

MIRZO ULUG'BEK NOMIDAGI
O'ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI



100 YIL



H.S.TOJIMUHAMEDOV
ZAMONAVIY
ORGANIK KIMYO

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI**

**MIRZO ULUG'BEK NOMIDAGI
O'ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI**

**PEDAGOG KADRLARNI QAYTA TAYYORLASH VA
ULARNING MALAKASINI OSHIRISH TARMOQ
(MINTAQAVIY) MARKAZI**

H.S.Tojimuhamedov

ZAMONAVIY ORGANIK KIMYO

**Oliy o'quv yurtlari rahbar va pedagogik kadrlarini qayta
tayyorlash va ularning malakasini oshirish kurslari tinglovchilari
hamda oliy o'quv yurtlarining kimyo yo'nalishi talabalari uchun
o'quv qo'llanma**



**Toshkent
"MUMTOZ SO'Z"
2019**

UO'K: 547.(075)

KBK 24.2ya721

O'quv qo'llanma Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universiteti huzuridagi pedagog kadrlarni qayta tayyorlash va ularning malakasini oshirish tarmoq (mintaqaviy) markazida tayyorlandi.

U shu markazda 2018-2019-yillarda kimyo yo'nalishi kursi tinglovchilari uchun o'qilgan ma'ruzalar asosida yozildi. O'quv qo'llanmada berilgan materiallar universitetlarning organik kimyo fani dasturiga hali kiritilmagan, yangi materiallar bo'lib, ularni tayyorlashda shu sohaga oid o'zbek olimlarining ishlari hamda zamonaviy chet el adabiyotlarida keltirilgan ma'lumotlardan foydalanilgan.

O'quv qo'llanma qayta tayyorlash va malaka oshirish kurslari tinglovchilari, oliy o'quv yurtlari professor-o'qituvchilari, talabalari hamda organik kimyo sohasi mutaxassislariga mo'ljallangan.

Mas'ul muharrir:

Kimyo fanlari doktori,

O'zMU professori

I.A.Abdug'afurov

Taqrizchilar:

Kimyo fanlari doktori, Toshkent

Farmatsevtika instituti professori

A. Karimov,

O'zR FA O'simlik moddolari

kimyosi instituti

Organik sintez bo'limi mudiri

B.J. Elmurodov

O'quv qo'llanma oliy ta'lim tizimi pedagog va rahbar kadrlarini qayta tayyorlash va ularning malakasini oshirishni tashkil etish Bosh ilmiy-metodik markazi Ilmiy-metodik kengashining 2018-yil 5-martidagi 1-majlisi qaroriga muvofiq nashr etildi.

ISBN 978-9943-5562-5-6

H.S.Tojimuhamedov, 2019

“MUMTOZ SO‘Z”, 2019

SO‘Z BOSHI

Mazkur o‘quv qo‘llanma O‘zbekiston Respublikasi Prezidenti-ning 2015-yil 1- iyundagi “Oliy ta’lim muassasalarining rahbar va pedagog kadrlarini qayta tayyorlash va ularning malakasini oshirish tizimini yanada takomillashtirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi PF-4732-Farmoni asosida tashkil etilgan Mirzo Ulug‘bek nomidagi O‘zbekiston Milliy universiteti huzuridagi pedagog kadrlarini qayta tayyorlash va ularning malakasini oshirish tarmoq (mintaqaviy) markazining “Zamonaviy organik kimyo” fani dasturi asosida tayyorlandi. Dasturga kiritilgan “Eterifikatsiya va pereeterifikatsiya reaksiyalaridagi yangiliklar”, “Olefinlarga birikish reaksiyalaridagi yangiliklar”, “Vyurs reaksiyasi tipidagi reaksiyalardagi yangiliklar”, “Terminal alkinlarning diatsetilenlar hosil qilish reaksiyalaridagi yangiliklar”, “Organik birikmalarning zamonaviy nomenklaturasi” mavzularini yoritishda AQSH va Germaniyada oxirgi yillarda chop etilgan quyidagi qo‘llanma va monografiyalarning tegishli bo‘limlaridan unumli foydalanildi:

1. Smith M.B., March’s. Advanced Organic chemistry. Reactions, Mechanisms and Structure, USA, 2013.
2. John McMurry Organic Chemistry. USA. 2015.
3. Jonathan Clayden, Stuart Warren. Organic Chemistry. New York, 2012.
4. Jie Jack Li. Name Reactions A Collection of Detailed Mechanisms and Syntetic Applications. Berlin-Heidelberg, 2009.

O‘quv qo‘llanmada yangi reaksiyalarni bayon qilish va ularning tenglamalarini keltirish bilan bir qatorda reaksiyalarning mexanizmlari ham batafsil tushuntirilgan. Bunda reaksiyaning sharoiti, muhiti va qo‘llanilayotgan reagent va katalizatorlarning roli ko‘rsatilgan.

Reaksiya mexanizmlarini tushunishni osonlashtirish maqsadida har bir reaksiyaning mavzusiga doir nazariy tushunchalar berilgan.

O‘quv qo‘llanmada keltirilgan yangiliklar ichida kimyo sohasida Nobel mukofotiga sazovor bo‘lgan olimlar ishlarining mavjudligi alohida ahamiyatga ega.

Ta’lim tizimi samaradorligini oshirish, pedagoglarni zamonaviy bilim hamda amaliy ko‘nikma va malakalar bilan qurollantirish, chet

el ilg'or tajribalarini o'rganish va ularni ta'lim amaliyotiga tadbiq etish bugungi kunning dolzarb vazifasidir. Hozirgi kunda kimyo sohasidagi har bir rahbar xodim va professor-o'qituvchilar kimyoning zamonaviy yutuqlari bilan tanish bo'lishi va ularni nazariy va amaliy qo'llay bilishi lozim.

Mazkur o'quv qo'llanmada organik kimyo sohasida erishilgan yangiliklar, hozirda amal qilayotgan fan dasturlariga kirmagan ma'lumotlar keltirilgan bo'lib, u pedagoglarning bilim va kompetentlik darajalarini oshirishga xizmat qiladi, deb umid bildiramiz.

O'quv qo'llanma to'g'risidagi fikr va mulohazalarni mamnuniyat bilan qabul qilamiz.

Muallif o'quv qo'llanmaning kompyuter matnini tayyorlashda yaqindan yordam berganliklari uchun O'zMU organik kimyo kafedrası xodimlari E.Xurramov va M.Yusufovga o'z minnatdor-chiligini bildiradi.

H.S.Tojimuhamedov

1. ORGANIK SINTEZNING YANGI IMKONIYATLARI. ETERIFIKATSIYA VA PEREETERIFIKATSIYA REAKSIYALARIDAGI YANGILIKLAR

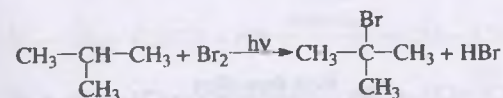
1.1. Turli sinf organik birikmalari va ular ishtirokida boradigan reaksiyalarning xarakteri

Organik birikmalarning turli sinflariga mansub bo'lgan birikmalarning tuzilishi, tarkibidagi funksional guruhlarining va kimyoviy bog'larning xarakteri turlicha bo'lganligi munosabati bilan ularning reaksiyalarga kirishish mexanizmi ham turlicha bo'ladi. Quyida bu birikmalarning ba'zi xarakterli reaksiyalari to'g'risida so'z yuritiladi.

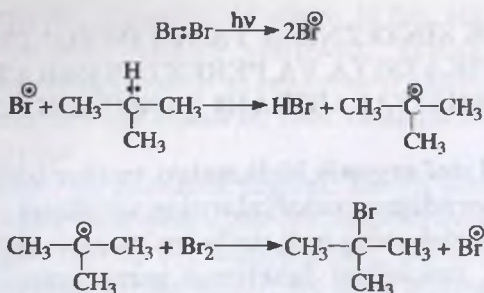
To'yingan uglevodorodlarga xos reaksiyalar. Ma'lumki, to'yingan uglevodorodlar kimyoviy jihatdan inert moddalar hisoblanadi. Buni ularning tarkibidagi C-C va C-N bog'larning qutbsiz yoki qutbliligining juda kichikligi bilan tushuntirish mumkin. Shuning uchun ular faqatgina yuqori temperatura, oksidlovchilar, ultrabi-nufsha nur, peroksidlar ta'siri ostida reaksiyaga kirishadi. Bunday sharoitda reaksiyalar erkin radikallar hosil bo'lishi bilan borganligi uchun to'yingan uglevodorodlarga radikal almashinish, parchalanish, oksidlanish reaksiyalari xosdir. To'yingan uglevodorodlarni xlrlash, sulfoxlrlash, sulfooksidlash, oksidlash, pirolizlash, krekinglash reaksiyalari radikal mexanizmida sodir bo'ladi. Etilen uglevodorodlarining qo'shbog' tutgan uglerod atomiga nisbatan α -holatdagi uglerod atomidagi, aromatik uglevodorodlar yon zanjiri α -holatidagi almashinish reaksiyalari ham radikal mexanizmida kechadi.

Yuqorida aytilganlarga misol sifatida quyidagi reaksiyalarni keltirish mumkin:

1)

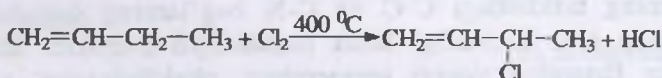


Izobutanni fotokimyoviy bromlash reaksiyasi bu uglevodorodni flrlash yoki xlrlash reaksiyalariga nisbatan selektiv bo'lganligi uchun asosan bitta mahsulot hosil bo'ladi. Reaksiya mexanizmini quyidagicha ko'rsatish mumkin:

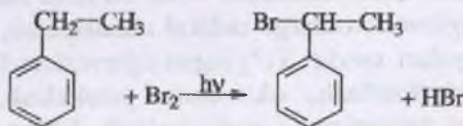


Reaksiyaning selektivligiga sabab, reaksiya vaqtida hosil bo'ladigan brom radikalining fluor yoki xlor radikaliga nisbatan reaksiyaga kirishish qobiliyatining pastligidir.

2)



3)

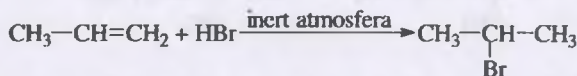


1994 yilgi Nobel mukofoti laureati G. Ola kuchli kislotali muhitda to'yingan uglevodorodlar elektrofil almashinish reaksiyasiga kirishishi mumkinligini ko'rsatdi.

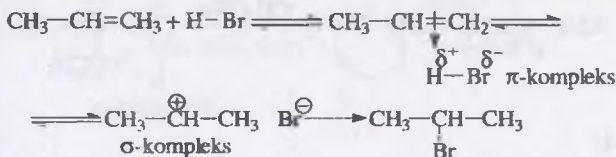
Etilen uglevodorodlariga elektrofil va radikal birikish reaksiyalari xos.

Masalan:

1)



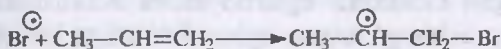
Mexanizmi:



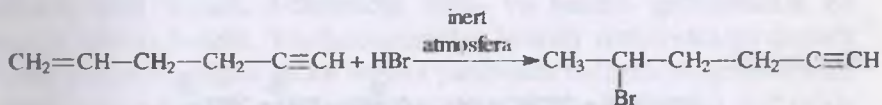
2)



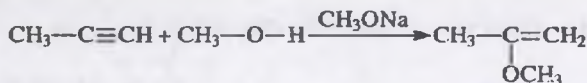
Mexanizmi:



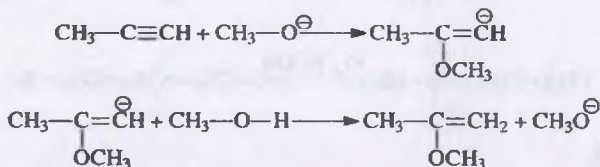
Etilen uglevodorodlarning polimerlanish reaksiyalari ham asosan shu mexanizmlar bo'yicha sodir bo'ladi. Atsetilen uglevodorodlariga esa elektrofil, nukleofil birikish, uchbog'dagi uglerod atomida joylashgan vodorodning metallarga almashinish reaksiyalari xarakterlidir. Atsetilen uglevodorodlarining uchbog'iga elektrofil birikish etilen uglevodorodlarining qo'shbog'iga birikishiga nisbatan qiyin sodir bo'ladi. Agar molekula tarkibida bir-biridan uzoqda joylashgan ham qo'shbog', ham uchbog' mavjud bo'lsa birinchi navbatda qo'shbog'ga elektrofil birikish sodir bo'ladi:



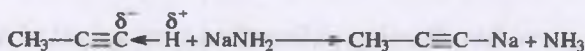
Reaksiyaning bunday natijasi uchbog' tutgan uglerod atomi elektronlarining sp-gibridlanishda ekanligi bilan tushuntiriladi. Bunday gibrid elektronlarning zichligi yadroga yaqin joylashganligi sababli uchbog'da elektron taqchillik vujudga keladi. Natijada uchbog'ga elektrofil birikish qiyinlashib nukleofil birikishga imkoniyat vujudga keladi. Masalan:



Mexanizmi:

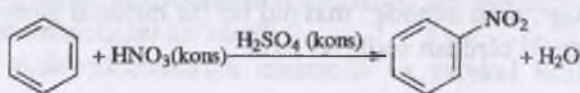


sp-gibridlangan elektronli uglerod atomining elektromanfiyligi sp^3 yoki sp^2 gibridlangan elektronli uglerod atomi elektrmanfiyligidan katta bo'lgani uchun uchbog' tutgan uglerod atomiga birikkan vodorodning kislotaliligi ortadi va u metallarga oson almashinadi. Masalan:

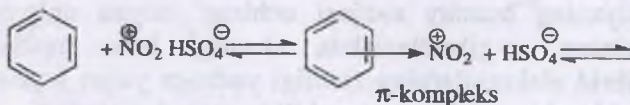
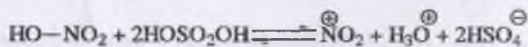


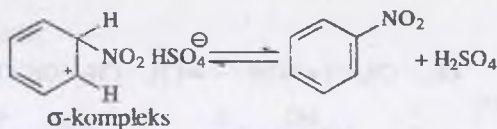
Aromatik uglevodorodlarga esa benzol yadrosida sodir bo'ladigan elektrofil almashinish reaksiyalari xarakterlidir.

Bunday xarakterdagi reaksiyalar aromatik uglevodorodlarning kuchsiz Lyuis asoslari bo'lganligi uchun kuzatiladi. Masalan:

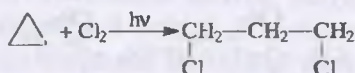
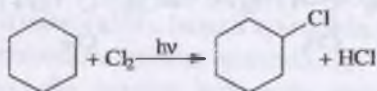


Mexanizmi:





Bunday xarakterli reaksiyalar etilen, atsetilen va aromatik uglevodorodlarning elektron tuzilishi bilan bog'liq bo'lgan reaksiyalardir. Alitsiklik uglevodorodlardan siklopentan va siklogeksanlar xossalari bo'yicha to'yingan uglevodorodlarga o'xshashdir. Siklopropan va siklobutanlarning reaksiyalarida ham shunday o'xshashlik bor, ammo bu uglevodorodlar kimyoviy reaksiyalar vaqtida birikish reaksiyalariga kirishib, halqasi ochilib ketishga moyildir. Bu reaksiyalar uch va to'rt a'zoli halqalarning beqaror halqalar ekanini ko'rsatadi.

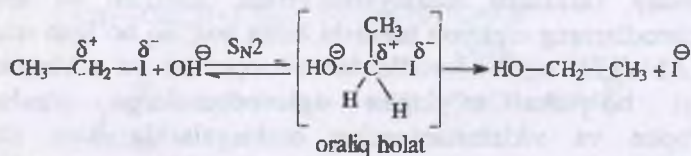


Galoid birikmalarning xarakterli reaksiyalari. Ftor, xlor, brom va yod atomini tutgan to'yingan, to'yinmagan, siklik va aromatik galogenli birikmalarning asosiy reaksiyalari galogen atomining nukleofil almashinish reaksiyalaridir. Bu reaksiyalarda galogen atomlarining almashinish faolligi ftorli birikmalardan yodli birikmalar tomon ortib boradi. Uchlamchi, allil- va benzil- galogenidlar bu reaksiyalarda faoldir. Vinilgalogenidlar bunday reaksiyalarga deyarli kirishmaydi. Galogen atomi benzol yadrosida bo'lgan birikmalar ham bunday almashinish reaksiyalariga qiyin kirishadi. Benzol yadrosida galogen atomiga nisbatan o- va p-holatlarda elektronoakseptor ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOR}$, $-\text{CN}$ va b.) guruhlar mavjud bo'lsa galogenning nukleofil almashinishi osonlashadi. Galoidalkillarga yana vodorod galogenidni tortib olinish reaksiyalari ham xosdir.

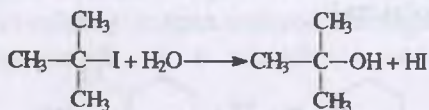
1)



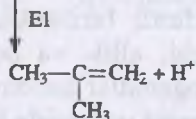
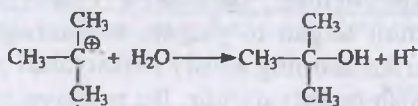
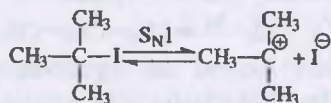
Mexanizmi:



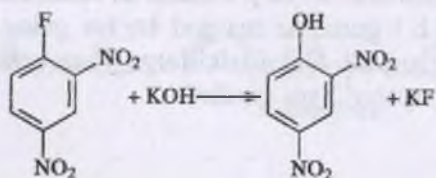
2)



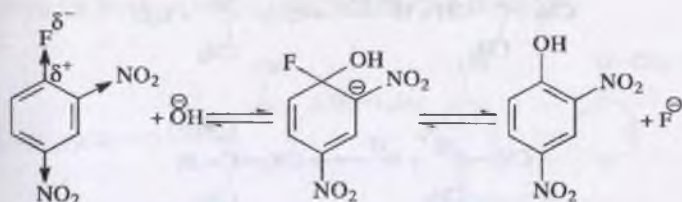
Mexanizmi:



3)



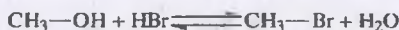
Mexanizmi:



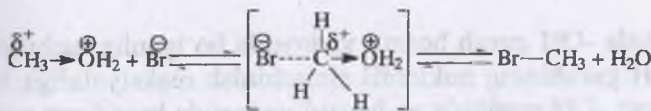
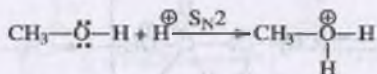
Aromatik yadrodagi galogen atomlarining nukleofil almashinish faolligi yodli birikmalardan fluorli birikmalarga tomon ortib boradi.

Spirtlar va fenollarning xarakterli reaksiyalari. Spirtilar uchun -OH guruhning nukleofil almashinish, suvni tortib olish va -OH guruh vodorodining faol metallarga almashinish reaksiyalari xosdir. Almashinish reaksiyalari allil-, benzil spirtlarda faol kechadi. Birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi spirtlar qatorida S_N1 reaksiyasining tezligi ortib boradi. Birlamchi spirtlar birlamchi galoid alkillar kabi S_N2 reaksiyalarda faoldir. Ikkilamchi spirtlar, ikkilamchi galoid birikmalar kabi sharoitga qarab S_N1 yoki S_N2 mexanizmlari bo'yicha almashinish reaksiyalariga kirishadi. Birlamchi va ikkilamchi spirtlar yana oksidlanish, oddiy va murakkab efirlar hosil qilish reaksiyalariga ham kirishadi. Misollar:

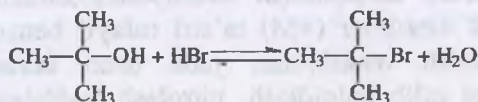
1)

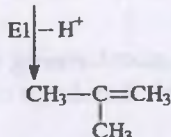
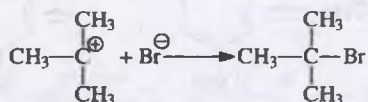
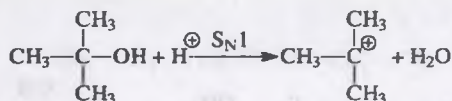


Mexanizmi:

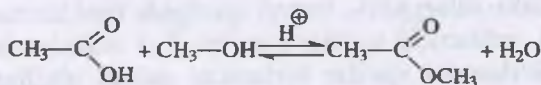


2)

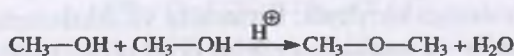




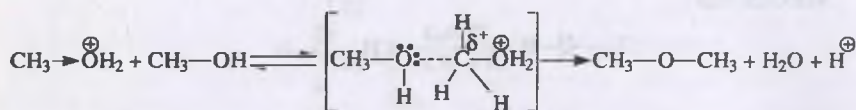
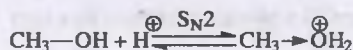
3)



4)

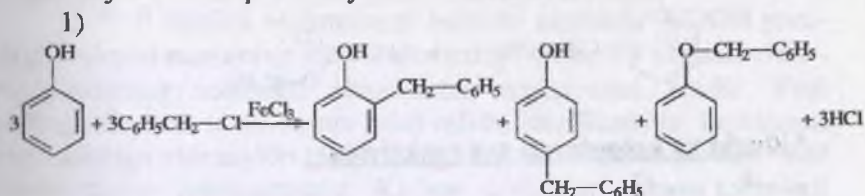


Mexanizmi:

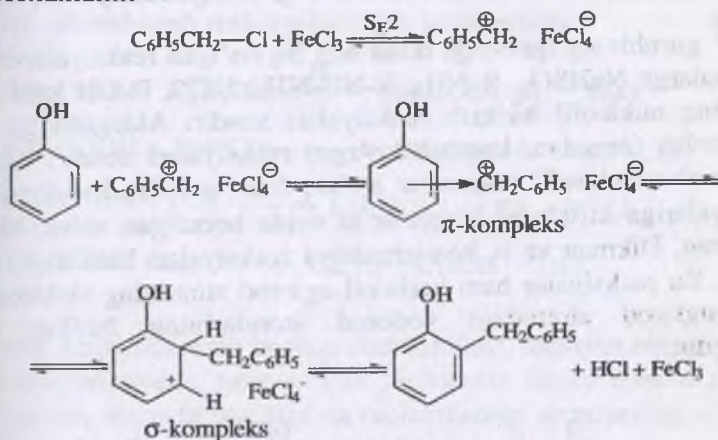


Fenollarda -OH guruh benzol yadrosida bo'lganligi uchun spirtlar kabi -OH guruhining nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishmaydi. Ularga -OH guruhida va benzol yadrosida boradigan vodorod atomlarining elektrofil almashinish reaksiyalari xarakterlidir. -OH guruhining musbat mezomer (+M) ta'siri tufayli benzol yadrosida elektrofil almashinish reaksiyalari juda oson boradi. Bunday reaksiyalarga misol qilib galoidlash, nitrolash, sulfolash, alkillash,

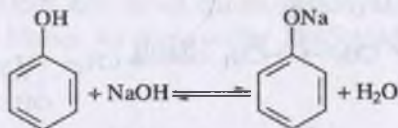
atsillash, xlormetillash, formillash, aldegid va ketonlar bilan kondensatsiya va boshqa reaksiyalarni keltirish mumkin.



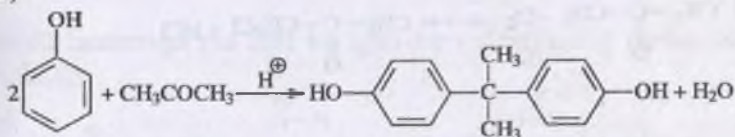
Mexanizmi:



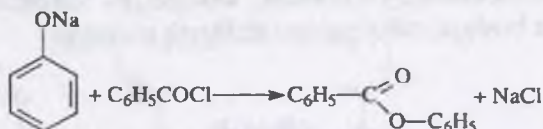
2)



3)



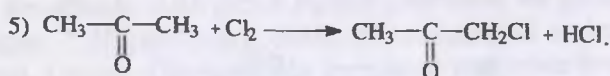
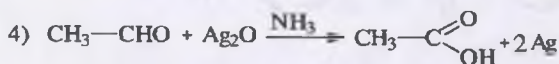
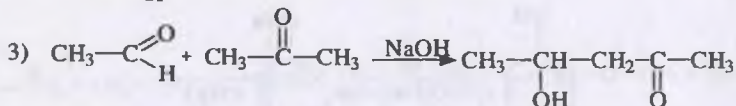
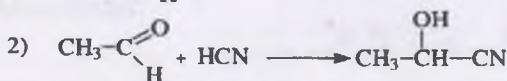
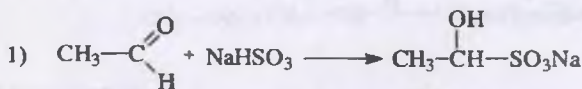
4)



Aldegid va ketonlarga xos reaksiylar.

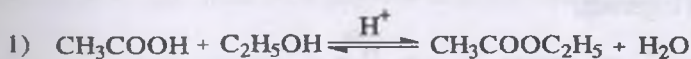
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$, $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}'}{\text{C}}}$ kabi karbonil birikmalarning reaksiylari, asosan,

$\text{C}=\text{O}$ guruhining qutbliligi bilan bog'liq bo'lgan reaksiyalardir. Bu birikmalarga NaHSO_3 , R-NH_2 , R-NH-NH_2 , HCN , R-OH kabi moddalarning nukleofil birikish reaksiylari xosdir. Aldegidlarga oson oksidlanish (masalan, kumush ko'zgu) reaksiylari xosdir. Aldegid va ketonlar elektrofil reagentlar bo'lib, fenollar bilan kondensatsiya reaksiylariga kirishadi. Ishqorlar ta'sirida boradigan aldol, kroton, Klyayzen, Dikman va b. kondensatsiya reaksiylari ham ular uchun xosdir. Bu reaksiylar ham karbonil uglerod atomining elektrofilligi va α -uglerod atomidagi vodorod atomlarining faolligi bilan bog'liqdir.



Karbon kislotalarga xos reaksiyalar

$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-H$ tarkibli birikmalarga birinchi navbatda $-COOH$ guruhidagi vodorod atomining metall atomlariga elektrofil almashinish, $-ON$ guruhining nukleofil almashinish reaksiyalari xosdir. Faol metallar, ishqorlar ta'sirida tuz hosil qilish, eterifikatsiya, funksional guruh hisobiga xlorangidrid, amid, angidrid kabi birikmalarning hosil bo'lishi shular jumlasidandir. Karbon kislotalar uchun karboksil guruhga nisbatan α -holatdagi uglerod atomi vodorodlarining oksidlanish, almashinish reaksiyalari ham xarakterlidir.



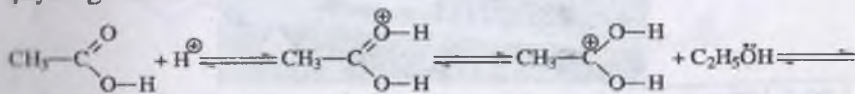
Organik birikmalarning boshqa sinf vakillari, masalan nitrobirikmalar, aminobirikmalar, geterotsiklik birikmalar uchun ham o'ziga xos reaksiyalar, ularning tuzilishi va molekuladagi atomlarning o'zaro ta'siri bilan bog'liq bo'lgan asosda kelib chiqadi.

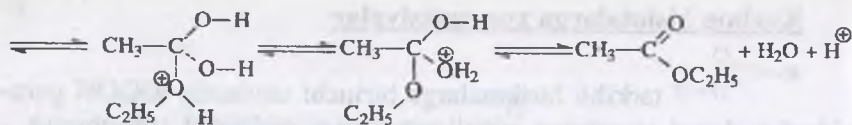
1.2. Fisher-Shpayer reaksiyasi

Eterifikatsiya reaksiyasi karbon kislotalarning spirtlar bilan reaksiyaga kirishib murakkab efir hosil qilish reaksiyalaridir. Bu reaksiyani birinchi marta Fisher va Shpayerlar 1885-yilda xlorid kislota ishtirokida o'tkazishgan.

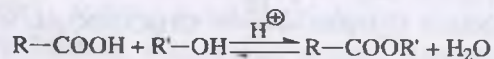


Hozirda hammaga ma'lum bo'lgan bu reaksiyaning mexanizmi quyidagichadir:

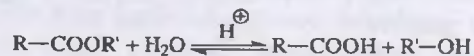




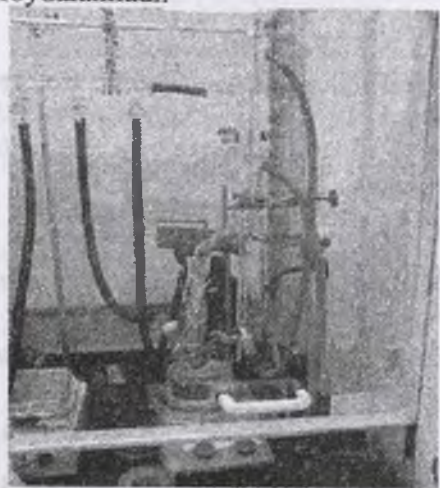
Keyinchalik bu reaksiya sulfat kislota, benzolsulfokislota, para-toluolsulfokislota, sulfo kationit KU-2 (Polistirol yoki uning sopolimerlarining sulfolash mahsuloti) va boshqa kislotali katalizatorlar ishtirokida ham muvaffaqiyat bilan o'tkazilgan. Bu reaksiyalarda ham proton katalizatorlik, ya'ni karbon kislotali faollashtiruvchilik vazifasini bajaradi.



Reaksiya qaytar bo'lib, hosil bo'lgan murakkab efir shu katalizator ta'siri ostida gidrolizga uchrab dastlabki moddalarni hosil qiladi.



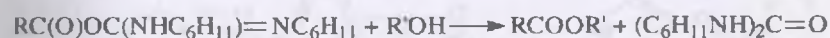
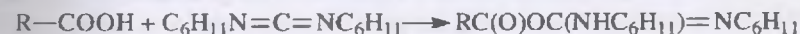
Eterifikatsiya reaksiyasi unumini oshirish uchun hosil bo'layotgan efirni yoki suvni reaksiya muhitidan chiqarib turish usullari qo'llaniladi. Bunda suvni maxsus tutib qolish yoki haydash usullaridan ham foydalaniladi.



Eterifikatsiya reaksiyasida qo'llaniladigan Din-Stark apparati

Fazoviy qiyinchilikka ega bo'lgan va kuchli kislotalar ishtirokida eliminirlanish reaksiyalariga moyil bo'lgan spirtlar masalan uchl. butil spirti uchun yumshoq sharoitlarda eterifikatsiya reaksiyasi ishlab chiqilgan. Bu reaksiya Steglix reaksiyasi deb ataladi.

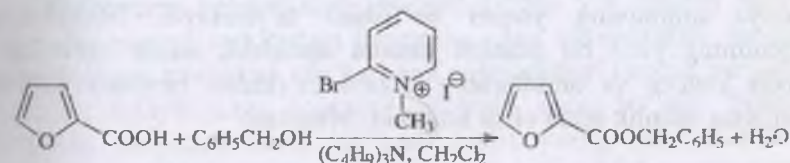
Bu reaksiya ditsiklogeksilkarbodiimid va kam miqdordagi 4-N,N-dimetilaminopiridin ishtirokida olib boriladi. Ditsiklogeksilkarbodiimid va karbon kislota reaksiyaning dastlabki bosqichida O-atsilizomochevinali oraliq mahsulot hosil qiladi va bu modda keyinchalik spirt bilan reaksiyaga kirishib murakkab efir hosil qiladi.



1.3. Mukoyama reaksiyasi

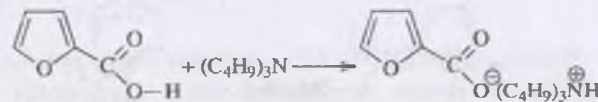
Keyinchalik eterifikatsiya reaksiyasi unumini oshirish hamda hosil bo'lgan efirni ajratib olishni osonlashtirish uchun yangi reagent va katalizatorlar qo'llanildi. Shulardan biri 1975 yilda qo'llanilgan reagent Mukoyamaning 1-metil-2-brom piridiniy yodid reagentidir.

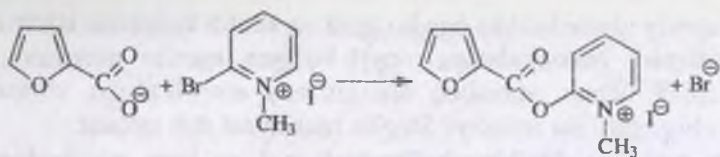
Mukoyama reaksiyasi deb ataluvchi eterifikatsiya reaksiyasi sxemasini quyidagicha ko'rsatish mumkin:



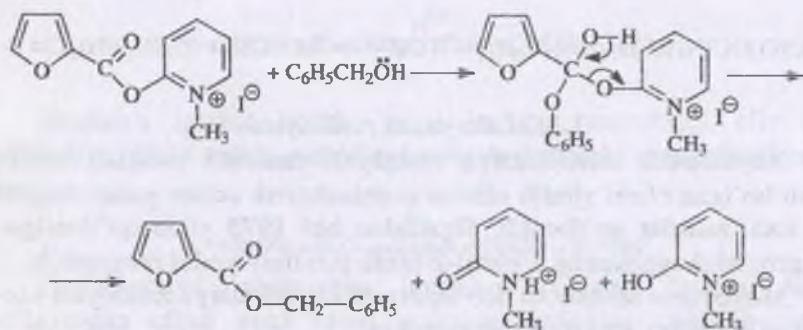
Reaksiya dixlormetan eritmasida tributilamin va Mukoyama reagenti ishtirokida qaynatish bilan olib boriladi. Reaksiya natijasida hosil bo'ladigan suv bog'lanib qolganligi uchun u qaytmas bo'ladi.

Reaksiya mexanizmi quyidagicha:

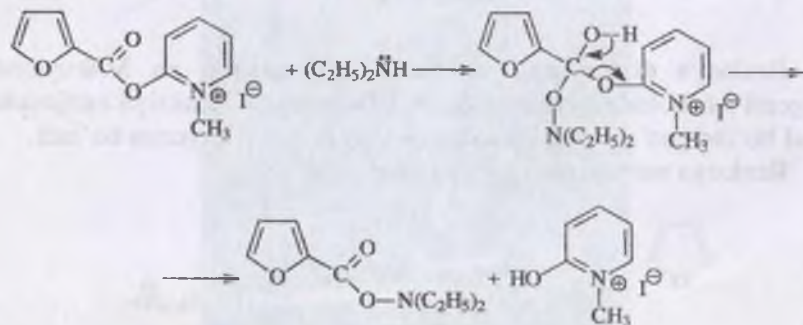




Avval kislota tributilamin ta'sirida kislota anioni-nukleofil reagentini hosil qiladi. Bu nukleofil reagent Mukoyama reagenti bilan reaksiyaga kirishib bromni almashtiradi va yangi birikmani hosil qiladi. Bu yangi birikma spirt bilan ta'sirlashib murakkab efir hosil qiladi.

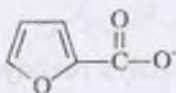
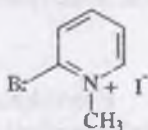


Ko'rinib turibdiki, reaksiya natijasida suv ajralib chiqmaydi va reaksiya unumining yuqori bo'lishini ta'minlaydi. Mukoyama reagentining yana bir afzallik tomoni shundaki, uning ishtirokida karbon kislota va aminlarning o'zaro ta'siridan bevosita kislota amidlarini osonlik bilan olish mumkin. Masalan:

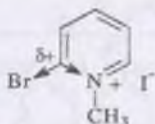


Bu erda Mukoyama reagentining 2 ta o'ziga xos faollik xususiyatini ta'kidlash kerak.

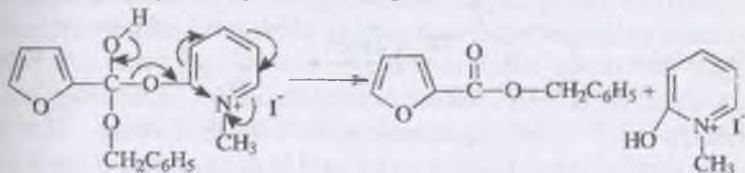
Mukoyama reagentining birinchi o'ziga xos faolligi shundan iboratki, 1-metil-2-brompiridiniy yodid tarkibidagi brom aromatik yadrodagi nukleofil almashinish reaksiyasiga juda oson kirishadi. Bunga sabab brom atomiga nisbatan orto-holatida joylashgan kuchli elektronakseptor guruh metilpiridiniy kationining mavjudligidir. Bu guruhning kuchli manfiy induksion ta'siri natijasida brom tutgan uglerod atomidagi musbat zaryad ortib unga nukleofilning hujumi osonlashadi. Yuqoridagi misolda nukleofil reagent pirosliz kislota anionidir:



Mukoyama reagentidagi elektronlarning metilpiridiniy kationi tomoniga tortilishi natijasida brom tutgan uglerod atomidagi musbat zaryadning ortishini quyidagicha ko'rsatish mumkin:



Mukoyama reagentining ikkinchi o'ziga xos faolligi shundan iboratki, reagent tarkibidagi bromning oson almashinishi natijasida hosil bo'lgan murakkab efir karbonil uglerodidagi musbat zaryadning kattaligi tufayli unga spirtning birikishi oson bo'ladi. Spirtning birikishi natijasida hosil bo'lgan mahsulotning parchalanishi va kutilgan murakkab efining hosil bo'lishi aynan Mukoyama reagenti tarkibidagi metilpiridiniy kationining ta'siri ostida sodir bo'ladi:



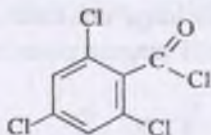
Shunday xususiyatlarga ega bo'lganligi uchun Mukoyama reagenti ishtirokida sodir bo'ladigan eterifikatsiya reaksiyasining unumi yuqori va qaytmas bo'ladi.

Mukoyama reaksiyasining kamchiligi shundaki, reaksiya natijasida Mukoyama reagenti qaytarilmaydi.

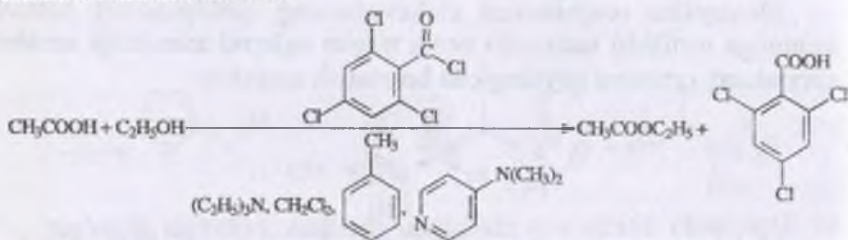
1.4. Yamaguchi reaksiyasi

Eterifikatsiya reaksiyasi uchun ishlatilgan yana bir reagent-2,4,6-trixlorbenzoil xlorid – Yamaguchi reagenti bo'lib, u ham eterifikatsiya reaksiyasida ishtirok etib suv ajralib chiqishining oldini oladi.

Yamaguchi reagenti - 2,4,6-trixlorbenzoilxlorid molekulasining tuzilishi quyidagicha:

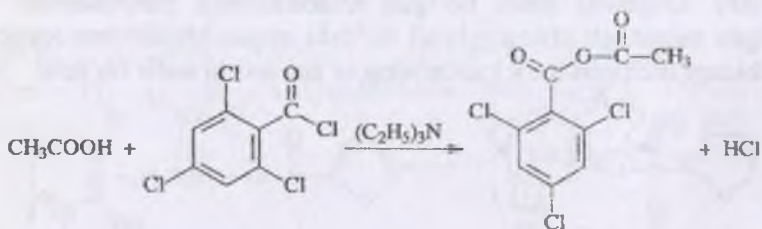


Yamaguchining eterifikatsiya reaksiyasining sxemasini quyidagicha ko'rsatish mumkin:

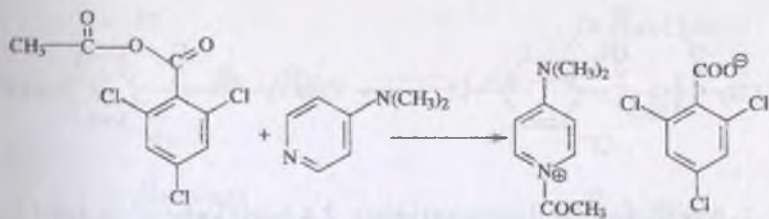


Reaksiya birinchi marta 1979 yilda e'lon qilingan.

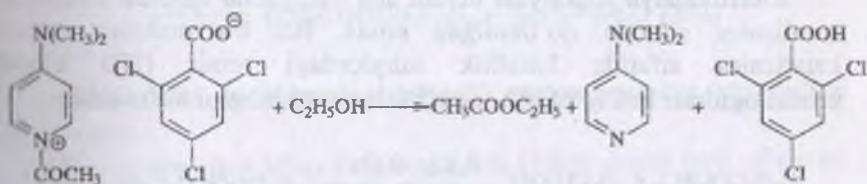
Reaksiyaning mexanizmini quyidagicha tasavvur qilish mumkin:



Avval karbon kislota va Yamaguchi reaktividan aralash kislota angidridi hosil bo'ladi. Aralash kislota angidridi dimetilaminopiridin bilan ta'sirlashadi:



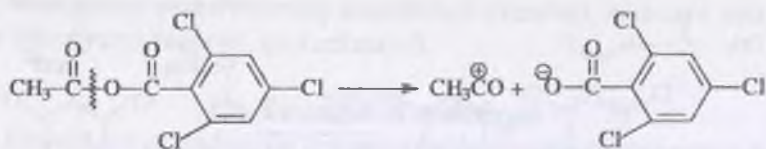
Bu ta'sirlashish natijasida reaksiya qobiliyati yuqori bo'lgan antisilovchi agent 1-atsetil-4-dimetilaminopiridiniy 2,4,6-trixlorbenzoat tuzi hosil bo'ladi va uning etil spirti bilan ta'sirlashishi natijasida efir hosil bo'ladi:



Ko'rinib turibdiki, Yamaguchi reagenti ham reaksiya natijasida qaytarilmaydi va u sarflanadi.

Yamaguchi reagentidan ham kislota amidlarini olishda foydalanish mumkin. Bu reaksiyalarda dimetilaminopiridindan asosiligi kuchli bo'lgan aminlardan foydalanish kerak.

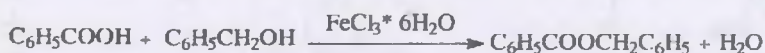
Yamaguchi reaktivi Mukoyama reaktividan tuzilish va sinf jihatidan farq qilsa ham o'zining reaksiyadagi ta'siri bo'yicha o'xshashdir. Bu o'xshashlik shundan iboratki, xlorangidridning 2 ta orto-va para-holatlarida joylashgan 3 ta xlorning elektronakseptorlik ta'siri tufayli karbonil ugleroddagi musbat zaryad ortadi va sirka kislotasining trietilamin bilan hosil qilgan tuzi bilan osongina reaksiyaga kirishib kislotalarning aralash angidridini hosil qiladi. Bu angidrid esa aminobirikma - 4-dimetilaminopiridin bilan ta'sirlashib kuchli antisilovchi agent-1-atsetil-4-dimetilaminopiridiniy 2,4,6-trixlorbenzoatni hosil qiladi. Angidrid bog'ining uzilishi 2,4,6-holatda joylashgan xlor atomlarining kuchli elektronoakseptorlik xususiyatidan kelib chiqqan holda sodir bo'ladi:



1-Atsetil-4-dimetilaminopiridiniy 2,4,6-trixlorbenzoat spirt bilan ta'sirlashib osongina kutilgan efirni hosil qiladi (yuqoridagi sxemaga qarang).

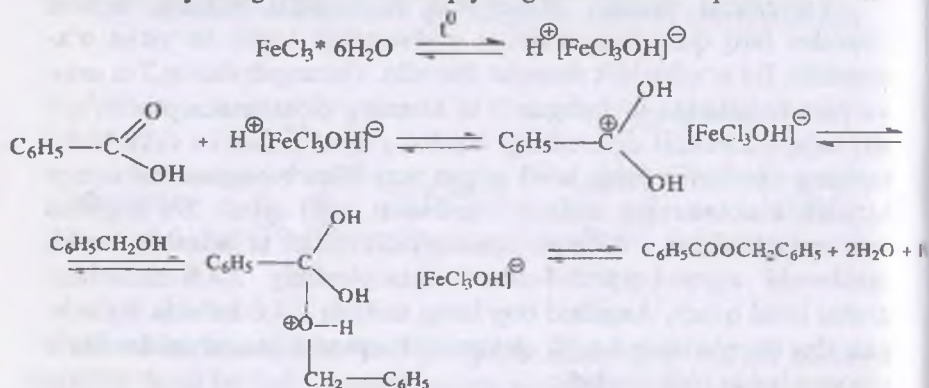
1.5. O'zbek olimlarining ishlari. H.S. Tojimuhamedov va T.S.Xoliqovlarning eterifikatsiya reaksiyasi usuli

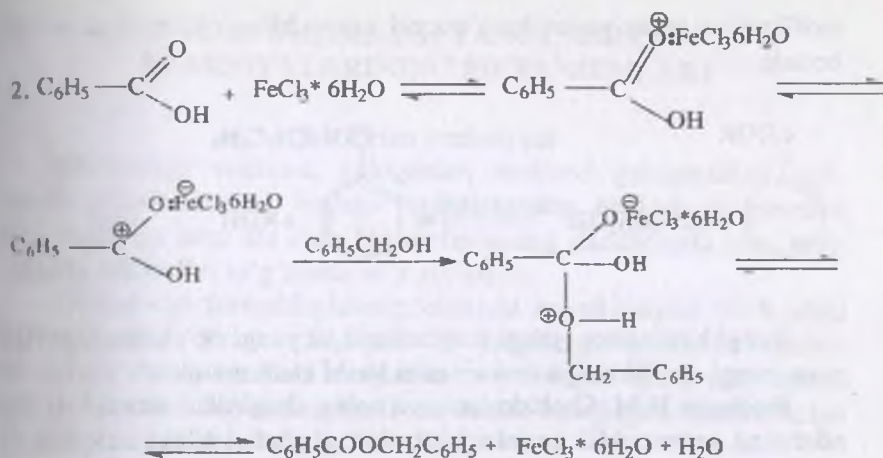
Eterifikatsiya reaksiyasi uchun shu vaqtgacha aproton kislotalar katalizator sifatida qo'llanilgan emas. Biz bu reaksiya uchun katalizator sifatida katalitik miqdordagi temir (III) xlorid kristallogidratini $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ni qo'llash mumkinligini ko'rsatdik.



Reaksiya natijasida hosil bo'ladigan suvni reaksiya aralashmadan chiqarib turish bilan efirning yuqori unum bilan hosil bo'lishiga erishdik. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ning miqdori esa 1 mol kislota uchun 10^{-3} mol miqdorda olindi.

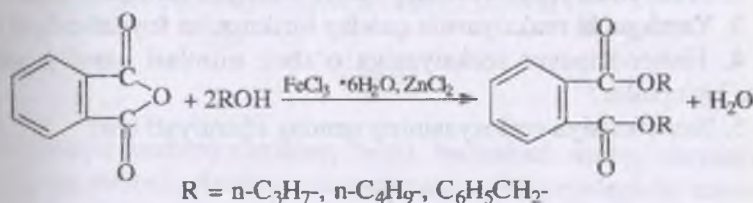
Reaksiyaning mexanizmini quyidagicha tasavvur qilish mumkin:





Fikrimizcha reaksiyaning birinchi mexanizmining ehtimolligi ko'proqdir.

Xuddi shu usul bilan kafedrada ftal kislotasining turli efirlarini sintez qilish usullari ham ishlab chiqilgan.

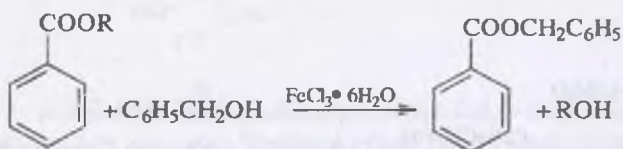


Ushbu tajribalar O'zMU organik kimyo kafedrasining katta ilmiy xodimi-izlanuvchisi T.C.Xoliqov bilan xamkorlikda amalga oshirildi.

Eterifikatsiya reaksiyasining bu usuli yordamida tarkibida benzo-y kislotasi bo'lgan 20 dan ortiq turli moddalar aralashmasi (sanoat chiqindisi) tarkibidan metil- va etilbenzoatlarni ajratib olish usuli ham ishlab chiqildi.

Usulning o'ziga xosligi shundan iboratki, metil- yoki etil spirti katalizator ishtirokida bevosita sanoat chiqindisiga ta'sir ettiriladi va hosil bo'lgan efirlar murakkab aralashmadan oson va yuqori unum bilan ajratib olinadi. Oz miqdordagi $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katalizatori peree-

terifikatsiya reaksiyasini ham yuqori unum bilan o'tkazishga imkon beradi:



$\text{R} = \text{CH}_3-, \text{C}_2\text{H}_5-$

Yangi katalizator, yangi reagentlarni va yangi ob'ektlarni qo'llab yana yangi eterifikatsiya reaksiyasini kashf etish mumkin.

Professor H.M. Shohidoyatov va uning shogirdlari murakkab efir olishning geterotsiklik aminlar ishtirokidagi usulini ishlab chiqdilar:



Nazorat savollari:

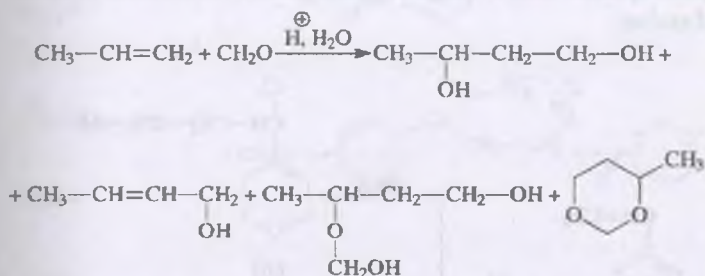
1. Fisher-Shpayer reaksiyasining zamonaviy usullari qanday?
2. Mukoyama reaksiyasining asosiy mohiyati nimadan iborat?
3. Yamaguchi reaksiyasida qanday birikmadan foydalaniladi?
4. Fisher-Shpayer reaksiyasiga o'zbek olimlari qanday yangiliklar kiritganlar?
5. Eterifikatsiya reaksiyasining qanday ahamiyati bor?

2. OLEFINLARDAGI YANGI BIRIKISH REAKSIYALARINING MEXANIZMLARI

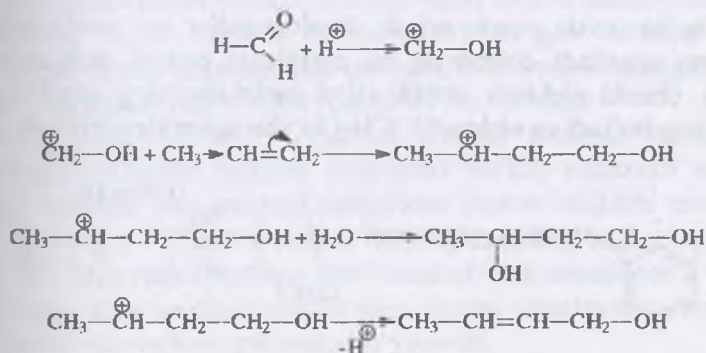
2.1. Prins reaksiyasi

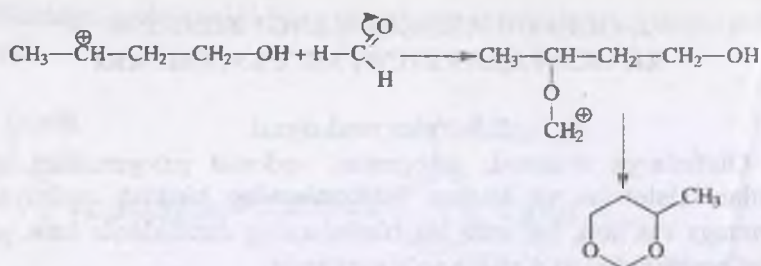
Olefinlarga vodorod, galogenlar, vodorod galogenidlari, suv, spirtlar, kislotalar va boshqa birikmalarning birikish reaksiyalari hammaga ma'lum. Bu erda biz olefinlarning darsliklarda kam yoritilgan reaksiyalari to'g'risida so'z yuritamiz.

Olefinlarga formaldegidning birikishi mumkinligini 1919 yilda birinchi marta Prins aniqlagan. U propilenga kislotali muhitda formaldegidning birikishi natijasida to'yinmagan spirt, ikki atomli spirt, 4-metil-1,3-dioksan hosil bo'lishini aniqlagan. Bu reaksiya Prins reaksiyasi deb ataladi.



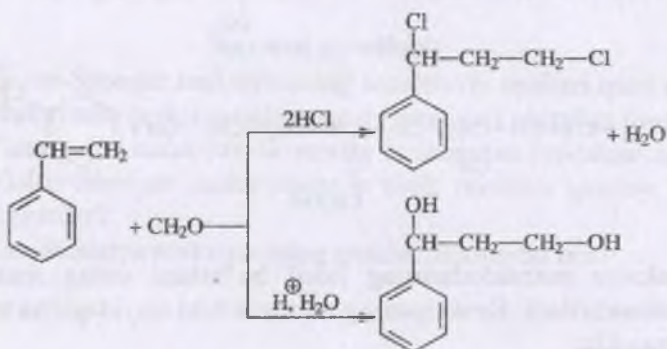
Reaksiya mahsulotlarining hosil bo'lishini uning mexanizmi bilan tushuntiriladi. Reaksiyaning mexanizmini quyidagicha tasavvur qilish mumkin:



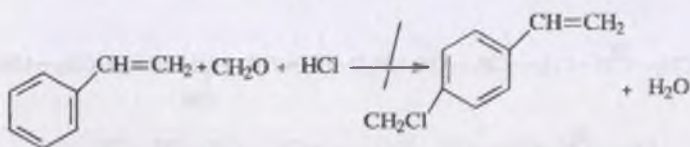


Bu reaksiyalarni boshqa aldegidlar bilan ham o'tkazish va yuqoridagi birikmalarning analoglarini olish mumkin. Reaksiyalar oz miqdordagi kislotalar ishtirokida olib boriladi. Agar bu reaksiyalar ko'p miqdordagi va konsentrlangan galogenvodorod kislotalar bilan o'tkazilsa spirtlarning o'rniga tegishli galoid birikmalar olinadi.

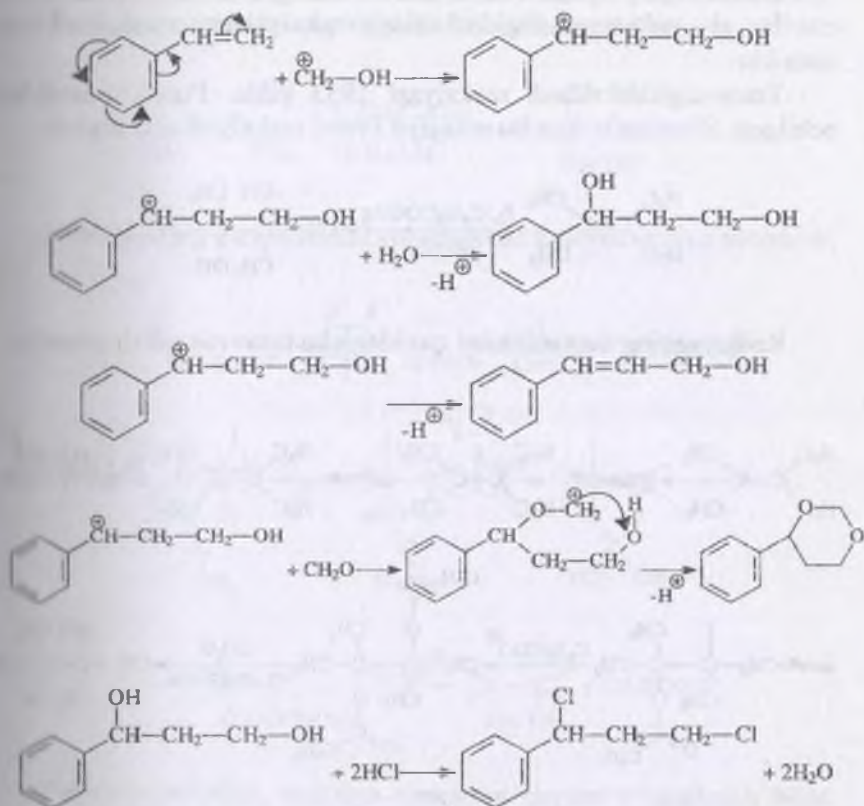
Masalan:



Diollar suvda yaxshi eriydi, digalogenidlar esa suvda erimaydi va oson ajratiladi. Stirolning bu reaksiyasi benzol yadrosiga bormaydi, chunki elektron zichlik stirol molekulasining metilen guruhida katta bo'ladi va elektrofil $^+\text{CH}_2\text{OH}$ shu uglerodga birikadi.



Bu reaksiya yuqoridagi sababga ko'ra bormaydi.



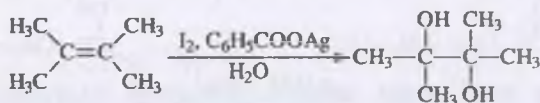
Prins reaksiyasini boshqa olefinlar bilan ham o'tkazish mumkin. Reaksiyalar elektronodonor o'rinbosarlari bo'lgan olefinlar bilan oson ketadi. Yangi katalizatorlar qo'llash, to'yinmagan aldegidlardan foydalanish orqali yangi reaksiyalarni ochish mumkin.

Prins reaksiyasining o'ziga xos tomoni shundan iboratki, u olefinlarga elektrofil birikish reaksiyasi bo'lib, elektrofil reagent sifatida chumoli yoki boshqa aldegiddan proton birikishi natijasida hosil bo'ladigan CH_2OH^+ yoki R^+CHOH kationlar reaksiyaga kirishadi. Birikish reaksiyasining olefinlardagi elektronodonor o'rinbosarlar ishtirokida osonlashishi bu mexanizmni isbotlaydi va bu reaksiya ham Markovnikov qoidasiga bo'ysunadi.

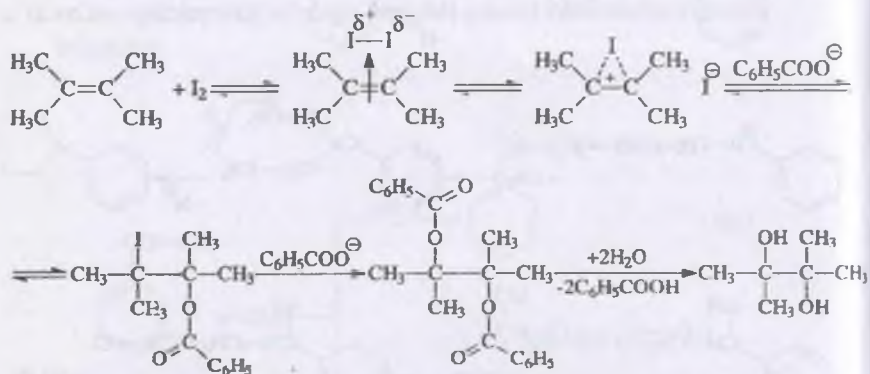
2.2. Prevo reaksiyasi

Olefinlarga yod ishtirokida kislotalarning kumushli tuzlari ta'sir ettirilsa, sis- yoki trans- digidroksillash reaksiyalarini amalga oshirish mumkin.

Trans-digidroksillash reaksiyasi 1933 yilda. Prevo tomonidan ochildigan. Shuning uchun bu reaksiya Prevo reaksiyasi deb ataladi.



Reaksiyaning mexanizmini quyidagicha tasavvur qilish mumkin:

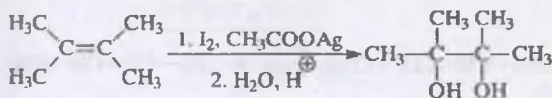


Olefinga yodning ta'siri natijasida oraliq holatda hosil bo'ladigan simmetrik ko'priksimon ionga yodga teskari tomondan benzoat anionining ta'siridan yodfir hosil bo'ladi. Yod efiridagi yodning S_N2 mexanizmda benzoat anioniga almashinishi natijasida trans-dibenzoat, uning gidrolizidan esa trans-digidroksil birikish mahsuloti hosil bo'ladi.

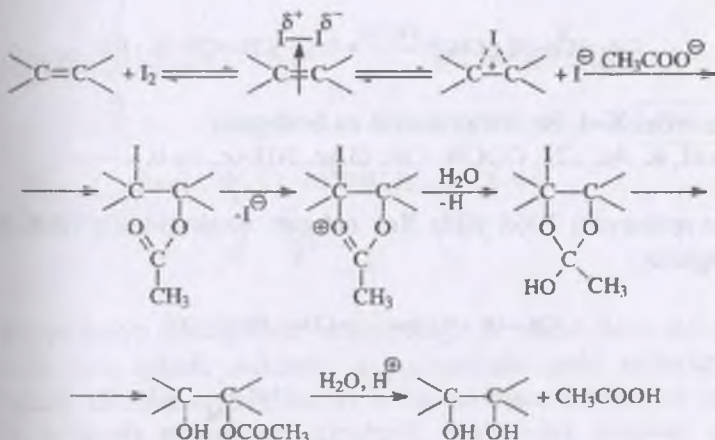
Prevoning trans-digidroksillash reaksiyasida kumush benzoat ortiqcha olinadi. Shu reaksiya ekvimolyar kumush benzoat bilan o'tkazilishi natijasida hosil bo'lgan sis-digidroksillash mahsulotining olinishi yangi reaksiyaning ochilishiga sabab bo'lgan.

2.3. Vudvord reaksiyasi

Vudvord reaksiyasi deb ataluvchi bu reaksiya 1958 yilda ochilgan. Reaksiya sxemasini quyidagicha ko'rsatish mumkin:



Reaksiyaning mexanizmini quyidagicha tasavvur qilish mumkin:

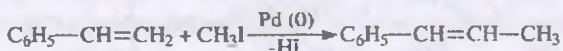


Ko'rinib turibdiki, reaksiya sharoitini o'zgina o'zgartirish bilan yangi reaksiya kashf qilindi.

Prevo reaksiyasi bilan Vudvord reaksiyasining natijalaridan shuni xulosa qilish mumkinki, reaksiyaga olinadigan birikmalarning turli miqdoriy nisbatlarda olinishi reaksiyaning turli yo'nalishda ketishiga sabab bo'lar ekan. Tetrametiletilenga 2 mol kislotaning kumushli tuzi ta'sir ettirilsa (yod ishtirokida) trans-digidroksillash, 1 mol tuz ta'sir ettirilsa, sis-digidroksillashning ketishi fikrimizning dalilidir. Bu reaksiyalarning o'ziga xos tomoni shundaki, ularning ikkalasi ham tetraalkil olefinlar bilan boradi.

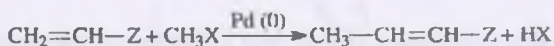
2.4. Xek reaksiyasi

Olefinlarning galogenorganik birikmalar bilan reaksiyasini palladiy katalizatori ishtirokida olib borish yana bir reaksiyaning ochilishiga sabab bo'lgan. Reaksiyaning sxemasi qo'yidagicha:



Reaksiyada olefinning $-\text{CH}_2-$ - guruhidagi vodorod metil guruhiga almashadi deb qarash mumkin.

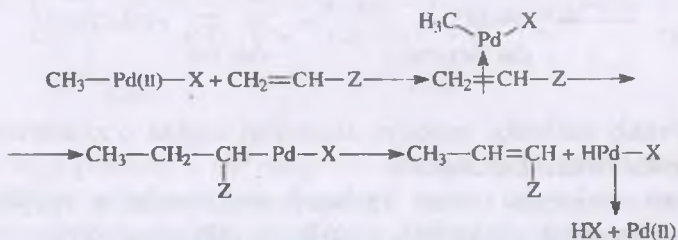
Reaksiyaning umumiy sxemasi quyidagicha:



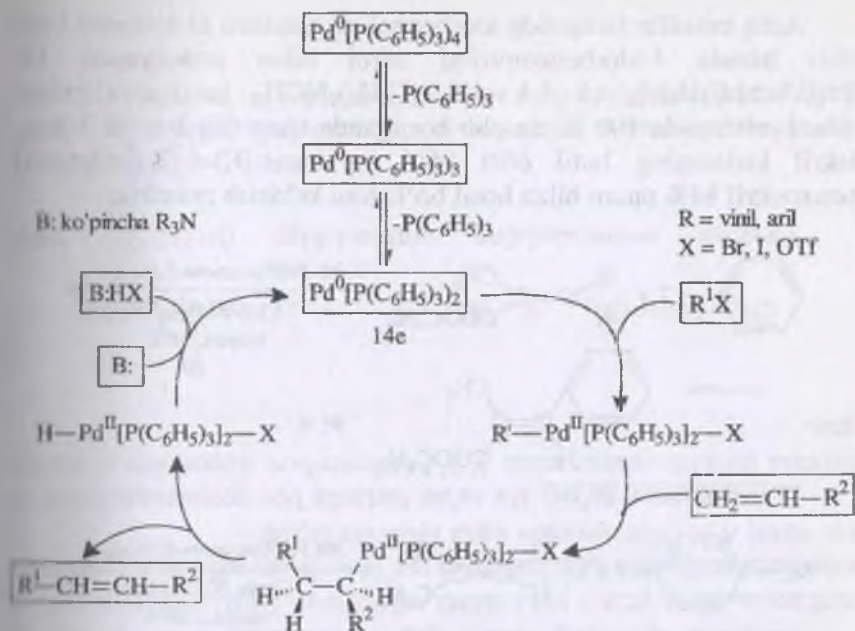
Bu erda: X=I, Br, trifloratsetat va boshqalar.

Z=H, R, Ar, CN, COOR, OR, OAc, NHAc. va b.

Bu reaksiyani 1968 yilda Xek ochgan. Reaksiyaning mexanizmi quyidagicha:

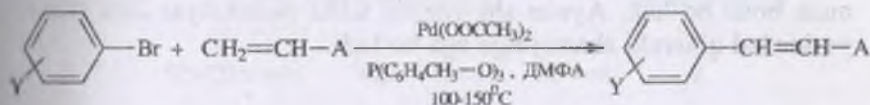


Reaksiyaning katalitik siklini quyidagi sxema yordamida ifodalash qulayroq. Ushbu reaksiyada amalda har qanday alkenni qo'llash mumkin bo'ladi. Agar R²- yoki Z- elektronakseptor guruh bo'lsa reaksiyaning samaradorligi yanada yuqori bo'ladi.



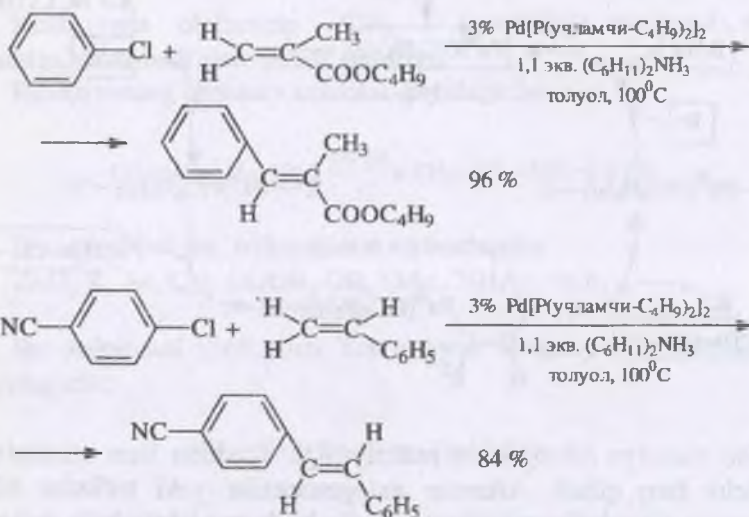
Bu reaksiya Sonogoshiri reaksiyasiga o'xshasa ham mexanizmi bo'yicha farq qiladi. Alkenlar galogenarenlar yoki triflatlar bilan uchlamchi alkenlar, natriy atsetat, kaliy karbonat ishtirokida palladiy atsetat ta'sirida reaksiyaga kirishadi. Ko'pincha alkenlar sifatida stiro va akril kislotaning hosilalari qo'llaniladi. Reaksiyada trans izomer hosil bo'ladi:

Hozir Xek usulining o'zgartirilgan turidan foydalanib alkenilarenlar olinadi. Turli funksional guruh tutgan galogenarenlardan va $\text{CH}_2=\text{CH—A}$ dan palladiyning komplekslari ta'sirida alkenilarenlar 50-98% unum bilan sintez qilinadi:



Y = -COOR, -CN, -CHO, >C=O, -Cl, -F, -CH₃
 A = -CN, -COOCH₃, -H, -CH₃, -C_nH_{2n+1}, -Ar

Aniq misollar tariqasida xlorbenzol va metakril kislotaning butil efiri hamda 4-xlorbenzonitrilni stirol bilan reaksiyasini 3% Pd[P(uchl.C₄H₉)₂]₂ va 1,1 ekv. (C₆H₅)₂NCH₃ katalizatorligidagi toluol eritmasida 100 °C da olib borilganda trans-(E)-2-metil-3-fenilakril kislotaning butil efiri 96% va trans-(E)-4-(2-feniletetil) benzonitril 84% unum bilan hosil bo'lishini keltirish mumkin:



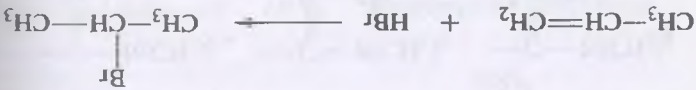
Bog'larning birikish vaqtida Xek reaksiyasining regioselektivligi ahamiyat kasb etadi. Bu jarayon fazoviy va elektron omillar bilan aniqlanadi. Elektronga boy alkenlar ishtirokidagi neytral va kation tipidagi reaksiyada elektron faktorlar hal qiluvchi ahamiyatga ega bo'ladi: palladiy elektron zichligi katta bo'lgan uglerod atomiga birikadi. Elektron faktorlar fazoviy faktorlar bilan tezda qoplanadi: yangi C-C bog'i qo'shbg'dagi kam o'rinbosar tutgan uglerod atomida hosil bo'ladi. Aynan shu mezon ichki molekulyar Xek reaksiyasida hal qiluvchi ahamiyatga ega bo'ladi.

lardagi elektronlarning ham siljishi o'z ta'sirini ko'rsatadi.

guruhning taqatgina induksion ta'siri emas (+), balki bog'



Propilen molekulasining qutblanishiga ($\mu=0,35\text{D}$) misol



gan.

bromid birlashish reaksiyasida V.V. Markovnikov tomonidan o'rganilgan.

σ - π mezomer ta'sir. Bu ta'sir birlashchi bor propilenga vodород

rus olimi A.N. Nesmeyanov katta hissa qo'shgan.

tutashishi natijasida uzatilishi ham ma'lum. Bu ta'sirlarni o'rganishga

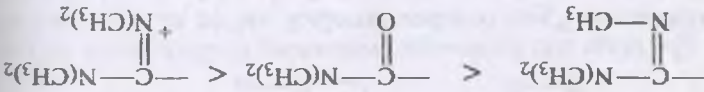
elektronlarning (σ , π) yoki ikkita oddiy bog' (σ , σ) elektronlarning

Mezomer ta'sirining oddiy bog' elektronlari bilan qo'shboq'

turidir.

Mezomer ta'sirning yuqorida ko'rib o'tilgan turdagi π - π - va π -

Mezomer ta'sirning boshqa turlari



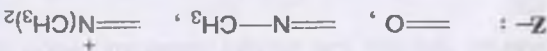
boradi:

berilgan guruhlarning manfiy mezomer ta'siri quyidagi qatorlarda o'rtib

gatorlarda o'rtib borganligi uchun

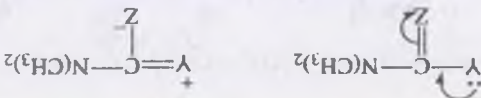
$\text{N}=\text{CH}_2 > \text{O} > \text{N}^+(\text{CH}_3)_2$

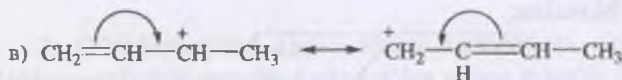
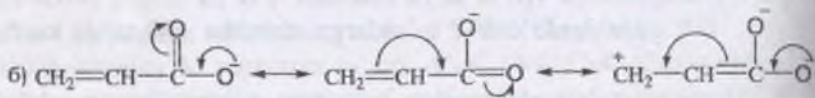
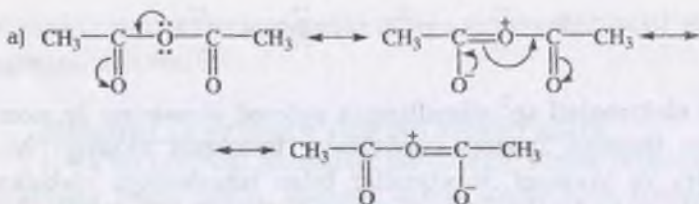
Z-guruhning elektronakseptorlik xususiyati



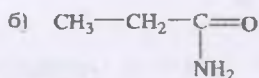
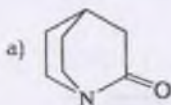
qismi.

Bu erda Y - molekulaning berilgan guruhlari ta'siri qilyotilgan

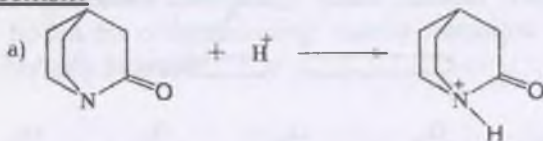




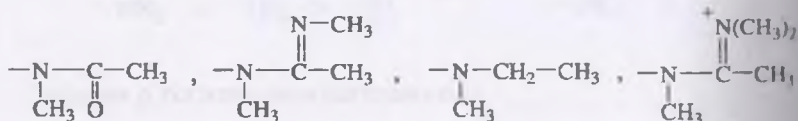
2. Quyidagi ikki birikmaga protonning birikish joyini ko'rsating:



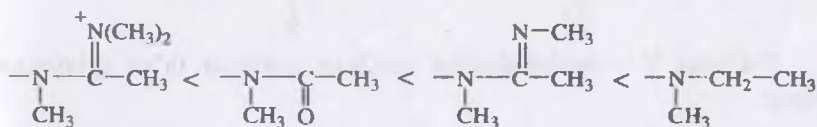
Yechish:



3. Molekula tarkibidagi ta'sir ko'rsatuvchi quyidagi guruhlarining mezomer ta'sirining ortib borish qatoriga joylashtiring:

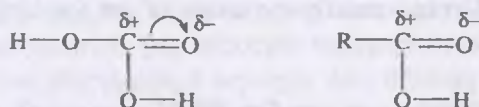


Yechish:

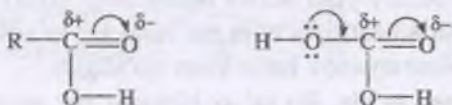


4. Nima uchun karbonat kislota har qanday karbon kislotasidan ham kuchsiz?

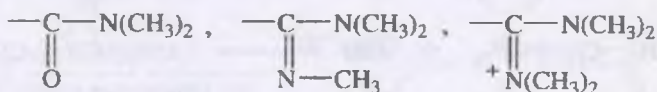
Yechish: Kislotalarning kuchi (dissosiyatsiya konstantasining kataligi) karbonil ugleroddagi musbat zaryadning kuchli – yoki kuchsizligiga bog'liq.



Bu zaryad katta bo'lsa, kislorod-vodorod bog'i shunchalik oson uziladi va kislota kuchli bo'ladi. Zaryad karbon kislotasida kuchlidir, chunki karbon kislotada bu zaryadni alkil guruhi musbat induksion ta'sir tufayli qisman kamaytirsa, karbonat kislota H-O- guruh mezomer ta'sir bilan kuchli kamaytiradi va uni juda kuchsiz qilib qo'yadi:



5. Ta'sir ko'rsatuvchi guruhlarning manfiy mezomer ta'siri (-M) ortib borish qatoriga joylashtiring:



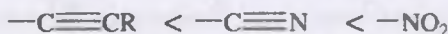
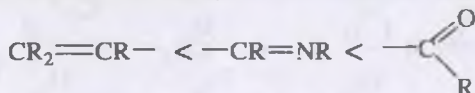
Yechish: Keltirilgan guruhlarning manfiy mezomer ta'sirini quyidagicha tasvirlash mumkin:

ta'sirning molekulaning qutblanishiga qo'shgan hisssasi mezomeriya momenti deb ataladi.

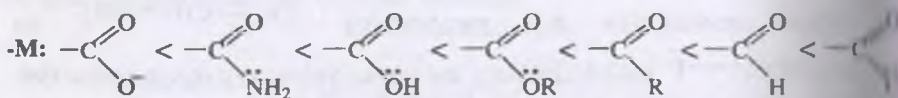
Mezomer ta'sirning o'ziga xos xususiyatlari.

1. Ta'sir qiluvchi guruhdagi zaryadning ortishi bilan M-mezomer ta'sirning kuchi ortadi, shuning uchun ionlar juda kuchli mezomer ta'sir ko'rsatadi. Masalan, $-M$: $-\text{CH}=\text{N}^+\text{R}_2$; $+M$: $-\text{O}^-$, $-\text{S}^-$. O'rinbosarning M-mezomer ta'siri $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\dots$ konyugirlangan qo'shbog'lar sistemasi vositasida uzoq masofaga deyarli so'nmasdan uzatiladi. Bu hodisa vinilologiya deb ataladi.

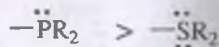
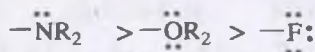
2. O'rinbosarning (yoki uning tarkibidagi geteroelementning) elektromanfiyligi qancha katta bo'lsa uning manfiy mezomer ta'siri $-M$ shuncha kuchli bo'ladi. Masalan,



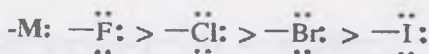
3. O'rinbosar tarkibidagi ichki musbat mezomeriya qancha kichik bo'lsa bu o'rinbosarning manfiy mezomer ta'siri shunchalik kuchli bo'ladi. Masalan,



4. O'rinbosar (yoki uning tarkibidagi geteroelement) ning elektrmanfiyligi qancha kichik bo'lsa uning musbat mezomer ta'siri $+M$ shuncha kuchli bo'ladi. Masalan,

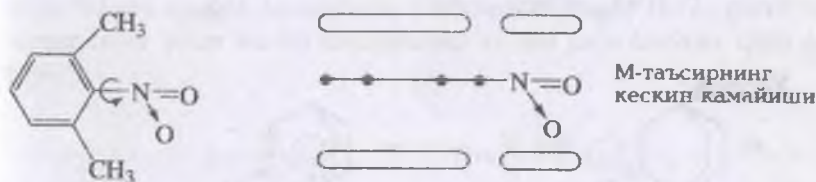
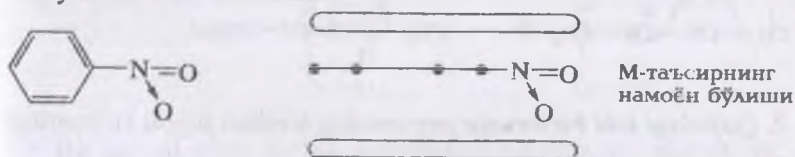


Galogen o'rinbosar bundan mustasno.



Chunki elektronlari sp^2 -gibridlangan uglerod atomining 2r atom orbitali bilan fforming 2r-atom orbitalining tutashishi xlordagi 3r-, bromdagi 4r- va yoddagi 5r-orbitallar bilan tutashishiga nisbatan qulaydir. Galogenlarda +M ta'sirga nisbatan -I ta'sir kuchli (+M«-I), -NR₂ va -OR guruhlarda esa -I ta'sirlarga nisbatan +M ta'sir kuchlidir (+M»-I).

5. Mezomer ta'sir elektronlari tutashuvi π -orbitallar (π -orbital bilan r-atom orbitali) bitta tekislikda joylashgan (koplanar) bo'lsagina namoyon bo'ladi. Masalan:



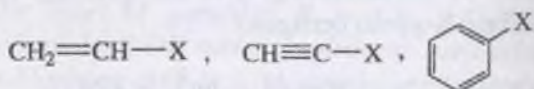
Misollar:

1. a) Sirka ангидриди, b) акрилат аниони va v) метилаллил катионининг mezomer (rezonans) strukturalarini yozing.

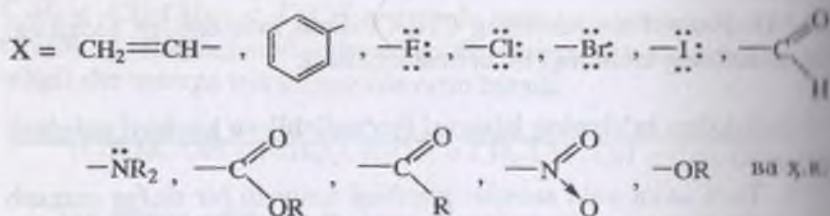
Yechish:

ning konyugirlangan π -sistemalardagi elektronlarning π - π tutashishi yoki π -sistema elektronlarining o'rinbosar tarkibidagi atomning bo'linmagan elektron jufti bilan tutashishi orqali uzatilishiga aytiladi.

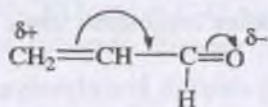
X-guruhning mezomer ta'siri bu guruhning sp^2 - yoki sp -gibridlangan elektronli uglerod atomi bilan birikkan vaqtdagina kuzatiladi. X guruh yo bo'linmagan elektron jufti bo'lgan atom yo yoki sp^2 - yoki sp -gibridlangan elektronli uglerod (yoki boshqa atom) bo'lishi kerak. Masalan,



бунда,



Aniq misol sifatida akrolein molekulasini olaylik – $CH_2=CH-C(=O)H$
Bu molekuladagi elektrmanfiyligi katta bo'lgan kislorodda manfiy mezomer ta'sir tufayli (-M) qisman manfiy zaryad hosil bo'ladi. Bu ta'sirni egilgan strelkalar bilan ko'rsatiladi:



Agar bog'dagi ikkita elektron kislorod atomiga batamom ko'chib o'tsa, unda quyidagicha strukturali bipolyar ion hosil bo'ladi:



Akrolein molekulasida π -elektronlarning holati aslida shu ikki struktura oraliq'ida bo'ladi. Mezomeriya so'zi ham «qismlar orasi» ma'nosini bildiradi. Yuqoridagi ikki uchli strelka bilan ko'rsatilgan formulalar chegaraviy strukturalar deyiladi. Ayni molekuladagi



guruhining ta'siri mezomer ta'sir deb ataladi va «M» bilan ifodalanadi. Agar ta'sir ko'rsatuvchi guruh elektronlarni o'ziga tortsa manfiy (-M), o'zidan itarsa (+M) mezomer ta'siriga ega bo'ladi. Masalan,



Formulada berilgan moddada $-\ddot{\text{N}}\text{R}_2$ guruhi +M ta'sir ko'rsat-

moqda. $\text{CH}_2=\text{CH}-\ddot{\text{F}} \longleftrightarrow \ominus\text{CH}_2-\text{CH}=\overset{\oplus}{\text{F}}$ molekulasida ham

$-\ddot{\text{F}}:$ atomi +M ta'sir ko'rsatadi. Bu ta'sir doimiy ta'sirdir. Molekulalarning real energiyasi chegaraviy formulaga mos keluvchi energiyadan kichikdir, chunki molekuladagi elektronlar kengroq tarqalgandir. Molekula real holati energiya bilan klassik formulalar bilan ifodilangan holat energiyalari o'rtasidagi farq mezomeriya

energiyasi deb ataladi. Yuqorida keltirilgan $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ molekula-

sidagi mezomeriya π - π mezomeriya, $\text{CH}_2=\text{CH}-\ddot{\text{N}}\text{R}_2$ va

$\text{CH}_2=\text{CH}-\ddot{\text{F}}$ molekulasidagi mezomeriya esa r - π mezomeriya deb

ataladi. Bu birikmalardagi $-\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{H}$, $-\ddot{\text{N}}\text{R}_2$, $-\ddot{\text{F}}$ kabi o'rinbosarlar $\text{CH}_2=\text{CH}-$ qoldiqqa ham induksion ham mezomer ta'sir ko'rsatadi.

Bu ta'sirlar bir yo'nalishda (masalan $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ da -I va -M ta'sirlar), yoki qarama-qarshi yo'nalishda (masalan $\text{CH}_2=\text{CH}-\ddot{\text{N}}\text{R}_2$ va $\text{CH}_2=\text{CH}-\ddot{\text{F}}$ da -I va +M ta'sirlar) bo'lishi mumkin. Har ikkala holda ham mezomer ta'sir ham induksion ta'sir ham molekulani qutblanishiga o'zining hissasini qo'shadi. Mezomer

qiluvchi X guruhi tomon siljigan bo'ladi va bu guruhning manfiy induksion ta'siri $-I$ shuncha katta bo'ladi va u quyidagi qatorda ortib boradi ($\text{CH}_3\text{-X}$ dagi X guruhi keltirilgan):

X-: $\text{CH}_3\text{-} < \text{X-} < \text{I-} < \text{CH}_3\text{S-} < \text{-N(CH}_3)_2 < \text{-Br} < \text{-Cl} < \text{-CH}_3\text{O-} < \text{-NO}_2 < \text{-F}$

τ, mln^{-1} : 0.75 -1.35 -1.30 -2.03 -2.52 -2.32 -2.71 -3.10
3.61 -4.0

4. Ta'sir qiluvchi guruhlar $R = \text{CH}_3\text{-}, \text{C}_2\text{H}_5\text{-}, (\text{CH}_3)_2\text{CH-}, (\text{CH}_3)_3\text{C-}$ bo'lganda $R\text{-OH}$ tarkibli spirtlarni suvli eritmada va bug' holda kislotaliligining ortib borishi qatoriga joylashtiring.

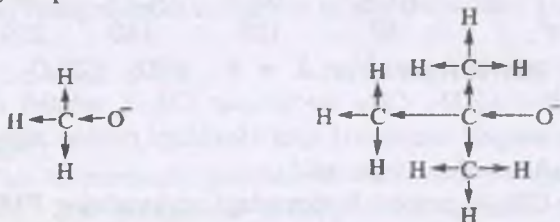
Yechish: Alkil guruhlarining musbat induksion ta'siri $-\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 < -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ qatorda ortib borganligi uchun $R\text{-OH}$ tarkibli spirtlarning suvli eritmadagi dissotsiatsiya konstantasi (kislotaligi) shu qatorga teskari qatorda ortib boradi.



Suv proton erituvchi bo'lganligi uchun dissotsiatsiya natijasida hosil bo'ladigan $R\text{-O}^-$ anionlarini stabillaydi va bu stabillashish CH_3O^- anionida fazoviy jihatdan tez va oson sodir bo'ladi. Shuning uchun metanol CH_3OH bu qatorda eng kuchli kislotadir. Bug' holda spirtlarning kislotalilik qatori teskarisiga almashinadi:



Chunki bug' holatida RO^- anion C-C va C-H bog'larining qutblanishi bilan qarorligini oshiradi. Bunday bog'lar uchlamchi butil spirtida eng ko'p:



Shuning uchun bug' holatida berilgan spirtlarning orasida eng kuchli kislotali spirt uchlamchi butil spirtidir.

5. Ta'sir qiluvchi guruhlar $X = -OH, -NO_2, -F, -Cl, -Br, -I$ bo'lgan CH_3-X tarkibli birikmalarning bug' holatida dipol momentlari mos ravishda 3,94D, 8,48D, 1,81D, 1,83D, 1,79D, 1,64D bo'lsa bu guruhlarining induksion ta'siri to'g'risida xulosa chiqaring.

Yechish: X-guruhining CH_3-X birikmasidagi qutblantiruvchi ta'siri qanchalik kuchli bo'lsa bu birikmaning dipol momenti shunchalik katta bo'ladi. qutblantiruvchi ta'sir o'ziga elektronlarni tortish bilan sodir bo'lgani uchun (ya'ni manfiy induksion ta'sir $-I$ ro'y berganligi uchun) X guruhlarining $-I$ ta'siri quyidagi qatorda ortib boradi (CH_3-X dagi X-guruh berilgan):



CH_3-F dipol momentining CH_3-Cl dipol momentidan kichikligi fluor radiusining kichikligi bilan tushuntiriladi.

Induksion ta'sirning ishorasi (yo'nalishi) va kuchini aniqlash usullari

1. Turli atom yoki atomlar guruhini tutuvchi bir sinfga mansub organik birikmalarning xossalari taqqoslash usuli. Misol tariqasida karbon kislotalarining dissotsiatsiya konstantalarini aniqlashni keltirish mumkin. Yuqoridagi misollarga qarang.

2. Metil yoki etil guruhi tutgan turli birikmalar PMR spektridagi protonlar signalining kimyoviy siljish to'g'risidagi ma'lumotlarni taqqoslash usuli. Bunday usulga mos misol ham yuqorida berilgan.

3. Bir moddaning, masalan, metanning hosilalari bo'lgan turli moddalar dipol momentlarini taqqoslash usuli. Bu usulga mos misol ham yuqorida keltirilgan.

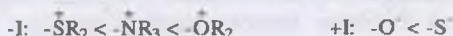
4. Erkin energiyaning chiziqli korrelyatsiyasi (Gammet tenglamasidan) dan kelib chiqadigan o'rinbosarlarning konstantalarini (σ) taqqoslash usuli.

Keltirilgan bu usullar yordamida ta'sir ko'rsatayotgan atom yoki atomlar guruhining induksion ta'sir yo'nalishi (+ va -) va kuchini aniqlanadi.

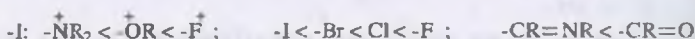
Mezomer ta'sir va uning o'ziga xos xususiyatlari. Mezomeriya momenti. Mezomer (yoki rezonans) ta'sir deb, ta'sir-

Induksion ta'sirning o'ziga xos xususiyatlari quyidagilardan iborat:

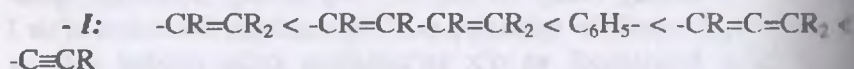
1. Induksion ta'sirning kuchi ta'sir ko'rsatayotgan atom yoki atomlar guruhining zaryadi ortishi bilan ortadi. Ion shaklidagi atom yoki atomlar guruhi kuchli va uzoq masofaga ta'sir ko'rsatadi.



2. Ta'sir ko'rsatuvchi atomning elektrmanfiyligi qancha kuchli bo'lsa, uning manfiy induksion ta'siri $-I$ shuncha katta bo'ladi.



3. Barcha to'yinmagan guruhlar $-I$ manfiy induksion ta'sir ko'rsatadi va u guruhning to'yinmaganlik darajasi ortishi bilan kuchayadi.



4. $H \rightarrow C \Leftarrow$ bog'ining qutbliligi oz bo'lsada borligi uchun alkil guruhlar $+I$ musbat induksion ta'sir ko'rsatadi.



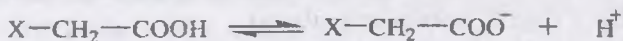
5. Ta'sir ko'rsatuvchi atomning elektrmanfiyligi qanchalik kichik bo'lsa, uning musbat induksion ta'siri shunchalik kuchli bo'ladi.



Misollar:

1. Ta'sir ko'rsatuvchi guruhlar $X = CH_3-, H-, CH_2=CH-, C_6H_5-, CH_3O-, F-, -CN$ bo'lganda $X-CH_2COOH$ tarkibli bir vodorod almashgan sirka kislotalarning suvli eritmadagi dissotsiatsiya konstantalari qanday o'zgaradi?

Yechish: Kislotalarning dissotsiatsiya tenglamasini yozamiz:



Bu tenglamadan ko'rinib turibdiki, X-guruhining manfiy induksion ta'siri -I qanchalik kuchli bo'lsa kislota anioni shunchalik barqaror va kislotalarning dissotsiatsiya konstantasi shunchalik katta (ya'ni kislota shunchalik kuchli) bo'ladi. X guruhlarining induksion ta'sirlarini hisobga olgan holda kislotalarning dissotsiatsiya konstantalarining ortib borish qatorini quyidagicha yozish mumkin (X-CH₂-COOH dagi X va K_a berilgan):

X-:	CH ₃ -	H-	CH ₂ =C	< C ₆ H ₅ -	CH ₃ O-	F-	< -CN
			H-	<			
K·10 ⁵ :	1.34	1.76	4.52	4.88	29.4	259	359

Qatorning tagida keltirilgan dissotsiatsiya konstantalarining sonli ifodasi fikrimizni tasdiqlaydi.

2. Ta'sir ko'rsatuvchi atomlar X = F-, Cl-, Br-, I- bo'lganda X-SH₂-COOH tarkibli galogensirka kislotalarining suvdagi dissotsiatsiya konstantalari qanday o'zgaradi?

Yechish: Bu misol ham yuqoridagidek mulohaza bilan echiladi. Galogen atomlarining manfiy induksion ta'siri -I yoddan ftorga tomon ortib boradi, chunki shu qatorda ularning elektrmanfiyligi ortib boradi. Shuning uchun kislotalarning dissotsiatsiya konstantalari (kuchi) quyidagi qatorda ortib boradi. (X-CH₂-COOH dagi X berilgan):

X-:	-I <	-Br <	-Cl <	-F
K·10 ⁵ :	67	128	140	259

3. Ta'sir etuvchi guruhlar X = F-, -NO₂, CH₃O-, -N(CH₃)₂, CH₃S-, Cl-, Br-, I-, H-, CH₃- bo'lganda CH₃-X tarkibli birikmalar PMR (proton magnit rezonans) spektrlaridagi proton signallarining kimyoviy siljishi qanday o'zgaradi?

Yechish: CH₃-X tarkibli birikmadagi vodorodning PMR spektridagi signallari qanchalik kuchsiz maydonga surilgan bo'lsa, uning yadrosi shunchalik ochilgan, elektronlar yadrodan uzoqlashgan, ta'sir

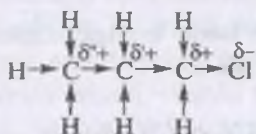
Bu reaksiya 1984 yilda kashf etilgan. Shunday qilib, olefinlarga birikish reaksiyalarida yangi katalizatorlar ishlatish bilan yangi reaksiyalarni kashf etish mumkin.

2.6. Molekulada atomlarning o'zaro ta'siri

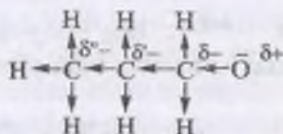
Organik birikma molekulasidagi atomlarning o'zaro ta'siri.

Ma'lumki organik birikma molekulasidagi atomlar bir-biriga ta'sir ko'rsatib turadi va shu tufayli organik birikmaning xossalari shakllanadi. Atomlar bir-biriga bevosita birikkan holda yoki uzoqdan, ma'lum masofadan turib (bevosita birikmagan holda) ta'sir ko'rsatishi mumkin. Bu ta'sir asosan 2 xil bo'ladi. 1) Induksion ta'sir va 2) mezomer ta'sir.

Induksion ta'sir va uning xos xususiyatlari. Organik birikma bog'ida elektronlar uglerod atomi (yoki boshqa atom) dan elektro-manfiyligi undan katta bo'lgan atom tomon siljiydi. Buning natijasida atomlar qisman qutblanadi, bu esa o'z navbatida qo'shni bog' elektronlarining siljishiga va atomlarning qutblanishiga sabab bo'ladi. Ta'sirning oddiy (σ -bog'lar) bog'larning ketma-ket qutblanishi orqali uzatilishi induksion ta'sir deb ataladi. Induksion ta'sir I harfi bilan belgilanadi va o'z yo'nalishiga ko'ra musbat ($+I$) va manfiy ($-I$) bo'lishi mumkin. Masalan:



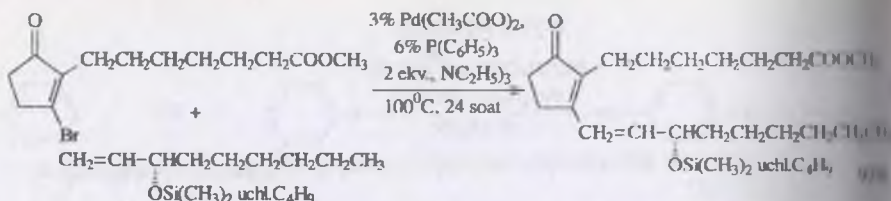
Cl-atomining $-I$ ta'siri



kislorod anionining $+I$ ta'siri

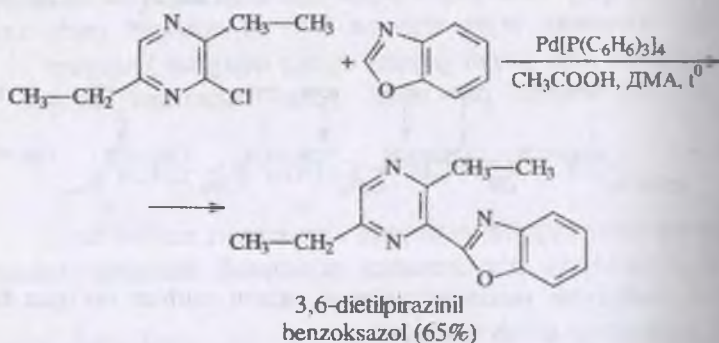
Bunda qisman hosil bo'lgan zaryadlar ta'sir ko'rsatayotgan atomdan uzoqlashgan sari kamayib boradi, ya'ni $\delta+ > \delta'+ > \delta''+ > \delta- > \delta'- > \delta''-$.

Induksion ta'sir natijasida bog' yoki molekula qutblanib dipol momentga ega bo'lib qoladi. Ta'sir qiluvchi atom o'ziga elektronlarni tortsa uning ta'siri manfiy ($-I$), elektronlarni o'zidan itarsa musbat ($+I$) bo'ladi. Vodorod atomining ta'siri shartli ravishda 0 deb olinadi. Induksion ta'sirning yo'nalishi σ -bog' bo'ylab chizilgan strelka bilan ko'rsatiladi.

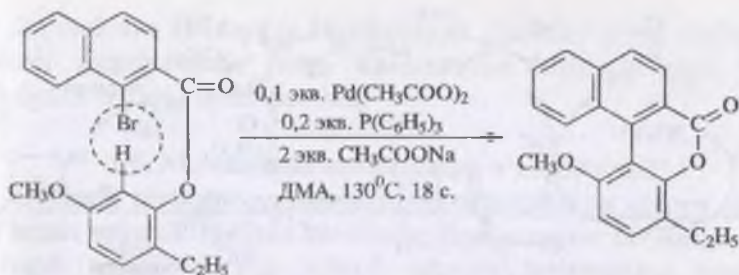


Xek reaksiyasi yordamida ko'plab geterohalqali birikmalarni ham sintez qilish mumkin. Molekulararo Xek reaksiyasi geterohalqali birikmalar – tiofen, furan, tiazol, oksazol, imidazol, pirrol va indol kabi birikmalar orasida ko'proq boradi.

Molekulararo boradigan Xekning geterohalqalanish reaksiyasi 2-xlor-3,6-dietilpirazin (1) va benzoksazol (2) misolida berilib, reaksiya natijasida pirazin benzoksazol halqasining S-2 holatidagi xlor hisobiga borishi aniqlangan. Reaksiya palladiy trifenilfosfin katalizatorligida, CH_3COOK ning N,N-dimetilatsetamid (DMA) eritmasida 65% unum bilan boradi va 3,6 – dietilpirazinilbenzoksazol (3) hosil bo'ladi:



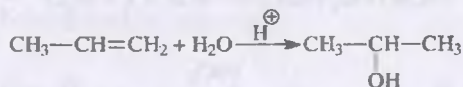
Xekning ichkimolekulyar reaksiyasi α -brom- β -(2-etil-5-metoksifenil-oksikarbonil) naftalinda (5) 0,1 ekv. palladiy atsetat, 0,2 ekv. trifenilfosfin katalizatorligida natriy atsetatning DMA eritmasida 130°C da 18 soat davomida boradi. Halqalanish mahsulotining umumiy 73%ni tashkil qiladi:



Xek reaksiyasidan shuni xulosa qilish mumkinki, palladiy katalizatorligida olefinlarga turli birikmalarning o'ziga xos tarzda birikishini kuzatish mumkin.

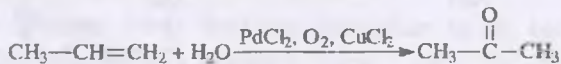
Xek reaksiyasi ham olefinlarga elektrofil birikish deb qaralishi mumkin. Elektrofil zarracha $\text{CH}_3\text{-Pd-X}$ tarkibidagi palladiydir.

Xek reaksiyasiga o'xshash boradigan reaksiyaga Vaker jarayoni misol bo'lishi mumkin. Bu jarayonda palladiy (II) xlorid, mis (II) xlorid, kislorod va suv ishtirok etadi. Ma'lumki, propilenga suvning birikishi odatda ikkilamchi propil spirtining hosil bo'lishiga olib keladi.

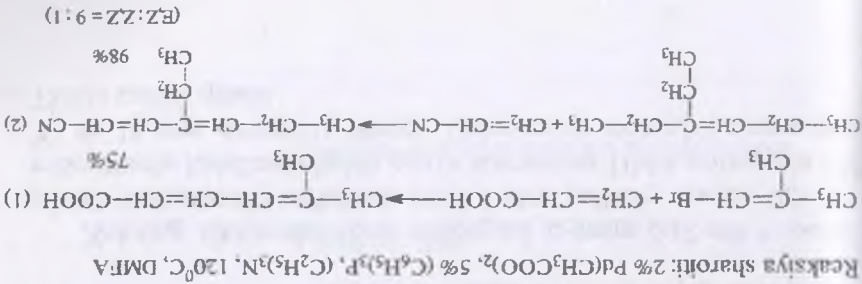


2.5. Vaker reaksiyasi

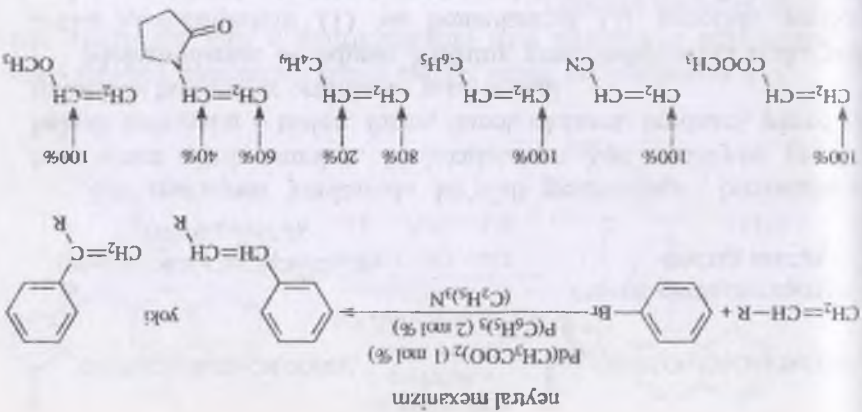
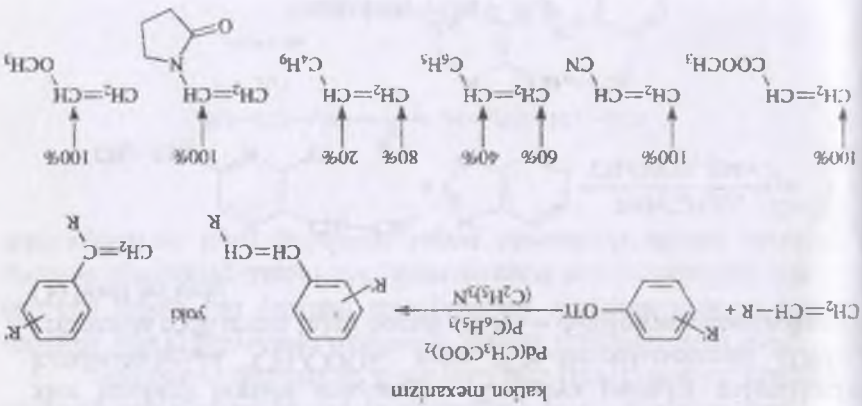
Vaker jarayonida esa propilenga suv, kislorod, palladiy xlorid, mis(II)-xloridlar ta'siridan atseton hosil bo'ladi. Reaksiyaning sxemasini quyidagicha ko'rsatish mumkin:

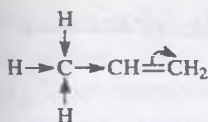


Reaksiyaning katalitik sikli quyidagicha:

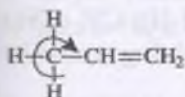


Xek reaksiyasi yordamida sanoat uchun muhim bo'lgan tutash
 dielder ham sintez qilish mumkin:





Metil guruhining musbat induksion (+I) ta'siri

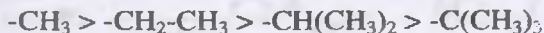


Metil guruhidagi C-H bog'larining mezomer ta'siri

Bu ta'sir natijasida metil guruhidagi vodorodlarning harakatchanligi (protonli xususiyati) ortadi va kondensatlanish reaksiyasiga kirishish qobiliyatiga ega bo'lib qoladi:



Alkil guruhlar σ, π -mezomer ta'sirining quyidagi qatorda kamayib borishini 1935 yilda Bekker va Natanlar aniqlaganlar:



Shuning uchun bu ta'sir (σ, π - mezomer ta'sir) giperkon'yugatsiya yoki Natan-Bekker effekti deb ham yuritiladi.

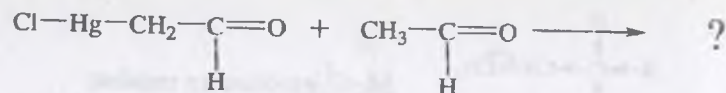
σ, σ - mezomer ta'sir π, π - va p, π - ta'sirlardan farqli ravishda birikmaning fizik xossalariga ta'sir qilmaydi, ya'ni bu ta'sir kuchsiz ta'sirdir.

σ, σ -mezomer ta'sir

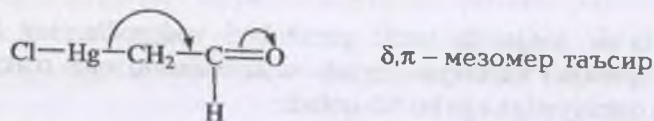
Og'ir metall tuzlarining (HgCl_2 , SbCl_3 , AsCl_3) etilen va atsetilenga birikish mahsulotlari $\text{Me}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}$ va $\text{Me}-\text{CH}=\text{CH}-\text{X}$ da ikkita oddiy bog': C-Me va C-X bog'lari elektronlarining tutashishi sodir bo'ladi va birikmalarning reaksiyalarida (masalan, X-guruhning almashinishi reaksiyalarida) juda osonlik bilan etilen va atsetilen ajralib chiqadi. Bu ta'sir σ, σ - mezomer ta'sir bo'lib u ham kuchsiz va moddaning fizik xossalariga ta'sir qilmaydi.

Misollar:

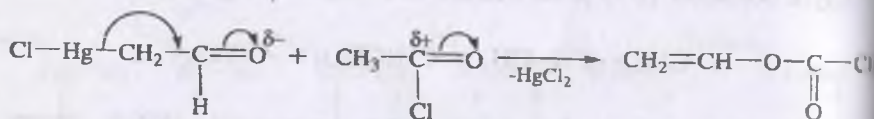
1. Quyidagi birikmalar orasidagi reaksiya tenglamasini yozing.



Yechish: Simoborganik birikma $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$ molekulasida $\text{C}-\text{Hg}$ va $\text{C}=\text{O}$ bog'lar elektronlarining tutashishi natijasida molekula kuchli qutblanadi:



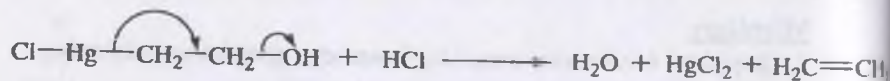
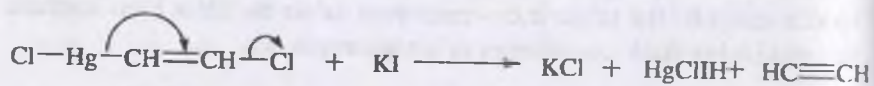
Shuning uchun bu birikma atsetilxlorid bilan reaksiyaga kirishganda reaksiyon markaz $\text{C}-\text{Hg}$ – uglerod-atomdan $-\text{C}=\text{O}$ kislorod atomiga ko'chadi:



2. Quyidagi reaksiya tenglamalarini tugallang:

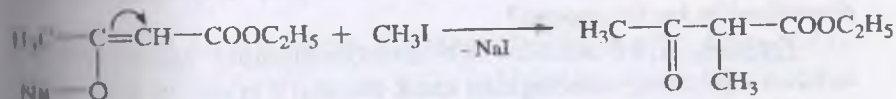
- 1) $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl} + \text{KI} \rightarrow ?$
- 2) $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow ?$

Yechish: Berilgan simoborganik birikmalarida σ, σ mezoimer ta'sir mavjud bo'lganligi uchun ($\text{C}-\text{Hg}$ va $\text{C}-\text{Cl}$ yoki $\text{C}-\text{Hg}$ va $\text{C}-\text{OH}$), bu birikmalardagi Cl va $-\text{OH}$ guruhlarining almashinish reaksiyasi atsetilen va etilen gazlarining osonlik bilan ajralib chiqishi bilan boradi:



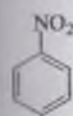
2. Natriyatsetosirka efiri bilan metilyodid orasidagi reaksiya tenglamasini yozing.

Yechish: Natriyatsetosirka efiri molekulasida ham σ, π - mezoimer ta'sir borligi tufayli, reaksiya asosan reaksiyon markazning kislorod atomidan uglerod atomiga ko'chishi bilan boradi:

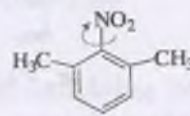


Mezomeriya va fazoviy ta'sir

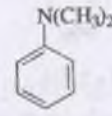
Fazoviy qarshilik tufayli ta'sir qiluvchi guruhlarining mezoimer ta'siri kamayadi, chunki elektronlarning tutashish tekisliklari (koplanarligi) o'zgaradi. Bu esa molekulaning qutblanishiga va boshqa fizik va kimyoviy xossalriga o'z ta'sirini ko'rsatadi. Masalan, nitrobenzol va dimetilalanilil hosilalarining dipol momentlari quyidagi qatorda kamayib boradi:



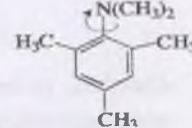
3.95 D



3.64 D



1.58 D



1.03 D

Koplanarlikning buzilishi fazoviy qarshilik tufayli $\text{C}-\text{N}$ bog'i atrofiga burilish bilan sodir bo'ladi. $\text{X} = -\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{OCH}_3$ va $-\text{NO}_2$

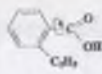
bo'lganda birikmalardagi bunday burilish mos ravishda 65, 49 va 54 ni tashkil qiladi. Bunday burilish natijasida mezoimer ta'sir 38%, 35% va 41% ga kamayadi. Burilishni rentgenstruktura analizi hamda UB-spektorlari tasdiqlaydi.

Misollar.

1. o- va p-etilbenzoy kislotalarining kuchini taqqoslang.

Yechish: Fazoviy qiyinchilik tufayli o-etilbenzoy kislota molekulasida benzol yadrosi bilan karboksil guruhining koplanarligi

buziladi va yadroning +M



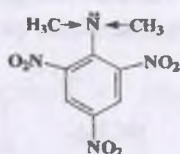
ta'siri keskin kamayadi va kislota ning kuchi ortadi. SHuning uchun o-etilbenzoy kislota p-etilbenzoy kislotasidan kuchlidir.

2. 2,4,6-uchnitroanilin kuchli asosmi yoki 2,4,6-uchnitro-N,N-dimetilanilin kuchli asosmi?

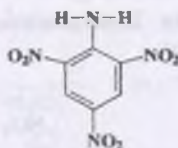
Yechish: 2,4,6-uchnitro-N,N-dimetilanilinning asosligi 2,4,6-uchnitroanilinning asosligidan katta. Buning 2 ta sababi bor.

Birinchi sabab:

2,4,6-uchnitro-N,N-dimetilanilinning azot atomida joylashgan ikkita metil guruhining musbat induksion +I ta'siri tufayli azot atomi atrofidagi elektron zichlik ortganligi uchun bu birikmadagi asoslik ham 2,4,6-uchnitroanilinning asosligidan katta bo'ladi.



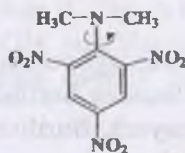
$pK_a = 9,3$



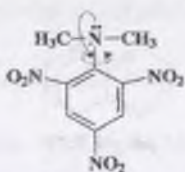
$pK_a = 4,7$

Ikkinchi sabab:

Fazoviy qiyinchilik tufayli 2,4,6-uchnitro-N,N-dimetilanilindagi benzol yadrosi bilan N,N-dimetilamino- guruhining ko'planarligi ko'proq buziladi:



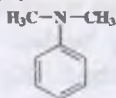
Buning natijasida asoslikning kamayishiga sabab bo'luvchi N,N-dimetilamin- guruhi azot atomining musbat mezomer ta'siri ham kamayadi, azot atomining asosligi ortadi:



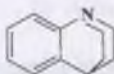
Bu sabab 2,4,6-uchnitro-N,N-dimetilanilin asosililigining 2,4,6-uchnitroanilinning asosililigidan katta bo'lishining asosiy sababidir.

3. *Quyidagi birikmalarning asosligi qaysi tartibda ortadi:*

1. N,N-dimetilanilin



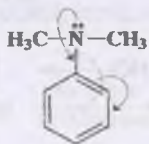
2. Benzxinuklidin



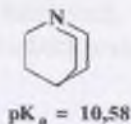
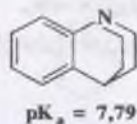
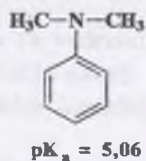
3. Xinuklidin



Yechish: Azot atomining benzol yadrosiga nisbatan ko'rsatadigan musbat mezomer ta'siri +M tufayli N,N-dimetilanilinning asosililigi alifatik aminlar yoki bizning misolimizdagi benzxinuklidin asosililigidan kichik bo'ladi:



Benzxinuklidin molekulasida fazoviy kiyinchilik tufayli bu ta'sir keskin kamayadi, asoslik esa ortadi. Xinuklidin molekulasidagi azotning asosililigi eng katta bo'ladi.

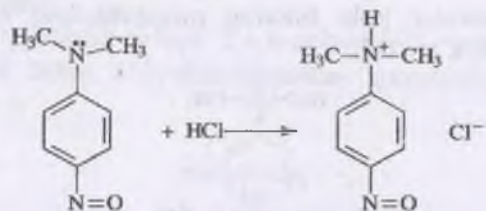


Mezomeriya va reaksiyon markazning ko'chishi. Molekulada atomlar yoki guruhlarining bir-biriga mezomer ta'siri tufayli reaksiyaga kirishayotgan molekula tarkibidagi faol reaksiyon markazning qo'chishi sodir bo'ladi. Boshqacha so'z bilan aytganda reaksiyaga kirishishi kerak bo'lgan markaz mezomeriya tufayli, reaksiyaga kirishmay, molekulaning boshqa qismida reaksiyon markaz paydo bo'ladi va reaksiyaga kirishadi. Kutilgan reaksiya o'rniga boshqa reaksiya sodir bo'ladi.

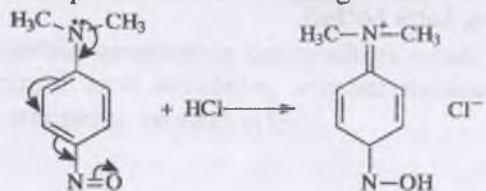
Misollar.

1. *p*-Nitrozo-*N,N*-dimetilanilinga xlorid kislota ta'sir ettirilsa qanday mahsulot hosil bo'ladi?

Yechish: Bu reaksiya kislota bilan (HCl) asosning ($\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{O}$) o'zaro ta'sir reaksiyasidir. Bu reaksiya natijasida, odatda, quyidagicha mahsulot hosil bo'lishi kerak edi:

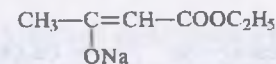


Ammo reaksiya shu tarzda sodir bo'lmaydi, molekulada atomlarning uzoq masofaga ta'sir etuvchi mezomer ta'sir tufayli reaksiyon markaz ko'chadi va proton kislorod atomiga birikadi:

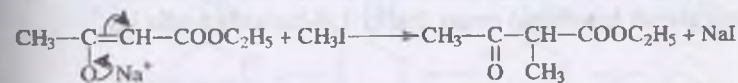


2. Natriyatsetosirka efirini metilyodid bilan metillash reaksiyasi tenglamasini yozing.

Yechish: Natriyatsetosirka efiri enol tuzilishga ega:

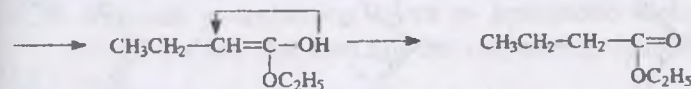
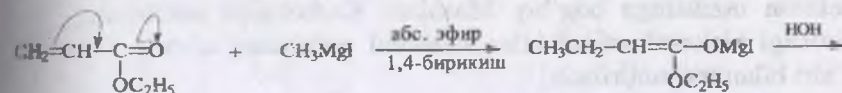


Uning metilyodid bilan reaksiyasi enolyat kislorod atomi hisobiga borishi kerak edi. Ammo mezomeriya tufayli reaksiyon markaz kislorod atomidan uglerod atomiga ko'chadi va reaksiya uglerod atomi hisobiga ketadi:

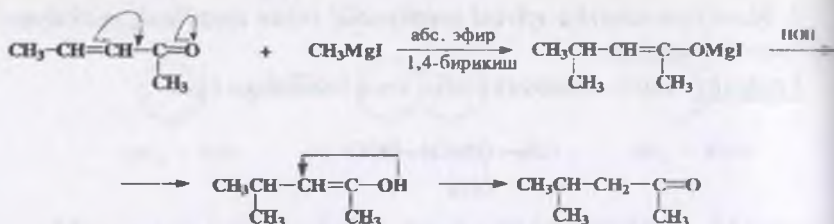


3. Etilakrilat va penten-3-on-2 larning metilmagniy yodid bilan reaksiya tenglamalarini yozing.

Yechish: Murakkab efirlar, aldegid yoki ketonlar Grinyar reaktivi bilan reaksiyaga kirishganda, odatda, karbonil guruhga magniyorganik birikmaning birikishi sodir bo'ladi. Ammo, karbonil guruhining molekulasidagi $\text{C}=\text{C}$ bog'i elektronlari bilan mezomer ta'sirlashuvi mavjud bo'lsa, bu reaksiya karbonil guruhiga emas, balki $\text{C}=\text{C}$ qo'sh bog' hisobiga ketadi, reaksiyon markaz ko'chadi:

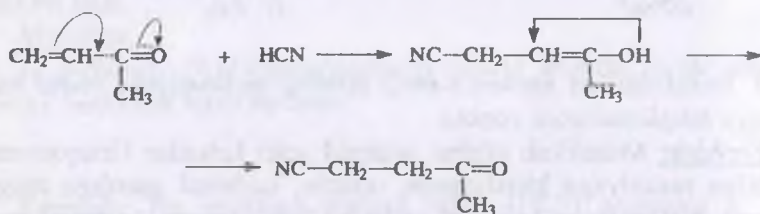


Penten-3-on-2 ham, asosan, 1,4-birikish hisobiga reaksiyaga kirishadi:



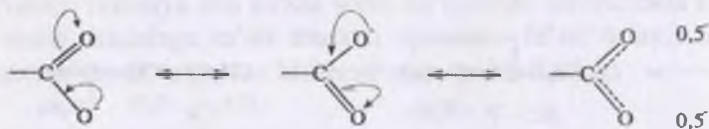
4. Metilvinil ketonga vodorod sianidning birikish reaksiya tenglamasini yozing.

Yechish. Bu reaksiya ham yuqoridagi misolga o'xshash bo'lib molekuladagi atomlarning mezomer ta'siri tufayli reaksiya 1,2-(ya'ni karbonil guruh hisobiga) emas, balki 1,4-holatda sodir bo'ladi:

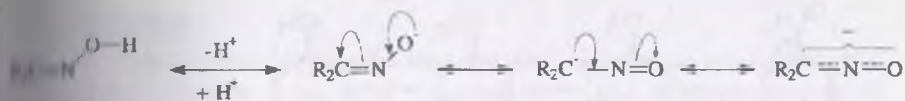


Ion va radikallardagi hamda uch a'zoli halqa tutgan to'yinmagan birikmalardagi mezomeriya

Organik reaksiyalar vaqtida, ko'pincha, karboniy ionlar: karbokationlar yoki karboanionlar hosil bo'ladi. Ularning ichki barqarorligi elektron tuzilishiga bog'liq. Masalan: Karboksilat anionining barqarorligi kislorod anioni bilan karbonil guruhning o'zaro mezomer ta'siri bilan tushuntiriladi:

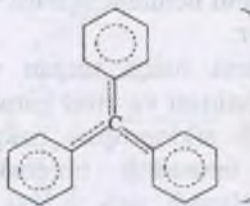
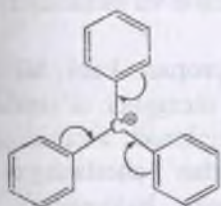
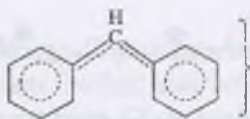
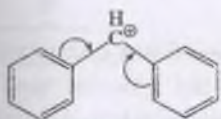
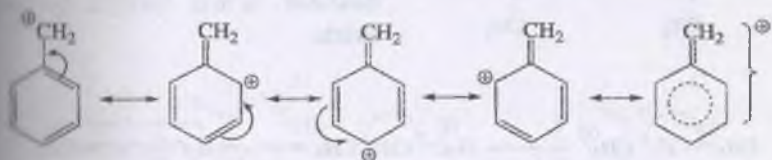


Shunga o'xshash anion keton oksimlarining dissotsiyasida ham hosil bo'ladi:



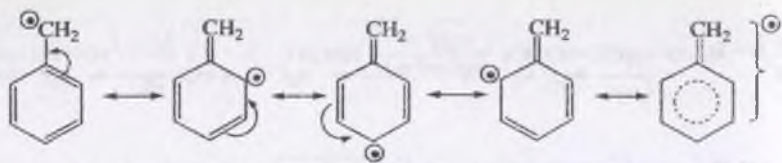
Alkil guruhlar tarkibidagi elektronakseptor atomlar bunday manfiy zarrachalar qarorligini oshishiga yordam beradi.

Mono-, di- va ucharilmetil karboniy ionlari (karbokationlar) birinchi navbatda aromatik yadrodagi π -elektronlar vositasida (ularning π -M musbat mezomer ta'siri tufayli) barqarorlashadi. Natijada musbat zaryad barcha aromatik yadrolar o'rtasida bir tekis taqsimlanadi:

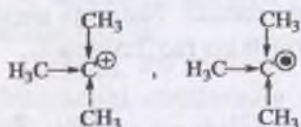


Agar aromatik yadrolarning o- va p- holatlarida elektrondonor guruhlar mavjud bo'lsa, ular ham musbat zaryadning delokallanishiga yordam beradi.

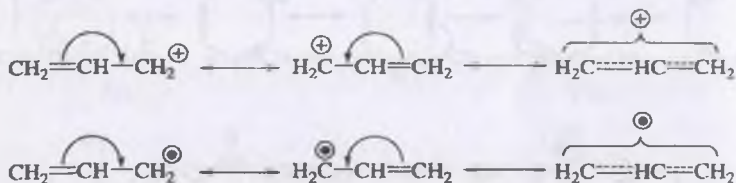
Shu xildagi radikallar (toq elektronli zarrachalar) ning stabil-
lanishi ham o'xshashdir, chunki erkin radikallar ham elektrofil ta-
biatga egadir:



Alifatik qatordagi ionlar va radikallarning barqarorlashuvi yuqoridagiga o'xshashdir:



Uchlamchi butil kationi va radikal
dagi metil guruhlarining musbat in
duksion ta'siri tufayli barqarorla
shish.



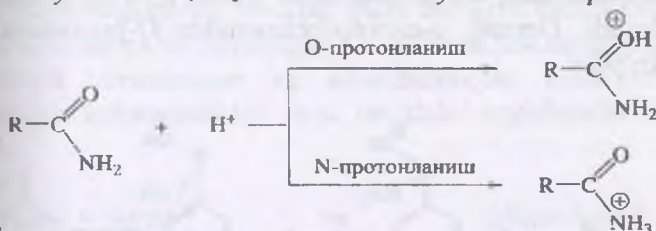
Allil kationi va radikaldagi vinil guruhining musbat mezomer +M ta'siri tufayli barqarorlashadi.

Shu sababli uchlamchi butil va allil kation va radikallari barqaror zarrachalardir.

Uch a'zoli halqa tutgan vinilsiklopropan kabi birikmalarda siklopropan halqasi va vinil guruhi o'zaro mezomer ta'sirida bo'ladi. Bunga sabab siklopropan halqasidagi uglerod atomining valent burchaklari tetraedrik burchakli holatdan chetlashganligidir. Bunday chetlanish uch a'zoli siklopropan halqasining elektron tuzilishi bilan tushuntiriladi. Bu tushuntirish siklopropan halqasidagi uglerod atomlari sp^2 -gibrid elektronlarga ega degan taxminga asoslanadi. Siklopropan halqasidagi σ -, π - yoki τ - (tau "banan") bog'lar mavjud deb taxmin qilinadi. Amalda siklopropan halqasidagi bog'lar oddiy σ -bog' bilan π -bog' o'rtasidagi oraliq holatni egallaydi. Shuning uchun vinilsiklopropan molekulasidagi halqa birikish reaksiyalarida alkilsiklopropanga nisbatan oson reaksiyaga kirishadi.

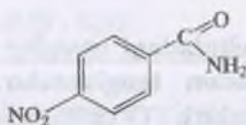
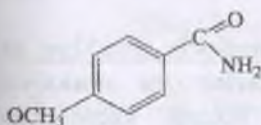
Misollar

1. Kislota amidlari tuzilishiga qarab kislotalar ta'sirida kislorod O atomi bo'yicha ham, azot N-atomi bo'yicha ham protonlanishi

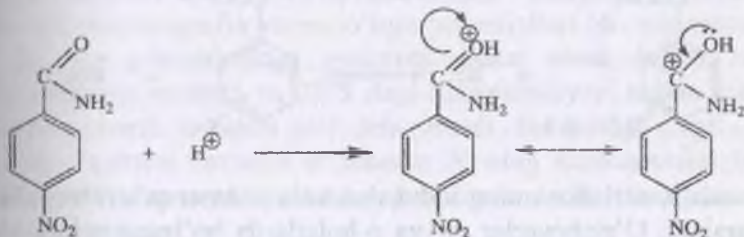
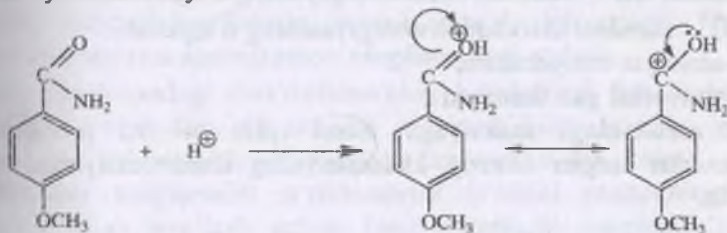


mumkin:

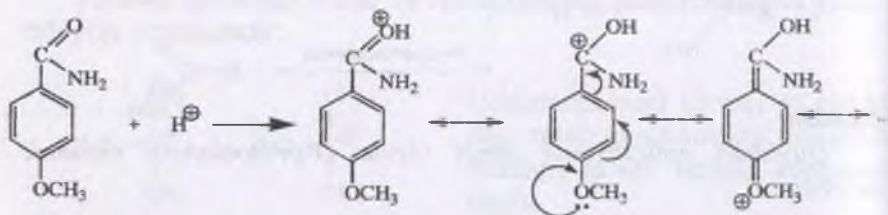
Quyidagi amidlarning qaysi birida O-protonlanish ehtimoli ko'proq:



Yechish: Ma'lumki, qaysi amidning O-protonlanishi natijasida hosil bo'lgan ionning barqarorligi katta bo'lsa, shu amidga ko'proq O-protonlanish sodir bo'ladi. Ikala amidning O-protonlanish mahsulotlarini yozib ko'raylik:



O-protonlanish natijasida hosil bo'lgan karbokation benzol xalqasining π -holatida turgan elektrondonor guruh ($-\text{OCH}_3$) vositasida barqarorlashadi, elektronakseptor guruh ($-\text{NO}_2$) vositasida esa qarorsizlanadi. Demak, p-metoksibenzamidida O-protonlanish ehtimolligi ko'pdir:



Molekuladagi atomlar ta'sirini miqdoriy jihatdan aniqlash.

Korrelyasion tenglamalar. O'rinbosarlar va reaksiyalarning konstantalari. O'rinbosarlar ta'sirini hozirgi vaqtda ko'pincha yarim-emperik usul bilan hisobga olinadi. Bu usul reaksiyaning muvozanat yoki tezlik konstantasini asos qilib olish mumkin:

$\Delta G^0 = -2,3 RT \lg K_{\text{muv}}$ - muvozanatdagi reaksiyalar uchun

$\Delta G^\ddagger = -2,3 RT \lg K_{\text{tez}}$ - reaksiya tezligi uchun

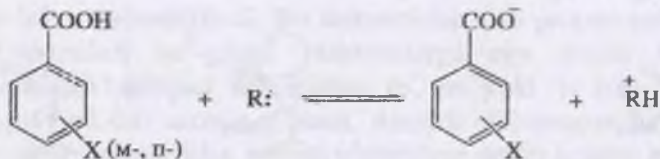
Bunda, ΔG^0 – standart erkin energiyaning o'zgarishi;

$\Delta G^\ddagger$ - standart aktivlanish energiyasining o'zgarishi;

T-absolyut temperatura;

R-universal gaz doimiysi

Muvozanatdagi reaksiyaga misol qilib m- va p-holatlarda o'rinbosarlar tutgan benzoy kislotalarining dissotsiatsiyasini olish mumkin:



Bunda X-o'rinbosarning induksion va mezomer ta'siri birgalikda olib qaraladi. O'rinbosarlar m- va p-holatlarda bo'lgani uchun ularning dissotsiatsiyaga fazoviy ta'siri bo'lmaydi.

X-o'rinbosar ta'sirini shartli ravishda ta'sirni uzatish mexanizmi va reaksiya markazning elektron ta'siriga sezgirligini hisobga oluvchi α faktorga ko'paytirilgan S harfi bilan ifodalaymiz ($S\alpha$).

Erituvchi-reagentning ta'sirini erkin energiya tarkibiga kiruvchi β sezgirlik faktoriga ko'paytirilgan r harfi bilan ifodalaymiz ($r\beta$).

Vodorod almashingan va almashinmagan kislotalar uchun dissotsiatsiya konstantalarini mos ravishda quyidagicha ifodalash mumkin:

$$\lg K_X = S\alpha \cdot r\beta \quad \text{va} \quad \lg K_0 = S_0\alpha \cdot r\beta$$

Bu konstantalar ayirmasi yoki farqi esa quyidagicha topiladi:

$$\lg K_X - \lg K_0 = \lg \frac{K_X}{K_0} = r\beta (S - S_0)\alpha$$

ya'ni $S_0=0$ bo'lsa va $S\alpha=\sigma$, $r\beta=\rho$ deb olinsa tenglama quyidagi

ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\lg \frac{K_X}{K_0} = \rho\sigma$$

Bu tenglama emperik jihatdan Gammet tomonidan keltirib chiqarilgan bo'lib, uning nomi bilan yuritiladi. Tenglama o'rinbosarlar ta'sirini erkin energiya bilan bog'lagani uchun, u erkin energiyaning chiziqli bog'lanishi (korrelyatsiyasi) deb ataladi. Shuning uchun bu tenglama **korrelyasion tenglama** deb ataladi.

Bu tenglamadagi σ -o'rinbosarning konstantasi deb ataladi. ρ -erituvchi, temperatura va reagent xarakteri bilan bog'liq bo'lgan faktorlarni o'z ichiga oluvchi reaksiya konstantasi deb ataladi.

Bunday tenglamalar o'rinbosarlar ta'sirini moddaning fizik xossalari bilan bog'lash uchun ham ishlatilishi mumkin. Bunday xossalari sifatida UB- va IQ-spektorlardagi kimyoviy siljish, dipol momenti, polyarografik yarim to'lqin potentsiallari olinishi mumkin.

m- va p-holatlardagi vodorodi bilan almashingan benzoy kislotalarining suvdagi va 25⁰S dagi dissotsiatsiyasi uchun reaksiya konstanta shartli ravishda $\rho=1$ deb olinadi. Bunda $\lg K_X - \lg K_N$ yoki $pK_H - pK_X$ ayirma bevosita o'rinbosar X ning konstantasini beradi, ularni esa boshqa reaksiyalarning ρ konstantalarini hisoblash uchun ishlatish mumkin.

σ -konstanta musbat ishoraga ega bo'lsa (+), o'rinbosar reaksiyon markazdagi musbat (+) zaryadni oshiradi, ya'ni o'rinbosar -I va -M ta'sirlarga ega bo'ladi, vodorod almashingan benzoy kislotasining kuchi benzoy kislotaning kuchidan katta bo'ladi.

σ -konstanta manfiy ishoraga ega bo'lsa (-), o'rinbosar reaksiyon markazdagi manfiy (-) zaryadni oshiradi, ya'ni u +I va +M ta'sirlarga ega bo'ladi, bunda vodorod almashingan benzoy kislotaning o'ziga qaraganda kuchsiz bo'ladi.

ρ -konstanta (+) musbat ishorali bo'lsa- bu nukleofil reaksiyaning belgisidir.

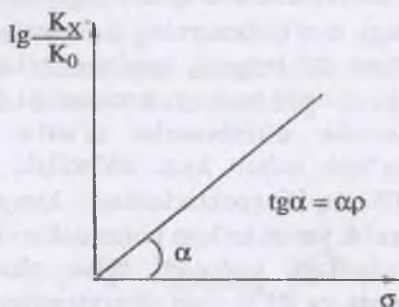
ρ -konstanta (+) manfiy ishorali bo'lsa- bu elektrofil reaksiyaning belgisidir.

ρ -konstantaning absolyut qiymati $|\rho|$ kichik bo'lsa u reagentlar reaksiyon qobiliyatining katta ekanini bildiradi.

ρ -konstantaning absolyut qiymati $|\rho|$ katta bo'lsa reagentlarning reaksiyon qobiliyati past bo'ladi.

ρ -tegishli reaksiyaning elektronga bo'lgan ehtiyojining o'lchovidir.

Gammet tenglamasi va boshqa korrelyasion tenglamalar grafik tarzda to'g'ri chiziq bilan ifodalanadi. Odatda $\lg K_X/K_H$ ning σ -ga bog'liqlik grafigi chiziladi. Bunda ordinata o'qiga tajribada topilgan $\lg K$ ning qiymatlari, absissa o'qiga esa σ_X qiymatlari qo'yiladi. Olingan to'g'ri chiziqning yotiqligi ($\tan \alpha$) ρ -konstantasini beradi.

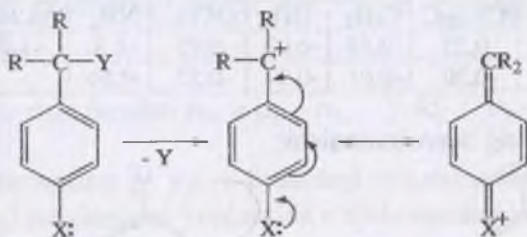


Quyida ba'zi o'rinbosarlarning σ -(Gammet) konstantalari keltirilgan.

X	H	O ⁻	CO O ⁻	CH ₃	Uchlam -chi S ₄ N ₉ -	C ₆ H ₅	OH	OCH 3	NH ₂
σ _m	0	-0,7	-0,1	-0,07	-0,1	+0,0 6	+0,1 2	+0,1 1	-0,16
σ _p	0	-0,52	0	-0,17	-0,2	-0,01	-0,37	-0,27	-0,66

F	Cl	CN	NO ₂	⁺ NH ₃
+0.33	+0.37	+0.56	+0.71	+0.63
+0.06	+0.23	+0.65	+0.78	-

O‘rinbosarlarning boshqa konstantalari. σ^+ - Braun konstantalari. O‘rinbosarning reaksiyon markazdan uzoqligi va dipol orientatsiyasining turlicha bo‘lganligi uchun m- va p-holatda joylashgan bir xil o‘rinbosar uchun turli konstanta ishlatishga to‘g‘ri keladi. Ma’analan, benzil turdagi birikmalarda reaksiya vaqtida hosil bo‘ladigan elektron taqchillik (kation yoki radikalning hosil bo‘lishi) tegishli p-holatdagi o‘rinbosarning mezomer ta’siri tufayli ma’lum darajada kamayishi mumkin:

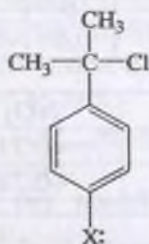


Buning natijasida, mezomeriyaga layoqatli bo‘lgan sistemaning uzayishi kuzatiladi, bu esa o‘rinbosarning σ -konstantasiga ta’sir qiladi. Bu holda o‘rinbosar ta’siri mezomer +M ulushining ko‘payishini hisobga olish kerak.

Bu ta’sir maxsus konstanta σ^+ -o‘rinbosarning elektrofil konstantasi-Braun konstantasi yordamida ifodalanadi. Ular odatdagi σ -(Gammet) konstantalarga nisbatan manfiyroq qiymatlarga ega. σ^+ -konstantalar p-holatda joylashgan +M ta’sirga ega bo‘lgan o‘rinbosarlarga taaluqli, xolos. m- holatdagi va -M ta’sirga ega bo‘lgan p-

holatdagi barcha o'rinbosarlar uchun odatdagi σ -(Gammet) konstantalar o'z kuchida qoladi.

σ^+ -konstantalar uchlamchi-kumilxloridlarning 25°S da 90 % li suvli atsetondagi gidrolizi tezligi konstantalari asosida aniqlangan.



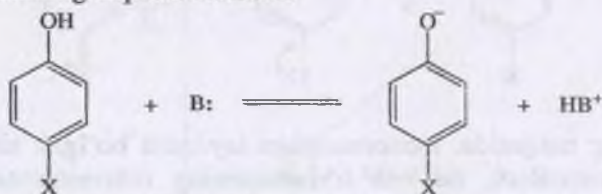
Uchlamchi kumilxlorid

O'rinbosarlarning elektrofil konstantalari aromatik qatordagi elektrofil almashinish reaksiyalarini o'rganishda ayniqsa muhimdir. Odatdagi σ -konstantalar (Gammet konstantalari) bilan korrelyasiya (chiziqli bog'lanish) bo'lmaydi.

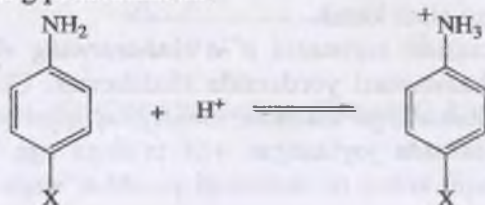
Quyida ba'zi o'rinbosarlarning σ^+ -Braun konstantalari keltirilgan. Taqqoslash uchun Gammet σ -konstantalar ham berilgan:

X	H	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	C ₆ H ₅	OH	OCH ₃	NH ₂	N(CH ₃) ₂	F	Cl
σ^+	0	-0.31	-0.25	-0.18	-0.92	-0.75	-1.3	-1.7	-0.07	+0.1
σ	0	-0.17	-0.20	-0.01	-0.37	-0.27	-0.56	-	+0.06	+0.2

Fenollarning deprotonlanishi:



yoki anilinlarning protonlanishi:



reaksiyalarida p-holatda joylashgan o'rinbosarlarning kuchli manfiy mezomer $-M$ ta'sirini hisobga olgan nukleofil σ konstantalar ishlatilgandagina yaxshi korrelyasiya olinadi, chunki ularda mezomeriyaning kuchli ta'siri hisobiga olingan bo'ladi. σ konstantalarning qiymati odatdagi σ -konstantalarga (Gammet konstantalariga) nisbatan musbatroq qiymatga ega bo'ladi. Masalan:

X	-NO ₂	-CHO	-CN	-COCH ₃
σ_{p-}	+1,27	+1,03	+0,88	+0,84
σ_{p-}	+0,43	+0,43	+0,60	+0,50

σ konstantalari amalda σ^+ -Braun konstantalariga nisbatan kamroq ishlatiladi.

Shunday qilib, elektronga bo'lgan talabi turlicha bo'lgan turli reaksiyalarda o'rinbosarning induksion va mezomer ta'sirlarining hissasi turlicha bo'ladi. SHuning uchun har bir o'rganilayotgan Yangi reaksiya uchun o'rinbosarning Yangi konstantalarini qo'llashga to'g'ri keladi, chunki Ayni shu holdagina korrelyasiya yaxshi bo'ladi. Hozirgi vaqtda bunday konstantalarning soni 40 tadan ko'p.

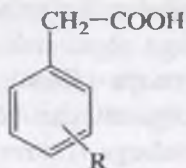
Agar p-holatdagi o'rinbosarning ta'siri faqat induksion (I) va mezomer (M) ta'sirlardan iborat deb olinsa, quyidagi tenglamalar to'g'ri bo'ladi.

$$\sigma_{p-} = \sigma_I + \sigma_M ; \text{ bundan } \sigma_M = \sigma_{p-} - \sigma_I \quad \text{yoki} \quad \sigma_I = \sigma_{p-} - \sigma_M$$

O'rinbosarlarning p- va m-holatdagi σ -konstantalaridan foydalanib quyidagi tenglamalar yordamida o'rinbosarning induksion σ_I va mezomer σ_M ta'sirlarini hisoblash mumkin:

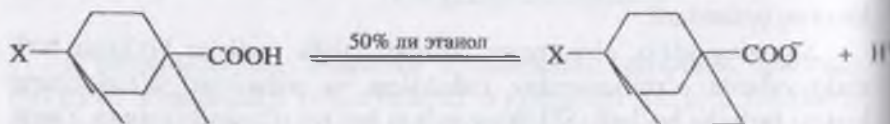
$$\sigma_I = \frac{3\sigma_{m-} - \sigma_{p-}}{2} ; \quad \sigma_M = \frac{3(\sigma_{p-} - \sigma_{m-})}{2}$$

O'rinbosar induksion ta'sirini uning mezomer ta'siridan ajratish uchun reaksiyon markaz bilan aromatik yadro orasiga mezomer ta'sirini yo'qotuvchi sp^3 -gibridlangan uglerod atomi kiritiladi.



Induksion konstantalar - σ_I

4-holatda almashingan bitsiklo [2,2,2] oktankarbon kislotalar o'zining tuzilishiga ko'ra benzoy kislotalariga o'xshash bo'lgani uchun, ularning dissotsilanish konstantalari uchun o'shanday munosabatlardan foydalanish mumkin:



Reaksiya suvda emas, 50% li suvli etanolda o'tkazilgani uchun

$\rho=1$ emas, balki $\rho=1,52$ ga teng. Shuning uchun $\sigma_I = \frac{1}{1.52} \lg \frac{K_X}{K_0}$ bo'ladi. Topilgan σ_I konstantalar o'rinbosarning faqat induksion ta'sirini ifodalaydi. Bu qiymatlar boshqa usullar bilan topilgan σ_I ning qiymatlariga to'liq mos tushadi.

Quyida ba'zi o'rinbosarlarning σ_I konstantalari keltirilgan:

X	H	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	C ₆ H ₅	OH	OCH ₃	NH ₂	N(CH ₃) ₂	F	Cl
σ_I	0	-0.5	-0.07	+0.10	+0.25	+0.26	+0.10	+0.10	+0.52	+0.47

Taft konstantalari - σ^*

Taft α -holatda turli o'rinbosarlari bo'lgan sirka kislota efirlarini kislotali va ishqoriy muhitda suvli spirt yoki suvli atseton eritmalaridagi gidroliz reaksiyalarini o'rganib hamda reaksiyalarning nisbiy tezliklari orasidagi farqdan foydalanib, yangi tenglama tuzdi:

$$\lg \frac{K_X}{K_0} = \rho^* \sigma^*$$

bu erda σ^* -o'rinbosarning Taft konstantasi.

Taft konstantasini aniqlashda standart sifatida sirka kislota olingan. Bu konstanta σ^* emperik asosda σ_1 konstantasi bilan taqqoslash mumkin.

$$\sigma_1 = 0.16 \sigma^*$$

Taft $X-CH_2-COOR$ dagi X o'rinbosar ta'sirini induksion va fazoviy ta'sirlardan iborat deb qabul qildi:

$$\lg \frac{K_X}{K_0} = \rho^* \sigma^* + \delta E_s$$

bu erda δ - X o'rinbosarning fazoviy konstantasi.

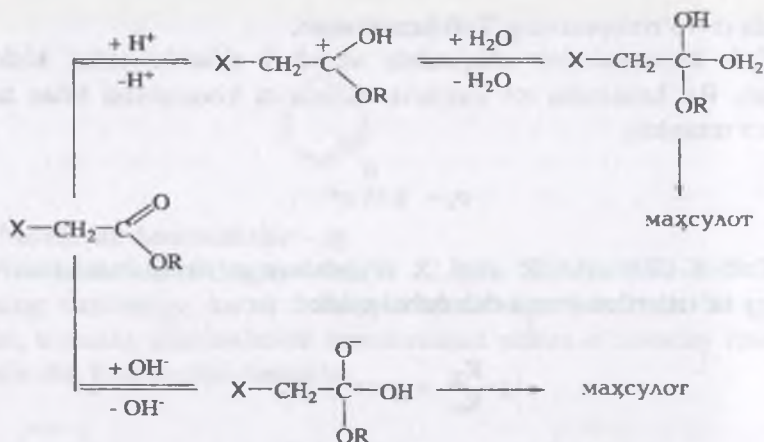
$X-CH_2-COOR$ ning kislotali gidrolizida ham, ishqoriy gidrolizida ham oraliq mahsulot sifatida tetraedrik uglerodli modda hosil bo'lgani uchun X o'rinbosarning mezomer ta'siri kuzatilmaydi.

Kislotali gidrolizda avval proton, keyin suv birikadi va suvning birikishi reaksiya tezligini belgilaydi. Reaksiyaning birinchi bosqichini X -o'rinbosardagi elektrondonor o'rinbosarlar, ikkinchi bosqichini – elektronakseptor o'rinbosarlar tezlatadi. O'rinbosar X ga bo'lgan bunday qarama-qarshi talab uning ta'sirini yo'qqa chiqaradi va shuning uchun reaksiyaning tezligi o'rinbosarning qutblantiruvchi ta'siriga bog'liq bo'lmay, balki uning fazoviy ta'siriga bog'liq bo'lib qoladi.

$$\lg \left(\frac{K_X}{K_0} \right)_A = \delta E_s$$

Shunday qilib, almashingan sirka kislota $X-CH_2-COOR$ efirlarining kislotali muhitda gidrolizi reaksiyalarini o'rganib X -o'rinbosarning fazoviy konstantalarini aniqlash mumkin δ .

Almashingan sirka kislota efirlarining kislotali (A) va ishqoriy (V) muhitdagi gidrolizlarining sxemasini quyidagicha ko'rsatish mumkin:



Efirlarning kislotali va ishqoriy muhitda gidrolizidagi X-o'rinbosarga nisbatan bir xil fazoviy talab qo'yilgani uchun o'rinbosarning bunday ta'sirini yo'qqa chiqaruvchi tenglama tuzish mumkin:

$$\lg\left(\frac{K_X}{K_0}\right)_B - \lg\left(\frac{K_X}{K_0}\right)_A = (\rho_B - \rho_A) \sigma^*$$

$(\rho_V - \rho_A)$ suvli spirt yoki atseton eritmasida 2,48 ga teng. SHuning uchun yangi konstanta Taft σ^* konstantasi quyidagicha aniqlanadi:

$$\sigma^* = \frac{1}{2,48} \left[\lg\left(\frac{K}{K_{\text{CH}_3}}\right)_B - \lg\left(\frac{K}{K_{\text{CH}_3}}\right)_A \right]$$

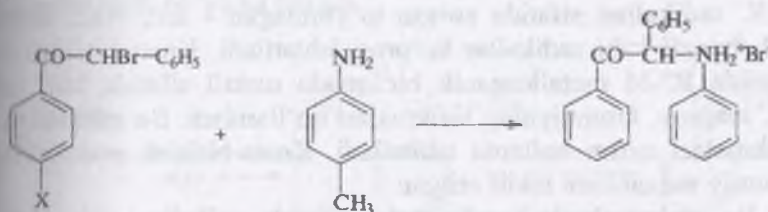
Taft tenglamasi korrelyasion tenglamalarni qo'llash imkoniyatlarini kengaytiradi.

Quyida ba'zi o'rinbosarlarning σ^* Taft konstantalari keltirilgan:

X	H	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	C ₆ H ₅	OH	OCH ₃	F	Cl		NO ₂
σ^*	+0.49	0	-0.30	+0.60	1.55	+1.45	+3.1	+2.9	+3.6	+3.9

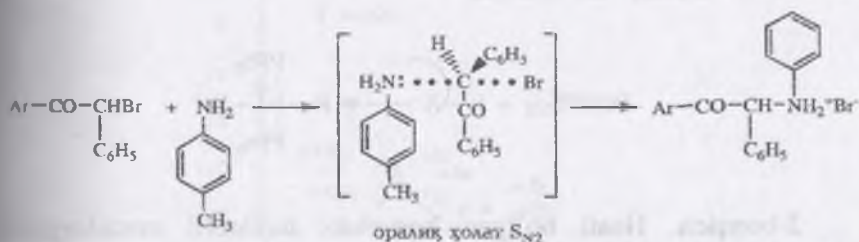
Alisollar

1. Quyidagi reaksiya tezligi Gammet konstantalari σ bilan yaxshi korrelyasiya beradi va reaksiyon konstanta ρ musbat qiymatga ega:



Berilgan ma'lumotlar asosida reaksiyaning mexanizmini taklif qiling.

Echish: Mazkur reaksiya to'yingan (sp^3) uglerod atomidagi halogen atomining (bromning) aminoguruhga nukleofil almashinishidir. Reaksiya konstantasining musbat ishorasi ham uning nukleofil almashinish reaksiyasi ekanini tasdiqlaydi. σ^+ yoki σ^- -konstantalar bilan emas, balki tezlikning oddiy σ -Gammet konstantalari bilan yaxshi chiziqli bog'lanishda bo'lishi reaksiyon markazda musbat yoki manfiy ion hosil bo'lmashligini ko'rsatadi. Shuning uchun, reaksiya $\text{C}-\text{Br}$ bog'i bo'yicha dissotsilanish sodir bo'lmagan, $\text{S}_{\text{N}}2$ -sinxron jarayon tarzida ketadi:



2. Arilpropilenkarbinollarning kislota katalizatorligida boradigan izomerlanish reaksiyasidagi Gammet tenglamasining reaksiyon konstantasi $\rho = -6,08$ qiymatga ega ekanligi ma'lum bo'lsa, u reaksiya mexanizmining qanday ekanligidan darak beradi?

gan kross-birikish reaksiyalari yotadi. Kross-birikish deb elektrofil R-X ($X=I, Br, OSO_2CF_3$ bo'lishi mumkin) va nukleofil $R'-M$ orasida boradigan va birikish mahsuloti $R-R'$ hosil qiladigan reaksiyalarga aytiladi. "Kross" so'zi R va R' turli radikallar ekanligini bildiradi. R va R' radikallari sifatida asosan to'yinmagan – aril, vinil, atsetinil, allil, benzil kabi radikallar ko'proq ishlatiladi. Kross-birikish reaksiyasida $R'-M$ metallorganik birikmada metall sifatida bor, qalay, rux, magniy, kremniyning birikmalari qo'llaniladi. Bu maqsadda min birikmalari ayrim hollarda ishlatiladi. Kross-birikish reaksiyasining umumiy mexanizmi taklif etilgan.

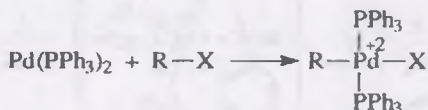
Bu reaksiyalarda katalizatorlar sifatida palladiy yoki nikelning oksidlanish darajasi 0 ga teng bo'lgan komplekslari ishlatiladi. Reaksiya bir qancha bosqichlarda boradi.

0-bosqich. Katalizatorni faollashtirish ya'ni dastlabki komplekslarning dissotsiatsiyasi yoki qaytarilishi hisobiga $Pd(0)$ ning koordinatsion to'yinmagan komplekslarini hosil qilish. Bu bosqichning funksiyasi metallning koordinatsion sferasida keyingi o'zgarishlar uchun joy ochish:

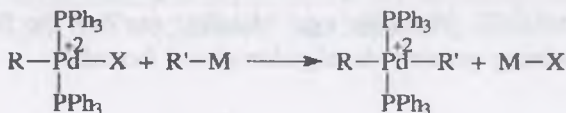


Umuman katalitik siklga uch bosqich kiradi:

1-bosqich. Elektrofil R-X $Pd(0)$ ning kompleksiga birikadi va palladiyning oksidlanish darajasi +2 ga o'zgaradi. Bu bosqichga "oksidlab birikish" deb ataladi.

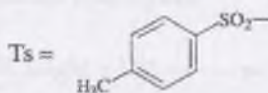
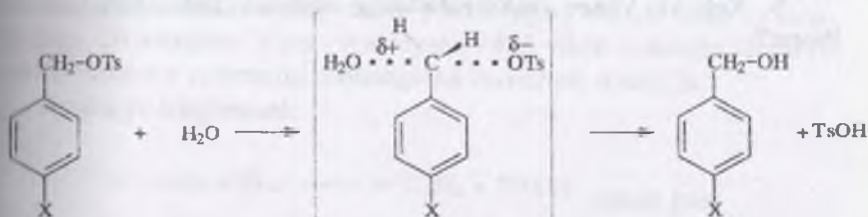


2-bosqich. Hosil bo'lgan kompleks nukleofil metallorganik birikma bilan ta'sirlashadi, chiqib ketuvchi X guruh organik qoldiqqa almashadi. Bu bosqich "qayta metallash" deb qabul qilingan:



U reaksiya ρ ning manfiy ishorali katta qiymati bilan xarakterlanishi kerak, chunki oraliq holatda reaksiyon markazda ancha katta qiymatli musbat zaryad hosil bo'ladi.

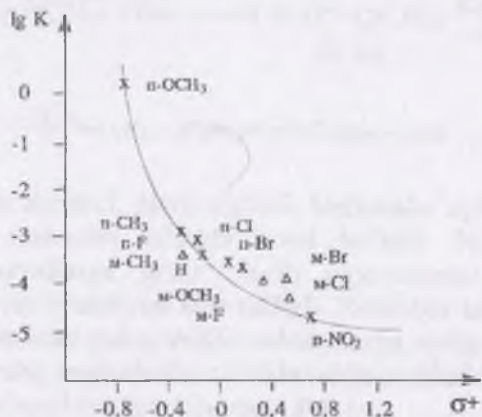
Elektronakseptor tabiatli o'rinbosarlar (X) bo'lganda reaksiya S_N2 mexanizm bo'yicha boradi:



bu erda:

Bunda ρ ning ishorasi o'zgarmaydi, ammo uning absolyut qiymati ancha kichik bo'lib qoladi.

Shunday qilib, to'g'ri chiziqli bog'lanishning yo'qligi reaksiya mexanizmining yoki reaksiya tezligini belgilovchi bosqichning o'zgarishidan darak beradi.



Almashingan benziltozilatlarning solvoliz reaksiyasi uchun bog'lanish egri chizig'i.

Nazorat savollari:

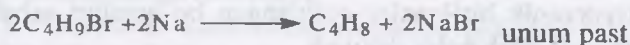
1. Prevo reaksiyasi qanday amalga oshiriladi?
2. Vudvord reaksiyasida qanday birikmalar ishtirok etadi?
3. Xek reaksiyasining mohiyati nimadan iborat?
4. Vaker jarayoni qanday jarayon?
5. Xek va Vaker reaksiyalarining umumiy tomonlari nimadan iborat?

3. VYURS REAKSIYASI TIPIDAGI REAKSIYALARDAGI YANGILIKLAR

3.1. Vyurs reaksiyasi

Vyurs reaksiyasi uglerod-uglerod bog'ini hosil qilishda qo'llanilib, galogenalkanlarning natriy yoki magniy metali bilan ta'sirlasishiga asoslangan. Vyurs reaksiyasi 1855-yilda ochilgan. Reaksiyaning umumiy sxemasini quyidagicha tasvirlash mumkin.

Reaksiya tenglamasi:

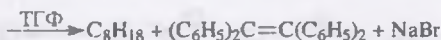
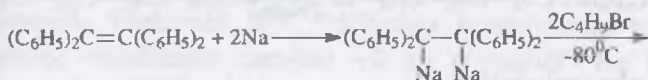


Qo'shimcha reaksiyalar:



Vyurs reaksiyasi efirda olib boriladi. Reaksiyaga ikki xil galoidalkan olinsa alkanlar aralashmasi hosil bo'ladi:

Unumning ortishi (1957 y):



Shuni aytish kerakki, natriyorganik birikmalar uglevodorodlarni olishda oraliq mahsulot sifatida hosil bo'ladi. Natriy metalini galogenuglevodorodlarga ta'sir ettirib uglevodorod hosil qilish reaksiyasiga Vyurs reaksiyasi deb ataladi. Reaksiya kuchli electron-donor natriy atomidan galogenuglevodorodlarga elektronning o'tishi bilan boradi. Oraliq mahsulotlar sifatida erkin radikallar va natriyorganik birikmalar hosil bo'ladi (Shorigin P.P.).

Reaksiyaga ikki xil galoidalkanlar olinganda alkanlar aralashmasi hosil bo'lishiga sabab, sistemada turli radikallarning hosil bo'lishi mumkinligidir. Har xil radikallar bir-biri bilan to'qnashib ketishi natijasida alkanlar aralashmasi hosil bo'ladi. Bu esa ushbu

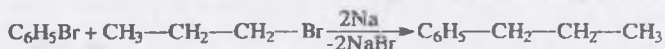
reaksiyaning kamchiligini ko'rsatadi. Vyurs reaksiyasining kamchiligi nimada deb berilgan savolga quyidagicha javob berish mumkin:

"Toq sonli uglerod atomi tutgan alkanlarni sintez qilishda qo'shimcha mahsulotlarning hosil bo'lishi" deb javob berish mumkin. Vyurs reaksiyasi simmetrik alkanlarni olishga mo'ljallangan. Vyurs reaksiyasida natriyorganik birikma hosil bo'lganligi uchun natriyorganik birikmalar haqidagi ma'lumotlarni keltirib o'tamiz.

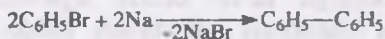
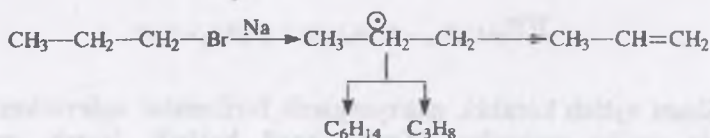
Natriyorganik birikmalar, ko'pincha rangsiz va ayrim hollarda rangli kristall moddalardir. Rangning paydo bo'lishi karbanionning tabiatiga bog'liqdir.

Natriyorganik birikmalar qutblangan bo'lganligi sababli, ularni ko'pincha ionli birikmalar deyiladi.

Vyurs-Fittig reaksiyasi (1864-y). Vyurs-Fittig reaksiyasida galogenarenlarga natriy metalli ta'sir etiladi. Ammo reaksiya odatdagi yo'nalishda yaxshi bormaydi. Masalan, brombenzolga natriy ta'sir etganda faqatgina 5% unum bilan difenil hosil bo'ladi. Agar har turli galoid birikmalar olinsa, reaksiya yaxshi unum bilan boradi. 1-Brompropan va brombenzolning efirdagi aralashmasiga natriy metalli qo'shilsa 70% unum bilan propilbenzol olinadi:



Qo'shimcha reaksiyalar:



3.2. Kross-birikish reaksiyalari

Yangi uglerod-uglerod bog'i hosil qilishning universal, regioselektiv va stereoselektiv usulining asosida metallorganik birikmalarining galogenalkanlar, galogenalkenlar, galogenarenlar va boshqalar bilan oraliq metallarning kompleks katalizatorlari ishtirokida boradi-

gan kross-birikish reaksiyalari yotadi. Kross-birikish deb elektrofil R-X (X=I, Br, OSO₂CF₃ bo'lishi mumkin) va nukleofil R'-M orasida boradigan va birikish mahsuloti R-R' hosil qiladigan reaksiyalarga aytiladi. "Kross" so'zi R va R' turli radikallar ekanligini bildiradi. R va R' radikallari sifatida asosan to'yinmagan – aril, vinil, atsetinil, allil, benzil kabi radikallar ko'proq ishlatiladi. Kross-birikish reaksiyasida R'-M metallorganik birikmada metall sifatida bor, qalay, rux, magniy, kremniyning birikmalari qo'llaniladi. Bu maqsadda mis birikmalari ayrim hollarda ishlatiladi. Kross-birikish reaksiyasining umumiy mexanizmi taklif etilgan.

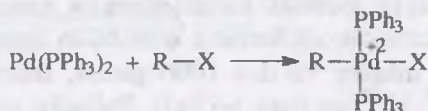
Bu reaksiyalarda katalizatorlar sifatida palladiy yoki nikelning oksidlanish darajasi 0 ga teng bo'lgan komplekslari ishlatiladi. Reaksiya bir qancha bosqichlarda boradi.

0-bosqich. Katalizatorni faollashtirish ya'ni dastlabki komplekslarning dissotsiatsiyasi yoki qaytarilishi hisobiga Pd(0) ning koordinatsion to'yinmagan komplekslarini hosil qilish. Bu bosqichning funksiyasi metallning koordinatsion sferasida keyingi o'zgarishlar uchun joy ochish:

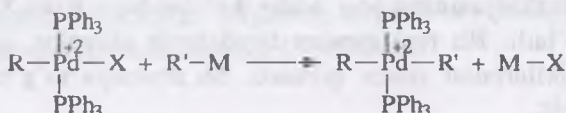


Umuman katalitik siklga uch bosqich kiradi:

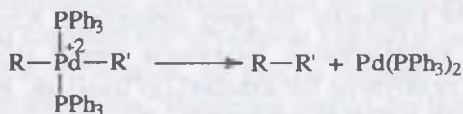
1-bosqich. Elektrofil R-X Pd(0)ning kompleksiga birikadi va palladiyning oksidlanish darajasi +2 ga o'zgaradi. Bu bosqichga "oksidlab birikish" deb ataladi.



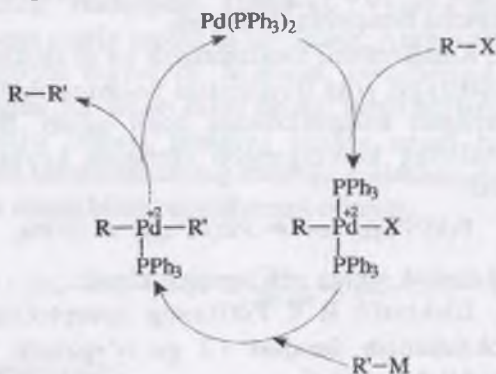
2-bosqich. Hosil bo'lgan kompleks nukleofil metallorganik birikma bilan ta'sirlashadi, chiqib ketuvchi X guruh organik qoldiqqa almashadi. Bu bosqich "qayta metallash" deb qabul qilingan:



3-bosqich. Hosil bo'lgan palladiyning kompleksi mahsulot R-R' hosil qilib parchalanadi. Palladiy esa dastlabki qaytarilgan holatga o'tadi. Bu bosqich "qaytarish bilan ajralish" deb ataladi, chunki bu jarayon palladiyning koordinatsion holati oksidlanib birikish bosqichiga teskari:



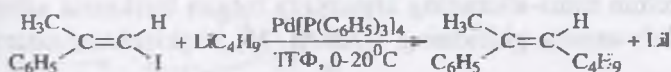
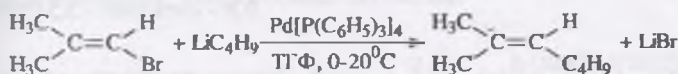
Kross birikish reaksiya mexanizmini katalitik sikl ko'rinishida tasvirlash qabul qilingan. Bunda 1-3 bosqichlar aks ettirilgan.



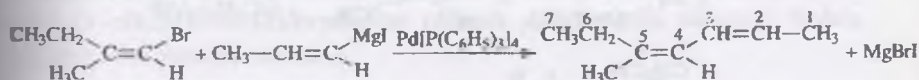
Shuni ta'kidlash lozimki katalizatorning samaradorligi har bir reaksiya uchun katalitik sikllarning soni bilan aniqlanadi. Ko'pgina reaksiyalarda bu miqdor 10 dan 1000 gacha, ammo ayrim hollarda siklning soni 10^8 - 10^{10} ga teng bo'ladi. Palladiy va uning asosidagi komplekslarni qo'llab turli sinf organik birikmalarni olish usulini ishlab chiqqan Yaponiya olimlari Sudzuki, Negishi, Miyaurilar 2010 yilda Nobel mukofotini olishga muvaffaq bo'lishdi.

Kross birikish reaksiylarini qo'llash sohalari. Kross birikish reaksiyasi bo'yicha turli sinf birikmalari sintez qilinadi. Kross-birikish reaksiyasining eng oddiy ko'rinishiga Kori-Xaus reaksiyasi misol bo'ladi. Bu reaksiyadan foydalanib alkanlar, alkenlar, arilal-kanlar, alkilarenlar sintez qilinadi. Bu reaksiya to'g'risida keyinroq to'xtalamiz.

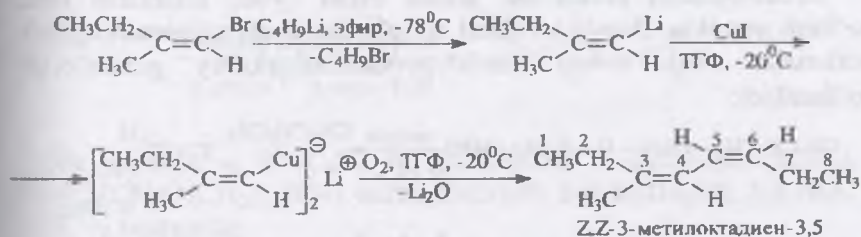
Vinilgalogenidlarning magniy yoki litiyorganik birikmalar bilan reaksiyasi palladiy va nikelning kompleks katalizatorlari ta'sirida yuqori unum bilan vinilalkanlarni beradi.



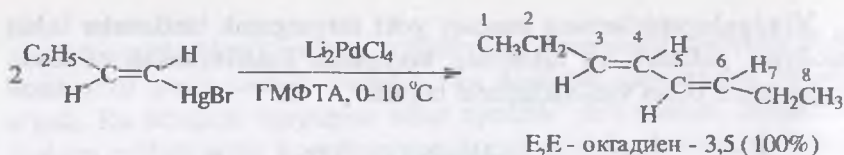
Brom yoki yodalkenlar vinillitiy yoki magniyorganik birikmalar bilan palladiyning fosfin katalizatorlari ta'sirida 0-20⁰S da reaksiyaga kirishib 70-90% unum bilan 1,3-dienlarni hosil qiladi. Reaksiyalar stereo- va regiosektiv birikish orqali borib, dienning konfiguratsiyasi galogenalken va metallorganik konfiguratsiyasiga o'xshab ketadi:



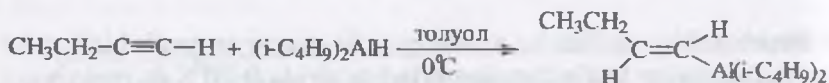
1,3-Dienlarni olishning zamonaviy setereosektiv usuli vinil-kupratlarni havo kislorodi bilan oksidlashga asoslangan:



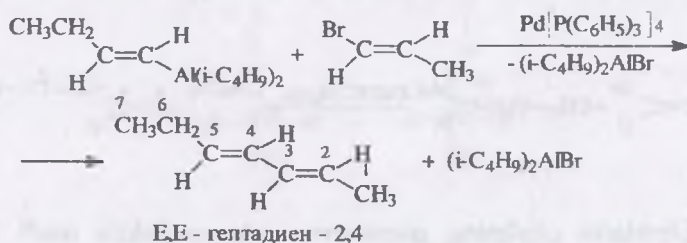
Simmetrik dienlar olishning qulay va preparativ usuli 2 mol vinilsimoborganik birikmalar Li₂PdCl₄ (2LiCl + PdCl₂) katalizatorligida kross-birikish reaksiyasiga kirishishidir:



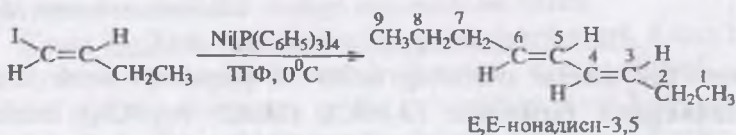
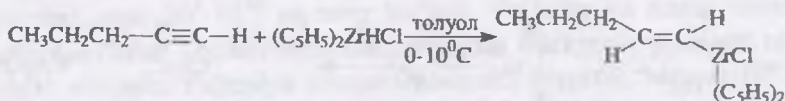
1,3-Dienlarni vinilalyuminiy birikmalardan ham olish mumkin. Buning uchun trans-alkenning alyuminiy tutgan birikmasi alkenlarga diizobutilalyuminiy gidridning (DIBAL-H) birikishidan sintez qilinadi:



Uning E-1-brompropen bilan palladiy katalizatorligidagi reaksiyasidan E,E-septadien-2,4 hosil bo'ladi:

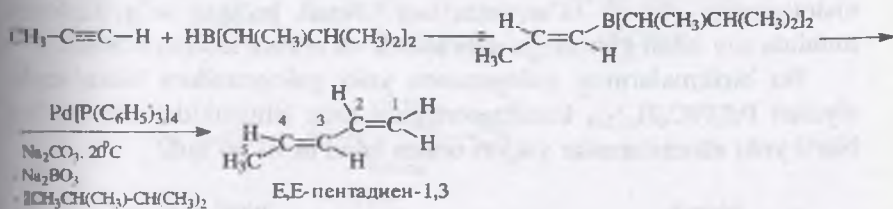


Kross-birikish reaksiyasi uchun brom (yod) alkinlarni ham qo'llash mumkin. Bunda terminal alkinlardan E-alkenilmetallorganik birikmalar olish uchun ditsiklopentadienilsirkoniy gidroxloridi qo'llaniladi:

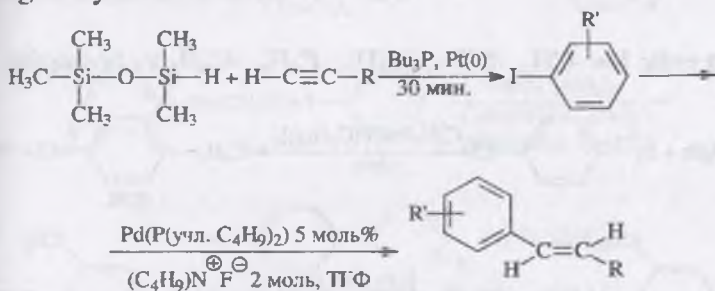


Moddaning stereokimyoviy tozaligi 99% ga teng.

Metilatsetilen va disiamilboran $\text{Si}\alpha_2\text{BH} - \text{BH}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3]_2$ yoki teksilboran $\text{BH}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_3]_2$ olingan birikmalarga $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ ishqoriy sharoitda galogenalkanlar ta'sir ettirilsa trans-alkenlar hosil bo'ladi. Masalan:



Alkil va fenil radikalli birikmalarni 1,1,3,3-terametildisilan bilan $\text{Bu}_2\text{Pd}(0)$ gidrossillash birikmalari benzol halqasining turli holatlarda joylashgan elektrondonor va elektronakseptor o'rinbosarlar tutgan 4-yodbenzollarning 2 mol $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{F}^-$ va 5 mol % $\text{Pd}[\text{P}(\text{uchl.Bu})_2]_2$ katalizatorligidagi kross-birikish reaksiyasidan 76-94% unum bilan (E)-1-(1-alkenil)-4-alkilbenzollar olinadi. Reaksiyani umumiy holda quyidagicha yozish mumkin:



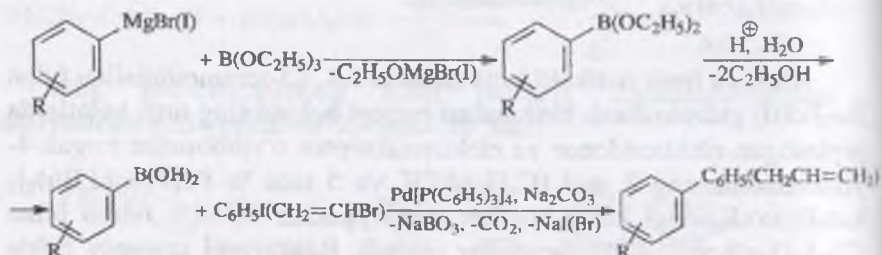
Bu erda $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$, $(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3$; $\text{R}^2 = 1\text{-naftil}$, $2\text{-CH}_3\text{O}$, $2\text{-(CH}_3\text{O-CO)}$, $3,4\text{-NO}_2$, 4-CH_3 va boshqalar.

Qalayorganik birikmalarning (Stille reaksiyasi) va ruxorganik birikmalarning (Negishi reaksiyasi) galogenaren, galogenalkanlar bilan reaksiyalari $\text{Pd}(0)$ komplekslari katalizatorligida ishqor ta'sir ettirilmasdan olib borilsa ularga mos birikmalar hosil bo'ladi.

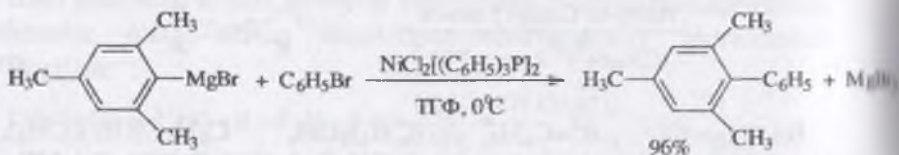
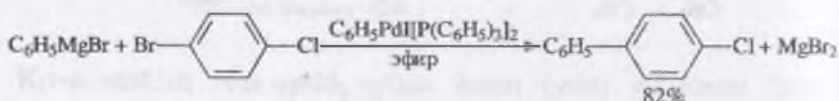
Kross-birikish reaksiyasi asosida bororganik birikmalarning galogenarenlar va galogenalkenlarning palladiy komplekslari katalizatorligida boradigan reaksiyalari yotadi. Bu Sudzuki-Miyauri reaksiyasi deb yuritiladi.

Buning uchun aromatik qator magniyorganik birikmalariga bor kislotasining efirlari ta'sir ettiriladi. Hosil bo'lgan efir kislotali muhitda suv bilan gidrolizga uchratiladi va arilbor kislotasi olinadi.

Bu birikmalarning galogenaren yoki galogenalken bilan reaksiyalari $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ katalizatorligida asos ishtirokida olib borilsa biaril yoki alkenilarenlar yuqori unum bilan hosil bo'ladi:

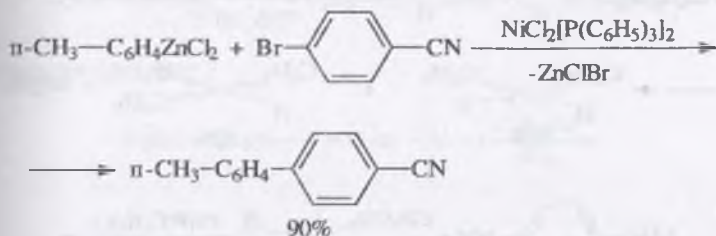


Bu erda: $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_3\text{H}_7, -\text{C}_4\text{H}_9, -\text{C}_6\text{H}_5$ va boshqalar

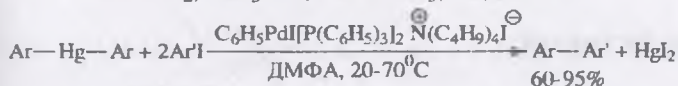
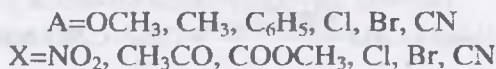
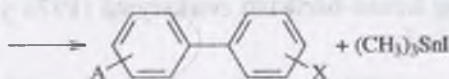
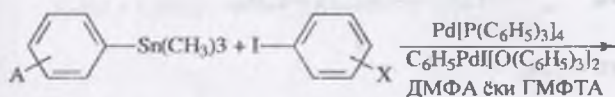
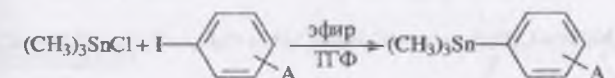


Agar reaksiyaga kirishuvchi birikmalarning tarkibida funksional guruhlar bo'lsa magniy va litiyorganik birikmalarni qo'llab bo'lmaydi. Buning sababi magniy va litiyorganik birikmalar galogenarenlar tarkibidagi funksional guruhlar $\text{CHO}, \text{COR}, \text{COOR}, \text{NO}_2, \text{OH}, \text{CN}$ boshqalar bilan reaksiyaga kirishadi va kross-birikish reaksiyasi bormaydi.

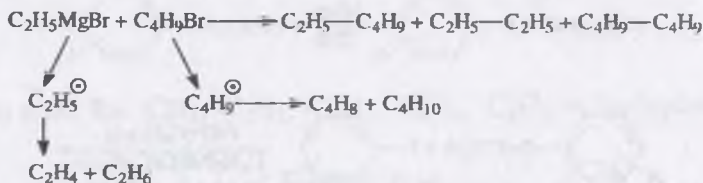
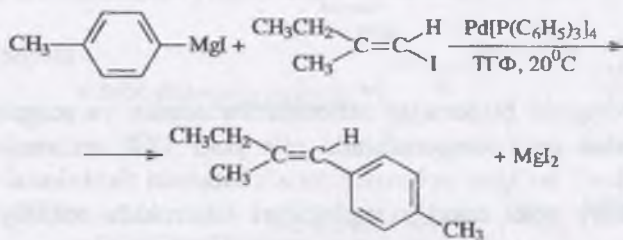
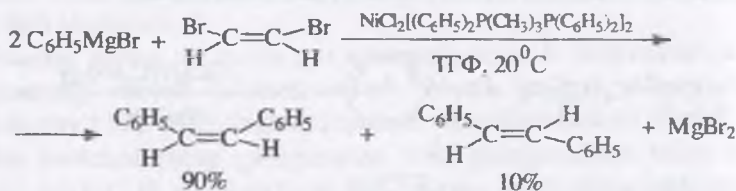
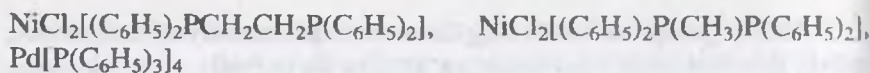
Ammo galogenalkenlarning kross-birikish reaksiyasi uchun rux, qalay, simoborganik birikmalar qo'llanilsa va palladiy yoki nikelning komplekslari ishlatilsa bunday reaksiyalar oson boradi:



Qalayorganik birikmalar uchmetilxlorstannin va magniyorganik birikmalardan past temperaturada efir yoki TGF eritmasida sintez qilinadi. Hosil bo'lgan uchmetilfenilalkilstannin funksional guruhl bilan palladiy yoki nikel komplekslari ishtirokida reaksiyaga kiritiladi.

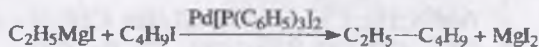


Alkenilarenlar ham Mg, Al, Zn, Sn, Sr, B va boshqalar bilan nikel (II) va palladiy (0) ning fosfin komplekslari ishtirokidagi kross-birikish reaksiyasidan foydalanib olinadi. Katalizatorlar vazifasini quyidagi komplekslar bajaradi:

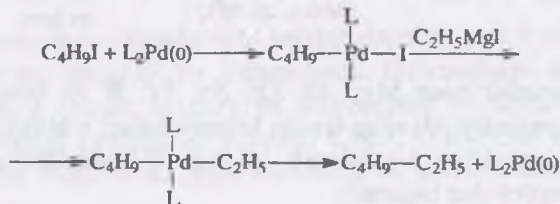


Kumadaning kross-birikish reaksiyasi (1976 y)

Reaksiya tenglamasi:

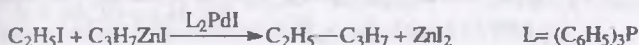


Reaksiya mexanizmi:

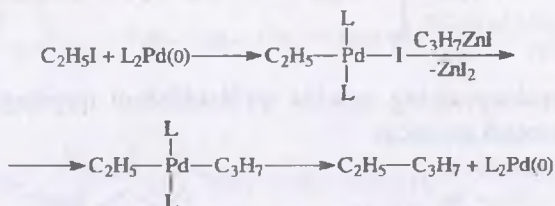


Negishining kross-birikish reaksiyasi (1976 y)

Reaksiya tenglamasi:

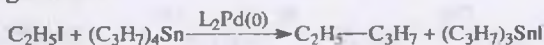


Reaksiya mexanizmi:

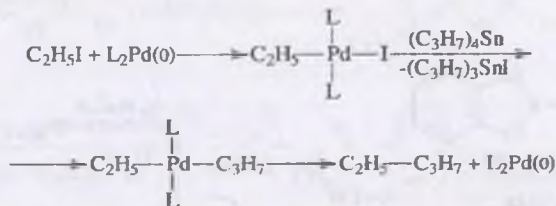


Stillening kross-birikish reaksiyasi (1978 y)

Reaksiya tenglamasi:

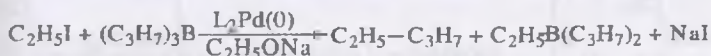


Reaksiya mexanizmi:

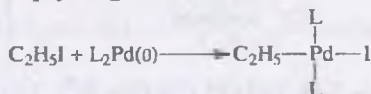


Suzukining kross-birikish reaksiyasi (1995y)

Reaksiya tenglamasi:



Reaksiya mexanizmi quyidagicha:

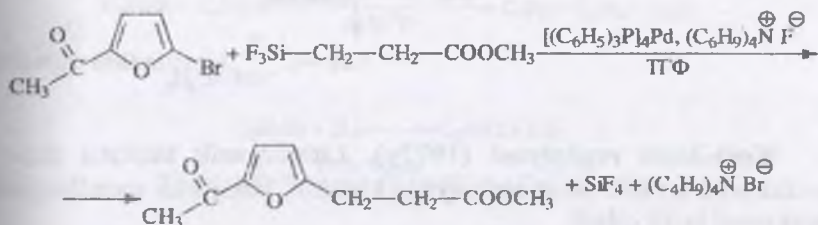




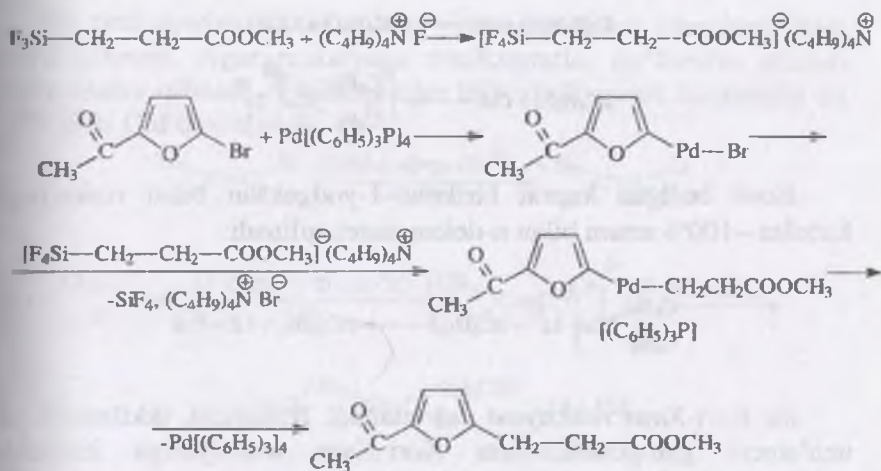
Ushbu reaksiyadan olinadigan so'nggi mahsulot bombikol erkak ipak qurtining feromonidir.

Xiyamaning kross-birikish reaksiyasi (1994 y)

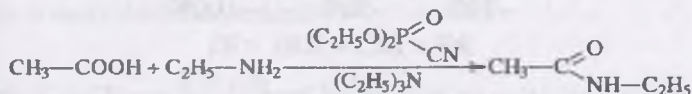
Reaksiya tenglamasi:



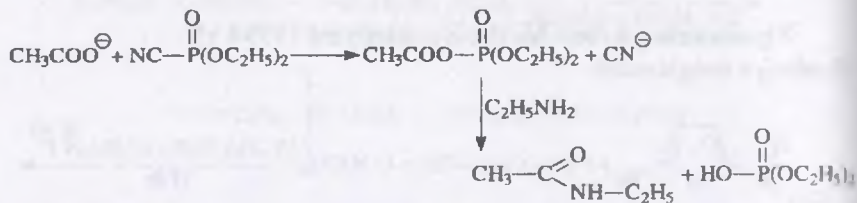
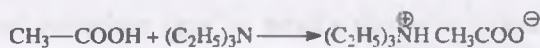
Reaksiya mexanizmi:



Yamadaning kross-birikish reaksiyasi



Reaksiya mexanizmi:

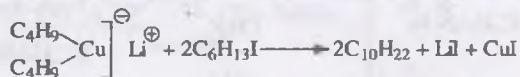


Kori-Xaus reaksiyasi (1972y). Litiyorganik birikma mis-(I) yodid yoki bromid bilan reaksiyaga kirishib, kompleks metallorganik birikmani hosil qiladi.

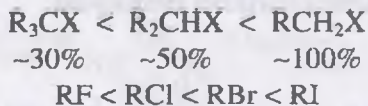
Litiyorganik birikma mis (I) yodid bilan reaksiyaga kirishib, kompleks metallorganik birikma hosil qiladi:



Hosil bo'lgan kuprat birikma 1-yodgeksan bilan reaksiyaga kiritilsa –100% unum bilan n-dekan sintez qilinadi:

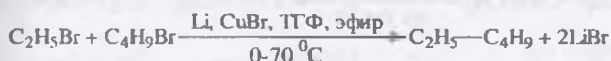


Bu Kori-Xaus reaksiyasi deb ataladi. Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi galogenalkanlarni Kori-Xaus reaksiyasiga kirishish qobiliyati quyidagi qatorda ortib boradi:

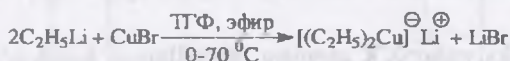
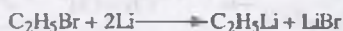


Kori-Xaus reaksiyasida alkilftorid, alkilxlorid, alkilbromid va alkilyodidlar qatorida unumning ortishini bog' energiyasi orqali, uch-

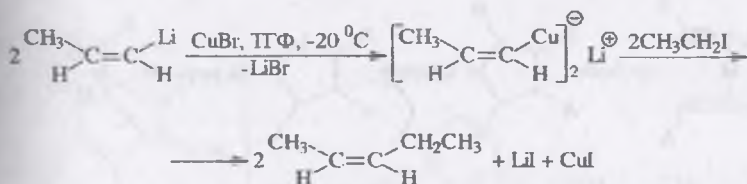
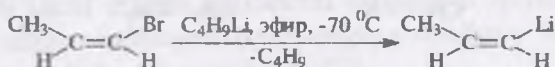
lunchi, ikkilamchi va birlamchi galoidalkanlar qatorida unumning o'tishini oraliq hosil bo'ladigan kupratda uchlamchi alkil guruh hajmi kattaligi uchun barqarorligi kamayishi bilan izohlash mumkin.
Reaksiya tenglamasi:



Reaksiya mexanizmi:

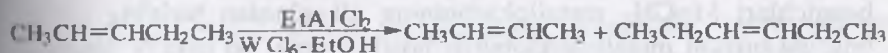


Bu reaksiyadan foydalanib to'yinmagan qator alkenlarni ham sintez qilindi. Agar reaksiyaga vinilkupratlar qo'llanilsa alkilal-kenlar sintez qilindi. Vinilkupratlar litiy vinilorganik birikmalar va CuBr yoki CuI dan olinadi:

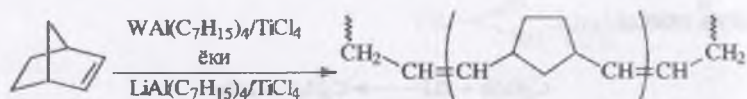
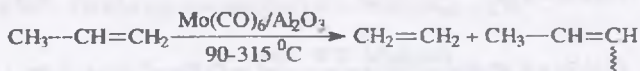


3.3. Metatezis reaksiyalari

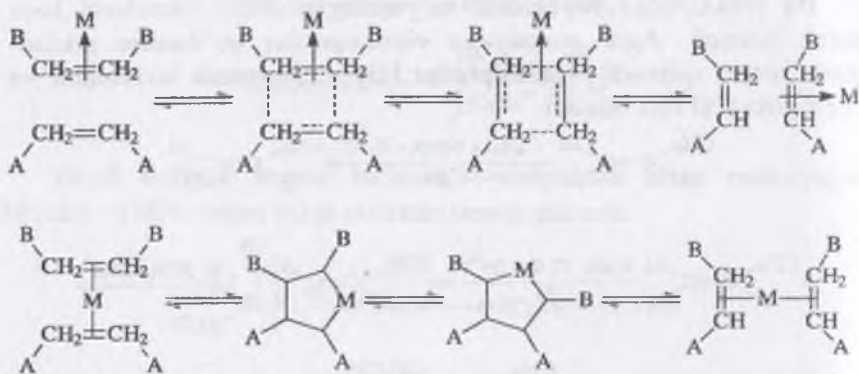
Alkenlar ma'lum katalizatorlar ishtirokida o'zaro reaksiyaga kirishib yangi alkenlarni hosil qilishi mumkin. Bunday reaksiyalar metatezis reaksiyalari deb ataladi.



Metatezis reaksiyalarining borishi haqidagi dastlabki ma'lumotlar 1931 yillarga borib taqaladi. O'sha paytlarda propenni 725⁰C da qizdirilganda etilen va buten-2 hosil bo'lishi haqidagi ma'lumotlar keltirilgan.

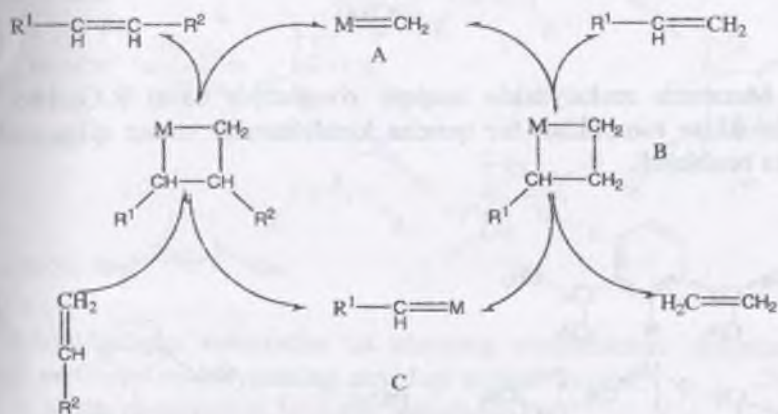
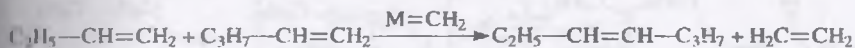


Ushbu reaksiyalar XX asrning 60-yillariga kelib o'z o'rnini topa boshladi. Reaksiyani tadqiq qilishning dastlabki yillaridanoq unga mos keladigan mexanizm topish oson emasligi ko'rinib turar edi. Dastlabki taklif etilgan mexanizmlardan birini quyida keltiramiz:

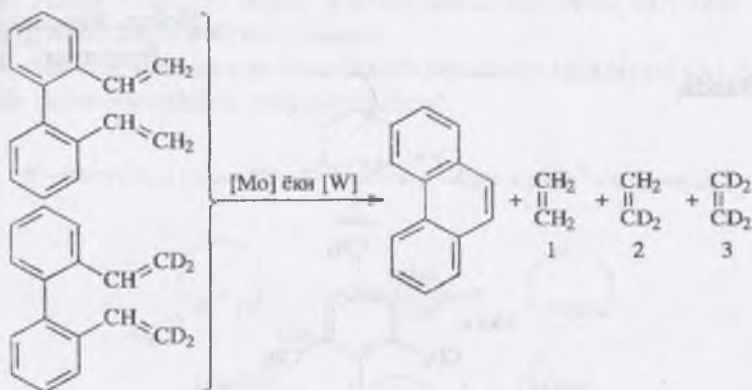


Reaksiyaning yangiligi va uning perspektivligi bu reaksiyani va uning mexanizmini o'rganish uchun katta stimul vazifasini bajardi. Reaksiya mexanizmini o'rganish jarayonida ko'plab fikrlar bildirilgan, lekin ularning orasida I. Shoven va Sh.L. Erisson tomonidan taklif etilgan g'oyaa asosida ushbu reaksiyada katalizator vazifasida metallokarben $\text{M}=\text{CH}_2$ bajarishi ko'rsatilgan. Reaksiyaning elimantar bosqichlari $\text{M}=\text{CH}_2$ metallokarbinning alkenlardan birining qo'sh-bog'iga birikib metallotsiklobuten hosilasi hosil bo'lishi V intermediatning parchalanib S metallokarbenni hosil qilishi va uning ikkinchi

alken qo'shbog'iga birikishi (dimetilsiklobuten hosil bo'lishi): D mahsulotning metatezis mahsulotini hosil qilib parchalanishi va katalizator regeneratsiyasini o'z ichiga oladi.

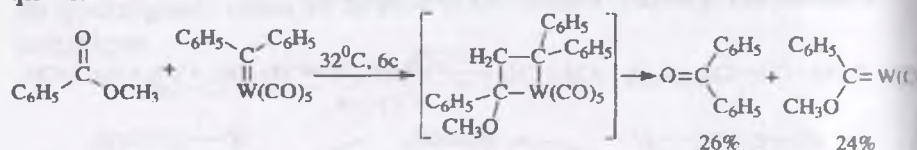


Ushbu taklif etilgan mexanizm yordamida quyidagi reaksiyada hosil bo'ladigan mahsulotlar va ularning miqdoriy ko'rsatkichlarini to'liq tushuntirib berish mumkin bo'ldi.

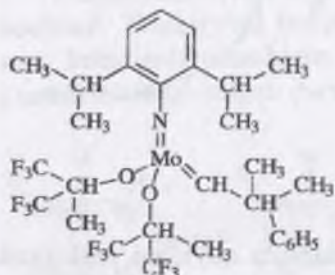


Ko'p o'tmay Keysi va Burxardt tomonidan sintez qilingan birikma yordamida yuqorida keltirilgan mexanizm to'laligicha o'z

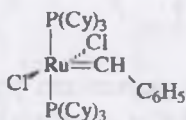
tasdig'ini topdi. Unga ko'ra volfram asosida olingan metallokarben birikma feniletilen bilan reaksiyaga kirishib 1,1-difeniletilen hosil qiladi:



Metatezis reaksiyasida haqiqiy rivojlanish davri R.Grabbs va R.Shrokkar tomonidan bir qancha katalizatorlar sintez qilingandan keyin boshlandi.

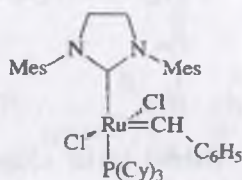


1990, Shrok



2

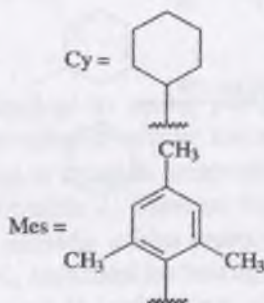
1995, Grabbs



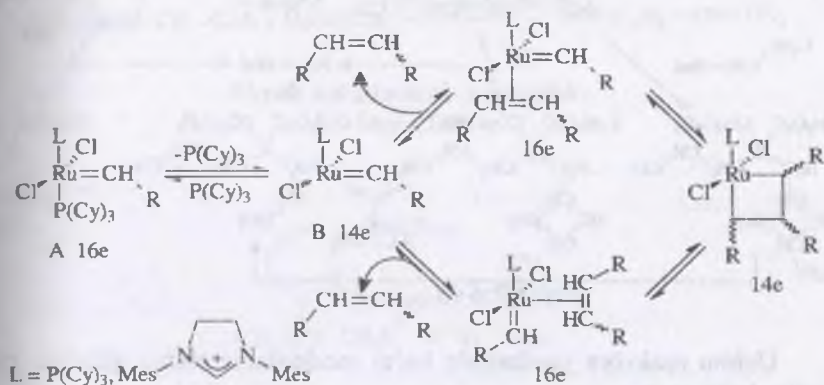
3

1999, Grabbs,
Nolan, Xerman,
Fyurstner

Bunda:



Ushbu ishlar natijasida reaksiyaning mexanizmi taklif etildi. Reaksiyaning katalitik siklini va mexanizmini quyidagicha yozish mumkin.



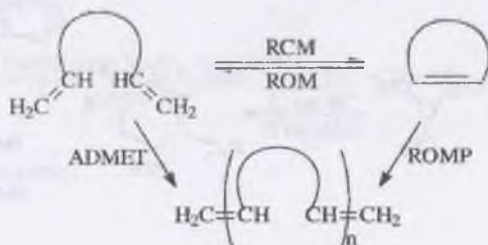
Ishlatiladigan substratlar va ularning o'zgarishlari natijalariga qarab metatezis reaksiyasining quyidagi turlari mavjud:

1. Kross metatezis (CM Sross metathesis)
2. Halqa hosil bo'lishi bilan boradigan metatezis (RCM ring closing metathesis)

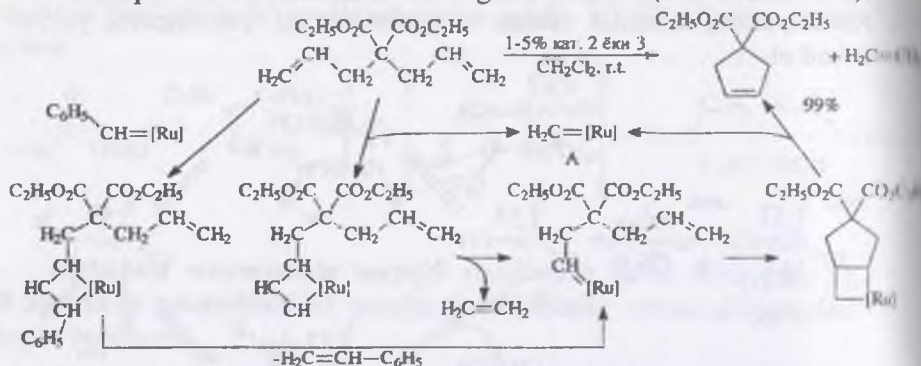
Unga teskari jarayon halqa ochilishi bilan boradigan metatezis (ROM ring opening metathesis)

3. Halqa ochilishi bilan polimerlanish metatezis (ROMR ring opening metathesis polymerization)

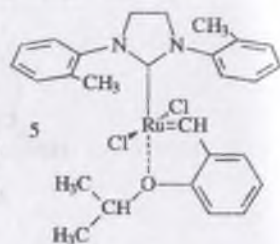
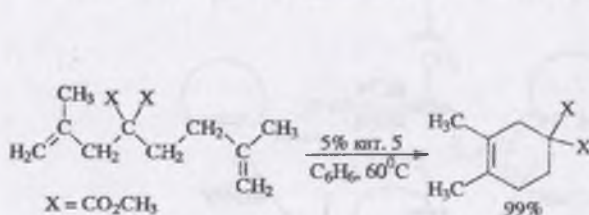
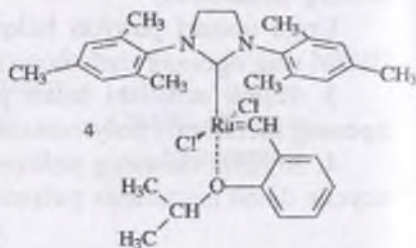
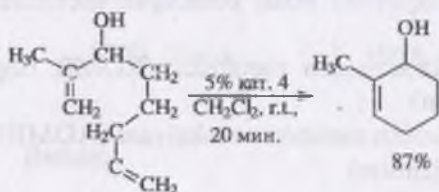
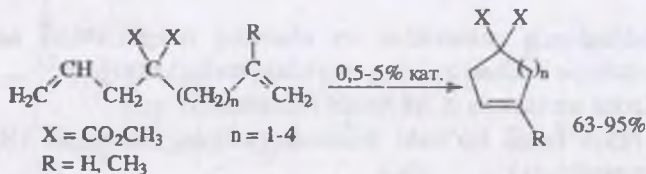
4. Atsiklik dienning polimerlanish metatezis reaksiyasi (ADMET acyclic diene metathesis polymerization)



Halqa hosil bo'lishi bilan boradigan metatezis (RCM-metatezis):

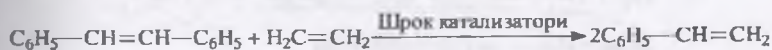


Ushbu reaksiya yordamida ba'zi moddalarni sintez qilishga misollar keltiramiz:



Shrokning metatezis reaksiyasi (1995 y)

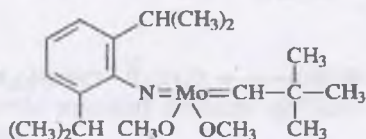
Reaksiya tenglamasi:



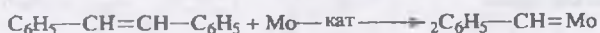
Shrok katalizatori- qisqacha:



To'liq:

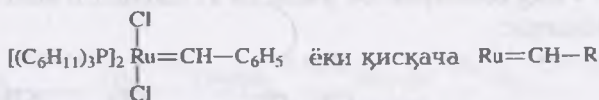


Reaksiya mexanizmi:

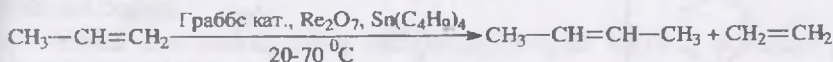


Grabbsning metatezis reaksiyasi (1990 y)

Grabbsning karben kompleks katalizatori:



Reaksiya sxemasi:

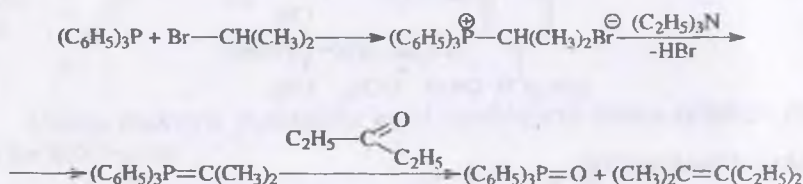


Reaksiya mexanizmi:

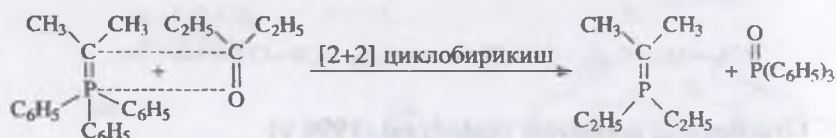


Metatezis- olefinlarning disproporsiyalanishi.

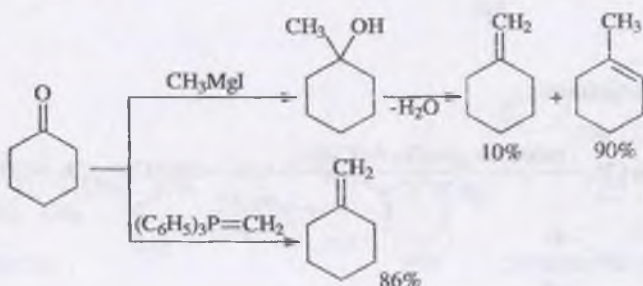
Vittig reaksiyasi (1954 y). Ketonlardan olefinlar olish
Reaksiya sxemasi:

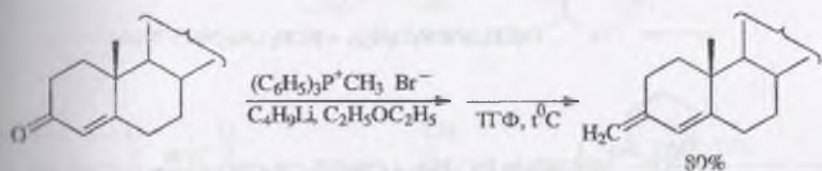
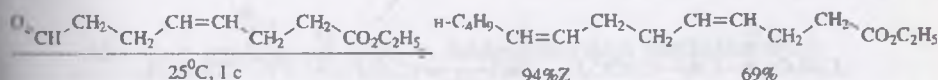
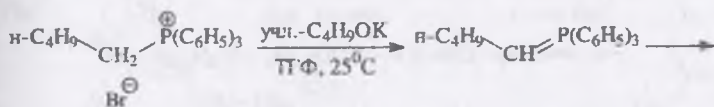


Reaksiya mexanizmi:



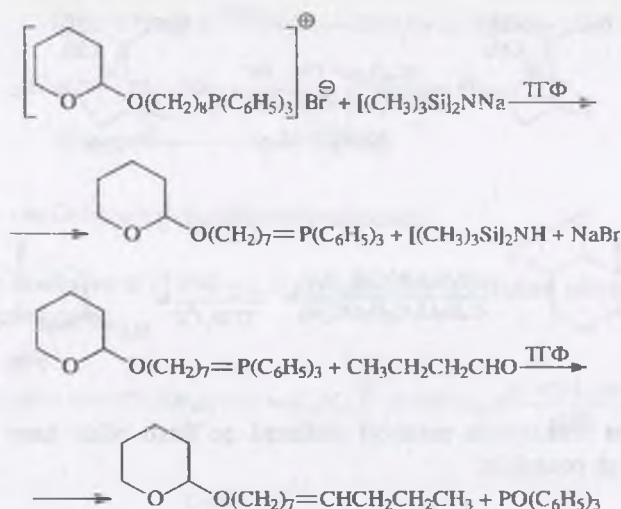
Quyida Vittig reaksiyasi bo'yicha ba'zi alkenlarni sintez qilishga misollar keltiramiz:




$$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 + \text{HC}(\text{O})\text{R} \xrightarrow{[2+2]} \left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{R} \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \end{array} \right] \neq \rightarrow \begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{O} \\ | \quad \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \quad \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{R} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \quad \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{R} \\ \text{Z-изомер} \end{array}$$


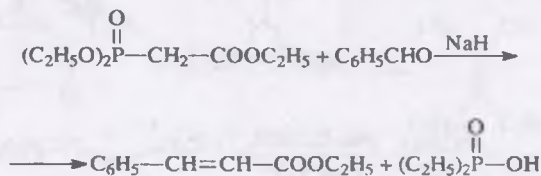
Ushbu reaksiyaning o'ziga xos tomoni jarayon qaytmas bo'lib juda tez boradi.

Xuddi shu reaksiyaning takomillashtirilgan varianti yordamida O'zbekistonlik olimlar Sharq meva xo'ri deb ataladigan zararkunanda hasharotning feromonini sintez qilishgan.

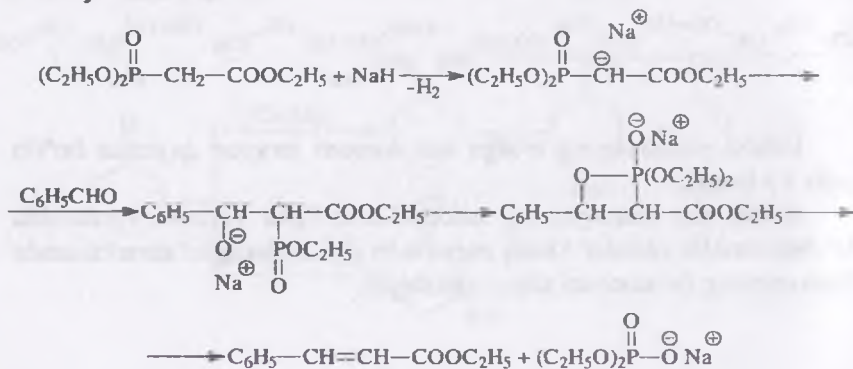


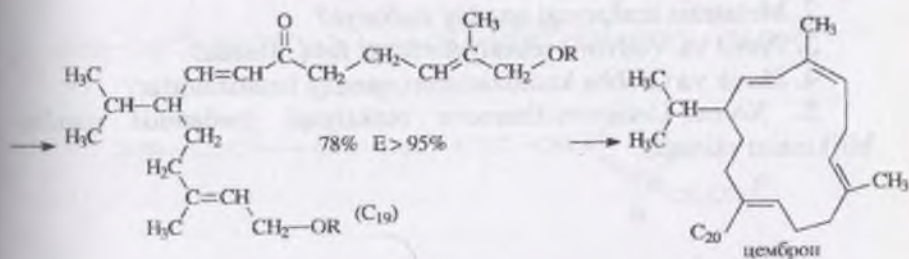
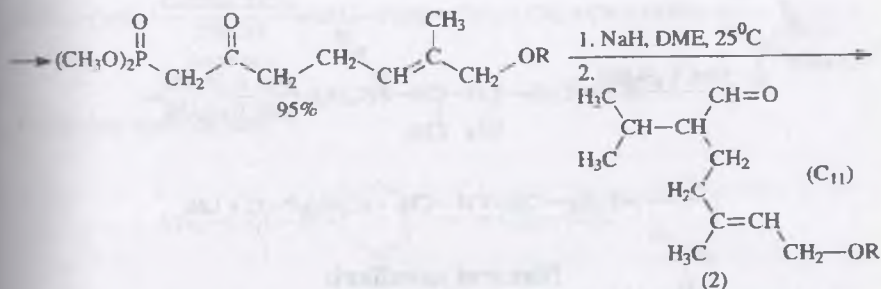
Xorner-Uodsvort-Emmons reaksiyasi 1959 y. Aldegidlardan olefinlar olish

Reaksiya sxemasi:

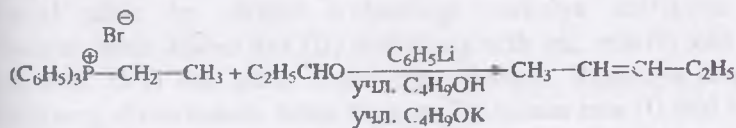


Reaksiya mexanizmi:

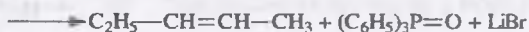
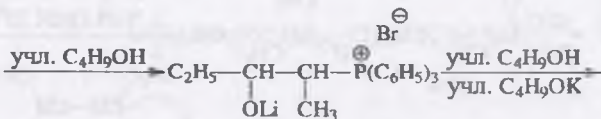
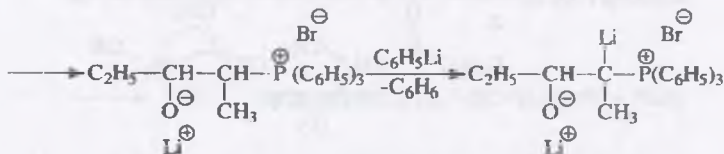
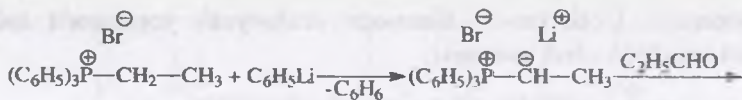


$$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{O)}_2\text{P(O)CH}_3 \xrightarrow[2.]{1. \text{ n-C}_4\text{H}_9\text{Li}} \begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \parallel \qquad \qquad | \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{OR} \\ \qquad \qquad \qquad \text{-78}^\circ\text{C, } \Pi\Phi \\ \qquad \qquad \qquad (1) \end{array} \end{array}$$


Reaksiya sxemasi:



97



Nazorat savollari:

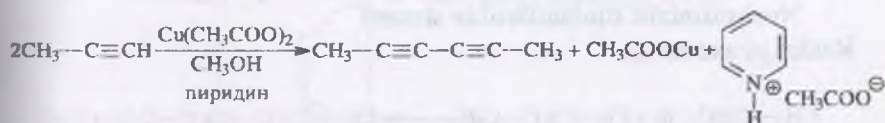
1. Kross-birikish nima?
2. Metatezis reaksiyasi qanday reaksiya?
3. Prevo va Vudvord reaksiyalaridagi farq nimada?
4. Shrok va Grabbs katalizatorlari qanday katalizatorlar?
5. Xomer-Uodsvort-Emmons reaksiyasi yordamida qanday birikmalar olinadi?

4. TERMINAL ALKINLARNING DIATSETILENLAR HOSIL QILISH REAKSIYALARIDAGI YANGILIKLAR

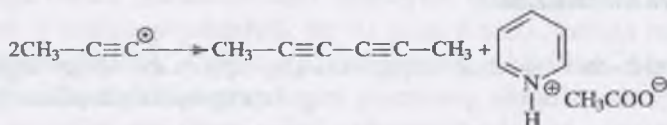
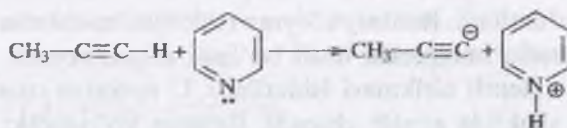
4.1. Eglinton reaksiyasi (1956-y.)

Terminal alkinlarning ortiqcha miqdordagi mis (II) atsetat ta'sirida qo'shilishi

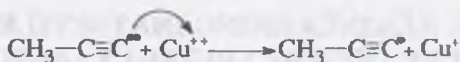
Reaksiya sxemasi:



Reaksiya mexanizmi:



Reaksiya radikal mexanizmida sodir bo'ladi. Radikal esa Cu^{2+} ioni bilan $\text{CH}_3\text{---C}\equiv\text{C}^\ominus$ ioni o'rtasidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi natijasida hosil bo'ladi. Shuni ta'kidlash kerakki, Eglinton reaksiyasida mis (II) atsetat ortiqcha miqdorda olinadi. Bunga sabab, terminal alkin va piridin o'rtasidagi reaksiya natijasida hosil bo'ladigan alkin anioni mis (II) ionini qaytarib uni, mis (I) ioni tuziga aylantiradi. O'zi esa alkin radikaliga aylanadi. Reaksiya shu alkin radikalining dimerlanishi bilan tugaganligi uchun mis (I) tuzi boshqa reaksiyaga kirishmaydi va mis (II) tuziga qaytadan aylanmaydi:



Eglinton reaksiyasining o'ziga xosligi ham shunda. Bu reaksiya ko'pincha simmetrik diatsetilen uglevodorodlarini olishda qo'llaniladi.

4.2. Kadio-Xodkevich reaksiyasi (1955-y.)

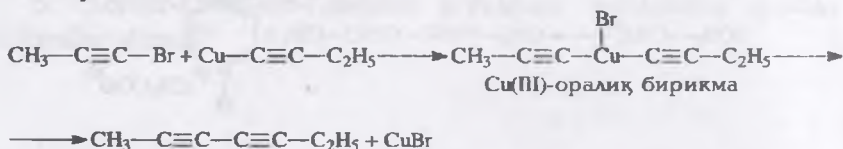
Nosimmetrik diatsetilenlar sintezi

Reaksiya sxemasi:



Kadio-Xodkevich reaksiyasi ko'pincha nosimmetrik diatsetilenlar olishda ishlatiladi. Reaksiya Vyurs reaksiyasini eslatsa ham, aslida u misning oraliq kompleksi hosil bo'lishi orqali boradi. Reaksiyada misning bir valentli birikmasi ishlatiladi. U reaksiya oxirida ham bir valentli tuz shaklida ajralib chiqadi. Bundan ko'rinadiki, reaksiyada misning valentligi o'zgarmaydi, ya'ni oksidlanish – qaytarilish reaksiyasi sodir bo'lmaydi. Kadio-Xodkevich reaksiyasi shu jihatdan Eglinton reaksiyasidan farq qiladi.

Reaksiya mexanizmi:

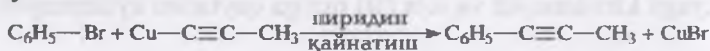


Reaksiyada tayyor mis atsetilenidi ishlatilayotganligi uchun reaksiya oson va yuqori unum bilan boradi. Reaksiyada misning oraliq kompleksi hosil bo'ladi, uning oson parchalanishi natijasida diatsetilen hosil bo'ladi.

4.3. Kastro-Stefans reaksiyasi (1963-y.)

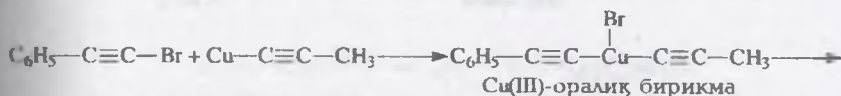
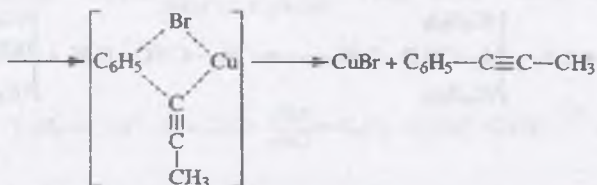
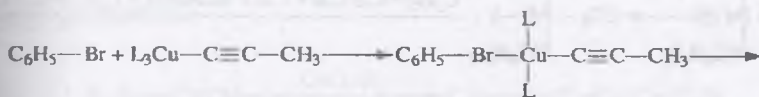
Arilatsetilenlar sintezi

Reaksiya sxemasi:



Reaksiya mexanizmi:

1.

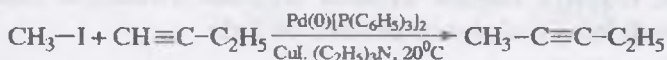


Bu reaksiyaning avvalgi reaksiyadan farqi shuki, bunda mis atsetilenidining kompleks birikmasi qo'llaniladi.

Bunga sabab, Kastro-Stefans reaksiyasi bilan Kadio-Xodkevich reaksiyasi o'rtasida o'xshashlik bo'lsa ham Kastro-Stefans reaksiyasida alkilgalogenidlar o'rniga arilgalogenidlar ishlatiladi. Ma'lumki, arilgalogenidlar tarkibidagi galogen atomining almashinish reaksiyalridagi reaksiya qobiliyati alkil galogenidlardagiga nisbatan past bo'lganligi uchun Kastro-Stefans reaksiyasida misning terminal alkin bilan atsetilenid hosil qilish reaksiyasida misning ligandli kompleksi ishlatiladi. Ligand sifatida trifenilfosfin qo'llanilganda reaksiya yaxshi ketadi va arilatsetilenlar yuqori unum bilan hosil bo'ladi.

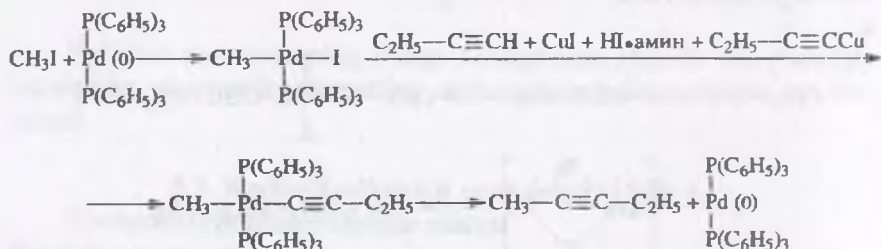
Sonogashira reaksiyasi. Terminal alkinlarning Pd-Cu katalizatorligida galogenorganik birikmalar bilan birikishi (1975-y.)

Reaksiya sxemasi:

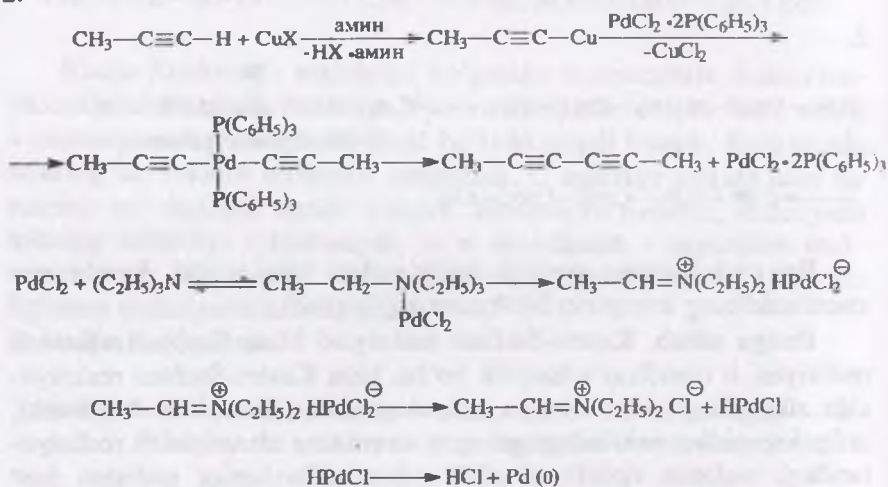


Mexanizmi:

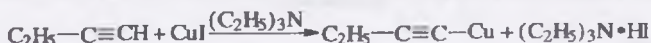
1.



2.

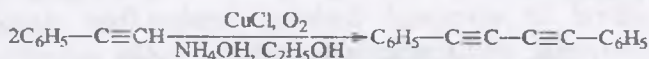


Reaksiya mexanizmidan ko'rinib turibdiki, Sonogashira reaksiyasida alkilgalogenid bilan terminal alkin reaksiyaga kiritiladi. Reaksiyaning uy temperaturasida oson sodir bo'lishiga asosiy sabab, reaksiyada palladiy metalining trifenilfosfin bilan hosil qilgan kompleks ishlatiladi va u reaksiyaning oson sodir bo'lishiga olib keladi. Reaksiyada organik asos-trietilamin va misning bir valentli yodidi ishlatiladi. Demak, reaksiyaga tayyor mis atsetilenidi olinmaydi. Bu atsetilenid reaksiya vaqtida terminal alkindan trietilamin ishtirokida mis (II) yodidning reaksiyasidan hosil bo'ladi:

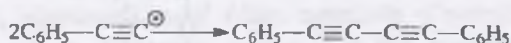
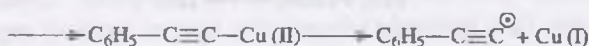
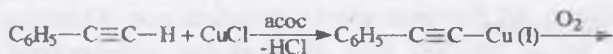


Glazer reaksiyasi. Terminal alkinlarning mis katalizatorlari ta'siridagi oksidlanish orqali qo'shilishi (1869-y.)

Reaksiya sxemasi:



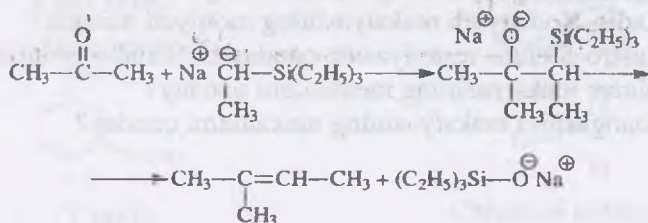
Mexanizmi:



Glazer reaksiyasi simmetrik diatsetilenidlar olinishi va mexanizmi jihatidan Eglinton reaksiyasiga o'xshaydi. Ularning farqi turli oksidlovchilar ishlatilishidadir. Eglinton reaksiyasida oksidlovchi sifatida mis (II) atsetat ishlatilsa, Glazer reaksiyasida oksidlovchi kisloroddur. Asos sifatida oddiy asos-ammiakning eritmasi ishlatiladi, u terminal alkindan vodorod atomini tortib oladi va misning bir valentli atsetilenidi hosil bo'ladi. Bir valentli mis atsetilenididagi mis havo kislorodi bilan oksidlanib, misning ikki valentli atsetilenidini hosil qiladi. Bu atsetilenid reaksiya sharoitida parchalanib yana mis (II) tuzini hosil qiladi hamda terminal alkin radikali hosil bo'ladi. Terminal alkin radikali esa dimerlanadi.

4.4. Peterson reaksiyasi (1968-y.)

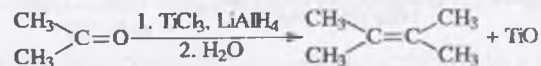
Karbonil birikmalarning α -sililkarbanion bilan reaksiyasi orqali alkenlar olish, Wittig reaksiyasining kremniy varianti.



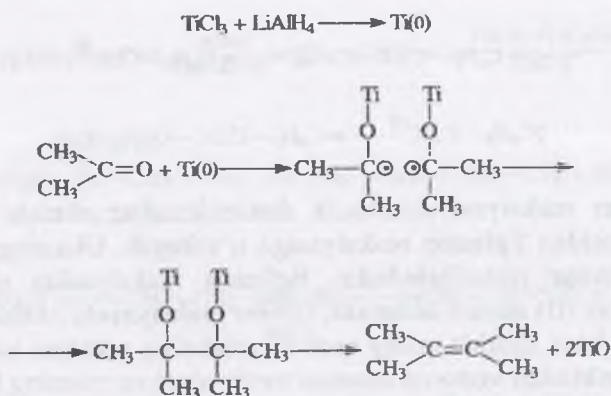
4.5. Mak-Murri reaksiyasi (1974-y.)

Karbonil birikmalardan quyi valentli titan oksidi ta'sirida olefinlar olish.

Reaksiya sxemasi:



Reaksiya mexanizmi:



Peterson reaksiyasi bilan Mak-Murri reaksiyasida Wittig reaksiyasi kabi karbonil birikmalardan olefinlar olinadi. Farq qiladigan joyi shundaki, Mak-Murri reaksiyasi radikal mexanizmida sodir bo'lganligi sababli unda simmetrik tetraalkilolefinlar hosil bo'ladi.

Nazorat savollari:

1. Eglinton reaksiyasining mexanizmi qanday?
2. Kadio-Xodkevich reaksiyasining mohiyati nimada?
3. Kastro-Stefans reaksiyasida qanday birikmalar ishlatiladi?
4. Glazer reaksiyasining mexanizmi qanday?
5. Sonogashira reaksiyasining mexanizmi qanday?

5. ORGANIK BIRIKMALARNING ZAMONAVIY NOMENKLATURASI

5.1. Organik birikmalarning IUPAC nomenklaturasi

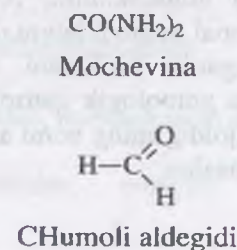
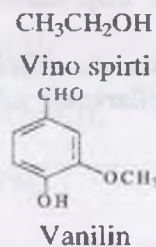
Kimyoviy birikmalarni nomlash kimyoviy til bo'lib, uning odatdagi tillardan asosiy farqi ham shu nomlashdir. Kimyoviy tilning yana bir o'ziga xos tomoni, uning yozma shaklining og'zaki shakliga nisbatan juda muhim ekanligidir. Kimyoviy birikmalarni hozirgi vaqtdagi sistematik nomlashning asosiy maqsadi bu nomlash orqali kimyoviy birikmaning tarkibini va iloji boricha uning tuzilishini bayon qilishdir. Kimyoviy birikmalarning IUPAC nomenklaturasi deb ataladigan hozirgi zamon nomlanishi ularning eski, yangi va turli nomenklaturalarining majmuasidan iboratdir. Ularni turli usullar bilan, ayniqsa, sistematik usul bilan nomlash o'quvchidan ma'lum bilimni talab qiladi. SHuning uchun har bir kimyogar kimyoviy birikmalarni zamonaviy nomlashni o'rganishi va bilishi zarurdir.

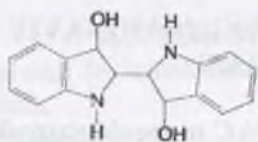
Organik birikmalarni nomlash turlari:

Hozirgi vaqtda organik birikmalarni nomlashning turli usullari mavjud bo'lib, ularning har biri qulaylik, soddalik jihatidan u yoki bu joyda qo'llanilib kelinmoqda. Shuni aytish kerakki, organik birikmalarni nomlashning barcha bu usullari IUPAC nomenklaturasi majmuasi tarkibiga kiradi. Bu majmua tarkibiga kiruvchi nomlashning quyidagi turlari mavjud.

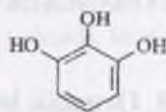
5.2. Tarixiy nomenklatura

Organik kimyo fani rivojlanishining tarixiy yo'lini aks ettiruvchi bu nomenklatura moddalarning olingan tabiiy manbai, o'ziga xos xususiyatlari, olinish usullari, birinchi marta olgan va xossalarini o'rgangan olimning nomi bilan bog'liq bo'lgan nomenklaturadir. Quyida keltirilgan nomlar moddalarning shu xususiyatlarini aks ettiradi:

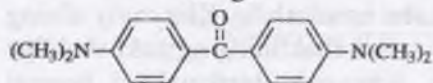




Indigo



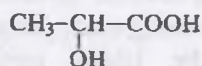
Pirogallol



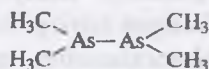
Mixler ketoni



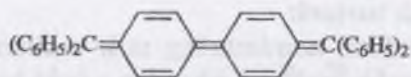
Sirka kislota



Sut kislotasi



Kakodil



CHichibabin uglevodorodi

Keltirilgan bu nomlar moddalarning tabiati va tuzilishi to'g'risida tasavvur hosil qilmaydi. Xotira uchun esa qiyinchilik tug'diradi.

Shunga qaramasdan, ulardan, ayniqsa ularning tarixiy nomi boshqa turdagi nomlarga nisbatan qisqa va qulay bo'lsa hozirda ham foydalaniladi.

5.3. Ratsional nomenklatura

Bu nomenklatura IUPAC nomenklatura majmuasida radikal-funksional nomenklatura deb ham ataladi.

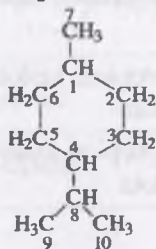
Organik birikmani ratsional nomenklaturada nomlashda bu birikma gomologik qatorining eng sodda vakillarining yoki uglevodorod qoldig'ining nomi asos qilib olinadi.

Masalan,

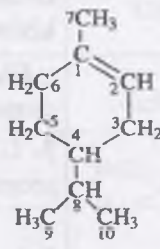
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	Uchmetilmetan, nomlash asosi metan
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	Metiletilizopropilmetan, nomlash asosi metan
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Dimetilsirka kislota, nomlash asosi sirka kislota
$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$	α -Gidroksipropion kislota, nomlash asosi propion kislota
$\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$	β -Gidroksipropion kislota, nomlash asosi propion kislota
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Etilamin, nomlash asosi etil radikali
CH_3OH	Metil spirti, nomlash asosi metil radikali
CH_3OH	Karbinol, nomlash asosi karbinol
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Metilkarbinol, nomlash asosi karbinol
$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	Trimetilkarbinol, nomlash asosi karbinol
$(\text{S}_6\text{H}_5)_3\text{S}-\text{S}-(\text{S}_6\text{H}_5)_3$	Geksafeniletan, nomlash asosi etan
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Izoamil spirti, nomlash asosi izoamil radikali
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	Metiletilen, nomlash asosi etilen
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	Simm-dimeteletilen, nomlash asosi etilen
$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	Nosimm-dimeteletilen, nomlash asosi etilen

$\text{CH}_3\text{--C}\equiv\text{CH}$	Metilatsetilen, nomlash asosi atsetilen
$\text{CH}_3\text{--C}\equiv\text{C--CH}_2\text{CH}_3$	Metiletilatsetilen, nomlash asosi atsetilen

Monotsiklik terpenlarni ratsional nomenklatura bo'yicha nomlashda mentan (p-mentan, 1-metil-4-izopropilsiklogeksan) formulasi-dagi raqamlash asos qilib olinadi va mentan, menten kabi nomlanadi.

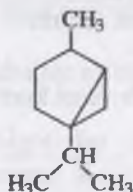


Mentan



Menten

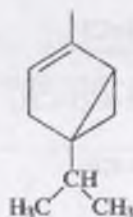
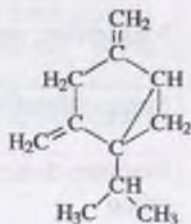
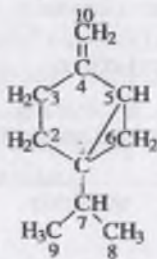
Tetrametilsiklogeksan tipidagi uglevodorodlar: bu tipdagi monotsiklik terpen uglevodorodlari siklogeksan, siklogeksen va siklogeksadien hosilalari sifatida nomlanadi.



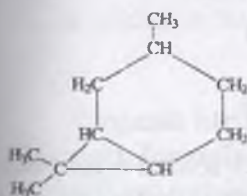
Tuzilishga ega bo'lgan birikmalar

tuyan, tuyen, tuyadien kabi nomlanadi va tuyan uchun qabul qilingan sistema bo'yicha raqamlanadi. Tuyan halqa tuzilishiga ega bo'lgan boshqa uglevodorodlarning nomi bitsiklo [3.1.0] geksan nomi asosida nomlanadi va ularni qabul qilingan sistemada raqamlanadi.

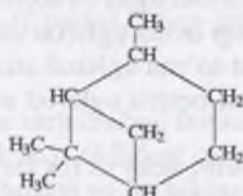
Misollar:



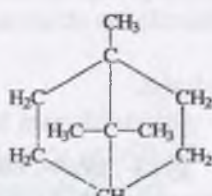
Ba'zi bitsiklik terpenlarni nomlashga misollar:



Karan



Pinan



Kamfan (borman)

Organik birikma molekulasini molekulalar massasining ortishi va tuzilishining murakkablashishi bilan ularni tarixiy yoki ratsional nomenklatura bo'yicha nomlash qiyinlashadi yoki mumkin bo'lmay qoladi. Bu vaqtda o'rinbosarli (yoki sistematik, ilmiy) nomenklatura yordamga keladi.

5.4. O'rinbosarli nomenklatura

Bu nomenklatura ilmiy yoki sistematik nomenklatura deb ham ataladi. Ilmiy nomenklaturaga 1882-yilda Jenevada kimyogarlarning xalqaro kongressida asos solingan. Jeneva nomenklaturasi deb nom olgan bu nomenklatura o'rinbosarli nomenklaturaning birinchi varianti bo'lib hisoblanadi. Kimyogarlarning Lej shahrida 1930-yilda bo'lib o'tgan kongressida o'rinbosarli nomenklatura masalalari yana-da takomillashtirildi va u nomenklatura Lej nomenklaturasi deb ataldi. Urushdan keyingi yillarda o'rinbosarli nomenklatura "Nazariy va amaliy kimyoning xalqaro ittifoqi" (qisqacha IUPAC) deb nomlangan tashkilotning nomenklatura masalalari bilan shug'ullanuvchi maxsus komissiyasi tomonidan rivojlantirildi. Bu komissiya tomonidan tayyorlangan nomenklaturaning IUPAC qoidalari 500 betli kitob bo'lib, u 1979-yilda nashr qilingan, 1993-yilda esa qoidalarni aniq-lashtiruvchi va to'ldiruvchi tavsiyalar e'lon qilingan. Bu qoidalar ho-zirda qo'llaniladigan barcha turdagi nomenklaturaning majmuasidir.

Ochiq uglerod zanjirli birikmalarning zamonaviy o'rinbosarli nomenklaturasi asosida normal (tarmoqlanmagan) uglerod zanjirining nomlari yotadi. Uglerod atomlarining soniga qarab bu zanjirlar quyidagicha nomlanadi:

met-bitta uglerod atomi
 et-ikkita uglerod atomi
 prop-uchta uglerod atomi
 but-to'rtta uglerod atomi
 pent-beshta uglerod atomi

geks-, gept-, okt-, non-, dek- va h.k.lar grek sonlari o'zaklaridan olingan so'zlar mos ravishda olita, ettita, sakkizta, to'qqizta, o'nta uglerod atomlarini bildiradi.

Halqasimon tuzilishli birikmalarning nomlari asosida siklogeksan, benzol, naftalin, piridin, indol, furan kabi ko'plab tarixiy nomlar yotadi. Organik modda tuzilishining qolgan barcha o'ziga xos tomonlari modda nomi asosiga qo'shimcha (suffiks) yoki old qo'shimcha (prefiks) qo'shish bilan hosil qilinadi.

1-jadval

Organik kimyoda qo'llaniladigan sonli old qo'shimchalar (prefikslar)

Ko'paytiruvchi omil	Prefiks	Ko'paytiruvchi omil	Prefiks
1	Mono	21	Geneykoza
2	Di	22	Dokoza
3	Tri	23	Trikoza
4	Tetra	24	Tetrakoza
5	Penta	...	...
6	Geksa	30	Triakonta
7	Gepta	31	Gentriakonta
8	Okta	32	Dotriakonta
9	Nona	...	...
10	Deka	40	Tetrakonta
11	undeka	...	...
12	dodeka	100	Gekta
13	trideka	...	...
...	...	132	Dotriakontagekta
20	eykoza		

Uglerod zanjirining to'yinganlik yoki to'yinmaganlik darajasi **an-, en- va in-** qo'shimchalar qo'shish bilan ko'rsatiladi.

Organik birikma tarkibida bir nechta funksional guruhlar mavjud bo'lganda bu funksional guruhlarning katta-kichikligi quyidagi shartli kichiklashib boruvchi jadval ketma-ketligi asosida aniqlanadi.

2-jadval

Organik birikma tarkibidagi funksional guruhlarning nomlari, formulalari, so'z oldidagi (prefiks), so'z oxiridagi (suffiks) qo'shimchalari va kichiklashib borish qatori

№ t.r.	Nomi	Formulasi	Qo'shimchalari	
			So'z oldida	So'z oxirida
1	Kationlar	X^+	onio	oniy
2	Karboksil	$-COOH$	karboksil	kislota
3	Sulfo	$-SO_3H$	sulfo	sulfokislota
4	Amid	$-CONH_2$	karbamoil	amid
5	Nitril	$-CN$	siano	nitril
6	Aldegid	SNO	formil	al
7	Keton	$>S=O$	okso	on
8	Spirt, fenol	$-ON$	gidroksi	ol
9	Tiol	$-SH$	merkaptio	tiol
10	Amin	$-NH_2$	amino	amin

Jadvaldan ko'rinib turibdiki, funksional guruhlarning eng kattasi kation, eng kichigi esa amindir.

Organik birikmani uning formulasi asosida nomlashda yoki uning nomi asosida formulasi yozilganda quyidagi qoidalarga amal qilish kerak:

1. Birikma tarkibidagi asosiy (bosh) funksional guruhni va uning so'z oxiridagi qo'shimchasini aniqlash.

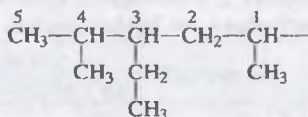
2. Bosh va asosiy funksional guruhlarni o'z ichiga oluvchi eng uzun va eng ko'p tarmoqlangan uglerod zanjirining yoki halqaning nomini aniqlab, bosh funksional guruh uglerod atomidan boshlab zanjirni raqamlash, raqamlarni (lokantlarni) qo'shimchadan oldin yoki so'z oxirida qo'shimchadan keyin qo'yish.

3. An- en- va in- qo'shimchalaridan hamda siklik va geterotsiklik qatorlarda digidro, tetragidro kabi old qo'shimchalardan foydalanib zanjir yoki halqaning to'yinganlik darajasini aniqlash.

4. Di-, tri-, tetra- kabi old qo'shimchalarning alfavitga ta'sir etmasligini hisobga olgan holda yon zanjirdagi turli hamda kichik

funksional guruhlarni nomlashning old qismida alfavit tartibida joylashtirish.

O'rinbosarli nomenklaturada ham 1-jadvalda keltirilgan uglevodorod qoldiqlarining nomlaridan foydalaniladi. Agar bu guruhlar tarkibida uglerod atomlari ko'payib, murakkab ko'rinish olsa u zanjirga ulangan joyidan boshlab alohida raqamlab nomlanadi. Masalan yon zanjirdagi

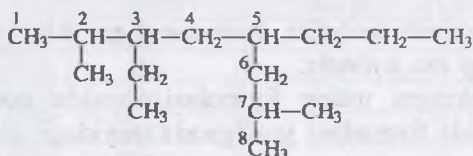


uglevodorod qoldig'i 1,4-dimetil-3-etilpentil deb nomlanadi.

Yuqorida keltirilgan qoidalaridan foydalanib turli sinf birikmalarini nomlashga misollar keltiramiz.

1. To'yingan uglevodorodlarni nomlashda raqamlanadigan uglerod zanjiri eng uzun, eng ko'p tarmoqlangani va lokantlar yig'indisi eng kichigi bo'ladi.

Masalan,



Nomi - 2,7-dimetil-5-propil-3-etiloktan

5.5. Geterotsiklik birikmalarni nomlash

Monotsiklik geterotsiklik birikmalarni nomlashda keng qo'llaniladigan sistematik nomenklatura Ganch va Vidman kiritgan sistemaga asoslangan. Bu sistema o'tgan asrda kiritilgan bo'lib, undan keyin bir necha marta qayta ko'rib chiqilgan va kengaytirilgan. Bu sistema bo'yicha geterotsiklik birikmani nomlash mavjud geteroatom nomini ko'rsatuvchi prefiks, halqa o'lchamini ko'rsatuvchi va halqaning to'yinganlik to'yinmaganligini bildiruvchi asosni qo'shish orqali nomlanadi. Bir halqali geterohalqalarning nomi asosga tegishli suffiks va qo'shimchalarni quyidagi qoidalar asosida qo'shish orqali keltirib chiqariladi.

1. Halqa o'Ichami tegishli asos orqali ko'rsatiladi. Halqadagi atomlar soniga qarab uch a'zoli halqalar uchun ir- (iran, N-iridin yoki iren, N-irin) qo'shimchasi;

to'rt a'zoli halqalar uchun et- (etan, N-etidin yoki et) qo'shimchasi;

besh a'zoli halqalar uchun ol- (olan, N-olidin yoki ol) qo'shimchasi;

olti a'zoli halqalar uchun in- (N-pergidro...in yoki in) qo'shimchasi xarakterli qo'shimchalar hisoblanadi.

2. Geterotsiklik birikmalar tarkibidagi geteroatomlar O, S, N mos ravishda **oksa-**, **tia-**, va **aza-** qo'shimchalari yordamida ifodalanadi. Bir xil turdagi geteroatomlarning soni di-, tri- va h.k. qo'shimchalar bilan ifodalanadi. Geteroatomlarni nomlash O-> S-> N >, azotli birikimalarda esa >NH > -N= tartibda bo'ladi. Ko'proq qo'llaniladigan prefikslar quyidagi jadvalda keltirilgan.

Ganch-Vidman sistemasi

Element	Valentligi	Prefiks
Kislorod	II	oksa
Oltinugurt	II	tia
Selen	II	selena
Tellur	II	tellura
Azot	III	aza
Fosfor	III	fosfa
Mishyak	III	arsa
Kremniy	IV	sila
Germaniy	IV	germa
Bor	III	bora

3. Geterohalqaning to'yinmaganlik darajasi suffikslar yordamida ifodalanadi. Halqada azot tutgan va azot tutmagan birikmalarning nomlaridagi suffikslari bir-biridan kam farqlanadi.

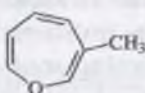
Halqa o'Ichami	Asos	Asos va suffiks			
		Azot tutuvchi halqalar		Azot tutmagan halqalar	
		to'yinmagan ^a	to'yingan	to'yinmagan ^a	to'yingan
3	-ir-	-irin	-iridin	-iren	-iran
4	-et-	-ete	-etidin	-et	-etan
5	-ol-	-ol	-olidin	-ol	-olan
6	-in-	-in	b	-in	-an
7	-ep-	-epin	b	-epin	-epan
8	-ots-	-otsin	b	-otsin	-otsan
9	-on-	-onin	b	-onin	-onan

10	-ets-	-etsin	b	-etsin	etsan
a – eng ko'p qo'shbog'lar soniga mos tegishli, kumulirlangan qo'shbog'lardan tashqari					
b – “pergidro” qo'shimchasi tegishli to'yinmagan birikma nomiga qo'shiladi					

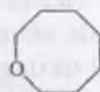
4. Halqani raqamlash geteroatomlarning kattasidan boshlanadi, boshqa geteroatomlar va o'rinbosarlar mumkin bo'lgan kichikroq raqamga ega bo'lishi lozim. Quyida ushbu qoidaga ba'zi misollar keltiriladi.



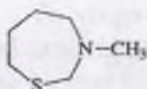
Tiiren 1,1-dioksidi



3-Metiloksepin



Oksokan



3-Metilgeksagidro-
1,3-tiazepin

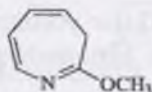


Tiet

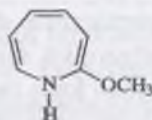


1,2-Oksatiolan

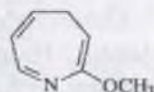
Agar nomlash bir yoki bir necha vodorod atomining o'rni bilan farqlanadigan maksimal sondagi qo'shbog'larga ega bo'lgan ikki yoki undan ko'proq izomer halqali sistemalar qo'llansa, katta rim harflari bilan vodorod atomining joylashgan o'rni ko'rsatiladi. Odatda bunday nomlashda vodorod atomining o'rni dastlabki geterotsikl nomidan oldin ko'rsatiladi.



2-Metoksi-3N-azepin



2-Metoksi-1N-azepin



2-Metoksi-4N-azepin

Ko'pchilik geterohalqali birikmalar tarixiy nomga ega bo'lib, ushbu nomlar sistematik nomenklaturada qo'llaniladi.



Imidazol



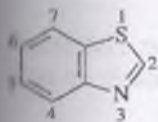
Piridazin



Tetragidrofuran

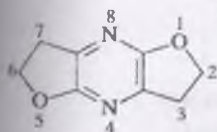
Politsiklik sistemalar quyidagi qoidalar asosida nomlanadi.

1. Geteroatom tutgan geterohalqaning nomi asos qilib olinadi, u bilan kondensirlangan halqa pristavkaga qo'shiladi. Masalan:



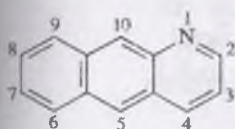
Benzotiazol

2. Agar sistema ikkita geterohalqadan tashkil topgan bo'lsa kislorod tutgan halqaga nisbatan azot tutgan halqa asos qilib olinadi (kislorod tutgan halqa oltingugurt tutgan halqaga nisbatan asos qilib olinadi). Biroq raqamlashda kislorod atomi eng kichik raqamni qabul qiladi.



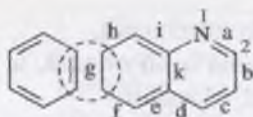
Difuropirazin

3. Nomlashda oddiy nomga ega bo'lgan kattaroq geterotsikl asos qilib olinadi. Shu sababli ham quyidagi birikma naftopiridin deb emas benzoxinolin deb nomlanadi.



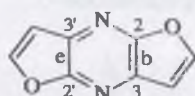
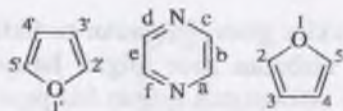
Benzoxinolin

4. Benzoxinolin nomi 3-qoidani tushuntirish uchun keltirilgan birikmaning nomini to'liq ifodalab bermaydi, chunki bu erda benzol va xinolin halqalarining birikkan joyini ko'rsatmaydi. Buning uchun dastlabki halqada (xinolin) 1,2 bog'lardan boshlab bog'lar lotin alifbosidagi a,b,c va h.k. harflar bilan belgilanadi. YUqorida keltirilgan misolda benzo-qoldiq xinolin bilan "g" bog' orqali birikkanligi uchun bu birikmani benzo[g]xinolin deb nomlash to'g'ri bo'ladi.



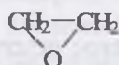
Benzo[g]xinolin

Quyida bunga nisbatan qiyinroq misollarda qiyinroq sistemani qismlarga bo'lish va har bir halqa uchun holatlarni belgilash va uch halqali sistemani to'g'ri nomlash uchun misol keltirilgan.

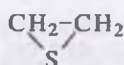


Difuro[2,3-b:2',3'-e]pirazin

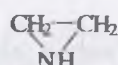
Misollar keltiramiz.



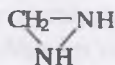
Oksiran



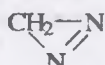
Tiiran



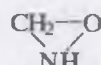
Aziridin



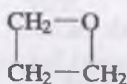
Diaziridin



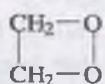
Diazirin



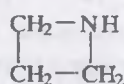
Oksaziran



Oksetan



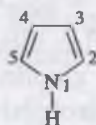
Dioksetan-1,2



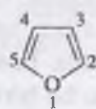
Azetiden



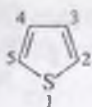
Tietan



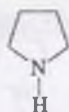
Pirrol
1-N-azol



Furan



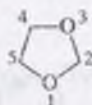
Tiofen



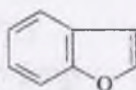
Pirrolidin



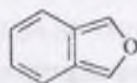
Oksolan,
tetrahidrofuran



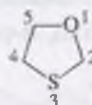
Dioksalan-1,3



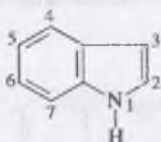
Benz(v)furan,
kumaron



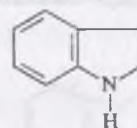
Benz(s)furan,
izobenzfuran



tiokso-
3-okso-
tetrahidrotiofen



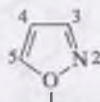
benz(v)pirrol,
indol



2,3-
dihidroindol,
indolin



Oksazol,
1,3-oksazol



Izoksazol,
1,2-oksazol



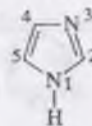
4,5-
Digidraoksazol
, 2-oksazolin



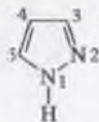
Tiazol



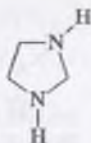
Tiazolidin



1,3-Diazol,
imidazol



1,2-Diazol,
pirazol



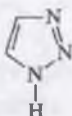
Imidazolin



1,2,3-
Oksadiazol



1,2,5-Oksadiazol



1,2,3-Triazol



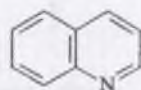
1,2-Oksin, 2N-
piran, α-piran



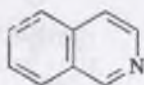
1,4-oksini, 4N-
piran, γ-piran



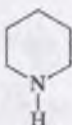
azin, piridin



benz(v)piridin,
xinolin



Benz(s)piridin,
izoxinolin



Geksagidropiridin,
pepiridin



1,4-Dioksan



1,4-Dioksin



1,3-Diazin,
pirimidin



1,3,5-Triazin

Fosfor birikmalarining turlari va nomlanishi

Fosfin hosilalarini nomlash.

PH_3
Fosfin

$\text{CH}_3\text{-PH}_2$
Metilfosfin

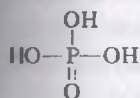
$(\text{CH}_3)_2\text{-PH}$
Dimetilfosfin

$(\text{CH}_3)_3\text{-P}$
Trimetilfosfin

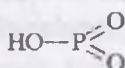
$(\text{CH}_3)_4\text{P}^+\text{Cl}^-$
Tetrametilfosfoni
xlorid

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P=CH}_2$
Trifenilfosfinmetilen,
metilentrifenilfosforan,
trifenilfosfin imidi

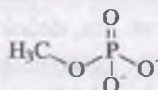
Fosfor kislotalari va ularning hosilalarini nomlash.



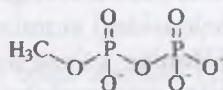
Ortofosfat
kislota



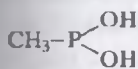
Metafosfat
kislota



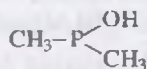
Metilfosfat



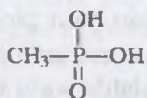
Metildifosfat



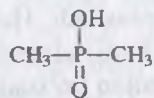
Metilfosfonit
kislota



Dimetilfosfinit
kislota



Metilfosfonat
kislota



Dimetilfosfinat
kislota

5.6. Geterotsiklik birikmalarning tuzilishi va xossalari haqida

Geterotsiklik birikmalar – tiofen, pirrol, furan aromatik xususiyatga ega bo‘lib, yadrolardagi π -elektronlarning tekis taqsimlanish darajasi benzoldagi elektronlarning taqsimlanishiga nisbatan past bo‘ladi va quyidagi qatorda kamayib boradi:

benzol > tiofen > pirrol > furan
1 0,962 0,959 0,951

Ammo bu birikmalarning elektrofil reagentlar bilan reaksiya qobiliyati quyidagi qatorda pasayib boradi:

pirrol > furan > tiofen > benzol

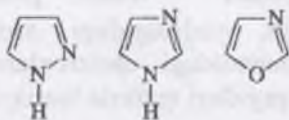
Pirrol yoki furanlarning kislotali muhitda kuchli smolalanishi π -elektronlar delokallanish darajasining pastligi, halqaning beqarorligidandir.

Geterotsiklik birikmalarning elektrofil yoki nukleofil reagentlarga nisbatan reaksiya qobiliyati ularning tuzilishiga bog'liq. Geteroaromatik birikma halqasidagi atomlar yo π -elektronlarga boy, yoki ulardagi π -elektronlar etishmaydigan holatda bo'lishi mumkin. SHu jihatdan ular π -elektronlari ortiqcha yoki π -defitsit strukturaga ega bo'lishi mumkin. π -Elektronlari ortiqcha geterotsiklik birikma halqasidagi π -elektronlarning soni halqadagi atomlar sonidan ko'p bo'ladi. Bunday geterotsiklik birikmalarga misol qilib pirrol, tiofen va furan kabi besh a'zoli geterotsiklik birikmalarni keltirish mumkin. Ularning halqasidagi atomlar soni 5ta, delokallangan π -elektronlar soni esa 6ta. SHuning uchun bunday geterotsiklik birikmalar elektrofil reagentlar bilan oson reaksiyaga kirishadi.

Piridin, pirimidin va boshqa azinlar π -defitsit geterotsiklik birikmalarga kiradi. Ularning elektrofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishishi qiyinlashadi va nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishishi osonlashadi. Haqiqatdan ham piridin yadrosining 2- va 4-xolatlariga nukleofil almashinish xarakterlidir. Elektrofil almashinish esa qiyinlik bilan bo'lsada 3-holatda sodir bo'ladi.

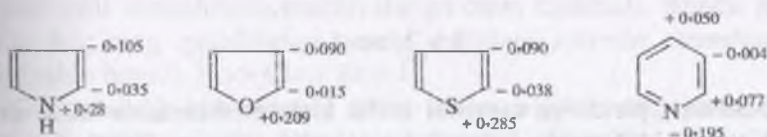
Halqada bir vaqtning o'zida ham pirrol turidagi azotni, ham piridin turidagi azotni tutuvchi geterotsiklik birikmalar π -amfoter geterotsiklik birikmalar deyiladi.

Misol tariqasida pirazol, imidazol va oksazollarni keltirish mumkin:



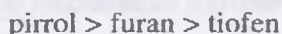
Geterotsiklik birikmalardagi geteroatom qisman musbat zaryadlangan bo'lsa (elektronlarini berib) bu geterotsiklik birikma π -elektronlarga boy geterotsiklik birikma bo'ladi. π -Defitsit geterotsiklik birikmalarda esa geteroatom o'ziga elektronlarni tortib qisman

manfiy zaryadlangan bo'ladi. Pirrol, furan, tiofen va piridin halqalaridagi zaryadlarning taqsimlanishi quyidagichadir:



Elektronlarning bunday taqsimlanishi ularning elektrofil yoki nukleofil reagentlar bilan reaksiya qobiliyatini belgilaydi.

Yuqorida keltirilgan besh a'zoli geterotsiklik birikmalarning elektrofil reagentlar bilan reaksiya qobiliyati quyidagi qatorda kamayib boradi:

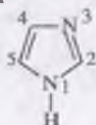


Misol tariqasida triflorosirka kislota angidridi bilan atsillash reaksiyasi o'tkazilganda tiofenga nisbatan furan 140 marta, pirrol esa $5,3 \cdot 10^7$ marta tez reaksiyaga kirishishi aniqlangan. Bunday reaksiya qobiliyat yadroning 2- va 3-holatlardagi almashinish selektivligiga ham ta'sir ko'rsatadi. Natijada pirrolida eng ko'p, furanda esa eng kam miqdorda 3-holatda almashingan mahsulot hosil bo'ladi. Bu geterotsiklik birikmalarning barchasida 80-100% miqdorda asosiy mahsulot - 2-holatda almashingan mahsulot hosil bo'ladi. 2- va 3-holatlardagi almashinish mahsulotlarining nisbati elektrofil reagentning faolligiga ham bog'liq.

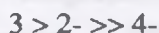
3-Holatdagi elektron zichlikning 2-holatdagi elektron zichlikka nisbatan ko'p bo'lishiga qaramasdan almashinishning asosan 2-holatda borishi solvatlanish ta'sirining roli bilan tushuntiriladi.

Ikki geteroatomli besh a'zoli geterotsiklik birikmalarning elektrofil almashinish reaksiyalaridagi faolligi: imidazol > oksazol > tiazol qatorda kamayib boradi.

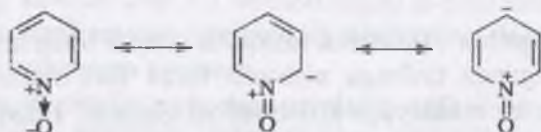
Imidazol esa pirazolga nisbatan faolroqdir. Imidazol yadrosidagi holatlarning faolligi quyidagi qatorda kamayib boradi: 5- > 4- > 2-



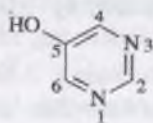
π -Defitsit geterotsiklik birikmalardan piridin yadrosidagi elektrofil almashinish qiyin ketadi va asosan 3-holatda sodir bo'ladi, holatlarning reaksiyon qobiliyati quyidagi qatorda keskin kamayib boradi:



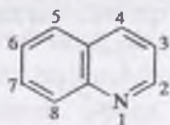
Masalar, piridinga tutovchi sulfat kislota ishtirokida kaliy nitrat ta'sir ettirib 15% unum bilan 3-nitropiridin olingan. Piridinni sulfolash, bromlash reaksiyalari ham qiyinlik bilan sodir bo'ladi. Reaksiyalarning bunday qiyinlik bilan borishi piridinning tuz hosil qilib ion holatga o'tishi bilan tushuntiriladi. Piridin-N-okside esa elektrofil almashinish reaksiyalariga osonlik bilan kirishadi, chunki bunda u neytral molekula holida reaksiyaga kirishadi va mezomeriya tufayli uning 2- va 4-holatlari elektrofil almashinish uchun qulaydir.



Azin yadrosiga elektrondonor guruh kiritilsa elektrofil almashinish osonlashadi. Masalan, 5-gidroksipirimidinning 4-holati juda oson azoqo'shilish, aminometillash reaksiyalariga kirishadi:

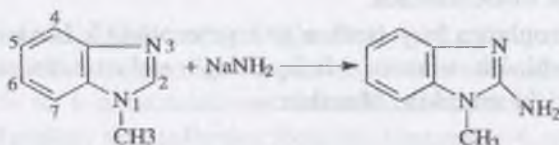


3-Gidroksipiridin to'g'risida ham shunday deyish mumkin. Benzazinnlarda (xinolin, izoxinolin, xinazolin va b.) elektrofil almashinish benzol yadrosida sodir bo'ladi:

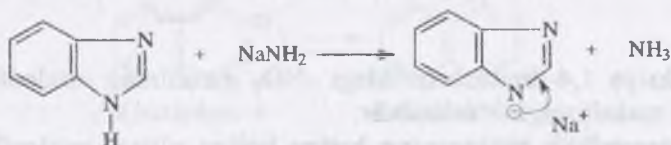


Almashinish asosan 6- va 8-holatlarda kuzatiladi. Xuddi 2,4-dinitroftorbenzoldagi ftorning nukleofil almashinishi oson bo'lganidek, 2- va 4-galogenpiridin-, pirimidin-, xiazolinlardagi galogenlar nukleofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi. Bunda galogenlar bog'ning qutbliligiga qarab, quyidagi qatorda almashinishi qiyinlashib boradi: $F \gg Cl \gg Br > I$

Geterotsiklik birikmaning anion holiga o'tishi reaksiyani qiyinlashtiradi yoki reaksiya butunlay bormaydi. Masalan, 1-metilbenzimidazol natriy amidi ta'siri ostida 2-holatga aminlanadi:



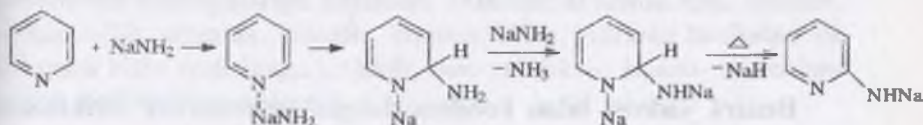
Benzimidazol esa bunday reaksiyaga kirishmaydi, chunki u $NaNH_2$ ta'sirida 1-holatda anion hosil qiladi, bu anion halqaning 2-holatidagi musbat zaryadni keskin kamaytiradi:



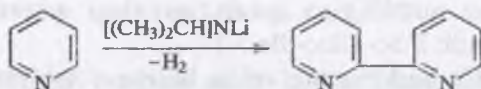
Nitrobenzoldan farqli ravishda piridin yadrosidagi vodorod nukleofil almashinish reaksiyasiga oson kirishadi:



Reaksiya tezligini belgilovchi bosqich - gidrid ionining tortib olinish (chiqib ketish) bosqichi bo'lib, bu bosqich nitrobenzolda qiyin, piridinda esa juda oson kechadi:

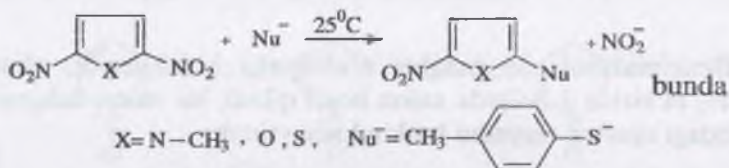


Nukleofil reagentlar ta'sirida azinlar dimerlanish reaksiyasiga kirishadi. Azin yoki azollarga metall amidlari, metallorganik birikmalar, ishqoriy metallar ta'sir ettirilganda ular dimerlanadi:



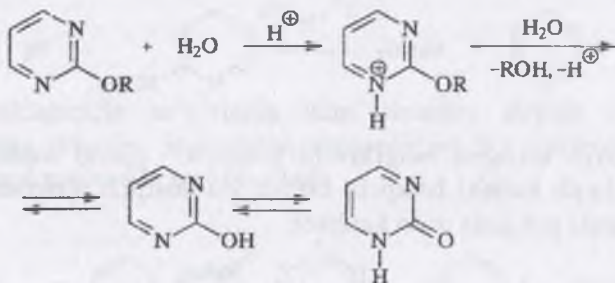
Dimerlarning hosil bo'lishi karbanion yoki anion-radikal mexanizm bilan tushuntiriladi.

π -Elektronlarga boy besh a'zoli geterotsiklik birikmalarda nukleofil almashinish ularning halqasidagi elektronakseptor guruhlar ta'sirida borishi mumkin. Masalan:



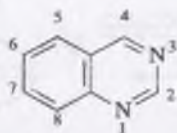
Bu reaksiya 1,4-dinitrobenzoldagi $-\text{NO}_2$ guruhining nukleofil almashinish reaksiyasiga o'xshashdir.

Geterotsiklik birikmaning kation holiga o'tishi nukleofil almashinish reaksiyasini osonlashtiradi. Masalan, azinlarning oddiy efilari juda osonlik bilan mineral kislotalar ishtirokida gidrolizlanadi:



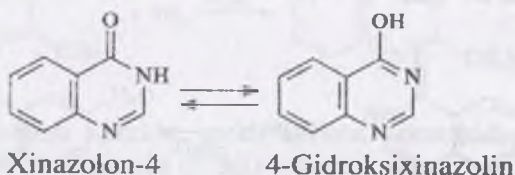
Benzol yadrosi bilan kondensirlangan geterotsiklik birikmalarining kimyoviy reaksiyalarida ham geterotsikllarning u yoki bu

reaksiyalarga moyilligi saqlanadi. SHu bilan birga aromatik yadrodagi reaksiyalar ham kuzatiladi. Misol tariqasida xinazolin (benzpirimidin) va uning ba'zi hosilalarining reaksiyalarini keltirish mumkin:



Xinzolin

Xuddi pirimidin yadrosida bo'lganidek, xinazolin yadrosining 2- va 4-holatlarida nukleofil almashinish reaksiyalari, benzol yadrosining 6- va 8-holatlarida esa elektrofil almashinish reaksiyalari kuzatiladi. Masalan, xinazolinning hosilasi xinazolon-4, aynan shu 4-holatda nukleofil almashinish reaksiyasiga kirishadi. Xinazolon-4 quyidagi tautomer tuzilishlarga ega:

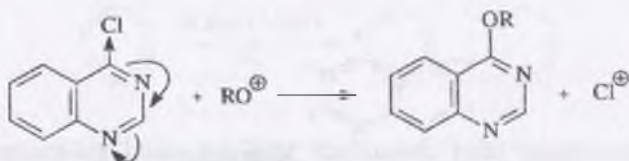


Xinzolon-4 fosfor(V)-xlorid, tionilxlorid, fosfor oksixloridi ta'sirlarida osonlik bilan 4-xlorxinzolin hosil qiladi:



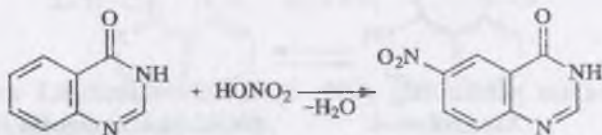
4-Xlorxinzolin tarkibidagi xlor juda osonlik bilan turli nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishadi. Masalan, u sianid ion, spirtlar, merkaptanlar, ammiak, aminlar, aminospirotlar, gidrazin hosilalari va boshqalar bilan reaksiyaga kirishib, sian-, alkoksi-, amino- va boshqa guruhli birikmalarga aylanadi.

Reaksiyalarning osonlik bilan ketishini shundan ham bilsa bo'ladiki, 4-xlorxinazolin namlik ta'sirida xinazolon-4ga, metanol eritmasida, uy haroratida saqlash vaqtida 4-metoksixinazolinga aylanadi:

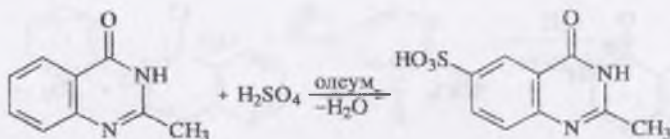


Bu reaksiyalar kislotalar ta'sirida yanada tezlashadi. Bunga sabab, kislotalar azot atomlari hisobiga ammoniy tuzlarini hosil qiladi va to'rtlamchi azot nukleofil almashinish sodir bo'layotgan ugleroddagi musbat zaryadni oshiradi va nukleofil hujumini osonlashtiradi.

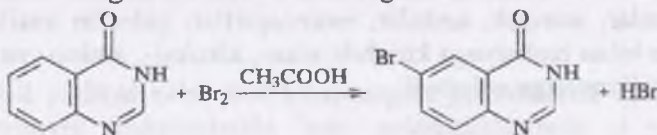
Xinazolon-4 ning geterotsiklik yadrosida elektrofil almashinish reaksiyasi bormaydi, balki yuqorida ta'kidlanganidek, benzol halqasida sodir bo'ladi. Masalan, xinazolon-4ni nitrolanganda 6-nitroxinazolon-4 hosil bo'ladi:



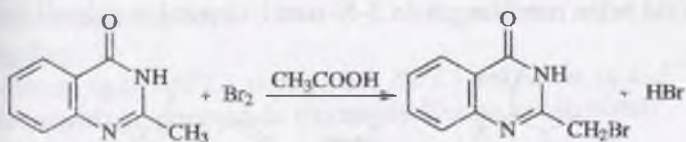
Xinazolon-4 ni sulfolash reaksiyasi ham benzol yadrosining 6-holatiga ketadi:



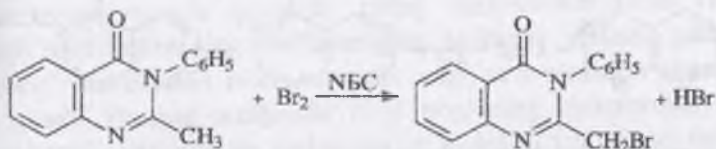
Xinazolon-4 ni sirka kislota eritmasida bromlanganda ham 6-holatda almashingan bromli hosila olingan:



Agar xinazolon-4 ning 2-holatida metil guruhi mavjud bo'lsa, bromlash mana shu metil guruhidagi vodorodlarning almashinishi bilan boradi:

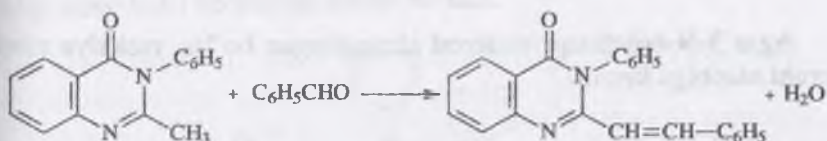


Ma'lumki, xinazolon-4 ning pirimidin yadrosidagi azot atomlarining ta'siri ostida 2-metil guruhidagi vodorodlarning kislotaliligi ortadi va ular elektrofil yoki radikal almashinish reaksiyalariga moyil bo'lib qoladi. Xuddi shunday reaksiyalar 2-metil-3-fenil-3,4-digidro-xinazolon-4ni N-bromsuksinimid (NBS) bilan bromlashda ham sodir bo'ladi:



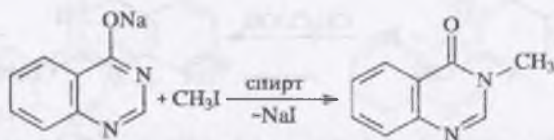
Shuni ta'kidlash kerakki, sirka kislota eritmasidagi bromlash elektrofil, N-bromsuksinimid (NBS) bilan bromlash esa radikal mexanizmda boradi. Hosil bo'lgan 2-brommetilxinazolon-4 tarkibidagi brom nukleofil almashinish reaksiyalariga juda oson kirishadi.

2-Metilxinazolon-4 tarkibidagi metil guruhi vodorodlarining kislotaliligining ortganligi tufayli, ular juda osonlik bilan aldegidlar bilan aldol-kroton kondensatsiyasiga kirishadi:

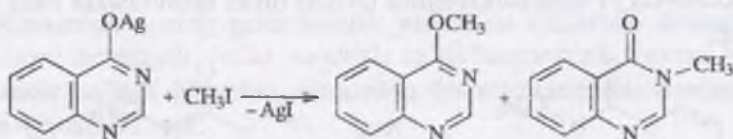


Tabiiyki, bu reaksiyalar ham to'rtlamchi tuz hosil bo'lishi hisobiga kislotali katalizatorlar, masalan perxlorat kislota, ishtirokida osonlashadi. Ma'lumki, bu reaksiyaning mexanizmi ham CH_3 -guruhdagi vodorodlarning elektrofil almashinish mexanizmidir.

Yadrosida hech qanday o'rinbosari bo'lmagan xinazolon-4ni uning natriyli yoki kaliyli tuzlari shaklida alkillaish mumkin. Masalan, xinazolon-4ning natriyli tuzi spirtli eritmada metilyodid yoki dimetilsulfat bilan metillanganda 3-N-metil-xinazolon-4 hosil bo'ladi:

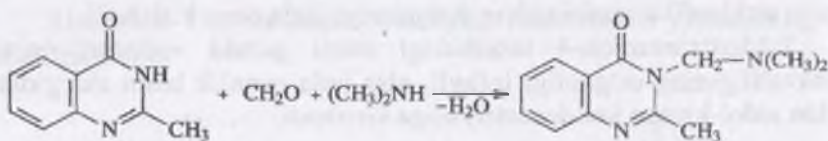


Agar reaksiya kumushli tuz bilan olib borilsa, 4-metoksi-xinazolin va 3-N-metil mahsulotlarning aralashmasi hosil bo'ladi:

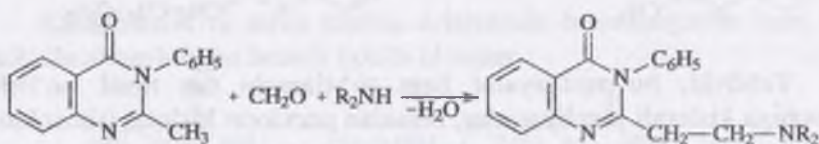


Bu reaksiyalar ham xinazolon-4 yadrosidagi elektrofil almashinish reaksiyalaridir.

Xinazolon-4 ning 3-N-holatiga yoki 2-CH₃-holatiga aminometillash reaksiyalari ham elektrofil almashinish reaksiyalaridir:



Agar 3-N-holatidagi vodorod almashingan bo'lsa, reaksiya metil guruhi hisobiga ketadi:



Geterotsiklik birikmalar uchun bu erda ko'rib chiqilmagan qaytarilish, N-alkil- yoki N-atsil tuzlarining, kompleks va N-oksdlar hosil bo'lish va boshqa reaksiyalari ham ma'lum. Biz bu reaksiyalar to'g'risida to'xtalmaymiz.

Misollar

1. Pirrol (*q.t.* 131°C) tiofen (*q.t.* 82°C) va furan (*q.t.* 32°C) ga nisbatan yuqori temperaturada qaynaydi. Bunga sabab nima?

Yechish:



pirrol

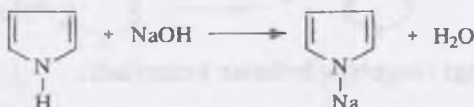


tiofen



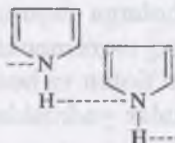
furan

Pirrolning boshqa besh a'zoli geterotsiklik birikmalarga nisbatan yuqori temperaturada qaynashi uning tuzilishidan kelib chiqadi. Undagi azot atomining bo'linmagan elektron juftlari yadrodag qo'shboq' elektronlari bilan tutashib, yagona π -elektron sistemasini hosil qiladi. Buning natijasida N-H bog'ining elektronlari azotga tomon kuchli tortiladi va vodorodning kislotali xususiyati ortadi, u osonlik bilan ishqorlar ta'sirida metallga almashinadi:



Bu xossa fenolning xossasini eslatadi.

N-H bog'i qutbliligining ortishi molekulalararo vodorod bog'ining hosil bo'lishiga sabab bo'ladi:

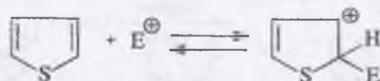


Bu esa uning qaynash temperaturasining yuqori bo'lishini ta'minlaydi.

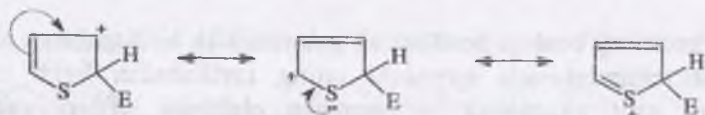
2. Tiofenning 2- va 3-holatlariga elektrofil hujum qilganda hosil bo'ladigan σ -komplekslarning qaroriligi hamda elektrofil almashinishning asosiy yo'nalishini tushuntiring.

Yechish:

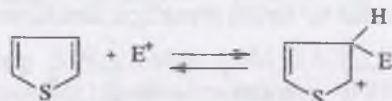
Elektrofil E^+ tiofenning 2-holatiga hujum qilganda quyidagi σ -kompleks hosil bo'ladi:



va u quyidagi mezomer tuzilishlarga ega:



Elektrofil 3-holatga hujum qilganda esa quyidagi σ -kompleks hosil bo'ladi:



va unda quyidagi mezomer holatlar kuzatiladi:

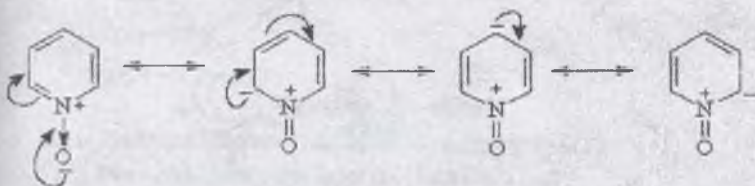


Ko'rinib turibdiki, 2-holatga hujum sodir bo'lganda hosil bo'ladigan karbokation ko'proq mezomer tuzilishga ega va shu sababli barqarorroq. Shuning uchun tiofen va boshqa besh a'zoli geterotsiklik birikmalar - pirrol va furanlar yadrosidagi elektrofil almashinish 2-holatda sodir bo'ladi.

3. Piridin-N-oksiding mezomer struktura formulalarini yozing. Yadroning qaysi holatlarida elektrofil almashinish ketishini ko'rsating.

Yechish:

Piridin-N-oksiding mezoimer struktura formulalarini quyidagicha tasvirlash mumkin:

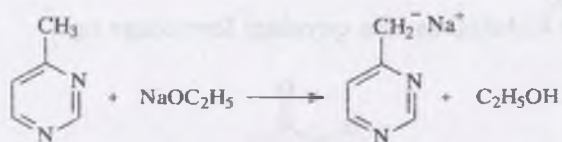
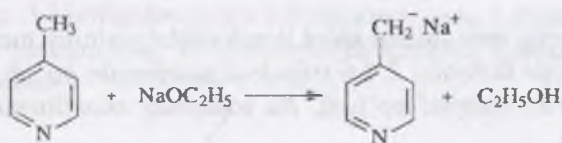


Bu formulalardan shuni ko'rish mumkinki, piridin-N-oksidi molekulasida elektron zichlik kislorod, 2- va 4-holatlaridagi uglerod atomlarida ko'proq bo'ladi. Bu esa piridin-N-oksidi yadrosidagi aynan shu 2- va 4-holatlarda elektrofil reagentning hujumiga qulaylik tug'diradi.

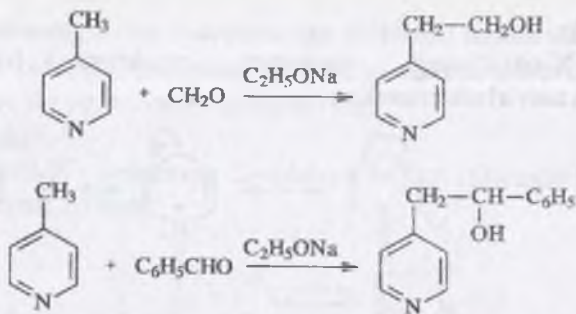
4. 4-Metilpiridinining natriy etilat ishtirokidagi chumoli va benzoy aldegidlari bilan reaksiya sxemalari va mexanizmini yozing.

Yechish:

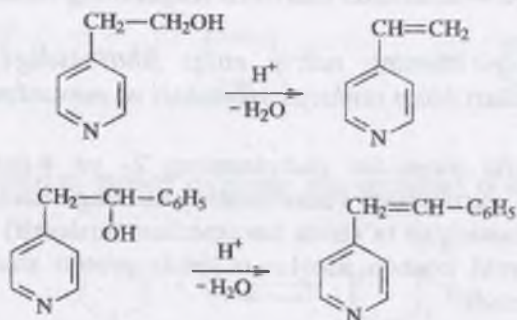
Piridin yoki pirimidin yadrolarining 2- va 4-holatlarida joylashgan metil guruhining vodorodlari yadroga azotning elektro-nakseptorlik xususiyati ta'sirida harakatchan (kislotali) bo'lib qoladi va ishqorlar yoki boshqa asoslar ta'sirida proton shaklida osonlik bilan chiqib ketadi:



Shu sababdan 4-metilpiridin yoki 4-metilpirimidin aldegidlar bilan kondensatsiya reaksiyasiga kirishadi:



Kislotalar ta'sirida qizdirilganda bu birikmalar o'zidan suv chiqarib to'yinmagan birikmalarga aylanadi:

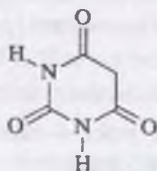


Reaksiyalarning mexanizmi aldol kondensatsiyasining mexanizmidir.

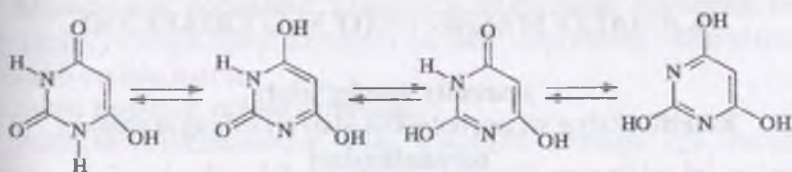
5. Barbitur kislotalari 2,4,6-trigidroksipirimidin bo'lib, turli tautomer shakllarda mavjud bo'ladi. Bu tautomer shakllarning formulalarini yozing.

Yechish:

Barbitur kislotalari asosan quyidagi formulaga ega:

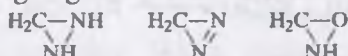


Uning tautomer shakllari quyidagilardan iborat:



Nazorat savollari:

1. Ilmiy nomenklaturaning qoidalari qanday?
2. "A" nomenklatura qachon qo'llaniladi?
3. Uglerod zanjirining to'yinganligi yoki to'yinmaganligi qanday qo'shimchalar bilan farqlanadi?
4. Tarixiy nomenklatura hozirda qo'llaniladimi?
5. Ilmiy nomenklaturada shartli qabul qilingan funksional guruhlar qatori qanday?
6. Quyida keltirilgan geterotsiklik birikmalarni nomlang:



7. Geteroatomlarning katta – kichiklik qatorini keltiring.
8. Uch atomli geterotsiklik birikmalarni nomlashda qanday xarakterli qo'shimcha qo'shiladi?
9. To'rt va besh a'zoli birikmalarni nomlashda qanday xarakterli qo'shimcha qo'shiladi?
10. Quyida nomlari keltirilgan birikmalarning tuzilish formula-larini yozing. 3-Metilgeksagidro-1,3-tiazepin, triet, 1,2-oksatiolan.
11. Geterohalqaning to'yinmaganlik darajasi qanday suffikslar bilan ifodalanadi?

6. AMALIY MASHG'ULOT MATERIALLARI

1-amaliy mashg'ulot:

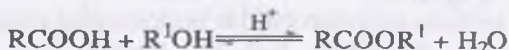
Eterifikatsiya va pereeterifikatsiya reaksiyalarining mexanizmlari

Ishdan maqsad: Eterifikatsiya va pereeterifikatsiya reaksiyalariga misollar ko'rish va ularning mexanizmlarini o'rganish.

Masalaning qo'yilishi: Tinglovchilar aromatik qator karbon kislotalarining spirtlar bilan eterifikatsiya va pereeterifikatsiya reaksiyalarini va ularning reaksiya mexanizmlarini o'rganishlari lozim.

Ishni bajarish uchun namuna:

Umumiy holda eterifikatsiya reaksiya tenglamasini quyidagicha yozish mumkin:



Eterifikatsiya reaksiyasi qaytar reaksiya. Reaksiya muvozanatini o'ng tomonga siljitish uchun turli usullardan foydalanish mumkin:

1. Birinchidan, reaksiyaga kirishayotgan dastlabki moddalardan birining miqdorini 3-10 barobar ortiq olish kerak.

2. Reaksiya mahsulotlaridan birini (ko'pincha suvni) azeotrop aralashma qilib haydab turish lozim. Buning uchun reaksiya aralashmasiga benzol yoki toluol qo'shib, suv haydaladi.

3. Reaksiya aralashmasidan hosil bo'lgan murakkab efirni haydab turish kerak.

Umuman, eterifikatsiya reaksiyasining tezligi va unumi karbon kislota hamda spirtning tuzilishiga, xossasiga, katalizatorga va haroratga bog'liq.

2-amaliy mashg'ulot:

Olefinlardagi yangi birikish reaksiyalarining mexanizmlari

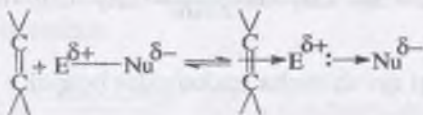
Ishdan maqsad: Olefinlardagi birikish reaksiyalarining mexanizmlarini o'rganish va yangi reaksiya mexanizmlarini nazariy ishlab chiqish.

Masalaning qo'yilishi: Tinglovchi olefinlarda boradigan birikish reaksiyalariga misol keltirishi va bu reaksiyaning mexanizmini ko'rsatib berishi lozim.

Ishni bajarish uchun namuna:

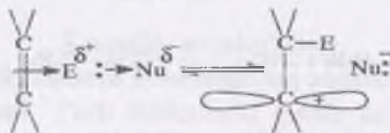
Alkenlar elektrondonor yoki nukleofil xossaga ega bo'lgan organik birikmalardir. Alkenlarning elektrofil reagentlar bilan reaksiyasi quyidagi bosqichlar orqali boradi:

1. Alken qo'sh bog'ining π -elektronlari bilan elektrofil reagentning bo'sh $2p$ -orbitali orasida o'zaro ta'sirlashishdan π -kompleks (yoki zaryad ko'chgan kompleks ZKK) hosil bo'ladi:



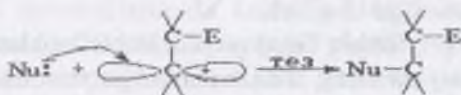
π -kompleks yoki ZKK

2. Elektrofil π -bog'ning ikkita elektronini tortib olib, σ -kompleksga (zich ion jufti-ZIJ) o'tadi:



σ -kompleks yoki ZIJ

3. Nukleofil Nu^- σ -kompleksga qarshi tomondan hujum qiladi va natijada stereoselektiv birikish sodir bo'ladi:



3-amaliy mashg'ulot:

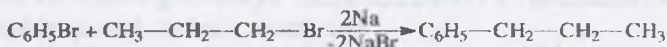
Kross-birikish reaksiyalarining mexanizmlari

Ishtan maqsad: Kross-birikish reaksiyalari bilan tanishish va ularning mexanizmlarini tahlil etish.

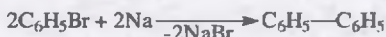
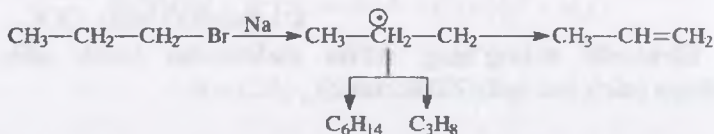
Masalaning qo'yilishi: Tinglovchi alkanlarda va alkinlarda boradigan Kross-birikish reaksiyalariga misol keltirishi va bu reaksiyaning mexanizmini ko'rsatib berishi lozim.

Ishni bajarish uchun namuna:

Kross-birikish reaksiyalariga tipik misol sifatida Fittig-Vyurs reaksiyasini ko'rishimiz mumkin. Reaksiyada galogenarenlarga natriy metali ta'sir etiladi. Ammo reaksiya odatdagi yo'nalishda yaxshi bormaydi. Masalan, brombenzolga natriy ta'sir etganda faqatgina 5% unum bilan difenil hosil bo'ladi. Agar har turli galoid birikmalar olinsa reaksiya yaxshi unum bilan boradi. 1-Brompropan va brombenzolning efirdagi aralashmasiga natriy metali qo'shilsa 70% unum bilan propilbenzol olinadi:



Bunda quyidagi qo'shimcha reaksiyalar boradi:



4-amaliy mashg'ulot:

Mis birikmalari ishtirokida diatsetilenlar olish reaksiyalarining mexanizmlari

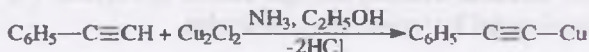
Ishdan maqsad: Mis tuzlarining kimyoviy reaksiyalardagi katalizatorlik xususiyatini tahlil qilish.

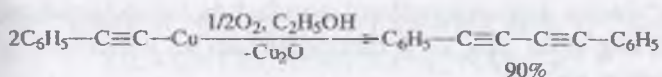
Masalaning qo'yilishi: Tinglovchi mis birikmalari ishtirokidagi diinlar olish reaksiyalarining mexanizmlariga misollar keltirishi va reaksiya mexanizmlarini tahlil qilishi lozim.

Ishni bajarish uchun namuna:

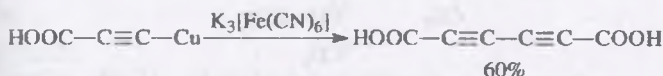
Alkinlarni mis tuzlari katalizatorligida havo kislorodi bilan oksidlab yuqori unum bilan diinlar hosil qilinadi.

Mis-(I)atsetilenidlarning spirtidagi suspenziyasini havo kislorodi bilan oksidlanib 1,3-diinlarni hosil qilishi aniqlanadi:

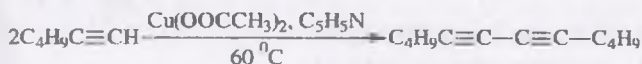




Kaliy geksatsianoferrat DMFA eritmasida mis-(I) atsetilenidlar-ning samarali oksidlovchisi hisoblanadi:



Mis atsetat bilan piridin eritmasida 60-70°C da oksidlash orqali ham diinlar olish mumkin:



Alkilbenzollarni oksidlash sharoitga va oksidlovchi reagentning fuoliligiga qarab spirtlar, aldegidlar va kislotalarni beradi.

5-amaliy mashg'ulot:

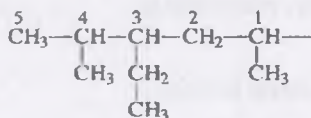
Organik birikmalarni nomlashning zamonaviy usullari

Ishdan maqsad: Turli funksional guruh tutgan organik birikmalarni nomlash ko'nikmalarini hosil qilish.

Masalaning qo'yilishi: Tinglovchi turli funksional guruh tutgan organik birikmalarni nomlashni bilishi zarur.

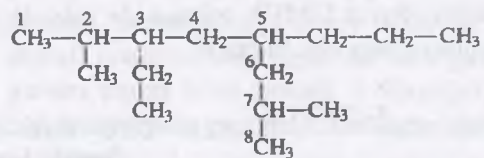
Ishni bajarish uchun namuna:

O'rinbosarli nomenklaturada keltirilgan uglevodorod qoldiqlarining nomlaridan foydalaniladi. Agar bu guruhlar tarkibida uglerod atomlari ko'payib, murakkab ko'rinish olsa u zanjirga ulangan joyidan boshlab alohida raqamlab nomlanadi.



Uglevodorod qoldig'i 1,4-dimetil-3-etilpentil deb nomlanadi.

1. To'yingan uglevodorodlarni nomlashda raqamlanadigan uglerod zanjiri eng uzun, eng ko'p tarmoqlangani va lokantlar yig'indisi esa eng kichigi bo'ladi.



Nomi - 2,7-dimetil-5-propil-3-etiloktan

7. ORGANIK KIMYOGA OID AYRIM MISOLLAR VA ULARNI ECHISH NAMUNALARI

1-misol. 2,3,3-Trimetilpentan, etanol, sirka aldegidi, anmiak, ammoniy xlorid, nitrat kislota, is gazi va gidrazin molekularidagi uglerod va azot atomlarining valentligi va oksidlanish darajalarini aniqlang.

Yechish:

V – valentlik, O. D. – oksidlanish darajasi

- $$\begin{array}{ccccccc}
 & & & 8 & & & \\
 & & & \text{CH}_3 & & & \\
 1 & 2 & & 3 & 4 & 5 & \\
 \text{CH}_3 & -\text{CH} & - & \text{C} & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_3 \\
 & | & & | & & \\
 & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & &
 \end{array}$$

1,5,6,7,8-uglerod atomlari uchun V: 4; O.D.: -3
 2-uglerod atomi uchun V: 4; O.D.: -1
 3-uglerod atomi uchun V: 4; O.D.: 0
 4-uglerod atomi uchun V: 4; O.D.: -2
- $$\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 - \overset{2}{\text{C}}\text{H}_2 - \text{OH}$$

1-uglerod atomi uchun V: 4; O.D.: -1
 2-uglerod atomi uchun V: 4; O.D.: -3
- $$\begin{array}{c}
 2 \quad 1 \\
 \text{CH}_3 - \text{C} = \text{O} \\
 \quad \quad \quad | \\
 \quad \quad \quad \text{H}
 \end{array}$$

1-uglerod atomi uchun V: 4; O.D.: +1
 2-uglerod atomi uchun V: 4; O.D.: -3
- $$\begin{array}{c}
 \text{H} - \text{N} - \text{H} \\
 | \\
 \text{H}
 \end{array}$$

Azot atomi uchun V: 3; O.D.: -3
- $$\begin{array}{c}
 \text{H} \\
 | \\
 \text{H} - \text{N}^+ - \text{H} \quad \text{Cl}^- \\
 | \\
 \text{H}
 \end{array}$$

Azot atomi uchun V: 4; O.D.: -3
- $$\begin{array}{c}
 \text{H} - \text{O} - \text{N} = \text{O} \\
 \quad \quad \quad | \\
 \quad \quad \quad \text{O}
 \end{array}$$

Azot atomi uchun V: 4; O.D.: +5
- $$\text{C} \equiv \text{O}$$

Uglerod atomi uchun V: 3; O.D.: +2
- $$\begin{array}{c}
 \text{H} - \text{N} - \text{N} - \text{H} \\
 | \quad | \\
 \text{H} \quad \text{H}
 \end{array}$$

Azot atomlari uchun V: 3; O.D.: -2

Yuqorida keltirilgan birikmalar orasida 5-, 6-, 7-raqamli birikmalarda element atomlarining valentligi va oksidlanish darajalarini aniqlashda ko'pincha xatolikka yo'l qo'yiladi. SHuning uchun qisqacha izoh berib o'tamiz:

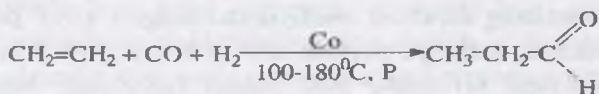
5-birikma, ya'ni ammoniy xlorid molekulasida azot atomi 4 ta bog' hosil qilganligi uchun uning valentligi 4 hisoblanadi. Bu erda valentlikka berilgan ta'rifga ko'ra azot atomining qanday bog' hosil qilganligiga emas, nechta bog' hosil qilganligiga e'tibor berishimiz lozim. Oksidlanish darajasini topishda azot atomidagi shartli zaryad qanday bo'lishini aniqlash lozim bo'ladi. Azot atomi tomon 4 ta vodoroddan 4 ta elektron siljiydi (-4) va azotda esa +1 zaryad hosil bo'ladi. Natijada $-4+1 = -3$. 6-birikma, nitrat kislota molekulasida azot atomi valentlikka berilgan ta'rifga ko'ra 4 valentli hisoblanadi. Oksidlanish darajasi esa +5 hisoblanadi. Nega bu birikmada azot atomining $2s^2$ elektronlari hisobiga hosil bo'lgan yarim qutbli bog'lanishda faqat azot atomlarining elektronlari hisobiga bog' hosil bo'lgan deb hisobga olinmoqda? Sababi hosil bo'lgan yarim qutbli bog'lanishda azot atomining 2 ta elektronlari elektrmanfiyligi yuqori bo'lgan kislorod atomining to'lmagan 2 p-orbitaliga tortilgan. Ammoniy xlorid' da esa azot atomining 2 ta elektroni N^+ bilan bog' hosil qilmoqda. Y2'ni vodorod atomining xloga elektronlarini berishi natijasida bo'sh qolgan yacheykalarini azot atomining bir juft elektronlari hisobiga to'ldirmoqda. Ikkala birikmada ham donor-akseptor va yarim qutbli bog'lanishlarning hosil bo'lishida faqat azot atomining elektronlari ishtirok etayotganligiga e'tibor berish lozim.

7-birikma- is gazida ko'pchilik uglerodni ikki valentli va +2 oksidlanish darajasiga ega qilib $S=O$ holda uning tuzilish formulasini ifoda etishadi. Is gaziga- uglerod (II)-oksid uchun yozilgan bu tuzilish formulasi noto'g'ri. Is gazi uchun yuqoridagi 7-formulada berilgan tuzilish formulasi tegishli fizik-kimyoviy usullar yordamida o'rganilib tasdiqlangan. Is gazi uchun berilgan bu tuzilish formulasi quyidagicha izoh berishimiz mumkin:

Ma'lumki, uglerod atomining tashqi elektron qavatida to'rtta valent elektronlari joylashgan bo'lib, shulardan 2 ta elektronlari 2r-energetik pog'onachada juftlashmagan holatda joylashgan. Reaksiyaga ushbu elektronlarning $2s^2$ elektronlarga nisbatan tez va oson kirishishi nazariy jihatdan yuqori. Kislorod atomining tashqi qavatida

ham 2 ta juftlashmagan r-elektronlar bo'lib, faqat 2 ta elektronni qabul qilishga joy mavjud. Kislorod atomining elektrmanfiyligi yuqori bo'lganligi uchun uglerod atomidan 2 ta elektronini o'ziga tomon tortadi va qutbli kovalent bog' hosil qiladi. Shunga ko'ra, uglerod atomiga + ishorasini qo'yib qo'yish lozim bo'lar edi. Ammo, is gazi uchun berilgan tuzilish formulasida kislorod atomiga + ishorasi qo'yilgan. Uglerod atomining tashqi r-energetik pog'onachasidagi 2 ta elektron kislorod atomiga tomon siljigandan so'ng uglerodning tashqi energetik pog'onachasida elektronga taqchillik yuzaga keladi, ya'ni kichik hajmli molekulaning bir chetida elektronga taqchillik kuzatiladi, bir chetida esa elektronlar zichligi ortib ketadi. Ma'lumki, molekula o'zining ichki energiyasini kamaytirishga harakat qilib barqarorlikka intiladi. Molekulaning barcha qismida elektronlar zichligi bir xil taqsimlangan bo'lsa molekulaning barqarorligi yuqori bo'ladi. Is gazi molekulasida ham barqarorlikka intilib, kislorod atomi taqsimlanmagan bir juft elektronlarini uglerodning bo'sh energetik pog'onasiga siljitib molekulaning barcha qismida elektronlar zichligining bir xil bo'lishiga erishiladi va shuning hisobiga is gazining nisbatan barqarorligi ta'minlanadi. Keyingi $\rightarrow$ belgisi yordamida tasvirlangan bog' kislorod atomining bir juft elektronlari hisobiga hosil bo'lgan bo'lib bu bog' donor-akseptor bog' hisoblanadi.

Is gazi molekulasining barqarorligi juda ham nisbiy bo'lib, molekula ionlashgan holatga ega. Ma'lumki, molekula qanchalik qutbli, ionlashgan bo'lsa uning barqarorligi shunchalik past bo'ladi, ammo uning reaksiyaga kirishish qobiliyati shunchalik yuqori bo'ladi. Is gazi ham yuqori reaksiyaga kirishish qobiliyatiga ega bo'lgan birikma bo'lganligi uchun oson oksidlanadi va u asosida sanoatda turli sintezlar olib boriladi. Masalan, okso- sintezni bunga misol qilib keltirish mumkin:



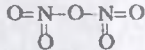
Bugungi kunda kimyo sanoati rivojlanib borayotgan bir paytda kimyo fanida C_1 kimyosi- is gazi bilan bog'liq bo'lgan organik sintez ham rivojlanmoqda.

2-misol. Azot oksidlari N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 dagi azot atomining valentligi va oksidlanish darajalarini aniqlang.

Yechish:

1. N_2O ; $N \equiv \overset{+}{N} \rightarrow \overset{-}{O}$
 1-azot atomi uchun V: 3; O.D.: 0
 2-azot atomi uchun V: 4; O.D.: +2
2. NO ; N_2O_2 $O=N-N=O$
 Ikkala azot atomlari uchun
 V: 3; O.D.: +2
3. N_2O_3 ; $O=N-O-N=O$
 Ikkala azot atomlari uchun
 V: 3; O.D.: +3
4. NO_2 ; N_2O_4
 Ikkala azot atomlari uchun
 V: 4; O.D.: +4
5. N_2O_5
 Ikkala azot atomlari uchun
 V: 4; O.D.: +5

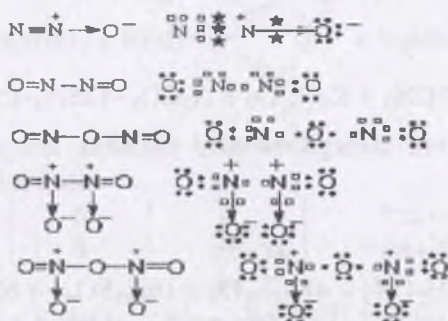
Azot atomining tashqi energetik pog'onasida reaksiyaga kirishishi mumkin bo'lgan 5 ta elektron mavjud, shulardan 3 ta p-elektron juftlashmagan, 2 ta s-elektron juftlashgan holatda joylashgan (uning elektron konfiguratsiyasi $1s^2 2s^2 2p^3$). Ba'zi paytlarda azot oksidlarining va boshqa moddalarning tuzilish formulalarini yozishda xatoliklarga yo'l qo'yiladi. Masalan, azot oksidlarining tuzilish formularida quyidagi xatoliklar uchrab turadi:



Azot (I) oksidi Azot (II) oksidi Azot (IV) oksidi Azot (V) oksidi

Azot atomining elektron konfiguratsiyasiga e'tibor berib shuni aytish mumkinki, reaksiya paytida azot atomining yo 3 ta elektroni birdan reaksiyaga kirishadi, yoki tashqi qavatidagi barcha 5 ta elektronlari (ya'ni qolgan $2s^2$ dagi 2 ta elektron ham) reaksiyaga kirishadi. Azot (II) va (IV) oksidlarining dimer holatda bo'lish sababi molekulaning barqaror holatga o'tishga harakat qilishidir.

Azot oksidlarining elektron formulasini yozgan paytda azot atomining reaksiyaga kirishayotgan va kirishmayotgan elektronlarining qanday holatda joylashganligini aniq ko'rishimiz mumkin:



3-misol. HIO , HIO_3 , HIO_4 (C_6H_5)₂ ICl birikmalaridagi yodning valentligi va oksidlanish darajalarini aniqlang.

Yechish:

1. $\text{H-I=O};$ V: 3; O.D.: +1
2. $\text{H-O-I}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$ V: 5; O.D.: +5
3. $\text{H-O-I}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \\ \text{O} \end{array}$ V: 7; O.D.: +7
4. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{I}-\text{Cl}$
 C_6H_5 V: 3; O.D.: -1

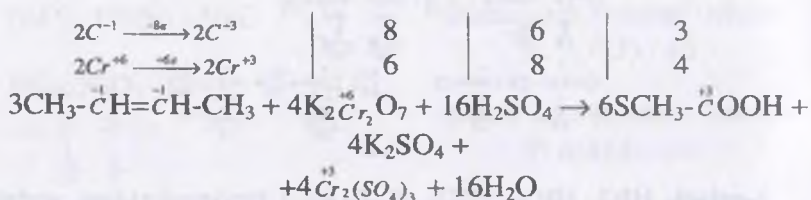
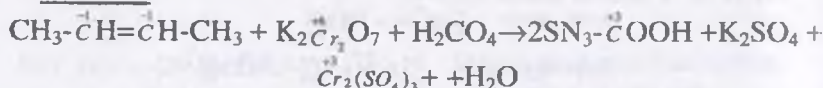
Element atomining birikmadagi oksidlanish darajasini va valentligini aniqlash uchun uning qanday va qaysi element atomi bilan kimyoviy bog' hosil qilganiga, kimyoviy bog' hosil qiluvchi element atomlarining elektrmanfiyligiga alohida e'tibor berish kerak. Umuman olganda, kimyoviy reaksiyalar molekulaning qaysi qismida sodir bo'lishi molekulada elektron zichlikning qanday taqsimlanishiga bog'liq.

Organik birikmalardagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari anorganik birikmalarda sodir bo'ladigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalaridan o'ziga xosligi bilan ajralib turadi. Bu o'ziga xoslikni organik

birikma molekulasidagi kimyoviy bog'larning kovalent tabiati bilan tushuntirish mumkin.

4-misol. Buten-2 ning kislotali muhitda kaliy bixromat eritmasi bilan oksidlanish reaksiyasini yozing, elektron balans usuli bilan tenglang.

Yechish:



Oksidlovchi molekuladagi eng ko'p elektron to'plangan joyga hujum qiladi va kislotali muhitda oksidlovchining kuchi yuqori bo'lganligi uchun uglerod-uglerod bog'ini uzib yuboradi, oksidlanish nisbatan chuqurroq boradi. Qo'shbog'ning ikki tomoni bir xil bo'lsa bitta mahsulot, agar har xil bo'lsa ikki xil mahsulotlar olinadi.

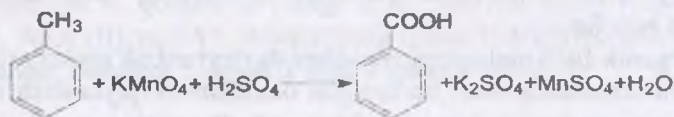
Alkenlarni suvli muhitda yoki ba'zi oksidlovchilar (osmiy oksidi) bilan oksidlanganda oksidlanish chuqur sodir bo'lmaydi va reaksiya natijasida diollar hosil bo'ladi. Buning sababi, neytral muhitda oksidlovchi kuchining nisbatan pastligidir.

Benzol gomologlari oksidlanganda esa benzol yadrosining barqarorligi tufayli oksidlanish yon zanjirda sodir bo'ladi.

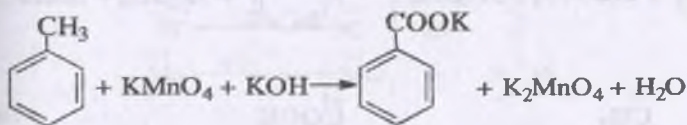
Yuqoridagi fikrimizni quyida keltirilgan oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi tasdiqlaydi.

5-misol. Toluolni kislotali muhitda kaliy permanganat ishtirokida oksidlanish reaksiyasini yozing, elektron balans usuli bilan tenglang.

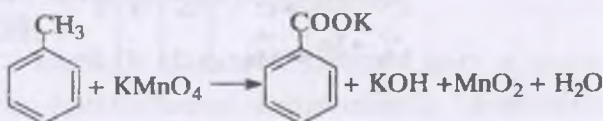
Yechish:



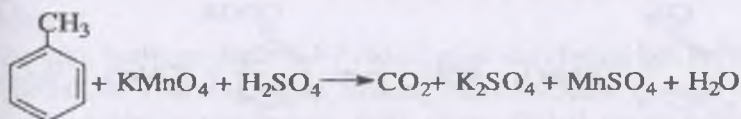
Yuqoridagi reaksiya ishqoriy muhitda ham sodir bo'ladi. Faqat reaksiya mahsuloti benzoil kislotasi tuz holida hosil bo'ladi:



Reaksiya neytral muhitda olib borilganda ham benzoil kislotasi tuzi hosil bo'ladi:

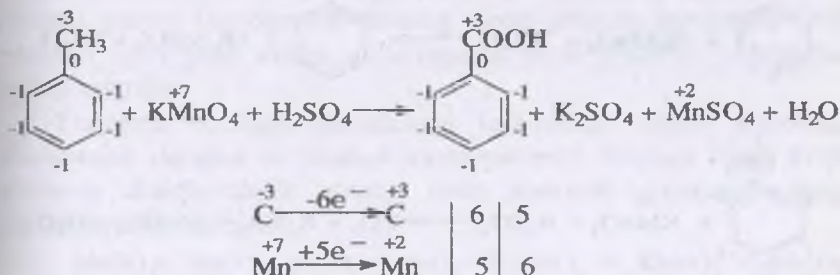


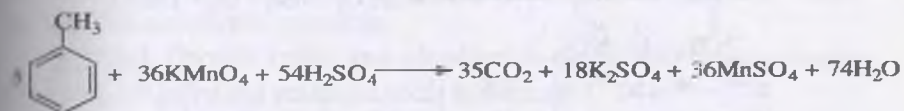
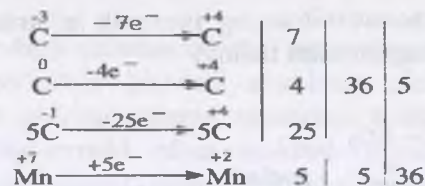
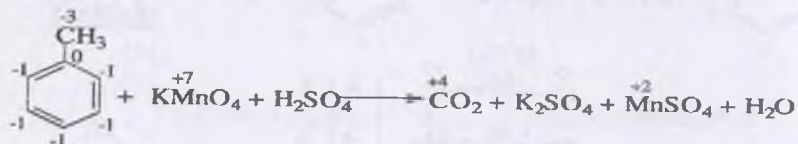
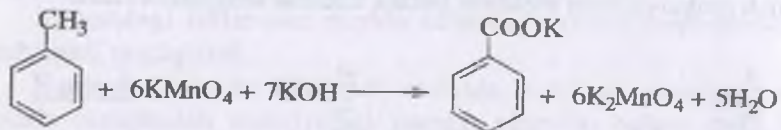
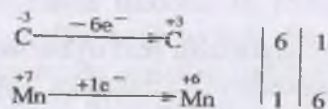
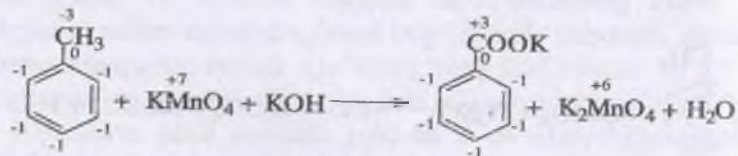
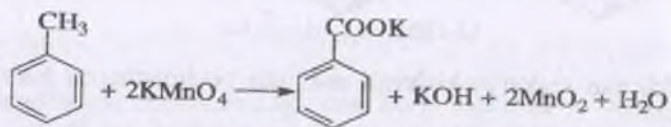
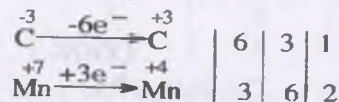
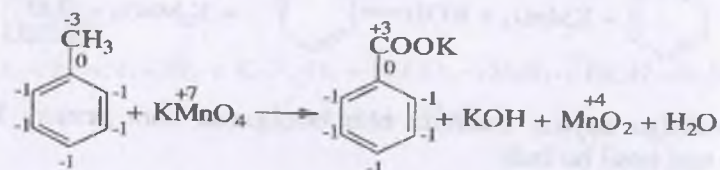
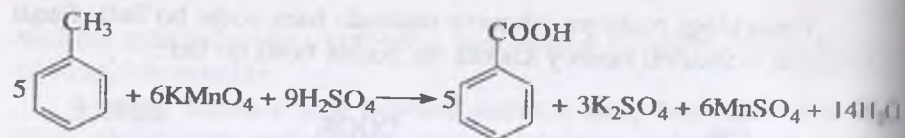
Xuddi shu reaksiya kislotali muhitda boshqacharoq ham ketishi mumkin:



Demak, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida qanday mahsulotlar hosil bo'lishi reaksiya sharoiti va muhitiga bog'liqdir.

Yuqorida keltirilgan toluolning turli muhitda oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini elektron balans usulida tenglashtiramiz:





6-misol. Quyida berilgan birikmalarni ularning oksidlovchilik xossasi ortib borish qatoriga joylashtiring:

Yechish:

1. MnO_2 2. MnSO_4 3. K_2MnO_4 4. KMnO_4 5. MnO 6. Mn_2O_3 7. Mn_2O_7

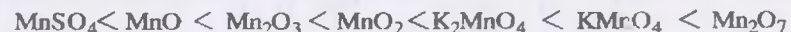
Barcha birikmalardagi manganetsning oksidlanish darajasini aniqlaymiz:

1. MnO_2 2. MnSO_4 3. K_2MnO_4 4. KMnO_4 5. MnO 6. Mn_2O_3 7. Mn_2O_7

Berilgan birikmalar orasidagi oksidlanish darajasi eng yuqori bo'lganlari oksidlovchilik xossasi yuqori bo'lgan birikmalar bo'lib hisoblanadi.

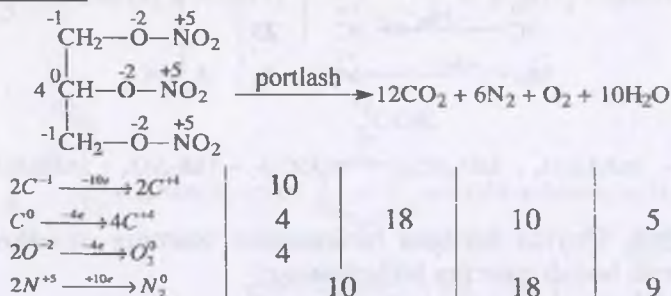
Ammo, berilgan qatorda +7 oksidlanish darajasiga ega bo'lgan 2 ta birikma bor. Ularning qaysi birining oksidlovchilik xossasi yuqori ekanligini ushbu moddalarning fizik doimiyliklari orqali bilib olsa bo'ladi. Marganets (VII) oksidi -20°S da suyuqlanib 50°S dan yuqorida portlab parchalanadigan birikma hisoblanadi. Kaliy permanganat esa 240°S dan yuqori haroratda parchalanadi. Ta'kidlash kerakki, qaysi modda beqarorroq yoki haroratga chidamsiz bo'lsa shu moddaning oksidlovchilik xossasi yuqori hisoblanadi. Shundan kelib chiqib aytish mumkinki, marganets (VII) oksidining oksidlovchilik xossasi yuqori hisoblanadi. Buning isboti sifatida marganets (VII) oksidini spirt yoki efirga qo'shilganda oson yondirib yuborishini aytish mumkin.

Yuqorida berilgan moddalarni tarkibidagi metall atomining oksidlanish darajasi va boshqa xususiyatlarini hisobga olgan holda ularning oksidlovchilik xossasi ortib boruvchi quyidagi qatarga joylashtirish mumkin:



7-misol. Glitserintrinitratning mexanik ta'sirdan portlash reaksiya sxemasi va tenglamasini tuzing.

Yechish:



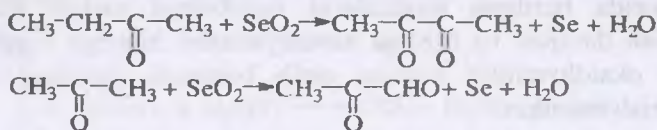
Portlash reaksiyalari ham oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari hisoblanadi. Molekulada oksidlanish-qaytarilish jarayoni juda tez sodir bo'lganligi uchun kuchli portlash sodir bo'ladi. Nitrobirikmalarning yorug'lik yoki zarb ta'sirida portlashining sababi ham shundadir.

Trinitroglitserinning oksidlanishi natijasida +5 oksidlanish darajasiga ega bo'lgan azot atomi molekulyar azotgacha qaytariladi. Umuman olganda istalgan nitro- guruh tutgan birikma portlatilganda azot oksid holatida yoki boshqa holda emas, balki molekulyar azot holida ajralib chiqadi. Reaksiya natijasida vodorod suv holida ajralib chiqadi. Uglerod reaksiya natijasida qanday mahsulot hosil qilishi molekuladagi kislorodning miqdoriga bog'liq.

Umuman olganda, nitroguruh tutgan birikmalarning yoki boshqa portlovchi moddalarning portlash vaqtidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari va ularni tenglash etarlicha amaliy jihatdan o'rganilmagan. Ushbu qo'llanmada portlash reaksiyalarini elektron balans usulida tenglashtirish birinchi marta o'quvchilar hukmiga havola etilmoqda.

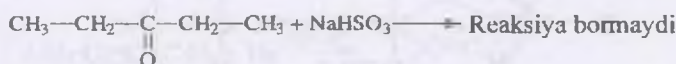
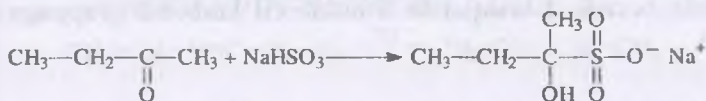
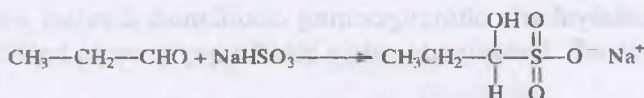
8-misol. Quyidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasini izohlang.

Yechish:



Karbonil guruhga nisbatan qo'shni uglerod atomida oksidlanish jarayoni sodir bo'lishini kislorod atomining elektronlarni o'ziga tortishi natijasida qo'shni uglerod atomidagi vodorod atomlarining harakatchanligining ortishi bilan izohlash mumkin. Shu nuqtai nazardan, qo'shni uglerod atomlarida oksidlanish jarayoni sodir bo'ladi deb aytishimiz mumkin.

9-misol. Quyida keltirilgan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini tenglang. Nega oxirgi reaksiya sodir bo'lmaydi?

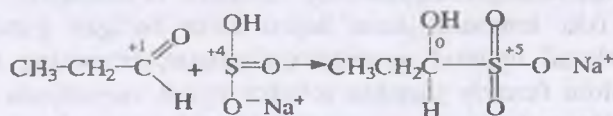


Yechish:

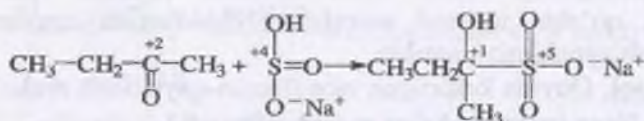
Ma'lumki, karbonil birikmalarning natriy bisulfit bilan reaksiyasi karbonil birikmalar uchun sifat reaksiyasi hisoblanib, bu reaksiya natijasida oq rangli cho'kma hosil bo'ladi. Bu reaksiyani biz birikish reaksiyasi deb atashimiz mumkin.

Shu bilan birgalikda natriy bisulfitning karbonil birikmalar bilan reaksiyasi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi hisoblanadi. Chunki bu reaksiyalarda uglerod va oltingugurt atomlarining oksidlanish darajalari o'zgaradi.

Aldegidlarning natriy bisulfit bilan reaksiyasida karbonil uglerod atomining oksidlanish darajasi +1 dan 0 ga o'zgaradi, oltingugurt atomining oksidlanish darajasi esa +4 dan +5 ga o'zgaradi:

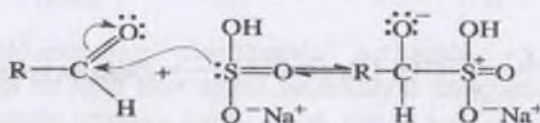


Ketonlar bilan reaksiyasida esa uglerodning oksidlanish darajasi +2 dan +1 ga o'zgaradi, oltingugurt atomining oksidlanish darajasi bu erda ham +4 dan +5 ga o'zgaradi:

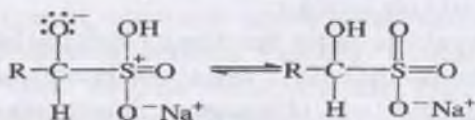


Bu reaksiyalarda oltingugurtning oksidlanish darajasi +4 dan +5 gacha o'zgaradi. Reaksiyada natriy bisulfit qaytaruvchi bo'lib xizmat qiladi.

Karbonil birikmalarning natriy bisulfit bilan reaksiyasi 2 bosqichda boradi. 1-bosqichda S-nukleofil karbonil gruppaga sekin birikadi:



2-bosqichda hosil bo'lgan adduktida protonning ichki molekulyar qayta guruhlanishi tez sodir bo'ladi:

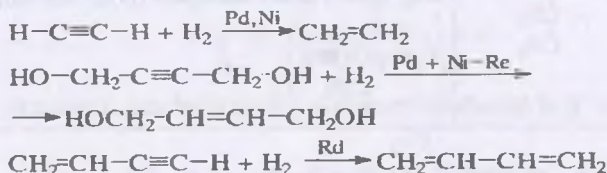


Keltirilgan 3-chi reaksiyaning bormasligiga sabab, ketonlarda bu reaksiya faqat metilketonlardagina boradi. Karbonil guruhga birikkan alkil guruhlarining hech bo'lmaganda bittasining metil guruhi bo'lishi natriy bisulfit bilan reaksiyasining borishini ta'minlaydi. Karbonil guruhning ikki tomonida ham hajmi katta bo'lgan guruhlarining bo'lishi karbonil uglerod atomiga oltingugurt atomining nukleofil hujum qilishini fazoviy jihatdan to'sib qo'yadi va natijada reaksiya bormaydi. Bu reaksiyaning xarakterli jihatidan ketonlarning tuzilishini aniqlashda foydalanish mumkin.

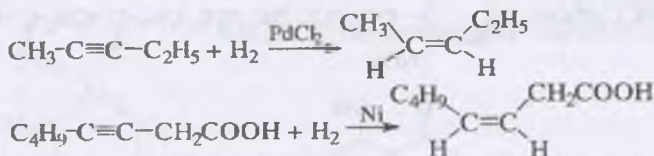
Organik birikmalarning qaytarilish reaksiyalarida molekula tarkibiga vodorod atomlari kiritiladi yoki biror molekuladagi kislorod atomlarining soni kamaytiriladi. Qaytarilish reaksiyalari organik kimyoda keng tarqalgan usul bo'lib, laboratoriyada va sanoatda turli-tuman moddalarni sintez qilishda ishlatiladi. Yog'larni gidrogenlash, a'lo navli motor yoqilg'isi- izooktanni olish qaytarish reaksiyalariga misol bo'ladi.

Quyida keltirilgan alken va alkinlarni gidrogenlash reaksiyalari qaytarilish reaksiyalaridir:

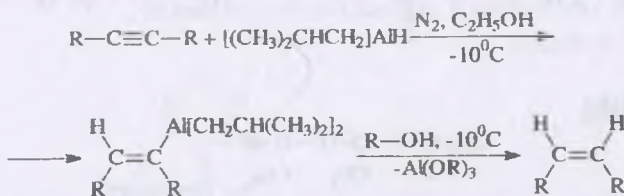
1.



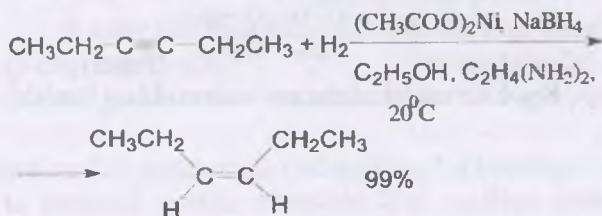
2.



3.

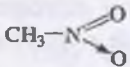
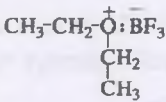
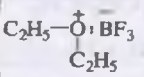


4.

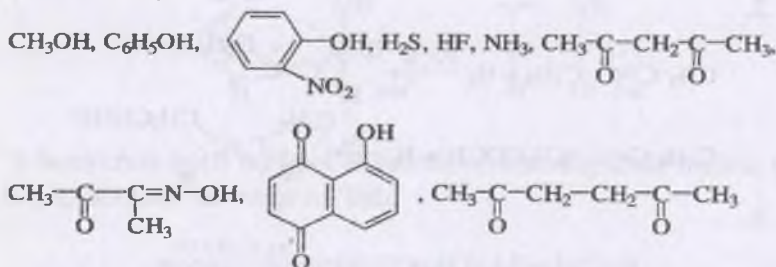


10-misol. Nitrometan, trimetilamin oksidi, dietil efirning bor uch ftorid bilan hosil qilgan komplekslaridagi kimyoviy bog'larning turini ayting.

Yechish:

1.		Qutbli kovalent bog' (C-N, C-H, N=O), yarim qutbli kovalent (N→O) bog'.
2.	$(\text{CH}_3)_3\text{N} \rightarrow \text{O}$	Qutbli kovalent bog' (C-N, C-H), yarim qutbli kovalent (N→O) bog'.
3.		Qutbli kovalent bog' (S-N, S-O), qutbsiz kovalent bog' (S-S), donor-akseptor (koordinatsion) bog' 

11-misol. Quyidagi birikmalarda vodorod bog'i mavjudmi? Ularni tasvirlang.



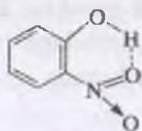
Yechish:

- $$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{H} \\ | \quad \quad | \quad \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} \quad (\text{metanol})$$

Kuchsiz molekulararo vodorod bog'lanish
- $$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{H} \\ | \quad \quad | \quad \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad (\text{fenol})$$

Kuchsiz molekulararo vodorod bog'lanish

3.



(o-nitrofenol)

Kuchli ichki molekulyar vodorod bog'lanish
(vodorod sulfid) N bog'i yo'q. S-atomi oddiy
sharoitda vodorod bog'ini hosil qilmaydi.

4.

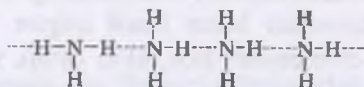


5.

---H-F---H-F---H-F--- (ftorid kislota)

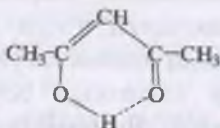
Kuchsiz molekulalararo vodorod bog'lanish

6.



Ammiak, kuchsiz molekulalararo vodorod bog'lanish

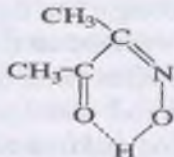
7.



(pentandion-2,4)

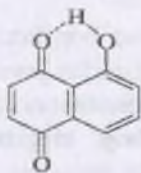
Kuchli ichki molekulyar vodorod bog'lanish

8.



Butandion monooksimi, Kuchli ichki molekulyar
vodorod bog'lanish

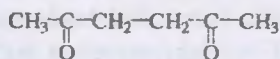
9.



(8-gidroksinaftoxinon)

Kuchli ichki molekulyar vodorod bog'lanish

10



Geptandion-2,5,
vodorod bog'i yo'q

Geptandion-2,5 molekulasi vodorod bog'ni hosil qila olmasligiga
sabab, 2 ta karbonil guruhi o'rtasida 2 ta metilen guruhi bo'lishi
natijasida karbonil guruhining qo'shni uglerod atomiga ko'rsatadigan

–I ta'sirining kuchsizlanishidir. Karbonil guruhlar 2 ta metilen guruh bilan ajratilganligi uchun metilen guruhdagi vodorod atomini faollashtira olmaydi va natijada bu birikmada vodorod bog'lanish bo'lmaydi.

Vodorod bog' haqida so'z yuritishdan oldin vodorod bog'lanish qachon, qanday hollarda hosil bo'ladi, qaysi vodorod bog'lanish kuchli bo'ladi, vodorod bog'lanish moddaning fizik, kimyoviy xossalari-ga o'z ta'sirini o'tkaza oladimi degan savollarga javob izlab ko'ramiz.

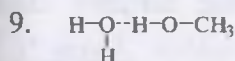
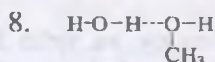
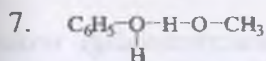
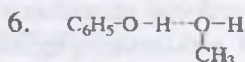
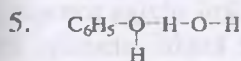
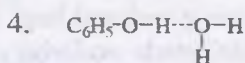
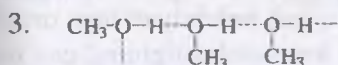
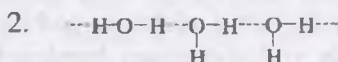
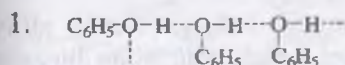
Vodorod bog'lanish asosan, vodorodning elektrmanfiyligi yuqori bo'lgan element atomlari bilan hosil qilgan birikmalari o'rtasida yuzaga keladi. Bu elementlar- fluor, xlor, brom, yod, azot, kislorod va oltingugurt. Vodorod atomi bu element atomlari bilan bog'langan birikmalarda bu elementlar yuqori elektrmanfiylikka ega bo'lganligidan bog' elektronlarini o'ziga kuchli tortadi. Buning natijasida vodorod atomi qisman musbat zaryadlanib boshqa molekuladagi yoki molekula ichidagi elektronga boy bo'lgan atom bilan kuchsiz bog'lanish hosil qiladi. Bu hosil bo'lgan bog'lanishning barqarorligi molekuladagi vodorod atomining zaryadi va elektronga boy bo'lgan molekula atomidagi elektronlar zichligining miqdoriga bog'liq bo'ladi. Bir so'z bilan aytganda, vodorod bog'lanish vodorod atomining elektrmanfiyligi yuqori bo'lgan element atomlari bilan hosil qilgan birikmalarida qisman musbat zaryadlangan vodorod atomiga ega bo'lgan birikmalarning o'zaro yoki nisbatan ko'proq elektron zichlik to'plagan element atomiga ega bo'lgan boshqa birikma o'rtasida hosil bo'lishi mumkin.

Keyingi keltirilgan "Qaysi vodorod bog'lanish kuchli bo'ladi" degan savolga keltirilgan 3- misol yechimidan javob olish mumkin.

12-misol. Fenolning suvli metanolli eritmasidagi vodorod bog'larni tasvirlang. Qaysi vodorod bog' eng mustahkam ekanini tushuntiring.

Yechish:

Bu savolga javob berish uchun dastlab bitta sistemada turgan fenolning suvli metanolli eritmasida hosil bo'lishi mumkin bo'lgan vodorod bog'larni tasvirlaymiz. Ta'kidlash kerakki, bu uchta modda bir-biri bilan istalgan nisbatda aralasha oladi.

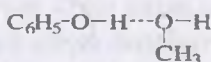


Keltirilgan vodorod bog‘lanishli birikmalar orasidan qaysini-sining kuchli vodorod bog‘lanish hosil qilganligini aniqlash uchun nazariy jihatdan quyidagicha fikr yuritamiz:

Qaysi birikma vodorod atomidagi musbat zaryad ko‘p bo‘lsa o‘sha birikmadagi vodorod atomi bilan, qaysi birikmada kislorod (yoki boshqa) atomida ko‘proq elektron zichlik to‘plangan bo‘lsa o‘sha birikmadagi kislorod (yoki boshqa) atomining o‘rtasida-mustahkam vodorod bog‘ hosil bo‘ladi.

Shu nuqtai nazardan bu savolning javobi quyidagicha bo‘ladi:

Eng mustahkam vodorod bog‘ kislotatiligi katta bo‘lgan fenol-niing vodorodi bilan asosiligi katta bo‘lgan metanolning kislorodi o‘rtasida hosil bo‘ladi.



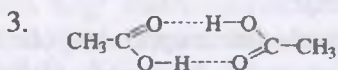
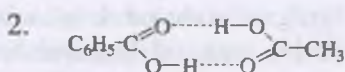
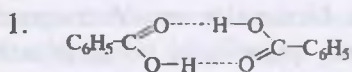
Fenol, suv va metanolning tuzilish formulalarini yozib, bu birikmalarda kuzatilishi mumkin bo‘lgan induksion va mezomer ta’sirlar hisobiga vodorod atomining harakatchanligini solishtirish mumkin. Metanolga nisbatan suvda, suvga nisbatan fenolda vodorod atomining harakatchan ekanligini ko‘rish mumkin. Fenolda kislorod atomining elektrmanfiyligi yuqoriligi hisobiga aromatik halqadan elektronlar zichligi tortiladi (induksion ta’sir hisobiga), bu esa vodorod atomining harakatchanlini kamaytirib qo‘yadi. Aromatik halqadagi π -elektronlar sistemasining kislorod atomining bo‘linmagan p-elektronlari bilan tutashib ketishi (musbat mezomer ta’sir hisobiga)

natijasida butun elektron zichlik aromatik halqaga tomon siljiydi, natijada vodorod atomi harakatchanligi ortadi, shu bilan birgalikda vodorod atomining vodorod bog' hosil qilish imkoniyati ham ortadi.

Istalgan birikmada vodorod atomi harakatchanligining qay darajada ekanligi vodorod atomidan elektron zichlikni o'ziga tortayotgan element atomi elektrmanfiyligining qanchalik kuchli ekanligi bilan belgilanadi.

13-misol. Benzoy va sirka kislotalar aralashmasidagi vodorod bog'larni tasvirlang. Qaysi vodorod bog' eng barqaror ekanini tushuntiring.

Yechish:

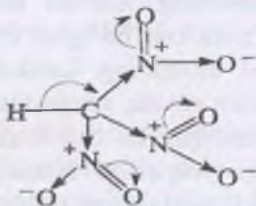


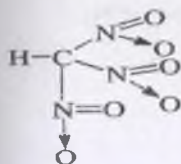
Eng kuchli vodorod bog'i benzoy kislotasining vodorodi va sirka kislotasining karbonil kislorodi o'rtasida hosil bo'ladi.

14-misol. Nitroform molekulasidagi bog'larning turini ko'rsating $\text{SN}(\text{NO}_2)_3$.

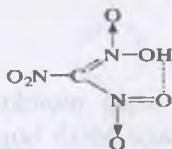
Yechish:

Nitroform molekulasida uchta nitro- guruhning -I ta'siri hisobiga molekula tarkibidagi bitta vodorod atomi faollashib qoladi va nitro-guruhga ko'chib o'tadi. Natijada ichki molekuyar vodorod bog'lanish vujudga keladi:





Qutbli kovalent bog' (S-N, S-N, N=O),
yarim qutbli kovalent bog' (N→O),
vodorod bog'

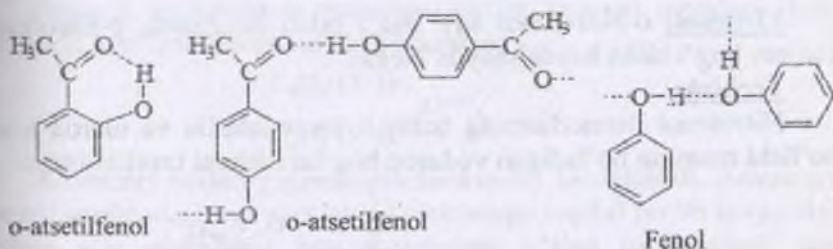


Ichki molekulyar vodorod
bog'lanish

15-misol. o-Atsetilfenolning kislotaliligi ($pK=10,3$) p-atsetilfenolning ($pK=9,2$) va hatto fenolning ($pK=10,0$) kislotaliligidan past ekanini tushuntiring.

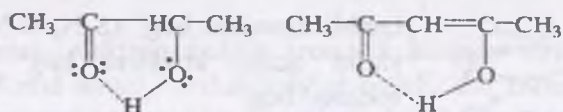
Yechish:

Bu birikmalarning struktura formulalarini va ularda bo'lishi mumkin bo'lgan vodorod bog'larni tasvirlaymiz:



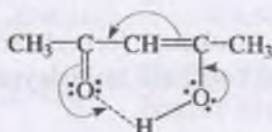
Atsetil- guruhi akseptorlik xossasiga ega bo'lganligi uchun o-holatda atsetil- guruhi joylashganda elektron zichlikni kuchli tortib gidroksil guruhdagi vodorod atomining harakatchanligi ortib ketishi kerak edi. Ammo, o-atsetilfenolda ichki molekulyar vodorod bog'lanishning hosil bo'lishi uning kislotaliligini pasaytirib yuboradi, ya'ni ichki molekulyar vodorod bog'lanishni uzish uchun ko'proq energiya sarflanadi. Fenol kislotalik xossasini gidroksil guruhning +M ta'siri hisobiga namoyon qiladi, uning halqasiga elektronoakseptor guruhning kiritilishi kislotalikning oshishini ta'minlaydi.

16-misol. Quyida keltirilgan vodorod bog'larining qaysi biri kuchli:



Yechish:

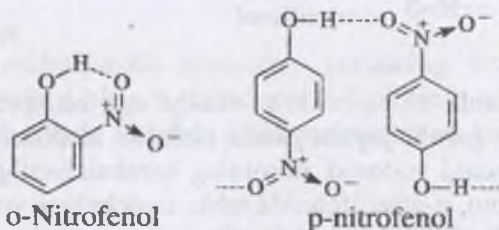
Keltirilgan 2-moddadagi ichki molekulyar vodorod bog'lanish kuchli. Bunga sabab, molekulaga qo'sh bog'ning kiritilishi bilan kislorod atomining bo'linmagan elektronlari hisobiga +M ta'sir vujudga keladi. Buning natijasida gidroksil guruhdagi vodorod atomi faollashadi va kislorodning bo'linmagan elektronlar sistemasi konyugirlangan qo'sh bog'dagi π -elektronlar sistemasi bilan tutashib ketadi, besh a'zoli halqaning barqarorligi ortadi:



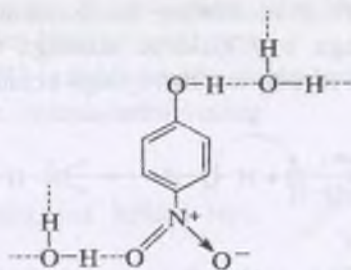
17-misol. o-Nitrofenol suv bug'i bilan haydaladi, p-nitrofenol esa suv bug'i bilan haydalmaydi. Nega?

Yechish:

Nitrofenol izomerlarining tuzilish formulalarini va ularda hosil bo'lishi mumkin bo'ladigan vodorod bog'lanishlarni tasvirlaymiz:



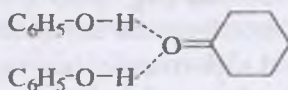
Ko'rinib turganidek, o-nitrofenolda ichki molekulyar vodorod bog'lanishning vujudga kelishi uning keyingi o-nitrofenol molekulasini bilan assotsialanmasligiga va suv bilan vodorod bog' hosil bo'lmazligiga sabab bo'ladi. p-Nitrofenol molekullararo vodorod bog' va suv bilan ham molekullararo vodorod bog' hosil qiladi:



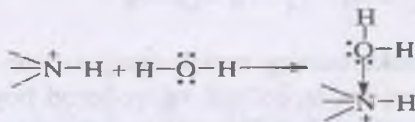
Suv bug'i bilan haydalishning osonligi suvning qaynash haroratida modda bug'ining qanchalik uchuvchanligiga bog'liq. m- va p-nitrofenollardagi molekulalararo vodorod bog'lanishning mavjudligi ular bug'larining uchuvchanligini kamaytiradi va suv bug'i yordamida haydash imkoniyatini bermaydi.

Ichki molekulyar vododod bog'lari bilan bog'langan hajmi kichik bo'lgan o-nitrofenol molekulasida esa suv bug'lari bilan oson haydaladi.

Organik birikmalarda yuqoridagilardan tashqari quyidagi tipda vodorod bog'lanishlarni kuzatish mumkin:

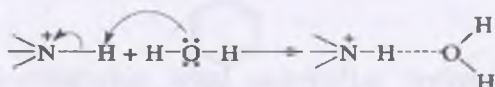


Ammoniy tuzlari gigroskopik birikmalar hisoblanadi. Ammoniy tuzlari molekulasidagi azot atomi elektronga taqchil bo'lib qolganligi uchun ular elektronga boy molekulani o'ziga tortib oladi, shu jumladan, suv molekulasini ham. Suv molekulasini tortilganda kislorod atomidagi bo'linmagan elektronlarning azot atomining bo'sh energetik pog'onasiga tortilishi natijasida quyidagi bog'lanish vujudga keladi deb o'ylash mumkin:



Ammo, uchlamchi azot atomiga azot atomining taqsimlanmagan 2S orbitaldagi elektronlari va bo'sh yacheykali vodorod atomi hisobiga hosil bo'lgan donor-akseptor bog'laridagi elektronlar zichligi azot atomining elektronga taqchilligi bois unga tomon siljiydi. Bu

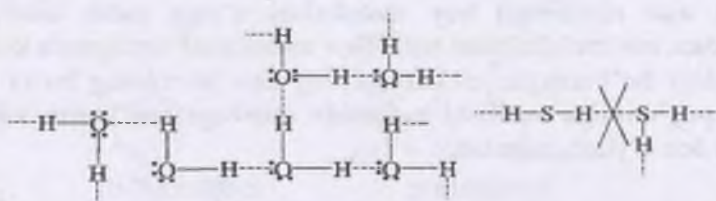
ning natijasida vodorod atomining harakatchanligi ortib suv molekulasidagi elektronga boy kislorod atomiga tortiladi va natijada molekulararo vodorod bog‘lanish vujudga keladi:



18-misol. Suvning molekulyar massasi 18 g/mol, vodorod sulfidniki esa 34 g/mol. Ma‘lumki, moddalarning molekulyar massasi ortishi bilan ular gaz holatdan suyuq holatga, suyuq holatdan qattiq holatga o‘tadi. Albatta bu fikr tegishli sinf birikmalarining gomologik qatoriga tegishliku deyish mumkin. SHunday bo‘lsa “Nega suv oddiy sharoitda suyuq, vodorod sulfid gaz” degan savolga qanday javob berish mumkin ?

Yechish:

Bu savolga vodorod bog‘lanish yuzasidan javob berish o‘rinlidir. Suv molekulasida molekulararo vodorod bog‘lar mavjud. Odatdagi sharoitda iste‘mol qilinadigan suvda taxminan 100 ta molekulaning o‘zaro molekulararo vodorod bog‘ hosil qilib bog‘langanligi aniqlangan. Vodorod sulfid molekulasida esa vodorod bog‘lanish mavjud emas. Sababi, oltingugurt elektrmanfiylikining kichikligidir. Shuning uchun vodorod atomi boshqa molekuladagi oltingugurt atomi bilan vodorod bog‘ hosil qilmaydi:



100 ta suv molekulasiining molekulyar massasi katta bo‘lganligi sababidan suv suyuq holda bo‘ladi va vodorod bog‘ni uzish uchun kam energiya talab qilinsada 100 ta suv molekulasida o‘rtasidagi har bir vodorod bog‘ni uzish uchun ancha energiya talab qiladi. Shuning uchun suvni qaynatish uchun haroratni 100°C gacha ko‘tarish talab qilinadi. Ma‘lum bir sharoitda suvning qaynash harorati 100°C dan

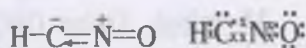
past bo'lishi aniqlangan. Bunga sabab, shu sharoitdagi suv molekulari soni 100 tadan kamligi aniqlangan.

19-misol. CHNO tarkibli barcha ochiq zanjirli birikmalarining struktura va elektron formulalarini yozing.

Yechish:

1. Sian kislotasi.
Erkin holda ham, tuz holida ham mavjud.
$$\text{H}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N} \quad \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{C}::\ddot{\text{N}}:$$
2. Izotsian kislotasi.
Efirlar holida uchraydi.
$$\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O} \quad \text{H}::\ddot{\text{N}}::\text{C}::\ddot{\text{O}}::$$
3. Qalldiroq kislota.
Tuzlar holida uchraydi
$$\text{H}-\text{O}-\text{N}^+\equiv\text{C}^- \quad \text{H}:\ddot{\text{O}}::\text{N}^+::\text{C}^-:$$
4. Nitril oksidi
$$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}^+\rightarrow\ddot{\text{O}}^- \quad \text{H}::\text{C}::\text{N}^+::\ddot{\text{O}}^-:$$

yoki



20-misol. Metilazid CH₃N₃ molekulasida uchchala azot atomi diazometan molekulasidagi uglerod va azot atomlari kabi bitta to'g'ri chiziqli joylashishi ma'lum bo'lsa ularning struktura va elektron formulalarini yozing.

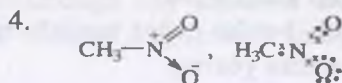
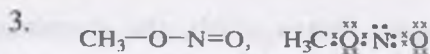
Yechish:

1.
$$\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}=\text{N} \quad \text{H}_3\text{C}::\ddot{\text{N}}::\text{N}::\ddot{\text{N}}::$$
2.
$$\text{CH}_3-\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{N}}\equiv\text{N} \quad \text{H}_3\text{C}::\ddot{\text{N}}::\ddot{\text{N}}::\text{N}::$$

21-misol. Dimetilsulfoksid, dimetilformamid, metilnitrit, nitrometan molekularining struktura va elektron formulalarini yozing.

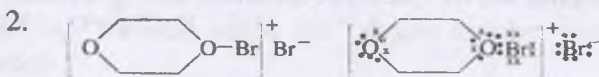
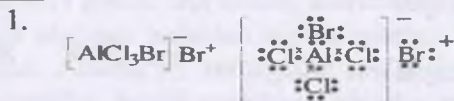
Yechish:

1.
$$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{CH}_3, \quad \text{H}_3\text{C}::\ddot{\text{S}}::\ddot{\text{O}}::\text{CH}_3$$
2.
$$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{CH}_3)_2, \quad \text{H}::\text{C}::\ddot{\text{O}}::\text{N}(\text{CH}_3)_2$$



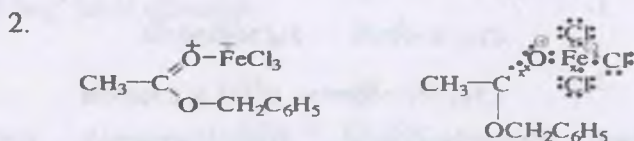
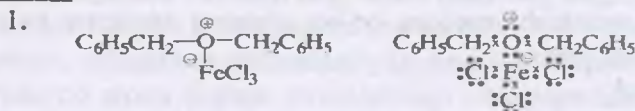
22-misol. Alyuminiy xloridning va dioksanning brom bilan hosil qilgan komplekslarining struktura va elektron formulalarining yozing.

Yechish:



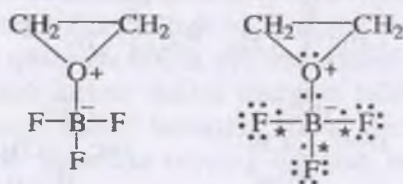
23-misol. Temir (III) xloridning dibenzil efiri va benzilatsetat bilan hosil qilgan komplekslarining struktura va elektron formulalarini yozing.

Yechish:

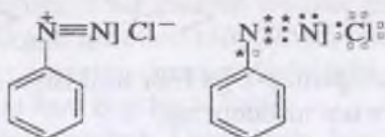


24-misol. Etilen oksidining bor (III) fluorid bilan hosil qilgan kompleksi, fenildiazoniylxlorid, protonlangan guanidinning va piridin-N-oksidning tuzilish va elektron formulalarini yozing.

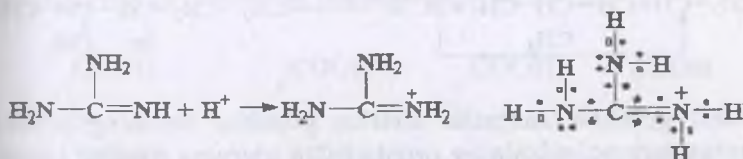
Yechish:



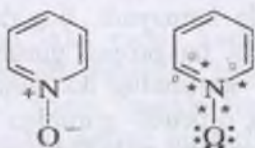
Etilen oksidining bor (III) florid bilan hosil qilgan kompleksi



Fenildiazoniylxlorid

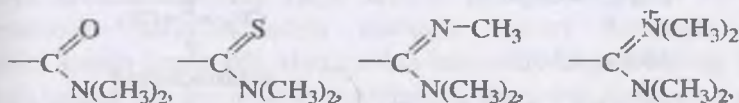


Protonlangan guanidin



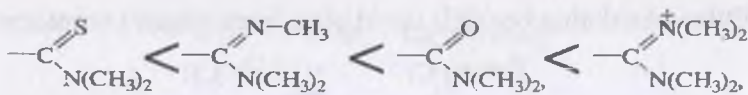
Piridin-N-oksidi

25-misol. Quyidagi guruhlarni ularning manfiy induksion ta'siri ortib boruvchi qatorga joylashtiring.



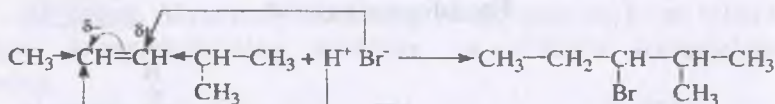
Yechish:

Ma'lumki, manfiy induksion ta'sirning kuchi element atomining elektrmanfiylik xossasi va uning musbat zaryadi ortishi bilan ortadi. Yuqorida keltirilgan qatorning so'ngida keltirilgan guruhda azot atomining zaryadi ortgan, ya'ni azot atomida elektronga taqchillik ortgan. Shuning uchun u molekulaning boshqa qismiga kuchli manfiy induksion ta'sir ko'rsatadi. Qolgan guruhlarning manfiy induksion ta'siri esa guruh tarkibida element atomlarining elektrmanfiylik qiymatlari ortishi bilan ortadi va bu guruhlarning manfiy induksion ta'siri quyidagi qatorda ortib boradi:

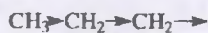


26-misol. 4-metilpenten-2 ga HBr birikishining asosiy yo'nalishi sxemasini yozing va uni tushuntiring.

Yechish:



Alkil guruhlar zanjirida metilen guruhlar sonining ortishi va zanjirning tarmoqlanishining ortishi bilan ularning musbat induksion ta'siri ortadi. Ta'kidlab o'tish kerakki, induksion ta'sirning mezomer ta'sirdan farqli tomoni shuki, induksion ta'sirning kuchi bir bog'dan ikkinchi bog'ga o'tganda kamayadi, bog'dan bog'ga o'tib so'nib boradi. Bunga misol qilib, izo-propil- guruhning n-propil- guruhga nisbatan, uchlamchibutil- guruhning ikkilamchibutil- guruhga nisbatan, neopentil- guruhning n-pentil- guruhiga nisbatan musbat induksion ta'sirining kuchli ekanligini ta'kidlab o'tish mumkin:



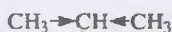
n-propil-



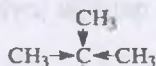
ikkilamchibutil-



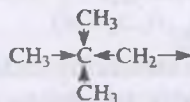
n-pentil-



izopropil-



uchlamchibutil-



neopentil-

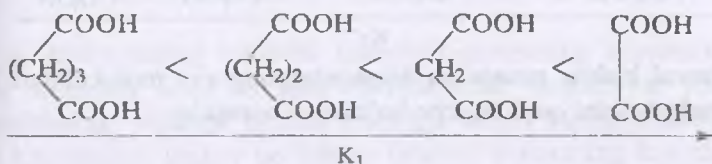
27-misol. Shovul, malon, qahrabo va glutar kislotalarni ularning birinchi va ikkinchi dissotsiatsiya konstantalarining ortib borish qatoriga joylashtiring.

Yechish:

Karbon kislotalarning kislotaliligi karboksil guruhdagi vodorod atomining oson dissotsiatsiyaga uchrashi bilan belgilanadi. Dissotsiatsiya jarayonining tezligiga karboksil guruhdagi vodorod

atomining faollashishiga ta'sir etuvchi kuchlar bilan birgalikda suv molekulasining vodorod atomini olib chiqib ketishi, hamda hosil bo'ladigan kislota anionini barqarorlashtirishi fazoviy jihatdan qanchalik qulayligiga ham bog'liq bo'ladi.

Dastlab keltirilgan karbon kislotalarda hosil bo'lishi mumkin vodorod bog'lanishlar hisobga olmagan holda ularning kislotalik xossasini quyidagi qatorlarda ifodalashimiz mumkin:

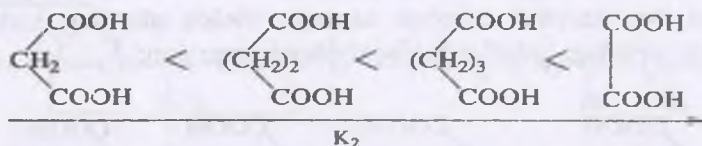


Yuqorida keltirilgan ikki asosli karbon kislotalarda birinchi karboksil-guruh bo'yicha dissotsiatsiya konstantalarining (K_1) ortib borishini ikki karboksil guruh orasida metilen guruhlarning soni ortishi bilan karboksil guruhlarning bir-biriga nisbatan elektronoakseptor guruh sifatidagi $-I$ ta'sir qilishining kamayishi bilan izohlash mumkin. Metilen guruhlarning elektronodonor xususiyati hisobiga karboksil- guruhdagi vodorod atomining harakatchanligi kamayadi. $-\text{COO}^-$ guruhining $+I$ ta'sirini hisobga olgan holda ikkinchi dissotsiatsiya konstantalarining (K_2) birinchi karboksil- guruh bo'yicha dissotsiatsiya konstantalariga nisbatan teskari tomonga qarab ortishini kutish kerak edi. Haqiqatdan ham $-\text{COO}^-$ guruhining ta'siri masofa ortgan sari kamayib borganligidan K_2 malon kislotadan glutar kislotaga tomon ortib boradi:

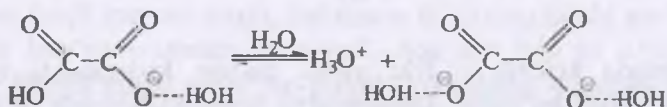


Ammo, karbon kislotalarning kuchiga ikkinchi ta'sir etuvchi omil- suv molekulasining kislota anioni bilan vodorod bog' hosil qilib uni barqarorlashtirishi dissotsilanishga ijobiy ta'sir ko'rsatadi. Karboksilat anionining suv molekulasini bilan vodorod bog' hosil qilishi fazoviy jihatdan qanchalik qulay bo'lsa, tegishli karbon kislota birinchi yoki ikkinchi dissotsiatsiya konstantalari ham (jumladan kislotaliligi ham) yuqori bo'ladi va yuqorida keltirilgan

dikarbon kislotalar orasida shovul kislotalarning birinchi va ikkinchi dissotsiatsiya konstantalari (jumladan kislotaligi ham) yuqori bo'lad. SHuning uchun yuqoridagi kislotalarning ikkinchi dissotsiatsiya konstantalari quyidagi qatorda ortib boradi:



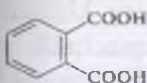
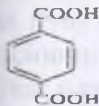
Shovul kislota mono- va dianionlarining suv molekulari bilan barqarorlashishini quyidagicha ko'rsatish mumkin:



Bundan tashqari, malon va ftal kislotalarida kislotalikning yuqori ekanligi ularning birinchi bosqichda dissotsialanishidan hosil bo'lgan anionlarning ichki molekulyar vodorod bog'ining hosil bo'lishi xisobiga barqarorlashishidir.

Quyidagi jadvalda keltirilgan dikarbon kislotalarning fizik doimiyliklari va kislota ko'rsatkichlari yuqoridagi fikrlarni tasdiqlaydi:

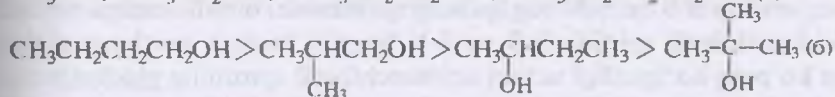
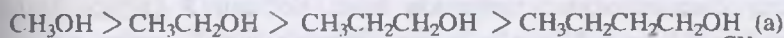
Kislota nomi va formulasi	Suyuqlanish harorati, °C	20°C da eruvchanligi, g/100 g H ₂ O	pK _{a1}	pK _{a2}
Shovul kislota (COOH) ₂	189	9	1,27	4,27
Malon kislota CH ₂ (COOH) ₂	136	74	2,85	5,70
Yantar kislota HOOC-(CH ₂) ₂ COOH	185	6	4,21	5,64
Glutar kislota HOOC-(CH ₂) ₃ COOH	98	64	4,34	5,41
Adipin kislota HOOC-(CH ₂) ₄ COOH	152	2	4,43	5,41

Fitl kislotasi 	200	0,7	2,98	-
Tereftal kislotasi 	425 (yopiq kapilyarda)	0,002	3,51	-

Fitl kislotasining birinchi karboksil-guruhining dissotsiatsiyalanishi natijasida hosil bo'lgan anionda ichki molekulyar vodorod bog'lanishning vujudga kelishi hisobiga anion barqarorlashadi va uning kislotalliligi yuqori bo'lishiga (shovul kislotaning kislotalliliga yaqin) sabab bo'ladi.

28-misol. Metil-, etil-, n-propil- va n-butil spirtlari qatorida (δ) yoki n-butil-, izobutil-, ikkilamchibutil- va uchlamchibutil spirtlari qatorida kislotallilikning ortib borish tartibini ko'rsating.

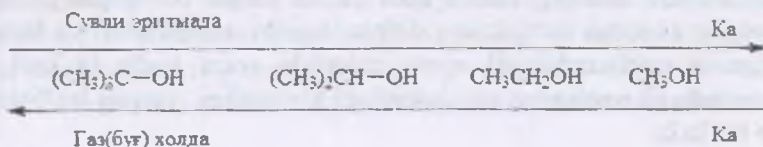
Yechish:



Vodorod atomi birikkan element atomiga qanchalik elektron zichlik ko'p kelsa, bu atom vodorod atomini shunchalik kuchsiz tortadi. Natijada unga birikkan vodorod atomining dissotsiatsiyalanishi shunchalik kam bo'ladi. Alkil- guruhlarning musbat induksion ta'sirini hosibga olgan holda (a) qatorda metil spirtining kislotallik xossasi yuqoridir. Birikmaning kislotallik xossasi turli omillarga bog'liq. Quyida keltirilgan misollar fikrimizni tasdiqlaydi.

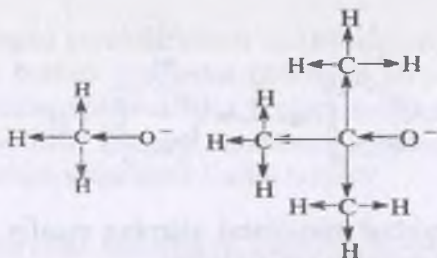
29-misol. Metil-, etil-, izopropil-, uchlamchibutil spirtlarni ularning a) suvli eritmada, b) gaz holdagi dissotsiatsiya konstantalarining ortib borish qatoriga joylashtiring.

Yechish:



Umuman olganda moddalarning kislotali xossasi asos ishtirokida yoki biror erituvchida namoyon bo'ladi. Moddalarning kislotaliligi odatda ularning suvdagi eritmalarida protonlarni qanchalik oson ajratib berishi orqali aniqlanadi. Moddalarning kislotalik xossasi turli erituvchilarda turlicha bo'ladi, chunki erituvchilarning asosiligi har xil bo'ladi. Yuqorida keltirilgan spirtlar kislotaligining suvli eritmada ortib borish qatorini quyidagicha tushuntirishimiz mumkin. Suv proton erituvchi bo'lganligi uchun spirtning dissotsiatsiyasi natijasida hosil bo'lgan $R-O^-$ anionni solvatlaydi. Yuqorida keltirilgan spirtlar orasida metil spirtining dissotsiatsiyasi natijasida hosil bo'lgan SN_3-O^- anionni suvning solvatlashi fazoviy qiyinchiliklarsiz tez va oson kechadi. SHu o'rinda ta'kidlash kerakki, moddaning kislotaligi tegishli erituvchida dissotsiatsiyasi natijasida hosil bo'lgan anionni qanchalik tez va oson bog'lab olish yoki solvatlash mumkin bo'lsa, shu birikmadan shunchalik osonlik bilan proton ajralib chiqadi. Buning natijasida esa birikmaning kislotalik xossasi yuqori bo'ladi.

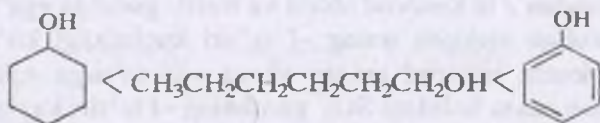
Gaz holatda yuqoridagi spirtlarning kislotaliligi suvli eritmada kislotaligi qatoriga nisbatan teskari qatorda ortib boradi. Gaz holatda spirtning dissotsiatsiyasi natijasida hosil bo'lgan $R-O^-$ anionning barqarorligi S-S va S-N bog'larning qutblanishi orqali amalga oshadi. Uchlamchibutil spirtida S-S va S-N bog'lar boshqa spirtlarga nisbatan ko'proq bo'lganligi uchun uchlamchibutil spirtining gaz holatdagi kislotaligi ushbu birikmalar orasida yuqoridir. Oddiyroq tushuntirib o'tadigan bo'lsak, spirtning dissotsiatsiyanishi natijasida hosil bo'ladigan $R-O^-$ anioni kuchsiz +I ta'sirga ega bo'lganligi uchun bu anionda to'plangan elektron zichlik alkil guruhlar tomonga siljiydi. Hosil bo'lgan anion yuqori haroratda barqarorlikka intilib kislород atomida to'plangan elektron zichlik butun molekuladagi element atomlari o'rtasida teng taqsimlanadi. Ta'kidlash kerakki, $R-O^-$ anionda to'plangan elektron zichlik S-S va S-N bog'lari orasida qanchalik tez va oson taqsimlansa, delokallashsa gaz holatda tegishli birikmaning kislotaliligi shunchalik yuqori bo'ladi. Bizga ma'lumki, induksiya ta'sirining kuchi sigma bog'lar orqali amalga oshganligi uchun so'nib boradi. Shuning uchun alkil guruh zanjiri tarmoqlangan sari to'plangan elektron zichlikning delokallanishi osonlashadi va bu delokallanish uchlamchibutil spirti anionida oson sodir bo'ladi va uchlamchibutil spirtining gaz holatdagi kislotaligi yuqori bo'lishiga sabab bo'ladi:



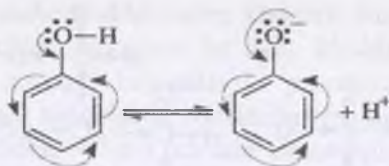
Moddalarning kislotaliligi to'g'risida fikr yuritar ekanmiz aytish lozimki, qaysi birikmada vodorod atomining dissotsiatsiyanishi oson bo'lsa shu birikmaning kislotaliligi yuqori bo'ladi. Vodorod atomi qachon, qanday hollarda oson dissotsiatsiyanadi degan savol tug'iladi. Bu savolga vodorod atomi kuchli elektrmanfiy element atomlariga bog'langan hollarda harakatchan bo'ladi deb javob berib qo'yishimiz etarli bo'lmaydi. Modda dissotsiyalangandan keyin hosil bo'lgan anion qanchalik barqaror bo'lsa yoki hosil bo'lgan anionni boshqa erituvchilar bilan oson solvatlash mumkin bo'lsa vodorod atomi tez ajralib chiqadi deb aytish mumkin.

30-misol. Geksanol-1, siklogeksanol va fenollarni ularning kislotalilik xossasi ortib borish tartibida joylashtiring. Javoblaringizni izohlang.

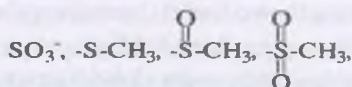
Yechish:



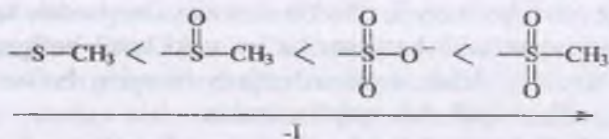
Siklogeksanol halqasida metilen guruhlarining +I ta'siri geksanol-1 molekulasidagi metilen guruhlarining +I ta'siriga nisbatan kuchli. Shuning uchun siklogeksanolning kislotaliligi geksanol-1 ning kislotaligiga nisbatan past. Fenolning kislotaliligi bu moddalar orasida yuqori ekanligini kislorod atomining -I ta'sir ko'rsatishiga qaramasdan undagi bo'linmagan elektron juftlarining aromatik halqadagi π -elektronlar sistemasi bilan tutashib ketishi, ya'ni +M ta'siri hisobiga fenolyat ionining qarorliligi ortishi va buning natijasida vodorod atomi dissotsiatsiyanishining ortishi bilan izohlash mumkin:



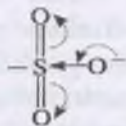
31-misol. Quyidagi guruhlarni ularning manfiy induksion ta'sirining ortib borish qatoriga joylashtiring.



Yechish:

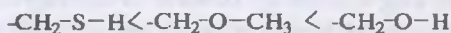


Keltirilgan guruhlarda oltingugurt atomiga birikkan element atomlarining elektrmanfiyligi qanchalik katta bo'lishi va bu element atomlarining soniga ko'ra ularning -I ta'siri ortib borgan. Ammo, uchinchi o'rinda keltirilgan $-\text{SO}_3^-$ guruhda 3 kislorod atomi bo'lishiga qaramasdan 2 ta kislorod atomi va metil- guruhga ega bo'lgan $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ guruhga nisbatan uning -I ta'siri kuchsizligi ko'rsatilgan. Yuqoridagi ionda kislorod anioni +I va +M ta'sirga ega bo'ladi, shuning uchun anion holidagi SO_3^- guruhning -I ta'siri kamayadi:



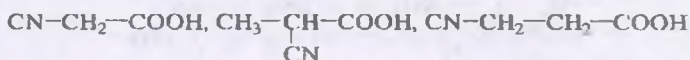
32-misol. Quyidagi guruhlarni ularning manfiy induksion ta'siri ortib boruvchi qatorga joylashtiring: $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}$.

Yechish:

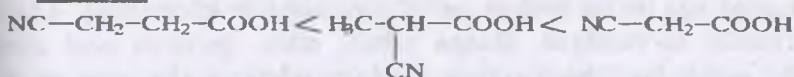


Ta'sir qilayotgan guruh tarkibida elektrmanfiyligi yuqori bo'lgan element atomiga boshqa tomondan qanchalik ko'p elektron zichlik tortilsa bu guruhning molekulaning boshqa qismiga $-I$ ta'siri shunchalik kuchsiz bo'ladi. Element atomining elektrmanfiyligi yuqori bo'lsa uning $-I$ ta'siri shunchalik kuchli bo'ladi.

33-misol. Quyidagi kislotalarni ularning dissotsilanish konstantalarining ortib borish qatoriga joylashtiring:

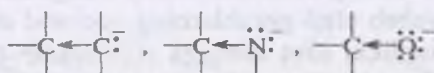


Yechish:

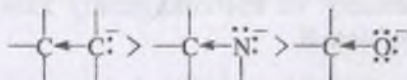


Kuchli $-I$ ta'sirga ega bo'lgan $-\text{C}\equiv\text{N}$ guruhi karboksil guruhga qanchalik yaqin bo'lsa shunchalik kuchli $-I$ ta'sir bilan elektron zichlikni o'ziga tortadi. Natijada karbon kislotalaning kislotaliligi ortadi.

34-misol. Quyidagi anionlar kuchli $+I$ ta'sirga ega bo'lgan guruhlar hisoblanadi. Ularni $+I$ ta'siri ortib boruvchi qatorga joylashtiring:

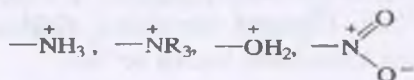


Yechish:

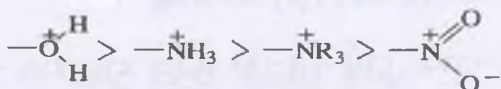


Anionlar barqarorlikka intilishi natijasi $+I$ ta'sirni namoyon qiladi. Anionda to'plangan elektron zichlikning delokallanishi qanchalik qiyin bo'lsa anionning $+I$ ta'siri shunchalik kuchli bo'ladi. Anionlardagi elektron zichlikning delokallanishi manfiy zaryadlangan element atomining elektrmanfiyligiga bog'liq bo'lib, uning elektrmanfiyligi qanchalik kichik bo'lsa bu anionning $+I$ ta'siri shunchalik kuchli bo'ladi.

35-misol. Quyidagi kationlar kuchli -I ta'sirni namoyon qiladi. Ularni -I ta'siri ortib boruvchi qatorga joylashtiring:



Yechish:



Ushbu qatorda nitro- guruhning kuchli -I ta'sir ko'rsatish xossasiga ega bo'lsa boshqa guruhlariga nisbatan kuchsizroq -I ta'sir ko'rsatishi ko'rsatilgan. Bunga sabab, nitro- guruhda azot atomi yarim qutbli bog' hosil qilishi hisobiga odatdagi sharoitda musbat zaryadlangan bo'ladi. Boshqa azot atomi tutgan guruhlarda azot atomining taqsimlanmagan elektronlari hisobiga donor-akseptor bog' hosil qilishi hisobiga musbat zaryadlanib qolgan. Nitro- guruh azot atomidagi musbat zaryad qiymati ammoniy va trialkilammoniy ionlarida azot atomining musbat zaryad qiymatlaridan pastroq bo'ladi. Shuning uchun ammoniy va trialkilammoniy ionlari kuchliroq -I ta'sir bilan molekulaning boshqa qismidan elektron zichlikni o'ziga tortadi. Ammoniy ionining trialkilammoniy ioniga nisbatan kuchliroq -I ta'sir qilishiga sabab alkil guruhlarining vodorod atomiga nisbatan kuproq elektron zichlikni azot atomiga siljitishidir. Oksoniy kationi tarkibidagi kislorod atomining elektranfiyligi katta bo'lgani uchun oksoniy kationi ammoniy va trialkilammoniy kationlariga nisbatan kuchliroq -I ta'sir ko'rsatadi.

36-misol. Quyidagi guruhlarni a) +I b) -I ta'sirlari ortib boruvchi qatorga joylashtiring.

A) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$, CH_3- , CH_3CH_2-

B) $-\text{NH}_2$, $\text{Cl}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, C_6H_5- , $-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOCH}_3$, $\text{F}-$, $-\text{CN}$

Yechish:

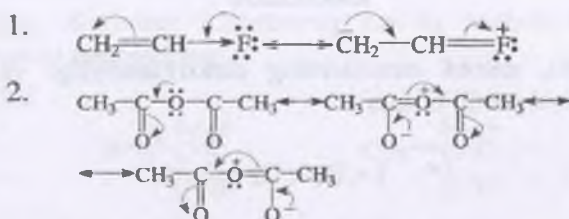
A) $(\text{CH}_3)_3\text{C}- > (\text{CH}_3)_2\text{CH}- > \text{CH}_3\text{CH}_2- > -\text{CH}_3$ (elektronodonorligi kamayib boradi)

B) $< \text{SH}_2=\text{CH}- < \text{C}_6\text{H}_5- < -\text{NH}_2 < -\text{OH} < -\text{COOCH}_3 < \text{Cl}- < \text{F}- < -\text{CN} < -\text{NO}_2$

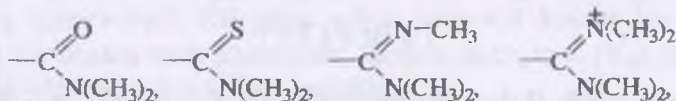
(elektronoakseptorligi ortib boradi)

37-misol. Vinilftorid va sirka kislota angidridining mezomer struktura formulalarini yozing.

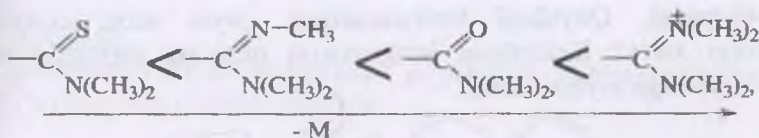
Yechish:



38-misol. Quyidagi guruhlarini ularning manfiy mezomer ta'siri ortib boruvchi qatorga joylashtiring.

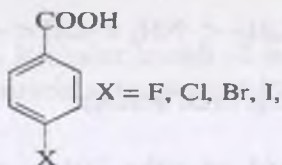


Yechish:

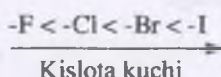


Ta'sir qiluvchi guruh tarkibidagi element atomlari elektrmanfiyligining va musbat zaryadining ortishi uning -I induksion va -M mezomer ta'sirini oshiradi. Azot atomining bo'linmagan elektron juftlari hisobiga donor-akseptor bog' hosil qilishi va musbat zaryadlanishi natijasida u kuchli -M ta'sir ko'rsatadi.

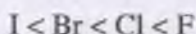
39-misol. Quyidagi kislotalarni ularning kislotali kuchi ortib borish qatoriga joylashtiring.



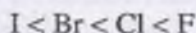
Yechish:



Ma'lumki, galoid atomlarining elektrmanfiyligi va $-I$ ta'siri quyidagi qatorda ortib boradi:

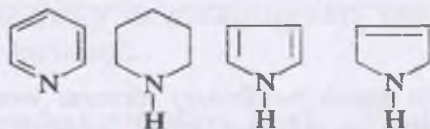


Ularning benzol yadrosiga ko'rsatadigan $+M$ ta'siri ham shu qatorda ortib boradi:

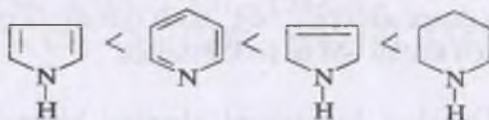


Bunga sabab, II davr elementlari bo'lgan uglerod va fluor atomlari elektronlarining tutashishi V davr elementi I atomlari elektronlari bilan tutashishidan oson bo'ladi.

40-misol. Quyidagi birikmalardagi qaysi azot atomining asosiligi katta? Keltirilgan birikmalarni ularning asosiligi ortib borish qatoriga joylashtiring.



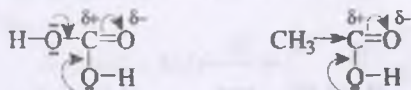
Yechish:



Qaysi birikmadagi azot atomida elektron zichlik qanchalik ko'p to'plangan bo'lsa shu birikmaning asosiligi shunchalik yuqori bo'ladi. Pirrol azot atomining bo'linmagan elektron juftlari halqa qo'sh bog' elektronlari bilan tutashib ketishi natijasida uning asosiligi yo'qoladi. Piritinda esa azot atomining elektronlari sp^2 -gibridlanishda. Shuning uchun birikmalarning asosiligi yuqoridagi qatorda ortib boradi.

41-misol. Karbonat kislotaning barcha karbon kislotalardan kuchsiz ekanini tushuntiring.

Yechish:

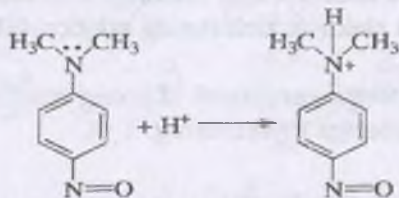


Kislota kuchi darajasini belgilovchi karbonil uglerod atomidagi musbat zaryadni metil- guruhiga nisbatan N-O-guruhining +M ta'siri ko'proq kamaytiradi, SHuning uchun karbonat kislota har qanday karbon kislotadan ham kuchsizdir. Kislota kuchlarini (K_a) solishtirib ham shunday xulosaga kelish mumkin.

42-misol. p-Nitrozo-N,N-dimetilanilinga protonning birikishi qanday sodir bo'ladi?

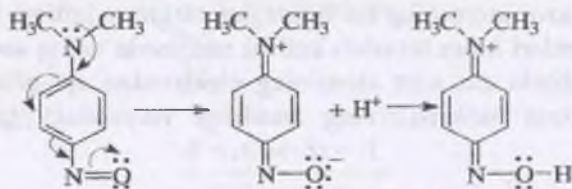
Yechish:

p-Nitrozo-N,N-dimetilanilinga protonning birikishi quyidagicha sodir bo'ladi deb o'ylash mumkin:



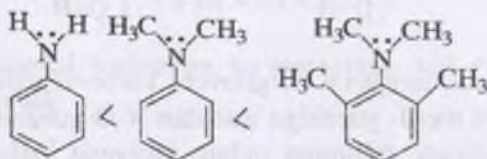
Aslida nitrozo- guruh qo'sh bog'idagi π -elektronlar aromatik halqadagi π -elektronlar sistemasi bilan tutashib, -M ta'sir ko'rsatadi. Buning natijasida molekulada elektronlar zichligi qayta taqsimlanadi va elektron zichlik kislorod atomida to'planadi va proton kislorod

atomiga birikadi. Reaksiyon markaz azot atomidan kislorod atomiga ko'chadi:



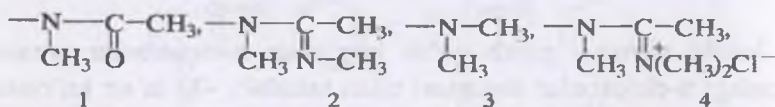
43-misol. Anilin, N,N-dimetilanilin, 2,6-N,N-tetrametil-anilinlarni ularning asosililigi ortib boruvchi qatorga joylashtiring. Javobingizni izohlang.

Yechish:



Anilindagi azot atomining bo'linmagan elektron juftlarining halqadagi π -elektronlar sistemasi bilan tutashib ketishi natijasida uning asosililigi kamayadi. N,N-Dimetilanilinda metil- guruhlarning +I ta'siri hisobiga uning asosililigi anilinnikidan yuqori bo'ladi. 2,6-N,N-tetrametilanilinda dimetilamino- guruh fazoviy qiyinchilik tufayli aromatik halqaga nisbatan ma'lum bir burchak ostida burilgan bo'ladi. Bu holat azotdagi bo'linmagan elektronlarning aromatik halqadagi π -elektronlar sistemasi bilan tutashishini (+M ta'sirni) kamaytiradi. Bu esa asosilikning ortishiga olib keladi. Asosilik azot atomida to'plangan elektron zichlikning miqdori bilan belgilanadi.

44-misol. Quyidagi guruhlarni ularning manfiy mezomer ta'siri (-M) ortib borish qatoriga joylashtiring.



Yechish:

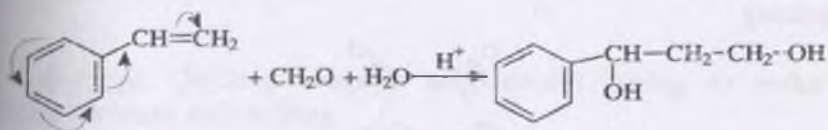
$$3 < 2 < 1 < 4$$

Ta'sir qiluvchi guruh tarkibidagi element atomlarining elektr-manfiyligining va musbat zaryadining ortishi uning $-M$ ta'sirini oshiradi.

45-misol. Stirolni p-holatga $CH_2O + HCl$ aralashmasi yordamida xlormetillash mumkin yoki mumkin emasligini tushuntiring.

Yechish:

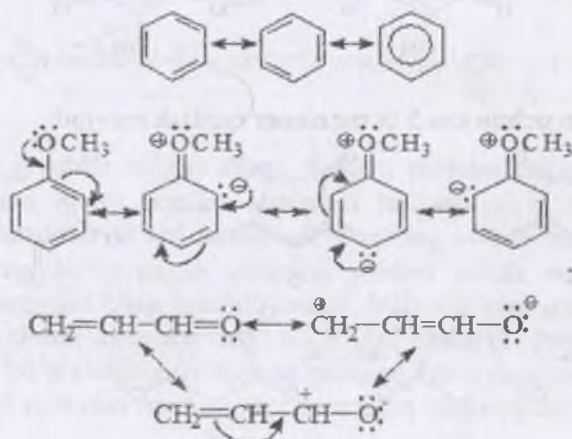
Stirolni bu sharoitda p-holatga xlormetillab bo'lmaydi. Chunki yadrodagı elektron zichlik vinil guruhga tomon siljigan bo'ladi. Shuning uchun reaksiya quyidagicha sodir bo'ladi:

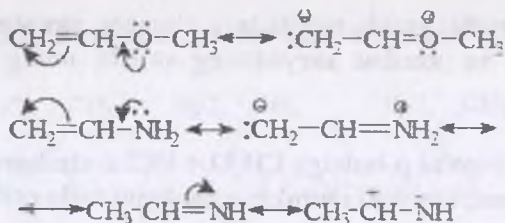


Hosil bo'lgan 1-fenil-1,3-propandiol suvda eriydi. p-Xlormetilstirol esa suvda erimaydi va u hosil bo'lganda pastki moyli qavat moyli qavat bo'lib ajralgan bo'lar edi.

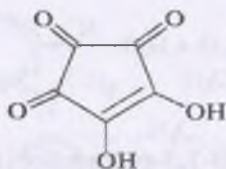
46-misol. Benzol, anizol, akrolein, metilvinilefiri, vinilaminlarning rezonans mezomer formulalarini yozing.

Yechish:



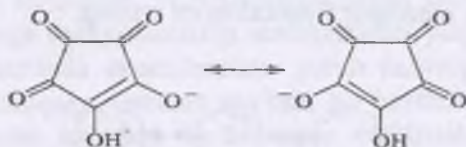


47-misol. Krokon kislotasining mono- va dianionining tuzilish formulalarini yozing. Anionlarning to'yingan mezomer formulalarini yozing. Birinchi va ikkinchi dissotsiatsiya konstantasi bo'yicha fikr bildiring.

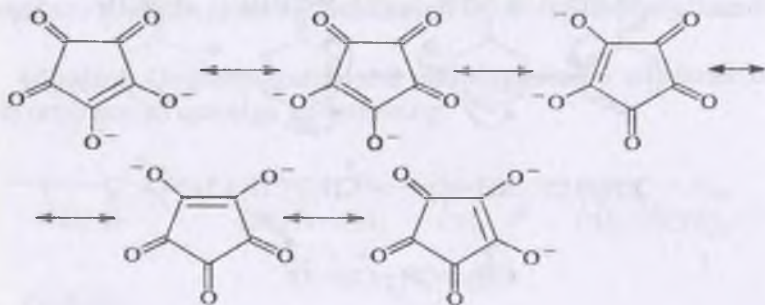


krokon kislota

Yechish: Krokon kislota monoanioani ikkita mezomer tuzilishga ega:

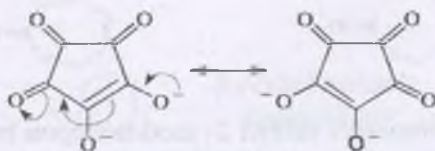


Dianion uchun esa 5 ta mezomer tuzilish mavjud:

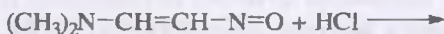


Krokon kislotasi dianionining mezomer formulalaridan ko'rinib turibdiki, manfiy zaryad 5 ta kislorod atomlari o'rtasida teng taqsimlangan. Shuning uchun krokon kislota kuchli ikki asosli kislota hisoblanadi.

Yuqorida keltirilgan bir mezomer holatdan boshqasiga o'tishni quyidagicha tasvirlash mumkin:

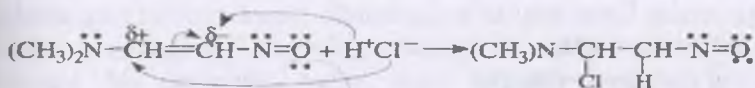
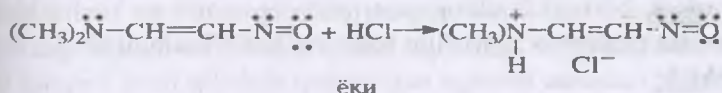


48-misol. Quyidagi reaksiya tenglamasini yozing va reaksiyaning borishini tushuntiring.

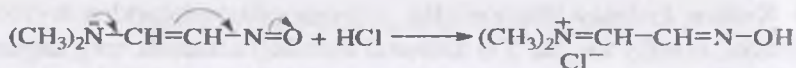


Yechish:

Reaksiyaning borishini quyidagicha tushuntirish mumkin:

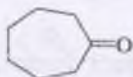


Berilgan javoblar to'g'ri emas. Sababi, molekulaning tarkibida konyugirlangan qo'sh bog'lar sistemasi bo'lganligi uchun $-\text{N}=\text{O}$ guruhining mezomer ta'siri kuzatiladi va uning $-\text{M}$ ta'siri hisobiga azot atomining bo'linmagan elektron juftlari qo'sh bog'dagi π -elektronlar sistemasi bilan tutashib ketadi. Natijada azot atomi kislota protoni bilan donor-akseptor bog' hosil qila olmaydi. Proton molekuladagi eng ko'p elektron zichlik to'plangan kislorod atomiga borib birikadi, ya'ni reaksiyon markaz azot atomidan kislorod atomiga ko'chadi:

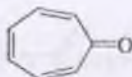


49-misol. Qaysi moddaning dipol momenti katta ekanini tushuntiring:

1.



2.

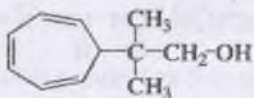


Yechish: Mezomeriya tufayli 2- modda tropon barqaror aromatik strukturaga ega bo'ladi, bu esa uning qutbliligini oshiradi ($N=4n+2$ da $n=1$). Aromatiklikning Xyukkel qoidasiga binoan tropiliy kationi aromatikdir. Siklogeptanon molekulasida esa halqa to'yingan. Shuning uchun uning qutbliligi kichik.

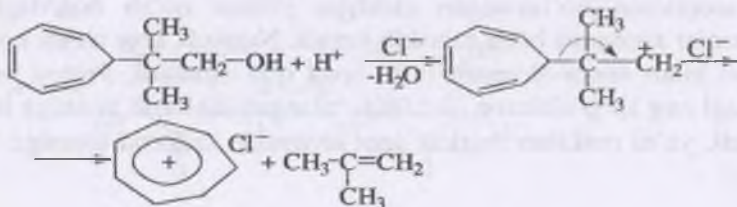


50-misol. 2-Metil-2-siklogeptatrienilpropanol-1 ga kuchli kislota ta'sir ettirilsa qanday o'zgarishlar sodir bo'ladi? Tushuntiring.

Yechish:



2-metil-2-siklogeptatrienilpropanol-1 ga kuchli kislota H_2SO_4 yoki HCl ta'sir ettirilsa u quyidagi o'zgarishlarga uchraydi:



Chunki bunda barqaror aromatik birikma tropiliy kationi ($N=4n+2$ da $n=1$) hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan heptatrienil- (tropiliy) kationida musbat zaryadning qiymatini kamaytirish uchun molekuladagi barcha qo'shbog'lar ishtirok etadi va musbat zaryad barcha uglerod atomlari orasida teng taqsimlanadi. Barcha S-S bog'larining uzunligi bir xil bo'lib qoladi.

51-misol.

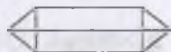
Dyuar
benzoli



Xyukkel benzoli
(benzvalen)



Ladenburgning benzoli (prizman)



Yuqorida keltirilgan benzol uchun taklif qilingan tuzilish formulalarining aromatik uglevodorod emasligini tushuntiring.

Yechish: Bu birikmalarda $N=4n+2$ formulaga javob beruvchi π -elektronlarning siklik delokallanishi mavjud emas. Kekule benzoli deb ataluvchi



tuzilishli uglevodorod bu talabga javob beradi.

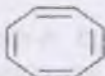
Umumiy xulasa sifatida aytish kerakki, aromatik halqada delokallashgan π -elektronlar soni 2, 6, 10, bo'lishi bilan birgalikda ular halqani hosil qilishda qatnashgan uglerod atomlari o'rtasida teng taqsimlangan bo'lishi kerak. Shundagina halqani hosil qilgan uglerod atomlari orasidagi S-S bog'ning uzunligi bir xil bo'ladi va bu yopiq sistemani biz aromatik halqa deya olamiz. Quyidagi misollar fikrimizni isbotlaydi:



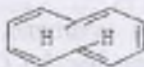
Циклобутадиен-1,3
(4 та π -электрон,
ароматик эмас)



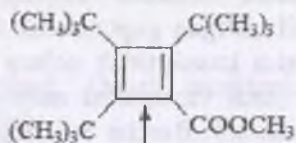
Бензол
(6 та π -электрон,
ароматик)



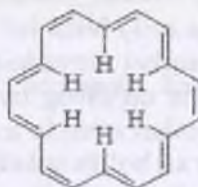
Циклооктатетраен
(8 та π -электрон,
ароматик эмас)



Циклодекапентаен
(10 та π -электрон,
ароматик эмас)



0.151 nm
2,3,4-триизобутил-
1,3-циклобутadiен-1 карбон
кислотанинг метил эфири
(4- та π -электрон, ноароматик)

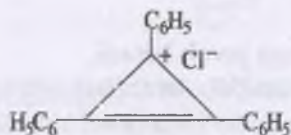


циклооктадекановая
[18] аннулен
(18 та π - электрон,
ароматик)

52-misol. Quyida keltirilgan moddalarning qaysilari aromatik modda ekanini aniqlang.

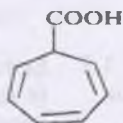
- 1) 1,2,3 - trifenilsiklopropeniliy xlorid
- 2) 2,4,6-siklogeptatrien-1-karbon kislota.

Yechish: Xyukkelning aromatiklik qoidasi $N=4n+2$ ($n=0,1,2,3,\dots,n$)ga muvofiq 1-modda



aromatik moddadir. Bunda $n=0$, $N=2$ dir.

2-modda- 2,4,6-siklogeptatrien-1-karbon kislota halqasidagi $n=1$, $N=6$ bo'lsa ham, halqa yopiq π -elektron sistemasiga ega emas. Demak bu modda aromatik modda emas, balki to'yinmagan kislota, xolos.

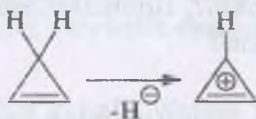


Ushbu moddada aromatik halqadagi π -elektronlar soni 6 ta bo'lishiga qaramasdan barcha C-C bog'lari orasida bog' uzunliklari bir xil emas. Ammo, bu moddadan karboksil guruhning chiqib ketishi natijasida hosil bo'lgan siklogeptatrieniliy kationi aromatiklik xossasiga ega ekanligini yuqorida ko'rdik.



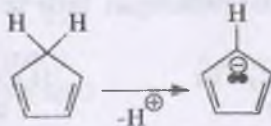
53-misol. Siklopropendan vodorod atomi gidrid holida chiqib ketganda, siklopentadiendan proton chiqib ketganda, siklogeptatriendan vodorod atomi gidrid holida chiqib ketganda qanday ionlar hosil bo'ladi va hosil bo'lgan siklik ionlar aromatiklik xossasini namoyon qiladimi?

Yechish:

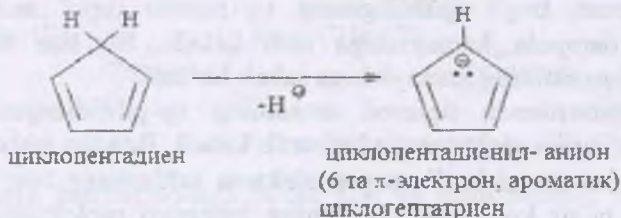
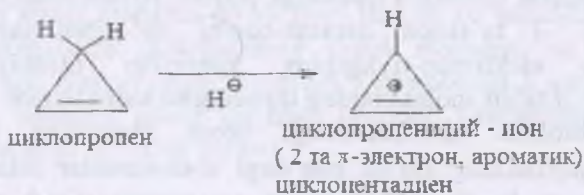


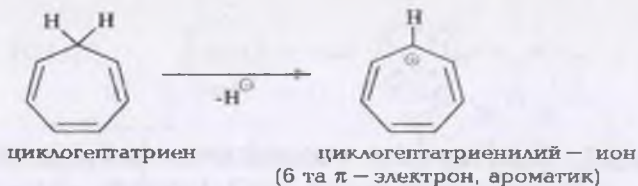
Siklopropen

Siklopropeniliy-ion
(2ta π -elektron,
aromatik
siklopropadien)



Siklopentadien

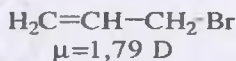
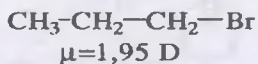




54-misol. Allilbromid va n-propilbromidlarning qaynash harorat-lari 71 va 70°C ga teng. Vinilbromidniki esa 15,8°C. Unga nisbatan etilbromidning qaynash harorati birmuncha yuqori- 38,4°C. Buni qanday izohlash mumkin?. Bromatsetilenning qaynash harorati haqi-da nima deyish mumkin?

Yechish:

Moddaning fizik doimiyliklariga turli omillar ta'sir ko'rsatadi. Jumladan, induksion va mezomer ta'sir, vodorod bog'lanish, fazoviy ta'sir qutblilik va boshqalar shular jumlasidandir. Bu savolga javob berish uchun har bir berilgan moddaning tabiatidan, tarkibidagi ele-ment atomlar tabiatidan, ularning joylashish tartibidan, molekulada atomlarning bir-biriga ko'rsatadigan turli ta'sirlaridan kelib chiqish lozim.

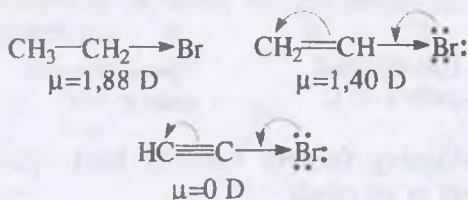


Propilbromid molekulasida brom faqat induksion ta'sir qilishi natijasida molekulaning bir qismida elektron zichlik to'plangan. Shuning uchun molekula qutbliligi yuqori. Allilbromid molekulasida bromning -I ta'siriga qarama-qarshi sp^2 -gibridlangan uglerod atomining elektrman-fiyligining yuqoriligi hisobiga vujudga keladigan -I ta'sir molekulaning qutbliligini kamaytiradi.

Vinilbromid molekulasidagi brom atomining bo'linmagan elektron juftlarining qo'sh bog'dagi π -elektronlar bilan tutashishi uglerod-brom bog'i qutbliligining va modda dipol momentining sezilarli darajada kamayishiga olib keladi. Bu esa moddaning qaynash haroratining kamayishiga sabab bo'ladi.

Bromatsetilenda uglerod atomining sp -gibridlangan holatga o'tishi natijasida elektrmanfiyligi ortib ketadi. Bundan tashqari ikkita π -bog' brom atomi bo'linmagan elektron juftlarining bog'ga tomon siljishiga ta'sir ko'rsatadi. Bularning hammasi molekulaning dipol

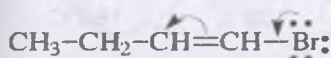
momentining ($\mu \approx 0$) va qaynash haroratining (-2°C) keskin kamayishiga sabab bo'ladi:



Yuqorida keltirilgan birikmalarda moddaning qaynash harorati-ning ortishiga S-Gal bog'ining qanchalik darajada qutblanganligi asosiy sabab bo'ladi.

55-misol. Quyida keltirilgan birikmalarning qaysi birining qaynash harorati yuqori: 1-brombuten-1 va 1-brombuten-2.

Yechish:



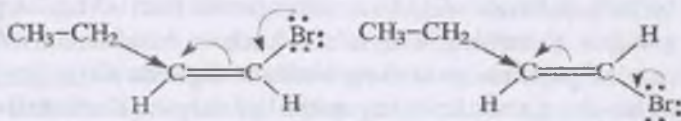
t.қайн.=86,2 $^{\circ}\text{C}$ (цис)

t.қайн.=94,7 $^{\circ}\text{C}$ (транс)

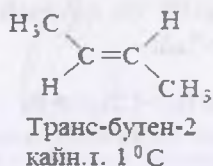
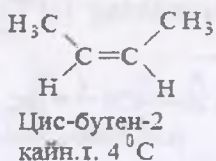


t.қайн.=103,6 $^{\circ}\text{C}$

1-Brombuten-2 molekulasida brom atomi qo'sh bog' tutmagan uglerod atomi bilan bog'langanligi uchun brom atomining ko'rsatadigan -I ta'siriga nisbatan qo'sh bog' teskari yo'nalishda -I ta'sir ko'rsatishi natijasida molekulaning dipol momenti va qutbliligi kamayib ketadi. Ammo uning qutbliligi 1-brombuten-1 ning qutbliligidan katta. Shuning uning qaynash harorati 1-brombuten-1 ning qaynash haroratiga nisbatan yuqori:

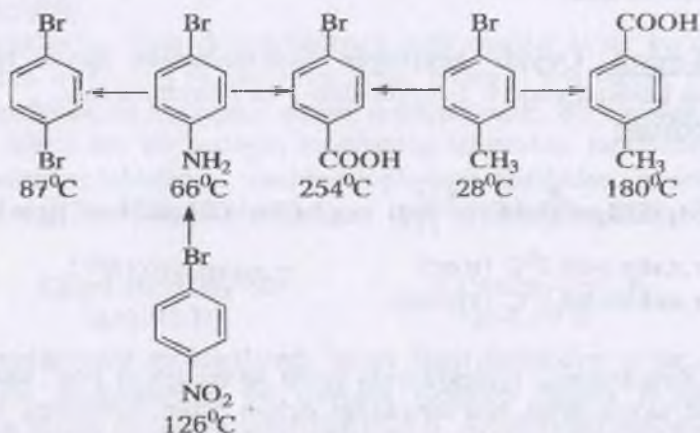


Qaynash haroratlaridagi farqni cis- va trans-buten-2 molekularida ham kuzatish mumkin:



Demak moddaning fazoviy tuzilishi ham uning qutbliligi va qaynash haroratiga ta'sir qiladi.

56-misol. Quyida keltirilgan sxemada molekulaning tarkibiga turli funksional guruhlarining kiritilishi natijasida ularning suyuqlanish haroratlarining o'zgarishini izohlab bering.

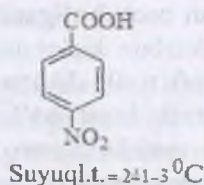
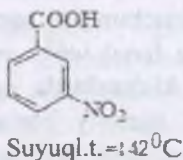
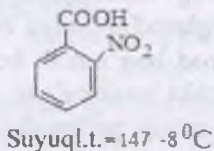
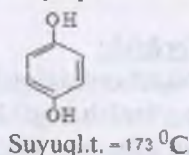
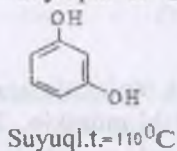
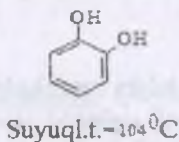
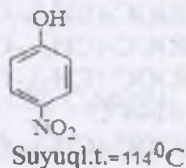
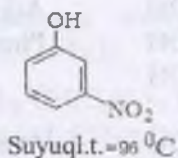
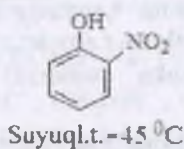


Yechish:

p-Dibrombenzolda ta'sir qiluvchi ikki brom atomining +M ta'sirining bir-biriga qarama-qarshi yo'nalishda ekanligi natijasida moddaning dipol momenti va qutbliligi p-bromanilinga nisbatan pastroq bo'ladi. p-Bromanilinda amino- guruh ham +M ta'sirga ega. Ammo galogen atomining +M ta'siri kuchsiz hisoblanadi. Amino-guruhning o'rniga nitro- guruhning almashtirilganda nitro- guruhning -M ta'siri hisobiga molekulaning qutbliligi ortgan. Karboksil- guruh bo'lganda molekulaning qutbliligi ortadi. p-Metilbenzoy kislotaga nisbatan p-brombenzoy kislotaning suyuqlanish harorati yuqori, chunki bromning mezomer ta'siri hisobiga p-brombenzoy kislotada qutblilik ortadi.

57-misol. a) o-, m- va p-nitrofenol b) o-, m- va p-nitrobenzoy kislota, s) pirokateksin, rezorsin va gidroksinonlarning suyuqlanish haroratlarini solishtiring.

Yechish:



Keltirilgan misollarda funksional guruhlar orto- holatda joylashganda ularda ichki molekulyar, m- va p-holatda joylashgan hollarda esa molekulalararo vodorod bog'lanish vujudga keladi. Ichki molekulyar vodorod bog'lanishni uzish uchun kam energiya sarflanganligi uchun ularning suyuqlanish harorati nisbatan past bo'ladi.

p-Nitrofenol, p-digidroksibenzol (gidroksinon), p-nitrobenzoy kislotalarning suyuqlanish haroratini solishtirilganda hosil bo'lgan molekulalararo vodorod bog'lanishni uzish uchun nisbatan ko'proq energiyaning sarflanishi ularning suyuqlanish haroratining boshqa izomerlariga nisbatan yuqori bo'lishiga sabab bo'ladi.

58-misol. Nima uchun dikarbon kislotalarning gomologik qatorda molekulaning tarkibida uglerod atomlarining soni toq bo'lgan dikarbon kislotalarning suyuqlanish harorati gomologik qatorda o'zidan oldingi o'rinda turgan, molekulasi tarkibida uglerod atomlari soni juft bo'lgan kislotaga nisbatan ancha past bo'ladi?

HOOC-COOH
 $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$
 $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_2\text{-COOH}$
 $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_3\text{-COOH}$
 $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOH}$
 $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_5\text{-COOH}$
 $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$
 $T_{\text{suyuq}} = 144^{\circ}\text{C}$
 $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$

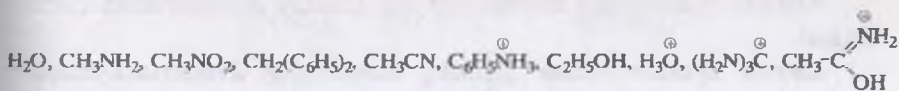
Shavel kislota- $t_{\text{suyuq}} = 189^{\circ}\text{C}$
 Malon kislota- $t_{\text{suyuq}} = 136^{\circ}\text{C}$
 Yantar kislota- $t_{\text{suyuq}} = 185^{\circ}\text{C}$
 Glutar kislota- $t_{\text{suyuq}} = 98^{\circ}\text{C}$
 Adipin kislota- $t_{\text{suyuq}} = 152^{\circ}\text{C}$
 Pimelin kislota- $t_{\text{suyuq}} = 105^{\circ}\text{C}$
 Probka (suberin) kislota-
 Azelain kislota- $t_{\text{suyuq}} = 106^{\circ}\text{C}$

Yechish:

Dikarbon kislotalarda molekulalararo va ichki molekulyar vodorod bog'lanish hosil bo'lishi mumkin. Toq sonli uglerod atomiga ega bo'lgan dikarbon kislotalarda molekula karboksil guruhning biri-biriga yaqinlashib ichki molekulyar vodorod bog' hosil qilishi fazoviy jihatdan oson bo'lganligi uchun toq sonli uglerod atomiga ega bo'lgan dikarbon kislotalarda faqat ichki vodorod bog'lanish hosil bo'ladi. Juft sonli dikarbon kislotalarda esa ichki molekulyar vodorod bog'lanish hosil bo'lishi fazoviy jihatdan qiyin bo'lganligi uchun ularda molekulalararo vodorod bog'lanish hosil bo'ladi. Natijada ularni suyuqlantirish uchun nisbatan ko'proq energiya sarflanadi. Ichki molekulyar vodorod bog'lanishni uzish uchun molekulalararo vodorod bog'lanishni uzishga nisbatan kamroq enegiya talab qilinadi.

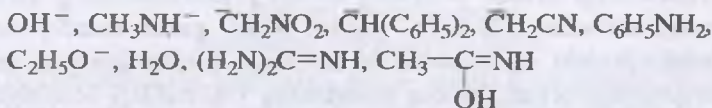
Umumiy xulosa sifatida moddalarning suyuqlanish yoki qaynash haroratlari past yoki yuqoriligini moddaning tuzilishi, tarkibidagi element atomlarining tabiati, funksional guruhlarining ta'siri va ularning joylashish holatlari, ichki molekulyar va molekulalararo vodorod bog'lanish va boshqa omillar asosida izohlash mumkin. Modda qanchalik qutbsiz bo'lsa uning qaynash harorati shunchalik past bo'ladi yoki aksincha. Shuning uchun qutbliligi yuqori bo'lgan molekulani qaynatish uchun ko'p energiya sarf etiladi. Molekula qutbli bo'lganligi uchun unda hosil bo'lishi mumkin bo'dgan molekulalararo vodorod bog'lanishni uzish uchun ham energiyaning sarf etilishi natijasida moddaning qaynash yoki suyuqlanish harorati ortib ketadi.

59-misol. Brensted-Louri ta'rifiga muvofiq quyidagi kislotalarga mos keladigan mezomer asoslarning formulalarini yozing:



Yechish:

$\text{N}-\text{X} \leftrightarrow \text{N}^+ + \text{X}^-$ tenglamaga muvofiq yuqorida keltirilgan kislotalarga quyidagi asoslar mos keladi:



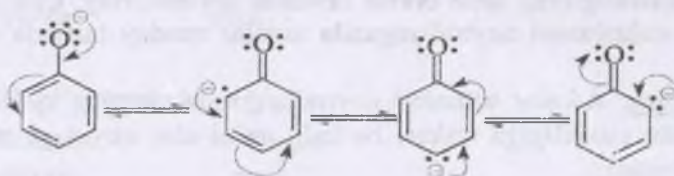
60-misol. Quyidagi birikmalarni ularning kislotaliligi ortib boruvchi qatarga joylashtiring: fenol, etilenglikol, glitserin, izopropil spirti, p-nitrofenol, p-metoksibenzoy kislota.

Yechish:

izopropil spirti < etilenglikol < glitserin < fenol < p-nitrofenol < p-metoksibenzoy kislota

Izopropil spirtiga nisbatan etilenglikol va glitserinning kislotaliligi yuqori ekanligini OH guruhning -I ta'siri hisobiga keyingi OH guruhdagi vodorod atomining harakatchatligining ortishi bilan tushuntirish mumkin. Ayniqsa, bu holat glitserinda yaqqolroq ko'zga tashlanadi. Agar glitseringa 1 mol natriy metali ta'sir ettirilsa o'rtadagi gidroksil-guruhdagi vodorod atomi almashinadi. Bunga sabab, glitserin molekulasining ikki chetidagi OH guruhlarining -I ta'siri hisobiga o'rtadagi OH guruhdagi vodorod atomi faollashadi.

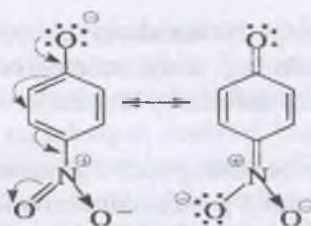
Alifatik spirtlarning kislotaliligidan aromatizatsiya natijasida hosil bo'lgan anionning barqarorligi bilan izohlanadi. Fenol dissotsialanganda hosil bo'ladigan fenolyat anionidagi elektron zichlik aromatik halqadagi π -elektronlar sistemasi bilan tutashishi natijasida anionning barqarorligi ortadi:



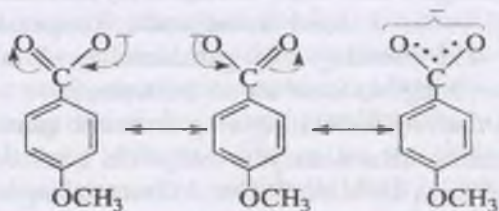
Alifatik spirtlarning anionlarida esa bunday delokallanish cheklangan.

Xulosa sifatida aytish lozimki, moddaning dissotsiatsiyalanishidan keyin hosil bo'lgan anion qanchalik barqaror bo'lsa moddaning kislotalik xossasi shunchalik yuqori bo'ladi. Moddaning kislotalik xossasini yuqoridagi misol izohlab bera oladi.

Fenol yadrosiga elektronoakseptor guruhning kiritilishi natijasida uning kislotaliligi ortadi. SHuning uchun p-nitrofenolning kislotaliligi fenolga nisbatan kislotaligi yuqori. Nitro- guruh manfiy zaryadning delokallanishi osonlashtirishi hisobiga p-nitrofenolyat anionining barqarorligi ortadi, bu esa moddaning kislotaliligi ortishiga olib keladi:

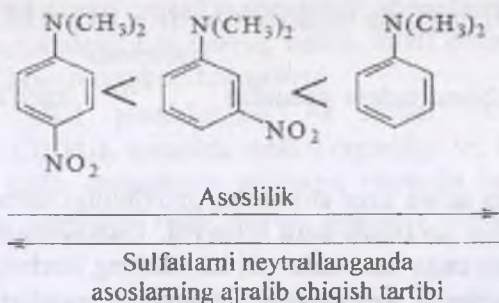


Spirtlarga nisbatan karbon kislota oson dissotsiyanadi. Sababi, karbon kislotada dissotsiatsiyalangandan so'ng qolgan kislota qoldig'idagi manfiy zaryad karboksil guruhdagi ikkita kislorod atomi hisobiga oson delokallashishidir:



61-misol. N,N-Dimetilanilin, m- va p-nitro- N,N-dimetil-anilnlarni asosililigining ortib borish tartibida joylashtiring. Ular sulfatlarning aralashmasi neytrallanganda asoslar qanday tartibda ajralib chiqadi?

Yechish: Asoslar sulfatlari neytrallanganda ularning ajralib chiqish tartibi asosililigiga teskari bo'ladi, ya'ni ular quyidagi tartibda ajralib chiqadi:



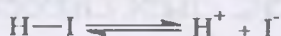
N,N-Dimetilanilin yadrosiga nitro- guruh kiritilganda bu guruh elektronoakseptor guruh bo'lganligi uchun elektron zichlikni o'ziga tortishi natijasida asoslilikni kamaytiradi. Shuning uchun berilgan birikmalar orasida N,N-dimetilanilinning asosliliigi yuqori hisoblanadi.

Aminlar aralashmasining sulfatlari neytrallanganda qaysi aminning asosliliigi past bo'lsa shu amin birinchi bo'lib ajralib chiqadi. Bunga sabab, bu aminning asosliliigi past bo'lganligi uchun amindagi azot atomining sulfat kislota protoni bilan hosil qiigan donor-akseptor bog'i boshqa aminlar hosil qilgan donor-akseptor bog'ga nisbatan kuchsiz bo'lishidir. Shuning uchun yuqorida keltirilgan aminlar neytrallanganda aminlarning ajralib chiqish qatori aminlar asosliliigining ortib borish qatoriga teskari ko'rinishga ega bo'ladi.

N,N-Dimetilanilinning asosliliigi yuqori bo'lganligi uchun yuqorida keltirilgan birikmalarning sulfatlari neytrallanganda u eng oxirida ajralib chiqadi.

62-misol. HF, HCl, HBr, HI kislotalarining kuchi qaysi qatorda ortib boradi?

Yechish: Brensted-Louri nazariyasidan kelib chiqadigan xulosa muvofiq, kuchli kislotaga kuchsiz asos, kuchsiz kislotaga esa kuchli asos mos keladi, masalan



Kuchli
kislota

Kuchsiz
asos



Kuchciz
kislota

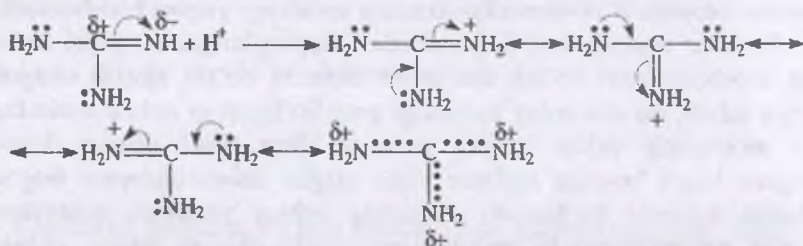
Kuchli
asos

Kislotalar kuchining ortib borish tartibi $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$

63-misol. Nima uchun guanidin $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$ kuchli asos hisoblanadi?

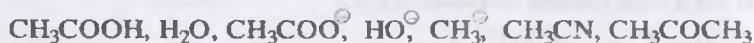
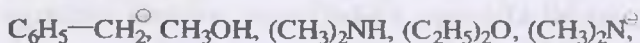
Yechish:

Guanidinda uchta azot atomining mavjudligi uning asosligining kuchli ekanligini ko'rsatib bera olmaydi. Guanidinning kuchli asos bo'lishiga sabab unga mos keluvchi kislotalaning kuchsizligidir. Uning asosiligi ishqorlarga yaqinlashadi. Guanidin asosligining yuqoriligiga yana bir sabab, guanidingan proton birikishi natijasida hosil bo'lgan musbat zaryadning barcha azot atomlari o'rtasida delokalashishidir:

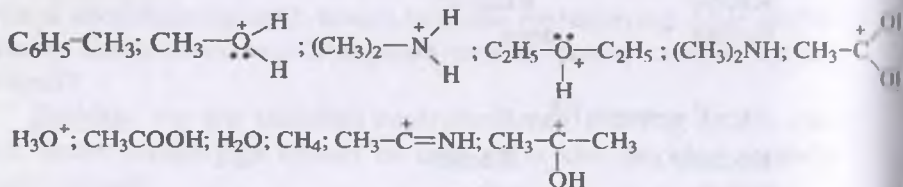


Ta'kidlash kerakki, moddaning asosiligi unga proton birikishidan hosil bo'lgan musbat zaryadli kationning barqarorligi bilan belgilanadi. Musbat zaryadning barcha atomlar o'rtasida teng taqsimlanishi hosil bo'lgan kationni barqarorlashtiradi.

64-misol. Quyidagi asoslarga mezomer bo'lgan kislotalarning formulalarini yozing:

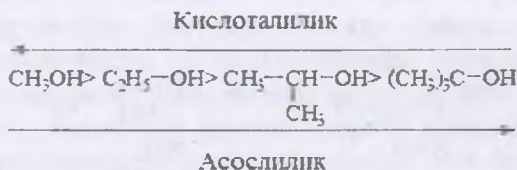


Yechish:



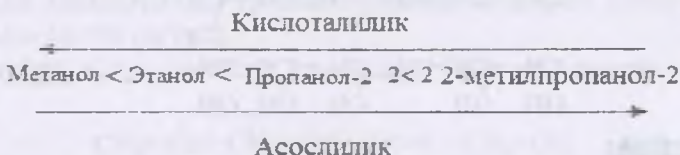
65-misol. Metanol, etanol, propanol-2, 2-metilpropanol-2 qatorida spirtlarning kislotaliligi (suyuq holda, suvli eritmada) va asosililigining ortib borish qatorini ko'rsating.

Yechish: Alkil guruhlarining +I ta'siri $-\text{CH}_3 < -\text{C}_2\text{H}_5 < -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 < -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ qatorida ortib borganligi va Brensted-Louri nazariyasidan kelib chiqadigan xulosaga muvofiq berilgan spirtlar kislotaliligi va asosililigi ortib borish qatorini quyidagicha yozish mumkin:



66-misol. Metanol, etanol, propanol-2 va 2-metilpropanol-2 larning bug' holatdagi kislotaliligi va asosililigining ortib borish qatorini ko'rsating.

Yechish: Bug' holda $\text{R}-\text{OH} \rightleftharpoons \text{RO}^- + \text{H}^+$ dissotsiatsiya natijasida hosil bo'ladigan RO^- anionlarining ichki ta'sir tufayli barqarorlashi ($\text{R} \leftarrow \text{O}^-$) natijasida kislotalilik va asoslilik quyidagicha o'zgaradi:



67-misol. Quyidagi spirtlar va fenollarni ularning kislotaliligi ortib boruvchi qatorga joylashtiring:

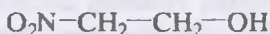


Yechish: $\text{CH}_3\text{OH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} < \text{CH}_3\text{SH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$

68-misol. Qaysi spirtning kislotaliligi katta:

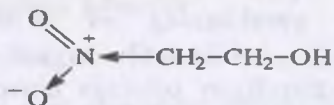


Yechish:



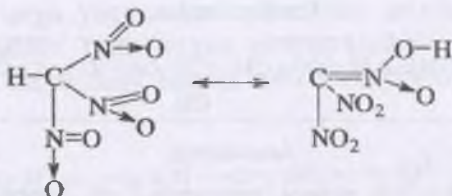
Nitro- guruhning tarkibidagi ikkita elektrmanfiyligi yuqori bo'lgan kislorod va azot atomining mavjudligi hisobiga nitro- guruh ftor

va gidroksil- guruhlarga nisbatan kuchli -I ta'sir ko'rsatadi. Natijada tegishli spirt gidroksil guruhidagi vodorodning dissotsialanishi oson bo'ladi, hosil bo'ladigan anion barqarorlashadi:



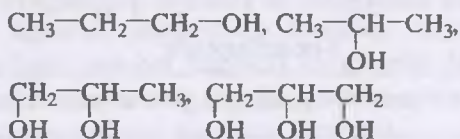
69-misol. Qaysi C-H kislota kuchli: CHCl_3 , CHF_3 , $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$

Yechish:



Uglerod atomida uchta nitro- guruhning mavjudligi vodorod atomining faolligini oshirib, nitroformni kislota holatga o'tishiga olib keladi va shuning uchun u eng kuchli kislotaadir.

70-misol. Quyidagi spirtlarni ularning kislotaliligi ortib boruvchi qatarga joylashtiring:



Yechish:

1,2,3-Propantriol > 1,2-propandiol > propanol-1 > propanol-2

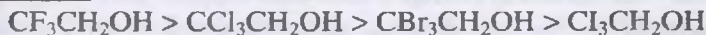
1,2,3-Propantriolda (glitserinda) ikki chetdagi gidroksil guruhning -I ta'siri hisobiga o'rtadagi gidroksil guruh vodorod atomining dissotsiatsiyalanishi osonlashadi. Sababi, o'rtadagi gidroksil guruhdagi vodorod atomining dissotsialanishi natijasida hosil bo'lgan anionning qolgan ikki gidroksil guruhdagi vodorod atomlari bilan vodorod bog' hosil qilib stabillashishidir. Propanol-1 ning propanol-2 ga nisbatan kislotaligining yuqoriligiga sabab, propanol-2 da kislород atomiga alkil guruhlardan elektron zichlikning ko'p kelishi va suvning spirt anioni bilan vodorod bog' hosil qilib stabillash jarayonining fazoviy jihatdan qiyinligidir.

71-misol. H_2S kuchli kislotami yoki $\text{CH}_3\text{---S---H}$?

Yechish: Metilmerkaptanda oltingugurt atomining asosligi katta. SHuning uchun uning kislotaliligi vodorod sulfidga nisbatan kichikdir.

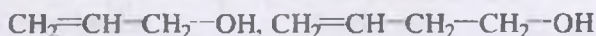
72-misol. Quyidagi spirtlarni ularning kislotaliligi ortib boruvchi qatorga joylashtiring: $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, $\text{CBr}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, $\text{Cl}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$.

Yechish:



Galogenlar orasida fluor atomi kuchli elektrmanfiylikka ega bo'lganligi uchun kuchli -I ta'siri hisobiga spirt molekulasidan vodorod atomining dissotsiatsiyalanishi natijasida hosil bo'lgan anion barqarorlashadi. Keltirilgan spirtlar orasida kislotalilikning ortib borishi galogen atomlarining elektrmanfiyligi ortib borish qatoriga mos keladi.

73-misol. Qaysi spirtning kislotaliligi katta:



Yechish:

Vinil- guruh -I ta'sirga egaligini hisobga olib u gidroksil- guruh birikkan uglerod atomiga qanchalik yaqin bo'lsa uning -I ta'siri shunchalik kuchli bo'ladi va shuning uchun allil spirti buten-3-ol-1 ga nisbatan kuchli bo'ladi.

74-misol. Qaysi spirtning kislotaliligi katta va qaynash harorati yuqori:

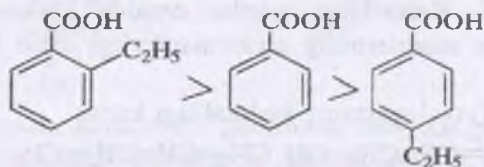


Yechish: Allil spirtining (2-propen-1-ol) qaynash harorati $96,9^\circ\text{S}$, propargil spirtiniki (2-propin-1-ol) 115°S . Bundan ko'rinib turibdiki, propargil spirtida molekulalararo vodorod bog'lanish allil spirtidagiga nisbatan mustahkam. Qo'shbog'ga nisbatan uchbog' kuchliroq -I ta'sirga ega bo'lganligi uchun propargil spirtining kislotaliligi yuqori bo'ladi.

75-misol. Benzoy kislota, o- va p- etilbenzoy kislotalarni ularning kislotaliligining ortib borish qatoriga joylang va bu qatorni izohlang.

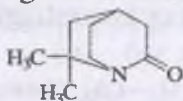
Yechish: Bizning fikrimizcha, benzoy kislota molekulasiga elektronodonor guruhning kiritilishi (ayniqsa o-holatiga) benzoy kislota kislota kislota protonning dissotsiylanishini qiyinlashtirishi

lozim edi. Ammo, benzoy kislota yadrosining o-holatiga etil guruhning kiritilishi natijasida molekulaning koplanarligi buziladi, ya'ni o-holatda o'rinbosarning fazoda ma'lum bir joyni band qilishi natijasida karboksil guruhi halqa joylashgan tekislikka nisbatan ma'lum burchak ostida buriladi. Buning natijasida karboksil guruhning halqadagi π -elektronlar sistemasi bilan tutashishi cheklanadi va bu esa o-etilbenzoy kislotasining berilgan kislotalar orasida kislotaliligi yuqori bo'lishiga sabab bo'ladi. Benzoy kislotada esa karboksil guruhning halqadagi π -elektronlar sistemasi bilan tutashishi erkin, p-etilbenzoy kislotada etil- guruhning +I ta'siri hisobiga u benzoy va o-etilbenzoy kislotaga nisbatan kuchsiz bo'ladi:

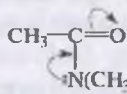


Kislotalilikning kamayib borishi

76-misol. Quyida keltirilgan bitsiklik laktamning protonni biriktirib oluvchi joyini ko'rsating. Bu laktamning asosililigini N,N-dimetilatsetamidning asosililigi bilan solishtiring:

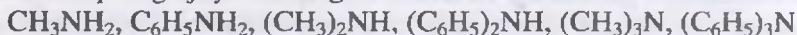


Echish: Laktam tuzilishida azot atomi bilan $>C=O$ guruhning koplanar emasligi mezomer ta'sirga qarshilik ko'rsatadi. Shuning uchun laktamdagi azotning asosililigi oddiy aminlarning asosililigi kabi bo'lib, u protonni shu azot atomiga biriktiradi.

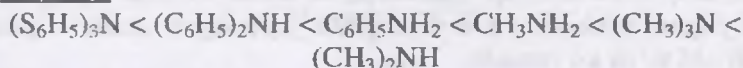


N,N-dimetilatsetamidda esa mezomer ta'sirlashuvga to'siq yo'q. Shuning uchun uning asosililigi laktamning asosiligidan kam.

77-misol. Quyidagi aminobirikmalarni ularning asosililigi ortib boruvchi qatarga joylashtiring:



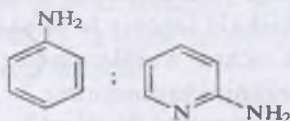
Yechish:



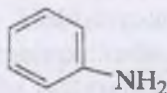
Aromatik aminlardagi azot atomining bo'linmagan elektron juftlari aromatik halqa π -elektronlar sistemasi bilan tutashishi natijasida asosliliği alifatik aminlarnikiga nisbatan kam bo'ladi. Uchlamchi aminlarga protonning yoki elektrofıl zarrachalarning birikishi fazoviy jihatdan qiyin bo'lganligi uchun ularning asosliliği ikkilamchi aminlarning asosligidan kichik bo'ladi. Nazariy jihatdan birlamchi aminlarning asosligiga nisbatan uchlamchi aminlarning asosliliği bir necha marta ortishi nazarda tutilsada, ularning asosliliği birlamchi aminlarning asosligidan biroz yuqori. Quyidagi jadval natijalari fikrimizning isbotidir:

Aminlarning nomi	Kimyoviy formulasi	$pK_a(BH^+)$
Trifenilamin	$(C_6H_5)_3N$	-
Difenilamin	$(C_6H_5)_2NH$	0,8
Anilin	$C_6H_5NH_2$	4,62
Ammiak	NH_3	9,24
Etilamin	$C_2H_5NH_2$	10,63
Dietilamin	$(C_2H_5)_2NH$	10,98
Trietilamin	$(C_2H_5)_3N$	10,65
Siklogeksilamin	$C_6H_{11}NH_2$	10,61

78-misol. Qaysi moddaning asosliliği katta:

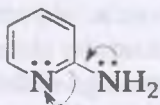


Yechish: Javob anilin hisoblanadi.



Anilin azot atomidagi bo'linmagan elektron juftlarga nisbatan 2-aminopiridin molekulası amino- guruhidagi azot atomining bo'linmagan elektron juftlarining aromatik halqadagi π -elektronlar sistemasi bilan kuchliroq tutashishi antijasida uning asosliliği anilanga nisbatan kamayib ketadi. 2-Aminopiridin molekulası aromatik halqa-

sidagi azot atomining sp^2 -gibridlangan holda bo'lishi uning elektrmanfiyligini oshiradi va u α -holatda joylashgan amino- guruhga kuchli $-M$ ta'sir ko'rsatadi:



79-misol. Quyidagi efirlardan qaysi biri ishqoriy muhitda oson gidrolizga uchraydi? Nega? Sababini izohlang.



Yechish: Javob- $Cl_2CHCOOCH_3$. Chunki bu efirdagi 2 ta xlor atomining manfiy induksion ta'sirida karbonil guruhning asosililigi kamayadi, uglerodda esa qisman musbat zaryad ortadi va ishqorning hujumi osonlashadi. Karbon kislota hosilalalarida karbonil uglerod atomidagi musbat zaryad qiymati qanchalik katta bo'lsa unga ishqorning yoki nukleofil reagentning hujumi shunchalik osonlashadi va reaksiyalar tez boradi.

80-misol. Proton qaysi moddaga oson birikadi: CH_3OH , N_2O , CH_3-O-CH_3 ?

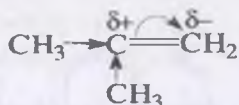
Yechish: Javob- CH_3-O-CH_3 . Chunki 2 ta metil- guruhining $+I$ ta'sirida kislorod atomining asosligi oshadi. Proton esa qaysi element atomida elektron zichlik ko'p to'plangan bo'lsa shu atomga birikadi. Shu o'rinda protonning yoki elektrofil zarrachaning asosililigi yuqori bo'lgan atomga birikishida fazoviy ta'siri ham hisobga olish lozim.

81-misol. Nima uchun trietilaminning asosililigi dietilaminning asosiligidan kichik ekanini tushuntiring.

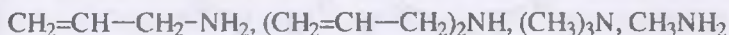
Yechish: Trietilaminning dietilamining nisbatan asosililigining kichikligi unga proton yoki elektrofil zarrachaning birikishida fazoviy qiyinchilikning kuzatilishidir.

82-misol. Etilen va izobutilenning asosli xossasini solishtiring.

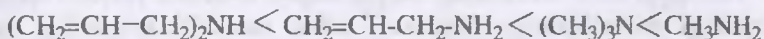
Yechish: Etilen molekulasidagi vodorod atomining o'rniga metil guruhlarning kiritilishi dipol momentini, qutbliligini, jumladan asosililigini ham oshiradi. Bunga sabab, metil- guruhlarning $+I$ ta'siri natijasida molekulada elektron zichlikning qayta taqsimlanishidir. Izobutilen molekulasida metil- guruhlarning nosimmetrik holda joylashishi uning asosililigini yanada oshiradi:



83-misol. Quyidagi aminobirikmalarni ularning asosililigi ortib boruvchi qatarga joylashtiring:



Yechish: Keltirilgan aminlarni $\text{pK}_{\text{a}(\text{BH}^+)}$ qiymatlari asosida asosililigi ortib boruvchi qatarga joylashtiramiz:

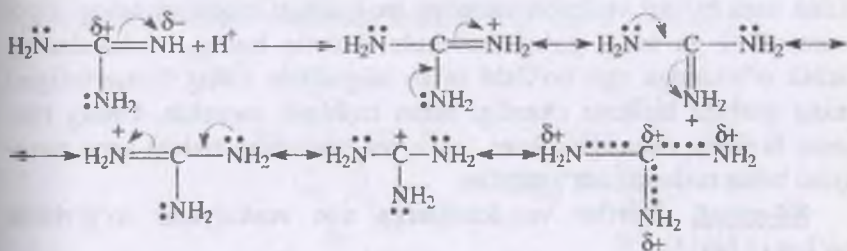


$\text{pK}_{\text{a}(\text{BH}^+)}$	9,29	9,49	9,76	10,6
-------------------------------------	------	------	------	------

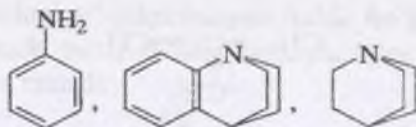
Keltirilayotgan $\text{pK}_{\text{a}(\text{BH}^+)}$ qiymatlari asosga protonning birikishi natijasida hosil bo'lgan kationdan protonning qanchalik tez dissotsiylanishini ko'rsatuvchi qiymat bo'lib bo'lib, moddaning $\text{pK}_{\text{a}(\text{BH}^+)}$ qiymati qanchalik qanchalik katta bo'lsa uning asosililigi shunchalik katta hisoblanadi.

84-misol. Guanidin $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NH}$ qaysi atom hisobiga protonni biriktirib oladi? Tushuntiring.

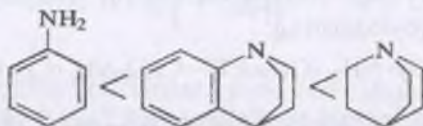
Yechish: Guanidin molekulasidagi sp^2 - gibridlangan azot atomining -I ta'siri hisobiga bu azot atomida elektron zichlik ortib ketadi va unga birinchi bo'lib proton birikadi. So'ngra azot atomida hosil bo'lgan musbat zaryad 3 ta azot atomi o'rtasida teng taqsimlanadi va molekula barqarorlashadi:



85-misol. Quyidagi birikmalarni ularning asosligi ortib boruvchi qatarga joylashtiring:



Yechish:



Anilinda azot atomining bo'linmagan elektron juftlari aromatik halqadagi π -elektronlar sistemasi bilan tutashib ketganligi uchun uning asosiligi bu birikmalar orasida past. Keltirilgan uchinchi birikmada azot atomining bo'linmagan elektron juftlarining mezo-meriyasi cheklangan bo'lganligi uchun uning asosiligi bu birikmalar orasida katta. Ikkinchi birikmada esa aromatik halqaning induksion mexanizm bo'yicha elektron zichlikni tortishi natijasida asoslilikning kamayishi kuzatiladi.

86-misol. CH_3I ning CH_3F birikmasiga nisbatan barqaror yoki beqaror ekanligini tushuntiring.

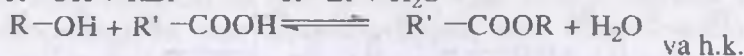
Yechish: Metiliodid suyuq, metilftorid esa gaz holdagi birikma. Metiliodid metilftoridga nisbatan barqaror birikma hisoblanadi. Buning sababi metiliodid yumshoq kislota CH_3^+ va yumshoq asosdan (Γ) tashkil topgan birikmadir. Metilftorid esa yumshoq kislota va qattiq asosdan tashkil topgan birikmadir.

87-misol. SN_4 nega barqaror ekanligini tushuntiring.

Yechish: Metan molekulasida tetraedr shaklga ega. To'rtala tomondan ham bir xil vodorod atomlari mavjudligi hisobiga uning dipol momenti 0 ga teng, ya'ni molekula qutbsiz holda. Molekulaning kichik o'lchamga ega bo'lishi bilan birgalikda uning barqarorligini uning qutbsiz birikma ekanligi bilan izohlash mumkin. Uning barqaror birikma ekanligini ham qattiq va yumshoq kislota-asos nazariyasi bilan tushuntirish mumkin.

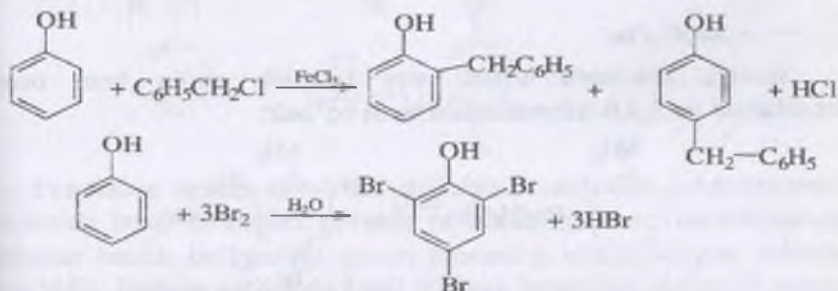
88-misol. Spirtlar va fenollarga xos reaksiyalar to'g'risida ma'lumot bering.

Yechish: Spirtlarga xos bo'lgan reaksiyalar, ularning tarkibidagi $-\text{OH}$ guruhni turli guruhlariga nukleofil almashinish reaksiyalaridir. Masalan:



Bundan tashqari spirtlar oksidlanish, qaytarilish, H_2O ni tortib olish, $-OH$ guruhidagi H - atomini metallarga almashinish reaksiyalariga ham kirishadi.

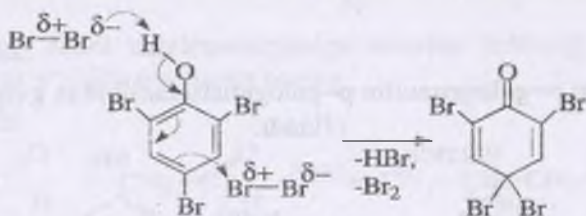
Fenollarda esa $-OH$ guruhidagi H atomini metallarga, uglevodorod va kislota qoldiqlariga almashinish reaksiyalariga kirishishdan tashqari, asosan, benzol yadrosida elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishadi, masalan:



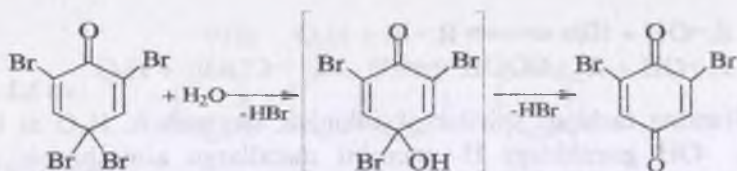
Shu erda galogenlash reaksiyalariga to'xtalib o'tamiz.

Birinchi guruh o'rinbosarlarini tutgan aromatik birikmalarni (NH_2, OH) galogenlash uy haroratida va katalizatorsiz olib boriladi. Fenol bromli suv yordamida bromlansa, birdan uchta vodorodini galogenga almashtirishi mumkin. Buning natijasida oq cho'kma-2,4,6-tribromfenol hosil bo'ladi. Agar bromli suv ortiqcha miqdorda olinsa, u 2,4,4,6-tetrabromsiklogeksa-2,5-dienonga o'tadi.

Brom gidroksilga va unga nisbatan para-holatga ipso-hujum qilib 2,4,4,6-tetrabromsiklogeksadien-2,5-on-1 hosil qiladi:

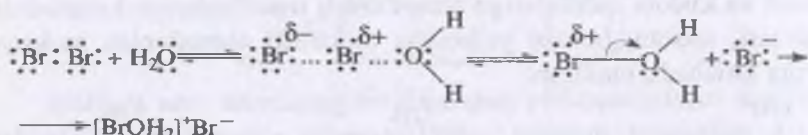


4-Holatdagi brom atomlari allil holatda joylashgan bo'lganligi uchun harakatchan bo'ladi va almashadi. Shuning uchun u suv bilan gidroliz qilinsa 2,6-dibrombenzoxinon hosil bo'ladi:

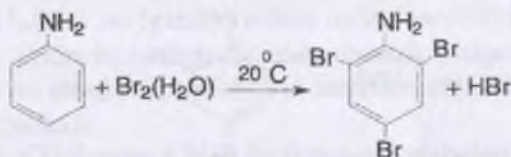


Molekula tuzilishi shu reaksiya bilan isbotlangan.

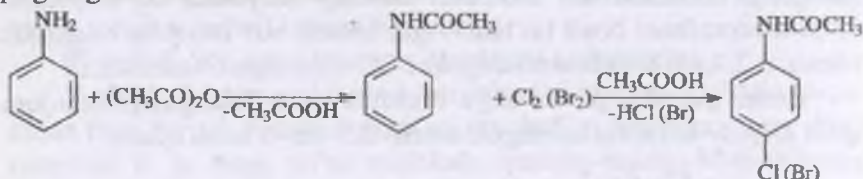
Suv brom molekulasini faollashtiradi:



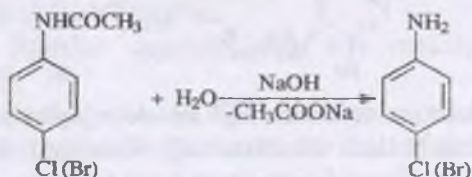
Shunga o'xshash bromli suv ta'sirida anilin ham oson bromlanadi va 2,4,6-tribromanilin hosil bo'ladi:



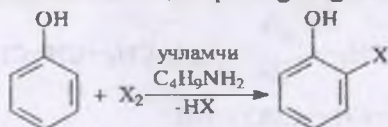
Monogalogenanilin olish uchun anilin sirka angidridi bilan atsillanadi va atsetanilid olinadi. Atsillash aminoguruhning elektron-donorlik xossasini keskin kamaytiradi va uning hajmini oshiradi. Atsetanilidni xlorlash va bromlash sirka kislotada olib borilsa faqat p-galogenatsetanilid hosil bo'ladi:



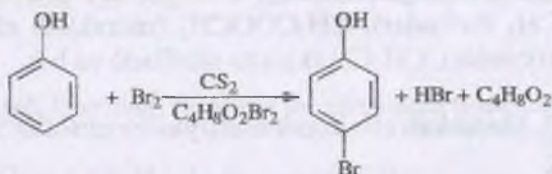
Sof holdagi p-galogenanilin p-galogenatsetaniliddan gidroliz qilib olinadi:



Mono- yoki digalogenbirikmalarni olish uchun galogenlash qutbsiz erituvchi CCl_4 da olib boriladi. Agar fenolni xlorlash yoki bromlash reaksiyasi past haroratda (quruq muz bilan sovutib) va butilamin eritmasida olib borilsa, faqat o-galogenfenol hosil bo'ladi:

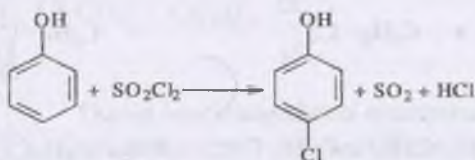


Dioksandibromid yoki brom bilan CS_2 eritmasida bromlansa, aksincha p-bromfenol olinadi:



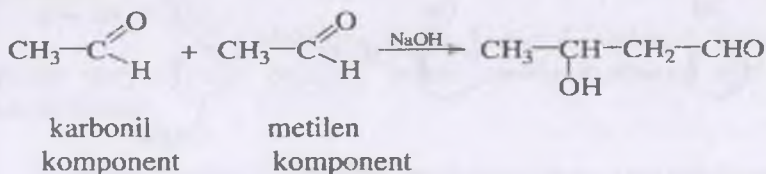
Fenolning bromli suv bilan reaksiyasi natijasida 2,4,6-tribromfenolning hosil bo'lishini suvning nukleofilligi brom molekulasiga nisbatan kuchli bo'lganligi uchun bromning elektrofilligini oshirib berishidir. Buning natijasida hosil bo'lgan bromning elektrofil qismi fenol molekulasida barcha elektron zichlik to'plangan joylarga elektrofil hujum qiladi. Dioksanda yoki uglerod sulfida eritilgan bromning esa para- holatga hujum qilishi fazoviy jihatdan qulaydir.

Fenol sulfurilxlorid bilan xlorlansa faqat p-xlorfenol hosil bo'ladi:

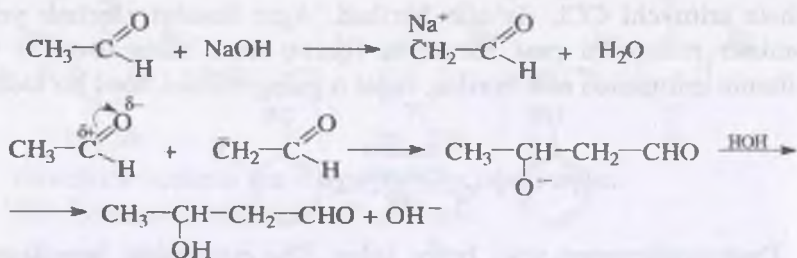


89-misol. Aldol kondensatsiyasiga misollar keltiring. Reaksiya mexanizmi to'g'risida ma'lumot bering.

Yechish:



Mexanizmi:

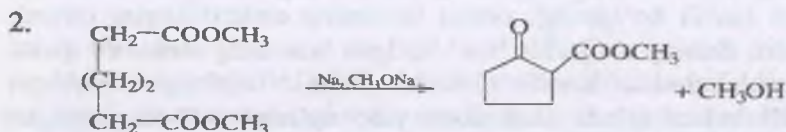
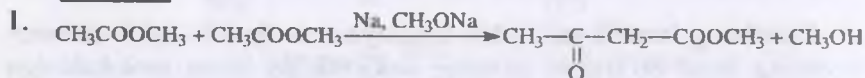


Metilen komponentga misollar:

CH_3COCH_3 (ketonlar), $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ (murakkab efirlar), $\text{CH}_3\text{---NO}_2$ (nitrobirikmalar), CH_3CN (kislotaniitrillari) va h.k.

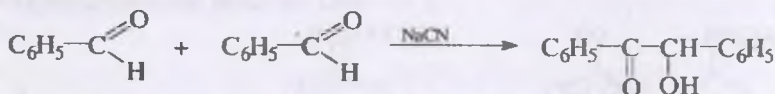
90-misol. Murakkab efir kondensatsiyasiga misollar keltiring.

Yechish:



91-misol. Benzoin kondensatsiyasi to'g'risida ma'lumot bering.

Yechish:

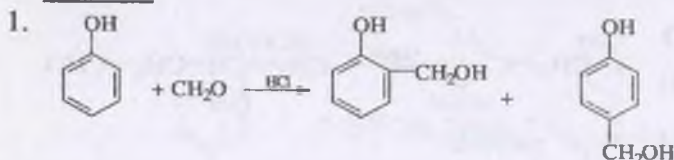


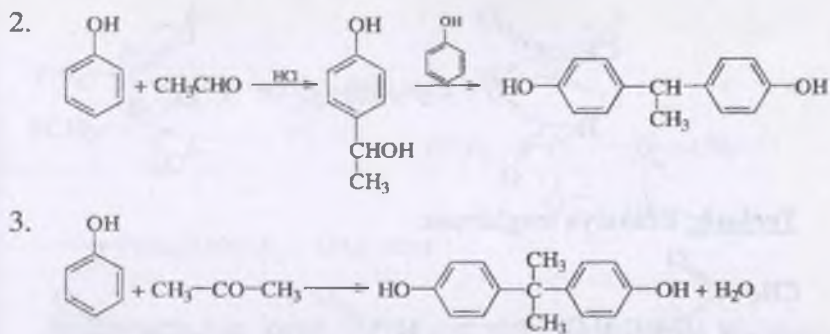
92-misol. Kannitsaro kondensatsiyasi nima?

Yechish: $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CHO} + \text{C}_6\text{H}_5\text{---CHO} \xrightarrow{\text{KONa}} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

93-misol. Chumoli aldegidi, sirka aldegidi va atsetonning fenol bilan kondensatsiya reaksiya tenglamalarini yozing.

Yechish:

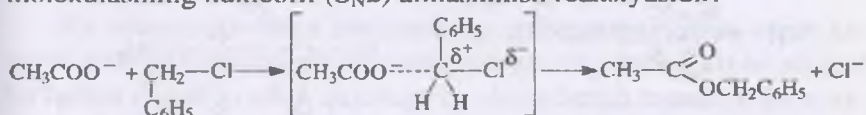




94-misol. Quyidagi reaksiya mexanizmini tushuntiring.

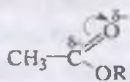


Yechish: Bu molekula $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ molekulasidagi xlor molekulasining nukleofil ($\text{S}_{\text{N}}2$) almashinish reaksiyasidir:

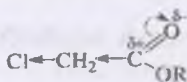


95-misol. Qaysi efir oson gidrolizlanadi? Tushuntiring.
 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{Cl}-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$,

Yechish:

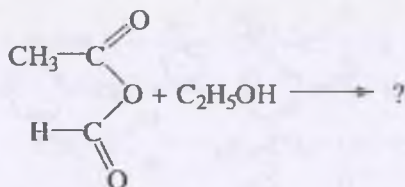


Efirdagi karbonil uglerod atomidagi musbat zaryad qancha katta bo'lsa bu uglerodga H_2O yoki OH^- ning birikishi va uning natijasida gidroliz oson bo'ladi.

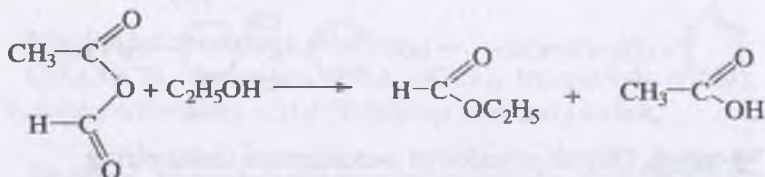


Molekulasidagi karbonil uglerod atomidagi musbat zaryad katta bo'lgani uchun xlor sirka kislotasi efiri oson gidrolizlanadi.

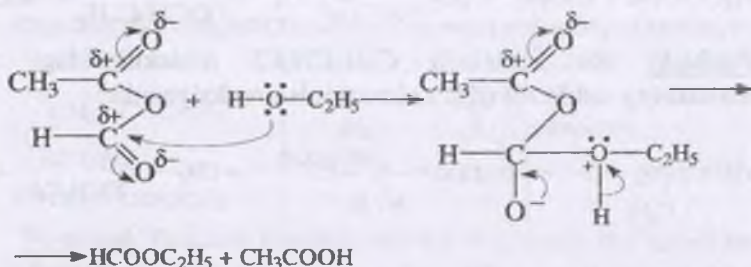
96-misol. Quyidagi reaksiya tenglamasi va mexanizmini yozing:



Yechish: Reaksiya tenglamasi:



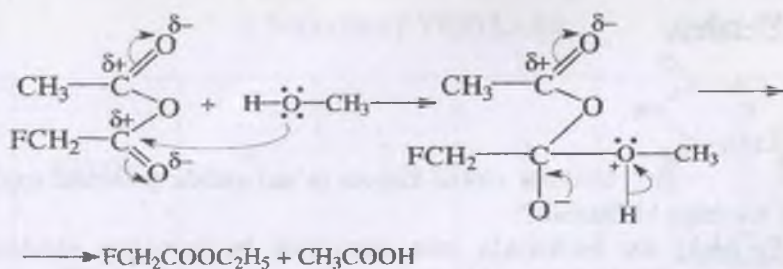
Reaksiya mexanizmi:



Sirka va chumoli kislotalarning aralash anhidridiga etanol ta'sir ettirilganda reaksiya sp^2 -gibridlangan uglerod atomida nukleofil almashinish mexanizmidagi sodir bo'ladi. Nukleofil – etanol aralash anhidrididagi ikkita karbonil uglerod atomidagi qaysi uglerod atomida musbat zaryad qiymati yuqori bo'lsa shu uglerod atomiga nukleofil hujum qiladi va reaksiya natijasida kuchli kislotalarning murakkab efiri hosil bo'ladi.

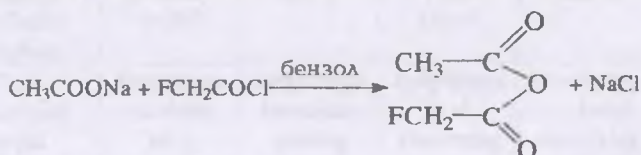
97-misol. Sirka va ftorsirka kislotalarining aralash anhidridining metanol bilan reaksiya tenglamasini yozing.

Yechish: Ushbu reaksiya ham yuqoridagi reaksiya singari boradi va reaksiya natijasida kuchli kislota- ftorsirka kislotalarning metil efiri va sirka kislota hosil bo'ladi:

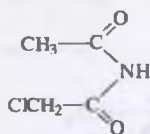


Reaksiya uchun kerak bo'ladigan sirka va ftorsirka kislotalarning aralash angidridlarining qanday sintez qilinishi to'g'risida fikr yuritamiz. Ushbu aralash angidridni kislotalarning tuzi va ikkinchi kislotalarning galogenangidridlarining o'zaro reaksiyasidan olinadi. Ikkita reaksiyaga kirishish qobiliyati yuqori bo'lgan reagentlar aralashmasi organik erituvchilarda bir-biriga qo'shgan paytdayoq reaksiya sodir bo'ladi va natriy xlorid tuzi organik erituvchida erimaganligi uchun cho'kmaga tushadi.

Bu reaksiyaga sirka kislotalarining galogenangidridini olish kerakmi yoki galogensirka kislotalarining galogenangidridini olgan maqbul bo'ladimi degan savolga quyidagicha javob berish mumkin. Bu reaksiya sp^2 -gibridlangan uglerod atomida nukleofil almashinish reaksiyasi bo'lganligini e'tiborga olgan holda atsillovchi reagentlarning faolligi qatorida galogenkarbon kislotalar galogenangidrlarining atsillovchilik qobiliyati yuqori ekanligini hisobga olish lozim. Sirka kislotalarining anionining ftorsirka kislota anioniga nisbatan asosiligi yuqori ekanligini hisobga olgan holda aralash angidrid sintezi uchun nukleofil reagent sifatida sirka kislotalarining natriyli tuzini tanlab olinadi. Shunda ushbu reaksiyani tez va yuqori unum bilan qo'shimcha mehnatlarni talab qilmaydigan darajada olib borish imkoni bo'ladi:

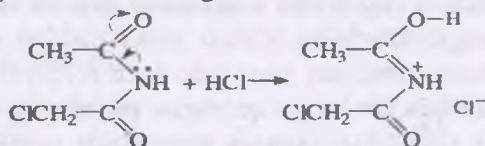


98-misol.

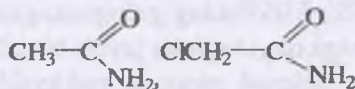


birikma xlorid kislota ta'siri ostida protonni qaysi atom hisobiga biriktiradi?

Yechish: Bu birikmada azot atomining bo'linmagan elektron juftlari xlorid kislota qoldig'i tomondagi karbonil guruhdagi π -elektronlar sistemasi bilan tutashib ketganligi uchun uning asosligi kamayadi va natijada proton xlorid kislota qoldig'i tomondagi karbonil guruhdagi kislorod atomiga birikadi:



99-misol. Qaysi amid oson gidrolizga uchraydi:



Yechish: Keltirilgan amidlarda sodir bo'ladigan gidroliz jarayoni sp^2 -gibridlangan uglerod atomida nukleofil almashinish reaksiyasi bo'lganligi uchun yuqorida ta'kidlaganimiz singari, karbonil uglerod atomidagi musbat zaryad qiymati qanchalik katta bo'lsa shu birikmada gidroliz tez va oson boradi. Xloratsetamiddagi karbonil guruhdagi uglerod atomidagi musbat zaryad atsetamiddagiga nisbatan yuqori bo'lganligi uchun bu amidda gidroliz oson sodir bo'ladi.

8. NAZORAT TESTLARI

№	SAVOL	1 A	2 B	3 V	4 G	To'g'ri javob raqami	Modulning tartib raqami
1	Fisher-SHPayer reaksiyasining katalizatori qaysi?	Benzolsulf o kislota	Vodorod xlorid	Alyuminiy xlorid	1-metil-2-brom piridiniy yodid	2	6,2
2	Mukoyama reaksiyasida qaysi katalizator ishlatilgan?	2,4,6-trixlor benzoil xlorid	Sulfat kislota	Xlorid kislota	1-metil-2-brom piridiniy yodid	4	6,2
3	O'zbek olimlari H.Tojimuham e-dov va T.Xoliqovlar eterifikatsiya reaksiyasi uchun birinchi marta qaysi katalizatorni ishlatishgan?	2,4,6-trixlor benzoil xlorid	Alyuminiy xlorid	Temir xlorid kristallgid-rati	1-metil-2-brom piridiniy yodid	3	6,2
4	YAmaguchi reaksiyasida qanday reagent katalizator ishlatiladi?	1-metil-2-brom piridiniy yodid	Kationit KU-2	2,4,6-trixlor benzoil xlorid	Alyuminiy xlorid	3	6,2
5	Prins reaksiyasi qaysi reaksiya?	Propilenga nitroform-ning birikishi	Propilenga formalde-gidning birikishi	Propilenga yod xloridning birikishi	Propilenga vodorod sianidning birikishi	2	6,2
6	Propilen bilan o'tkaziladigan Prins	Buten-2-ol-1	1,3-butandiol	1-gidroksi metiloksi butan	Propanol-2	2	6,2

	reaksiyasining asosiy mahsuloti qaysi?						
7	Stirol Prins reaksiyasiga kiritilsa nima hosil bo'ladi?	4-vinil benzil spirti	1-fenil propandiol-1,3	1-fenil etandiol-1,2	4-xlormetil stirol	2	6,2
8	Prins reaksiyasining mexanizmini qanday mexanizm?	Radikal birikish	Elektrofil birikish	Nukleofil birikish	Sinxron birikish	2	6,2
9	Prevo reaksiyasi qanday reaksiya?	Sis-digidroksil-lash	Trans-digidroksil-lash	Yod-gidroksil-lash	Yodlash	2	6,2
10	Vudvord reaksiyasi qanday reaksiya?	Trans-digidroksil-lash	Sis-digidroksil-lash	Yod-gidroksil-lash	Yodlash	2	6,2
11	Xek reaksiyasi qanday reaksiya?	Nosimmetrik olefinlarga alkilgalogenidlar bilan birikishi	Nosimmetrik olefinlarni alkilgalogenidlar bilan alkillash	Nosimmetrik olefinlarga palladiy kompleksining birikishi	Alkil palladiy galogenidning hosil bo'lishi	2	6,2
12	Propilen Vaker jarayonida nima hosil qiladi?	Propion aldegid	Atseton	Propandiol-1,2	Propanol-2	2	6,2
13	Kori-Xaus reaksiyasi qanday reaksiya?	Alkilgalogenidlarning mis ishtirokidagi reaksiyasi	Alkilgalogenidlarning litiy ishtirokidagi reaksiyasi	Alkilgalogenidlarning litiy alkil kupratlar bilan reaksiyasi	Alkilgalogenidlarning palladiy va mis ishtirokidagi reaksiyasi	3	6,2

14	Kumadaning kross-birikish reaksiyasi qanday reaksiya?	Alkilgaloge -nidlarning palladiy katalizatori ishtirokida magniy organik birikmalar bilan reaksiyasi	Alkilgaloge -nidlarning palladiy katalizatori ishtirokida ruxorganik birikmalar bilan reaksiyasi	Alkilgaloge -nidlarning palladiy katalizatori ishtirokida bororganik birikmalar bilan reaksiyasi	Alkilgaloge -nidlarning palladiy katalizatori ishtirokida kremniy organik birikmalar bilan reaksiyasi	1	6,2
15	Negishining kross-birikish reaksiyasi qanday reaksiya?	Alkilgaloge -nidlarning ruxorganik birikmalar bilan reaksiyasi	Alkilgaloge -nidlarning magniy organik birikmalar bilan reaksiyasi	Alkilgaloge -nidlarning qalayorgani k birikmalar bilan reaksiyasi	Alkilgaloge -nidlarning bororganik birikmalar bilan reaksiyasi	1	6,2
16	Stillening kross-birikish reaksiyasi qanday reaksiya?	Alkilgaloge -nidlarning kremniy organik birikmalar bilan reaksiyasi	Alkilgaloge -nidlarning bororganik birikmalar bilan reaksiyasi	Alkilgaloge -nidlarning qalayorgani k birikmalar bilan reaksiyasi	Alkilgaloge -nidlarning magniy organik birikmalar bilan reaksiyasi	3	6,2
17	Suzukining kross-birikish reaksiyasi qanday reaksiya?	Alkilgaloge -nidlarning bororganik birikmalar bilan reaksiyasi	Alkilgaloge -nidlarning ruxorganik birikmalar bilan reaksiyasi	Alkilgaloge -nidlarning magniy organik birikmalar bilan reaksiyasi	Alkilgaloge -nidlarning qalayorgani k birikmalar bilan reaksiyasi	1	6,2
18	Xiyamaning kross-birikish reaksiyasi qanday reaksiya?	Alkilgaloge -nidlarning bororganik birikmalar bilan reaksiyasi	Alkilgaloge -nidlarning kremniy organik birikmalar bilan reaksiyasi	Alkilgaloge -nidlarning ruxorganik birikmalar bilan reaksiyasi	Alkilgaloge -nidlarning magniy organik birikmalar bilan reaksiyasi	2	6,2
19	Vittig reaksiyasida aldegid yoki ketonlar qanday	Atsetilen uglevodoro d-larga	Etilen uglevodoro d-lariga	Siklik uglevodoro d-larga	Aromatik uglevodoro d-larga	2	6,2

	birikmalarga aylanadi?						
20	Eglinton reaksiyasi-da mis(II) tuzlari qanday birikmalarga ta'sir ettiriladi?	Terminal alkinlarga	Dialkilatsetilenlarga	Terminal alkenlarga	α,β -dialkiletilenlarga	1	6,2
21	Eglinton reaksiyasining mexanizmi qanday?	Elektrofil mexanizm	Nukleofil mexanizm	Radikal mexanizm	Siklobirikish	3	6,2
22	Metatezis reaksiyasi qanday reaksiya?	Olefinlarning telomerizatsiya reaksiyasi	Olefinlarning siklobirikish reaksiyasi	Olefinlarning dimerlanish reaksiyasi	Olefinlarning disproporsiyalanish reaksiyasi	4	6,2
23	Sonogashira reaksiyasi qanday reaksiya?	Alkilgalogenidlarning terminal alkinlar bilan reaksiyasi	Alkilgalogenidlarning dialkilatsetilenlar bilan reaksiyasi	Alkilgalogenidlarning alkiletilenlar bilan reaksiyasi	Alkilgalogenidlarning dialkiletilenlar bilan reaksiyasi	1	6,2
24	O'zbek kimyogar olimi O.Sodiqov chigit tarkibidagi qaysi fenol birikmasi kimyoga rahbarlik qilgan?	Naftol	Antranil	Pirokatexin	Gossipol	4	6,2
25	O'zbek organik kimyogar olimi H.Shoxidoyatov qaysi birikmalar kimyosini o'rgangan?	Geterotsiklik birikmalar	Atsiklik birikmalar	Aromatik birikmalar	Alifatik birikmalar	1	6,2

26	Mukoyama reagenti- 1-metil-2-brom piridiniy yodidning o'ziga xos xususiyati nimada?	Piridin yadrosining mavjudligida	Piridiniy azot atomining mavjudligida	Reaksiyaga kirishuvchan brom atomining mavjudligida	Yod anionining mavjudligida	3	6,2
27	YAmaguchi reagenti- 2,4,6-uchxlorbenzoi l xloridning o'ziga xosligi nimada?	Benzol yadrosining borligida	2,4,6-holatlarda uchta xlor atomining borligida	Reagentning xlorangidrid ekanligida	Xlor angidridning yuqori reaksiya qobiliyatida	4	6,2
28	Prins reaksiyasining o'ziga xosligi nimada?	Birikish reaksiyasi bo'lganligida	Protonlangan farmaldegidning birikishida	Farmaldegidning birikishida	Reaksiyaning kislotali muhitda borishida	2	6,2
29	Prevo va Vudvord reaksiyalarida gi umumiylik nimada?	Reaksiyalar -ning elektrofil birikish ekanida	Gidroksil-larning birikishida	Reaksiyalar -ning nukleofil birikish ekanligida	Reaksiyalar -ning radikal birikish ekanida	1	6,2
30	Vaker-jarayonida qanday katalizator ishlatiladi?	Temirli	Misli	Simobli	Misli-palladiyli	4	6,2

ADABIYOTLAR RO'YXATI:

1. Smith M.B., March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, 7 Edition. USA 2013.
2. John McMurry Organic Chemistry Ninth Edition. Printed in the United States of America Print Year: 2015.
3. J. Slayden, S. Worren Organic chemistry New York 2012.
4. Jie Jack Li. Name Reactions A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications. Fourth Expanded Edition Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2009.
5. K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore Organic Chemistry, 6th Edition USA, 2010, English

Internet resurslar:

1. http://en.wikipedia.org/wiki/Mobile_operating_system
2. http://en.wikipedia.org/wiki/Comparison_of_mobile_operating_systems

MUNDARIJA

Soʻz boshi.....	3
1. Organik sintezning yangi imkoniyatlari. Eterifikatsiya va pereeterifikatsiya reaksiyalaridagi yangiliklar	
1.1. Turli sinf organik birikmalari va ular ishtirokida boradigan reaksiyalarning xarakteri.....	5
1.2. Fisher-Shpayer reaksiyasi.....	15
1.3. Mukoyama reaksiyasi.....	17
1.4. Yamaguchi reaksiyasi.....	20
1.5. Oʻzbek olimlarining ishlari. H.S.Tojimuhamedov va T.S.Xoliqovlarning eterifikatsiya reaksiyasi usuli.....	22
2. Olefinlardagi yangi birikish reaksiyalarining mexanizmlari	
2.1. Prins reaksiyasi.....	25
2.2. Prevo reaksiyasi.....	28
2.3. Vudvord reaksiyasi.....	29
2.4. Xek reaksiyasi.....	30
2.5. Vaker reaksiyasi.....	35
2.6. Molekulada atomlarning oʻzaro taʼsiri.....	37
3. Vyurs reaksiyasi tipidagi reaksiyalardagi yangiliklar	
3.1. Vyurs reaksiyasi.....	73
3.2. Kross-birikish reaksiyalari.....	74
3.3. Metatezis reaksiyalari.....	87
4. Terminal alkinlarning diatsetilenlar hosil qilish reaksiyalaridagi yangiliklar	
4.1. Eglinton reaksiyasi.....	99
4.2. Kadio-Xodkevich reaksiyasi.....	100
4.3. Kastro-Stefans reaksiyasi.....	100
4.4. Peterson reaksiyasi.....	103
4.5. Mak-Murri reaksiyasi.....	104
5. Organik birikmalarning zamonaviy nomenklaturasi	
5.1. Organik birikmalarning IUPAC nomenklaturasi.....	105
5.2. Tarixiy nomenklatura.....	105
5.3. Ratsional nomenklatura.....	106
5.4. Oʻrinbosarli nomenklatura.....	109
5.5. Geterotsiklik birikmalarni nomlash.....	112
5.6. Geterotsiklik birikmalarning tuzilishi va xossalari haqida.....	119
6. Amaliy mashgʻulot materiallari.....	134
7. Organik kimyoga oid ayrim misollar va ularni echish namunalari.....	139
8. Nazorat testlari.....	209
Adabiyotlar roʻyxati.....	214

Ilmiy-uslubiy nashr

H.S.Tojimuhamedov

ZAMONAVIY ORGANIK KIMYO

Nashriyot muharriri: Ilhom Yo'ldashev

Musahhiha: Gulnigor Murodova

Texnik muharrir: Behzod Boltaboyev

«MUMTOZ SO‘Z»

**mas'uliyati cheklangan jamiyati
nashriyoti**

Manzil: Toshkent, Navoiy ko'chasi, 69.

Тел.: 241-60-33

Nashriyot litsenziyasi AI № 103. 15.07.2008

Bosishga ruxsat etildi 27.12.2018

Qog'oz bichimi 60x84 1/16. Ofset qog'oz.

Times New Roman garnituras. Hisob-nashriyot tabog'i 13,0.

Shartli bosma tabog'i 13,5. Adadi 100

Bahosi kelishilgan narxda

«MUMTOZ SO‘Z»

**mas'uliyati cheklangan jamiyatining
matbaa bo'limida chop etildi.**

Manzil: Toshkent, Navoiy ko'chasi, 69.

Тел.: 99 847-12-12



Tojimuhamedov Habibulla Sayfullayevich

Kimyo fanlari nomzodi, dosent. 1966 yildan buyon O'zMU organik kimyo kafedrasida assistent, katta o'qituvchi, dosent, kafedra mudiri lavozimlarida ishlab kelmoqda.

Ilmiy yo'nalishlari: Fenollar, karbon kislotalar, aminobirikmalar reaksiyalarining mexanizmlari, yangi analitik reagentlar sintezi, sanoat chiqindilarining utilizatsiyasi, sho'rlangan yerlarni tuzdan tozalash.



ISBN 978 9943-5561-1-8



9 789943 398556