluvchi cho'qqi mavjud. Propilenning mass-spektri uning deuterohosilalari — $CH_3CD=CH_2$, $CH_3CH=CD_2$, $CD_3CH=CH_2$ ning parchalanishi bilan birga o'rganilgan. Tadqiqotlar $(C_3H_5)^+$ ionning $CH_3CH=CH_2$ va $CH_3CD=CH_2$ lardan hosil bo'lish ehtimolligi baravar ekanini ko'rsatdi. Bu o'rtadagi uglerod atomidagi C—H yoki C—D bog' uzilishiga dalolatdir. Alkinlarda uchbog'ga nisbatan uzilish ko'p kuzatiladi. Hosil bo'ladigan ionlar $[C_nH_{2n-2}]^+$ umumiy formulaga muvofiq keladi:



Tarmoqlanmagan tuzilishli oralatma bog'lanishli dienlarning mass-spektrlari alkenlarnikiga o'xshash. Ular parchalanganda $(C_3H_x)^+$ hamda $(C_5H_x)^+$ ionlar hosil bo'ladi. Biroq qo'shbog' uglerodi to'rtlamchi uglerod atomi bilan bog'langan dienlar mass-spektrlari farq qiladi:



Ushbu qatorda uglerod atomlari soni uchtaga ortganda, (C_8H_{11}) molekulyar ionning intensivligi besh marta kamayadi. C_8H_{14} , C_9H_{16} , $C_{10}H_{18}$ kabi dienlar spektrida m/e 95, 109, 123 ionlar maksimal intensivlikka ega. Bular molekuladan metil ($M-15$)⁺ hamda etil ($M-29$)⁺ radikallarning ajralishidan hosil bo'ladi.

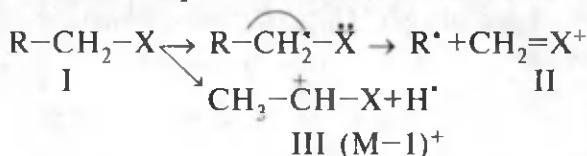
Galogenli hosilalar

C—X bog' C—C bog'ga nisbatan beqaror bo'lganidan, galogenli birikmalarda C—C bog'ning α , β — uzilishiga nisbatan galogenning yoki vodorod galogenidning ajralishi oson:

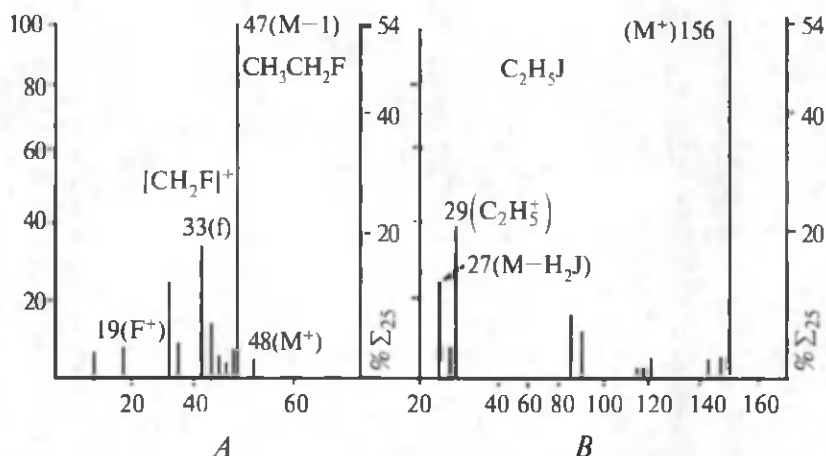
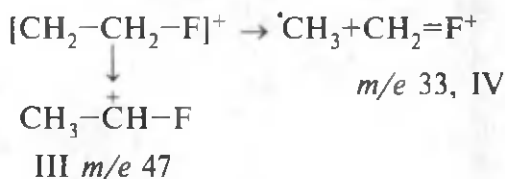


Ikkinchidan, molekulyar ion galogen atomidagi umumlashmagan juft bitta elektronining urib chiqarilishi tufayli yuzaga keladi. Elektron ajralishi $RJ > RBr > RCl > RF$ tartibda o'zgaradi. Hammasidan yodli birikmalarda molekulyar ion oson hosil bo'ladi. Galogenli hosilalarga α , β — qayta guruhlanib parchalanish ham xos. Molekulyar ionning hosil bo'lishi va barqarorligi $J > Br > Cl > F$

tartibda o'zgargani uchun, galogenli hosilalarda I va II tipdagi parchalanish, ftorli birikmalarga nisbatan yod tutuvchi hosilalarda oson boradi deb qarash mumkin edi:



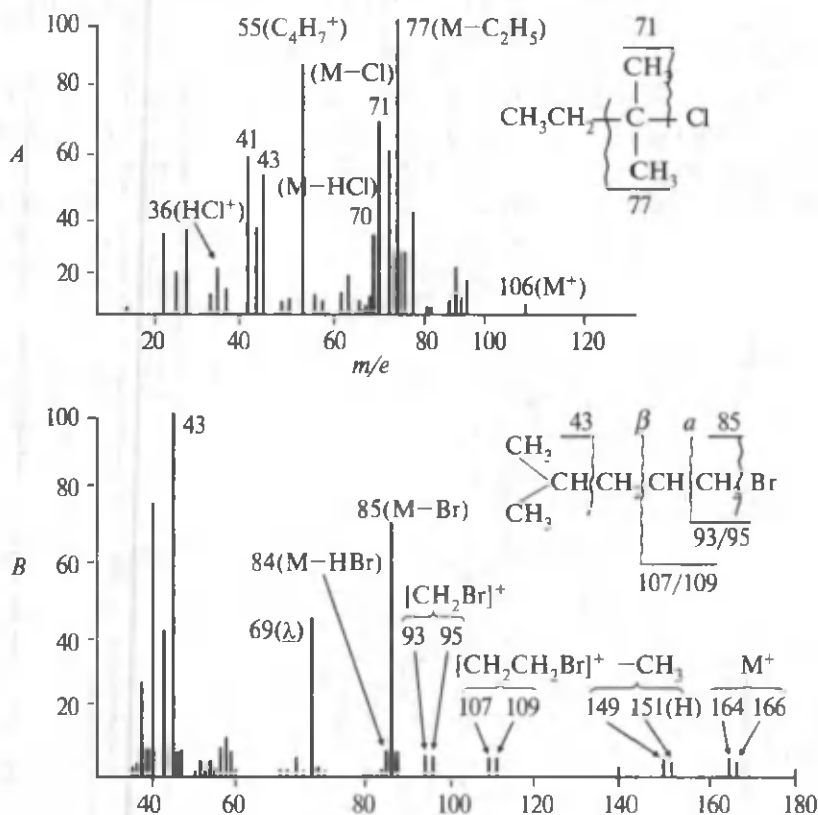
Amalda esa buning aksi kuzatiladi. α — uzilish natijasida hosil bo'ladigan bo'laklar $(\text{M}-1)^+$ va $(\text{CH}_2-\text{X})^+$ ftorli birikmalarda yuqori intensivlikka ega. Etil florid va etil yodidlarning spektrlari bu xulosani tasdiqlaydi (3.25-rasm). Bunga faqat galogenlarning induktiv ta'siri sababchidir



3.25-rasm. Etil florid (A) va etil yodid (B) larning mass-spektrlari.

Parchalanish asosan $V \rightarrow III$ yo'nalishda boradi. Qisman $V \rightarrow IV$ jarayon ham amalga oshadi. Ftor atomi induktiv effektining galogenli hosilalar fragmentlanishiga ta'sirini yana $m/e \text{ 47 } (\text{M}-1)^+$ II ning, $m/e \text{ 33 } (\text{M}-\text{CH}_3)$ III ga nisbatan intensivligi yuqoriligi-

dan ham ko'rish mumkin. C—C bog' C—H bog'ga nisbatan oson uzilsa ham, spektrda II ion yuqori intensivlikka ega. Ushbu parchalanishda II karbokationning III ga nisbatan barqarorligi hal qiluvchi rol o'ynaydi. Quyida 2-xlor-2-metilbutan *A* va 1-brom-4-metilpentan *B* ning mass-spektrlari keltirilgan.

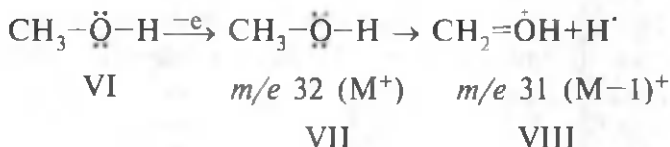


3.26-rasm. 2-xlor 2-metilbutan (*A*) va 1-brom 4-metilpentanning (*B*) mass-spektrlari.

(M—Cl)⁺ *m/e* 71, (M—HCl) *m/e* 70, (M—Br) *m/e* 85 cho'qqilar intensivligiga e'tibor bering.

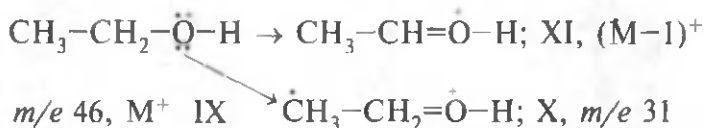
Spirtlar

Kislorod atomining umumlashmagan elektron juftining bitta elektroni urib chiqarilishidan molekulyar ion M⁺ hosil bo'ladi. Keyin u α -uzilish bo'yicha parchalanishga uchraydi

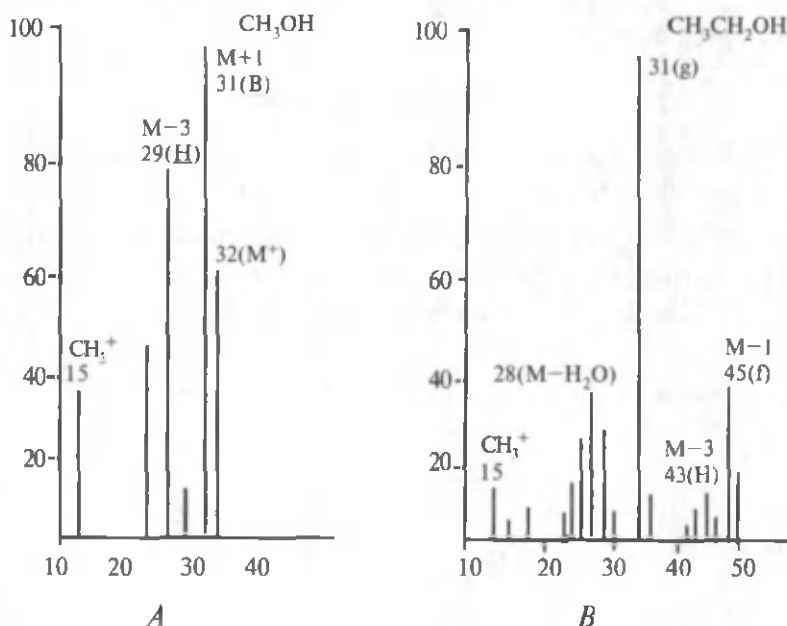


VIII oksoniy iondir.

Molekulyar iondan oksoniy ion ikki xil usulda yuzaga kelishi mumkin:



C₅-C₁₀ spirtlar uchun uglevodorod ionining hosil bo'lishi xarakterli hisoblanadi. Bu ion molekuladan OH va vodorod atomi-suv molekulasining ajralishidan yuzaga keladi. Pentanol-1 spektrida ushbu ion intensivligi 12,3% ni tashkil etadi. Suv ajralgach, uglevodorod ionining keyingi parchalanishi alkenlarnikiga o'xshash (3.27-rasm). (M-1)⁺ ion propil va butil spirtlar spektrlarida ham mavjud.



3.27-rasm. Metil spirt (A) va etil spirt (B) larning mass-spektrlari.

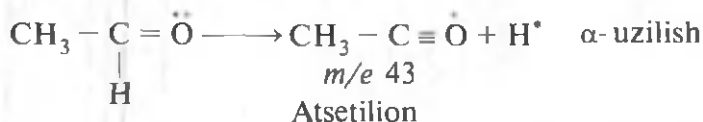
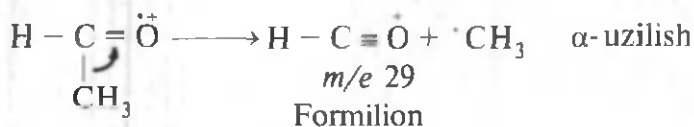
Tarmoglanish ortsa, masalan, birlamchilardan uchlamchi spirtlarga o'tilganda bog'ning uzilishi osonlashgani uchun, molekulyar ion cho'qqisi spektrda umuman bo'lmaydi. Birlamchi spirtlarda α - uzilishdan tashqari β , γ , ϵ , - parchalanishlar ham mavjud. Ushbu uzilishlarga m/e 45, m/e 59, m/e 73 ionlar muvofiq keladi. Bunday parchalanish natijasida vujudga keladigan fragmentlar intensivligi bir-biridan farq qiladi. Quyidagi ma'lumotlar buni tasdiqlaydi:

Bog'ning uzilish turi	n	m/e	Nisbiy intensivlik, %
α	0	31	100.0
β	1	45	8,2
γ	2	59	1,2
ϵ	3	73	0,1

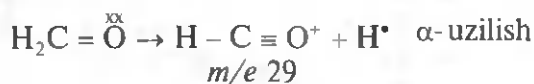
Spirtlar molekulari assotsiatsiyalanib dimerlar va poliassotsiatsiyalanish mahsulotlarini hosil qiladi. Bu ular o'rtasida vodorod bog'lar vujudga kelishi tufayli amalga oshadi. Dimer yuzaga kelganda $3450-3550 \text{ sm}^{-1}$ sohada keskin, poliassotsiatlar hosil bo'lganda esa, $3200-3400 \text{ sm}^{-1}$ oraliqda keng yutilish chizig'i kuzatiladi. Spirtlar parchalanganda ko'pincha halqali oksoniy tipdagi ionlar hosil bo'ladi.

Aldegid va ketonlar

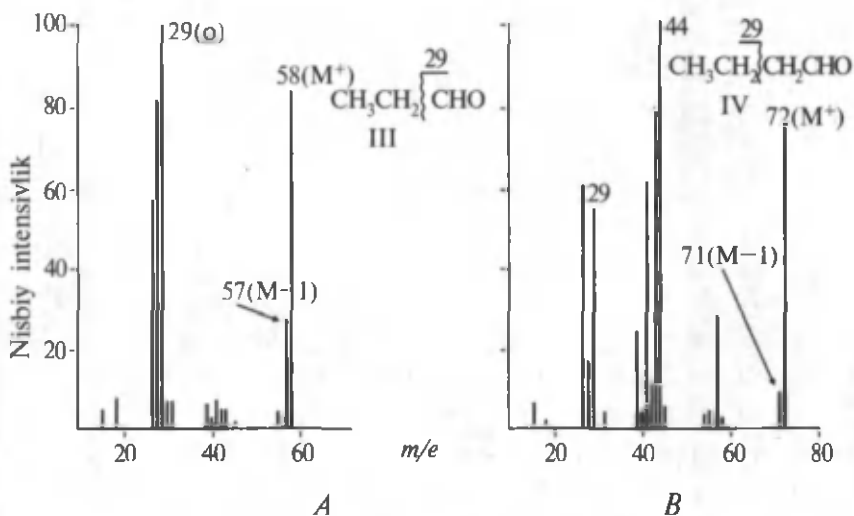
Chumoli aldegid molekulasida C—C bog'lar bo'lmaganidan, u aldegidlar ichida alohida o'rinni egallaydi va shunga qaramasdan $\text{H}_2\text{C}=\ddot{\text{O}} \rightarrow \text{C}\equiv\overset{+}{\text{O}} + \text{H}^*$ jarayonning energetikasi mukammal o'rganilgan. Aldegidlar C—C bog'lar uzilib, vodorodning siljishi bilan amalga oshadigan α , β parchalanishga uchraydi



Chumoli aldegidda radikal bo'lmaganidan u o'ziga xos parchalanadi:

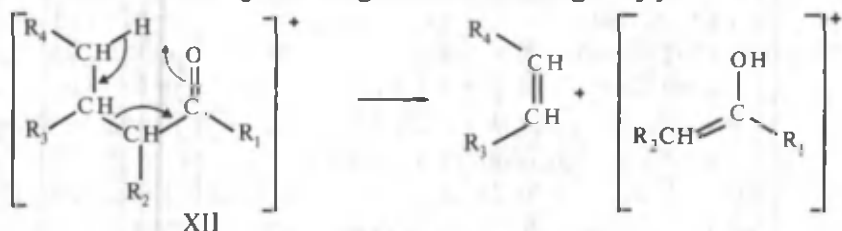


Spektrda $m/e \ 29$ ion eng yuqori intensivlikka ega. Demak, sirka aldegidning yuqorida ko'rilganiday α -ning ikki turi bo'lishi mumkin. Ular uglerod-uglerod bog'ning formil ion hosil qilib uzilishi hamda bog' uzilmasdan atsetil, ion orqali yuqoridagiday parchalanishlardir. Sirka aldegid spektrida $m/e \ 29$ ion maksimal intensivlikka ega. $(M-1)^+$ ion intensivligi ham yuqori bo'lib, 42% ni tashkil etadi. Ko'pchilik aldegid va ketonlarda olib borilgan tadqiqotlar chumoli, sirka, propan aldegidlarning hammasida asosan formil-ion hosil bo'lib α -uzilish sodir bo'lishini ko'rsatdi va barcha hollarda $m/e \ 29$ ionning intensivligi yuqori. Propan aldegidda $m/e \ 29$ ion C_2H_5^+ kabi bo'lishi mumkin. Lekin nishonli suv (H_2^{18}O) yordamida olingan natijalar bu xulosani tasdiqlamadi va uning aldegid guruhidan hosil bo'lishini ko'rsatdi. Ammo n-moy aldegidning spektrida ushbu ion faqat C_2H_5^+ ionga muvofiq kelishi "nishonli atomlar" yordamida isbotlangan. Lekin n-moy aldegidagi kislorod atomini ^{18}O ga almashtirilgan va $m/e \ 29$ ion C_2H_5^+ tarkibiga muvofiq kelishi topilgan. Quyidagi 3.28-rasmda propan (A) va moy (B) aldegidlarning mass-spektrlari keltirilgan

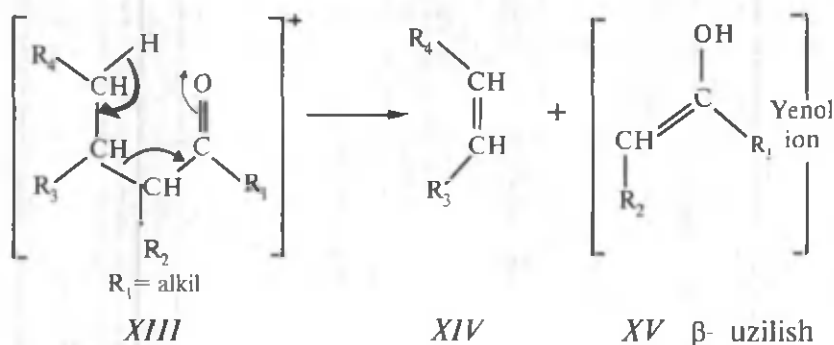


3.28-rasm. Propan (A) va moy (B) aldegidlarning mass-spektrlari.

Propan va moy aldegidlarning spektrlari taqqoslansa, ular ancha farq qiladi. Moy aldegid spektrida m/e 44 ion maksimal intensivlikka ega. Parchalanish chizmasining keskin o'zgarishiga sabab, moy aldegid va yuqori gomologlarda halqasimon o'tuvchan holat yuzaga keladi (D). J-vodorod atomi C-C bog'ning - uzilishi bilan karbonil guruhning kislorod atomiga siljiydi.



Natijada neytral olefin va m/e 44 ($R_1=R_2=H$) massali yenol hosil bo'ladi. Vodorodning kislorod tutuvchi fragmentga o'tishi bilan m/e 44 ion hosil qilib bunday siljishi, uchta va undan ortiq uglerod atomlaridan iborat uzun zanjir tuzilishli karbonil birikmalar uchun xarakterlidir. Haqiqatan ham, m/e 44 ion C_4-C_7 uglerod atomlarini tutuvchi aldegidlar spektrida eng yuqori intensivlikka ega. Xuddi shunday fragmentlanish A tuzilishli ketonlar ($R_1=$ alkil) va karbon kislotalar efillari uchun ham xos.

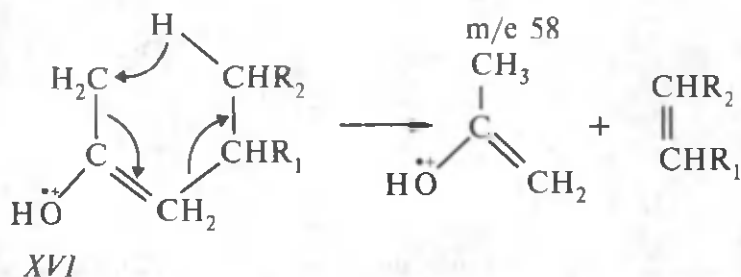


Ketonlarning parchalanishi olti a'zoli halqasimon holat XIII orqali kechadi. Ularda β uzilish ko'p uchraydi va uzilish natijasida hosil bo'ladigan ionlar intensivligi aldegidlarnikiga nisbatan yuqori. Chunki $CH_3-C \equiv \overset{+}{O}$ ion $H-C \equiv \overset{+}{O}$ ga qaraganda barqaror. Sababi, metil guruhining +J tufayli kislorod atomidagi musbat zaryad ko'proq kamaygan.

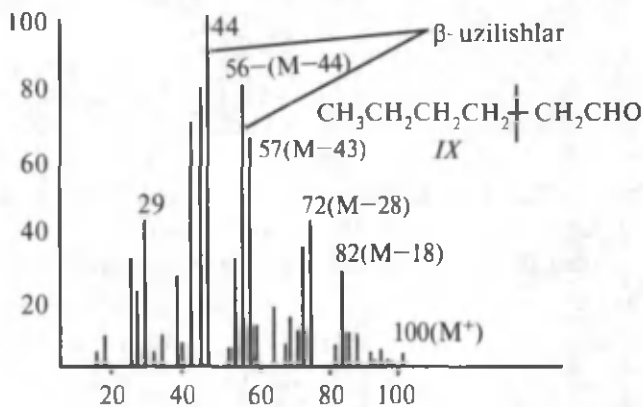
Ketonlardagi β uzilish aldegidlardagi xuddi shunday parchalanishdan farq qiladi. Aldegidlarda γ vodorodning siljishi bilan

boradigan α -uzilishda hosil bo'ladigan qayta guruhlangan ion (XV , $R_1=H$, $R_2=H$) massasi har doim m/e 44 ga teng. Ketonlarda esa bu ion turlicha massaga ega. Masalan, agar tarmoqlanish uchinchi uglerod atomidan keyin boshlangan bo'lsa XV ($R=CH_3$, $R=H$) da bu ion massasi m/e 58 ga, etil ($R=C_2H_5$) hamda izopropil ($R=C_3H_7$) ketonlarda esa u muvofiq ravishda 72 va 86 ga teng.

Ikkinchidan, karbonil guruh bilan bog'langan alkil radikal uchta va undan ortiq uglerod atomini tutgan hollarda, qo'sh qayta guruhlanish amalga oshadi. Birlamchi qayta guruhlanishda hosil bo'ladigan yenol XVI olti a'zoli halqasimon holatdan o'tib, yana parchalanadi:



Aldegid va ketonlarni ko'rib chiqish nihoyasida kapron aldegidning mass-spektrini keltiramiz (3.28-rasm).



3.28-rasm. Kapron aldegidning mass-spektri.

Benzol va uning hosilalari

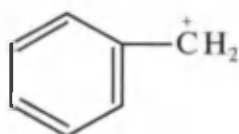
Benzol mass-spektrining o'ziga xos xususiyatlaridan biri molekulyar ion intensivligining yuqoriligidir. Sababi, ochiq zanjirli

to'yingmagan ion XVII hosil bo'ladi va musbat zaryad shu bo'lakda delokallanadi:



Keyingi bosqichda XVII parchalanib, C_3H_3 (m/e 39), C_4H_3 (m/e 51), C_4H_5 (m/e 53), C_6H_4 (m/e 76) va C_6H_5 (m/e 77) ionlarni hosil qiladi.

Alkil benzollarda aromatik halqaga nisbatan β -uzilish kuza-tiladi. Bunday uzilish natijasida toluol va etil benzolda m/e 91 ion maksimal intensivlikka ega. Toluolda $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{H}$, etilbenzolda esa $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{CH}_3$ bog' uziladi. m/e 91 ionga ikkita tuzilish — XVIII va XIX muvofiq keladi:



XVIII



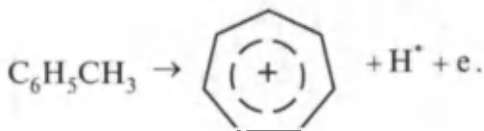
XIX

XIX ionni tropiliy — kation deyiladi. Tajriba ma'lumotlari XIX formulani taqozo etadi. Tropiliy — kation parchalanib, m/e 65 bo'lgan pentadienil — kation hosil qiladi:



Benzil molekulyar ionining barqarorligini tropiliy kation — XIX ning vujudga kelishi bilan tushuntiriladi.

Toluoldan tropiliy - kationga o'tish quyidagicha ifodalanishi mumkin:



Alkilbenzollarning parchalanishini n-butylbenzol misolida ko'rsatib o'tamiz

Asosiy bo'laklar o'xshash bo'lsa, yangi modda shu sinf birikmasi ekanligiga ishonch hosil qilinadi.

3. Elementlar izotoplarini bir-biridan ajratishda mass-spektroskopiyadan foydalaniladi. Hozirgi paytda davriy sistemadagi deyarli barcha tabiiy elementlarning izotop tarkibi aniqlangan. Shu maqsadda ishlatiladigan asboblarni mass-spektroskoplar deyiladi. Molekulaning tuzilishini aniqlashda foydalaniladiganlarni esa, mass-spektrometrlar, usulning o'zini mass-spektrometriya deb ataladi.

Rentgenuzilish tahlil

Noshaffof moddalar yorug'likni sochgani uchun biz atrof-dagi buyumlarni ko'ramiz. Ulardan yorug'lik qaytadi va ko'zimizga tushadi. Ma'lumki, yorug'lik zarracha hamda to'lqin xossasiga ega. Agar jism yoki buyumning o'lchami tushayotgan nurning to'lqin uzunligidan katta yoki hech bo'lmaganda unga teng bo'lsa, nur shu jismdan qaytadi va biz uni kuzatamiz. Ko'zimizni kuchli optik sistema deyish mumkin. U kuzatilayotgan manbadan qaytgan nurlarni ko'z to'rida bitta joyga yig'adi — fokuslaydi. So'ngra miya bu predmetlarning "qiyofasini" qayta tiklaydi. Tushayotgan nurning to'lqin uzunligi kuzatilayotgan manba o'lchamidan katta bo'lsa, undan nur qaytmaydi. Bu nurni bir joyga yig'ib ham bo'lmaydi. Yig'ish usuli topilganda ham, atom va molekullardan qaytgan nur miqdori shu darajada kam bo'ladiki, uni qayd qiluvchi qurilma mavjud emas. Barcha ko'rish asboblarning ishlash uslubi shunga asoslanadi. Molekulani biror shisha oynasiga qo'yib, uni tashkil qilgan atomlarning o'zaro joylashish tartibini kuzatishga optika qonunlari imkon bermaydi. O'lchami 0,3 — 0,5 mikrometrdan kichik istalgan ob'ekt ko'zga ko'rinadigan nurlar bilan ishlaydigan mikroskopda ko'rinmaydi. To'g'ri, to'lqin uzunligi kichik bo'lgan elektronlardan foydalanish mumkin. Elektron mikroskoplar yordamida kuzatish shunga asoslanadi. To'lqin uzunligi atom va molekullarning o'lchamidan kichik bo'lgan boshqa zarrachalar rentgen nurlaridir.

Elektronlardan foydalanilsa va qaytgan nurlarni ko'rinadigan qilinsa, o'lchami juda kichik zarrachalarni ham kuzatish mumkin. Amalda shunday qilinadi. Elektron mikroskoplar bunga misoldir. Rentgen nurlarining to'lqin uzunligi juda kichik bo'lgani bois, atom va molekularning tuzilishini aniqlashda ularni qo'llanish yanada yaxshi samara beradi. Elektronlardan foydalanilganda ham qoniqarli natijalar olinadi.

Shunisi borki, mavjud optik asboblardan qaytgan elektronlar va rentgen nurlari oqimini bitta joyga fokuslay olmaydi. Yig'ish usuli topilganda ham juda kichik manba — molekuladan qaytargan haddan tashqari kam miqdordagi nurni o'lchash qiyin. Lekin moddalarning tuzilishini aniqlashda rentgen nurlaridan foydalanish usuli topilgan. Shu maqsadda kristall holdagi moddaga rentgen nurlari tushiriladi. Oddiy qilib tushuntirilsa, bu xuddi rentgen asbobi yordamida odam tanasining zarur qismini fotoqog'ozga tushirganga o'xshaydi.

Moddadagi atomlar, aniqrog'i ularning elektronlari rentgen nurlarini tarqatadi. Nima uchun aynan elektronlar? Molekuladagi atomlarning elektronlari o'z yadrolariga kuchli tortilganidan, shu yadrolarga yaqin joyda harakatlanadi. Rentgen nurlarini atomlarning ana shu elektronlari sochadi. Elektronlarga "urilib" qaytgan nurlarni bir joyga fokuslaydigan linza xozircha yaratilmagan. Lekin elektronlarning ushbu nurlarni tarqatish qonuniyatlari aniqlangan. Bu nurlarning elektronlarga ta'siri natijasini ifodalaydigan tenglamalar ham mavjud. Kristall holatdagi moddaga rentgen nurlari tushirilsa, molekuladagi bu nurlarni tarqatgan—sochgan atomlarni rasmga olish va shu asosda boshqa qonuniyat—kristallning yacheykasidagi difraksiyani vujudga keltirgan atomlardagi elektronlar zichligini hisoblab topish mumkin. Bu kristall panjaradagi har bir atomning koordinatasi aniqlandi demakdir. Kristall panjara uchlarida turgan atomlar yoki ionlar o'ziga xos difraksiyon panjara rolini bajaradi.

Shunday qilib, rentgenografiya yoki rentgentuzilish tahlil kristall modda panjarasidagi atomlar elektronlarining rentgen nurlarini difraksiyalashiga asoslanadi. Difraksiya natijasida hosil bo'lgan halqa —

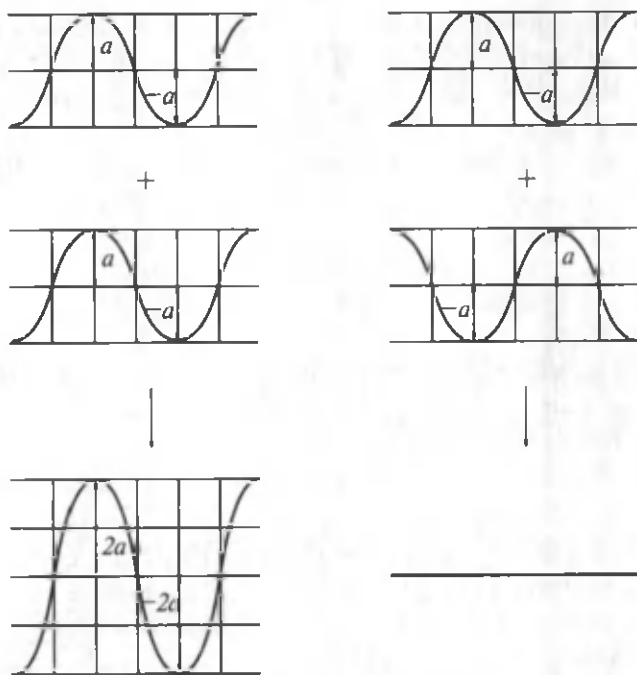
dog'lar rasmga olinadi. Rentgen nurlarining kristalldagi atomlar orasidan o'tgandagi difraksiyasini suv yuzasidagi to'liqlarning biror tirqishdan o'tgandagi harakatiga qiyoslash mumkin. Suvga biror buyum tashlansa, o'sha joydan to'liqlar tarqala boshlaydi. Tirqishga kelgach undan o'tib, to'liqin harakat xalqachalar ko'rinishida davom etadi. Taxtalar orasidagi tirqish difraksion panjara rolini o'ynaydi. Suv yuzasidagi to'liqlarlarda kuzatiladigan bu holat yorug'lik, rentgen nurlari va elektronlar uchun ham xosdir. Chunki, bu zarrachalar ham to'liqin xossasiga ega. Difraksiya kuzatilishi uchun kelayotgan to'liqinning uzunligi — ikkita o'rkach yoki botiqlik orasidagi masofa tirqishning o'lchamiga teng yoki undan kichik bo'lishi zarur. Suv yuzasidagi tirqishlar bir nechta bo'lsa, difraksion manzara juda murakkab bo'lishi ayon.

Elektronlar yoki rentgen nurlari hosil qilgan difraksion manzara rasmga olinadi. Ularning joylashishi aniqlangach, boshqa qonuniyat — kristalldagi elektron zichlikning taqsimlanishi hisoblab topiladi. Elektron zichlik atomlar yadrolari yaqinida katta bo'lganidan, bu kristalldagi har bir atomning koordinatasi aniqlandi degan so'zdir. Hisoblashlar o'ta murakkab va hozir buni kompyuterlar yordamida amalga oshiriladi. Hisoblashdan oldin kompyuter xotirasiga kristalldagi simmetriya turi va kristall panjara o'lchamlari haqidagi ma'lumotlar kiritiladi. Rentgenogrammasi olinayotgan modda kristall holda bo'lishi talab qilinadi. Modda suyuq yoki gazsimon bo'lsa, uning ichidagi har bir molekula rentgen nurini tarqatadi va bu manzaradan biron xulosa chiqarib bo'lmaydi. Boshqacha aytganda, moddadagi atom, molekula, ionlarning joylashishi betartib bo'lmasligi zarur.

Rentgentuzilish tahlilning nazariy asoslari

Yorug'lik zarracha hamda to'liqin tabiatiga ega ekanligi ma'lum. Uning to'liqin xossasini yorug'likning interferensiyasi — ikkita manbadan bir nuqtaga tushirilgan yorug'likning bir-birini kuchaytirishi yoki susaytirishini tasdiqlaydi:

Fotoeffekt hodisasi—metallarga yorug'lik nuri tushirilganda ulardan elektronlarning urib chiqarilishini yorug'likni zarracha



deb tushuntirish mumkin xolos. Yorug'likning bunday dualistik tabiati mikrozarralarning barchasi uchun xos. Xuddi shu tajribani rentgen nurlari bilan qilib ko'rdi. Rentgen nurlarining to'liq uzunligi juda kichik bo'lganidan, ularni difraksiyaga uchrata oladigan tirqish — difraksion panjara sifatida kristall panjaralar uchlarida turuvchi ion yoki atomlar orasidagi masofadan foydalanildi. 1912-yili nemis olimi Maks fon Laue shu usulda mis kuporosi ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ning difraksion ko'rinishini olishga muvaffaq bo'ldi. Lekin rentgentuzilish tahlilning yaratuvchilari va usulni nazariy jihatdan asoslab bergan, ko'pchilik moddalarning tuzilishini ushbu usul yordamida aniqlagan ingliz olimlari ota-o'g'il Uilyam Genri Bregg (1862—1942-yy) va Uilyam Lourens Bregg (1890—1971-yy) lar hisoblanadi.

Kristallarning rentgenogrammasini olish va o'rganish usullari xilma-xil bo'lib, ular bayon qilingan manbalardan birini ko'rsatib o'tamiz. Keyin hisoblashlar yordamida shu difraksion manzarani vujudga keltirgan kristall panjara uchlarida turgan atom yoki ionlarning fazoda o'zaro joylashishi—koordinatasi aniqlanadi.

Buni elementar kristall panjara ichidagi elektron zichlikni hisoblash bilan amalga oshiriladi. Tahlilni ikki bosqichga ajratish mumkin.

1) Kristallning elementar yacheykasining o'lchamini, elementar yacheykadagi atomlar, molekularlar sonini hamda ularning koordinatasi — joylashish simmetriyasini topish. Bu ma'lumotlarni difraksion maksimumlarning joylashish geometriyasini tahlil qilish asosida olinadi.

2) Elementar yacheyka ichidagi elektron zichlikni hamda atomlarning koordinatasini aniqlash. Ushbu koordinata elektron zichlikning eng katta joylariga muvofiq keladi. Elektron zichlikni va koordinatani difraksion maksimumlarning intensivligini tahlil qilish asosida topiladi.

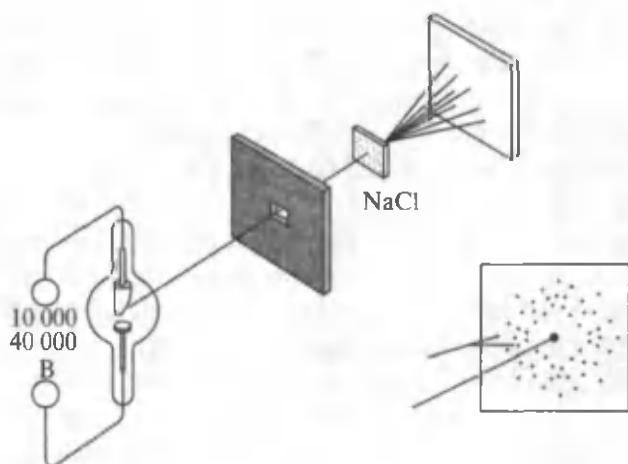
Dastlabki paytlarda o'nta atom tutadigan molekulada atomlar orasidagi masofani $\pm 0.015 \text{ \AA}$ aniqlikda topish uchun ikkita odam uch yil ishlashi kerak bo'lgan. Vitamin B_{12} tuzilishini aniqlashda esa, o'nta odamning taxminan o'n yillik mehnati talab qilingan.

Lekin keyingi yillarda elektron hisoblash mashinalaridan foydalanish jarayonni juda qisqartirishga imkon berdi. Difraksion manzarani olishning bir nechta usuli mavjud bo'lib, bularga Laue usuli, aylanma va poroshok hamda tebratish usullari kiradi.

Rentgentuzilish tahlilni o'tkazishda ba'zi cheklashlar ham mavjud. Eng avvalo, qoniqarli natijalar olish uchun spektri olinadigan modda oson kristallanishi hamda barqaror kristallar hosil qilishi zarur. Goho tadqiqotlarni past yoki yuqori haroratlarda o'tkazishga to'g'ri keladi va bu muayyan qiyinchiliklar tug'diradi. Keyingi yillarda tahlillarda kompyuterlardan foydalanilayotganiga qaramay, modda tuzilishini ushbu usulda aniqlash sermashaqqat ishdir. Ayniqsa, molekuladagi yengil atomlar, vodorodning o'rnini aniqlashning qiyinligi usulning kamchiligidir. Ta'kidlab o'tilgan cheklashlarga qaramasdan, rentgentuzilish tahlil hozirgi kunda modda tuzilishini aniqlashda uzil-kesil xulosa chiqarishga imkon beruvchi usuldir.

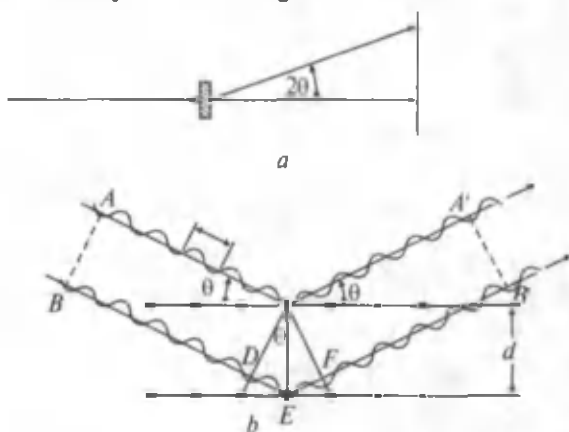
Ma'lumki, kristall panjara uchlarida atomlar, molekularlar yoki ionlar turadi. Kristallga to'lqin uzunligi kristallning panjarasi - undagi ikkita atom o'rtasidagi masofaga teng bo'lgan o'lchamli nur tushirilsa, nur kristallning zarrachalari tomonidan sochiladi. Kristall panjarada atomlar orasidagi masofa $1 \text{ \AA} - 3 - 4 \text{ \AA}$ atrofida bo'ladi. Rentgen nurlari aynan ana shunday to'lqin uzunlikki ega.

Moddaning rentgen nurlarini difraksiyalashini kuzatish uchun ularni tadqiq qilinayotgan moddaga yo'naltiriladi (3.29-rasm).



3.29- rasm. Rentgen nurlarining kristall orqali o'tganda difraksiyalanishi va tajribani o'tkazish uchun qurilma.

Qattiq moddaning kristall panjarasining tugunlaridan sochilgan* rentgen nurlari fotoplastinka yuzasida yig'iladi. Fotoplastinkaning nurlarning fazalari ustma-ust tushadigan joylarida ular bir-birini kuchaytiradi va dog' hosil bo'ladi.



3.30- rasm. Rentgen nurlarining kristaldagi parallel tekisliklarda joylashgan atomlar tomonidan sochilishi. a) eksperiment chizmasi; b) elektromagnit to'lqinlarning kristaldagi atomlar bilan ta'sirlashuvi.

Qarama-qarshi fazaga ega bo'lgan nuqtalarda esa, nurlar bir-birini susaytiradi. Nurlarning kristaldan tarqalish burchagining ularning interferensiyasi natijasiga ta'sirini aniqlash uchun, 3.30- rasmdagi kristall panjaraning yonma-yon qatlamlaridan qaytgan ikkita nurni ko'ramiz.

To'liqin uzunligi λ ga teng bo'lgan tushayotgan rentgen nurlari oqimi chizmada qora nuqtalar bilan ko'rsatilgan atomlarda difraksiyaga uchraydi. Atomlar parallel tekisliklarda bir-biridan d masofa uzoqlikda joylashgan. Sochilgan rentgen nurlari oqimi kristall tekisliklari bilan d burchak hosil qiladi va tushayotgan nurlar oqimi yo'nalishidan 2θ ga buriladi.

Kristallga tushayotgan nurlarning fazalari AB tekislikda mos keladi. ACA' to'liqin kristallning yuqori qatlamida tarqaladi yoki qaytadi. BEB' to'liqin esa, kristallning ikkinchi qavatidagi atom tomonidan qaytariladi. Ta'kidlanganidek, bu ikkita to'liqinning fazalari $A'B'$ tekislikda mos kelishi uchun BEB' to'liqin ACA' to'liqinga nisbatan qo'shimcha masofani bosib o'tadi. Bu masofa rentgen nurlarining to'liqin uzunligi λ ga butun sonlar nisbati kabi karrali bo'lishi zarur. 3.30-rasmdagi holat uchun bu qo'shimcha masofa DEF (2λ) ga teng. Ko'rinib turibdiki, CDE shakl to'g'ri burchakli uchburchakdir. Trigonometrik munosabatlardan foydalanib, DE masofa $d \sin \theta$ ga tengligini isbotlash qiyin emas. d — kristaldagi parallel tekisliklar orasidagi masofa, θ esa tushayotgan nur yo'nalishi bilan kristall tekisligi orasidagi burchak. DEF masofa DE ga nisbatan ikki marta katta bo'lganidan,

$$DEF = 2\lambda = 2d \sin \theta$$

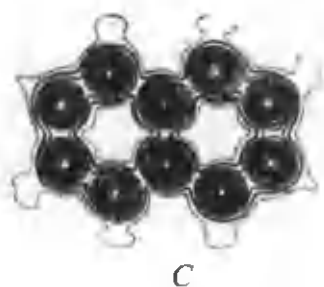
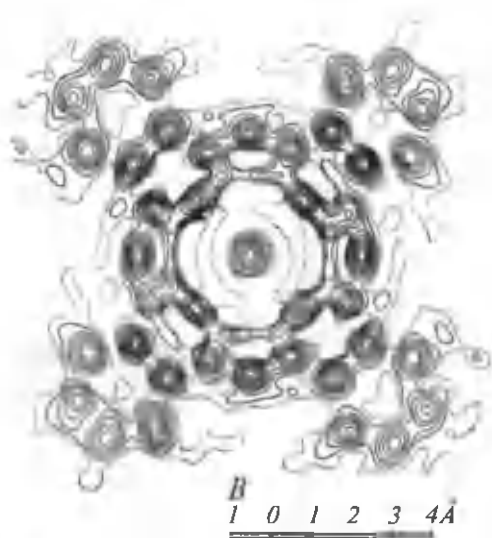
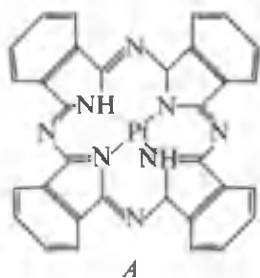
deb yozish mumkin. Umumiy holda interferensiya maksimumi - yorug'likning o'zaro bir-birini kuchaytirishini aniqlaydigan nisbat quyidagi ko'rinishga ega:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{bunda} \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

Ushbu munosabatni Bregglar tenglamasi deyiladi*. U rentgen nurlarining to'liqin uzunligiga hamda tajribada topilgan va interferensiya kuzatiladigan θ burchak qiymatiga asoslanib, atom tekisliklar orasidagi masofani aniqlashga imkon beradi. Bregglar tenglamasini nisbatan oddiy va ixcham usulda keltirib chiqarsa ham bo'ladi. Bu usul ham yuqoridagi mulohazalarga asoslanadi. U.L.Bregg kristallarning rentgen nurlarini yutishi va chiqarishi matematik nuqtai nazardan yorug'likning parallel tekisliklardan aks etishiga o'xshash hodisa ekanligiga asoslandi. To'liqin uzunli-

* Ota-o'g'il Uilyam Genri Bregg (1862–1942-yy) hamda Uilyam Lourens Bregg (1890–1971-y) lar rentgentuzilish tahlilining nazariyasi va usulini yaratgan olimlar hisoblanadi. Bu sohadagi xizmatlari uchun ular 1915-yilda Nobel mukofotiga sazovor bo'lishgan.

gi θ ga teng bo'lgan rentgen nurlari kristall yuzasiga λ burchak ostida tushayotgan bo'lsa, kristaldagi atomlarning yuqori qatlamidan aks etadigan nurlar bosib o'tadigan masofa (3.31-rasm-da *A* yo'l), kristallning ikkinchi qatlamidan aks etadigan *B* nurlarning harakat yo'nalishidan qisqa.



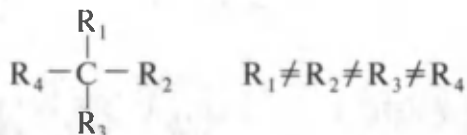
3.31-rasm. Platina ftolotsianin molekulasining tuzilishi (*A*) va uning elektronogrammasi (*B*) hamda naftalin (*C*) va antratsen (*D*) ning rentgenogrammalari.

Bu ikkita nur bir xil fazaga ega bo'lishi va bir-birini kuchaytirishi uchun, ular bosib o'tadigan yo'l butun sondagi to'lqin uzunlikka farq qilishi zarur. Bu farq $n\lambda$ kabi ifodalanadi. n -butun son, λ - rentgen nurlarining to'lqin uzunligi. Demak, kristaldagi ikkita atomlar qatlamidan rentgen nurlarining aks etish burchagi shu atomlar qatlami orasidagi masofa d bilan $2d \sin \theta = n\lambda$ kabi bog'lanishdadir.

Rentgen nurlari difraksiyasi bilan birga, elektronlar difraksiyasi- elektronografiya ham qo'llaniladi. 3.31- *A* rasmda ftalotsiyaninning elektronogrammasi, *B* rasmda esa naftalin va antratsenning rentgenogrammalari keltirilgan. Elektronografiya mohiyati rentgentuzilish tahlil bilan bir xil bo'lib, u elektronlar difraksiyasiga asoslanadi. Vitamin B₁₂ moddasining tuzilishi ham rentgentuzilish tahlil yordamida aniqlangan.

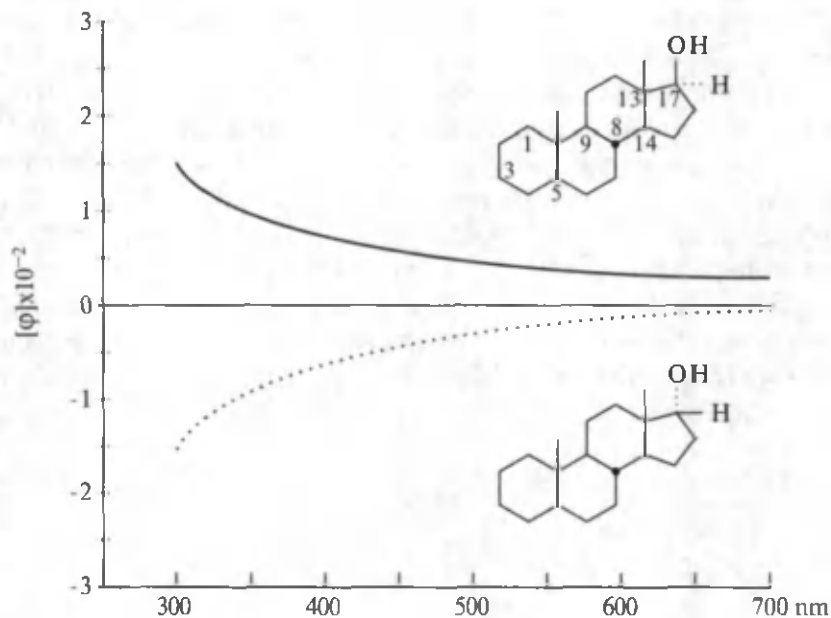
Optik burilish dispersiyasi va dixroizm

To'lqin uzunligini o'zgartira borib optik faollikni o'zgartirish optik burilish dispersiyasini vujudga keltiradi. Shunday qilib, har bir optik faol moddaga optik burilish dispersiyasi (OBD) egri chizig'i muvofiq kelishi kerak. Optik faol molekulada inversiya markazi simmetriya tekisligi hamda inversion simmetriya o'qi bo'lmaydi. Bu talablar tarkibida bir yoki bir nechta asimmetrik markazlar saqlagan, xususan, har bir uglerod atomida to'rt xil element yoki guruhlar saqlagan molekulada amalga oshadi:



17 β -oksi-5 α -andronstan va uning 17 α -izomeri molekulasida 7 asimmetrik markaz mavjud. Shuning uchun ular optik faol bo'lishlari mumkin. Nazariy jihatdan bu moddalarda kamida 2⁷ izomerlar bo'lishi ma'lum. Rasmda 17 β -izomerga optik burilish dispersiyasining musbat va 17 α -izomerga esa manfiy ravon chizig'i

to'g'ri keladi. Bu chiziqlar ikkita izomerning molekulyar burilish to'liqin uzunligiga bog'liqligini ko'rsatadi. Ravon chiziq atamasi chiziqda ekstremum (maksimum yoki minimum) yo'qligini ko'rsatadi.



3.32-rasm. 17β-oksi-5α-andronstan (—) musbat, 17α-oksi-5α-andronstan (----) manfiy OBD ravon chiziqlari.

Rasmdan ko'rinib turibdiki, optik faollik kattaligi to'liqin uzunligi 589 nm dan qisqarishi bilan ortib borishi moddalarning stereokimyoviy tuzilishi to'g'risida fikrlashga yo'l ochadi. Tushayotgan to'liqin uzunligi qisqarishi bilan moddaning optik faolligining oshishi Drude tenglamasi bilan ifodalanadi:

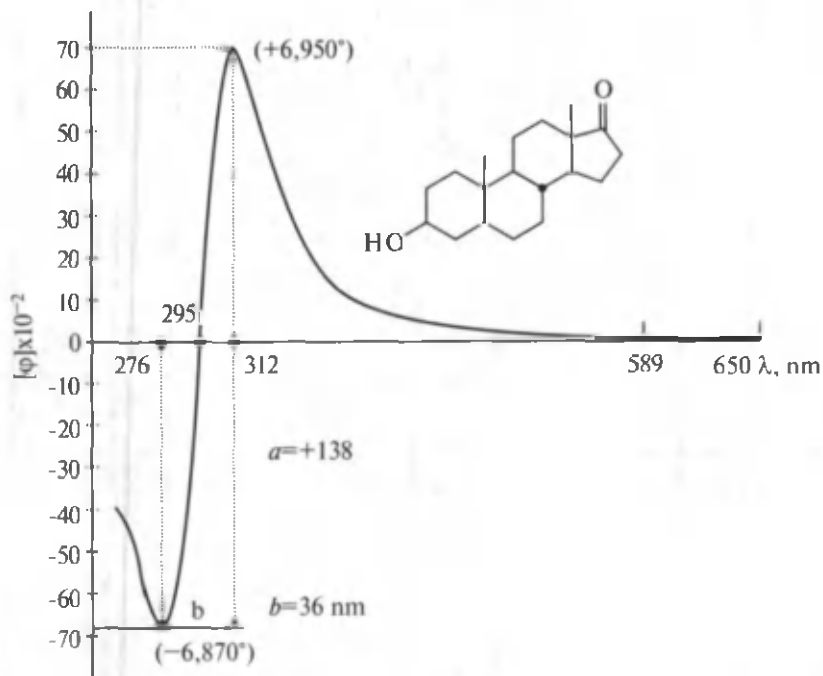
$$[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (1)$$

bunda: A — doimiy son; λ—tushayotgan nurning to'liqin uzunligi; λ₀—eng yaqin yutilish maksimumining to'liqin uzunligi.

λ kattaligi λ_0 dan ancha yuqori deb qabul qilinsa, (I) tenglama molekulyar burilish uchun:

$$[\varphi] = \frac{K}{\lambda^2} \quad (II)$$

bo'ladi. Bunda $K=AM/100$ bo'lganidan (II) formula tushayotgan nur to'lqin uzunligining oshishi bilan molekulyar burilishning kamayishini yaqqol ko'rsatadi. Nihoyat, 17β - izomerning OBD ravon chiziqlari ikkita izomerning C_{17} dagi epimerning aniq ko'zguli tasviri emas. Chunki rasmdagi ravon chiziq molekulaning barcha markazlari asimmetriyasini aks ettiradi. OBD ravon chiziqlaridan tashqari normal deb ataladigan, o'rganilayotgan mintqa spektrida nur yutilish chiziqlari bo'lmasa ham, OBD anomal egri chiziqlari kuzatilib, ularda maksimum yoki minimum yoki bir vaqtda ikkalasi ham mavjud bo'ladi. Bunday egri chiziqlar molekula o'rganilayotgan mintaqada optik faol nur yutilish chizig'iga ega bo'lganida kuzatiladi va Kotton effekti egri chiziqlari deyiladi.



3.33-rasm. 3β -oksi- 5α -andristanon-17 ning musbat Kotton effekti OBD egri chiziqlari.

Rasmda birinchi ekstremum pikning 312 nm da va qisqa to'liq uzunligida chuqurcha 276 nm, egri chiziq simmetrik S-ko'rinishga ega bo'lib, ko'pchilik to'yingan ketonlarga xosdir.

$\lambda_0=295$ nm da $[\varphi]=0$ bo'lib, taxminan shu molekulaning UB-spektridagi nur yutilish maksimumiga to'g'ri keladi. Pik bilan chuqurcha o'rtasidagi vertikal bo'yicha masofa (3.33- rasm) OBD egri chizig'i molekulyar amplitudasi deyiladi. Molekulyar amplituda:

$$\alpha = \frac{[\varphi]_1 - [\varphi]_2}{100}$$

Bunda molekulyar burilishi $[\varphi]_1$ cho'qqi, $[\varphi]_2$ chuqurchaning molekulyar burilishi yuqorida keltirilgan 3.33- rasmdagi misoldan ma'lumki, molekulyar amplituda $\alpha=+138$. Pik va chuqurcha o'rtasidagi gorizontaal bo'yicha masofa Kotton effekti egri chizig'i kengligi deb ataladi va nm larda ifodalanadi. Rasmda 17-ketosteroid uchun $b=36$ nm. Bu ko'rsatkich (b) amaliyotda kamdankam qo'llansa-da, molekulyar amplituda modda tasnifida juda muhim. 3β -Oksi- 5α -androstanon-17 ning optik burilish dispersiyasi egri chiziqlari faqatgina keto-xromofor bilan bog'liq optik faollikni aks ettirib qolmasdan, molekulaning barcha asimmetrik markazlari ($C_3, C_5, C_8, C_9, C_{10}, C_{13}, C_{14}$) bilan bog'langan optik faollikni aks ettiradi. Bu effekt — > fon effekti“ yoki > skelet effekti“ deyiladi. U moddalarni identifikatsiya qilishda, kimyoviy tuzilish tadqiqotlarida keng ishlatiladi.

Aylanma dixroizm. O'ngga va chapga sirkulyar qutblangan yorug'likning tezligidagi tafovut tufayli optik faollik yuzaga keladi. Bu hodisani aylanma juft nurning sinishi deb ataladi. Qayerda optik faol nur yutilish chizig'i bo'lsa, o'sha spektr mintaqasida o'ngga va chapga qutblangan ikki komponentlar ham modda tomonidan har xil yutiladi. Demak, optik faol muhitda tekis qutblangan yorug'lik tarqalganida, optik faol xromofor yutilishning spektral mintaqasida faqatgina qutblanish tekisligi α burchakka burilib qolmasdan, samarali elliptik holatda bo'ladi: muhit aylanma dixroizmga ega.

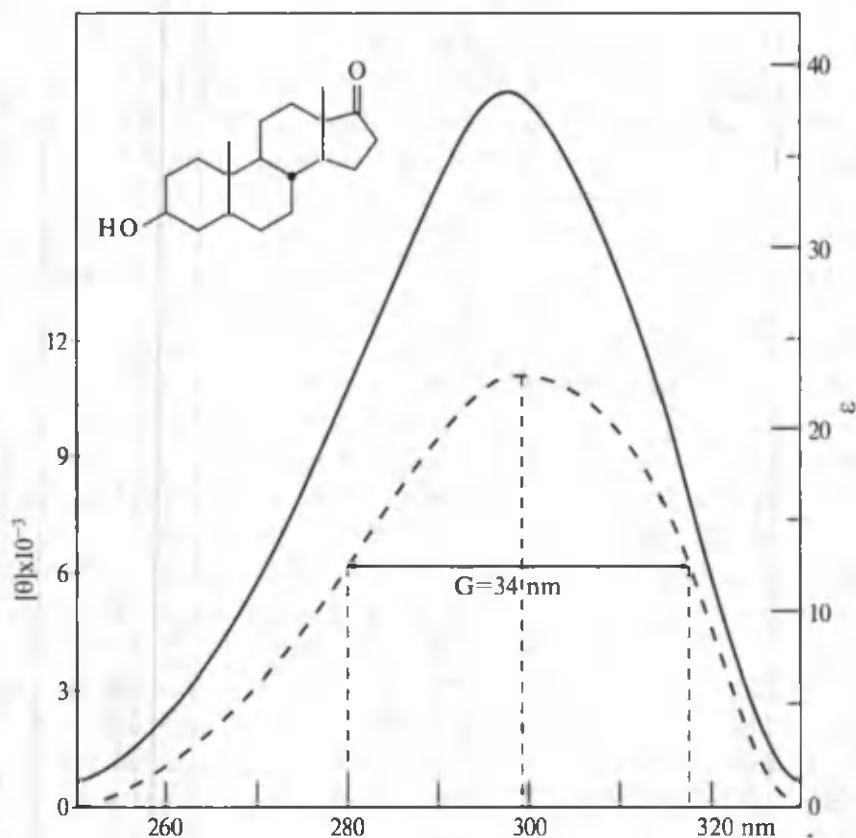
OBD egri chiziqlari molekulyar amplitudalari va aylanma dixroizm bilan taqqoslash maqsadida azalda qabul qilingan

molekulyar elliptiklik pik (θ) tushunchadan foydalaniladi. Buning uchun ϵ_L va ϵ_R —yorug'lik yutilishining molekulyar koeffitsiyentlari bo'lib aylanada chapga va o'ngga qutblashgan va ularning ayirmasi - chapga va o'ngga qutblashgan yorug'lik ko'rsatkichlari farqi:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R.$$

Hozirgi vaqtda aylanma dixroizmni tavsiflash maqsadida „Molekulyar elliptiklik“ θ degan tushuncha qabul qilingan bo'lib, u:

$$\theta = 3300\Delta\epsilon.$$



3.34-rasm. 3β -oksi- 5α -androstanon-17 ning UB-yutilish (—) va musbat AD egri (---) chiziqlari.

Rasmda UB hamda AD chiziqlari o'xshash bo'lib, maksimumlari ham bir xil. Lekin aylanma dixroizm ekstremumi quyidagicha tavsiflanadi: musbat (yoki manfiy) bukilish nuqtasi. 3.34-rasmga qarang, G—aylanma dixroizm egri chizig'ining kengligi (nm).

Nazariy izlanishlar natijasida optik burilish dispersiyasi egri chizig'ining molekulyar amplitudasi α bilan aylanma dixroizmning dixroik yutilish farqi ($\Delta\varepsilon$) ning matematik ifodasi aniqlangan:

$$\alpha = 4028 \Delta\varepsilon.$$

Unga molekulyar elliptiklik (θ) kiritilsa, $\alpha = 0,0122 |\theta|$ bo'ladi.

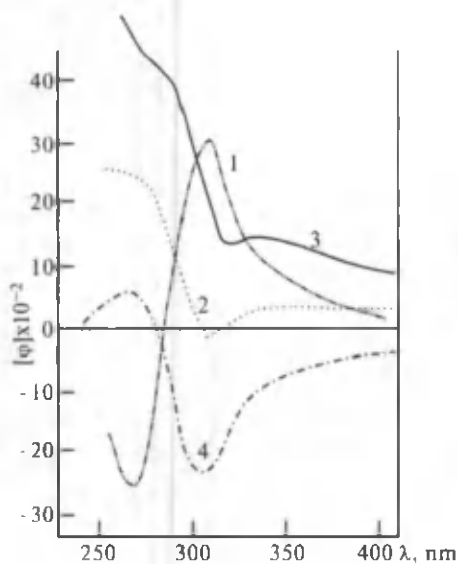
Aylanma dixroizm yordamida kuzatilgan ($|\theta| = +11440$) androstan-17 Kotton effektiga yuqoridagi formulani qo'llasak, uning molekulyar amplitudasi olinadi:

$$\alpha = 11400 \times 0,0122 = +140.$$

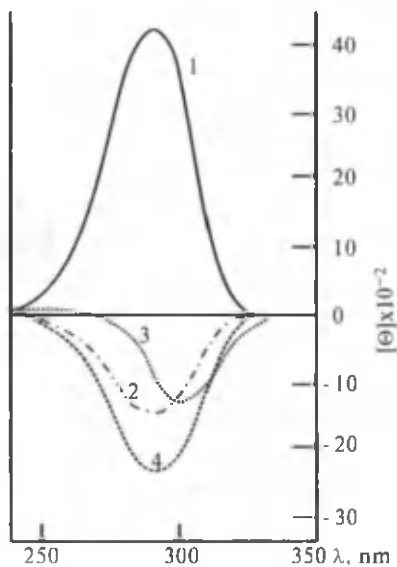
Olingan natija shu moddaning optik burilish dispersiyasi o'rganilganda olingan eksperimental natijaga yaqinligi ($\alpha = +138$) yaqqol ko'rinadi.

Xulosa qilib aytganda, agar molekula optik faol xromofor saqlasa, uning optik burilish dispersiyasi ham, molekulyar amplitudasi ham bir xil informasiya: ikki usulda olingan Kotton effektining musbat-manfiyligi ham molekulyar amplitudasi ham bir xil qiymatga ega bo'ladi. Lekin ikkala fizik usulning bir-biriga muvofiqligi bilan birga bir-biridan ustunlik, afzallik tomonlari ham mavjud. Optik burilish dispersiya egri chiziqlarining ajralib turadigan xususiyati fon effekti borligidadir. Uning paydo bo'lishiga sabab xromofor yutilish chizig'i kattaligiga molekullarning boshqa qismlarida joylashgan atomlarning burilish xossasi ta'sirida OBD egri chiziqlarining uzviy ravishda o'zgarishi kuzatiladi. Xuddi shu moddaning aylanma dixroizm egri chizig'ida fon effekti umuman namoyon bo'lmaydi (3.35, 3.36-rasm).

Rasmlarda AD chiziqlar to'rtta izomerlar spektrlarida faqatgina musbat yoki manfiy bo'lishi mumkin. Ammo OBD spektrlarda fon effekti ta'siri tufayli (3.33-rasm) izomerlarning egri chiziqlari bir-biridan sezilarli darajada farq qilishi va individualligi ko'rinib turibdi.



3.35- rasm. OBD chiziqlari (metanolda) Xolestanon-3 (1), koprostanon-3 (2) xolestanon-1(3), xolestanon-7(4)

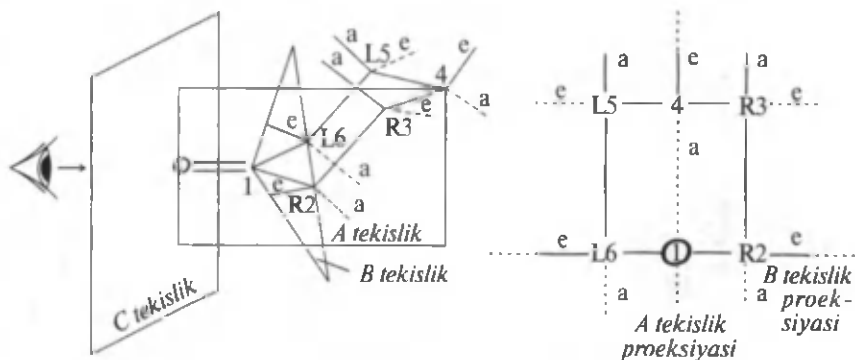


3.36- rasm. AD chiziqlar (metanolda) Xolestanon-3 (1), koprostanon-3 (2), xolestanon-1 (3), xolestanon-7 (4)

Tarkibida karbonil guruh saqlagan bir qator xromoforlar (aldegidlar, ketonlar, kislotalar, efirlar, laktonlar, laktamlar va h.k) da ichki simmetriya bo'lsa ham asimmetrik toyilgan bo'ladi. U holda xromofor optik faol bo'lmada, uni nosimmetrik molekulyar qurshovga joylashtirilsa optik faollikka o'tish vujudga keladi. Karbonil xromofori saqlagan birikmalarni har tomonlama o'rganishdan oktantlar qoidasi yuzaga keldi. Oktantlar qoidasi simmetrik qurshovda bo'lgan karbonil guruhning $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishidagi konformatsiyasi, absolyut konfiguratsiyasi va Kotton effekti belgisi kattaligi o'rtasida o'zaro bog'liqlikni ifodalaydi.

Agar karbonil xromoforni hisoblash nuqtasi deb qarasaq, tsiklogeksanonni uchta o'zaro perpendikulyar tekislik yordamida taqsimlasak 8-ta oktant hosil bo'ladi. Bu tekisliklar karbonil guruhning nur yutishida sodir bo'ladigan $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tish bilan bog'liq molekulyar orbitallarning asosiy tekislik simmetriyasidir.

3.37- rasmda A tekisligi vertikal C_1 , C_4 atomlari orqali o'tadi. Bu tekislikda C_4 bilan bog'langan uglerodlar yotadi. Gorizontall B tekisligida karbonil guruhi uglerodi joylashgan (C_1) va ikkita



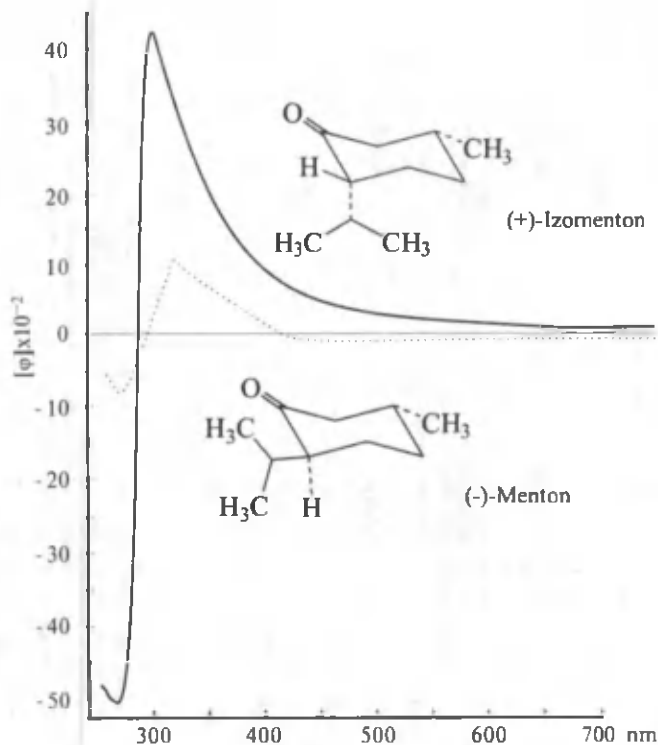
3.37- rasm. Tsiklogeksanon uchun oktantlar qoidasi.

yonma-yon C_2 (R2 deb belgilangan) va chapda C_6 (L6 deb belgilangan). C_2 , C_6 atomlar bilan birlashgan ekvatorial atomlar ham B tekisligida 4 oktant joylashgan. Demak, A va B tekisligida 4 oktant joylashgan. C tekisligi A ga perpendikulyar va $C=O$ bog'ni kesib o'tgan bo'lib yana 4 oktant hosil qiladi va ularni oldingi oktant deb yuritiladi. Ta'kidlab o'tish joizki, C ning tekislikdagi o'rni, tabiati to'la aniq emas. Umuman, A va B tekisliklari hosil qilgan 4 oktant juda katta amaliy ahamiyatga ega.

Oktantlar qoidasiga ko'ra A va B tekisliklarida joylashgan atomlar karbonil guruhiga taalluqli Kotton effektiga ta'sir qilmaydi. Haqiqatan ham birikkan atomlar bir simmetriya tekisligida joylashgan bo'lsa, karbonil xromoforiga nosimmetrik ta'sir eta olmaydi. Bu xulosa C_2 va C_6 ga birikkan ikkita ekvatorial atomlarga taalluqli bo'lishi mumkin, qachonki, ular aniq tekislikda joylashgan va C_4 ning ham ikkala birikkan atomi bilan ham bir tekislikda bo'lsa. Bundan tashqari C_2 da aksial konfiguratsiyada joylashgan atomlar yoki atomlar guruhleri (pastki o'ng oktant) hamda C_5 da aksial va ekvatorial joylashgan atomlar (yuqori chap oktant) Kotton effektiga musbat hissa qo'shadi.

Nihoyat, aksial konfiguratsiyada C_6 bilan birikkan atomlar (pastki chap oktant) hamda C_3 da aksial va ekvatorial atomlar manfiy effekt beradi.

Uning halqasida (3.38- rasm) ekvatorial oriyentirlashgan izopropil guruhi karbonilga yaqin, tahminan uzeldagi tekislikda joylashgani uchun Kotton effektiga katta hissa qo'sha olmaydi.



3.38- rasm. (-)- menton va (+)- izomenton OBD egri chiziq-lari.

Misol tariqasida (-)- mentonning OBD egri chiziqlarini ko'rib chiqamiz. Bu guruh ulkan emasligi, lekin, asosan, karbonil xromoforidan olisligi tufayli ketondagi $n \rightarrow \pi^*$ o'tishni kam toyiltiradi. Shuning uchun ham (-)- menton kuchsiz musbat Kotton effekti bilan tavsiflanadi. Bu monoterpen 589 nm da manfiy burilishga ega bo'lsa-da, uning Kotton effekti musbatdir. Demak, (-)- menton misolida to'la ishonch bilan qarash lozimki, faqatgina natriyning D chiziqlari to'lqin uzunligida solishtirma, molekulyar burilish bilan emas, stereokimyoviy xulosalar qilish uchun OBD egri chiziqlarini o'rganish lozim. (-)- Menton asoslar ishtirokida qizdirilganda (+)- izomenton hosil bo'ladi. Bunda aksial izopropil guruh, aksial oriyetansiyaga o'zgarib karbonil bilan o'ngga joylashadi, ya'ni musbat oktantda. Natijada samarali musbat Kotton effekti namoyon bo'ladi. Oktantlar qoidasidan foydalanib halqa yoki zanjir konformatsiyasi to'g'risida ham ma'lumotlar

olish mumkin. Oktantlar qoidasi, avvalo konformatsiyasi kreslo holida bo'lgan tsiklogeksanonda shakllangan bo'lsada, bu qoida tarkibida karbonil guruhi saqlagan barcha optik faol molekulalarda ham xukm suradi.

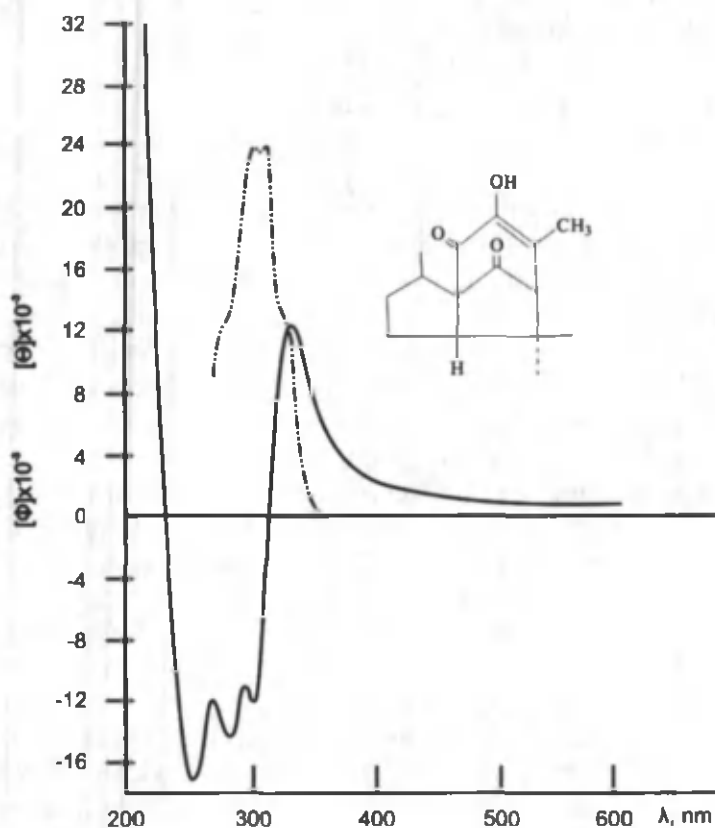
α - va β -Pipitsollar. Asimmetrik tsiklopentanon hosilalari AD chiziqlarini o'rganishda olingan ma'lumotlarni „birinchi darajali effekt“ va „ikkinchi darajali effekt“ni farqlash lozim.

Birinchisi halqaning o'zidagi asimmetrik uglerod atomlari bilan bog'liq bo'lgan Kotton effekti bo'lib, uning ahamiyati nisbatan kattadir.

Ikkinchisi halqaga birikkan radikallarga aloqadordir. Misol tariqasida tsiklopentanonlar qatoriga mansub α - va β -pipitsollar strukturasi va stereokimyosini aniqlashda olingan AD chiziqlarini ko'rib chiqamiz. Ikkala izomerda ham kuchli Kotton effekti asosan tsiklopentanon halqasidagi asimmetrik uglerod atomining tarang tortilgan bitsiklik sistemasida joylashganligini ko'rsatadi. Pipitsolning *sis*- β -xosilasi AD chizig'ining musbat, *sis*- α -hosilasi manfiy maksimumiga to'g'ri keladi. Yuqoridagi misollardan ma'lumki, sterokimyoviy izlanishda OBD va AD chiziqlardan foydalanish juda behaho xulosalarga olib keladi. Bu izlanishlar ham konfiguratsion ham konformatsion vazifalarni yechishni o'z ichiga oladi.

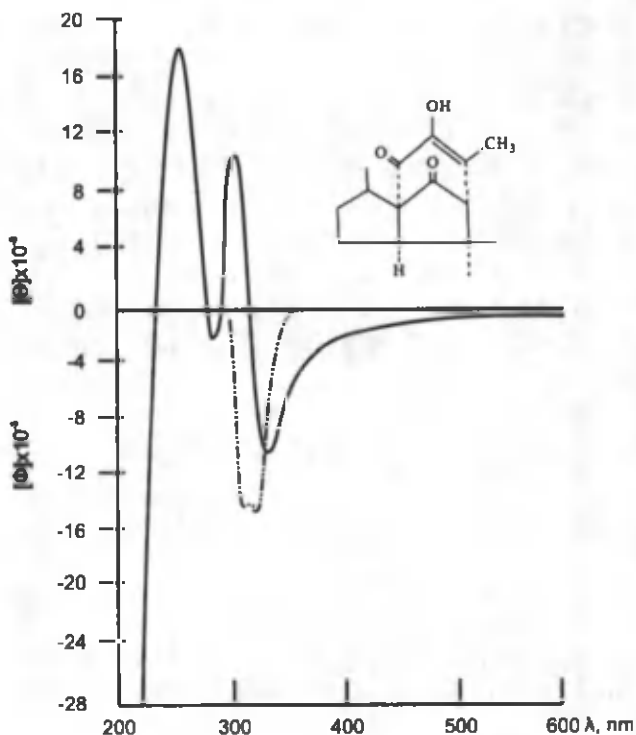
Lekin OBD chiziqlari molekulaning barcha asimmetrik markazlari to'g'risida va xromoforni o'rab olgan stereokimyoviy muhitni tavsiflaydi. Undan farqli o'laroq AD chiziqlari esa faqatgina xromoforning eng yaqin sterokimyoviy yondoshishni tavsiflaydi. Bu to'g'rida fikrimizni chuqurlashtirish maqsadida yana α - va β -pipitsollarni ko'rib chiqamiz. Quyidagi 3.39- va 3.40- rasmlarda seksviteriyenlar α - pipitsol va β - pipitsolning OBD va AD chiziqlari keltirilgan. 3.39- rasmda α - pipitsolga taalluqli Kotton effektlari tasvirlangan. OBD hamda AD chiziqlarida ham taxminan 310 nm da maksimumlar kuzatiladi, biroq AD chiziqlari bo'yicha Kotton effekti musbat kattaligini osongina hisoblash mumkin ($\theta = +24000$). Chunki ko'rsatilgan kattalik tsiklopentanon va to'yinmagan ketonning yonma-yon joylashuvi natijasida tutash bog'langan sistema tsiklopentanga juda yaqin joylashganidan gomotutashish yuzaga keladi. Lekin OBD egri chiziqlari 300 nm dagi musbat Kotton effektdan tashqari, taxminan 240 nm da manfiy Kotton effekti mavjud bo'lib, u egri chiziqlar molekulaning nafis strukturasi ko'rsatadi. Aylanma dixroizmda bunday chiziqlar yo'q. β -Pipitsolda Kotton effekti (3.40- rasm) butunlay

boshqacha ko'rinishda bo'lib, 310 nm da manfiy qiymatga ega. Bundan tashqari yana ham qisqa to'lqin uzunligida juda kuchli Kotton effekti paydo bo'ladi, α va β -pipitsollar OBD egri chiziqlari bir-birining ko'zgu tasvirlari emasligini qayd qilmoq lozim.



3.39-rasm. α -pipitsol egri chiziqlari: OBD (—) va AD (---).

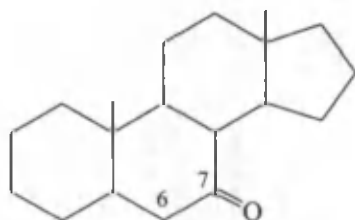
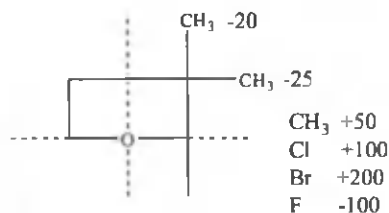
Buni quyidagicha tushuntirish mumkin. Tarkibida metil guruhini saqlagan asimmetrik uglerod atomi har ikkala seskviterpenda ham bir xil konfiguratsiyaga ega. Shuning uchun ham ularning absolyut konfiguratsiyalari α -pipitsol, β -pipitsol formulalari yuqorida ko'rsatilganidek deb qabul qilinsagina ayon bo'ladi. Kotton effekti intensivligi ham bir-biridan farq qilishi, egri chiziqdagi piklar ham ular molekulasida gomotutashgan sistemalar xususiyatidan kelib chiqadi. Tarkibida karbonil xromofori bilan turli masofada joylashgan atomlar yoki



3.40-rasm. β -pipitsol egri chiziqlari: OBD (—) va AD (---).

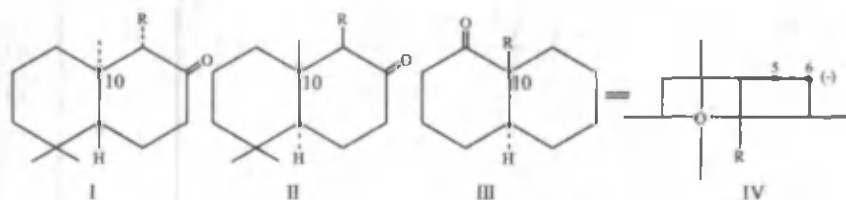
guruhlarning Kotton effektlari amplitudasi yoki to'liq uzunligiga yoki ikkala kattalikda ham ta'sirini o'rganish molekullarning konformatsiya va konfiguratsiyalari to'g'risida ma'lumotlar beradi.

Shu maqsadda ketondan har xil holat va masofada turli atomlar va guruhlar biriktirib ularning molekulyar amplitudasiga qo'shgan hissalar aniqlanganida quyidagicha natijalar olingan:

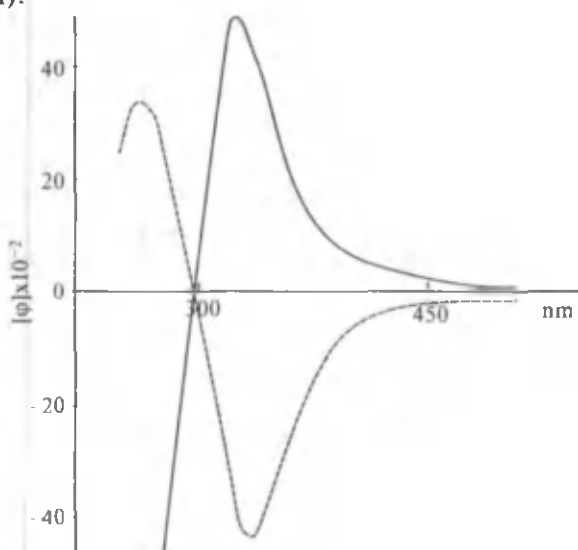


Politsiklik ketonlarda halqalarning ko'payishi va alkil guruhlar biriktirilishi ham taxminan additiv bo'lib, ularning konfigu-

ratsiyasiga bog'liq. Kotton effekti to'liq uzunligiga amaliy ta'sir etmaydi. Ammo karbonilga α -holatda galogen, oksi-, asetoksi-guruh kabi qutbli atom yoki guruhlar birlashtirilsa, Kotton eqffektidagi birinchi ekstremumni yoki AD dagi uchburchak $\Delta\lambda$ maksimumining to'liq uzunliklarini o'zgartiradi. OBD dan absolyut konfiguratsiyani aniqlashda foydalanishning birinchi klassik misoli eperuy kislotaning diterpeni hisoblanadi. Bu birikma avvalo diterpenlar, triterpenlar va steroidlar kimyoviy tuzilishi aniqlangandan keyingina o'rganilgan. Ushbu sinfga kiruvchi birikmalarda birinchi bo'lib C_{10} (I) da „anamol stereokimyoy“ kashf etildi.



Eperuy kislotadan olingan (I- $R=CH_2CH_2CHCH_3COOH$) hamda labdanol kislotadan olingan (II, $R=CH_2CH_2CHCH_3COOH$) va monoool (IIb, $R=CH_2CN_2COON$) ning OBD lari o'lchangan (3.41-rasm).

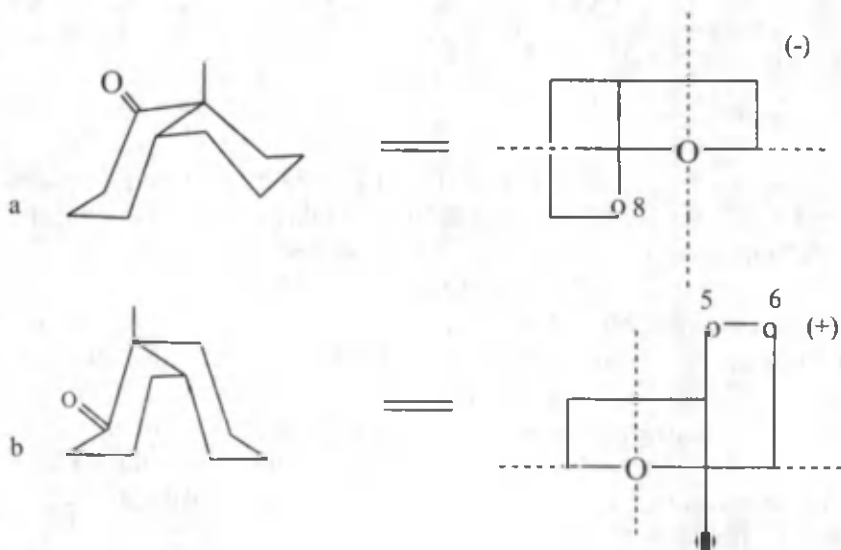


3.41-rasm. Eperuy kislotasidan olingan keton (—) va labdanol kislotasidan olingan keton OBD egri chiziqlari.

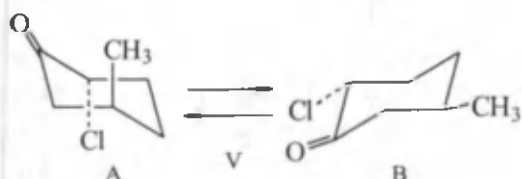
Birikma (I) musbat Kotton effekti bersa, II *a* va *b* manfiy Kotton effekti bergan. II *b* ning absolyut stereokimyoviy konfiguratsiyasi ma'lum bo'lganidan manfiy egri chiziqlar bergani uchun epiruy kislotada C_{10} „anomal“ konfiguratsiyaga ega ekanligi aniqlangan.

Oktantlar qoidasidan foydalanib oddiy ketonlar *trans*-dekalon-I (III, $R=H$), misolida ko'rsatilsa, manfiy enatiomerga taalluqli bo'ladi. C_5 va C_4 (o'ng yuqoridagi oktantda; shuning uchun hissa manfiy) Kotton effektiga salmoqli hissa qo'shadi. Amplitudasi ≈ 15 . Agar III-dagi $R=CH_3$ ga o'zgartirilsa (pastki o'ng oktantda) uning hissasi jiddiy ravishda o'zgaradi. Metil guruhdan musbat effekt C_5 , C_6 metilen guruhi hissasidan ko'p bo'lishi kerakligi amaliyotda ham tasdiqlangan. Kotton effektining amplitudasi III da $R=CH_3$ bo'lganda +32 ga teng.

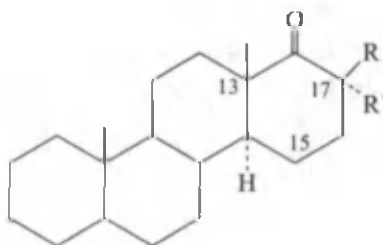
Konformatsion tahlilda AD chiziqlariga ko'pincha temperatura ta'sirini bilish lozim. Birmuncha birikmalarning qaysi konformatsiyasi boshqalaridan ko'proq bo'lishi mumkinligi to'g'risida ma'lumot OBD chiziqlaridan olish uy temperaturasida olinaveradi. 9-metil-*sis*-dekalonning absolyut konfiguratsiyasi IV da ko'rsatilganidek oktantlar qoidasiga asosan manfiy va musbat Kotton effektlarini namoyon qiladi va ikkita mumkin bo'lgan qo'shaloq kreslo hosil qiladi.



Kuzatilgan Kotton effekti musbat bo'lib ($\alpha=+51$), IV b konformatsiyaga mansub ekanini ko'rsatadi. Izlanishlardan ma'lum bo'ldiki, ko'pgina OBD chiziq larida erituvchi ta'siri ko'rinib qoldi. Professor Jerassi va Geller 1958-y. 2-xlor-5metilsiklogeksanon (Va, Vb) har xil erituvchilarda: oktan (qutbsiz)da manfiy Kotton effektini, metanolda (qutbli) musbat effektini kuzatishgan.



Bu dalil qutbsiz erituvchida asosan Va, qutbli erituvchida asosan Vb mavjud bo'lishini tasdiqlaydi. IQ-, UB-spektrlarda olingan ma'lumotlar ham shu nuqtayi-nazarni tasdiqlaydi. OBD o'lchovlar ba'zi 17α -keto-D-gomosteroidlarda (VI) „buralgan“ konformatsiyalar yoki „qiyshaygan vanna“ konformatsiyalar mavjudligi isbotlandi.

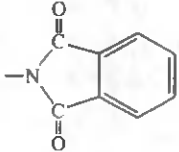
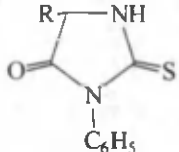


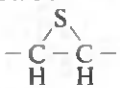
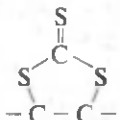
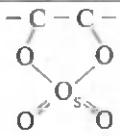
Agar VI da $R=R'=H$ bo'lsa yoki 17α da metil guruhi saqlagan bo'lsa (VI, $R=H$, $R'=CH_3$), oktantar qoidasiga asoslanib oldindan hisoblangan egri chiziqlarni beradi; aksincha, metil guruh 17β (VI, $R=CH_3$; $R'=H$) birikkan bo'lsa, juda kuchli musbat effekt beradi va juda osonlik bilan D halqaning „buralgan“ konformatsiyasini tushuntiradi. Bu konformatsiya ikkita bir-biri bilan aloqasiz metil guruh (13β va 17β) ning o'zaro minimal ta'siri bilan xarakterlanib, metil guruhlarining kreslo holdagi D halqada aksialligini ko'rsatadi. Ko'rib o'tilgan karbonil xromoforli birikmalar misolida OBD, AD spektrlar tadqiqoti organik kimyoning rivojlanishida so'zsiz katta rol o'ynaydi.

Oktantlar qoidasidan foydalanib Kotton effektining belgisini oldindan aytish mumkin va uni ketonlar bilan bir qatorda to'yinmagan ketonlar, laktonlar, laktamlarga ham tadbiiq etish mumkin.

Absolyut konfiguratsiyani aniqlash kimyogar-organik uchun eng qiziqarli muammo. Chunki tabiiy birikmalar kimyosi, ularning sintezi va biosintezini tadqiq qilishda OBD, AD metodlari juda zarur. Bundan tashqari hozirgi vaqtda xromofor guruhlar qatorini kengaytirilsa va spektropolyarimetrlning ishlash parametrlarini yanada qisqa ultrabinafsha tomonga siljiltisa, ko'pgina guruhlarining Kotton effektini olish mumkin. Namuna sifatida prof. K.Jerassi laboratoriyasida tadqiq qilingan funksional guruh, xromofor hosilalar va ularning optik faol yutilish chiziqlari maksimumi keltirilgan (3.7-jadval).

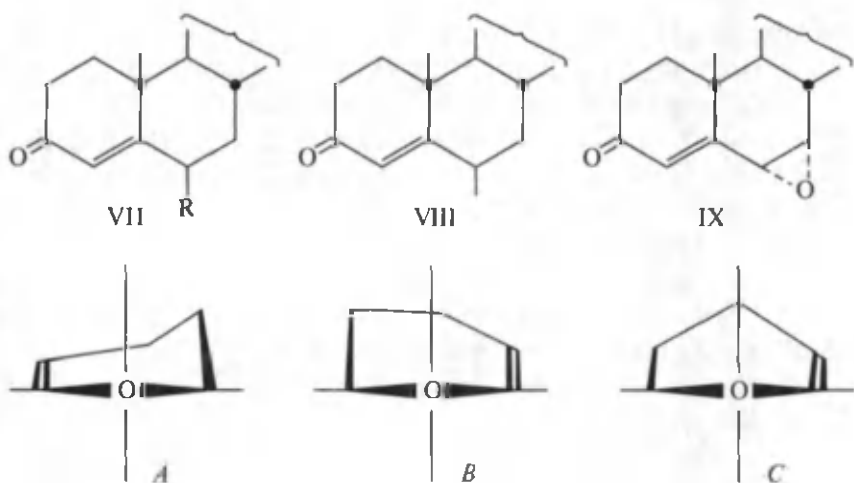
3.7-jadval

Funksional guruh	Xromofor hosila	Yutilish maksimumi, nm
$-\text{NH}_2^*$	$-\text{NHC}(=\text{S})\text{SR}$	330
$-\text{NH}_2^*$ →		300
$>\text{NH}$	NNO	370
$-\text{NHCOR}$	$\text{N}(\text{NO})\text{COR}$	350–450
$\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$		310
$\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	RCHCOOH $\text{NHC}(=\text{S})\text{OC}_2\text{H}_5$	280
$\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	RCHCOOH $\text{NHC}(=\text{S})\text{OC}_6\text{H}_5$	380, 290
$\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	RCHCOOH $\text{NHC}(=\text{S})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	335, 270
$-\text{OH}$	$-\text{OC}(=\text{S})\text{SR}$	350
$-\text{OH}$	$-\text{ONO}$	325–390

-COOH	-CONHC(=S)NR ₂	340
-COOH	-C(=S)NRR'	325-360
-C=C-		260
-C=C-		235, 305, 430
-C=C-		450, 550
* - α-aminokislotalarga ham taalluqli		

Oktantlar qoidasidan konformatsion analizda foydalanish va uni yanada takomillashtirish keng miqyosda olib borilsa, yangi imkoniyatlar ochiladi. Bu qoidani amaliyotga tadbiq etilsa, absolyut konfiguratsiyalarni aniqlashda model birikmalarni sintez qilish va mashaqqatli taqqoslashga o'rin qolmaydi. Shu bilan bir qatorda molekula tarkibiga turli funksional guruhlar kiritilganda ularning optik faollik belgisi va kattaligiga qanday hissa qo'shilishini oldindan bashorat qilish mumkin. α, β-To'yinmagan ketonlar (I) UB-spektrida 350 nm da ($n \rightarrow \pi^*$ o'tish; R-chiziq) va 230—260 nm oralig'ida ($\pi \rightarrow \pi^*$ o'tish; K-chiziq) bo'lib, xiral molekulalarda ikkala chiziqlar ham optik faol va oddiy yoki murakkab Kotton effekti beradi. Oktantlar qoidasiga ko'ra keton sferasi simmetrik, ya'ni tsiklogeksanon kreslo yoki vanna konformatsiyasida bo'lsagina qoida amal qiladi. Agar sfera asimmetrik bo'lsa, oktantlar qoidasiga bo'ysunmaydi. Notekis enonlarda ham qo'sh bog'ning π elektronlari ta'sirida huddi shunday disimetriya vujudga keladi va ularning Kotton effektlari R chizig'iga ta'sirini ko'rish mumkin. Ma'lumki, tutashgan enonlarning R chizig'i taxminan 350 nm, $n \rightarrow \pi^*$ o'tish natijasida yuzaga keladi.

Δ^4 -en-3-Ketosteroidlarning A halqasi uch konformatsiyada bo'lishi mumkin bo'lib, ikkitasida yarim kreslo (A, B) bittasida yarim vanna (C) bo'ladi (3.42-rasm).



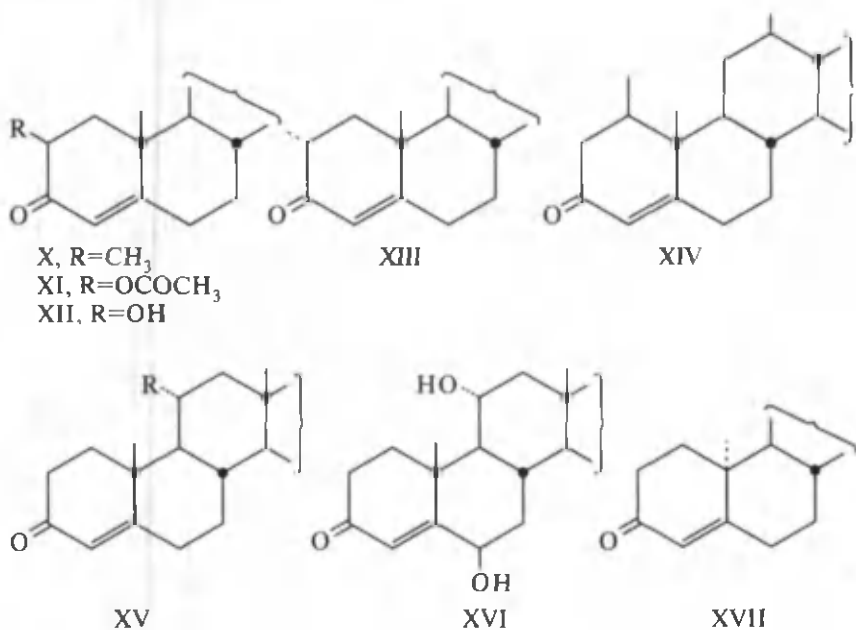
3.42- rasm. Δ^4 -en-3- ketosteroidlar oktantlari proyeksiyasi.

Lekin bu konformatsiyalardan A ko'proq afzalligi ko'rinib turibdi va shuning uchun ham manfiy Kotton effektiga ega. Qolgan ikkita konformatsiya musbat Kotton effektini beradi. Qolgan ikkita konformatsiyalar musbat Kotton effektini beradi. Amaliyotda ko'rilgan manfiy Kotton effekti konformatsion analizga ham muvofiq keladi. Lekin 6? ga katta hajmli atom yoki funksional guruh biriktirilsa Kotton effektiga jiddiy ta'sir ko'rsatmaydi. Bu fakt o'z navbatida A halqa toki B va C ning xiralligini o'zgartiradigan C19 dagi metil guruhining 1.3-diaksial ta'siri ostida B halqa konformatsiyasining o'zgarilishi bilan tushuntiriladi. Bu xulosa K.Jerrassi tomonidan 19-nor- α -, β -metil hosila (VIII) ning musbat Kotton effektining saqlanib qolishi bilan tasdiqlanadi.

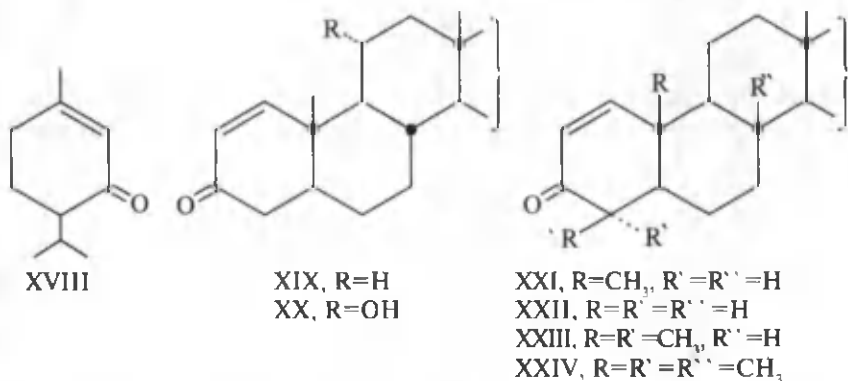
Xuddi shunday, 6 α -, 7 α -epoksiketon (IX) ham musbat AD chiziqlarini ko'rsatadi. Lekin bunga hajmi katta bo'lmagan kislorod atomi sababchi emas, balki uch a'zoli halka hosil bo'lishi natijasida B halqa konformatsiyasining o'zgarishi enonning A halqada tekis joylashuviga sabab bo'lgan.

Aksial metil guruhni 2 β - (X)ga biriktirib A halqa xiralligini va Kotton effekti belgisini o'zgartirib bo'lmaydi. Lekin 2 β -O-asetil guruhi (XI) ta'sirida bunday o'zgarish sodir bo'ladi. Huddi shunday holat (XII) da kuzatilishi ketoguruh bilan OH guruh o'rtasida vodorod bog'i yuzaga kelganidagina sodir bo'lishi mumkin. Vodorod bog'i faqatgina σ yoki C konformatsiyada

vujudga kelishi mumkin. Metil guruh XIII da 2α bo'lsa, A ni stabilashtiradi. Ya'ni manfiy AD ni kuchaytiradi. C_7 ga biriktirilgan guruhlar deyarli ta'sir ko'rsatmasa, C_1 dagi metil guruh (VIII), $11\alpha H$ bilan o'zaro ta'sir tufayli effekt belgisini musbatga o'zgartiradi. 11α -metil, atsetil yoki gidroksil guruhlari (XV) bilan birikkanida Kotton effekti kattaligi o'zgaradi, ammo belgisi o'zgarmaydi. Agar strukturada ikkita OH guruh 6β va 11α (XVI) saqlasa σ yoki C konformatsiyasida bo'lib musbat AD ga ega bo'ladi. 10α -testosteronda (XVII) ham huddi testosterondagidek R-chiziqlari bir xil belgiga ega.

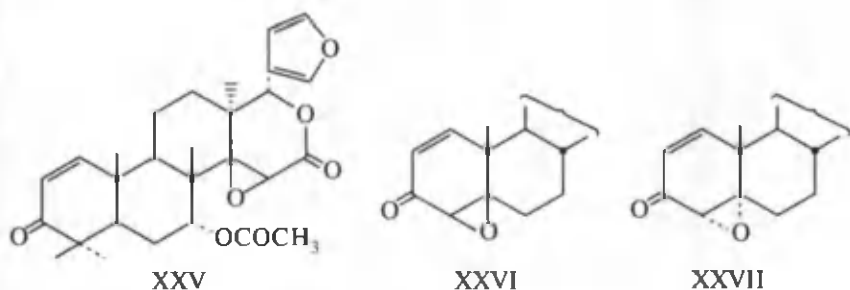


Umuman, steroidlar konformatsiyalarini ularning mono-, bitsiklik analoglari kabi bir yoqlama apriori baho berish qiyin. U hollarda molekula xiralligini aniqlash uchun Kotton effekti belgisidan foydalanish mumkin. Misol tariqasida (-)-piperitonning (XII) manfiy Kotton effekt berishini olish mumkin. Uning halqasi ikkita mumkin bo'lgan yarim kreslo konformatsiyalardan bittasini egallashi, xromofor esa yassi holatda bo'lishi mumkin. Agar izopropil guruh ekvatorial bo'lsa, xiralligi manfiy effektga muvofiq bo'ladi. Demak, boshqa murakkab birikmalarda bunday xromofor saqlasa ularga ham bu xulosa taalluqli bo'ladi.

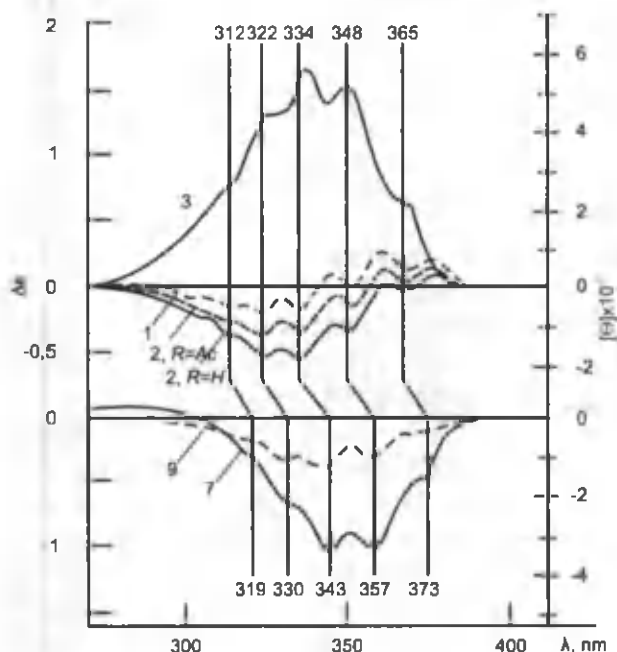


Δ^1 -en-3-ketosteroidlarning AB *sis*-konfiguratsiyasida (XIII) Kotton effektining K-chizig'ida musbat va manfiy parsial egri chiziqlar nafis strukturasi ochiq ravshan ko'rinadi. Bunday bo'lishi tekshirilayotgan modda qarama qarshi xiralikka ega bo'lgan komformerlar aralashmasi, yoki taqiqlangan va taqiqlanmagan tebranma yutilish chiziqlari borligini ko'rsatadi.

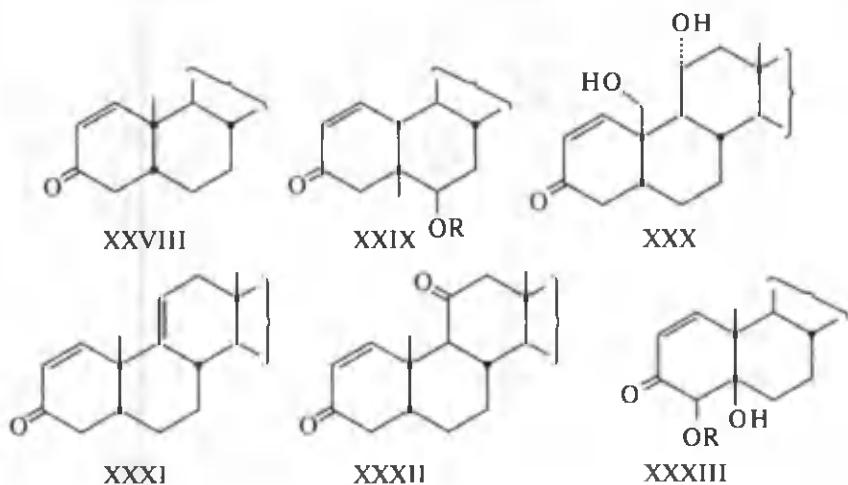
Yarimkreslo konformatsiyasiga xos xiralik manfiy, yarimvanna esa musbat Kotton effektini beradi. 11α -gidroksil guruhi saqlovchi (XIV) birikmalarda gidroksil vodorodi qo'shboq' bilan stabilashga bo'lsa kerak va AD chiziqlari boshdan oyoq musbat belgiga xos. Δ^1 -en-3-ketosteroidlar AB *trans*-konfiguratsiyada 5α -birikkan hosilalar AD kattaligi bilan halqa yassiligi korrelyatsiyalari nisbatan ko'p informatsiya beradi. A halqada hech qanday guruh saqlanmagan (XIX) molekulasida konformatsiyasi hamda 19-norsteroid (XXII) dan AD kattaligi kichik. Chunki C₁₉ metil guruh bilan 6β bilan o'zaro ta'sir yo'q. Aksincha, XXIII da ikkita metil guruh adni-1, 8 ga, 4, 4,8 β -trimetil (XXIV) hosila demak-3,5 beradi. A halqaga mavjud bo'lgan metil guruhlarning 1,3-diaksial o'zaro ta'sira bois halqa qiyshayishi kuchayadi (XXV), garchi B halqa bu birikmada vanna konformatsiyasida bo'lish shart.

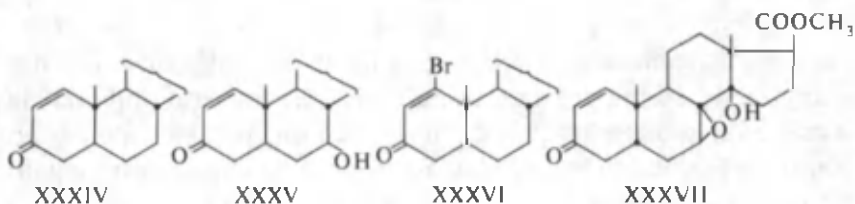


Δ^1 -enon-3-tipidagi xromofor guruhi saqlangan steroidlarga 5α - va 5β - konfiguratsiyalar farqini ularning nafis strukturalarini AD R- chiziqlarida yaqqol ko'rinadi. Shu tipdagi bir talay birikmalarning AD chiziqlari (3.43-rasm) hamda ularning kimyoviy formulalari (XXVIII-XXXVII) keltirilgan.



3.43-rasm. Δ^1 -en-3-ketosteroidlar AD chiziqlari (dioksanda).





XXVIII-XXXIII- 5β -steroidlar; XXIV-XXXVI 5α -steroidlar; 7β , 8β -epoksid (XXXVII).

Bu steroidlar molekulasiga turlicha guruhlariga birikkan bo'lishiga qaramasdan, parsial maksimumlar o'rni asosan doimiyligicha qolayapti. Hozirgacha faqat bitta istisno - 7β , 8β -epoksid bo'lib *trans*-qatorlarga mansub, chamasi B halqa qo'shimcha oksiran halqa ta'siridan qisman buralsa kerak. XXVI va XXVII birikmalar uchun „enonlar“ va „epoksidlar“ qoidasi oldinidan ularning Kotton effekti ko'rsatkichlari aniqlangan. XXVI+3,32 va XXVII -3,75.

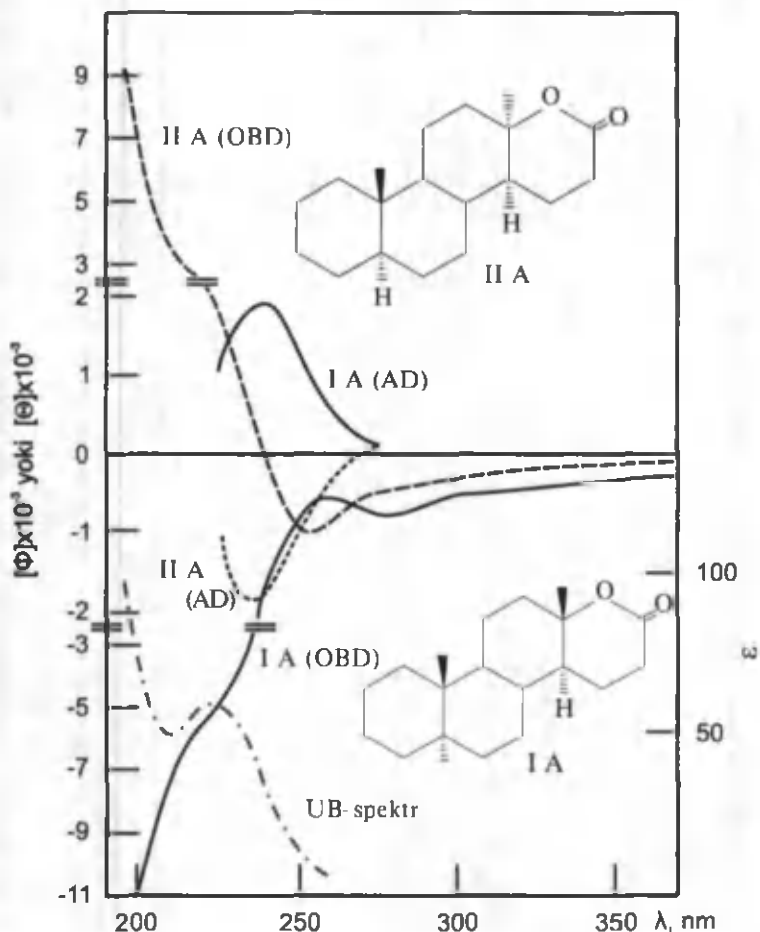
Enonlarning turli sinflari o'rganilgan va terpenoidlar qatoridan $\Delta^{9(11)}$ -en-12-ketosteroidlar yoki triterpenoidlar (XXVIII) xiralligi tufayli manfiy Kotton effektini beradi. Metil-12-ketoda vallat (XXIX) musbat effekti bergani uchun unga 13α , 14β konfiguratsiya taklif etilgan. Enonlar qoidasi yetti a'zoli enonlarda ham qo'llanilsa bo'ladi, chunki A-gomosteroidlar (XXX) uchun $\Delta\epsilon_{\max} +2$.

A halqa Bayer tutashuvidan holi bo'lganidan uchta konformatsiyada bo'lishi mumkin: ikkita yarimkreslo va bir yarimvanna (3.42-rasm). Ikkala yarim kreslo musbat, yarim vanna esa manfiy AD beradi.

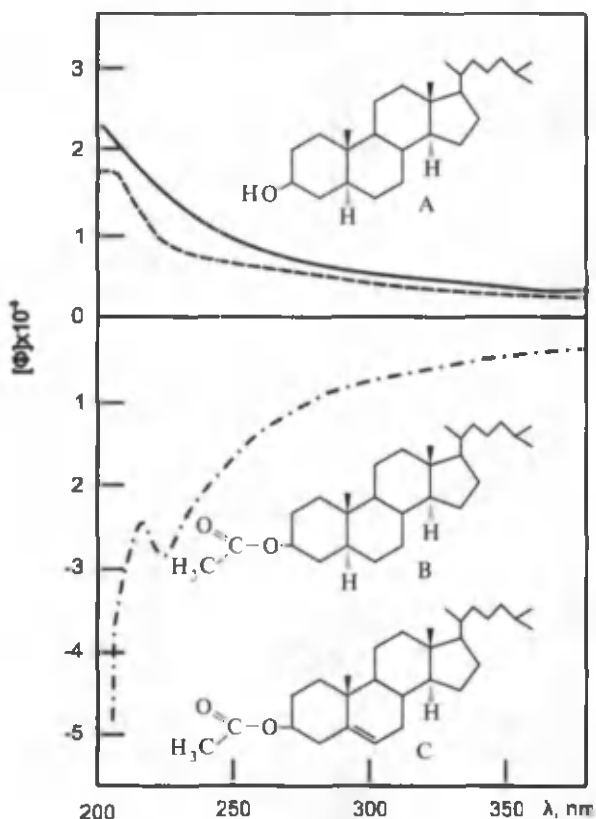
Lakton optik burilish ham uglerod konfiguratsiya bilan bog'liqligi o'rganilgan. Xadsonning „laktonlar qoidasi“ laktonlar optik faoliyatida gidroksil guruhi ta'siri va OBD ravon chiziqridan, asosan uning belgisi va amplitudasidan qisqa to'lqinlarda xulosalar qilingan.

Chunki, ularning Kotton effekti 250—200 nm da namoyon bo'ladi. Ko'rsatilgan parametrlarda bir qancha laktonlar OBD va AD chiziqlarini o'rganib, B. Klavn 1964-yil laktonlar uchun „sektorlar qoidasi“ ni e'lon qildi. Barcha olingan ma'lumotlar laktonlar va laktamlar OBD, AD chiziqlarida umumiyliyi mavjudligini taqqoslaydi va xulosalar ikkala sinfga ham taalluqli.

Lakton guruhida eng past energiyada o'tish $\pi_2 \rightarrow \pi_2^*$ va $n \rightarrow \pi_2^*$ g'alayonlanish natijasida sodir bo'lib, zaif yutilish — 200 nm dan yuqorida namoyon bo'ladi. Lekin o'sha maksimumda ikkala o'tish ham sodir bo'ladi. Chamasi, ularning yutilish intensivligi yaqin bo'lganidan diagrammada bir-biri bilan qoplanib ketgan. Shu bilan birga $n \rightarrow \pi_2^*$ o'tishiga muvofiq keladigan Kotton effekti katta to'lqin uzunligida bo'lishidan qat'iy nazar, musbat va manfiy fonlar AD chizig'ining uzun to'lqinlar davomi ostida qolib ketishi mumkin.

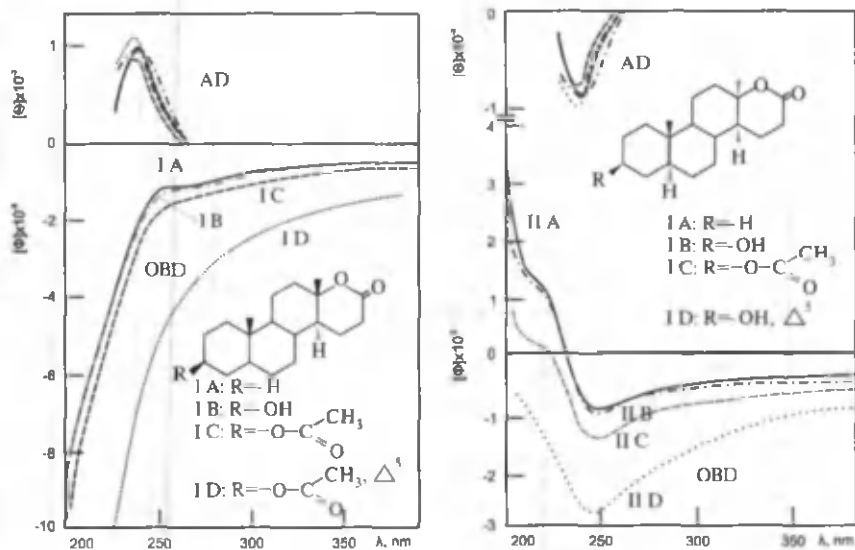


3.44-rasm. Ikkita 17-keto-17 α -oksa-D-gomosteroidlar OBD, AD egri chiziq-lari (erituvchi izooktan).



3.45- rasm. Xolestanol- 3 β (A) (—), Xolestanol- 3 β asetat (V) (-----), xolesterilatsetat (C) (- · - · - ·) OBD chiziqlari (erituvchi metanol).

Huddi II A ning OBD egri chiziqlrida 255 nm da manfiy ekstremum va kuchsiz uzunligida bukilish ikkinchi ekstremum yaqinligini ko'rsatdi. Shunday bo'lsa-da, Kotton effektining belgisi ishonchli ravishda manfiyligini belgisini aniqlash qiyinroqligi 260 nm da ekstrim kuchsiz va salbiy fon burilishi ta'sirida qolgan. 3.45- rasmda xolestanol- 3 β ning OBD musbat chiziqlari keltirilgan. Xolestanol - 3 β ning asetati OBD musbat chiziqlari nisbatan ozroq kattalikka ega. Xolesterolasetta kuchsiz manfiy Kotton effektida 220 nm da ega. Yuqoridagilar kabi 13 β - D-gomolaktonlar modifikatsiyalari (3.45- rasm) ko'rilsa ikki xil effekt borligi manfiy fon burilishi (lakton xromofori) va manfiy fonining ortib borishi (modifikasiya asorati) namoyon bo'ladi. AD spektrida barchasi musbat Kotton effektiga ega.



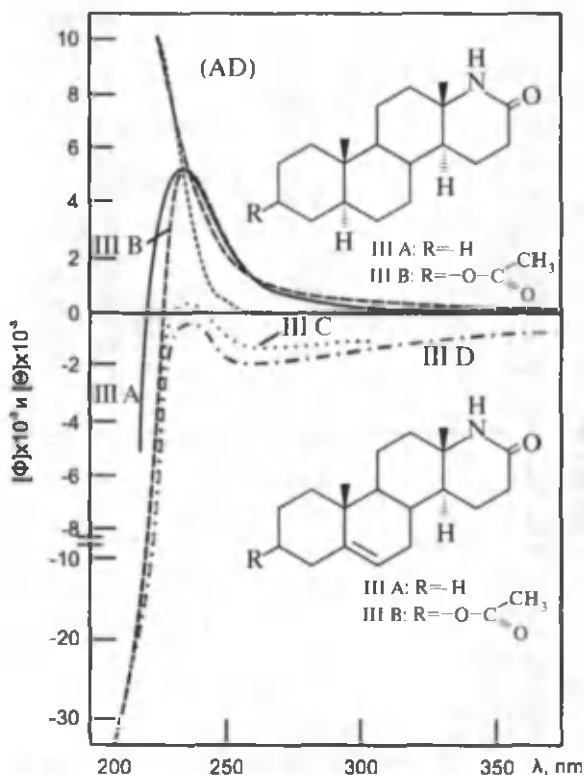
3.46- rasm. 17- keto- 17 α -oksa- D-gomosteroidlarning C₁₃ dagi modifikatsiyalarning OBD va AD chiziqlari.

D-gomolaktonlar OBD va AD Kotton effektlari chiziqlari D-gomolaktonlar nisbatan qisqa to'liqlar tomon siljiganidan AD spektri maksimumni tahlil qilish qiyin (3.46- rasm). Lekin IIA va IIB birikmalar AD spektrlarida musbat Kotton effekti chiziqlari yaqqol ko'rinadi.

Laktamlarning (3.47- rasm, IIC, IID) OBD chiziqlari yanada manfiy burilishi kattaligi tomon siljigan bo'lib, tahminan 250 nm yaqinida psevdokstremum paydo bo'ladi, ya'ni manfiy fon nihoyat katta bo'lib, Kotton effektining musbat chiziqlarini pana qilib, bekitib qo'yadi.

Keyingi 3.48- rasmda aza- ketosteroidlarning OBD Kotton effekti kattaligi va belgilariga halqalarning aza- va keto- guruhlar o'rni turli funksional guruhlarning joylashuvi boshqa ta'sirlari ko'rsatilgan.

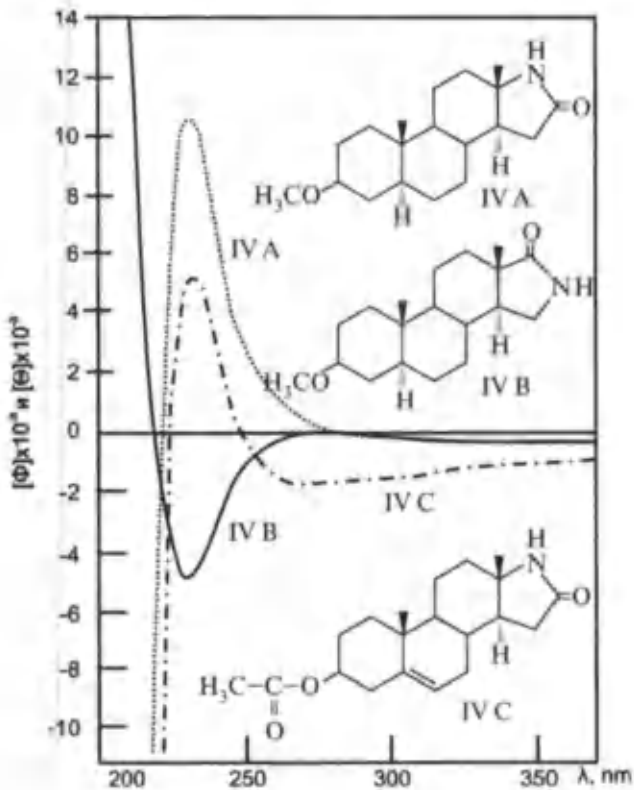
Xinolizidin va uning turli hosilalari ko'pgina tabiiy birikmalari tarkibida turlicha tarkib va konformatsiyalarda uchraydi. Xinolizidin alkaloidlari qo'pincha amid karbonili, turli funksional guruhlar va qo'shbog'lar saqlagan va kondensirlashgan holda uchraydi va ularning istalgan uglerod atomiga turli atomlar yoki guruhlar birlashtirishi mumkin. Shuning uchun biz OBD metodini



3.47- ras. 3β-17α-aza-D-gomosteroidlar A va B halqalari modifikatsiya xossalari OBD, AD egri chiziqlari (erituvchi metanol).

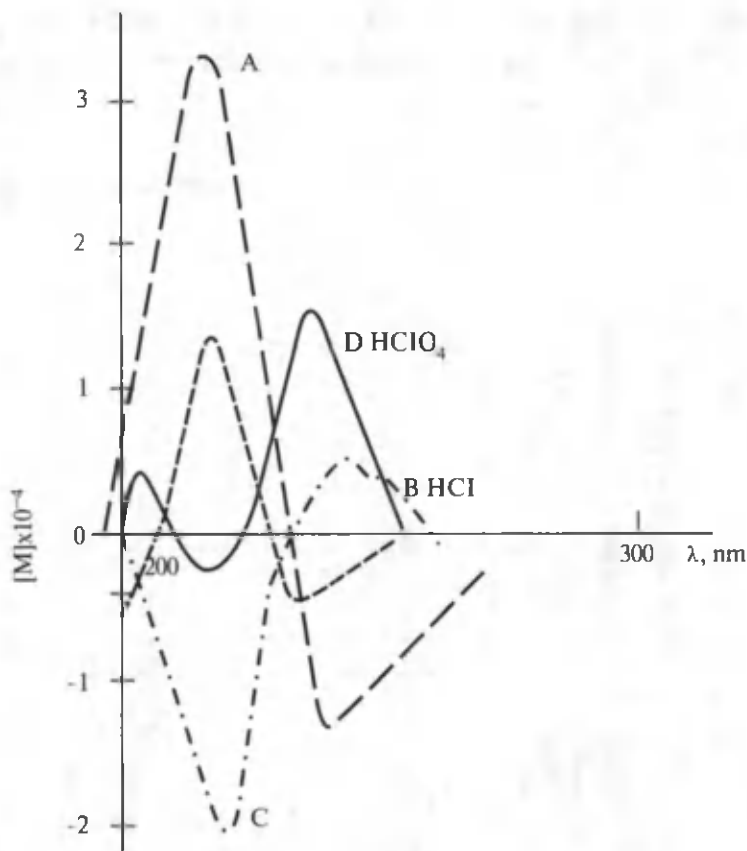
tarkibida laktam, tutashgan lakton va α-piridon xromoforlari saqlagan xinolizidin va bis-xinolizinlar absolyut konfiguratsiyalarini aniqlash uchun qo'llashni tadqiq qilishni boshladik.

Shu maqsadda α-izolupani (A), (+)-afillin (B), (+)-17-oksosportein (C) va (+)-afillidin (D) OBD egri chiziqlarini turli erituvchilarda (metanol, tetragidrofuran, suv) oldik. Bu moddalarda egri chiziqlar belgisi, amplitudasi va formasi asosan erituvchi tabiatiga bog'liq emas. Ularning (A-C) UB-spektrlarida 210 nm atrofida kuchli yutilish maksimumi bo'lib, D da yutilish, molekulasida laktam karbonili azot atomi orqali qo'shbog' bilan tutashgani tufayli 30 nm uzun to'lqin tomon siljigan. Shuning uchun ham ularni OBD spektrida optik egri chiziqlar yutilishi koeffitsiyenti kuchsiz bo'lganidan UB kuchli yutilish to'lqinlari bilan yopib qo'yadi.



3.48- rasm. 17- aza- 16 ketosteroidlar (IV A, IV B) va 16- aza- 17- ketosteroid (IV C) OBD chiziqlari.

Bu alkaloidlar (D dan tashqari) OBD larida 230 nm atrofida oddiy Kotton effektini berib, ularning belgisi karbonil xromofori *sis-*, yoki *trans-* xinolizinda joylashganini ko'rsatadi. Lekin karbonil guruhi tashqi yoki ichki halqadaligi ta'sir qilmasdan, aylanishning molekulyar amplitudasiga katta hissa qo'shadi. Xuddi shunday *sis-*, yoki *trans-* xinolizidin ham aylanish molekulyar amplitudasiga ta'sir qiladi (A-48260, B-30770, C-18000). OBD chiziqlarida kuzatiladigan dastlabki ekstremum siljishi va laktam halqa konformatsiyasi o'rtasidagi bog'liqlik ularning kimyoviy hususiyatlari va (C) ning turg'unligida ham namoyon bo'ladi (A, B-232 nm, C-227 nm).



3.49- rasm. Sparteiyen alkaloidlari OBD chiziqlari. A (-) α -izolupanin, B (+)-afillin, C (+)-17-oksosparteini, D (+)-afillidin.

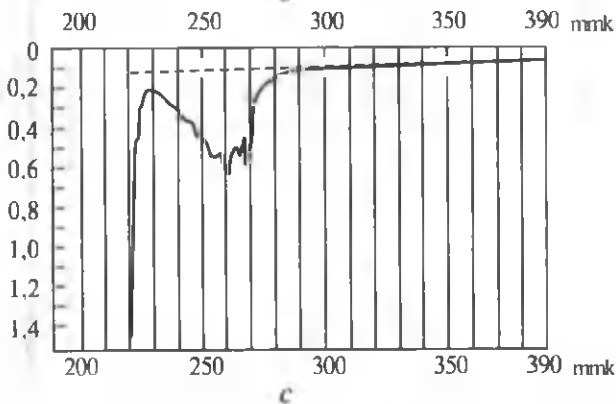
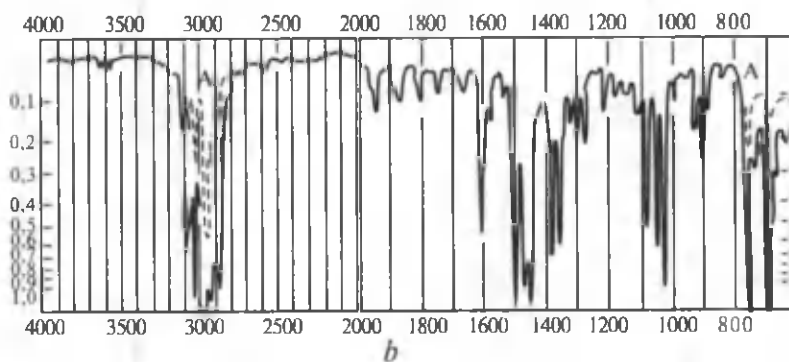
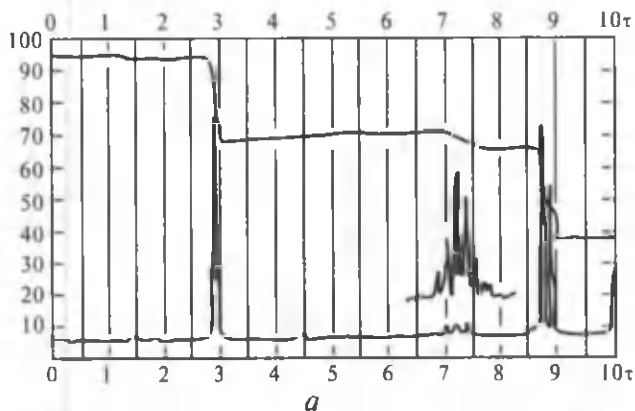
Afillidin (D) UB-spektrida 240 nm da $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ intensiv yutilish namoyon qilsada, uning optik faol nur yutishi 16 nm ga siljigan bo'lib, yetarli darajada aniq uchta ekstremum ko'rsatadi; uchinchi ekstremumning burilish kattaligi boshqa alkaloidlar ko'rsatkichlarga qarshi o'laroq kattaligi bilan ajralib turadi.

Alkaloidlarning OBD spektrlarini kislotali sharoitda olingan, optik faol yutilish siljishi sezilarli darajada qayd etilmagan bo'lsa-da, molekulyar amplitudasi ikkinchi ekstremumda ko'tarilgan.

Demak, spartein qatoridagi laktam xromofori saqlagan alkaloidlar OBD chiziqlarida Kotton effekti belgisi va kattaliklari ularning konfiguratsiya va konformatsiyalarini to'la tavsiflaydi.

Modda tuzilishini aniqlashda IQ, UB YaMR, OBD va mass-spektrlaridan kompleks foydalanish

1-misol. Molekulyar massasi 120 ga teng bo'lgan suyuq ug-levodorodning YaMR (a), IQ (b) va UB- spektrlari (c) quyidagicha:



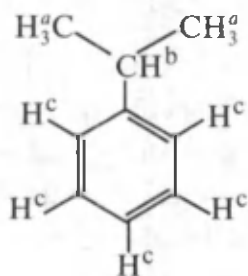
Har uchala spektr ham — IQ, 1800 va 750 sm^{-1} , YaMR - (protonlar sonini hisoblash) alkilmashingan benzol halqasi mavjudligini ko'rsatadi.

120 uglerod birligiga teng molyar massaning 43 birligi izopropil guruh hissasiga to'g'ri keladi. Buni YaMR spektrdagi protonlar intensivligi ham tasdiqlaydi.

YaMR- spektr: a 8,8 m.h; b 7,2 m.h; s 2,9 m.h. $J_{ab}=7\text{Hz}$; c proton signali metil guruhlar protonlari (a) bilan ta'sirlashishi tufayli yettita cho'qqi hosil qiladi. Rasmda ularning faqat beshtasi aniq ko'rinadi. Aromatik halqaning beshta protoni magnit ekvivalentdir. Kimyoviy ekvivalent emas, chunki turlicha kimyoviy faollikka ega.

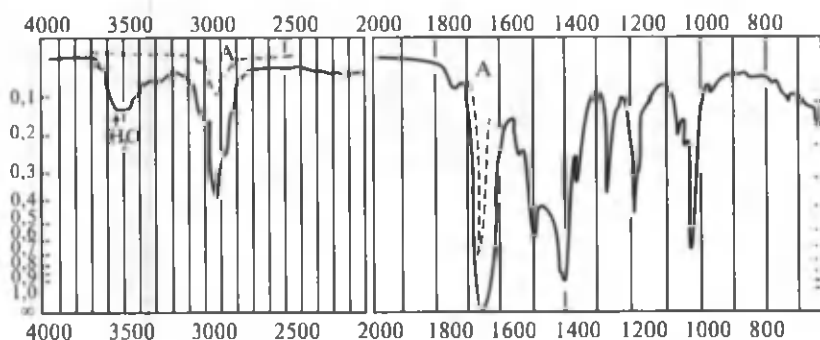
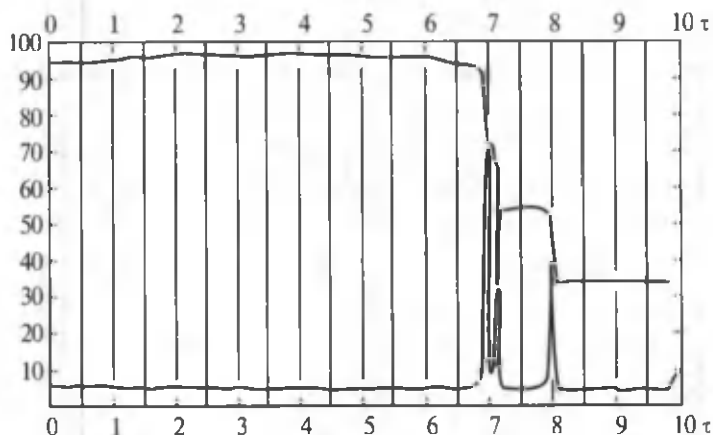
IQ- spektr. Fenil radikalidagi CH guruhlar tebranishlari ($3100-3030 \text{sm}^{-1}$); $1950-1650 \text{sm}^{-1}$) (monoalmashingan benzol halqasi); 1610, 1590 va 1500sm^{-1} (aromatik halqaning xarakteristik chastotasi); 760 va 700sm^{-1} , ν (CH, ν) monoalmashingan benzol halqasi; 1390 va 1370sm^{-1} (izopropil guruh).

UB- spektr. $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{mmk}$ (alkil almashingan benzol halqasi). Yutilish maksimumida nozik tuzilishlar kuzatilishi alkil almashingan aromatik halqa uchun xosdir.



Izopropilbenzol (kumol)

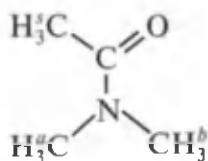
2-misol. Birikmaning molekulyar massasi 87. Gigroskopik suyuqlik. C,N,O elementlarini saqlaydi. UB sohada tiniq. Uning YaMR va IQ- spektrlari quyidagicha:



YaMR- spektrdagi uchta cho'qqi o'zaro bog'lanmagan metil guruhlar mavjudligini ko'rsatadi. Ulardan kuchsiz maydonda kuzatiladigan ikkitasi bu guruhlar bevosita azot yoki kislorod atomi bilan bog'langanligidan dalolatdir. IQ- spektrdan ko'rinadiki, molekulada NH guruh mavjud emas va 1670 cm^{-1} (spektr CCl_4 da olingan) dagi yutilish maksimumi uchlamchi amiddagi karbonil guruhga muvofiq keladi.

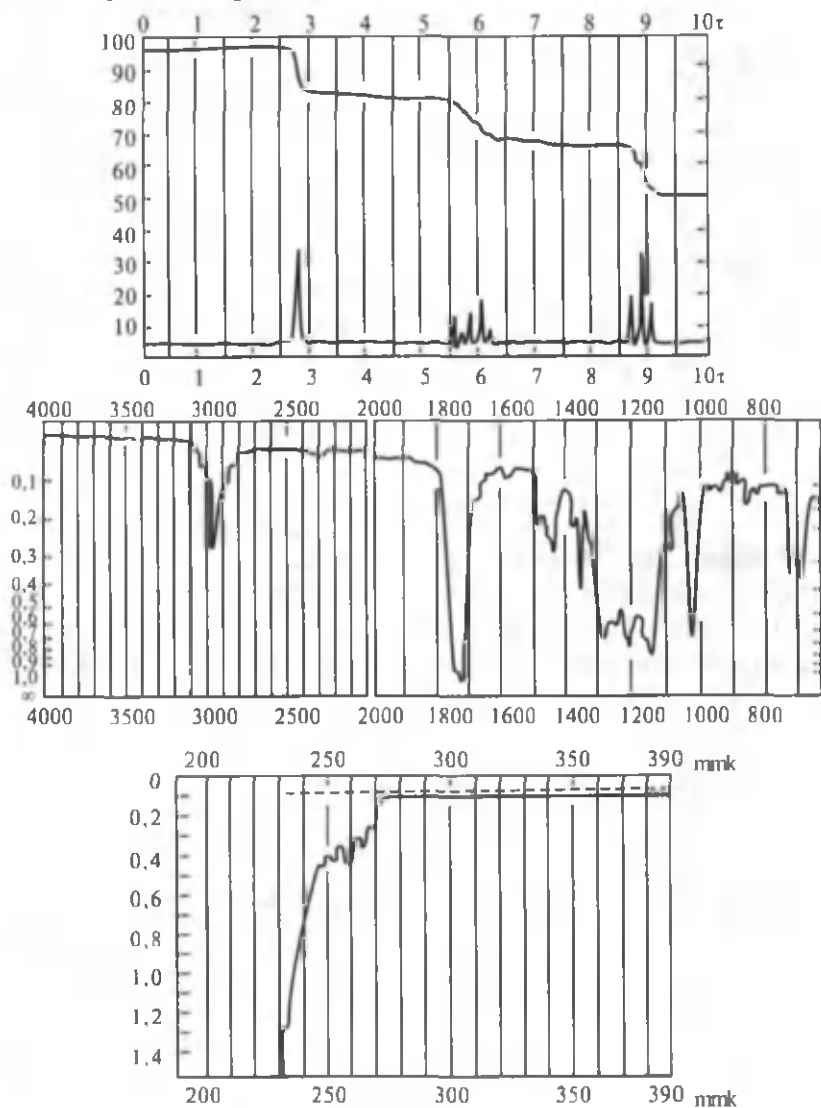
YaMR- spektr. a 8,03 m.h; b 7,15 m.h; s 7,0 m.h.

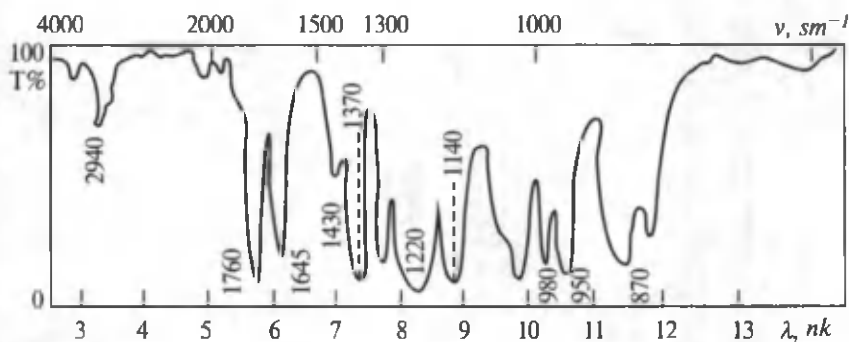
IQ- spektr. Amid tarkibidagi karbonil guruh 1670 cm^{-1} ; (ν_{CO});



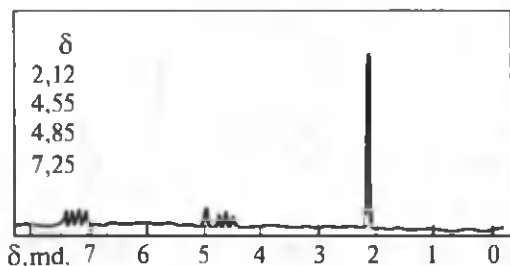
N, N- dimetilasetamid

3-misol. Birikma - $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ suyuqlik. Uning YaMR, IQ - va UB spektrlari quyidagi ko'rinishga ega:





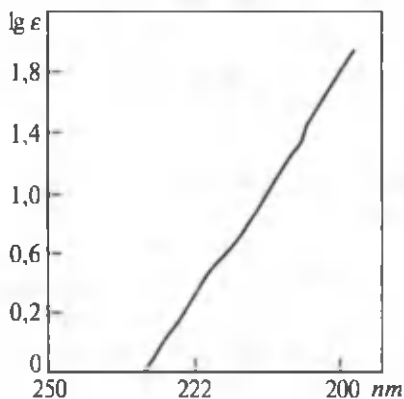
IQ spektr

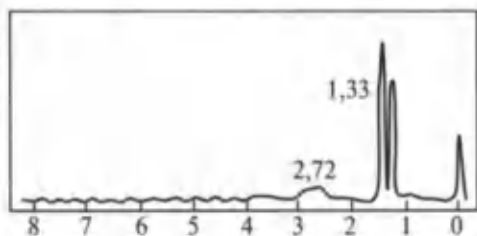
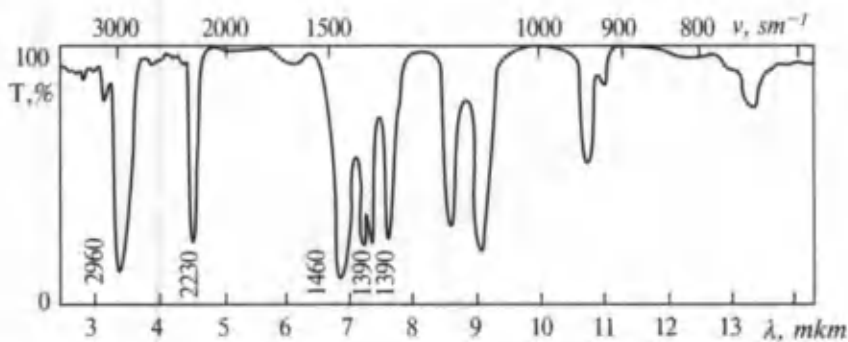


YaMR spektr

YaMR- spektr: $\delta = 2,12$ m.h. (singlet). Karbonil guruh yonida joylashgan metil guruhining signali. Vinil guruhidagi metilen vodorodlari multiplet hosil qiladi: $\delta = 4,5 - 5$ m.h. Murakkab efir guruh CH_3COO ta'sirida metin guruhining protoni signali kuchli maydon tomon — $\delta = 7,22$ m.h siljigan. UB- spektrdagi maksimum murakkab efir guruhi (CH_3COO) ga tegishli.

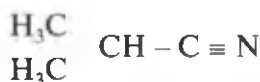
5-misol. Birikma $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2$ empirik formulaga ega. Uning UB, IQ va YaMR- spektrlari asosida tuzilishini aniqlang.





$\nu = 2960$ va 1460 cm^{-1} da kuzatiladigan intensiv maksimum birikmada metin guruhi mavjudligini ko'rsatadi. $\nu = 2230 \text{ cm}^{-1}$ dagi yutilish nitril guruhi, 1390 va 1370 cm^{-1} ga muvofiq keluvchi duplet esa geminal holatda joylashgan dimetil guruhlari uchun xos.

Demak, birikma uchun



tuzilish o'rinlidir. YaMR-spektr ushbu tuzilishni tasdiqlaydi. $\delta = 1,33$ million hissalariga muvofiq keluvchi duplet metin guruhiga qo'shni ikkita metil, $\delta = 2,72$ m. hissalaridagi signal esa metil radikallar bilan yonma-yon joylashgan metin guruhi signalini bildiradi.

6-misol. Noma'lum moddaning geptandagi eritmasi UB sohada 275 nm da energiya yutadi. $\epsilon_{\text{max}} = 14,5$. Xuddi shu moddaning metil spirdagi eritmasida bu maksimum $271,5 \text{ nm}$ da kuzatiladi. IQ-spektri 1578 va 1390 cm^{-1} da maksimumlarga ega. YaMR-spektrida $4,27$ m. h da yagona signal mavjud. Ushbu ma'lumotlarga tayanib modda uchun qanday tuzilish formulasi tavsiya qilish mumkin? Funktsional guruh bilan bog'langan qismni

fenil radikaliga almashtirilsa, moddaning UB- spektrida o'zgarish bo'ladimi va bu qanday o'zgarish bo'lishi mumkin?

Ekstinksiya — ϵ_{\max} ning qiymati kichikligi nazarga olinsa, ta'qiqlangan o'tish to'g'risida so'z borayotganligi ma'lum bo'ladi. Yutilish maksimumining o'rnini va erituvchining ta'siri shuni ko'rsatadiki, bu $n \rightarrow \pi^*$ o'tishdir. Bunday o'tishlarni odatda karbonil, nitro, — nitrozo, — tiokarbonil guruhlar beradi. IQ- spektrdagi 1390 cm^{-1} va 1578 cm^{-1} ga muvofiq keluvchi intensiv yutilish chiziqlar nitroguruhning ν_{simm} va ν_{antisimm} tebranishlariga xos. YaMR- spektrdagi yagona signal va kimyoviy siljishning qiymatidan metil radikali nitroguruh bilan yonma- yon joylashgan degan xulosa kelib chiqadi.

U holda bu birikma nitrometan deyish o'rinli. Agar metil radikalini fenilga almashtirilsa, olinadigan nitrobenzolda $n \rightarrow \pi^*$ o'tish yuzaga keladi va bu batoxrom siljishga sababchi bo'ladi.

Bunday o'tish nitroguruhdan tashqari karbonil, nitroza, tiokarbonil va o'zida umumlashmagan elektron jufti tutuvchi boshqa atom va guruhlar uchun ham xos. Birikmaning IQ- spektrida 1390 va 1578 cm^{-1} da kuzatiladigan intensiv maksimumlar nitroguruhning muvofiq ravishda simmetrik (ν_s) va antisimmetrik (ν_a) tebranishlariga muvofiq keladi. YaMR- spektrdagi yagona signal metil guruhi nitroguruh bilan yonmayon joylashganligini ko'rsatadi. Demak, birikma nitrometandir. Nitrometandan nitrobenzolga o'tilganda yutilish maksimumining to'liq uzunligi katta bo'lgan soha tomon — batoxrom siljishini nitroguruh va halqa o'rtasida tutashish vujudga kelishi bilan tushuntirish mumkin.

7-misol. Ko'zdan yosh oqizuvchi $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2$ tarkibli suyuqlik quyidagi spektral xarakteristikalariga ega.

YaMR spektr: 4,2 m.h. da signal (erituvchi CCl_4).

IQ- spektr: $\nu = 2960 \text{ cm}^{-1}$ (zaif signal), 1430 cm^{-1} (o'rtacha intesivlik), 1265 cm^{-1} (juda kuchli signal), 1165 cm^{-1} (kuchli signal), 710 cm^{-1} (juda kuchli signal). Shular asosida birikmaning tuzilishini aniqlang.

IQ- spektrning nisbatan oddiyliги molekula yuqori darajadagi simmetriyaga ega ekanligidan dalolatdir. 1265 , 1165 va 710 cm^{-1} dagi yutilish maksimumlari $\text{CH}_2 - \text{Cl}$ guruhning tebranishiga muvofiq keladi. Moddaning empirik formulasidan uning tarkibida uch bog' bor degan hulosaga kelib chiqadi. Lekin IQ- spektrda

C = C uchbog'ning yutilish maksimumi kuzatilmaydi. Bunga molekulaning simmetrikligi sababchidir. YaMR- spektrdagi yagona signal — $\delta = 4.2$ m. h esa, xlormetil guruhlar $-\text{CH}_2\text{Cl}$ bir-biridan ajratilganligini ko'rsatadi. U holda birikma uchun quyidagi tuzilish formulasini yozish o'rinli:



8-misol. Birikma $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ tuzilish formulasi-ga ega.

Uning IQ, UB va YaMR- spektrlari qanday bo'lishi mumkin?

Birikmaning IQ spektrida alkil CH (2970 cm^{-1}) va intensiv karbonil guruh (1720 cm^{-1}) ning yutilish maksimumlari, UB spektrida $\lambda = 270 \text{ nm}$ da maksimum, YaMR- spektrda esa etil guruhiga xos bo'lgan triplet ($\delta_{\text{CH}_3} \approx 1 \text{ m.h.}$) va kvartet ($\delta_{\text{CH}_2} \approx 2,4 \text{ m.h.}$) kuzatilishi zarur.

9-misol. Birikmaning empirik formulasi $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$. IQ- spektr 3300 cm^{-1} (enli maydon), 2300 cm^{-1} va 1715 cm^{-1} (enli maydon), UB- spektrda 262 nanometrda intensivligi uncha katta bo'lmagan maksimum, YaMR- spektrda esa $\delta = 11$, shuningdek, $\delta = 2,12$ m. hissalarida intensiv singlet hamda 2,60 m. hissalarida triplet mavjud. Bu qanday birikma bo'lishi mumkin? IQ- spektr bu birikma karbon kislotalar sinfiga mansubligini ko'rsatadi. Enli maydon bog'langan OH guruhning valent tebranishlari, $\nu \approx 3300$ va 2300 cm^{-1} hamda 1715 cm^{-1} dagi kuchli maydon alifatik karbon kislotalarining karbonil guruhi uchun xos. Karboksil guruh protoni YaMR- spektrda $\delta = 11,0$ m. hissalarida signal beradi. $\delta = 2,12$ m. hissalarida joylashgan intensiv singlet esa keton karbonili yonidagi CH_3 guruhning signalidir. $\delta = 2,60$ m. hissalaridagi triplet ikkita metilen guruhlariga muvofiq keladi. Bu metilen guruhlar karbonil va karboksil guruhlar yonida joylashgan. UB- spektrdagi intensivligi uncha katta bo'lmagan yutilish maksimumi ($\lambda = 262 \text{ nm}$) boshqa atom va guruhlar bilan tutash bo'lmagan keto - guruhi mavjudligini ko'rsatadi.

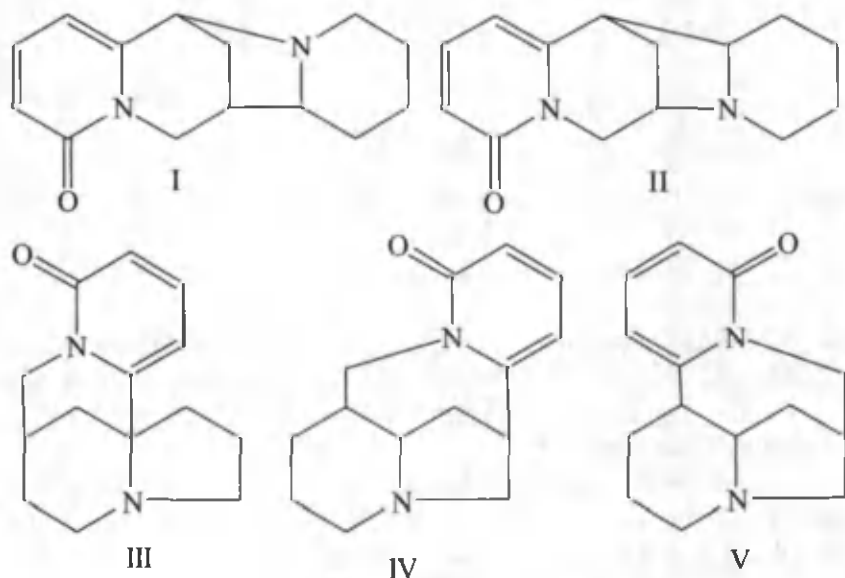
Yuqoridagi ma'lumotlar asosida $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{O}) - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

birikma uchun tuzilish formulasini tavsiya qilish mumkin.

Turli sinf birikmalarining tuzilishini aniqlashda IQ, UB, YaMR- spektroskopiyalarning birgalikdagi tadbiqiga oid ko'plab misollar keltirilgan*.

10-misol. 1932- yilda O'rta Osiyoda keng tarqalgan Leontise (*Leontise Ewersmannii*) o'simligidan A.P. Orexov leontidin deb nomlangan yangi alkaloidni ajratib olgan [88]. Keyinchalik T.F. Platonova, A.D. Kuzovkov uning tarkibi $C_{14}H_{18}N_2O$ bo'lib, ikkita qo'shbog'ga egaligini aniqlaganlar [89].

Yuqorida ko'rsatilgan ma'lumotlarni Syuy Jen-Shen va A.D. Kuzovkov tasdiqlagan holda leontidin malekulasi tarkibida α -piridon guruhi mavjudligini (UB-spektr) va IQ-spektrida xinolizidin fragmentiga taalluqli «Trans-yutilish» chizig'i yo'qligini, xrom kislota bilan oksidlanganda $C_9H_{15}N(NH_2)(COOH)$ hosil bo'lishini aniqlab, uning kimyoviy tuzilishini quyidagi gipotetik formulalardan (I–V) biri bo'lishi mumkin deb bashorat qilganlar [90].

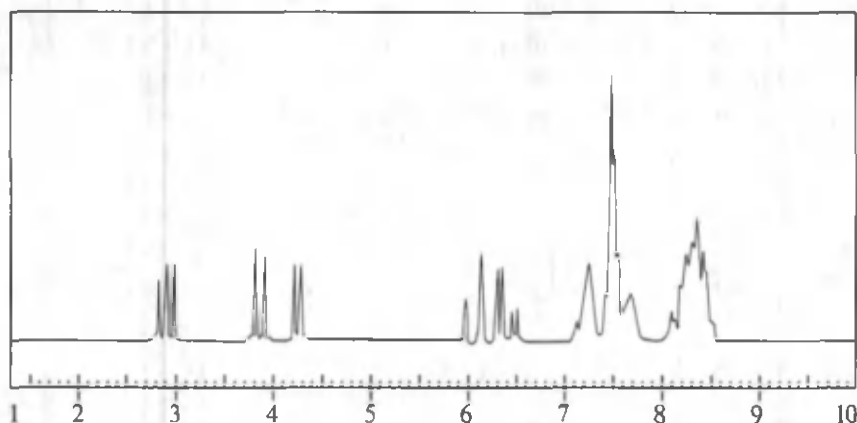


Bundan ayonki, leontidin adabiyotda ma'lum bo'lmagan alkaloidlarning yangi guruh namoyondasi bo'lgani uchun uning kimyoviy strukturasi to'la aniqlash ahamiyatlidir.

* Foydalanilgan adabiyot ro'yxatidagi [30] ga qarang.

Bu muammoni yechish uchun leontidindan, tetragidro-leontidin, oksoleontidin, 3,3- D_2 -tetragidroleontidin Jerrasi uslubi bo'yicha 2,2- D_2 -leontidanni tetragidro-leontidinni alyumodeyterid litiy bilan qaytarib hamda Xoffman reaksiyasi yordamida des-N-metilleontidinlarni ajratib olib, ularning IQ, UB-, YaMR- va mass-spektrlarini tadqiq qilishga kirishdik.

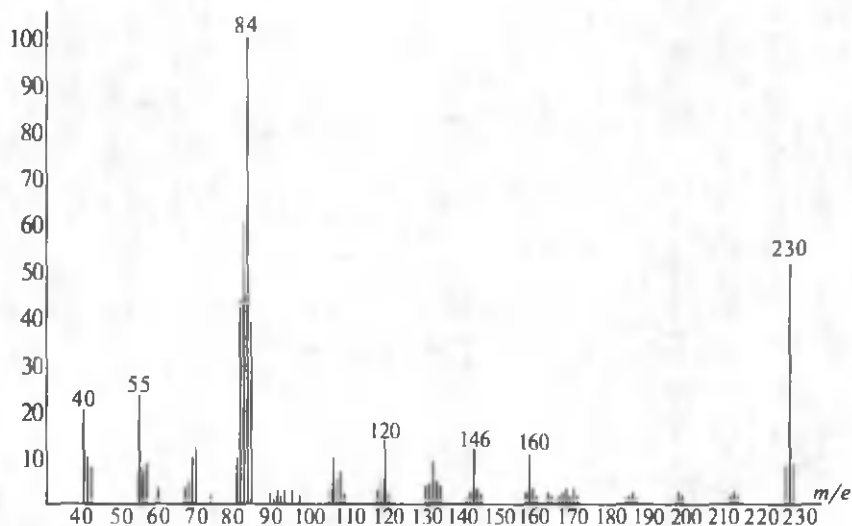
Leontidinning YaMR-spektrida α -piridon halqasidagi uchta protonlar signali mavjud bo'lib H_{β} 2,90 m.h, $H_{\beta\gamma}$ = 10 Hz, H_{γ} 3,88 m.h, $H_{\alpha\gamma}$ = 3 Hz, H_{α} 4,25 m.h, shu bilan bir qatorda α -piridonda azot atomi bilan bog'langan metilen guruh protonlarining multiplet signallari 5,97 m.h va 7-9,25 m.h. oralig'idagi signallar termopsin alkaloidini eslatadi.



1- rasm. Leontidinning YaMR-spektri.

Leontidin va uning xosilari mass-spektrlarida xinolizidin alkaloidlariga xos hamda ulardan farq qiluvchi ionlar signali borligi va uning molekulyar massasi 230 u.b - $C_{14}H_{18}N_2O$ (M^+) formulasini tasdiqladi.

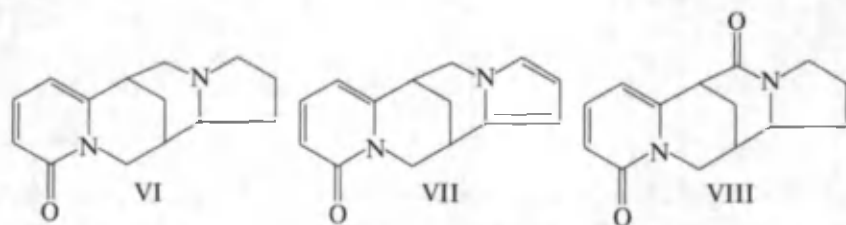
Leontidinni kuchli elektronlar tarami bilan bombardimon qilinganda hosil bo'ladigan m/e 160, 146 intensiv ionlar uning tarkibida 1,3-kondensirlashgan tetragidroxinolizon fragmenti mavjudligini va uning kamida yana bitta metilen guruhi bilan bog'langanini ko'rsatadi. Ionlar 96 va 84 m/e esa alkaloid malekulasi tarkibida *orto*-birikkan olti yoki besh a'zoli geterosikl ham borligini ko'rsatadi. Lekin spektrda m/e 98 ioni yo'qligi molekula tarkibida dikondensirlashgan pirrolidin fragmenti borligini ko'rsatadi.



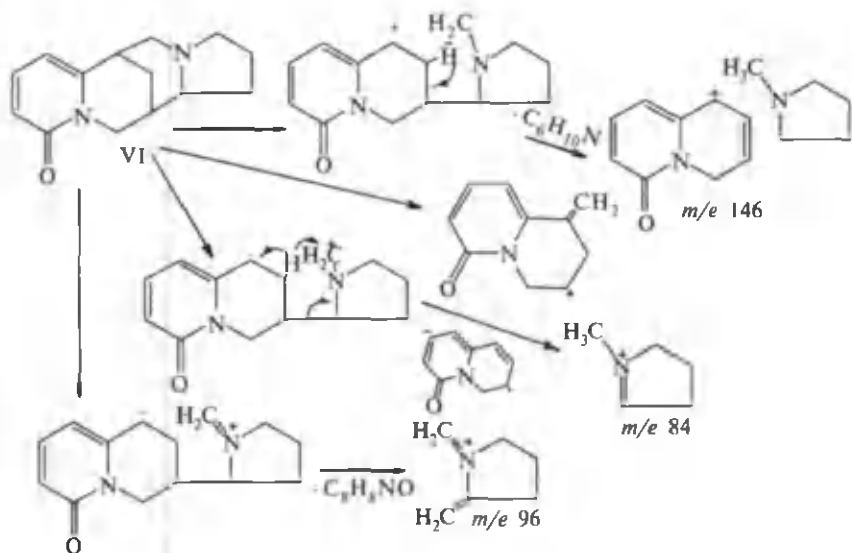
2- rasm. Leontidin mass-spektri.

Malumki, α -piridon va olti azoli o-geterotsikl saqlagan alkaloidlar (termopsin, anagirin) degidrogenlanganda 5 ta vodorod atomini ajratib, piridiniy asosini hosil qiladi. Leontidin esa tetradegidroleontidin (m/e 226) hosil qiladi. Reaksiyaning bunday borishi leontidin molekulasida orto-birlashgan pirrolidin halqasi mavjudligini tasdiqlaydi.

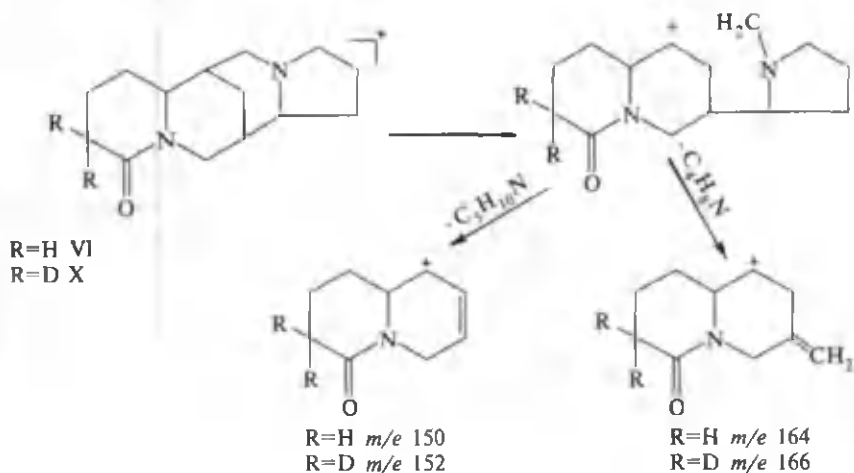
Leontidinning oksidlovchilar tasirida osongina oksoleontidin hosil bo'lishi, uning tarkibida ichki olti a'zoli halqa borligini taqozo etadi. Bu holat tarkibida leontidin saqlagan o'simliklar ko'pincha sitizin, spartein va matrin katori alkaloidlar manbaasi hisoblangani ularning biogenezi ham quyidagi formulalarni tasdiqlaydi: leontidin (VI), tetradegidroleontidin (VII), oksoleontidin (VIII).



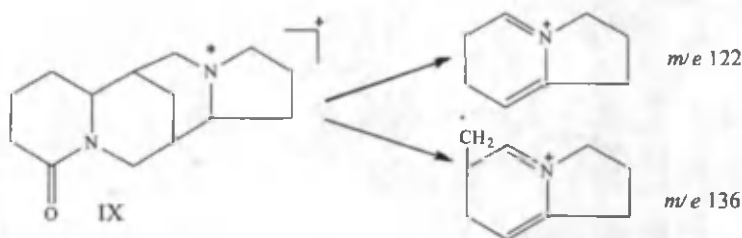
Unda leontidin fragmentatsiyasi quyidagicha bo'ladi.



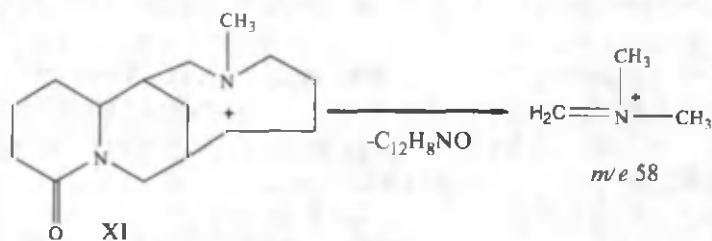
Tetragidroleontidin (IX) va uning 3,3-dideyteroanalogi (X) mass-spektrlarini taqqoslash natijalari ham leontidin parchalanishida m/e 160 va 146 ionlar leontidinning AB halqalaridan hosil bo'lishini ko'rsatadi. Shuning uchun ham (X) da 2 u.b. massaga siljish kuzatiladi.



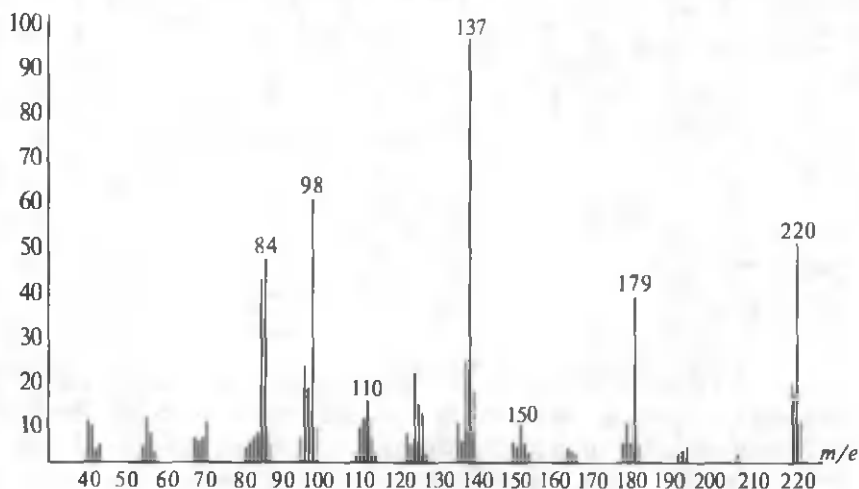
Tetragidroleontidin spektrida m/e 136 va 122 ionlar intensivligining keskin oshishiga leontidin malekulasidagi tutashgan qo'shbog'lar to'yinishi natijasida musbat zaryad CD halqada lokalizatsiya bo'lishiga imkon tug'ilganini ko'rsatadi.



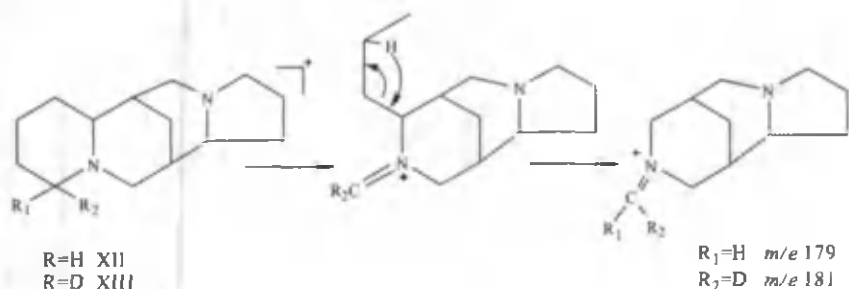
Geksagidrodes-N-metilleontidin (XI) mass-spektri *m/e* 58 ionining yuqori intensivligi va tetragidroleontidin (VI) parchalanishida hosil bo'ladigan ionlar intensivligi pasayganligi u ionlar asosan Xoffman reaksiyasi natijasida indolizidin (CD) halqa parchalanishini yaqqol ko'rsatadi.



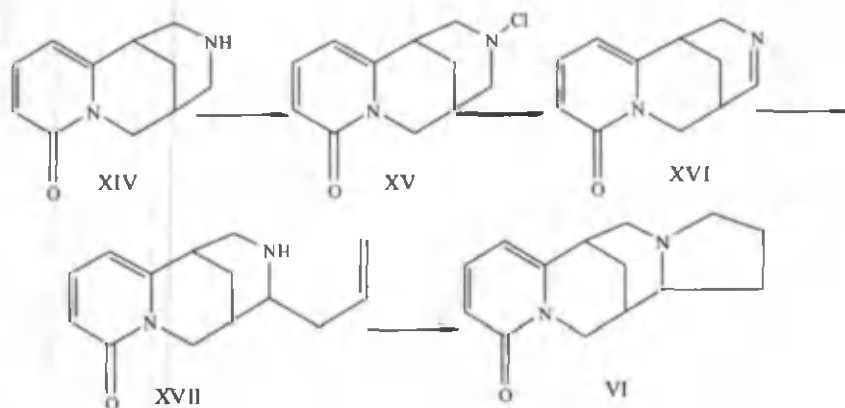
Leontidinning (XII) mass-spektrida molekulyar ion va A halqaning uglevodorod qismidan allil radikal eliminasia bo'lgach, eng intensiv ion *m/e* 179 namoyon bo'ladi va bu ion 2,2-D₂-leontidanda 2 u.b. massaga ko'payganligi parchalanish fragmentatsiyasi quyidagicha ekanini tasdiqlaydi:



3- rasm. Leontidin mass-spektri.

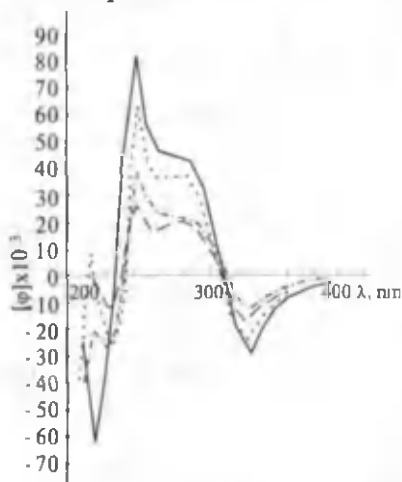


Xulosa qilib aytganda leontidin va uning yuqorida ko'rib chiqilgan barcha hosilalari uchun IQ-, UB-, YaMR- va mass-spektrlari olinib, ularning diagnostik parametrlari o'rganiladi. Leontidin alkaloidlar kimyosida yangi — xinilizido-indolizidin guruhining birinchi namunasi bo'lganligi sababli uni sintez qilishga kirishdik. Buning uchun sitizin (XIV) xlorli ohakning to'yingan suvli eritmasi bilan N- xlorisitizingacha (XV) xlorlandi. Hosil bo'lgan (XV) natriy gidroksidning metil spirtidagi eritmasida 11D₂-degidrositizin (XVI) hosil bo'lib, unga allilmagniy bromid tasirida allil guruh N=C- bog' bilan kondensatsiya natijasida N-allitsitizin (XVII) hosil bo'ladi va uni ammoniy yodid ishtirokida yodid kislotasi bilan qizdirilganda (230°C gacha) leontidin hosil bo'ladi.

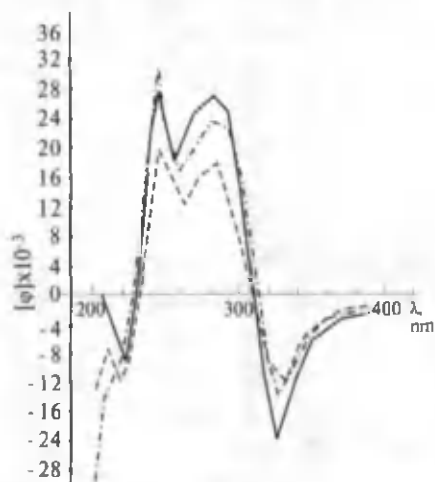


Leontidinning absolyut konfiguratsiyasini o'rganish uchun tarkibida α -piridon fragmentini saqlagan xinolizidin alkaloidlar namunalaridan bir qanchasi ularning eruvchanligi, kimyoviy tuzilishidagi o'xshashliklari, asimmetrik markazlari, geterotsiklik halqalar soni, joylashuvi va optik aktivligi tahlili asosida tanlab olindi.

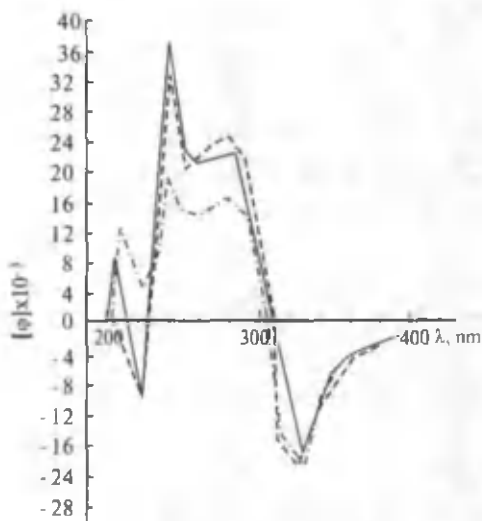
α -piridon xromofor saqlagan alkaloidlarning optik burilish dispersiyasi grafik dispersiyasi grafik tasvirlari ikkita Kotton effekti bilan xarakterlanib, UB-spektridagi ikkita yutilish maksimumiga muvofiq keladi:



4-rasm. OBD grafik tasvirlari:
Sitizin (-----), N- metilsitizin
(-----), N- atsetilsitizin (——),
disitizin- N, N₁- etan (-----).



5-rasm. OBD grafik tasvirlari:
N- butilsitizin (——), alteramin
(---), digidroalteramin (-----).



6-rasm. OBD grafik tasvirlari:
Leontidin (-----), Termopsin (- - -), Anagirin (-----).

Lekin UB-spektrlarda, moddalarning kimyoviy tuzilishi o'zgarishi natijasida kuzatiladigan siljish bo'lmaydi, ammo OBD grafik tasvirlarida ± 6 nm kuzatiladi.

Eng yuqori gipoxrom siljish *N*-atsetilsitizin spektrida, batoxrom - alterminda. Demak, C halqada joylashgan radikal tabiatiga qarab, siljish ro'yobga chiqishi mumkin. Chunki radikal C-halqa konformatsiyasiga ta'siri natijasida siljish hamda Kotton effektining amplitudasining va optik burilish kattaliklari ham o'zgarishlari kuzatiladi.

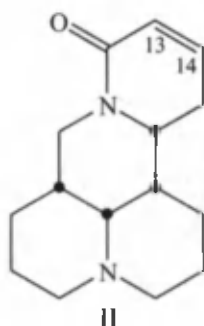
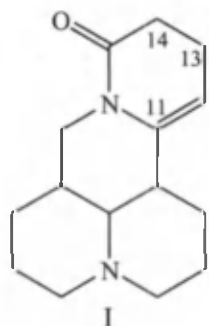
Birmuncha farqlar Kotton effekti kengligida ham ko'zga tashlanadi. Birinchi ekstremum kengligi 47–52 nm. α -Piridon saklagan alkaloidlar spektrida skelet effekti ekstremumlar kengligiga katta ta'sir etmaydi, lekin *N*-atsetilsitizin spektrida ikkinchi ekstremumning katta kengligi sitizin molekulasidagi karbonil Kotton effekti bilan *N*-atsetil guruh karbonili additivligi deb tushuntiriladn.

Leontidinning Kotton effekti bilan α -piridon saqlagan alkaloidlar hamda alteramin bilan bir xilligi ulardagi BC halqadagi 1,3- ko'prik hosil qilgan uglerodlarning bir xilda joylashganini tasdiqlaydi.

Alteramin sitizindan sintez qilinganligi hamda tinktorin bilan bir xilligi aniqlangach, uning konfiguratsiyasi 7R9R11R ekanligi ma'lum. Shuning uchun alteramindan leontidinni sintez qilish bilan 7R9R konfiguratsiyaga mansubligi tasdiqlandi. Leontidinning IQ-spektrida $2700\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ xuddi trans-xinolizidinlar spektridagidek holat qayd etiladi.

Demak, ateramindan sintez jarayonida uning 11R konfiguratsiyasi 11S ga o'tadi. Buni reaksiya keskin sharoitda olib borilishi va 11S - H_{aksial} *trans*-indolizidin konformatsiya energetik qulayligi bilan tushuntiriladi.

11-misol. Alkaloid Ya.I. Pakanayev, A.S. Sadiqov tomonidan paxikarpin ishlab chiqarilish jarayonida haydalmagan asoslardan ajratib olingan [93] va uni degidrogenlash natijasida oktadegidromatrin, digidrogoyebelinni oksidlash natijasida kahrabo, glutar kislotalar hosil bo'lishiga asoslanib kimyoviy tuzilishini aniqlaganlar (I) [94].

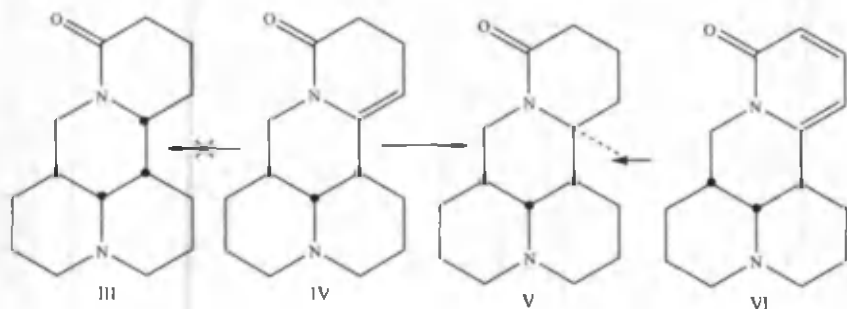


Goyebelin IQ-spektrida qo'shbog', amid karbonili hamda trans-xinolizidiga taalluqli tebranishlar mavjudligi ma'lum. Undan tashqari avtorlar UB-spektrida 262 nm absorbsiya borligini aniqlashgan va LiAlH_4 ta'sirida dezoksodigidrogoyeben olingan.

Matrin guruhiga kiruvchi bir qator $\text{C}_5\text{-C}_{17}$, $\text{C}_7\text{-C}_{11}$ uglerodlarda qo'shbog' saqlagan alkaloidlar xossalarini taqqoslab goyebelning yangi (II) muvofiq kelishini taklif etdik. Chunki

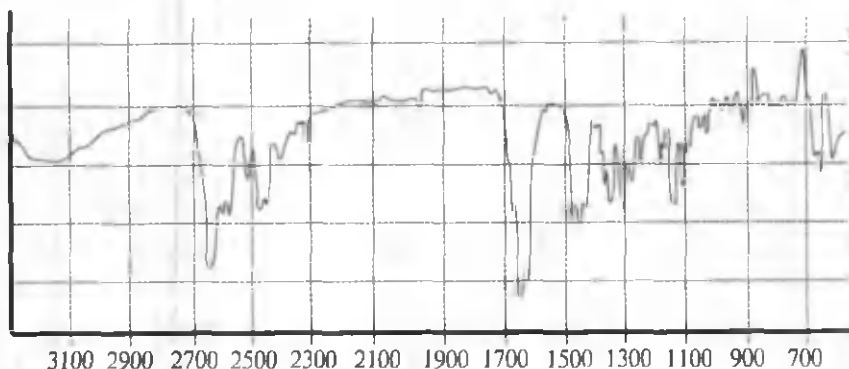
matrin skeletining istalgan qismida $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-}\overset{|}{\text{N}}\text{-}\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}\text{-}$ guruh saqlasa UB-spektrida $\lambda=240$ nm da yutilish maksimumi, LiAlH_4 ta'sirida

faqat dezokso-birikma hosil bo'ladi. Agar $\text{-}\overset{|}{\text{N}}\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-}\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}\text{-}$ saqlasa $\lambda=262$ nm bo'lib, α -, β -to'yinmagan ketonlar kabi dezoksodigidro-birikma hosil qiladi. Shunga qaramasdan X.A. Aslanov va b. (II) kimyoviy tuzilish bo'lsa goyebelin YaMR-spektrida bitta emas, ikkita qo'shbog' protoni signali bo'lishi kerak. Vaholangki uning spektrida faqatgina bitta protonga ekvivalent triplet shaklida (τ 3.9 m.d, $J=5$ Hz) mavjudligini aniqlashgan va digidrogoyebelin (IV) matrin qatorining yangi to'rtinchi *trans*-izomeri deb da'vo qildilar [93]. Haqiqatda esa goyebelin strukturasi qo'shbog' $\text{-C}_{11}=\text{C}_{12}\text{-}$ bo'lganida uning digidro- hosilasi matrin (V) bo'lar edi. Chunki kimyoviy strukturasi ma'lum bo'lgan soforaminni gidrogenlashda faqat matrin (V) hosil bo'ladi xolos.



Bu qarama-qarshi xulosalarga uzil-kesil nuqta qo'yish uchun yuqoridagi mualliflarning natija va xulosalarini amaliy jihatdan tekshirish vazifasini zimmamizga oldik.

Buning uchun paxikarpin sanoatda haydalişidan keyin qolgan alkaloidlar qoldig'idan suyuqlanish temperaturasi 230°C ga teng bo'lgan alkaloidni ajratib oldik va uning barcha fizik-kimyoviy xossalarini o'rganib, uning goyebelin bilan bir xilligini aniqladik. Goyebelinning IQ-spektrida quyidagi yutilish piklari mavjud bo'lib, ular: 2770, 2750, 2680 sm^{-1} -trans xinolizidin, 1670 sm^{-1} qo'shbog', 1660, 1645 sm^{-1} laktam karbonili mavjudligini ko'rsatadi.



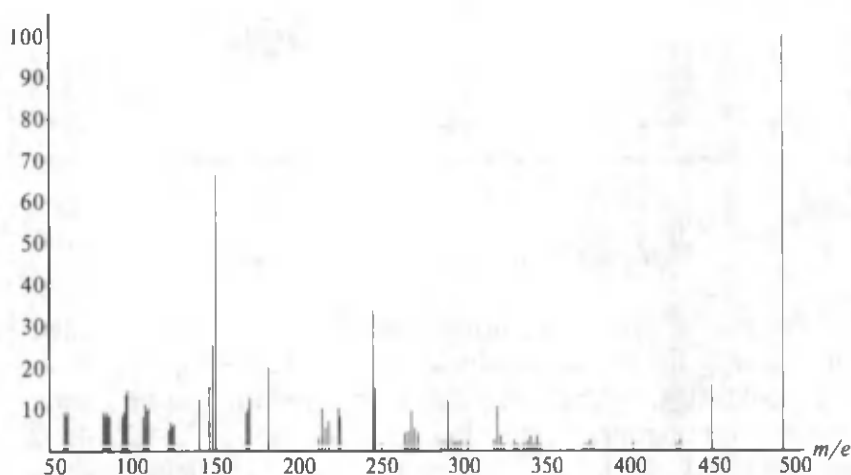
7-rasm. Goyebelin IQ-spektri.

Goyebelin mass-spektrida molekulyar ion - M^+492 ekanligi ma'lum bo'lib, uning tarkibi $C_{30}H_{44}N_4O_2$ empirik formulaga mos keladi.

UB-spektrida yutilish maksimumi va uning intensivligi ($\lambda=262 \text{ nm}$, $\lg \epsilon=3,30$) goyebelin molekulasida faqat bitta

xromofor guruh >C=C-C(=O)N< mavjudligini ko'rsatadi. Goyebelinning LiAlH_4 bilan kimyoviy reaksiyasida opponentlarimiz qayd qilinganidek faqatgina kislorodsiz geterotsiklik birikma emas, yana ikkita modda hosil bo'lib, ularni xromatografik usulda ajratib olganimizda $167-169^\circ\text{C}$ da suyuqlanuvchi (M^+464) - didezoksogoyebelin (VI) va $235-237^\circ\text{C}$ da suyuqlanuvchi (M^+466) - didezoksodigidrogoyebelin (VII) hosil bo'ladi. Reaksiyaning bunday yo'nalishda borishi goyebelin molekulasida bitta α,β - to'yinmagan amid guruhi hamda bitta amid karbonili mavjudligini ko'rsatadi. Shuning uchun ham didezoksogoyebelin (VI) ning perxlorat tuziga NaBH_4 ta'sir ettirilganda qo'shbog' o'zgarmaydi. Aksincha, katalitik gidrogenlashda osongina didezoksodigidrogoyebelin (VII) hosil bo'ladi. Demak qo'sh-bog' azot atomidan izolirlashgan holatda joylashgan.

Goyebelin va uning hosilalari mass-spektrlarini qiyosiy o'rganish natijasida uning kimyoviy tuzilishiga xos diagnostik piklar aniqlandi.

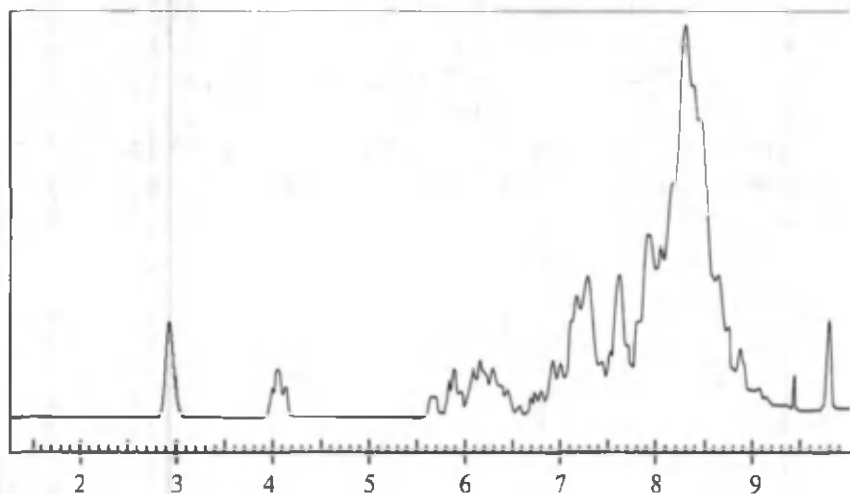


8-rasm. Goyebelin mass-spektri.

Goyebelin elektronlar tarami bilan bombardimon qilinganda $\text{M}^+(\text{m/e } 492)$, $\text{m/e } 449 (\text{M}-43)^+$, $246 (\text{M}+1)^{++}$ va $224,5 (\text{M}-43)^{++}$ piklar hosil bo'lishi uning qo'shloq tarkibga ega ekanligini

to'la tasdiqlaydi. Molekulyar ionning fragmentasiyasida asosan M^{++} hamda M^+ ning bir xil ikkita ionga parchalanishi natijasida m/e 246 hosil bo'lishi va keyingi fragmentasiyalarni matrin tipidagi alkaloidlar bilan solishtirganda ularning juda yaqinligi namoyon bo'ladi.

Goyebelinning YaMR-spektrini tahlil qilish shuni ko'rsatdiki, haqiqatan ham uning spektrida X.A. Aslanov, Yu.K. Kushmuradov, U.N. Zaynutdinov, A.S. Sadikovlar [95] ta'kidlaganidek, $\tau=3,9$ m.h. olefin protoniga mansub triplet mavjud. Biroq uning integral intensivligi molekuladagi protonlar yig'indisining 44 dan bir qismiga ekvivalent xolos.

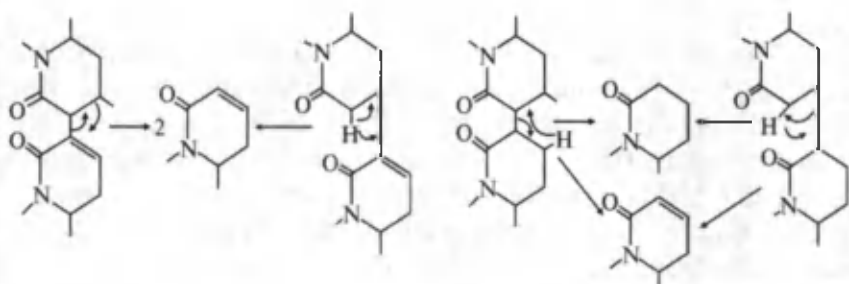


9-rasm. Goyebelinning YaMR-spektri.

Yuqorida qayd etilganidek didezoksogoyebelinning $NaBH_4$ bilan reaksiyaga kirishmasligini inobatga olsak ham goyebelinning UB-spektridagi $\lambda=262$ nm yutilish maksimumi va uning intensivligi qo'shbog'ning o'rni bitta molekulaning $-C_{13}=C_{14}$ da C_{14} ga $C_{15}H_{23}N_2O$ birikkanini yaqqol ko'rsatadi. Dastlabki izlanishlarimizdan ma'ulmki, agar matrin skeletining C halqasida qo'shbog' bo'lsa A va B halqalarida uglevodorod radikallar eliminatsiya bo'lganida, hamda D halqa ajralganda hosil bo'lgan ionlar 2 a.m.b. ga kamayish tomonga siljiydi va intensivligi jiddiy ravishda farq qiladi. Huddi shunday tavsifni qo'shbog' A va B halqalarda bo'lganda ham kuzatish mumkin. Goyebelinning mass-spektrida

kuzatiladigan piklar sofokarpinning spektrida ham mavjud. Lekin digidrogoyebelini (M^+494) spektrida molekula parchalanish natijasida m/e 248 va m/e 246 taxminan bir xil intensivlikda paydo bo'ladi. Demak, goyebelinning parchalanishida uning qo'shbog'i bo'lmagan qismdan ham sofokarpin ioni paydo bo'lar ekan. Digidrogoyebelini mass-spektrida esa ikki xil - sofokarpin va matrin ionlari paydo bo'ladi.

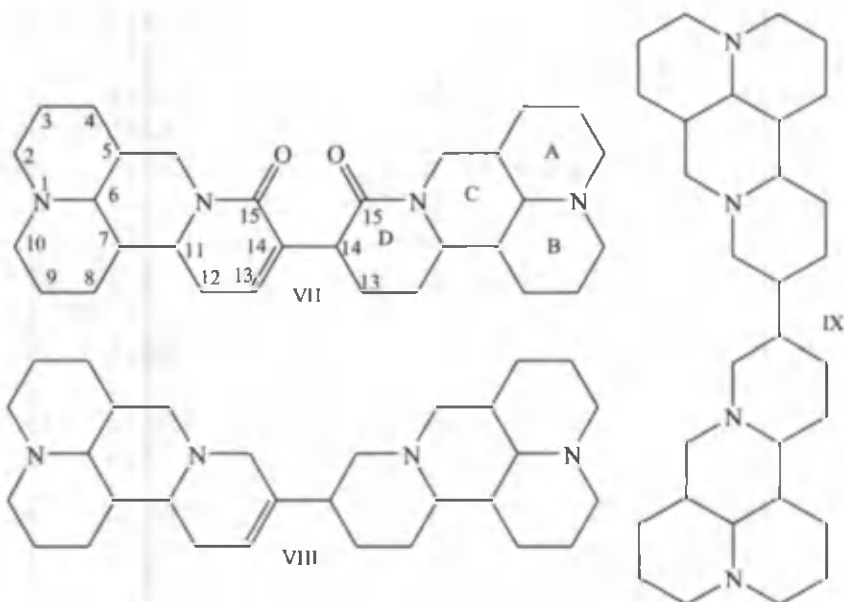
Didezoksodigidrogoyebelini spektrlarida m/e 234 da piklar guruhi paydo bo'lib, $C_{15}H_{26}N_2 - C_{15}H_{23}N_2$ tarkiblarga mansub bo'lgan to'yingan va to'yinmagan matridinlar parchalanishida yuzaga keladigan ionlar mavjud bo'ladi. Xulosa qilib shuni ta'kidlash mumkinki, goyebelini va uning hosilalari mass-spektrlarini tahlil qilib, alkaloid uchun bir-biridan sofokarpinning C_{13}^+ yoki C_{14}^+ orqali birikkan ikki xil kimyoviy tuzilishni taxmin qilish mumkin.



Matrin qatoridagi alkaloidlarda laktam karboniliga yonmayon joylashgan vodorod atomlari deyteriyga almashtirilganda ularning mass-spektrlarini o'rganish maqsadida goyebelinni uzoq daddatda D_2O bilan $KHCO_3$ ishtirokida qizdirib, ijobiy natija olinmadi.

Agar goyebelining (VII) mansub bo'lmaganida albatta matrinil qismidagi karbonildagi singari ikkita deyteriy atomiga almashib uning mass-spektrida 2 u.b. massaga ortishi M^+ va uning fragmentasiyasida yaqqol ko'rinardi.

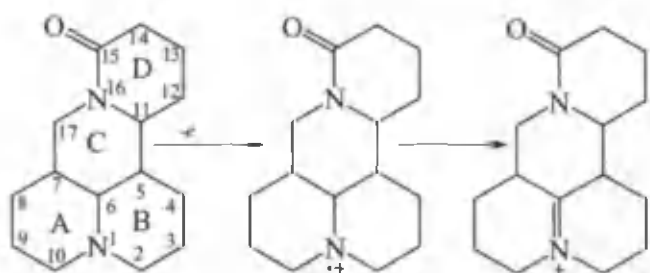
Demak, goyebelini — matrin qatorida bimolekulyar alkaloidlarining birinchi namunasi bo'lib, 14',14 (13,14-degidro) dimatrin (VII) didezokso-, didezoksodigidro- hosilalari (VIII) va (IX) tuzilishga ega.



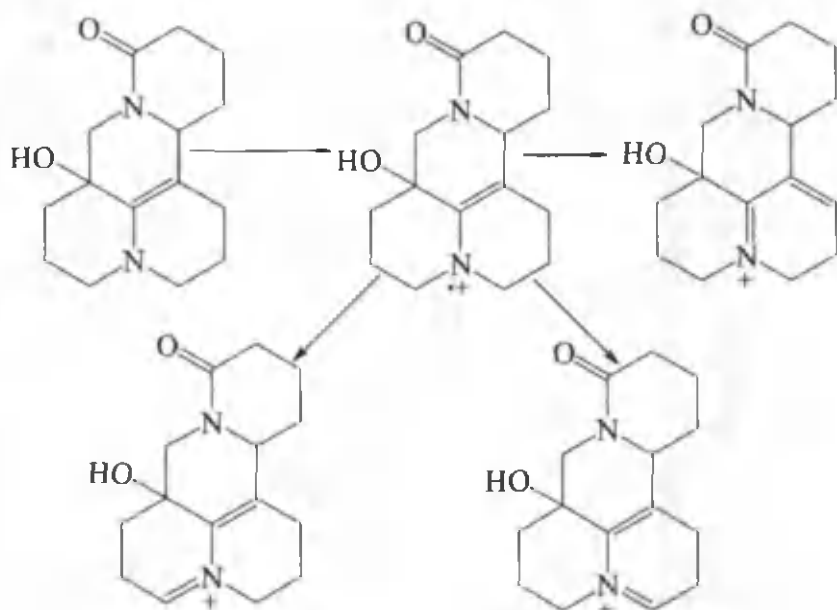
12-misol. Tarkibida laktam xromofori hamda turli funksional guruhlar, ko'p asimmetrik markazli bis-xinolizidinlar qatorining dastlabki namoyondasi matrin alkaloidi bo'lib, uning turli izomerlari kimyosi keng o'rganilgan. Lekin matrin qatoriga mnsub birikmalar YaMR-, OBD- va mass-spektrlari chuqur o'rganilmagan. Buning sababi shubhasiz izlanuvchilarda kimyoviy tuzilishi ma'lum bo'lgan alkaloidlar sidrasi yetishmasligi va bu qator birikmalarining o'ziga xos xususiyat mavjudligidir. Ustozimiz akademik S.Yu. Yunusov laboratoriyasida xinolizidin alkaloidlari tadqiqot davrida bu tipdagi birikmalar kolleksiyasi yaratildi. Shu bilan birga, ulardan xilma-xil reaksiyalar natijasida geterotsiklik skelet konfiguratsiya va konformatsiyalarini istalgan yo'nalishda o'zgartirish, ularning energetik holatiga ta'sir etib spektrlarida turli siljish va signallar intensivligi, belgisi va boshqa o'zgarishlarni amalga oshirish maqsadida barcha kimyoviy va fizik usullardan kompleks foydalanish imkoniyatlari ko'rib chiqildi [96—100].

Matrin alkaloidlarining boshqa qatoridan farqi C_{15} da laktam karbonili va uchta halqa o'rtasidagi tarang C halqa bo'lib, unda 4 ta asimmetrik uglerod atomi mavjud. Bu alkaloidlarning fragmentasiya yo'nalishiga ta'sirini aniqlash uchun bir asosli monolaktam- matrin qatori va dezoksomatrinlar qatori o'rganildi.

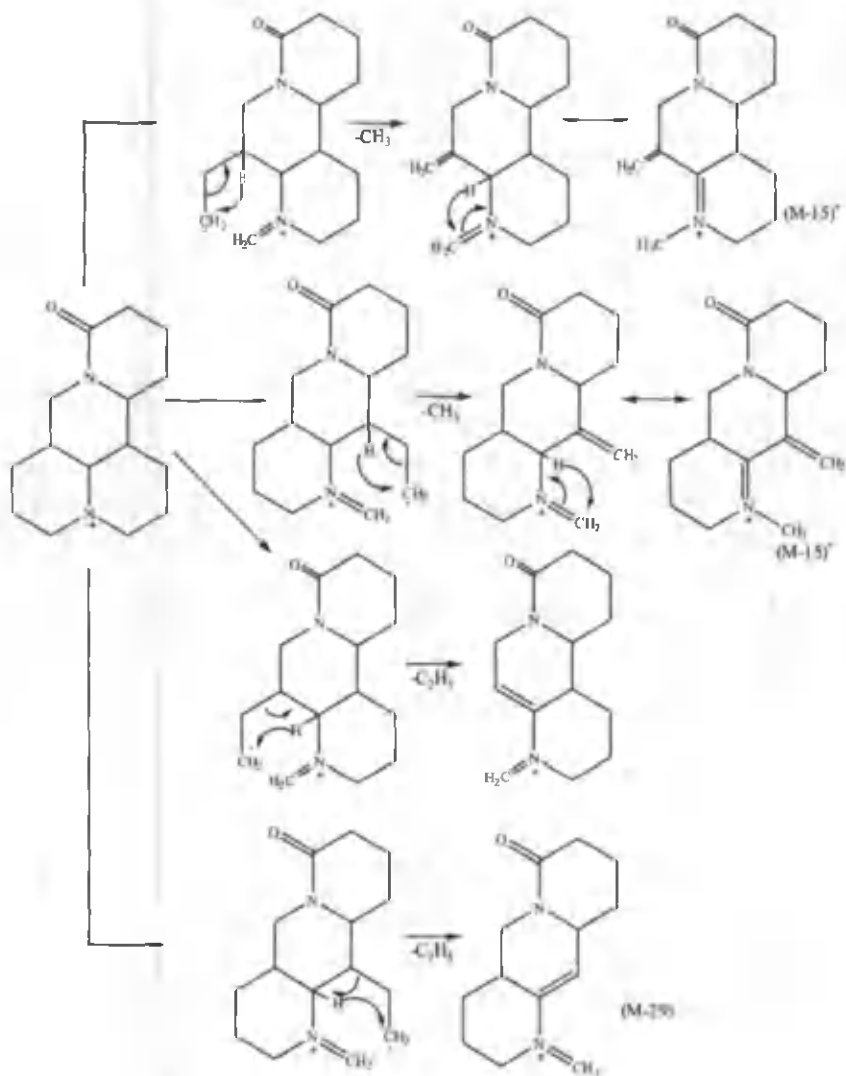
Laktamlar spektrida $(M-1)^+$ maksimal intensiv bo'lishiga sabab M^+ osongina vodorodni ajratib, musbat zaryad N_1 da lokalashadi.



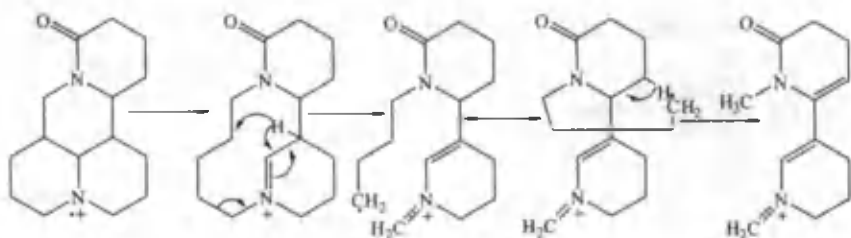
C_6 da vodorod saqlamagan birikmalarda ham musbat zaryad N_1 da lokalashadi, lekin unda quyidagicha qo'shbo'g' migratsiyasi natijasida amalga oshishi mumkin:



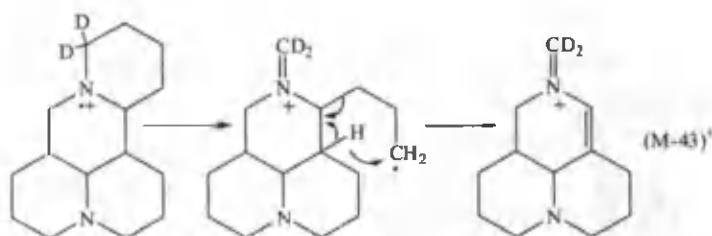
Matridinlar spektrida ham $(M-1)^+$ da musbat zaryad AB halqadagi vodorod eliminatsiyasi natijasida hosil bo'ladi. Shuning uchun ham 15,15- D_2^- va 11,15,15- D_1^- -matridin spektrida $(M-2)^+$ hosil bo'lmaydi. Demak, elektronlar tarami ta'sirida o'ziga xos ionlar quyidagicha hosil bo'ladi:



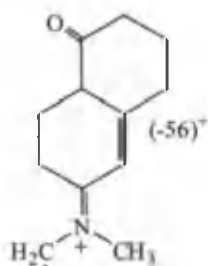
Qo'shbog' (C_5-C_{17}), C_6-C_7 , C_7-C_{11}) saqlagan alkaloidlarning spektrida ham yuqorida qayd etilgan piklar bo'ladi. Chunki ular A yoki B halqalardan qo'shbog' holatiga qarab amalga oshishi mumkin. Lekin molekulaning laktam saqlagan qismidan eliminatsiya sodir bo'lmaydi. Shuning uchun ham laktam halqada qo'shbog' bo'lsa ham bu piklar bir xil intensivlikda ro'yobga chiqaveradilar (13,147-degidromatrin). Matrin va hosilalari parchalanishida pik m/e 205 (M-43) ham D halqaning to'la saqlanib qolishi bilan boradi.



Shuning uchun ham 14,14- D_2^- , 13-gidroksimatrinda pik m/e 205 2 va 16 u.m. birligiga ko'paygan bo'ladi. Matridin spektrida va uning 14,14- D_2^- va 11,14,14- D_3^- analoglarida propil radikalining eliminatsiyasi A va D halqasidan $D_2C_{15}^-$ ning saqlanib qolish natijasida ham sodir bo'lishi mumkin.

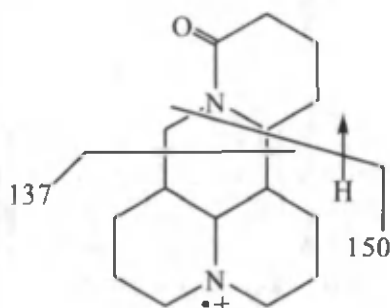


Shunisi qiziqarliki, matridin va uning 15,15- D_2^- va 11,15,15- D_3^- analoglarida (M-43)⁺ to'la siljigan bo'lib, u faqat A va B halqa parchalanishidagina hosil bo'lishini ko'rsatadi. Matrin qatori uchun juda taniqli piklar (M-56)⁺ va (M-58)⁺. (M-56)⁺ pik matrin qatoridagi CD halqalarda turli guruh va deyteriya almastirilgan hosilalarning barchasida hosil bo'lishi bu ion faqatgina AB halqalardan uglerod qoldiqlarining eliminatsiyasi natijasida vujudga kelishini ko'rsatadi:



Matridin spektrida piklar m/e 176 va 177, molekulaning ikkala qismidan hosil bo'ladi.

Matrin qatorida ham spartein qatoridagi kabi m/e 150, 137, 136 intensiv piklar bo'lib, bu ionlar asosan laktam parchalanishida AB dan hosil bo'ladi.

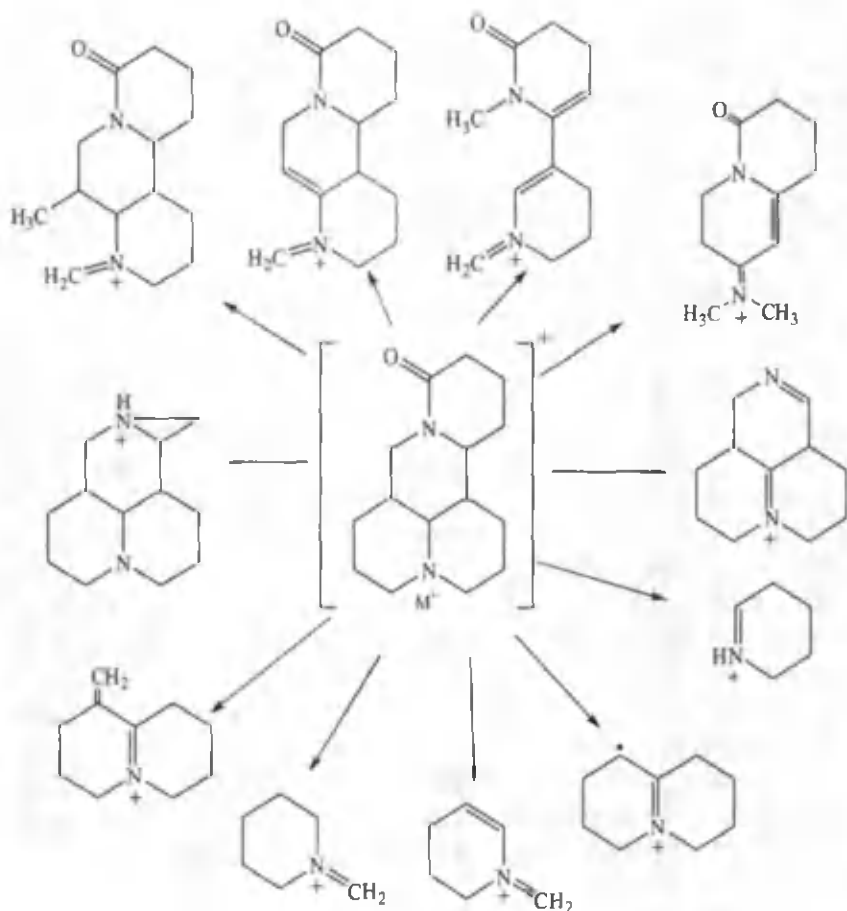


Tarkibida α -piridon saqlagan matrin qatori alkaloidlar parchalanishi spartiyen alkaloidlaridan farq qiladi va m/e 160 va 146 kuzatilmaydi. Spekrda metastabil piklar ($91, I^* = 244 \rightarrow 149^+$, $76^* = 244 \rightarrow 136^+$) bu ionlarning M^+ dan kelib chiqishini ko'rsatadi.

Matrinlarda pik m/e 98 va 96 faqat A va B halqalardan hosil bo'lishi aniqlandi.

Keltirilgan ma'lumotlardan xulosa qilib matrin alkaloidlarining elektron tarami ta'sirida yuz beradigan parchalanish yo'nalishlarini diagnostik piklar tuzilishini taklif qilish mumkin: azot atomining asoslik xususiyati va gidroksil guruh fragmentasiya yo'nalishiga ta'sir etadi. Monolaktamlar parchalanishida musbat zaryad lokalizatsiyasi va keyingi bo'ladigan fragmentasiya asosan N_1 ishtirokida boradi. D halqada qo'shbog' mavjudligi, parchalanish yo'nalishiga jiddiy ta'sir etmaydi va D halqa saqlanishi bilan boradigan piklar 2 u.m.b ga siljiydi. Agar qo'shbog' C halqada bo'lsa, diagnostik piklar intensivlik nisbati tubdan o'zgaradi va ularda 1 va 2 u.m.b ga siljiydi.

Shuningdek matrinning bir qator izomerlari spektrlari o'rganildi. Matrin spektrida M^+ maksimal bo'lsa, soforidinda, leontin, darvozamin va izosoforaminda — $(M-1)^+$. Agar sistema turg'unligini faqat M^+ intensivligi bilan bog'lasak, unda barcha izomerlar bir-biriga yaqin bo'lib, leontin bilan izosoforidin barqarorroq ko'rinadi.



Lekin m/e 248 va 247 ionlarning yig'indilari kattaligi %E ko'rilsa, leontin uchun bu yig'indi eng katta bo'lib, uning molekulasida g'alayonlanish nisbatan kamligini kshrsatadi. Matrin molekulasida bu kattalik juda kam bo'lib, C halqadagi g'alayonlanish mavjudligini ko'rsatadi va asimmetrik markazlar yonidagi zarrachalar eliminatsiyasi tufayli hosil bo'lgan piklar intensivligi leontinda ancha ko'p.

A, B va C halqalar eliminatsiyasi tufayli hosil bo'lgan deyarli barcha fragmentlar, $(M-1)^+$ orqali C_7-C_{11} bog'ning uzilish bosqichi orqali o'tadi. m/e 150 va undan kichik bo'lsa %E barcha izomerlarda bir-biriga yaqinligi ko'rinadi.

Modda nomi	Bo'lak ion molekulyar massasi												
	<i>m/e</i>	248	247	219	206	205	192	177	162	150	138	137	136
Matrin		12,3	9,9	1,6	2,6	5,5	2,2	1,5	1,5	4,0	1,3	3,3	1,8
Leontin		14,1	24,6	0,6	0,4	1,0	0,3	8,6	0,8	6,7	0,4	1,1	2,8
Soforidin		11,6	15,0	1,3	1,4	3,5	1,4	2,8	1,3	6,0	1,2	1,7	2,4
Izosofoforidin		15,5	21,3	0,7	0,7	1,2	0,6	2,2	0,6	5,5	2,7	1,1	2,5
Darvazamin		16,3	28,3	1,3	1,3	1,9	0,8	2,6	0,8	5,4	2,9	0,9	2,5

Olingan ma'lumotlar matrin qatri alkaloidlari kimyoviy tuzilishi, konfiguratsiyasini aniqlashda qo'llanilishi mumkinligini yaqqol ko'rsatadi va umumiy xulosalar qilishga yo'l ochadi.

Matrin qatori alkaloidlari stereokimyosini o'rganishda OBD metodini qo'llash istiqbollari ustida olib borilgan tadqiqotlar bu sohada dastlabki urinishlar edi. Buning uchun matrinning turli hosilalarini sintez qilishdan ish boshladik. Matrin, sosforidin, leontin va izosofoforidinning 14,14-dixlor hosilalari olinib, ular UB-spektrida 15–20 nm uzun to'lqin tomon siljigani, mass-spektrida molekulyar ion piklari duplet holida hamda A, B, C halqalar parchalanishi, D-halqada 2 ta xlor atomi borligi va boshqa fragmentasiya yo'nalishlari orqali dixlormatrin olingani tasdiqlandi. Dixlormatrin qisman gidrogenlanganda α -xlor-matrin, dixlorsofoforidindan qizdirilganda bir-biriga oson o'tuvchi ikkita monoxlor izomer hosil bo'ladi.

Monoxlor hosila gidrolizida gidroksi-soforidin olingach, unga lity karbonat va natriy yodid ta'sirida degidroizosofoforidin hosil

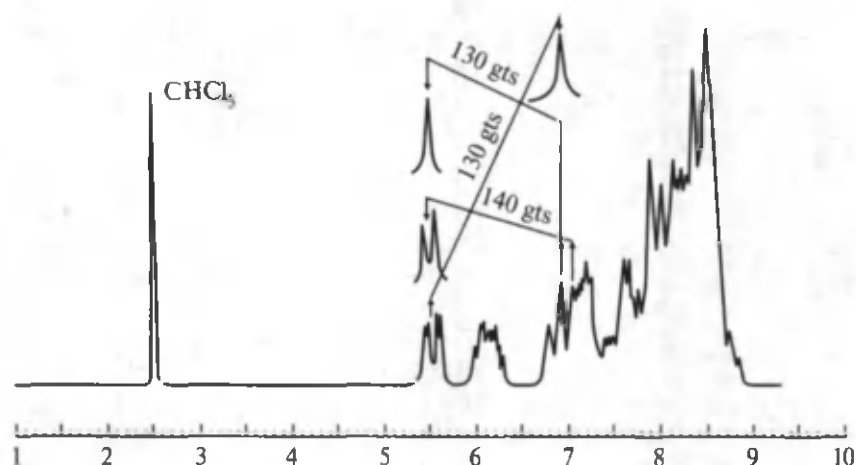
bo'ladi. Uning UB-spektrida $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N} <$ xromofori mavjudligi (260 nm) aniqlandi. Degidroizosofoforidinni gidrogenlab izosofoforidin olindi. Anashu izomerlarning YaMR-spektrlari, amid xromoforidagi azot atomi bilan yonma-yon joylashgan ugleroddagi vodorod atomlarining YaMR-spektrida signallarining kimyoviy siljishlari o'zaro spinlari ta'siri konstantlari, signallari kerakli ko'rsatkich parametri $\Delta W_{1/2}$ -signallar kengligining yarim kattaligini aniqlash, olingan ko'rsatkichlarni barcha izomerlar hosilalaridagi natijalar bilan tahlil qilib aksial-, ekvatorial protonlar, galojenlar tavsiflaridagi muvofiqlik qiyosiy analiz qilindi. Natijada matrin skeletidagi C halqadagi asimmetrik C_5 , C_6 , C_7 , C_{11} markazlar

konformatsiyalar, ulardagi vodorod atomlarining oriyentatsiyalari o'zaro ta'sirlar, qaysi izomer stabil konfiguratsiyaga egaligi aniqlandi.

IQ-spektrlarida ham izomerlardagi amid karbonilining valent tebranish chastotasi $+20-30 \text{ sm}^{-1}$ ga monoxlor hosilalarda ϵ, α -oriyentatsiyasiga qarab -10 dan $+15 \text{ sm}^{-1}$ gacha siljigani kuzatilib, amidlar chastotalari ketonlardan katta farq qilishi aniqlandi.

UB-spektrida dixlorhosilalar yutilish maksimumi $18-25 \text{ nm}$ uzun to'lqinlar tomon, β -xlorsoforidinda gipoxrom siljish ro'y berib ekstinksiya koeffitsiyenti oshadi. Boshqa hollarda aksial xlor batoxrom siljish namoyon qiladi ($+7-13 \text{ nm}$).

Nihoyat, matrin alkaloidlarining absolyut konfiguratsiyalarini aniqlash uchun izomer alkaloidlar va ularning mono-, dixlor-, degidro-, gidroksi-, dezoksi-, dezokso- hosilalari OBD egri chiziq-lari o'rganildi.

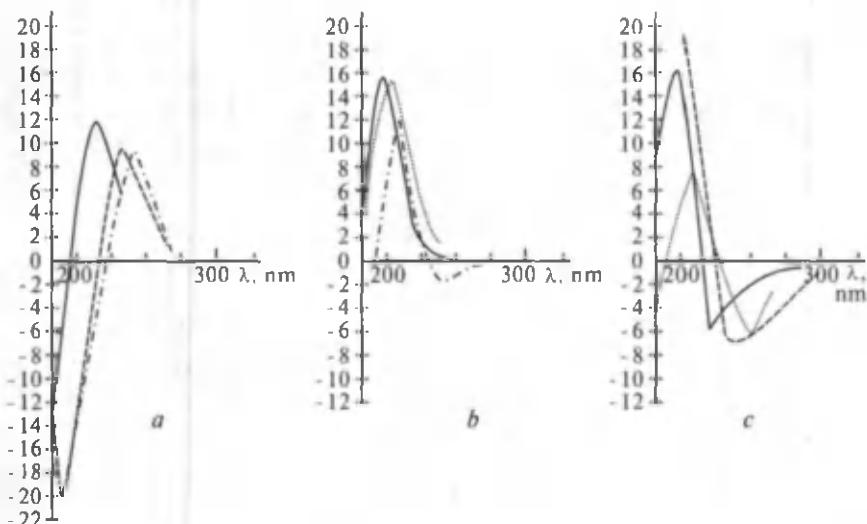


10-rasm. Matrinning YaMR-spektri.

Matrin va dixlormatrin oddiy musbat Kotton effektini beradi va matrin Okuda aniqlaganidek $C_{11}R$ absolyut konfiguratsiyaga tobe ekanini tasdiqlaydi. α -Xlormatrin egri chizig'ida $+35 \text{ nm}$ siljish α -galoidketonlar aksial qoidasini α -galoidlaktamlarga ham tadbiq qilish mumkinligini ko'rsatadi.

Leontin OBD egri chiziq-lari shakli, belgisi bilan matrindan farq qiladi va manfiy Kotton effektiga ega bo'lib ikki ekstremumdan

tashkil topgan. Matrin va leontin modelini taqqoslansa, ikkinchi ekstremumga A va B halqa salmoqli hissa qo'shganidan pik amplitudasi chuquriga nisbatan katta. Shunday holat dixlor-, monoxlorleontin spektrlarida ham kuzatiladi hamda Kotton effektining siljishi va belgisi $C_{11}S$ -konfiguratsiyasini ko'rsatadi. Bundan leontin uchun 5R, 6S, 7S, 11S konfiguratsiya taklif etiladi va bu xulosa leontidan (15-OH- $\Delta^{6,7}$ -degidromatrin) olinishi bilan tasdiqlanadi.



11-rasm. OBD egri chiziqlari

- a) (+)-matrin (---), dixlormatrin (---), α -monoxlormatrin (-·-·-);
 b) (+)-soforidin (—), dixlorsoforidin (---), α -monoxlorsoforidin (-·-·-), β -monoxlorsoforidin (-·-·-);
 c) (-)-leonitin (—), dixlirleontin (---), α -monoxlorleontin.

Amidlar OBD uslubiga bag'ishlangan manbalar amaliyotda keng foydalanish pog'onasida bo'lganidan, hali yechilmagan chalkashliklar borligidan ularning konformatsiyalari to'g'risida qat'iy xulosa qilish oson emas. Lekin, spartein qatori laktamlari bo'yicha olingan natijalar kimyoviy usulda olingan xulosalar bilan to'la muvofiq keladi. Shunday bo'lsa-da, α -soforidin simob atsetati bilan degidrogenlash natijasida (-)-5-OH- $\Delta^{6,7}$ -degidromatrin, (+)-matrin esa uning musbat antipodini hosil qiladi va ularning

OBD- spektrlari bir-biriga to'la muvofiq keladi. Ammo, matrinning YaMR- spektrida C17H_c va C-11H_a protonlarining nisbiy kimyoviy siljishlarida kuchsiz maydonda bo'lsa, soforidinda kuchli maydon singari siljigan.

Agar soforidinda CD halqalar *sis*- holatda bo'lganida C-17H_c ning signali kuchsiz maydonda bo'lishini kutish to'g'ri hisoblanadi. Ammo bu holat uning YaMR- spektrida kuzatilmaydi. Shu bilan birga oksosparteinda *sis*- halqalar mavjudligidan amid azoti bilan

yonma-yon $O=\overset{|}{C}-\overset{|}{N}-\overset{|}{C}-$ joylashgan ekvatorial proton bunda yaqqol kuzatiladi.

Demak, YaMR- va OBD- spektrlaridan olingan xulosalar soforidinning C halqasida boshqa izomerlarga nisbatan sezilarli konformatsion taranglik ya'ni halqa konformatsiyasidan > buzilish“ga intilish mavjudligini ko'rsatadi. Chunki o'rganilayotgan halqaning kreslo yoki vanna konformatsiyasidan boshqacha bo'lishi halqadagi barcha bog'larning energetik holatida o'z aksini topadi.

Alfavit ko'rsatkich

- A Vitamin 350
A.P. Eltekov 8
"Ab initio" usuli 78
Ajraturvchi MO 77
(+)-afillidin 587
(+)-afillin 587
Alanin 178
Aldol kondensatlanish 361
Alkil guruh 30
Alkiltsiklogeksanon 92
Alkoholdehidrogenoza 171
Alkogoliz reaksiyalar 186
Allenlar 15
Alteramin 605
Ambidentlik 444
Ambitunksionae moddalar 444
Amil spirti 185
Aminosirka kislota 28
2-aminotsiklogeksan-1-ol 43
2-amino-1-naftil-1,2
difeniletanol 27
Amropoizomeriya 55
Anagirin 605
Analizator 123
Androstan 84
Anomer effekt 76
Anomerlar 157
Anoner ta'sir 72
Ansa-birikmalar 164
Antikonformatsiya 21
Antrafatsial - siljish 418
Antrafatsial 418
Anratsen 164
Antroizomerlar 25
Aromatik o'tuvchan holat
konsepsiyasi 400
Arximer tezlashuvchi 218
"Arximer yordam" 218
Asimmetrik 119
Asimmetrik markaz 11
Asimmetrik markazlar 562
Asosiy tebranishlar 496
Asparagin kislota 179
Ataktik, izotaktik va sindiotaktik
polimerlar 349
Atropoizomeriya 159
Atropoizomerlar 55
Auksoxrom 505
Aylanma dixroizm 125
Aylanma dixroizm 565
17-aza-16-ketosteroidlar 588
3 β -17 α -aza-D-gomosteroidlar 587
Banan tipdagi bog' 30
"Banan" tipdagi bog'lar 45
Barmoqlar izlari sohasi 497
Barqaror holatlar 23
Barqaror konformatsiya 40, 41
Barton qoidalari 92
Barton R. 92
Batoxrom siljish 500
Bayer 583
Bayerning kuchlanish nazariyasi
32, 59
Benzil sianid 354
Beqaror konformatsiyalar 41
Berselins 3
Bifunksional ambident 444
Bimolekulyar ajratish 100
Bimolekulyar reaksiyalar 204
Biot J. 138, 145
Bodom kislota 179
Bog'larning "to'silgan"ligi 52
Bredt qoidasi 468
Bredt qoidasi 99
Bromdifeniltrimetil arsoniy sulfonat
163
(+) – Bromkanforsulfokislotalar 178
Buger- Lambert- Ber qonuni 492
Buralgan "Vanna" 35
Buralgan konformatsiya 31
Burchak kuchlanishi 32
Burchak kuchlanishi 59
Buriilish dispersiyasi 125
"Bushprit" bog' 45

- (+) –butsin ta'sir – 178
 Chetki orbitallar usuli 400
 Chichbabin reaksiyalari 253
 Chiqarish spektrlari 491
 Chugaev 332
 Chugayer L.A. 194
 Chumoli kislota 30
 Daktiloskopik soha 497
 Deformatsion tebranishlar 496
 Deformatsiya 50
 15-OH- $\Delta^{6,7}$ -degidromatrin 620
 Dekagidronaftalin 54
 Dekalin 36
 Dekolin 54
 1-deyteroetanol 171
 1-deyterosirka aldegid 171
 Dezekranlashish 515
 Dezekranlashish 90
 Diamagnit 531
 Diantril 161
 Diastereomer konformerlar 166
 Diastereomerlar 10
 Diastereomerlar 118
 Diastereomerlar 24
 σ -diastereomerlar 166
 π -diastereomerlar 166
 Diatseton spirit 366
 1,2-dibrontsiklooktan 63
 Dielektrik singdiruvchanlik 446
 Dienlar 14
 Dienofillar 348
 Difenil 25
 Difenildinaftil 159, 161
 Difenilkarbinol 359
 Difenokislota 56
 Difraksiya 556
 Dikman kondensatlanishi 366
 Dils – Alder reaksiyasi 348
 Dimetil ksilidin 95
 Dimetilanilin 97
 4,5 –dimetilfenantren 164
 "Dinamik izomeriya" 438
 Dinamik omil 356
 Dinitrodifenokislota 163
 Dinitrometan 354
 Dipiridil 161
 Dipol moment 25
 Dipol ta'sir 25
 1,3-dipolyar birikish 430
 Disimmetrik 118
 Dispersion tortishish kuchlari 60
 Disrotator 388
 Dixroik yutilish 567
 Diyoddifenokislota 163
 Djralib- birikish reaksiyasi 243
 Dogert 184
 Donor-akseptor bog' 79
 Drude tenglamasi 563
 Dyoring V. 477
 E1 mexanizm 101
 E2 qoidasi 102
 Ekliptik Konformatsiya 26
 Ekranlashish 90
 Ekstinksiya 597
 Ekstremum 563
 Ekvivalent protanlar 173
 Elektrofil 201
 Elektrofil o'rih olish reaksiyalari 256
 Elektrofil tabiatli 62
 Elektrofug 201
 Elektrohalqali reaksiyalar 382
 Elektron spektroskopiya 504
 Elektronlar difraksiyasi 25
 Elektronlar difraksiyasi 45
 Elektrostatik ta'sir 25
 Emde bo'yicha ajralish 109
 Empieik formula 595
 Enantiomerlar 118
 Endotermik jarayon 227
 Energetik to'siq 25, 59
 Eperuy kislota 574
 Epimerlanish 166
 Erimro-izomer 17
 Erimro-treo izomeriya 17
 Erkin radikallar 202
 Erlix E. 178
 Etan 26
 Etilengikol 26

- Etioxolan 84
 Evans prinsipi 391
 Evans prinsipi 431
 F.Vyoler 3
 Faol metilen 365
 Faol metin—guruh 365
 Fazaviy uzluksizlik prinsipi 400
 Fazoviy omillar 28
 Fazoviy ta'sirlanish 60
 Fazoviy to'siqli izomeriya 159
 Fazoviy to'siqli izomerlar 55
 Feling 482
 Fenantren 164
 Fenilanin 178
 Fenilmagniy bromid 359
 Fenilmagniybromid 173
 Finilsirka kislota 365
 1-fenil-2-aminogeksan-1-ol 44
 Fisher E. 130, 133, 135
 Fisherning proyeksion formulalari 130
 "Flagshtok" bog' 45
 Fosfor (V)-xlorid 184
 Fotokimyoviy reaksiyalar 202
 Fragmentlanish 536
 Frank-Kondon prinsipi 456
 Freonlar 446
 Freydenberg 194
 Freydenberg K. 136
 Freydenberg K. 193
 Fridel-Krafts bo'yicha alkillash 272,278
 Fris qoidasi 314
 Ftorsulfon kislotalari 202
 Fukui 409
 Fulmin kislota 3
 Fumar kislotalari 184
 Furan 154
 Galoform reaksiyasi 373
 α -galoid kislota 186
 Gantelsimon bulut 261
 Gatterman bo'yicha formillash 316
 Geksagelitsen 166
 Geller 576
 Geninal protonlar 530
 Geometrik izomerlar 10
 Geptagelitsen 166
 Gidrazinlar 482
 Giper konyugatsiya effekti 106
 Giperxrom 505
 Gipoxrom 505
 Gipso-xrom siljish 192
 Gipsoxrom siljish 500
 Gistidin 178
 Glutamin 178
 Glutamin va kamfar kislotalar 175,176
 Gomotop protonlar 170
 Gosh yoki buralgan konformatsiya 24
 Goyebelin 608,610
 Grinyar reaktivi 174
 Grinyar reaktivi 353
 Gund qoidasi 531
 Halqa 90
 Halqani faollovchi 289
 Halqani passivlovchi 289
 Ichki molekulyar katoliz 227
 Ichki nukleofil o'rin olish 208
 Ikkilamchi aminospirt 28
 Ikkilamchi aminospirt 29
 Ingold 141, 211
 Ingold K. 218
 Intergalogenli birikmalar 339
 Intra tekislik 393
 Inversion simmetriya 562
 Inversiya markazi 562
 Iprit 217
 IQ-spektr 590, 591
 Izoleysin 178
 α -izolupanin 587
 (+)-izomenton 570
 Izomeriya 3
 Izopren 350
 Izopren qoidasi 350
 Izopropilfenilkarbinol 171
 Izovalin 178
 Jerassi 576

- Kabachnik M.I. 452
 Kan R. 140
 Kan-Ingold-Prelog 140, 143, 174
 Kaninisaro reaksiyasi 357
 Karbanionlar 202
 Karbokationning barqarorligi 101
 Karbokationning barqarorligi 342
 Karhokationlar 202
 Kesishmaslik qoidasi 406
 Keto-enol tautomeriya 6
 Δ^4 -en-3-ketosteroidlar 578, 579
 Ketospirtlar 482
 17-keto-17- α -oksa-D-gomosteroidlar 586
 17 α -Keto-D-gomosteroid 576
 Klayn V. 583
 Klayzen bo'yicha ajralish 364
 Klayzen kondensatlanishi 355
 Klayzen-Tishenko bo'yicha qaytarilish 357
 Knorr L. 436
 Kolbe reaksiyasi 272
 (+) - Komforsulfokislota 178
 α -kompleks 337
 Konformatsiya 20
 Konformatsiya 35, 86
 Kongidrin 86
 Konrotator 388
 Konversiya 90
 "Konvert" konformatsiya 35
 Koplanar tuzilish 31
 Kopp reaksiyalari 333
 Korblyum qoidasi 444
 Korrelyatsiya diagrammalari 386
 Koup qayta guruhlanishi 418
 Kravcon D.N. 440
 "Kreslo" shaklidagi konformatsiya 34
 Kriptoasoslar 358
 "Kriptoionlar" 201
 Ksantogen kislotalar 332
 Kucherov reaksiyasi 6
 Kumush atsetat 63
 "Kumush ko'zgu" reaksiyasi 155
 "Ko'zgu" izomeriyasi 119
 Lens qonuni 515
 Leontidin 599-602
 Leontin 619
 Leysin 178
 Lokal maydon 515
 London tortishish kuchchlari 60
 Lui Paster 175
 Lyuis asosi 201
 Lyuis kislotasi 201
 Magnit anizotrop 521
 Magnit izotrop 521
 Magnit maydoni 511
 Mahkamlangan konformatsiya 91
 Mak-Konella qoidasi 508
 Maks fon Laue 557
 Malein va fumar kislotalar 188
 Malonmetandikarbon kislota 352
 Mannix asosi 369
 Mannix reaksiyasi 369
 Markovnikov qoidasi 341
 Mass-spektr 534
 Mass-spektr 590, 594
 Mate J. 426
 Matridinlar 613, 615, 616
 Meerveyn - Pondorf 368
 Metakril kislota 172
 Metalloropiya 440
 Metastabil ion 538
 Metilamin 26
 2-metilbutanol - 1186
 β -metil-geksan 179
 Metiletilmalon kislota 179
 Mexanizmsiz boradigan reaksiya 381
 Meyerbeyn-Pondorf-Verley 357
 Meyzendeymer 238
 Meyzendeymer kompleksi 236
 Mezitilen karbon kislota 98
 Mezobirikmalar 151
 Mezovinkislota 116
 (-)-mentil (+) - mandelat 179
 (-)-mentol 179
 (-)-menton 570

α -metil moy kislotasi 179
 Mixael reaksiyasi 352
 Mochevina "kanali" 178
 Moden G. 232
 Molekulaning deformatsiyasi 167
 Molekulaning potentsial energiyasi 22
 Molekulyar amplituda 567
 Molekulyar ekliptiklik 567
 Momber G. 138
 Monomolekulyar 204
 Multiplet 528
 Mutoratsiya 158
 Myobius qoidasi 391
 Myobius tipidagi o'tuvchan holatlar 426
 "Nafas oluvchi molekullar 478
 Naftalin 53
 1- α -naftiletilamin 171
 α -naftol 246
 Natriy borgidrit 171
 Natta J. 349
 n-butan 23
 Neomentol 91
 Neopentil tozilat 217
 Nesmeyanov A.N. 443
 Nikol prizmasi 124
 "Nishonli" atomlar 170
 Nitrolovchi agent 291
 Nitrolovchi aralashma 281
 Nitroniy kation 281
 Nodisimmetrik 118
 Norhornil 225
 Normal aylanma energiya 495
 Nozik tuzilishlar 504
 Nukleofil 201
 Nukleofil o'rin olish reaksiyalari 208,252
 Nukleofil tabiatli 62
 Nukleofug 201
 Nyumen S.N. 21
 Nyumenning oltinchi atom qoidasi 96
 OBD anomal egri chiziqlar 564
 OBD ravon chiziqlar 564
 OBD- spektr 590, 594, 621
 Obertan tebranishlar 496
 17 β -OKSI-5 α -sindronstan 562
 Oksoleontidin 601
 (+)-17-oksosparteini 587
 Oktantlar qoidasi 568
 (ϵ) – Olma kislotasi 179
 o-nitrotoulol 299
 Oppenauer bo'yicha oksidlash 357
 Optik antipod 119
 Optik isomer 119
 Optik izomeriya 110
 Optik spektrlar 492
 Optik zichlik 493
 Oraliq mahsulotlar 202
 orto-Aminodolchin 189
 orto-Diazodolchin 189
 "Orto-effekt" 96, 98
 orto-Nitrodolchin 189
 Pakanayev Ya. I. 606
 Paramagnit 531
 paratsiklofan 165
 para-Tsiklofanlar 164
 Parsial tezliklar omili 315
 Patoxrom siljish 192
 Pauli prinsipi 356
 Penicillium glaucum 178
 Pergidroantratsen 80
 Pergidrofenantren 18
 Pergidrofenantren 80
 peri- va amfi-holatlar 307
 Peritsiklik reaksiyalar 382
 Peritsiklik birikmalar 18
 Perkin kondensatlanishi 369
 Perkin reaksiyasi 370
 Perxlortrifetilamin 168
 Pinakolin qayta guruhlanish 227
 Piperidin 72
 (-)-piperiton 580
 α va β –pipitsollar 571, 572
 Piran 154
 Pitser kuchlanishi 49, 59
 Plank doimiysi 490

- Plank formulasi 490
 Platina katalizatori 46
 Poliedrik birikmalar 466
 Pregnan 84
 Prelog kuchlanishi 62
 Prelog V. 140
 Prolin 179
 Propan aldegid 26,29
 Propil bromid 25
 Propil ftorid 26
 Protonning anionid ajralishi 271
 Prototropiya 439
 Proxiral 120
 Psevdoaksial 53
 Psevdo—asos 254
 Psevdoekvatorial 53
 Psevdo kislotalar 352
 Psevdomer 451
 Pulyarizator 123
 Qo'shni guruhlar ishtiroki 218
 Qutblanish 30
 Ratsemat 127
 Ratsematlanish 127
 Reagent 201
 Reformatskiya reaksiyasi 357
 Regiosektiv reaksiyalari 342
 Rentgen nurlari 556
 Rentgen tuzilish tahlili 45, 69
 Rentgenogramma 557
 Retrodien parchalanish 542
 Reymer —Timman reaksiyasi 272
 Reymez- Timman, bo'yicha formillash 316
 Rezonans signallar 517
 Ridberg o'tishlari 506
 Roberts J. 245
 Roberts J. 430
 Roch V. 477
 Rozanov M. 136, 137
 Sadigov A.S. 606
 Serevitinov usuli 480
 Serin 178
 Sian kislota 3
 Sian sintezi 193
 Sianetillash 355
 Siangidrin 360
 Signer - Natta katalizatorlari 349
 Signer K. 349
 Simmetriya asosiy yoki qiyoslash o'qi 115
 Simmetriya elementlari 110
 Simmetriya markazi 110
 Simmetriya o'qi 110
 Simmetriya operatsiyalari 117
 Simmetriya soni 112
 Simmetriya tartibi 112
 Simmetriya tekisligi 562
 Simmetriya yoki iuversiya markazi 114
 sin- Ajralish reaksiyalari 331
 Sinartetik tezlashuv 218
 Singlet o'tish 508
 Sinxonin 178
 Sinxron reaksiyalar 381
 Sinxron reaksiyalar konsepsiyasi 426
 Sirka aldegid 26, 29
 sis- Ajralish reaksiyalari 331
 sis- Transizomeriya 16
 sis- Treo- izomer 17
 sis- Tsiklookten 19
 Sitronellol 350
 Skelet va guruhlar tebranishlari 497
 S_n1 mexanizm 99
 S_n1 tip reaksiyasi 99
 S_n2 mexanizm 99
 Solvoliz 216
 Spektrofotometr 492
 Spektrometr 492
 Spin- spin konstantasi 528
 Spin- spin ta'sir 527
 Stereoelektron cheklash 102
 Stereoelektron omil 102
 Stereoelektron talab 102
 Sterik omillar 25, 95
 Sterik ta'sirlashish 29
 Strixinin 178
 Suprafatsial — siljish 418

- Suprafatsial 418
 "Suqilib kirish birikmalari" 178
 Switterion tuzilish 431
 Tabiiy kauchuk 249
 Tanninlar 162
 Tashqi maydon 515
 Tautomeriya 438
 Tebranma energiya 495
 Termodinamik xarakteristika 211
 Termopsin 605
 Terpen 350
 Testkari izotop effekti 364
 Testkari koordintsiya 337
 Testkari reaksiya 171
 10 α -testosteron 580
 Tetradegidroleontidin 601, 63
 Tetraedrik modellar 130
 Tetraetil ammoniygalogenid 168
 Tetragidropiran 220
 Tetrametil 168
 Tirozin 179
 To'silgan konformatsiya 28
 Tollens 482
 Torsion kuchlanishi 49, 59
 Tozilatlar 209
 trans-Annulyar kuchlanish 60, 61
 trans-Tsiklookten 19
 trans-yutilish chizig'i 599
 Trifeniletiklorid 224
 2,4,6-trinitrofenetol 236
 Trioksiglutar kislota 152
 Tri-o-timotid 167
 Triplet o'tish 508
 Triterpenoidlar 583
 Trixlorkroton kislota 188
 Tsikloalkankar 47, 57
 Tsiklobirikish reaksiyalari 381
 Tsiklobutan 32, 48, 408
 Tsiklodekan 69
 Tsiklogeksan 34
 Tsiklogeksan hosilalari 38
 Tsiklogeksandiol-1,3,42
 Tsiklogeksanol 87
 Tsiklooktan 69
 Tsiklooktandiol-1,3 63
 Tsiklooktandiol-1,4 63
 Tsiklopentan 49
 Tsiklopropan 32, 45
 "Tvist" konformatsiya 35
 UB-spektr 590, 594
 UB-spektroskopiya 164
 Uilyam Genri Bregg 557
 Uilyam Lourens Bregg 557
 Uinsteyn S. 218
 Ustma-ust tushadigan 298
 Ustma-ust tushmaydigan 298
 Vagner-Meerveyn qayta
 guruhlanishi 236
 Valden almashinuvi 135
 Valden almashinuvi 184
 Valden P. 184
 Valin 178
 Van-der-Vaals 25, 31
 Van-der-Vaals itarilishi 60
 Van-Tamelen va Pepes 429
 "Vanna" shaklidagi konformatsiya
 34
 Vant-Goff 161
 Vellyuz A. 176
 Vilyamson usuli 220
 Vinilogik karbonil birikmalar 356
 Vitsinal protonlar 530
 Vitting G. 244
 Vitting reaksiyalari 246
 Vodorod bog' 26
 Vol A. 136, 138
 Vudvord-Xoffman qoidasi 400
 Vyurs kondensatsiyasi 256
 Vyursit minerali 35
 Xarakteristik chastotalar 498
 Xinin 178
 Xinolizidin 586
 Xiral 82, 120
 Xiral markaz 120
 Xirallik 120
 Xloramfenikol-levomitsetin 176
 1-xlor-2-metilbutan 186
 1-xlor-2-trioariloksitsiklogeksan

- 224
4- Xlorbutanol 220
5- Xlorpetanol 220
2- Xloretnanol 220
2- xloretnanol 503
(e) - 2- xloroktan 178
Xoffman bo'yicha ajralish 104
"Xokkey klyushkalari" effekti 79
Xolan 84
Xolestan 84
Xolestanol – 3 β 585
Xolestanon- 3 568
Xolesterin 350
Xossel O. 38
Xromatografiya 178
Xromofor yutilish 567
Xusgen R 246, 249
Xyukkel V. 36
Xyukkel va Myobins topologiyasi 391
YaMR-spektr 590, 591, 621
Ye. Erlenmeyer 8
Ye. Mor 35
"Yolg'on aylanish" 50
Yorug'lik kvanti 202
Yorug'lik kvanti 455
Yu. Libix 3
Yunusov S. Yu. 612
Yutilish spektrlari 491
Yutilishning molyar koeffitsiyenti 493
Zaks X. 34
Zaysev 104, 106
Zaysev qoidasi 210
Zaysev qoidasi 330
Zaysev - Vagner qoidasi 345
"Quyov qulog'i" effekti 75
O'tuvchan holat 92
O'tuvchan holat 95
O'tuvchan holat 206

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. *Афанасьев А. В., Заиков Г. Е.* Физические методы в химии, М., «Наука», 1984 г.
2. *Axmedov K.N., Yoldoshev H.Yo.* Organik kimyo usullari, I qism, T., Universitet, 2003.
3. *Байбл Р.* Интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса, М., «Атомиздат», 1969 г.
4. *Барлтроп Дж., Койл Дж.* Возбужденные состояния в органической химии, М” “Мир”, 1978 г.
5. *Браун Т., Лемей Г.Ю.* Химия в центре наук, т I-II, М., “Мир”, 1983 г.
6. *Бенкс Дж.* Названия органических соединений, М., “Химия”, 1980 г.
7. *Богданов Р.В.* От молекулы к кристаллу, Л., “Химия”, 1972 г.
8. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул, М., 1963 г.
9. *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций, М., “Мир”, 1977 г.
10. *Бранд Дж., Энглингтон Г.* Применение спектроскопии в органической химии, М., “Мир”, 1967 г.
11. *Будзикевич Г., Джерасси К., Уильямс Д.* Интерпретация масс - спектров органических соединений, М., “Мир”, 1966 г.
12. *Бхакка Н., Уильямс Д.* Применение ЯМР в органической химии, М., “Мир”, 1966 г.
13. *Вудворд Р., Гоффман Р.* Сохранение орбитальной симметрии, М., “Мир”, 1971 г.
14. *Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х.* Органическая химия, М., “Химия”, 1979 г.
15. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика, Москва, Изд-во «Мир», 1976 г.
16. *Грандберг И.И.* Органическая химия, Москва, Изд-во, «Высшая школа», 1974 г.
17. *Джерасси К.* Дисперсия оптического вращения, М., ИЛ, 1962 г.
18. *Дмитриев И.С.* Симметрия в мире молекул, Л., “Химия”, 1976 г.

19. Днепровский А.С., Караван В.С., Семенова С.Н. Теоретические основы органической химии, Л., "Химия", 1971 г.
20. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии, Москва, Изд-во «Мир», 1972 г.
21. Жданов Ю.А. Теория строения органических соединений, Москва, Изд-во «Высшая школа», 1971 г.
22. Жиряков В.Г. Органическая химия, М.: "Химия", 1968 г.
23. Илиел Э., Аллинджер Н., Энжиал С., Морисон Г. Конформационный анализ, М, "Мир", 1969 г.
24. Илиел Э. Стереохимия соединений углерода, М., "Мир", 1965 г.
25. Ингольд К. Теоретические основы органической химии, Москва, Изд-во «Мир», 1973 г.
26. Искандаров С. Алкалоиды Leontise и Termopsis, Докторская диссертация, Ташкент, 1973 г.
27. Iskandarov S., Abdusamatov A., Shoymardanov R. Organik ximiya, Toshkent, «O'qituvchi» nashriyoti, 1979 y.
28. Казницына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, и ЯМР-спектроскопии в органической химии, М., "Высшая школа", 1971 г.
29. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии, том I-II, М., "Химия", 1981 г.
30. Коулсон Ч. Валентность, Москва, Изд-во «Мир», 1965 г.
31. Краткая химическая энциклопедия, т. I-IV, Москва, Государственное научное изд-во «Советская энциклопедия», 1961, 1963, 1964, 1965 г.г.
32. Лер Р., Марчанд А. Орбитальная симметрия в вопросах и ответах, М., "Мир", 1976 г.
33. Маррел Дж, Кеттл С., Тедер Дж. Теория валентности, Москва, Изд-во «Мир», 1968 г.
34. Матье Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии. Москва, Изд-во «Мир», 1975 г.
35. Миронов В. А., Янковский С. А. Спектроскопия в органической химии, М., "Химия", 1986 г.
36. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Москва, Изд-во «Мир», 1974 г.

37. *Мюллер Е.* Новые воззрения в органической химии. Москва, Изд-во ИЛ, 1960 г.
38. *Неницеску К.* Органическая химия. Том I-II, Москва, Изд-во ИЛ, 1963 г.
39. *Нейланд О.Я.* Органическая химия, М., "Высшая школа", 1990 г.
40. *Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А.* Начала органической химии. т. I-II, Москва, Изд-во «Химия», 1974 г.
41. *Николаев Л.А.* Современная химия, Москва, Изд-во «Просвещение», 1970 г.
42. Общая органическая химия, том I-VII, М., "Химия", 1981 г.
43. *Пальм В.А.* Введение в теоретическую органическую химию, Москва, Изд-во «Высшая школа», 1974 г.
44. *Паперно Т.Я., Поздняков В.П., Смирнова А.А., Елагин Л.М.* Физико-химические методы исследования в органической и биологической химии, М., "Просвещение", 1977 г.
45. *Пацак И.* Органическая химия, М., "Мир", 1986 г.
46. *Пирсон Р.* Правила симметрии в химических реакциях, М., "Мир", 1979 г.
47. *Полякова А.А., Хмельницкий Р.А.* Введение в масс-спектрометрию органических соединений, М., "Химия", 1966 г.
48. *Полищук В.Р.* Как разглядеть молекулу, М., "Химия", 1979 г.
49. *Потанов В. М.* Стереохимия, М., "Химия", 1976 г.
50. *Potapov V.M.* Organik kimiya, T., «O'qituvchi», 1980 y.
51. *Рао ч. Н. Р.* Электронные спектры в химии, М., "Мир", 1964 г.
52. *Райд К.* Курс физической органической химии, Москва, Изд-во «Мир», 1968 г.
53. Реакционная способность и пути реакций. Под редакцией Г.Клопмана, Москва, Изд-во «Мир», 1977 г.
54. *Реутов О.А.* Теоретические проблемы органической химии. Москва, Изд-то МГУ, 1956 г.
55. *Робертс Дж., Касерио М.* Основы органической химии, Москва, том I-II, Изд-во «Мир», 1978 г.

56. Сайке П. Механизмы реакций в органической химии, Москва, Изд-во «Химия», 1973 г.
57. Saidnosirova Z.N., Derkuskaya T.V. Ximiyadan qisqacha izohli ruscha-o'zbekcha lug'at, T., 1954 y.
58. Садиқов Б. Строение албертамина и гообелина. Синтез гообелина, Кандидатская диссертация, Ташкент, 1974 г.
59. Салем Л. Электроны в химических реакциях, М., «Мир», 1985 г.
60. Словарь иностранных слов, М., «Русский язык», 1989 г.
61. Серрей А. Справочник по органическим реакциям, М., ГНТИ, 1962 г.
62. Степаненко Б.Н. Органическая химия, М., «Медицина», 1975 г.
63. Темникова Т.Н. Курс теоретических основ органической химии. Ленинград, Госхимиздат, 1962 г.
64. Терентьев А. П., Потанов В. М. Основы стереохимии, М., «Химия», 1964 г.
65. Терней А. Современная органическая химия. том I-II, Москва, Изд-во «Мир», 1981 г.
66. Tojmuhammadov H. S., Shohidoyatov H. M. Organik birikmalarning tuzilishi va reaksiyon qobiliyati, II-qism, T., «Abu Ali Ibn Sino», 2001 y.
67. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, том I-II, М., «Химия», 1967 г.
68. Узоры симметрии, Под редакцией М.Снешаля и Дж.Флека, М., «Мир», 1980 г.
69. Фигуровский А.Н. История химии. Москва, Изд-во «Просвещение», 1979 г.
70. Физер Л., Физер М. Органическая химия. том I-II. Москва, Изд-во «Химия», 1966, 1970 гг.
71. Фримантл М. Химия в действии, т I, II, М., «Мир», 1991 г.
72. Харгиттаи И., Харгиттаи М. Симметрия глазами химика, М., «Мир», 1989 г.
73. Хираока М. Краун-соединения, М., «Мир», 1965 г.
74. Химия и жизнь, №2, №10, 1978 г., №6, 1985 г.

75. *Хигаси К., Баба Х., Рембауле А.* Квантовая органическая химия, Москва, Изд-во «Мир», 1967 г.
76. *Хюккель В.* Теоретические основы органической химии. том I-II, Москва, Изд-во ИЛ, 1955, 1958 г.г.
77. *Шевченко С. М.* Молекула в пространстве, Л., «Химия», 1986 г.
78. *Шусторович Е.М.* Химическая связь. Москва, Изд-во «Наука», 1973 г.
79. *Shoymardanov R. A.* Organik kimyo. T., «Yangiyul poligraf servis», 2008 y.
80. *Shoymardanov R., Abdusamatov A., Sodiqov B., Iskandarov S.* Organik ximiyadan praktikum, T., «O'qituvchi», 1982 y.
81. *Yunusov T. K., Aulbekov S. A.* Kimyoda fizikaviy tadqiqot usullari, T., ToshDU, 1992.
82. *Yunusov T. K.* Fizikaviy tadqiqot usullari, Ma'ruzalar matni, M.Ulug'bek nomidagi O'zMU, T., 1992.
83. *Яновская Л.А.* Современные теоретические основы органической химии. Москва, Изд-во «Химия», 1978 г.
84. Установление структуры органических соединений Т.Х1, М. „Химия“ 1967 г.
85. *Orekhov, Kopovalova.* Arch. Pharm. 270,329, 1932.
86. *Платонова Т.Ф., Кузовков А.Д.* ЖОХ 23,880, 1953 г.
87. *Сюю Жень-шень, Кузовков А.Д.* ЖОХ 34, 1669 1966 г.
88. *Искандаров С., Шаймарданов Р.А., Юнусов С.Ю.* ХПС, 613, 1971 г.
89. *Iskandarov S., Shaymardanov R.A., Yunusov S.Yu.* IX-Symposium YUPAC, 1972, fev 6, India New-Delhy.
90. *Садыков В.С., Паканаев Я.И.* ЖОХ, 31, 2428, 1961 г.
91. *Паканаев Я.И., Садыков А.С.* ЖОХ, 33, 1374, 1963 г.
92. *Асланов Х.А., Кушмурадов Ю.К., Зайнутдинов У.Н., Садыков А.С.* ДАН УзССР, 9, 24 (1969 г.).
93. *Искандаров С., Садиқов Б., Рашкес Я.В., Юнусов С.Ю.* ХПС, 347, 1972.
94. *Iskandarov S., Yunusov S.Yu.* IX-Symposium YUPAC, India, New-Delhy, 1972, Fev. 46.
95. *David E., Lewis.* Organik chemistr. A modern, Perspektive. A Times Mirror Company, 1996.

MUNDARIJA

BIRINCHI BOB

Organik birikmalar izomeriyasi	3
To'yinmagan birikmalar konformatsiyasi	28
Alitsiklik birikmalar konformatsiyasi	32
Tsiklogeksan halqasidagi izomeriya	36
Tsikloalkanlar halqalaridagi kuchlanishlar turlari	57
Trans-annulyar kuchlanish	61
Halqali birikmalar konformatsiyasini Nyumen usulida ifodalash	65
Halqa oltitadan ko'p uglerod atomlarini tutuvchi birikmalar konformatsiyasi	68
Geterohalqali birikmalar konformatsiyasi	72
Pergidroantratsen va pergidrofenantren	80
Konformatsiyalarni aniqlash usullari	86
Konformatsiya va reaksiyaga kirishish qobiliyati	88
Stereoelektron omillar	100
Optik izomeriya	110
Enantiomerlar haqida tushuncha	117
Fisherning proyeksiyon formulalari	130
Ikki va undan ortiq xiral markaz tutuvchi birikmalar	146
Konformatsiya va konfiguratsiya tushunchalarining nisbiyligi	165
Gomotop, enantiotop va diastereotop guruhlar haqida	168
Optik faol moddalarni olish usullari	175
Asimmetrik sintezlar	179
Konfiguratsiyalarni aniqlash usullari	188

IKKINCHI BOB

Organik kimyodagi reaksiyalarning asosiy tiplari va mexanizmlari	200
Alifatik qatordagi nukleofil o'rin olish reaksiyalari	203
Qo'shni guruhlar ishtiroki yoki anximer (sinartetik) effekt	216

Nukleofil o'rin olishda boradigan qo'shimcha reaksiyalar	228
Qo'shbog' yonidagi nukleofil o'rin olish	230
Aromatik halqadagi nukleofil o'rin olish	233
Vodoroddan boshqa atom va guruhlarining o'rmini olish	234
Faollanmagan atom yoki guruhning o'rmini olish	240
Degidrobenzol (benzin yoki arin)	244
Degidrobenzolning tuzilishi	249
Benzol halqasidagi S_N1 o'rin olish	251
Geterotsiklik birikmalardagi nukleofil o'rin olish	252
To'yingan uglerod atomidagi elektrofil o'rin olish	255
S_E1 Ichki elektrofil o'rin olish mexanizmi	256
Alifatik qatorda qo'shbog' yonidagi elektrofil o'rin olish	270
Aromatik halqadagi elektrofil o'rin olish	271
Fridel - Krafts bo'yicha alkilash va atsillash	275
Aromatik halqadagi yo'nalish	285
Ustma-ust tushadigan va tushmaydigan yo'nalish	298
Ko'p halqali benzol qatori uglevodorodlaridagi elektrofil o'rin olish reaksiyalari	301
Geterotsiklik birikmalardagi elektrofil o'rin olish	315
Turli guruhlarining vodorodga almashinuvi	321
Ajralish reaksiyalari	323
Birikish reaksiyalari	334
Elektrofil birikish	334
Vodorodgalogenidlar va suvning birikishi	341
Nukleofil birikish reaksiyalari	350
Karbonil guruhga nukleofil birikish	356
Klayzenning murakkab efir kondensatlanish reaksiyasi	364
Aldegid va ketonlarning enollanishi	371
Yarimatsetal, atsetallar va ketallar	373
Sinxron reaksiyalar. Vudvord- Xoffman qoidasi. Korrelyatsiya diagrammalari	381
Korrelyatsiya diagrammalari haqida tushuncha	385
Korrelyatsiya diagrammalarini tuzishning nazariy asoslari	400
Chetki orbitalar usuli (ChOU)	408

Sigmatrop qayta guruhlanishlar	416
Tautomeriya va ikki taraflama - qo'shaloq reaktsiyaga kirishish qobiliyati	434
Qo'shaloq reaksiyaga kirishish qobiliyati	440
Qattiq-yumshoq kislotalar — asoslar prinsipi va qo'shaloq reaksiyaga kirishish qobiliyati	447
Fotokimyo asoslari	454
Fotokimyoviy reaksiyalarning mexanizmlari	460

UCHINCHI BOB

Organik birikmalarning asosiy sinflari va ularning tuzilishini aniqlash	465
Eng muhim funksional guruhlarning tuzilishi va ularni aniqlash	479
Fizikaviy tadqiqot usullari	487
Asosiy tushunchalar	487
Yorug'likning yutilish qonuniyatlari va yutilish spektrlarini ifodalash usullari	492
IQ- SPEKTROSKOPIYA	495
UB- SPEKTROSKOPIYA	503
YaMR - spektroskopiya	510
Signallarning o'rni. Kimyoviy siljish	514
Signallar soni	521
Signallar intensivligi	523
Signallarning ajralib ketishi	525
Elektron paramagnit rezonans (EPR)	531
Mass - spektroskopiya	531
Parchalanish turlari va ularga ta'sir o'luvchi omillar	539
Alkanlar	542
Alkenlar va alkinlar	543
Galogenli hosilalar	544
Spirtlar	546
Aldegid va ketonlar	548
Benzol va uning hosilalari	551
Fenollar va aromatik aminlar	553

Rentgentuzilish tahlil	554
Rentgentuzilish tahlilning nazariy asoslari	556
Optik burilish dispersiyasi va dixroizm	562
Modda tuzilishini aniqlashda IQ, UB YaMR, OBD va mass-spektrlaridan kompleks foydalanish	590
Alfavit ko'rsatkich	622
Foydalanilgan adabiyotlar	630

ISKANDAROV SADULLA,
SODIQOV BABA

**ORGANIK KIMYO
NAZARIY ASOSLARI**

Ikkinchi qism

O'quv qo'llanma

„Ta'lim nashriyoti“ — Toshkent — 2012

Nashr uchun mas'ul N. Xalitov

Muharrir *M. Po'latov*

Texn. muharrir *T. Greshnikova*

Kompyuterda sahifalovchi *Sh. Xo'jayev*

Nashriyot litsenziyasi AIN[№] 102. 15.07.2008-y. Original-maketdan bosishga ruxsat etildi 11.12.2012-y. Bichimi 60x90^{1/16}. Kegli 11 shponli. Tayms garn. Ofset bosma usulida bosildi. Ofset qog'osi. Shartli b. t. 40,0. Nashr. t. 40,0.

1000 nusxada bosildi. Buyurtma №298-12.

O'zbekiston Matbuot va axborot agentligining «O'qituvchi» nashriyot-matbaa ijodiy uyida chop etildi.

100206, Toshkent, Yunusobod dahasi. Yangishahar ko'chasi, 1-uy.
Shartnoma № 7-12.

24.2
179

Iskandarov S.

Organik kimyo nazariy asoslari: o'quv qo'llanma: Ikkinchi qism/ S. Iskandarov, B. Sodiqov. — to'ldirilgan va qayta ishlangan 2- nashr. — Toshkent: Ta'lim, 2012. -640 b.

ISBN 978-9943-4002-1-4

УДК 547 (075)
КБК 24.2я7