

**BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI HUZURIDAGI PEDAGOG
KADRLARNI QAYTA TAYYORLASH VA ULARNING
MALAKASINI OSHIRISH MINTAQAVIY MARKAZI**

ZAMONAVIY ORGANIK KIMYO

2024

Avezov Q.G`.

BuxDU dosenti, PhD.



**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIV TA‘LIM, FAN VA INNOVATSIYALAR VAZIRLIGI**

**BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI HUZURIDAGI PEDAGOG
KADRLARNI QAYTA TAYYORLASH VA ULARNING MALAKASINI
OSHIRISH MINTAQAVIY MARKAZI**

“ZAMONAVIY ORGANIK KIMYO”

MODULI BO‘YICHA

O‘QUV-USLUBIY MAJMUA

Kimyo

Buxoro – 2024

Modulning o`quv-uslubiy majmuasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligining 2023 yil 25 avgustdagi 391-sonli buyrug'i bilan tasdiqlangan o`quv dasturi va o`quv rejasiga muvofiq ishlab chiqilgan.

Tuzuvchi: Q.G` . Avezov – BuxDU dosenti, PhD.

Taqrizchi: O`.M. Mardonov – kimyo fanlari nomzodi, dotsent.

**O`quv -uslubiy majmua Buxoro davlat universiteti Ilmiy
Kengashining qarori bilan nashrga tavsiya qilingan
(2023 yil “28” dekabrda 5-sonli bayonnoma)**

MUNDARIJA

I. ISHCHI DASTUR	5
II. MODULNI O‘QITISHDA FOYDALANILADIGAN INTERFAOL TA‘LIM METODLARI	15
III. NAZARIY MATERIALLAR	18
IV. AMALIY MASHG‘ULOT MATERIALLARI	76
V. GLOSSARIY	96
VI. ADABIYOTLAR RO‘YXATI.....	100

I. ISHCHI DASTUR

Kirish

Dastur O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28 yanvardagi "2022 — 2026 yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"gi PF-60-son Farmonlari, 2017 yil 20 apreldagi "Oliy ta'lim tizimini yanada rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi PQ–2909-son, 2017 yil 27 iyuldagi "Oliy ma'lumotli mutaxassislar tayyorlash sifatini oshirishda iqtisodiyot sohalari va tarmoqlarining ishtirokini yanada kengaytirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi PQ–3151-son, 2017 yil 7 fevraldagi "O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha xarakteristik strategiyasi to'g'risida"gi PF-4947-son, 2019 yil 27 avgustdagi "Oliy ta'lim muassasalari raxbar va pedagog kadrlarining uzluksiz malakasini oshirish tizimini joriy etish to'g'risida"gi PF-5789-son, 2019 yil 8 oktyabrdagi "O'zbekiston Respublikasi oliy ta'lim tizimini 2030 yilgacha rivojlantirish konsepsiyasini tasdiqlash to'g'risida"gi PF-5847-sonli Farmonlari va 2020 yil 12 avgustdagi "Kimyo va biologiya yo'nalishlarida uzluksiz ta'lim sifatini va ilm-fan natijadorligini oshirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi PQ-4805-sonli hamda O'zbekiston Respublikasi Vazirlar Mahkamasining 2019 yil 23 sentyabrdagi "Oliy ta'lim muassasalari raxbar va pedagog kadrlarining malakasini oshirish tizimini yanada takomillashtirish bo'yicha qo'shimcha chora-tadbirlar to'g'risida"gi 797-sonli qarorlarida belgilangan ustuvor vazifalar mazmunidan kelib chiqqan holda tuzilgan bo'lib, u oliy ta'lim muassasalari pedagog kadrlarining kasb mahorati hamda innovasion kompetentligini rivojlantirish, sohaga oid ilg'or xorijiy tajribalar, yangi bilim va malakalarni o'zlashtirish, shuningdek amaliyotga joriy etish ko'nikmalarini takomillashtirishni maqsad qiladi.

Dastur doirasida berilayotgan mavzular ta'lim sohasi bo'yicha pedagog kadrlarni qayta tayyorlash va malakasini oshirish mazmuni, sifati va ularning tayyorgarligiga qo'yiladigan umumiy malaka talablari va o'quv rejalari asosida shakllantirilgan bo'lib, uning mazmuni kredit modul tizimi va o'quv jarayonini tashkil etish, ilmiy va innovasion faoliyatni rivojlantirish, pedagogning kasbiy

professionalligini oshirish, ta'lim jarayoniga raqamli texnologiyalarni joriy etish, maxsus maqsadlarga yo'naltirilgan ingliz tili, mutaxassislik fanlar negizida ilmiy va amaliy tadqiqotlar, o'quv jarayonini tashkil etishning zamonaviy uslublari bo'yicha so'nggi yutuqlar, pedagogning kreativ kompetentligini rivojlantirish, ta'lim jarayonlarini raqamli texnologiyalar asosida individuallashtirish, masofaviy ta'lim xizmatlarini rivojlantirish, vebinar, onlayn, «blended learning», «flipped classroom» texnologiyalarini amaliyotga keng qo'llash bo'yicha tegishli bilim, ko'nikma, malaka va kompetensiyalarni rivojlantirishga yo'naltirilgan.

Qayta tayyorlash va malaka oshirish yo'nalishining o'ziga xos xususiyatlari hamda dolzarb masalalaridan kelib chiqqan holda dasturda tinglovchilarning mutaxassislik fanlar doirasidagi bilim, ko'nikma, malaka hamda kompetensiyalariga qo'yiladigan talablar takomillashtirilishi mumkin.

ZAMONAVIY ORGANIK KIMYO

MODULNING MAQSADI VA VAZIFALARI

Organik birikmalarning hozirgi zamon tuzilish nazariyasi. Fazoviy tuzilish. Tuzilish va xossa. Izomeriya turlari. Dinamik izomeriya. Tautomeriya va reaksiyaga kirishish markazining ko'chishi. Organik kimyoda yangi reaksiyalar mexanizmi. Nafis organik sintez. Metallokompleks kataliz. Tabiiy va sintetik organik birikmalar xaqida hozirgi zamon tasavvurlari. Aminokislotalar. Peptidlar va oqsillar. Nuklein kislotalar. Uglevodlar.

Organik birikmalarni individual holatda ajratib olish. Fizik-kimyoviy usullar yordamida birikmalarning tuzilishini aniqlash.

Modulning maqsadi:

“Zamonaviy organik kimyo” moduli maqsadi pedagog kadrlarning o'quv-tarbiyaviy jarayonlarini yuqori ilmiy-metodik darajada ta'minlashlari uchun zarur bo'ladigan kasbiy bilim, ko'nikma va malakalarini muntazam yangilash, kasbiy kompetentligi va pedagogik mahoratining uzluksiz rivojlanishini ta'minlashdan iborat.

Modulning vazifalari:

Tinglovchi quyidagi malaka va ko'nikmalarga ega bo'lishi lozim:

- talabalarni o'ziga jalb qilgan xolda yangi pedagogik texnologiyalar asosida fanni tushuntirish;

- egallangan tajribani tanqidiy ko'rib chiqish qobiliyati, zarur bo'lganda o'z kasbiy faoliyatining turi va xarakterini o'zgartirish;

- kasbiy faoliyatda tabiiy-ilmiy fanlarning asosiy qonunlaridan foydalanish, matematik taxlil va modellash, nazariy va eksperimental tadqiqot metodlarini qo'llash;

- bugungi raqamli texnologiyalar davrida jamiyatning rivojlanishidagi axborot texnologiyalarining mohiyati va axamiyatini tushunish malakalariga ega bo'lishi kerak;

Tinglovchi:

- zamonaviy va innovasion ta'lim muhitini boshqarish;

- kimyo bo'yicha zamonaviy va innovasion ta'lim texnologiyalariga asoslangan o'quv-bilish faoliyatini tashkil etish;

- kimyo sohasi bo'yicha tinglovchilarning izlanishli-ijodiy faoliyatga jalb etish kompetensiyalarni egallashi lozim.

Modul bo'yicha tinglovchilarning bilimi, ko'nikmasi, malakasi va kompetensiyalariga qo'yiladigan talablar

“**Zamonaviy organik kimyo**” kursi bo'yicha tinglovchilar quyidagi yangi bilim, ko'nikma, malaka hamda kompetensiyalarga ega bo'lishlari talab etiladi:

Tinglovchi:

- kimyo ta'lim jarayonining tabiiy va aniq fanlar ta'lim jarayonlari bilan umumiyligini, o'qitish prinsiplari va qonuniyatlarini;

- tabiiy va sintetik moddalar analizining zamonaviy usullarini;

- zamonaviy organik kimyoning rivojlanish yo'nalishlarini;

- organik birikmalarning fizik va kimyoviy xossalari to'g'risida ma'lumotlarni;

- organik birikma molekulasidagi atomlar o'zaro ta'siri va ularning turlarini;

- kimyo sanoati bilan bog'liq ekologik muammolar va ularni hal qilish yo'llarini *bilishi* kerak.

Tinglovchi:

- so'nggi yillardagi ilmiy yutuqlardan kimyo ta'limida foydalanish;
- organik kimyo yo'nalishida nanotexnologiyalar asosida olingan materiallardan zamonaviy texnika xomashyolarini ishlab chiqish;
 - organik moddalar orasidagi o'zaro bog'liqliklarni aniqlash va ularning xossalari molekulyar tuzilishi asosida tushuntirish;
 - organik reaksiya turlari va ularning mexanizmlari to'g'risida;
 - biologik faollikka ega bo'lgan organik moddalarni sintez qilish *ko'nikmalariga* ega bo'lishi lozim.

- tabiiy va sintetik organik birikmalarni fiziologik faolligi, tirik organizmda bajaradigan funksiyalari va davolash imkoniyatlari to'g'risida zamonaviy ma'lumotlarni;

Tinglovchi:

- fanning rivojlanishiga doir so'nggi ilmiy nazariyalar va ularning mualliflari faoliyatini tahlil qilish;
 - organik moddalarni farmasevtika, medisina, oziq-ovqat, yengil sanoat vositalari sifatida ishlatish;
 - organik moddalarning kimyo sanoatining turli sohalarida qo'llanilishi;
 - geterosiklik birikmalarning amaliy ahamiyati to'g'risida;
 - organik kimyoni o'qitishda verbal (belgili) va vizual (virtual) namoyish usullaridan foydalanish *malakalariga* ega bo'lishi zarur.

Modulni tashkil etish va o'tkazish bo'yicha tavsiyalar

“**Zamonaviy organik kimyo**” moduli materiallari bilan kurs tinglovchilarini tanishtirish ma'ruza va amaliy mashg'ulotlar shaklida olib boriladi.

Kursni o'qitish jarayonida ta'limining zamonaviy usullari, kompyuter texnologiyalari, internet tarmog'idan olingan yangiliklarni qo'llash usulidan foydalaniladi. Ma'ruza darslarida prezentasiya usulida, amaliy mashg'ulotlarda esa yangi laboratoriya, aqliy xujum, guruxli fikrlash usullaridan foydalanish nazarda tutiladi.

Modulning o'quv rejadagi boshqa modullar bilan bog'liqligi va uzviyligi
“Zamonaviy organik kimyo” moduli mazmuni o'quv rejadagi kimyoning boshqa modullari bilan uzviy bog'langan holda pedagoglarning bu soha bo'yicha kasbiy pedagogik tayyorgarlik darajasini orttirishga xizmat qiladi.

Modulning oliy ta'limdagi o'rni

“Zamonaviy organik kimyo” modulini o'zlashtirish orqali tinglovchilar ta'lim jarayonini tashkil etishdagi texnologik yondoshuv asoslarini, bu boradagi ilg'or tajriba va yangiliklarni o'rganadilar, ularni taxlil etish, amalda qo'llash va baholashga doir kasbiy yutuqlarga ega bo'ladilar.

Modul bo'yicha soatlar taqsimoti

№	Modul mavzulari	Tinglovchining o'quv yuklamasi, soat						
		Hammasi	Auditoriya o'quv yuklamasi					Mustaqil ta'lim
			Jami	jumladan				
				Nazariy	Amaliy mashg'ulot	Ko'chma mashg'ulot		
1.	Organik birikmalarning hozirgi zamon tuzilish nazariyasi. Fazoviy tuzilish. Tuzilish va xossa.	4	4	2	2			
2.	Izomeriya turlari. Dinamik izomeriya. Tautameriya va reaksiyaga kirishish markazining ko'chishi.	6	6	2	2	2		
3.	Organik kimyoda yangi reaksiyalar mexanizmi. Nafis organik sintez. Metall kompleks kataliz.	10	10	2	2	6		
4.	Organik birikmalarni individual holatda ajratib olish. Fizik-kimyoviy usullar yordamida birikmalarning tuzilishini aniqlash.	8	8	2	2	4		
Jami:		28	28	8	8	12		

NAZARIY MASHG'ULOTLAR MAZMUNI

1-mavzu: Organik birikmalarning hozirgi zamon tuzilish nazariyasi. Fazoviy tuzilish. Tuzilish va xossa. (2 soat)

R E J A:

1. Tuzilish va hossa
2. Fazoviy tuzilish asoslari
3. Fazoviy tuzilish nomenklaturasi
4. Sharoit va muhit asosidagi hozirgi zamon ta'rifi

O'simlik va xayvon organizmining tarkibida uchraydigan turli birikmalar qatorida organik moddalarni muxim rolini, bajaradigan funksiyalarini, bioregulyatorlik, mediator va davolovchi xususiyatlari muhim ahamiyat kasb etadi.

O'simlik, xayvon yoki mikroorganizm xomashyosidan organik moddalar aralashmasini ajratib olishdan boshlab toki noyob davolovchi xususiyatlariga ega bo'lgan dorilar yaratishgacha mashshaqatli ishni bosqichma-bosqich bajarish prinsiplari, omillari, rejasini tushuntirish va ko'nikma hosil qilish vazifasini belgilaydi.

2-mavzu: Izomeriya turlari. Dinamik izomeriya. Tautameriya va reaksiyaga kirishish markazining ko'chishi. (2 soat)

R E J A:

1. Izomeriya va tautameriya turlari. Dinamik izomeriya.
2. Organik kimyodagi mezomeriya va uning turlari: π, π -, r, π -, σ, σ - mezomeriyalar.
3. Faoviy tuzilish va mezomeriya.
4. Mezomeriya va reaksiyon markazning ko'chishi.
5. Mezomeriyaning o'ziga xos xususiyatlari.
6. Mezomeriyaning birikma xossalari aks etishi.

3-mavzu: Organik kimyoda yangi reaksiyalar mexanizmi. Nozik organik sintez. Metall kompleks kataliz. (2 soat)

R E J A:

1. Almashinish, birikish va kondensasiya reaksiyalarigi yangiliklar.
2. Yangi nitrozofenollarning sinezi va ulvrning analitik kimyoda ishlatilinishi.
2. S_N reaksiyalar
3. S_E reaksiyalar
4. To'yingan uglerod atomidagi vodorodning elektrofil almashinish reaksiyalari

Elektron nazariyasiga kadar organik reaksiyalarning kuyidagi asosiy tiplari ma'lum edi:

1) o'rin olish; 2) birikish; 3) ajralish; 4) kayta gruppalanish. Xalqaro deb kabul kilingan ingliz adabiyotlarda o'rin olish reaksiyasi — S(substitution), birikish reaksiyasi — A(adition) va ajralish reaksiyasi — E(elimination) xarflari bilan ifoda etiladi.

4-mavzu: Organik birikmalarni individual holatda ajratib olish.

Fizik-kimyoviy usullar yordamida birikmalarning tuzilishini aniqlash.

(2 soat).

R E J A:

1. Toza modda olinishida Fizik-kimyoviy usullarining ahamiyati.
2. Modda tuzilishini aniqlashda kompleks yondashuv.
3. Refraktometriya, xromatografiya, spektral usullar.
4. IQ, PMR spektroskopiya, masspektrometriya
5. Rentgen tuzilish analizi.

Fizik-kimyoviy usullar yordamida moddalar tabiiy xomashyo yoki sintetik aralashmadan ajratib olinadi va tozalanadi. Bunda Ekstraksiya va xromatografiya usullari muhim ahamiyat kasb etadi. Toza modda olingandan so'ng uning

kimyoviy tuzilishi kimyoviy va uskunaviy usullarda komplek tarzda o'rganiladi.

AMALIY MASHG'ULOTLAR MAZMUNI

1-amaliy mashg'ulot: Organik birikmalarning xozirgi zamon tuzilish nazariyasi. Fazoviy tuzilish. Tuzilish va xossa. (2 soat)

R E J A:

1. Organik birikma xossasiga ta'sir etuvchi omillar: tarkib va kimyoviy tuzilish.
2. Organik birikalar xossalariga sifat va miqdoriy tarkibning, kimyoviy tuzilishning ta'siri.
3. Organik birikma xossalariga elektron tuzilishning, sharoit va muxitntng taesiri.

2-amaliy mashg'ulot: Izomeriya turlari. Dinamik izomeriya. Tautameriya va reaksiyaga kirishish markazining ko'chishi. (2 soat)

R E J A:

1. Struktura, geometrik, optik va dinamik izomeriya turlari. Meameriya. Burilish izomeriyasi.
2. Tautomeriya va konformasilar dinamik izomeriya turlaridir. Izomeriya va tautomeriya turlariga misollar yechish.
3. Izomerlar va tautomerlarni nomlash bo'yicha misollar yechish.

3-amaliy mashg'ulot: Organik kimyoda yangi reaksiyalar mexanizmi. Nafis organik sintez. Metall kompleks kataliz. (2 soat)

R E J A:

1. Platina komplekslari ishtirokida boradigan kross - birikish reaksiyalari, Vaker jarayonlari.
2. Molibden, Reniy, ruteniy katalizatorlari ishtirokidagi metatezis reaksiyalari.
3. Etilen va terminal alkinlardagi reaksiyalar.
4. Mavzu yuzasidan test savollari, misollarni muhokama qilish.

4-amaliy mashg'ulot: Organik birikmalarni individual holatda ajratib olish.

Fizik-kimyoviy usullar yordamida birikmalarning tuzilishini aniqlash. (2 soat)

R E J A:

1. Refraktometriya, xromatografiya, spektral usullar.
2. IQ, PMR spektroskopiya, masspektrometriya.
3. Rentgen tuzilish analizi.

KO'CHMA MASHG'ULOTLAR MAZMUNI

1-ko'chma mashg'ulot: Izomeriya turlari. Dinamik izomeriya. Tautameriya va reaksiyaga kirishish markazining ko'chishi. (2 soat)

R E J A:

1. Struktura, geometrik, optik va dinamik izomeriya turlari. Meameriya. Burilish izomeriyasi. Izomeriya va tautomeriya turlariga misollar yechish.
2. Izomerlar va tautomerlarni nomlash bo'yicha misollar yechish.

2-ko'chma mashg'ulot: Organik kimyoda yangi reaksiyalar mexanizmi. Nafis organik sintez. Metall kompleks kataliz. (4 soat)

R E J A:

1. Mis kompleks katalizli reaksiyalar.
2. Mavzu yuzasidan test savollari, misollarni muhokama qilish.

3-ko'chma mashg'ulot: Organik birikmalarni individual holatda ajratib olish. Fizik-kimyoviy usullar yordamida birikmalarning tuzilishini aniqlash. (6 soat)

R E J A:

1. IQ, PMR spektroskopiya, masspektrometriya.
2. Rentgen tuzilish analizi.

O'QITISH SHAKLLARI

Mazkur modul bo'yicha quyidagi o'qitish shakllaridan foydalaniladi: ma'ruzalar, amaliy mashg'ulotlarida kimyo fanlarni o'qitish metodikasi sohasidagi yangi ma'lumotlar, zamonaviy texnika hamda texnologiyalar bilan tanishtirish, nazariy bilimlarini mustahkamlash.

O'tkaziladigan amaliy mashg'ulotlarda texnik vositalardan, grafik organayzerlardan, keyslardan foydalanish, guruhli fikrlash, kichik guruhlar bilan ishlash, blis-so'rovlardan, sinkveyn va boshqa interaktiv ta'lim usullarini qo'llash nazarda tutiladi.

II. MODULNI O'QITISHDA FOYDALANILADIGAN INTREFAOL TA'LIM METODLARI

“Tushunchalar tahlili” metodi

Metodning maqsadi: mazkur metod talabalar yoki qatnashchilarni mavzu buyicha tayanch tushunchalarni o'zlashtirish darajasini aniqlash, o'z bilimlarini mustaqil ravishda tekshirish, baholash, shuningdek, yangi mavzu buyicha dastlabki bilimlar darajasini tashhis qilish maqsadida qo'llaniladi.

Metodni amalga oshirish tartibi:

- ishtirokchilar mashg'ulot qoidalarini bilan tanishtiriladi;
- o'quvchilarga mavzuga yoki bobga tegishli bo'lgan so'zlar, tushunchalar nomi tushirilgan tarqatmalar beriladi (individual yoki guruhli tartibda);
- o'quvchilar mazkur tushunchalar qanday ma'no anglatishi, qachon, qanday holatlarda qo'llanilishi haqida yozma ma'lumot beradilar;
- belgilangan vaqt yakuniga yetgach o'qituvchi berilgan tushunchalarning tugri va tuliq izohini uqib eshittiradi yoki slayd orqali namoyish etadi;
- har bir ishtirokchi berilgan tugri javoblar bilan uzining shaxsiy munosabatini taqqoslaydi, farqlarini aniqlaydi va o'z bilim darajasini tekshirib, baholaydi.

“Davra suhbatini” metodi

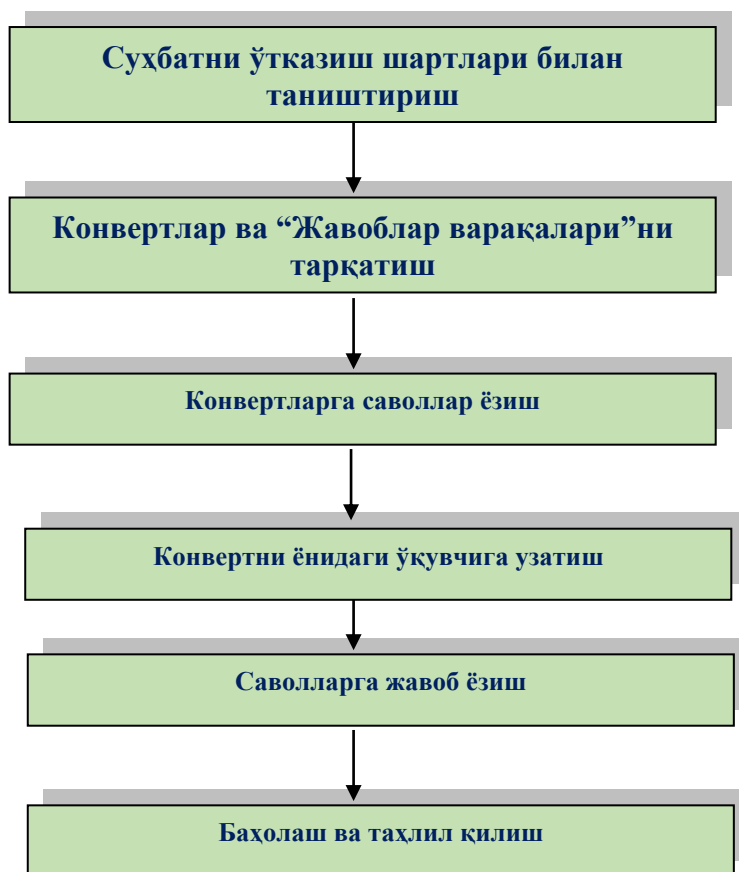
Aylana stol atrofida berilgan muammo yoki savollar yuzasidan ta'lim oluvchilar tomonidan o'z fikr-mulohazalarini bildirish orqali olib boriladigan o'qitish metodidir.

“Davra suhbatini” metodi qo'llanilganda stol-stullarni doira shaklida joylashtirish kerak. Bu har bir ta'lim oluvchining bir-biri bilan “ko'z aloqasi”ni o'rnatib turishiga yordam beradi. Davra suhbatining og'zaki va yozma shakllari mavjuddir. Og'zaki davra suhbatida ta'lim beruvchi mavzuni boshlab beradi va ta'lim oluvchilardan ushbu savol bo'yicha o'z fikr-mulohazalarini bildirishlarini so'raydi va aylana bo'ylab har bir ta'lim oluvchi o'z fikr-mulohazalarini og'zaki bayon etadilar. So'zlayotgan ta'lim oluvchini barcha diqqat bilan tinglaydi, agar muhokama qilish lozim bo'lsa, barcha fikr-mulohazalar tinglanib bo'lingandan

so'ng muhokama qilinadi. Bu esa ta'lim oluvchilarning mustaqil fikrlashiga va nutq madaniyatining rivojlanishiga yordam beradi.

Davra stolining tuzilmasi

Yozma davra suhbatida stol-stullar aylana shaklida joylashtirilib, har bir ta'lim oluvchiga konvert qog'ozi beriladi. Har bir ta'lim oluvchi konvert ustiga ma'lum bir mavzu bo'yicha o'z savolini beradi va "Javob varaqasi"ning biriga o'z javobini yozib, konvert ichiga solib qo'yadi. Shundan so'ng konvertni soat yo'nalishi bo'yicha yonidagi ta'lim oluvchiga uzatadi. Konvertni olgan ta'lim oluvchi o'z javobini "Javoblar varaqasi"ning biriga yozib, konvert ichiga solib qo'yadi va yonidagi ta'lim oluvchiga uzatadi. Barcha konvertlar aylana bo'ylab harakatlanadi. Yakuniy qismda barcha konvertlar yig'ib olinib, tahlil qilinadi. Quyida "Davra suhbat" metodining tuzilmasi keltirilgan



"Blis-o'yin" metodi

Metodning maqsadi: o'quvchilarda tezlik, axborotlar tizmini tahlil qilish,

rejalashtirish, prognozlash ko'nikmalarini shakllantirishdan iborat. Mazkur metodni baholash va mustahkamlash maqsadida qo'llash samarali natijalarni beradi.

Metodni amalga oshirish bosqichlari:

1. Dastlab ishtirokchilarga belgilangan mavzu yuzasidan tayyorlangan topshiriq, ya'ni tarqatma materiallarni alohida-alohida beriladi va ulardan materialni sinchiklab o'rganish talab etiladi. Shundan so'ng, ishtirokchilarga to'g'ri javoblar tarqatmadagi «yakka baho» kolonkasiga belgilash kerakligi tushuntiriladi. Bu bosqichda vazifa yakka tartibda bajariladi.

2. Navbatdagi bosqichda trener-o'qituvchi ishtirokchilarga uch kishidan iborat kichik guruhlariga birlashtiradi va guruh a'zolarini o'z fikrlari bilan guruhdoshlarini tanishtirib, bahslashib, bir-biriga ta'sir o'tkazib, o'z fikrlariga ishonitirish, kelishgan holda bir to'xtamga kelib, javoblarini “guruh bahosi” bo'limiga raqamlar bilan belgilab chiqishni topshiradi. Bu vazifa uchun 15 daqiqa vaqt beriladi.

3. Barcha kichik guruhlar o'z ishlarini tugatgach, to'g'ri harakatlar ketma-ketligi trener-o'qituvchi tomonidan o'qib eshittiriladi, va o'quvchilardan bu javoblarni “to'g'ri javob” bo'limiga yozish so'raladi.

4. “To'g'ri javob” bo'limida berilgan raqamlardan “yakka baho” bo'limida berilgan raqamlar taqqoslanib, farq bulsa “0”, mos kelsa “1” ball quyish so'raladi. Shundan so'ng “yakka xato” bo'limidagi farqlar yuqoridan pastga qarab qo'shib chiqilib, umumiy yig'indi hisoblanadi.

5. Xuddi shu tartibda “to'g'ri javob” va “guruh bahosi” o'rtasidagi farq chiqariladi va ballar “guruh xatosi” bo'limiga yozib, yuqoridan pastga qarab qo'shiladi va umumiy yig'indi keltirib chiqariladi.

6. Trener-o'qituvchi yakka va guruh xatolarini to'plangan umumiy yig'indi bo'yicha alohida-alohida sharhlab beradi.

7. Ishtirokchilarga olgan baholariga qarab, ularning mavzu bo'yicha o'zlashtirish darajalari aniqlanadi.

III. NAZARIY MA'LUMOTLAR

1-MAVZU: Organik birikmalarning hozirgi zamon tuzilish nazariyasi.

Fazoviy tuzilish. Tuzilish va xossa.

REJA:

1. Tuzilish va hossa
2. Fazoviy tuzilish asoslari
3. Fazoviy tuzilish nomenklaturasi

Tayanch iboralar: stereokimyo, dinamik stereokimyo, konformatsion analiz, optik faollik, fiziologik faollik, Valden almashuvi, tetraedrik model, valent burchagi, torsion burchaklar, tuzilish va ta'sir uzviyligi, energetik bar'er, konformatsiya, tormozlangan, to'silgan, aylanish bar'eri, gosh, shaxmat, : enantiomer, ko'zgu izomerlar, σ -diastereomer, π -diastereomer, ratsemat, proyeksion formulalar, asimmetriya, o'q, maydon, asimmetrik markaz, xirallik, atropoizomeriya, bifenil, spirallik, gelisen, enantiotopiya, diasterotopiya.

1.1. Tuzilish va hossa

O'simlik va xayvon organizmining tarkibida uchraydigan turli birikmalar qatorida organik moddalarni muxim rolini, bajaradigan funksiyalarini, bioregulyatorlik, mediator va davolovchi xususiyatlari muhim ahamiyat kasb etadi.

O'simlik, xayvon yoki mikroorganizm xomashyosidan organik moddalar aralashmasini ajratib olishdan boshlab toki noyob davolovchi xususiyatlariga ega bo'lgan dorilar yaratishgacha mashshaqatli ishni bosqichma-bosqich bajarish prinsiplari, omillari, rejasini tushuntirish va ko'nikma xosil qilish vazifasini belgilaydi.

Tirik organizmda kechadigan jarayonlarda kimyoviy birikma larning ishtiroki. Ularning retseptorlar bilan o'zaro ta'sirlanishda fazoviy tuzilishning ahamiyati. Stereokimyo fanining shakllanish tarixi, maqsad va vazifalari. Kimyoviy reaksiya jarayonida fazoviy tuzilishni o'zgarishi,

bunday o'zgarishlarni kuzatish usullari. «Dinamik stereokimyo», «konformatsion analiz» tushunchalari, ularni vazifalari.

Stereokimyoning ilmiy mazmuni va ahamiyati.

Fazoviy tuzilish nafaqat fizik va kimyoviy xossalarga, balki fiziologik faollikka ham sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Ko'p fiziologik faol tabiiy birikmalarning ikki optik antipodlaridan(enantiomerlar) birgina (+ yoki -) fiziologik faollik ko'rsatadi xolos. Ikkinchi izomerning faolligi odatda juda past bo'ladi yoki mutlaqo kuzatilmaydi.

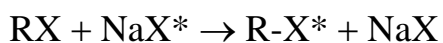
Sifatli polimer materiallar olish jarayonida ularni fazoviy tuzilishini bilish amalda qo'llaniladi.

Stereo yo'naltirilgan sintezlar natijasida birikmalarning absolyut konfiguratsiyasini aniqlash imkoni tug'iladi.

Organik kimyoning nazariy muammolarini yechishda stereokimyoning quyidagi xulosaviy natijalari muhim hisoblanadi:

- agar (Valden almashinish natijasida) reaksiyaning mahsulotida optik aylanishning belgisi o'zgarsa, reaksiya S_N2 mexanizmda sodir bo'lgan bo'ladi;
- agar ikkala enantiomerlar (+ va -) ning teng miqdordagi, aralashmasi ya'ni ratsemtat hosil bo'lsa, S_N1 mexanizmi "ishlamoqda" degan xulosa qilinadi.

Asimmetrik reaksiyon markazi bo'lgan galogenalkanlar S_N2 reaksiyaga kirishishi natijasida Valden almashinishga uchraydi va qarama qarshi konfiguratsion izomerni hosil qiladi:



Radiofaol galogenid ($R-X^*$) teskari optik aylanish burchagiga ega.

Molekulalarning fazoviy tuzilishi va bu tuzilish moddaning fizikaviy va kimyoviy xossalari, moddalar ishtirok etadigan reaksiya mexanizmlariga, moddalarning boshqa barcha xususiyatlariga ta'sirlarini o'rganadigan kimyoning bo'limidir. Stereokimyo moddalarning mutloq (absolyut) va nisbiy konfiguratsiyasini, ya'ni nafis strukturasi aniqlash, uni tasavvur qilish, tasvirlash

usullarini ishlab chiqadi. Tadqiqotlar jarayonida klassik kimyoviy va zamonaviy uskunaviy uslublaridan foydalanadi.

2-mavzu: Izomeriya turlari. Dinamik izomeriya. Tautameriya va reaksiyaga kirishish markazining ko'chishi.

R E J A:

1. Izomeriya va tautameriya turlari. Dinamik izomeriya.
2. Organik kimyodagi mezomeriya va uning turlari: π, π -, r, π -, σ, σ - mezomeriyalar.
3. Faoviy tuzilish va mezomeriya.
4. Mezomeriya va reaksiyon markazning ko'chishi.
5. Mezomeriyaning o'ziga xos xususiyatlari.
6. Mezomeriyaning birikma xossalari aks etishi.

Bir-biriga normal sharoitda oson o'tadigan, o'tish energetik chegarasi past bo'lgan molekulaning turli fazoviy shakllari **konformatsiya** deyiladi. Turli konformatsiyalarning ta'rifini, ularning bir-biriga o'tish baryerlari (energetik chegaralari), bu jarayonlarni reaksiya o'tish muhiti va sharoitlariga bog'liqligini o'rganadigan fan konformatsion analiz deyiladi. Organik kimyoda stereokimyoning ahamiyati nihoyatda katta, shu bilan birga noorganik kimyoda, ayniqsa, kompleks birikmalar qatorini o'rganishda juda muhim hisoblanadi.

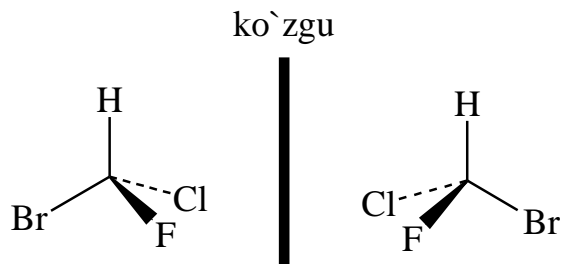
STEREOIZOMERIYA (FAZOVIIY IZOMERIYA)

Stereokimyo (yunoncha *stereos* – fazoviy) molekulada atomlarning fazoviy joylashishini, fazoviy tuzilish birikmalarning fizikaviy va kimyoviy xossalari qanday ta'sir qilishini o'rganadi. Stereokimyoning muhim sohalaridan biri stereoisomeriyadir. Tarkibi (molekulyar formulasi) va molekulasida atomlarning bog'lanish tartibi (tuzilish formulasi) bir xil bo'lib, bir-biridan faqat atomlarning fazoda joylashishi bilan farq qiladigan izomerlarga stereoisomerlar deyiladi.

Odatda stereoisomeriya uchga (optik, geometrik va konformatsion) bo'linadi. Optik va geometrik izomeriya konfiguratsion izomeriyaga kiritiladi. Kitobning I bobida konformatsion, II bobida esa geometrik izomeriya ko'rib chiqildi. Endi optik izomeriya bilan batafsil tanishamiz.

Optik (enantiomer yoki ko'zgu) izomeriyasi

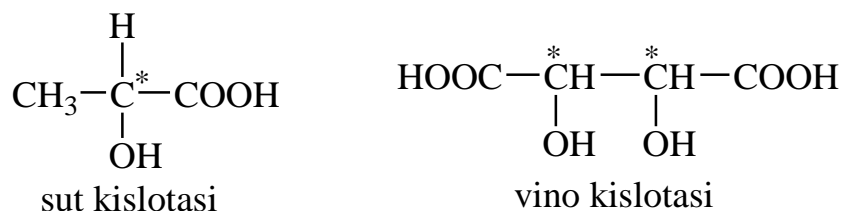
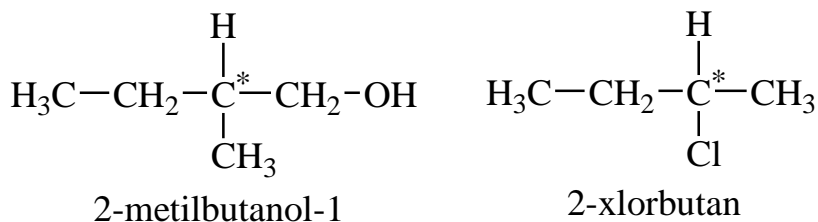
Optik izomeriya – molekulaning xiralligi bilan bog'liq stereoizomeriya turidir. Masalan, quyida keltirilgan bromftorxlorometanning ikki strukturasi bir xil molekulyar va struktur (tuzilish) formulalarga ega bo'lib, fazoda atomlarning turlicha joylashishi bilangina o'zaro farq qiladi:



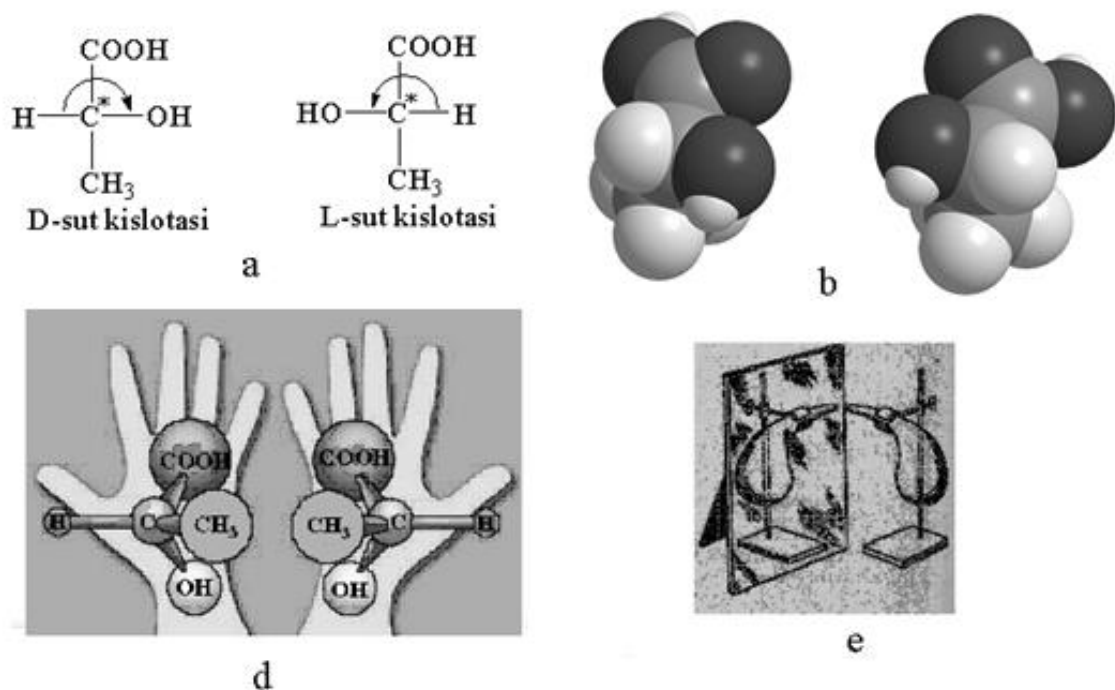
Molekulalarning fazoviy tasvirlashda quyidagi shartli belgilash qabul qilingan: — — chizma tekisligida joylashgan bog'lar, — chizma tekisligidan kuzatuvchiga qarab yo'nalgan bog'lar, ----- — kuzatuvchidan chizma tekisligining orqa tomoniga yo'nalgan bog'lar.

Bromftorxlorometanning bu strukturalari bir-biriga enantiomer (ko'zgu izomeri, optik antipod) hisoblanadi. Enantiomerlar konfiguratsion izomerlarga misol bo'la oladi. Bir konfiguratsion izomerni boshqasiga aylanishi faqat tegishli kovalent bog'lari uzilganda sodir bo'ladi.

To'rtta turli o'rinbosar bilan bog'langan uglerod atomiga *asimmetrik uglerod* atomi deyiladi, va u yulduzcha bilan belgilanadi (C*), bunday atomga *xiral* (lotincha "xir" – qo'l) atom, yoki xiral markaz (stereomarkaz) ham deyiladi. Xiral molekulalarda misollar keltiramiz:



Sutkislotasidabittaasimmetrikuglerodatomborligiuchun, uikkitaenantiomerholidamavjudbo'ladi (23-rasm). D-sutkislotasidavodorodatomichapga, gidroksilo'ngda, L-sutkislotasidaesa, aksincha, gidroksilchapda, vodorodatomio'ngdajoylashgan.



23-rasm. Sut kislota optik izomerlari (a) va ularning Styuart-Brigleb modellari (b); ular bir-biriga o'ng va chap qo'l (d) yoki predmet va uning ko'zgu tasviri (e)dek o'xshaydi.

Nafaqat organik molekular, balki bir qator obyektlar (masalan, odamning o'ng va chap qo'llari) ham xiral bo'lib, biri boshqasining ko'zgu tasviri hisoblanadi.

Bu ikkita formulaning farqini bilish uchun, o'rinbosarlarning yo'nalishini (vodorod atomidan karboksil orqali gidroksilga) mil bilan belgilaymiz. D-sut kislotasida yo'nalish soat mili bo'yicha boradi. L-sut kislotasida esa mil soat miliga qarshi yo'nalgan. Demak, sut kislotasining enantiomerlari fazoviy tuzilishi bilan bir-biridan farq qiladi.

Xiral predmetlar, jumladan formulalari yuqorida keltirilgan molekular simmetriya elementlari (simmetriya markazi va simmetriya tekisligi)ga ega emas. Simmetriya elementlarining bo'lmasligi xirallikning universal belgisi hisoblanadi.

Ko'p organik birikmalarning molekulari, jumladan C* atomi tutmaganlari ham simmetriya markazi va tekisligiga ega emas. Masalan, n-butanning quyidagi ikkita konformatsion izomerida asimmetrik uglerod atomi yo'q. Ularning biri ikkinchisining ko'zgu tasviri bo'lib, formal enantiomerlar hisoblanadi:

Organik moddalarning optik faolligi **polyarimetr** yordamida aniqlanadi va o'lchanadi. Optik faol moddaning kuzatilgan **burish burchagi** "α" harfi bilan belgilanadi. Bu nurning to'lqin uzunligiga (λ), nur o'tadigan qavatning qalinligiga (l), haroratga (t) bog'liq bo'lib, quyidagi formula bilan topiladi.

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot C}$$

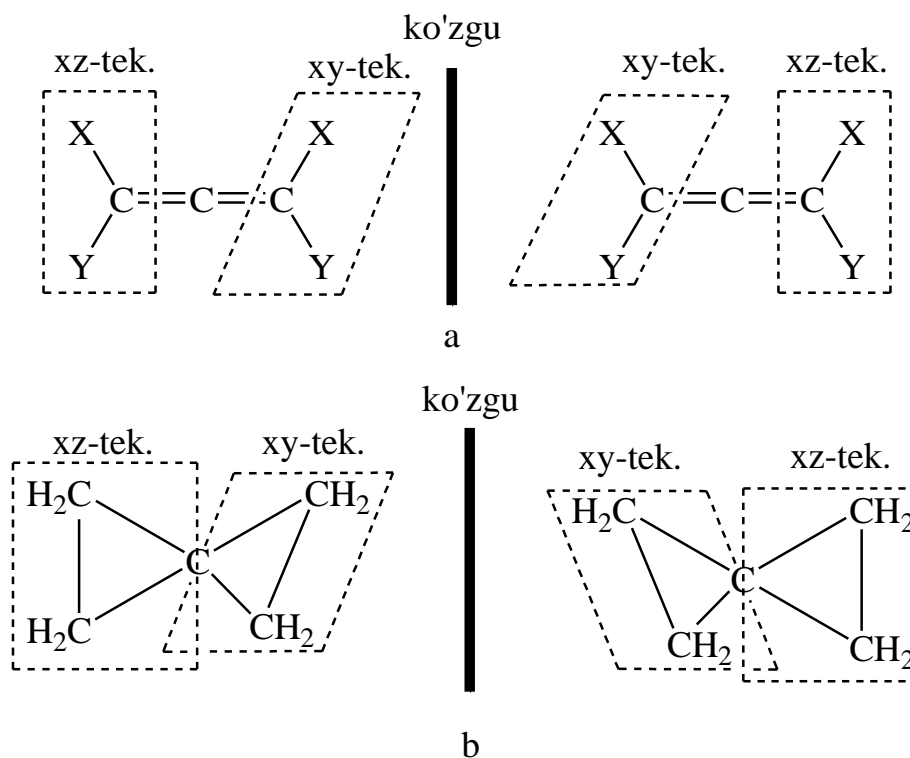
Bu yerda [α]—solishtirma buruvchanlik qiymati; t—optik faollik o'lchangan vaqtdagi harorat (odatda u xona haroratiga yani 25°C ga teng); λ—nurning to'lqin

uzunligi ; α – eritmaning tajribada aniqlangan burish burchagi; l –kyuveta uzunligi, dm; C – modda konsentratsiyasi, 100 ml eritmadagi moddaning grammlar soni, ρ – moddaning zichligi, g/sm³.

Solishtirma buruvchanlik – moddaning optik faolligini tavsiflaydigan fizikaviy doimiylik hisoblanadi. U suyuqlanish va qaynash haroratlari singari moddalarni identifikasiyalashda muhim ahamiyatga ega.

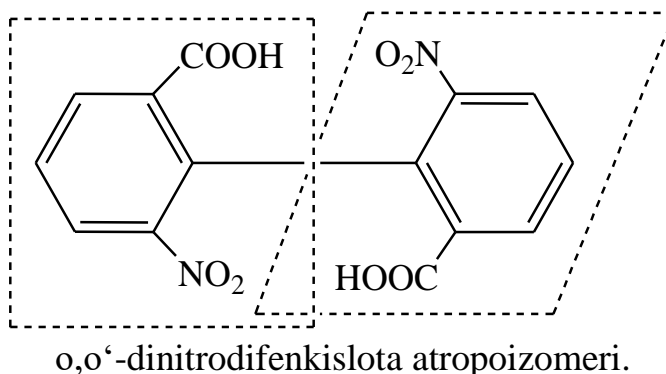
Qutblangan nur tekisligini **o‘ngga buradigan enantiomer** o‘ngga buruvchi enantiomer deyiladi va u (+) bilan belgilanadi. Qutblangan nur tekisligini **chapga buradigan enantiomer** chapga buruvchi enantiomer deyiladi va u (-) bilan belgilanadi. Ikkita enantiomerning bir xil erituvchida eritilgan, teng konsentratsiyali, o‘xshash kyuvetalarga joylashtirilgan eritmaları qutblangan nur tekisligini bir xil burchakga, lekin qarama-qarshi tomonlarga buradi. Masalan, (+)-2-butanolning solishtirma buruvchanligi $[\alpha]_D^{25} +13,52^0$, (-)-2-butanolning solishtirma buruvchanligi $[\alpha]_D^{25} -13,52^0$. Enantiomerlarning teng miqdordagi aralashmasi bir-birining optik faolligini kompensatsiyalab so‘ndiradi va bu optik faolliги yo‘qolgan eritma ratsemt aralashma (ratsemik shakl, ratsemik modifikatsiya) deyiladi va (\pm) bilan belgilanadi.

XIX asrda kiritilgan “optik faollik” atamasi xiral birikmalarni izohlashda birmuncha noqulayliklar tug‘dirgani uchun qaror “xiralik” atamasidan foydalanish qabul qilingan. Xiral molekular bir necha xil bo‘ladi: Ularning birinchi xili bir yoki bir necha C*-asimmetrik uglerod atomi tutadi (175-176-betlar). Ikkinchi xil xiral molekularlarda C* va simmetriya elementi bo‘lmaydi. Bularga funksional almashingan allenlar va umumiy “C” atomiga ega bo‘lgan bitsiklik birikma – spiranlar kiradi.



Optik faol allen – (a) va spiro-2,2-pentan – (b).

Uchinchi xil xiral molekularlar bi- yoki polihalqali arenlar bo‘lib, ularning eng oddiy *orto*-holatlarda turli o‘rinbosarlar tutgan bifenillar misol bo‘ladi. Bu molekularlarda benzol halqalari ikki xil tekislikda joylashgan, ammo *o*-holatlardagi fazoviy hajmi katta o‘rinbosarlar benzol halqalari qoldig‘ini bir-biriga nisbatan burilib, bir tekislikda joylashuviga imkon bermaydi. Bu ikkita (R va S) izomerlar atropoizomerlar deyiladi.



Fisherning proyeksiya formulalari

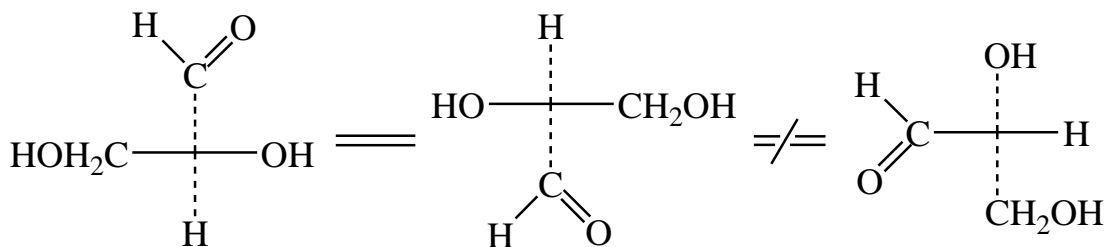
Murakkab organik moddaning fazoviy tuzilishini qog‘ozga tasvirlash ancha qiyin. Shuning uchun 1891-yilda E.Fisher fazoviy tuzilishni uning nomi bilan ataladigan proyeksiyalar (tekis formulalar) ko‘rinishida tasvirlashni taklif qildi. Fisher proyeksiya formulalarini tasvirlashda bir qator qoidalarga amal qilish lozim:

1. Fisher formulalarida birikmaning bosh uglerod zanjiri vertikal tekislikda, nisbatan oksidlangan uglerod atomi esa yuqorida joylashtiriladi.

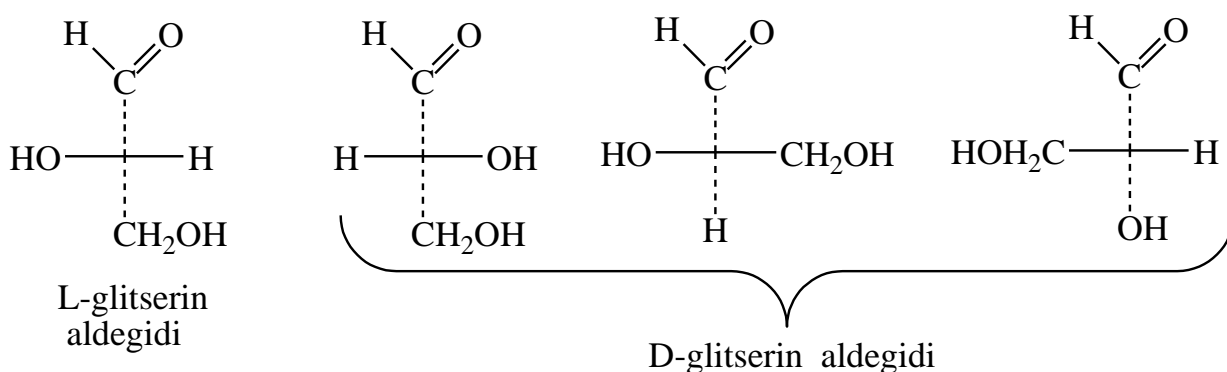
2. Xiral markaz bilan vertikal chiziqlar orqali bog‘langan o‘rinbosarlar chizma tekisligining orqasida, xiral markaz bilan gorizontaal chiziqlar orqali bog‘langan o‘rinbosarlar esa chizma tekisligining oldida joylashtiriladi.

3. Vertikal va gorizontaal chiziqlar kesishgan nuqtada asimmetrik uglerod atomi joylashgan bo‘lib, odatda uni yozmasdan, tushirib qoldiriladi.

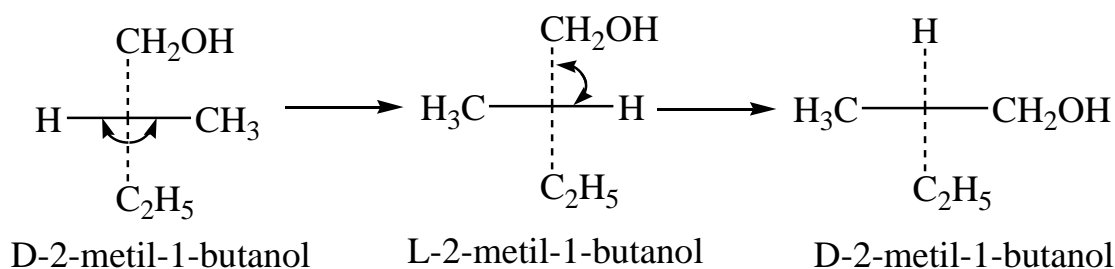
Formulani chizma tekisligida 180° ga aylantirish mumkin, lekin chizma tekisligidan chiqarish va 90° ga aylantirish mumkin emas:



Fisher proyeksiyalarida xohlagan ikkita o‘rinbosarning o‘rni o‘zaro almashtirilganda enantiomer o‘zining ko‘zgu tasviriga aylanadi:



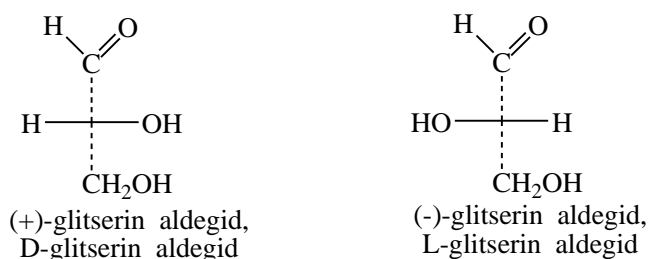
Fisher formulalarida o‘rinbosarlarning o‘rni juft sonli almashtirilganda konfiguratsiya saqlanadi (o‘zgarmaydi):



Burish belgisiga qarab stereoizomerlarning nisbiy konfiguratsiyasini aniqlash mumkin. Lekin absolyut konfiguratsiya (mazkur xiral markaz atrofida o‘rinbosarlarning haqiqiy joylashishi) bilan burish belgisi orasida bog‘liqlik yo‘q.

XIX asr oxiri-XX asr boshlarida boshida absolyut konfiguratsiyani kimyoviy usullar bilan aniqlash uchun hech bo‘lmaganda bitta absolyut konfiguratsiyasi aniq bo‘lgan xiral reagent (standart yoki etalon) zarur edi.

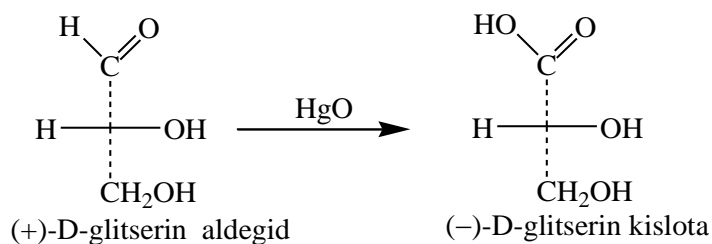
Fisher o‘zi o‘rganayotgan qandlar bilan struktur bog‘liq bo‘lgan glitserin aldegidini standart sifatida qabul qildi. U *intuitiv* ravishda (+)-izomerga A absolyut konfiguratsiyani taklif qildi va uni D (*dexrogurus* – o‘ngga buruvchi) harfi bilan belgilandi; tegishli ravishda (–) -izomerga B-absolyut konfiguratsiya taklif qilindi va u L (*laevogyrus* – chapga buruvchi) harfi bilan belgilanadi:



Rentgenostruktur tahlil usulidan foydalanib o‘tkazilgan keyingi tadqiqotlar Fisher takliflarining to‘g‘riligini isbotladi.

Standart tanlab olingandan so‘ng, unga qarab boshqa birikmalar absolyut konfiguratsiyalarini aniqlash uchun imkoniyat tug‘iladi. Optik faol moddalarni glitserin aldegid bilan taqqoslash, C* atomi ishtirok qilmaydigan kimyoviy reaksiyalar orqali amalga oshiriladi. Masalan, (+)-glitserin aldegidini HgO bilan oksidlaganda (–)-glitserin kislota hosil bo‘ladi. Bu reaksiyada asimmetrik atom

ishtirok qilmaganligi uchun, konfiguratsiya o'zgarishining ehtimolligi juda kam. Demak, (-)-glitserin kislotasi D-qatorga mansub:



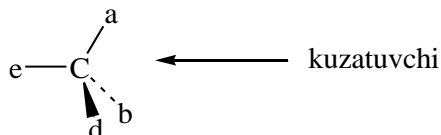
Shunday qilib, konfiguratsiyasi o'ngga buruvchi glitserin aldegid konfiguratsiyasiga o'xshash bo'lgan optik faol moddalar D-qator, konfiguratsiyasi chapga buruvchi glitserin aldegid konfiguratsiyasiga o'xshash bo'lgan optik faol moddalar esa L-qator moddalari deb ataladigan bo'ldi.

R,S-nomenklatura

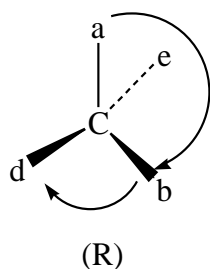
Fisher D,L-tizimi (D,L-nomenklatura)ning ishlatilishi cheklanganligi, shuningdek 1951-yilda xiral markaz atrofida o'rinbosarlarning haqiqiy joylashishini aniqlashning rentgenostruktur usuli paydo bo'lganligi, 1966-yilda R.Kan-K.Ingold-V.Prelog (KIP) R,S-nomenklaturasining yoki ketma-ket katta-kichiklik qoidalarining yaratilishiga olib keldi. Bu yangi va qulay nomenklatura hozirgi vaqtda Fisher D,L-tizimini amalda siqib chiqardi, lekin D,L-tizim uglevodlar va aminokislotalar uchun hozir ham qo'llanilmoqda. KIP tizimi optik faol moddani standart modda bilan solishtirish natijasida emas, balki C* atomi bilan bog'langan to'rt o'rinbosarning muayyan fazoviy ketma-ketlikda joylashishini aniqlashga asoslangan. Masalan, bitta asimmetrik markazi bor C* abde tipidagi birikmaning konfiguratsiyasini aniqlash uchun C* bilan bog'langan to'rtta o'rinbosar katta-kichikligining kamayib borishi tartibi quyidagicha bo'lsin:

$$a > b > d > e$$

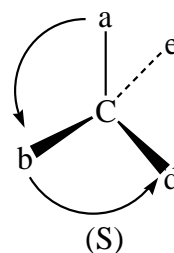
Endi enantiomerlarni shunday tasvirlaymizki, C* bilan bog'langan kichik o'rinbosar (bizning misolimizda e) kuzatuvchidan uzoqlashgan, qolgan uchtasi esa unga yaqinlashgan bo'lsin:



O'rinbosarlar katta-kichikligining kamayib borish tartibi soat mili harakati bo'yicha borsa xiral markazning konfiguratsiyasi R (lotincha *–rectus*-o'ng), soat mili harakatiga qarshi yo'nalgan bo'lsa S (lotincha *–sinister*-chap) simvollar bilan belgilandi:



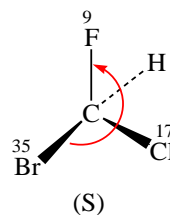
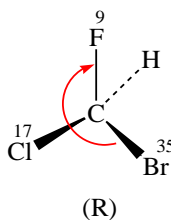
katta-kichiklik soat mili
bo'yicha kamayadi



katta-kichiklik soat miliga
qarshi kamayadi

O'rinbosarlarning katta-kichikligi xiral markaz bilan bevosita bog'langan elementlarning Mendeleev davriy sistemasidagi tartib raqamlarini taqqoslash orqali aniqlanadi. Tartib raqami nisbatan yuqori bo'lgan atomlar katta hisoblanadi. Izotopda atom massasi katta bo'lgan atom katta sanaladi, ya'ni $T > D > H$. Umumlashmagan elektron jufti eng kichik o'rinbosardir. Shunday qilib, o'rinbosarlarning katta-kichikligi qatorida quyidagicha oshib boradi: umumlashmagan elektron jufti $<H < D < T < Li < B < C < N < O < F < Si < P < S < Cl < Br < J$.

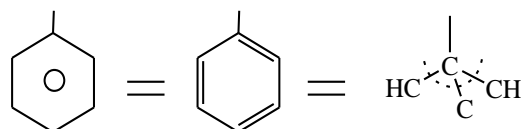
Brom ftorxlorometan enantiomerlarida xiral markazning konfiguratsiyasi quyidagicha belgilanadi:



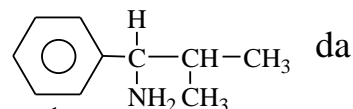
O'rinbosarlar birgina atom emas, balki atomlar guruhidan iborat bo'lsa, C^* bilan bog'langan birinchi atomning tartib raqami kattaligini hisobga olinadi. Masalan $-CH_3$, $-OH$, $-NH_2$, $-SO_3H$ qatori quyidagi tartibda hisoblanadi:
 $-\overset{16}{SO_3H} > -\overset{8}{OH} > -\overset{7}{NH_2} > -\overset{6}{CH_3}$

Endi galogenlar va bu qator o'rinbosarlarini ketma-ket katta-kichiklik tartibida qo'yib chiqsak: $-\overset{53}{I} > -\overset{35}{Br} > -\overset{17}{Cl} > -\overset{16}{SO_3H} > -\overset{9}{F} > -\overset{8}{OH} > -\overset{7}{NH_2} > -\overset{6}{CH_3}$ qatori hosil bo'ladi.

Fenil guruhi C_6H_5 Kekule strukturalaridan biri holda qaraladi:

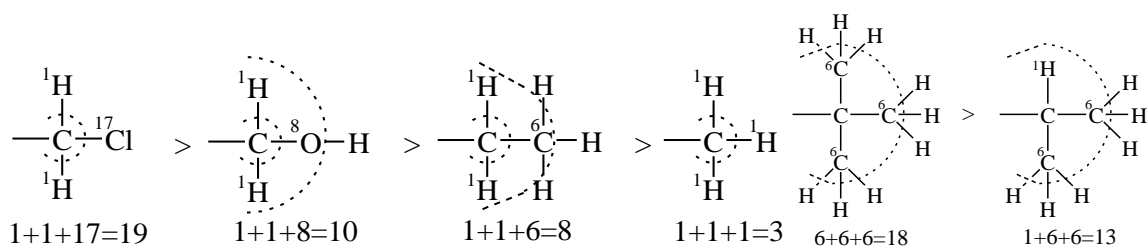


Masalan, 1-amino-1-fenil-2metilpropan

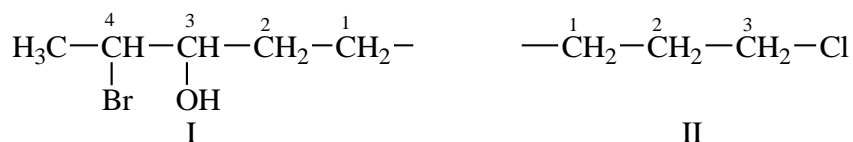


fenil guruhi $(\overset{6}{C}, \overset{6}{C}, \overset{6}{C})$ izopropil guruhi $(\overset{6}{C}, \overset{6}{C}, \overset{1}{H})$ dan katta, lekin atom raqami katta bo'lgan ga nisbatan kichik. Shuning uchun bu birikmada xiral markaz bilan bog'langan o'rinbosarlar ketma-ketligi quyidagicha bo'ladi: $-NH_2 > -C_6H_5 > -C_3H_7 > -H$

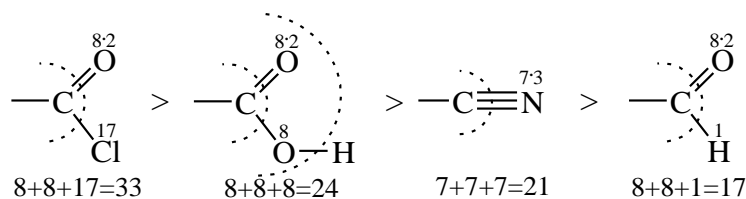
C* atomi bilan bevosita bog'langan o'rinbosarlarning tartib raqami bir xil bo'lganda o'rinbosarlarning eng kattasi ikkinchi qavat atomlarining raqamlari va soniga qarab topiladi, masalan:



Bu oltita o'rinbosarni ketma-ket katta kichikligining kamayishi tartibida qo'yib chiqsak: $-\text{CH}_2\text{Cl} > -\text{C}(\text{CH}_3)_3 > -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 > -\text{CH}_2\text{OH} > -\text{CH}_2-\text{CH}_3 > -\text{CH}_3$ qatori hosil bo'ladi. Mabodo bunda ham o'rinbosarlarning kattasini aniqlab bo'lmasa uchinchi, to'rtinchi va hokazo qavatlar atomlarining tartib raqamlari va soni yuqoridagidek hisoblanadi. Masalan, quyidagi ikkita radikalni ketma-ketlik qoidasiga asoslanib taqqoslaymiz:



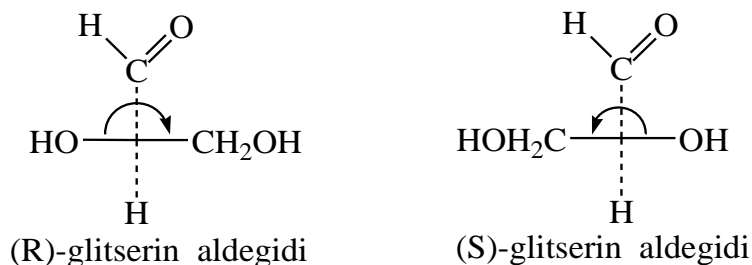
Ikkala radikalda ham 1-C va 2-C atomlari bilan bog'langan o'rinbosarlar bir xil (1-C bilan C, H, H; 2-C bilan ham C, H, H) bo'lib, faqat 3-C bilan bog'langan o'rinbosarlar farq qiladi. I radikalda 3-C bilan O, C, H; II radikalda esa Cl, H, H bog'langan. Xlorning atom raqami kislorodnikidan katta bo'lganligi uchun II radikal katta hisoblanadi. I radikalning murakkab tuzilganligi, hatto 4-C bilan brom bog'langanligi ham hech qanday rol o'ynamaydi. Agar o'rinbosarning ikkinchi qavatidagi atom qo'sh bog' bilan bog'langan bo'lsa, uning tartib raqami ikkiga, uch bog' bilan bog'langan bo'lsa uchga ko'paytiriladi:



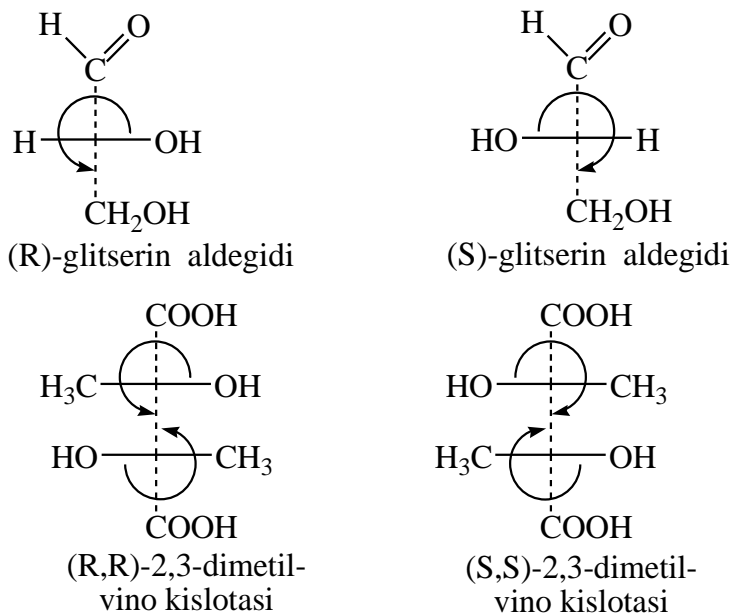
Yuqoridagi qoidalarni esda saqlab, glitserin aldegid uchun R,S-izomerlarning tuzilish formulasini yozamiz. Buning uchun o'rinbosarlarning atom raqamlarini hisoblaymiz:

	I qavat	II qavat
$-\text{O}-\text{H}$	8	1
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{---C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	6	$8 \cdot 2 + 1 = 17$
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---C---H} \\ \\ \text{O---H} \end{array}$	6	$1 + 1 + 8 = 10$

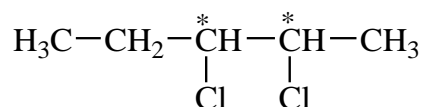
Demak, C^* atomi bilan bogʻlangan toʻrt oʻrinbosar katta-kichikligining kamayish tartibi quyidagicha: $-OH > -CHO > -CH_2OH > -H$. Formulani shunday yozish kerakki, kichik oʻrinbosar (H) pastda joylashsin. Soʻngra qolgan oʻrinbosarlar katta-kichikligining kamayish tartibi aniqlandi. Bu tartib (R)-glitserin aldegid uchun soat mili boʻyicha, (S)-glitserin aldegid uchun esa unga teskari yoʻnaladi:



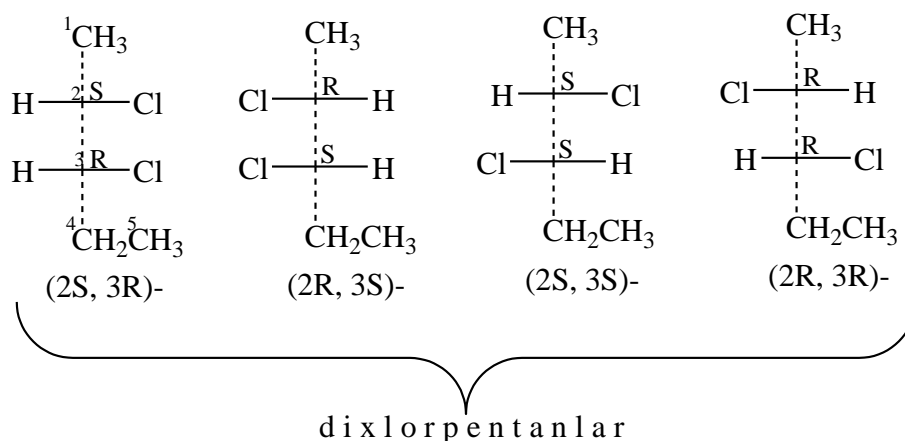
Proyeksion formulalarda kichik oʻrinbosarni pastda yozish uchun konfiguratsiyani oʻzgartirmaydigan usullarni qoʻllab, oʻrinbosarlar oʻrni almashtiriladi. Proyeksion formulalarni oʻzgartirmoq oson emas, ayniqsa xiral markazlari koʻp birikmalarda. Shuning uchun Moskva Davlat universiteti professori V.M.Potapov va boshqalar proyeksion formulalarni oʻzgartirmay yaʼni kichik oʻrinbosar pastda emas, balki yon tomonda boʻlganda ham R,S-belgilarni aniqlash usulini taklif qildilar. Bunda kichik oʻrinbosarni inobatga olmasdan, qolgan uchta oʻrinbosarni katta-kichik tartibi aniqlanadi, lekin “teskari” simvol tanlanadi. Katta-kichiklikning kamayishi soat mili boʻyicha borsa S, soat miliga qarshi borganda R bilan belgilanadi. Masalan:



Molekulada bir nechta asimmetrik atom boʻlganda optik izomerlar soni $N=2^n$ (N -optik izomerlar soni, n -asimmetrik markazlar soni) formula boʻyicha hisoblanadi. Masalan, 2,3-dixlorpentanda ikkita xiral markaz borligi uchun optik izomerlari soni ($N=2^2$) 4 ga teng:

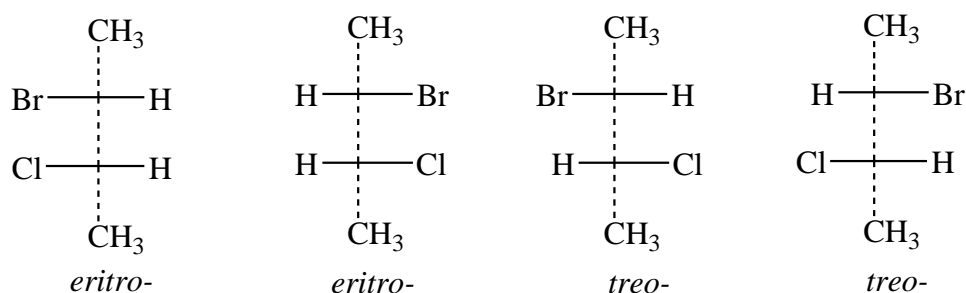


Katta-kichiklik qoidalariga asosan 2-C* uchun o‘rinbosarlarning ketma-ketligi Cl > CH₃CH₂CHCl > CH₃ > H; 3-C* uchun esa Cl > CH₃CHCl > CH₃CH₂ > H. Shunga asoslanib xiral markazlarni konfiguratsiyasini aniqlaymiz:

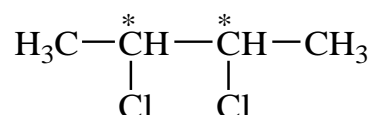


Fisher proyeksiya formulalarida bir xil yoki o‘xshash o‘rinbosarlar (2S, 3R va 2R,3S) bosh uglerod zanjiri (vertikal chiziq)ning bir tomonida joylashgan enantiomerlar *eritro*-enantiomerlar, turli tomonlarida joylashgan enantiomerlar (2S,3S va 2R,3R) esa *treo*-enantiomerlar deyiladi. (*eritro*-va *treo*- old qo‘shimchalari eritroza va treoza qandlarining nomidan olingan). (2S,3R)-va (2R,3S)- shuningdek (2S,3S)- va (2R,3R)-dixlorpentalar bir-biriga enantiomer hisoblanadi. Bu enantiomerlar bir xil xossalarga ega bo‘lib, faqat qutblangan nur tekisligini o‘ngga yoki chapga burishi bilan farq qiladi. (2S,2R)-dixlorpentalar bilan (2S,3S)-va (2R,3R)-dixlorpentalar, shuningdek (2R,3S)-dixlorpentalar bilan (2S,3S)- va (2R,3R)-dixlorpentalar bir-biriga diastereomerlar hisoblanadi. Diastereomerlar – bir-biriga enantiomer bo‘lmagan stereoizomerlardir. Diastereomerlar bir xil xossalarga ega emas. Ularning suyuqlanish va qaynash haroratlari, eruvchanligi, reaksiyaga kirishish qobiliyati, spektral xossalari va solishtirma buruvchanligi farq qiladi. Bitta diastereomer xiral bo‘lib, qutblangan nur tekisligini burishi, boshqasi esa axiral bo‘lib, burmasligi mumkin.

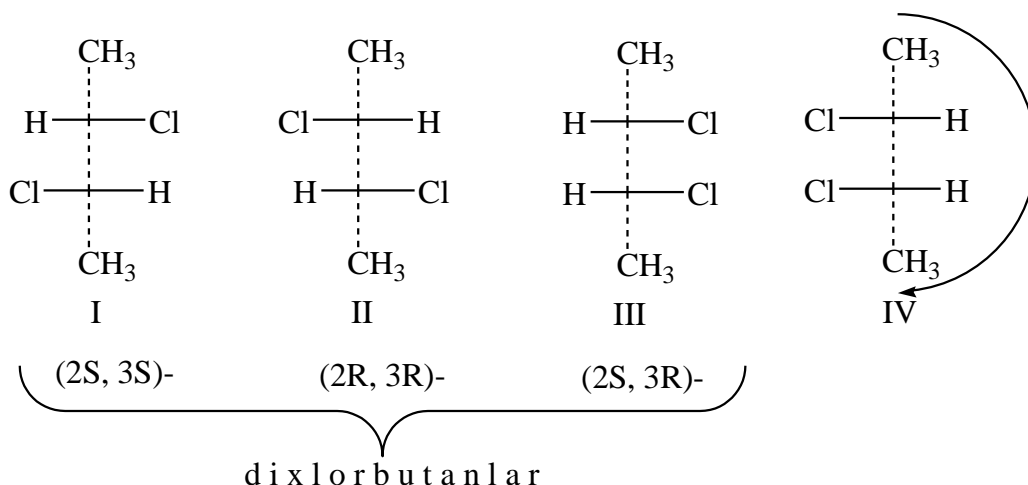
2-Brom-3-xlorbutanning *eritro*-enantiomerlarida Br va Cl Fisher proyeksiya formulalaridagi vertikal chiziqning bir tomonida *treo*-enantiomerlarida esa turli tomonida joylashgan:



Ikki bir xil xiral markazi bor birikmalar stereokimyosini 2,3-dixlorbutan stereoizomerlari misolida ko‘rib chiqamiz:



2,3-dixlorbutan molekulasida har ikkala xiral markaz to'rtta turli xil o'rinbosar (-H, -Cl, -CH₃ va -CHCl-CH₃) bilan bog'langan. $N=2^n$ formulaga ko'ra 2,3-dixlorbutanning $N=2^2=4$ ta stereoizomeri bo'lishi kerak. Har bir xiral markaz bilan bog'langan o'rinbosarlarni turlicha joylashtirib, quyidagi variantlarni tuzamiz va o'rinbosarlar katta-kichikligining kamayish ketma-ketligi (-Cl > -CHCl-CH₃ > -CH₃ > -H) dan foydalanib, xiral markazlar konfiguratsiyasini aniqlaymiz:



Bu to'rtta formuladan III va IV bir-birini takrorlaydi. Formulalarning bir xilligi yoki bir-biridan farq qilishini isbotlash uchun ulardan birini chizma tekisligida 180°ga aylantiriladi va boshqa formula bilan taqqoslanadi. Agar IV formulasini chizma tekisligida 180°ga aylantirilsa (bu katta mil bilan ko'rsatilgan) uning barcha o'rinbosarlari III formula o'rinbosarlari ustida tushadi (to'la qoplaydi). Demak, III va IV formulalar bir-biriga to'g'ri (mos) keladi, boshqacha aytganda ular bir xil bo'lib, bitta stereoizomerga tegishli.

I, II va III formulalar bir-biriga to'g'ri (mos) kelmaydi, chunki chizma tekisligida 180°ga aylantirilganda o'rinbosarlar bir-birini to'la qoplamaydi. Shuning uchun ular uchta boshqa-boshqa stereoizomerlarga tegishlidir. (2S, 3S)- va (2R, 3R)-dixlorbutanlar *treo*-qatori stereoizomerlari bo'lib, bir-biriga enantiomer hisoblanadi. (2S, 3R)-dixlorbutan esa simmetriya tekisligiga ega bo'lgani uchun optik faol emas. Bu stereoizomer *mezo*-shakl (*mezo*-birikma) deyiladi.

3-mavzu: Organik kimyoda yangi reaksiyalar mexanizmi. Nozik organik sintez. Metall kompleks kataliz.

REJA:

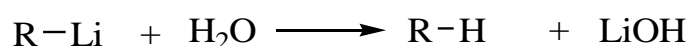
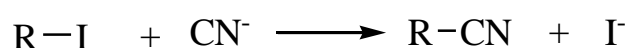
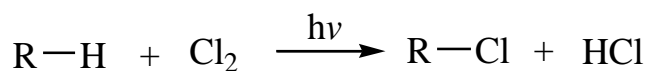
1. Almashinish, birikish va kondensasiya reaksiyalarigi yangiliklar.

2. Yangi nitrozofenollarning sinezi va ulvrning analitik kimyoda ishlatilinishi.
2. S_N reaksiyalar
3. S_E reaksiyalar
4. To'yingan uglerod atomidagi vodorodning elektrofil almashinish reaksiyalari

Organik reaksiyalar yo'nalishi, mexanizmi va molekulyarligiga ko'ra sinflanadi. Yo'nalishiga ko'ra organik reaksiyalar to'rt turga bo'linadi:

1. O'rin olish reaksiyalari

Organik birikmalarning barcha sinf va qatorlari uchun xos bo'lgan buni reaksiyalarda muayyan atom yoki atomlarga guruh boshqa atom yoki atomlarga ruhiga almashinadi:

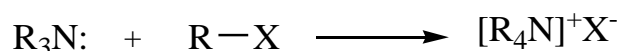
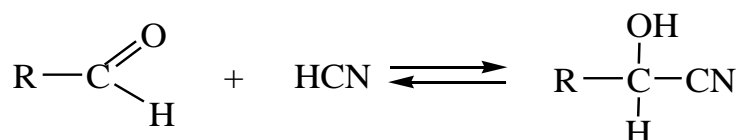
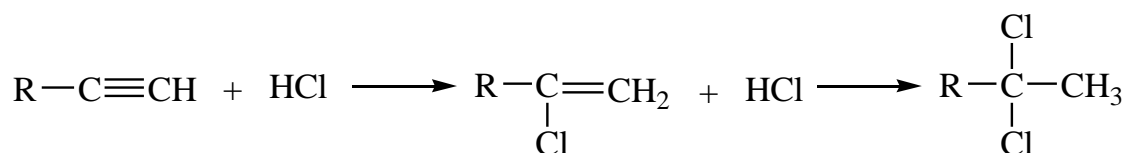
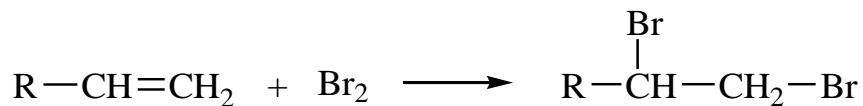


O'rin olish reaksiyalari almashinish reaksiyalari deb ham yuritiladi.

O'rin olish reaksiyalari lotincha "S" harfi bilan belgilanadi (inglizcha "*substitution*" - o'rin olish).

2. Birikish reaksiyalari

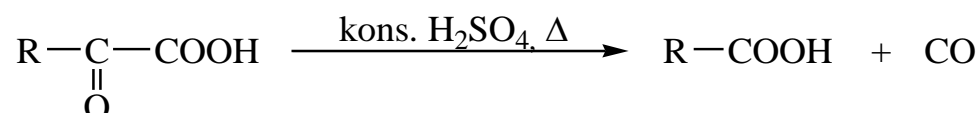
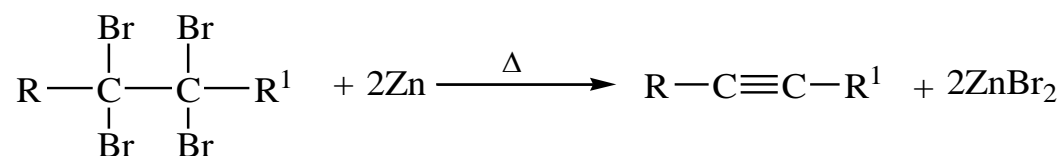
Molekulasida uglerod-uglerod, uglerod-kislorod, uglerod-azot, azot-azot va hokazo karrali (qo'sh yoki uch) bog'lar, shuningdek, erkin elektron juftlari yoki vakant orbitallari bor organik birikmalarga birikish reaksiyalariga kirisha oladi:



Birikish reaksiyalari lotincha “A” yoki Ad simvoli bilan belgilanadi (inglizcha “*addition*” - birikish).

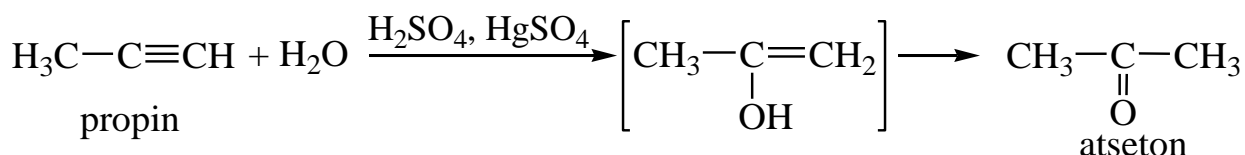
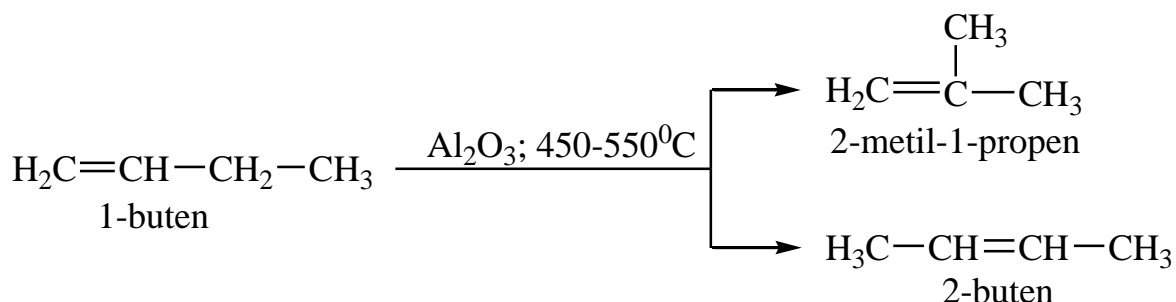
3. Ajralish reaksiyalari.

Birikishga teskari bo‘lgan bu jarayonda organik birikmadan oddiy yoki murakkab moddalar ajraladi va aksariyat hollarda to‘yinmagan birikmalar hosil bo‘ladi:



Ajralish reaksiyalari lotincha “E” harfi bilan belgilanadi (inglizcha “*elimination*”-ajralish).

4. **Qayta guruhlanish (izomerlanish) larturli** reaksiyalar jarayonida borishi mumkin. Qayta guruhlanish reaksiyalarida molekuladagi atom yoki atomlar guruhlarining o‘rni o‘zgaradi:



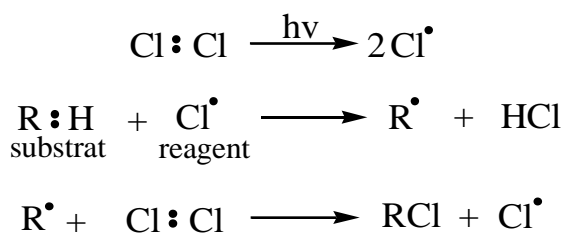
Qayta guruhlanishlar lotincha “R” harfi bilan belgilanadi (inglizcha “*rearrangement*”-qayta guruhlanish).

Organik reaksiyalarning mexanizmiga(bog‘larning uzilishtipi yoki reagentlarning xarakteriga) ko‘ra sinflanishi

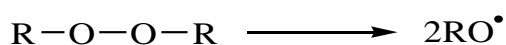
Reaksiyaning mexanizmi deganda barcha bosqichlarda uning qanday borishini to‘la bilib olish tushuniladi. Mexanizmlarni o‘rganishda eski kovalent bog‘larning uzilishi va yangi kovalent bog‘larning hosil bo‘lishi qanday tartibda, qaysi faol zarrachalarning hosil bo‘lishi orqali borishi aniqlanadi. Reaksiya jarayonida substrat va reagent orasida valent elektronlar qayta taqsimlanadi. Substrat molekulasidagi kovalent bog‘ning uzilish tipiga qarab organik reaksiyalar gomolitik (radikal) va geterolitik (ionli) reaksiyalarga bo‘linadi.

Radikal reaksiyalar (R) kovalent bog‘larning gomolitik uzilishi bilan boradi. Bu reaksiyalarda erkin radikallar (toq elektroni bor elektroneytral atomlar yoki

atomlar guruhi) reagent hisoblanadi. Yangi kovalent bog' hosil bo'lishida reagent va substratning har ikkalasidan bittadan elektron qatnashadi:



Elektromanfiyligi yaqin atomlardan tuzilgan (qutbsiz yoki kuchsiz qutblangan C-C, N-H, C-H bog'lari bor) organik birikmalar yuqori harorat, yuqori energiyali nur (UB nur, radioaktiv nurlanish) ta'sirida, shuningdek, erkin radikallarga oson parchalanadigan peroksidlar ishtirokida radikal reaksiyalarga kirishadi:



Bu reaksiyalar qutbsiz erituvchilarda boradi va erkin radikallar bilan reaksiyaga oson kirishadigan ingibitorlar (kislorod, iod, gidroksinon va hokazo) ta'sirida juda sekinlashadi yoki butunlay to'xtaydi. **Ionli yoki qutbli** reaksiyalar kovalent bog'larning geterolitik uzilishi bilan boradi. Kuchli qutblangan va oson qutblanadigan bog'lar geterolitik uzilishga moyil bo'ladi. Reagentlar xarakteriga qarab ionli reaksiyalar nukleofil (N) va elektrofil (E) reaksiyalarga bo'linadi. **Nukleofil** (yadroni sevadigan) reagentlar deb, taqsimlanmagan elektron juftini yoki qutbli bog'ning ikkita bog'lovchi elektronini reaksiyalarda oson berib, elektrofil bilan bog' hosil qiladigan elektrondonor zarrachalarga aytiladi. Bularga taqsimlanmagan elektron juftini tutgan anionlar, ion juftlari va kuchli ionlanishga moyil bo'lgan qutbli neytral molekullar kiradi. Atomlari taqsimlanmagan elektron juftlari tutgan yoki nisbatan kichik ionlanish energiyasiga ega bo'lgan barcha neytral birikmalar ham nukleofil reagentlarga kiradi. Nukleofil atomining turiga qarab nukleofil reagentlar quyidagicha sinflanadi:

H-nukleofillar – H^- (gidrid-ion), $\text{Li}^+\text{AlH}_4^-$, Na^+BH_4^- ,

N-nukleofillar - $\text{R}_2\text{N}^-\text{M}^+$ (metall amidlari va ularning hosilalari),

$\text{R}_3\text{N}:$,

C-nukleofillar – R_3^-M^+ (karbanionlar), $\text{R}^{\delta-}-\text{M}^{\delta+}$ (metallorganik birikmalar), alkenlar, alkadiyenlar, arenlar,

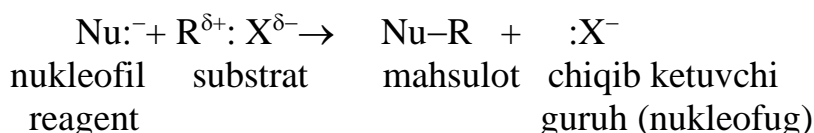
O-nukleofillar - $\text{H} : \ddot{\text{O}}^- : \text{M}^+$, $\text{R} : \ddot{\text{O}}^- : \text{M}^+$, $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$, $\text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{R}$,

S-nukleofillar - $\text{H} : \ddot{\text{S}}^- : \text{M}^+$, $\text{R} : \ddot{\text{S}}^- : \text{M}^+$, $\text{H}-\ddot{\text{S}}-\text{H}$, $\text{R}-\ddot{\text{S}}-\text{R}$,

P-nukleofillar - $\text{R}_3\text{P}:$,

Galogenid-ionlar - $:\ddot{\text{F}}^- : \text{M}^+$, $:\ddot{\text{Cl}}^- : \text{M}^+$, $:\ddot{\text{Br}}^- : \text{M}^+$, $:\ddot{\text{I}}^- : \text{M}^+$.

Nukleofil reagentlar organik substratning musbat reaksiyon markaziga hujum qiladi:



Elektrofil (elektronni sevadigan) reagentlar nukleofil zarracha bilan uning elektron jufti hisobiga bog' hosil qiladigan, elektronakseptor xossasiga ega musbat zaryadlangan zarrachalardir. Elektrofil reagentlarga bo'sh orbitali bor erkin kationlar, ion juftlari, kuchli qutblangan va oson ionlanadigan neytral birikmalar, elektron orbitali to'lmagan atomlar yoki elektronga moyilligi kuchli neytral molekullar kiradi:

H-elektrofillar – $\text{H}^+ \text{X}^-$ ($\text{H}^+ \text{I}^-$, $\text{H}^+ \text{Br}^-$, $\text{H}^+ \text{Cl}^-$, $\text{H}^+ \text{O}^- \text{SO}_3\text{H}$ va boshqa kuchli kislotalar),

C-elektrofillar – $\text{R}_3\text{C}^+ \text{X}^-$ (karbkationlar), $\text{R}_3\text{C}^{\delta+} - \text{X}^{\delta-}$, $\text{R}_2\text{C}^{\delta+} = \text{X}^{\delta-}$ (kuchli qutblangan bog' tutgan birikmalar), elektronga moyilligi kuchli xinonlar,

B-elektrofillar – BF_3 , BCl_3 , BR_3 ,

O-elektrofillar – $\text{R}-\text{O}^{\delta+} - \text{X}^{\delta-}$, $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$ (peroksidlar),

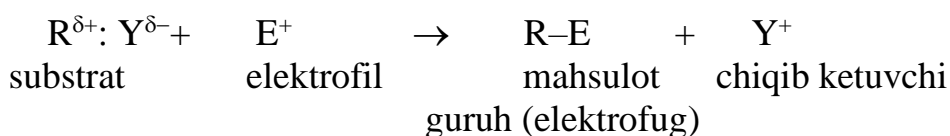
N-elektrofillar – $^+ \text{NOX}^-$ (nitrozoniy tuzlari), $^+ \text{NO}_2 \text{X}^-$ (nitroniy tuzlari), $\text{R}_2 - ^+ \text{N}_2 \text{X}^-$ (diazoniy tuzlari), $\text{R}_2 \text{N}^{\delta+} - \text{X}^{\delta-}$,

S-elektrofillar – $\text{R}-\text{S}^{\delta+} - \text{X}^{\delta-}$, $\text{HSO}_3^+ \text{X}^-$, SO_3 ,

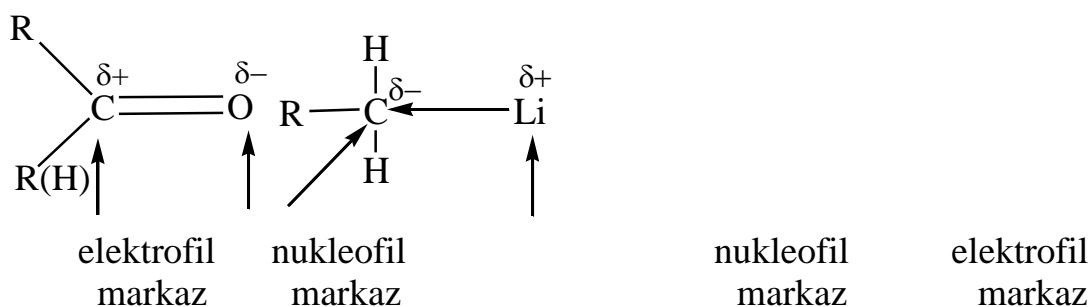
Galogenlar – F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 ,

M-elektrofillar – AlCl_3 , AlBr_3 , FeBr_3 , FeCl_3 .

Elektrofil reagentlar organik substratning manfiy qutblangan markaziga hujum qiladi:



Qutblangan molekullar va kimyoviy bog'larda doimo ikkita (nukleofil va elektrofil) reaksiyon markaz bo'ladi:



Demak, shunga mos ravishda geterolitik reaksiyaning borishi uchun ikkita (nukleofil va elektrofil) reagent bo'lishi kerak.

Nukleofil reaksiyalarda elektrofil zarracha yoki elektrofil markaz nukleofil zarrachalar bilan, elektrofil reaksiyalarda esa nukleofil zarracha yoki nukleofil markaz elektrofil zarrachalar bilan reaksiyaga kirishadi.

Shunday qilib, organik kimyoda S, A, E belgilar va R, N, E indekslar bilan ifodalanadigan to'qqiz turdagi reaksiyalar farqlanadi;

Reaksiyalar:	radikal	nukleofil	elektrofil
O'rin olish	S_R	S_N	S_E
Birikish	A_R	A_N	A_E
Ajralish	E_R	E_N	E_E

Reaksiyalarning molekulyarligiga ko'ra sinflanishi

Reaksiyaning molekulyarligi deganda uning tezligini belgilovchi bosqichda kovalent bog'lari o'zgaradigan moddalar soni tushuniladi. Molekulyarligiga ko'ra organik reaksiyalar mono-, bi-, tri- va polimolekulyar bo'lishi mumkin.

Aytaylik, reaksiya natijasida A modda molekulasi X ga aylandi yoki (X+Y) ga parchalandi. Bunday reaksiyalar monomolekulyar deyiladi, chunki reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda faqat bitta (A) modda molekulasi ishtirok qiladi va reaksiyaning tezligi A moddaning konsentratsiyasiga bog'liq:

$$V = K [A]$$

A moddaning ikki molekulasi yoki A va B moddalar molekulari qisqa muddatli to'qnashuv natijasidagina bir-biri bilan reaksiyaga kirishsa (to'qnashuvlar nazariyasi), bunday reaksiyalar bimolekulyar deyiladi va ularning tezligi ikkita moddaning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi:

$$V = K [A]^2 \quad \text{yoki} \quad V = K[A][B]$$

Trimolekulyar reaksiyalarning tezligi uchta (masalan, A, B va C) moddaning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi:

$$V = K [A][B][C]$$

To'qnashuvlar nazariyasiga ko'ra ayni bir vaqtda A, B va C moddalar molekularining to'qnashish ehtimoli juda kichik. To'rtta modda molekularining reaksiya jarayonida o'zaro to'qnashish ehtimoli esa yanada kam bo'ladi. Shuning

uchun trimolekulyar va ayniqsa polimolekulyar reaksiyalar juda kam uchraydi.

Qaytmasligi yoki qaytarligidan qat'iy nazar mono-, bi- va trimolekulyar reaksiyalar **elementar** reaksiyalar deyiladi. Elementar qaytmas reaksiyalardan tashqari boshqa barcha reaksiyalar esa kompleks (murakkab) reaksiyalarga kiritiladi.

Reaksiyalarning faollashtirish tipiga ko'ra sinflanishi

Katalizatorsiz boradigan reaksiyalarga **nokatalitik** reaksiyalar deyiladi. Bu reaksiyalar faqat haroratni oshirish orqali tezlashtiriladi va shuning uchun **termik reaksiyalar** deb ham yuritiladi. Faollashtirishning bu usuli t° yoki Δ bilan belgilanadi.

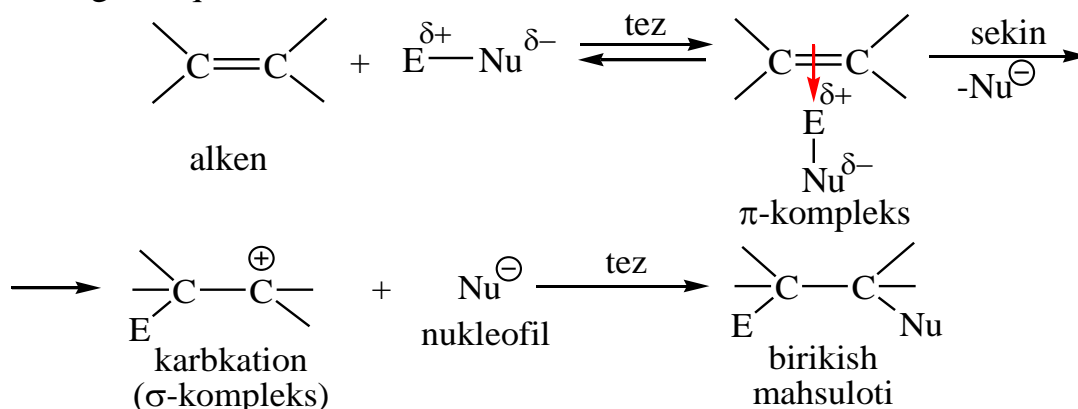
Nokatalitik reaksiyalarda kuchli qutblangan yoki zaryadlangan zarrachalar dastlabki reagentlar hisoblanadi.

Katalizatorlar ishtirokida boradigan reaksiyalarga **katalitik reaksiyalar** deyiladi.

Nurlantirish bilan faollashtiriladigan reaksiyalarga **fotokimyoviy reaksiyalar** deyiladi. Faollashtirishning bu turi $h\nu$ bilan belgilanadi.

Elektrofil birikish reaksiyalari

Alkenlar qo'sh bog'iga elektrofil birikish reaksiyalari ko'pincha π -kompleksning hosil bo'lish bosqichidan boshlanadi. Bunda alken molekulasida π -donor hisoblanadi. Qutblangan reagent $E^{\delta+}-Nu^{\delta-}$ ning alken qo'sh bog'iga birikishi Ad_E – mexanizmi bo'yicha boradi. Elektrofil ($E^{\oplus}-N^{\ominus}$) ning qo'sh bog'ga birikishidan π -kompleks hosil bo'ladi. Sekin boradigan va reaksiya tezligini belgilaydigan bosqichda π -kompleks reaksiya qobiliyatli karbkation (σ -kompleks)ga aylanadi. Karbkation nukleofil reagent (Nu^{\ominus}) ni tez biriktirish hisobiga barqarorlashadi:



Monogalogenalkanlar reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli bo'lgan organik moddalar jumlasiga kiradi. Ular uchun ayniqsa nukleofil almashinish va ajralish reaksiyalari xarakterlidir.

Nukleofil almashinish reaksiyalari

Monogalogenalkanlarning nukleofil almashinish reaksiyalari ikki xil mexanizm (S_N1 va S_N2) bo'yicha boradi. Bu mexanizmlarni monogalogenalkanlarning gidrolizlanish reaksiyasi misolida ko'rib chiqamiz.



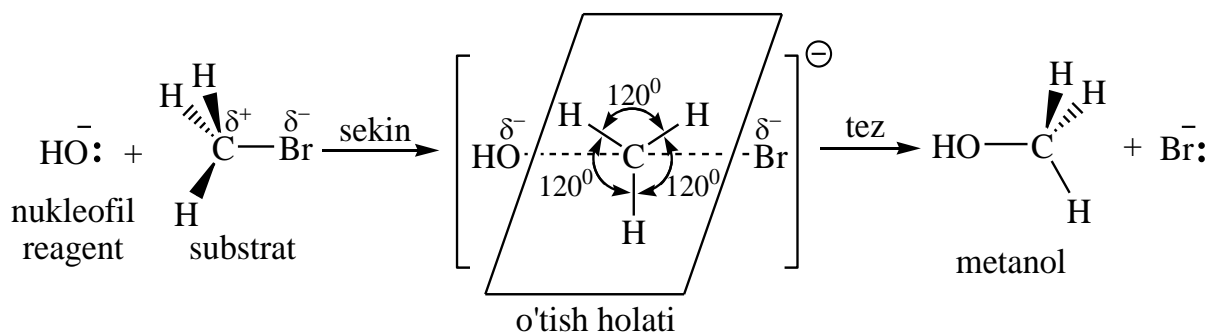
Ingliz olimlari Ingold va Xyuz metil bromid va uning gomologlarini etil spirtining suvdagi 80% li eritmasida gidroksil ionlari ishtirokida gidrolizlanish tezligini o'rganib, nukleofil almashinish reaksiyasining tezligi va mexanizmi galogen atomi bilan bog'langan uglevodorod radikallarining tuzilishiga qarab turlicha bo'lishini aniqladilar (11-jadval).

11 -jadval

Alkil bromidlarning gidrolizlanish tezligi

Alkil bromid	Gidrolizlanishning nisbiy tezligi	
	S_N1	S_N2
CH_3-Br	0,349	2140
CH_3-CH_2-Br	0,139	171
$(CH_3)_2CH-Br$	0,237	4,75
$(CH_3)_3C-Br$	1010	—

Jadvaldagi ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, metilbromidning gidrolizlanishi asosan S_N2 mexanizm bo'yicha boradi. Manfiy zaryadli gidroksil guruhi metil bromid molekulasining qisman musbat zaryadlangan uglerod atomiga brom joylashgan tomonga qarama-qarshi tomondan hujum qilib, oraliq (o'tish) holatini hosil qiladi:

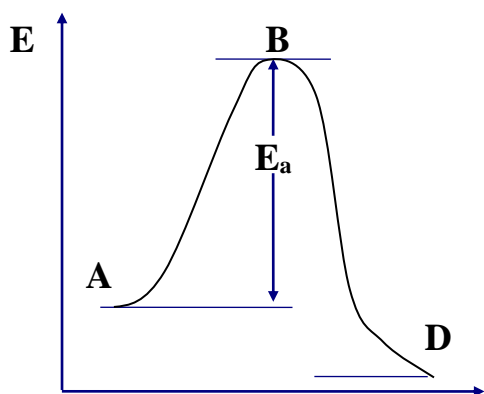


O'tish holatida uglerod qisman gidroksil bilan ham, brom bilan ham bog'langan. Unda $C-OH$ bog'i hali to'liq hosil bo'lmagan va $C-Br$ bog'i esa butunlay uzilgan emas. $HO^{\delta-}$ va $Br^{\delta-}$ bir-biridan maksimal masofada joylashgan. $HO^{\delta-}$, uglerod va $Br^{\delta-}$ bir chiziqda, uchta

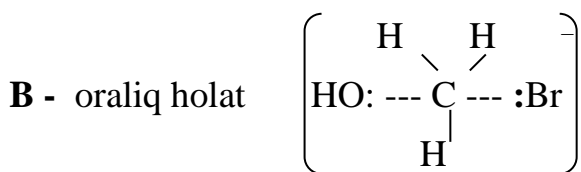
vodorod atomi va uglerod esa bir tekislikda yotadi. Barcha C-H bog‘lar orasidagi burchak bir xil, ya’ni 120° ga teng. Demak, o‘tish holatida uglerod sp^2 -gibridlangan atom xarakteriga ega bo‘ladi. So‘ngra $HO^{\delta-}$ yaqin kelib, haqiqiy C-OH kovalent bog‘ini hosil qiladi, uglerod atomi bilan brom o‘rtasidagi bog‘ esa butunlay uzilib, uglerod atomi sp^3 -gibridlangan holatiga qaytadi. O‘tish holatining hosil bo‘lishi uchun maksimal energiya (faollashish energiyasi) talab qilinadi (S_N2 -tipidagi reaksiyaning energetik diagrammasi, 27-rasm).

Yangi modda (CH_3OH) hosil bo‘lishida esa tizimning energiyasi dastlabki (HO^- bilan CH_3Br bir-biridan uzoqda turgandagi) holat energiyasiga nisbatan kamayadi. C-Br bog‘ining uzilishi uchun zarur bo‘lgan energiyaning bir qismi yangi C-OH bog‘i hosil bo‘lishida ajraladigan energiya hisobiga qoplanadi. Bu reaksiyaning tezligi ikkita zarracha (HO^- va CH_3Br) ning konsentratsiyasiga bog‘liq:

$$V = K[CH_3Br][:OH^-]$$



A - dastlabki holat ($HO^- + CH_3Br$) energiyasi



energiyasi, E_a - faollashish energiyasi

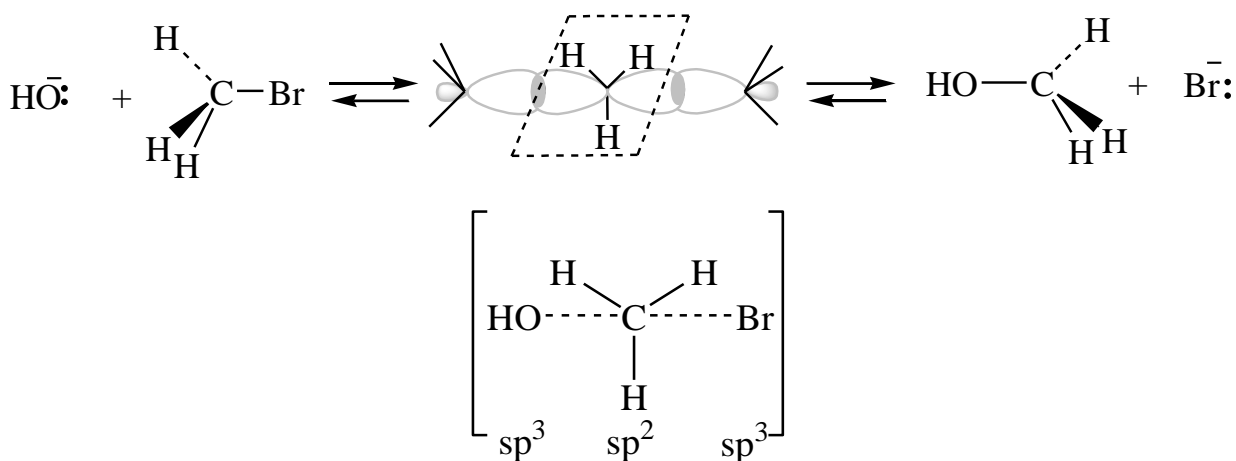
D - oxirgi holat ($CH_3OH + :Br^-$) energiyasi

Reaksiya koordinati

27-rasm. S_N2 -tipidagi reaksiyaning energetik diagrammasi.

Shuning uchun bu mexanizm S_N2 -bimolekulyar nukleofil almashinish deyiladi. S_N2 -reaksiyalar sinxron reaksiyalar hisoblanadi. Chunki ularning kechishida eski σ -bog‘ning uzilishi va yangi σ -bog‘ning hosil bo‘lishi bir vaqtda sodir bo‘ladi.

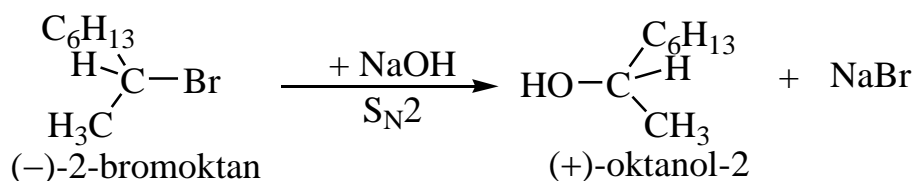
Kvant mexanikasi nuqtai nazaridan S_N2 -mexanizmini quyidagicha tushuntirish mumkin. Substrat (CH_3Br) da uglerod atomi tetraedrik konfiguratsiyaga ega. O‘tish holati hosil bo‘lishida uglerod atomi orbitallarining tetraedrik (sp^3 -)gibridlanishi sp^2 -gibridlanishga o‘tadi. Gibridlanmagan p-orbitallar esa C-H bog‘lar joylashgan tekislikka perpendikulyar tekislikda joylashadi.



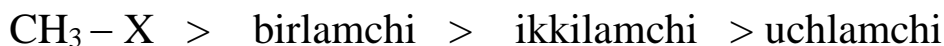
28- rasm. O‘tish holatining hosil bo‘lish sxemasi.

p-orbitalning bir pallasi bilan hujum qiluvchi nukleofil reagent ($:\bar{\text{O}}\text{H}$) boshqa pallasi bilan esa chiqib ketuvchi guruh ($:\text{Br}^-$) bog‘lanadi. Reaksiyaning keyingi bosqichida brom anion ($:\text{Br}^-$) sifatida chiqib ketadi, nukleofil reagent ($:\text{OH}$) esa p-orbitalga sinxron bog‘lanadi.

Asimmetrik C atomi bor optik faol moddalarning $\text{S}_{\text{N}}2$ -reaksiyalari substrat konfiguratsiyasining o‘zgarishi bilan boradi. Masalan, optik faol (-)-2-bromoktan $\text{S}_{\text{N}}2$ -reaksiya sharoitida NaOH bilan reaksiyaga kirishsa, (+)-oktanol-2 hosil bo‘ladi:



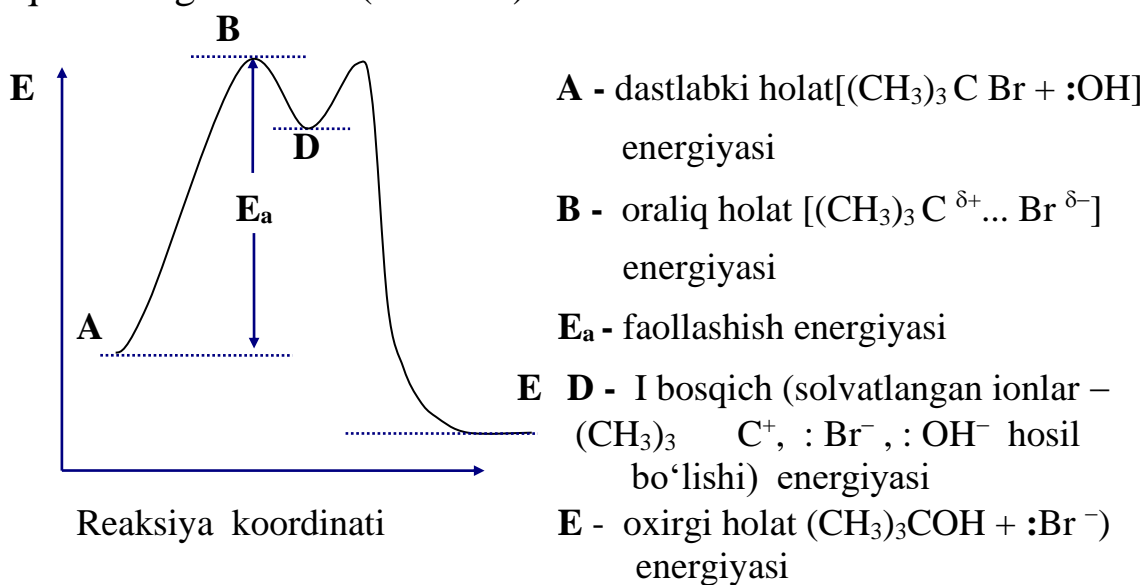
Erituvchining qutbliligi $\text{S}_{\text{N}}2$ -reaksiyalar tezligini bir muncha kamaytiradi. $\text{S}_{\text{N}}2$ -reaksiyaning tezligi asosan fazoviy omillarga, ya’ni o‘rinbosarlar hajmining katta-kichikligiga bog‘liq. Metil guruhining hajmi vodorodga nisbatan katta bo‘lganidan, ular C atomi yaqinida fazoviy to‘siq hosil qiladi. Ularning soni oshgani sari to‘siq ham kuchayadi va reaksiya tezligi kamayadi. Shuning uchun galogenalkanlarning $\text{S}_{\text{N}}2$ -reaksiyalarga kirishish qobiliyati quyidagi tartibda pasayib boradi:



Uchlamchi galogenalkanlarning gidrolizlanishi $\text{S}_{\text{N}}2$ -mexanizmida bormaydi. Chunki uchta katta hajmli alkil guruhleri molekulaning galogenga qarama-qarshi bo‘lgan tomonini to‘siq, $:\bar{\text{O}}\text{H}$ ning qisman musbat zaryadlangan uglerod atomiga yaqinlashuviga yo‘l qo‘ymaydi. Uchlamchi galogenalkanlarning ishqoriy muhitda gidrolizlanishi $\text{S}_{\text{N}}1$ -

mexanizmida boradi. Bu mexanizmni uchlamchi butil bromidning gidrolizi misolida ko‘rib chiqamiz.

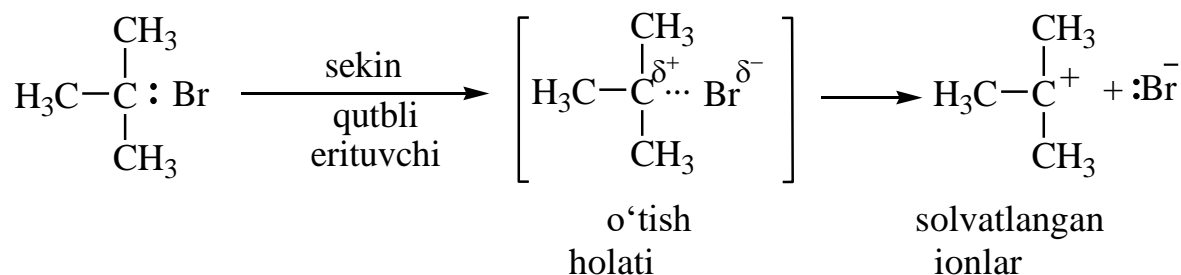
Reaksiya qutbli erituvchi ishtirokida ikki bosqichda boradi. Reaksiyaning umumiy tezligini belgilovchi sekin boradigan birinchi bosqichda uchlamchi butil bromidning molekulasida uchlamchi butil karbkationi va bromid-ionga geterolitik parchalanadi. Bu jarayon maksimal energiyani talab qiladigan oraliq holatning hosil bo‘lishi orqali amalga oshadi (29-rasm).



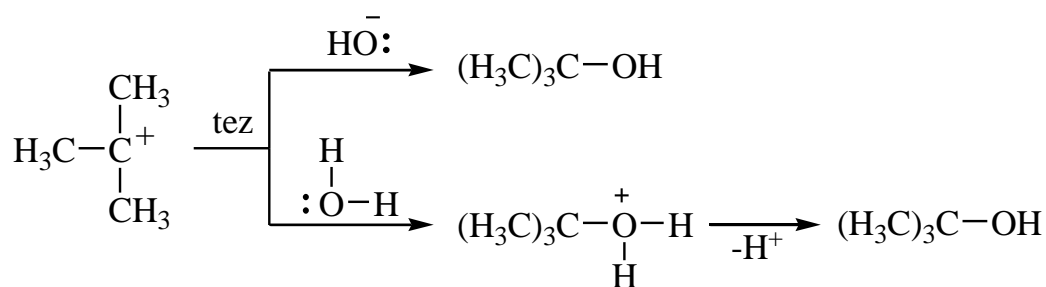
29-rasm. $\text{S}_{\text{N}}1$ -tipidagi reaksiyaning energetik diagrammasi.

Oraliq holatda C-Br bog‘i uzayib, elektron jufti chiqib ketuvchi guruh (brom) ga tomon asta-sekin siljiydi. So‘ngra ion jufti hosil bo‘ladi. Ion juftining ionlarga parchalanishi qutbli erituvchining molekulari ta’sirida amalga oshadi. Ionlarning solvatlanishi energiya ajralishi bilan boradi. Reaksiyaning birinchi bosqichi natijasida solvatlangan ionlar hosil bo‘ladi. $\text{S}_{\text{N}}1$ reaksiyalar faqat qutbli erituvchilardagina oson kechadi.

Birinchi (sekin) boradigan bosqichda faqat bitta modda (uchlamchi butil bromidi) molekulasida kovalent bog‘ uzilgani uchun bunday mexanizmni monomolekulyar deyiladi:



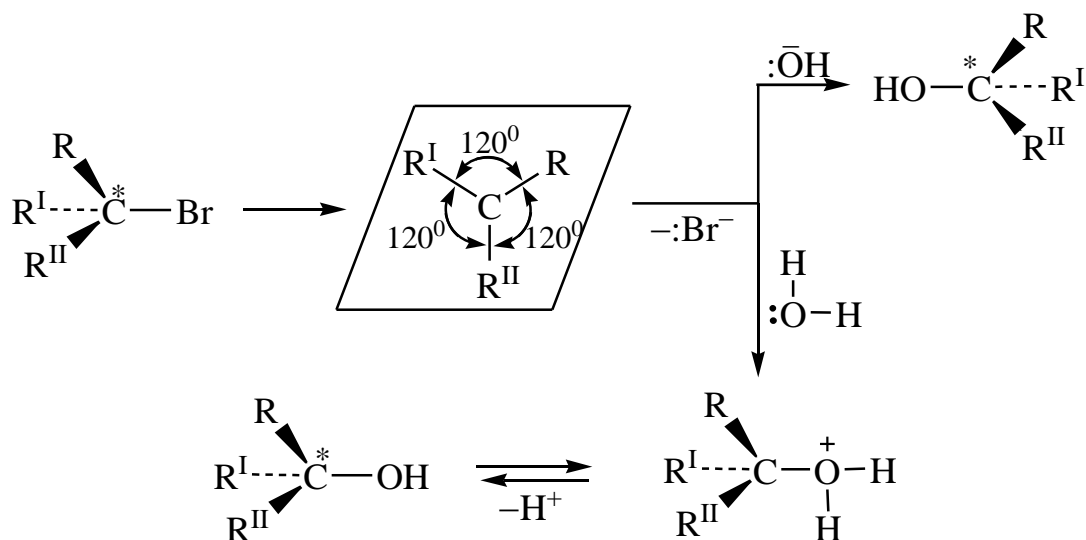
Tez boradigan ikkinchi bosqichda karbokation nukleofil bilan reaksiyaga kirishib, uchlamchi butil spirtini hosil qiladi:



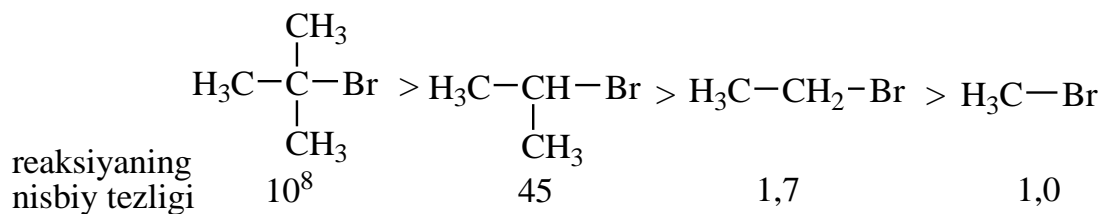
Bu ikki bosqichli reaksiyaning tezligi faqat uchlamchi butil bromidning konsentratsiyasiga (uning ionlanish tezligiga) bog‘liq bo‘lib, $\text{:}\bar{\text{O}}\text{H}$ ionlarining konsentratsiyasiga bog‘liq emas:

$$V = K [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

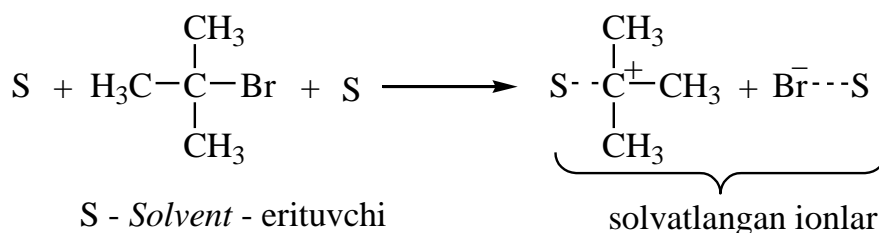
$\text{S}_{\text{N}}1$ -reaksiyalarda eski bog‘ning uzilishi va yangi bog‘ning hosil bo‘lishi bir vaqtda sodir bo‘lmaydi. Shuning uchun bu reaksiyalar asinxron reaksiyalar deyiladi. Ideal holatda asimmetrik uglerod atomida boradigan $\text{S}_{\text{N}}1$ reaksiyalari natijasida stereoizomerlar aralashmasi (ratsemta) hosil bo‘ladi. Chunki reaksiyaning birinchi bosqichida hosil bo‘ladigan karbokation tekis tuzilgan bo‘lib, uning orbitallari sp^2 -gibridlangan. Bu karbokation markazida uglerod atomi, uchlarida esa uchta o‘rinbosar joylashgan tekis uchburchak ko‘rinishiga ega. Reaksiyaning ikkinchi bosqichida ishtirok etadigan nukleofil reagent yoki erituvchining molekulasini karbokationga har ikkala tomondan bir xil ehtimollik bilan hujum qiladi. Natijada bir-biriga enantiomer (optik antipod) bo‘lgan ratsemta aralashma ko‘rinishida reaksiya mahsulotlari olingani sababli, reaksiya mahsulotining optik faolligi yo‘qoladi, chunki reaksiyaning I mahsulotida uchlamchi alkil bromidning konfiguratsiyasi o‘zgargan, II da esa konfiguratsiya saqlangan:



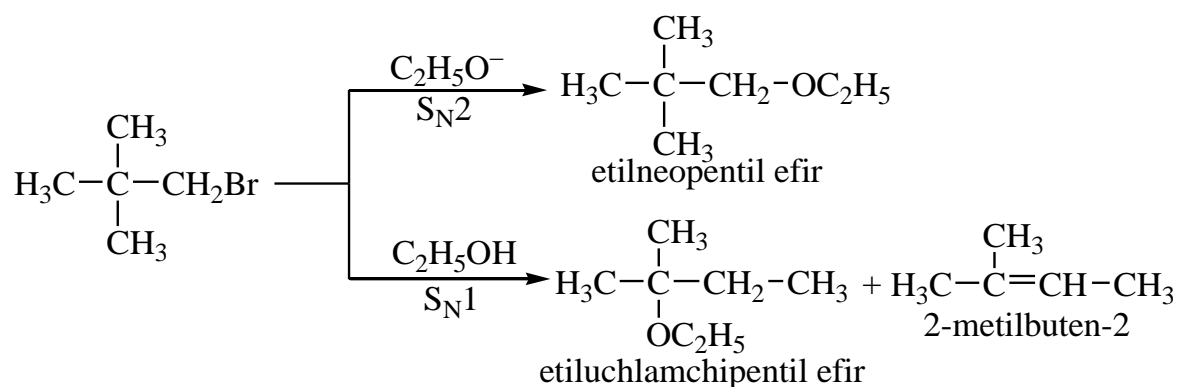
Karbokationning hosil bo‘lish bosqichi S_N1 -reaksiyaning tezligini belgilovchi bosqich hisoblanadi. Shuning uchun ham galogenalkanlarning bu reaksiyaga kirishish qobiliyati asosan shu bosqichda hosil bo‘ladigan karbkationlarning barqarorligiga bog‘liq. Karbkationning barqarorligi qanday tartibda o‘zgarsa, monogalogenalkanlarning S_N1 -reaksiyalarga kirishish qobiliyati ham shunday tartibda o‘zgaradi.



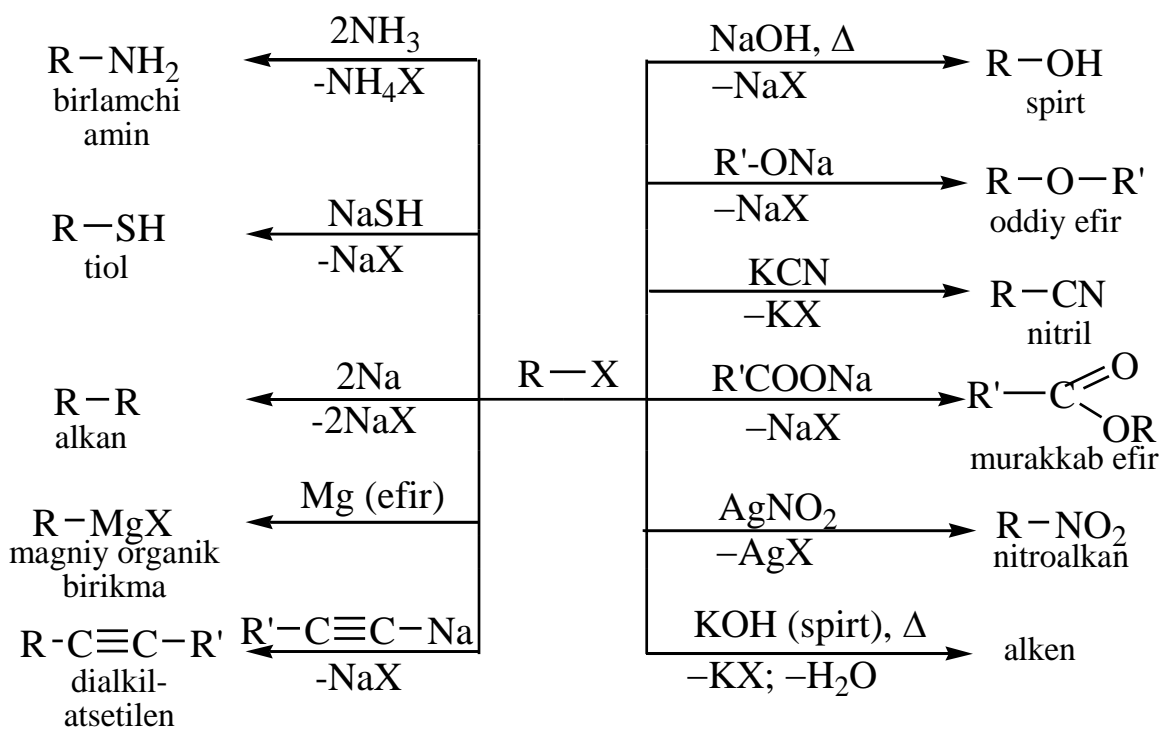
S_N1 -reaksiyalarining tezligiga erituvchining qutbliligi yoki ionlantiruvchi kuchi ham sezilarli ta‘sir ko‘rsatadi. Hosil bo‘lgan ionlarning erituvchi molekulari tomonidan solvatlanishi S_N1 -reaksiyaning harakatlantiruvchi kuchi hisoblanadi. Solvatlanishda erituvchi (suv, spirt, aminlar) umumlashmagan elektron juftlarining orbitallari bilan C^+ erkin orbitalining qoplanishi natijasida va ionlar bilan erituvchi o‘rtasida labil kimyoviy bog‘lar vujudga keladi:



Erituvchi qancha qutbli bo'lsa, uning solvatlantirish qobiliyati shuncha kuchli va galogenalkan molekulasining ionlanishi shuncha tez bo'ladi. Shuning uchun $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$ ning gidrolizlanishida erituvchi sifatida 80 % li etil spirti o'rniga qutbliligi kuchli bo'lgan suv ishlatiladi. $\text{S}_{\text{N}}1$ -reaksiyalar birinchi bosqichda hosil bo'ladigan karbkationlarning qayta guruhlanishi bilan kechadi. Masalan, neopentil bromid etilat-ion bilan $\text{S}_{\text{N}}2$ -mexanizm bo'yicha reaksiyaga kirishganida etilneopentil efir, etil spirti bilan $\text{S}_{\text{N}}1$ - mexanizmda reaksiyaga kirishganida esa faqat qayta guruhlanish mahsulotlari hosil bo'ladi:



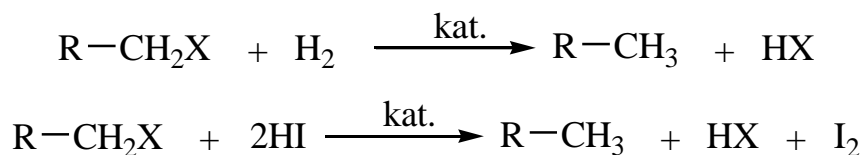
Faqat $\text{S}_{\text{N}}1$ -yoki $\text{S}_{\text{N}}2$ -mexanizmda boradigan reaksiyalar juda kam uchraydi. Ko'pchilik nukleofil almashinish reaksiyalari oraliq tipga mansub, ya'ni substrat molekulasining bir qismi $\text{S}_{\text{N}}1$ -mexanizmda reaksiyaga kirishsa, boshqa qismi $\text{S}_{\text{N}}2$ -mexanizm bo'yicha reaksiyaga kirishadi. Reaksiya mahsulotlarining xarakteri va unumi uning mexanizmiga bog'liq bo'lgani sababli sharoitni tanlab, reaksiyani yo'naltira olish juda muhimdir. Endi monogalogenalkanlarning nukleofil almashinish reaksiyalariga misollar keltiramiz:



Yuqoridagi reaksiyalar sxemasidan ko'rinib turibdiki, galogenalkanlar yordamida organik birikmalarning aksariyat sinflariga mansub bo'lgan moddalarni sintez qilish mumkin:

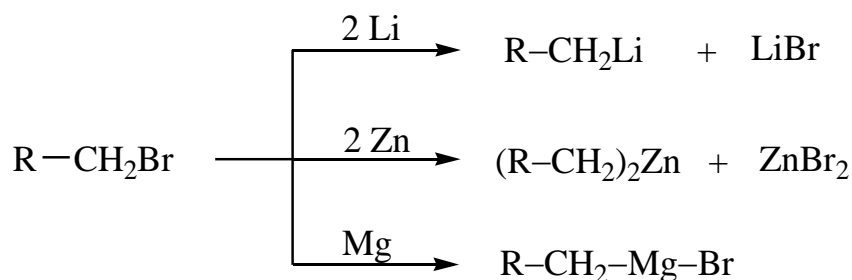
Galogenalkanlarni qaytarish

Monogalogenalkanlar katalizatorlar (Pd, Pt, Ni) ishtirokida vodorod bilan qaytarilganda yoki iodid kislota bilan qizdirilganda alkanlar hosil bo'ladi:



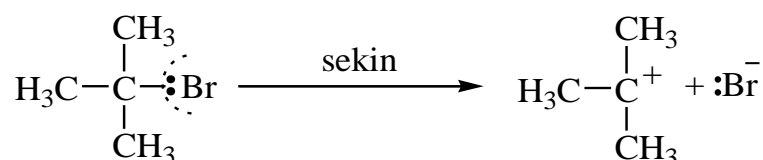
Galogenning metall atomiga almashinishi

Galogenalkanlar suvsiz dietil efirda litiy, natriy, rux, magniy singari metallar bilan reaksiyaga kirishib, metallorganik birikmalarni hosil qiladi:

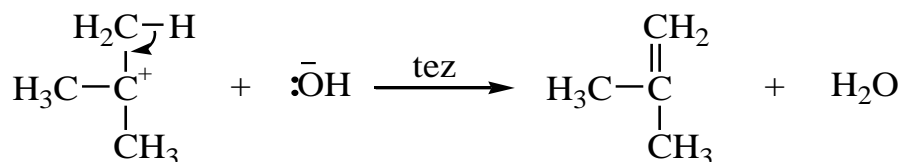


Ajralish reaksiyalari

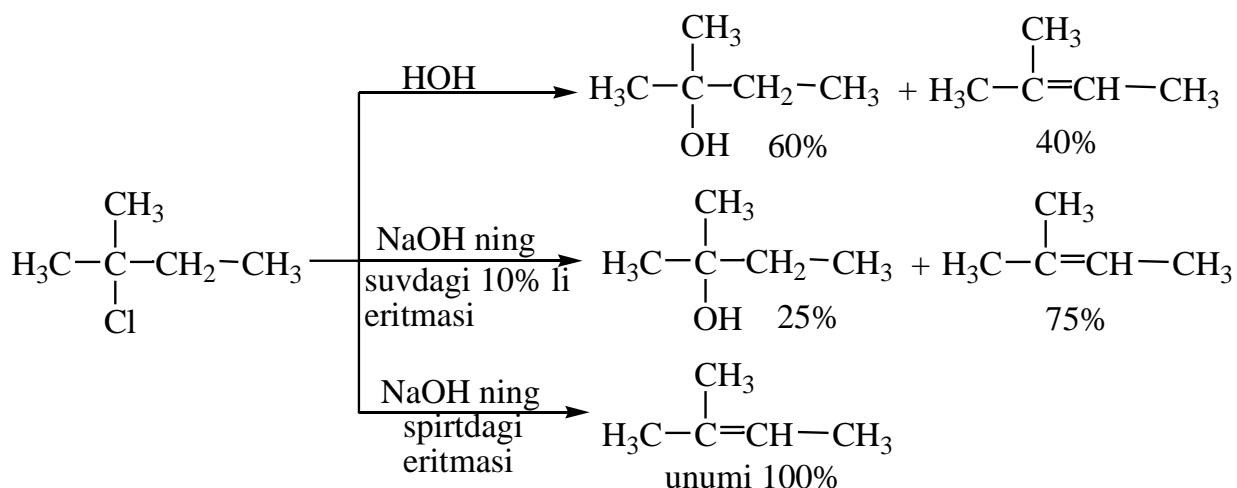
Monogalogenalkanlardan vodorod galogenidlarning ajralishi natijasida alkenlar hosil bo‘ladi. Nukleofil almashinish reaksiyalari singari galogenalkanlarning ajralish reaksiyalari ham ikki xil mexanizm (E_N1 va E_N2) bo‘yicha borishi mumkin. E_N1 -reaksiyalar ikki bosqichda boradi. Reaksiyaning tezligini belgilovchi va sekin boruvchi birinchi bosqichda bitta modda (uchlamchi galogenalkan) molekulasida qatnashadi va uning ionlanishidan karbokation hosil bo‘ladi:



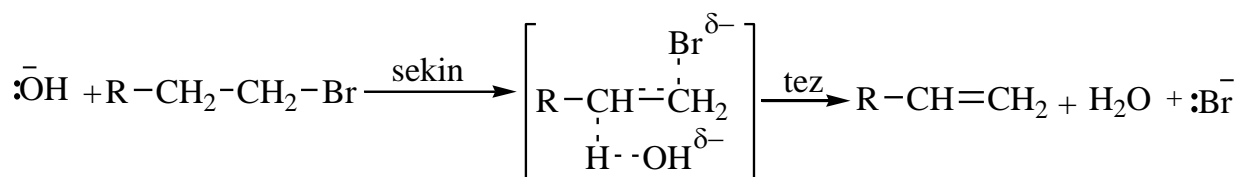
Tez boradigan ikkinchi bosqichda esa karbokation protonni ajratib, alkenga aylanadi:



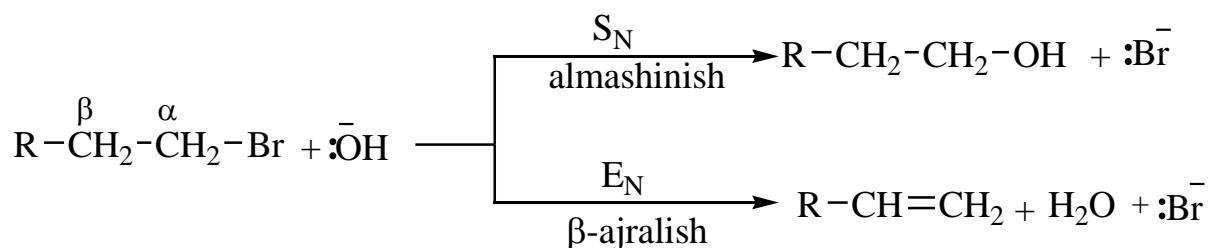
S_N1 - va E_N1 -reaksiyalarning tez boradigan ikkinchi bosqichi turli yo‘nalishda amalga oshadi. Hujum qiluvchi reagent o‘z elektron juftini protonga bersa ajralish reaksiyasi boradi. Buning natijasida karbokationdagi β -uglerod atomi protonini yo‘qotib alken hosil bo‘ladi. S_N1 -reaksiyalari kabi E_N1 -reaksiyalarida ham reaksiyaning tezligi faqat uchlamchi galogenalkanning konsentratsiyasiga bog‘liq bo‘lib, $\text{:}\bar{\text{O}}\text{H}$ ionlarining konsentratsiyasiga bog‘liq emas. E_N1 -mexanizm bo‘yicha reaksiyalarning borishi uchun ionlantiruvchi erituvchi bo‘lishi kerak. E_N1 -mexanizm bilan asosan uchlamchi galogenalkanlarning ajralish reaksiyalari boradi. Odatda E_N1 -reaksiyalar bilan bir vaqtda S_N1 -reaksiyalar ham amalga oshadi va natijada alkenlar bilan birga spirtlar ham hosil bo‘ladi. Monomolekulyar almashinish va ajralish mahsulotlarining nisbati esa reaksiyani o‘tkazish sharoitiga bog‘liq. Masalan, 2-metil-2-xlorbutan turli reagentlar bilan reaksiyaga kirishganida quyidagicha mahsulotlar hosil bo‘ladi:



Birlamchi galogenalkanlarning ajralish reaksiyalari asosan E_N2-mexanizmda boradi. E_N2-mexanizm bo'yicha boradigan reaksiyalarning tezligi galogenalkan va asosning konsentratsiyasiga proporsionaldir. E_N2-reaksiya oraliq holatning hosil bo'lishi orqali bir bosqichda quyidagicha kechadi:



Odatda ayni bir vaqtda bimolekulyar ajralish bilan birga, bimolekulyar almashinish ham boradi:



Reaksiya mahsulotlarining nisbati uni o'tkazish sharoiti bilan belgilanadi. Galogenalkanlarga suv yoki ishqorlarning suvdagi suyultirilgan eritmasini ta'sir ettirganda asosan spirtlar, qo'shimcha mahsulotlar sifatida esa alkenlar hosil bo'ladi. Ishqor konsentratsiyasini oshirganda reagentning asos xossalari kuchayadi va shuning uchun hosil bo'ladigan alkenlarning unumi ortadi. Reagent sifatida ishqorning spirtidagi eritmasi ishlatilganda asosan alkenlar hosil bo'ladi. Chunki ishqorning spirtidagi eritmasida uncha katta bo'lmagan miqdorda juda kuchli asos – alkoksianion (R-O:) bo'ladi. Reaksiyaning harorati oshirilganda ham alkenlarning unumi ortadi.

4-mavzu: Organik birikmalarni individual holatda ajratib olish.

Fizik-kimyoviy usullar yordamida birikmalarning tuzilishini aniqlash.

R E J A:

1. Toza modda olinishida Fizik-kimyoviy usullarining ahamiyati.
2. Modda tuzilishini aniqlashda kompleks yondashuv.
3. Refraktometriya, xromatografiya, spektral usullar.
4. IQ, PMR spektroskopiya, masspektrometriya
5. Rentgen tuzilish analizi.

Fizik-kimyoviy usullar yordamida moddalar tabiiy xomashyo yoki sintetik aralashmadan ajratib olinadi va tozalanadi. Bunda Ekstraksiya va xromatografiya usullari muhim ahamiyat kasb etadi. Toza modda olingandan so'ng uning kimyoviy tuzilishi kimyoviy va uskunaviy usullarda kompleks tarzda o'rganiladi.

MASS–SPEKTROMETRIYA

Mass-spektrometriyaning nazariy, amaliy asoslari va usuli hamda uskunalari D.D. Tompson tomonidan 1912-yilda yaratildi. Uning shogirdi F. Aston 1918-yilda ion oqimi fokuslanish darajasini oshirib, o'zi yaratgan mass-spektrografida elementlarning izotoplarini aniqladi. F. Aston bilan bir paytda Chikagoda A. Dempster birinchi mass-spektrometрни yaratdi. Bu uskunadagi ionlanish kamerasiga nisbatan perpendikulyar yo'nalishda magnit maydoni qo'yildi va ionlar oqimi elektr usullar bilan aniqlandi. O'tgan asrning 50-yillarida qo'sh fokuslash usuli bilan ta'minlangan (analizatorida qo'shimcha statik elektr va magnit maydonlari bor) mass-spektr oluvchi yangi moslamalar yaratildi. Barcha moddalar qatori, organik moddalarni mass-spektrometriya usulida o'rganishning asosi 1960-yillarda to'la shakllandi. Shunga e'tibor qilishimiz lozimki, mass-spektrometriya spektroskopik tadqiqot usuli emas. Optik spektroskopiyada modda nurlanishi to'xtatilgandan keyin shu molekula boshlang'ich holatiga o'zgarmasdan qaytadi. Ammo mass-spektrometriyada molekula qo'zg'aladi va molekulyar ionlarga parchalanadi, o'z-o'zidan tushunarliki, bu parchalangan ionlardan boshlang'ich molekulaning qayta hosil bo'lishi mumkin emas.

Mass-spektrometriya ion massalarining spektrini olish usulidir. Mass-spektrometr sxemasi oddiy bo'lib, asosan 3 qismdan iborat: ion manbai, analizator, detektor.

Turli usullarning qo'llanilishiga ko'ra qo'yilgan vazifasiga qarab manbadan ham musbat, ham manfiy yoki har ikki zaryadli ionlar oqimi yaratiladi. Mass-

spektrometriya usulining boshqa usullardan farqi shundaki, bu usul bilan ishlash uchun namuna pikogrammlar (10^{-12} g) miqdorida bo'lsa ham yetarli bo'ladi. Ayniqsa, biologik faol moddalar, dorivor va gormonal preparatlarni aniqlash uchun ko'p modda sarflab bo'lmaydi, chunki ularni ajratib olishning o'zi juda mushkul vazifadir.

Mass-spektrometrik usullar bilan moddalarni o'rganish ayniqsa quyidagi sohalarida juda qo'l keldi: tabiiy gazlar, havo, sanoat chiqindilari, yonish natijasida hosil bo'lgan gazlar, aerozollar.

Shu narsa muhimki, mass-spektrometriya yordamida birinchi marta DDT (dust, insektitsid, ilgari me'yoridan ortiq qo'llangan, hozirgi kunda ta'qiqlangan, sistematik nomi: 1,1,1-trixlor-2,2-di(*para*-xlorfenil)-etan, an'anaviy nomi dixlordifeniltrixloretan) o'ttizga yaqin metabolitlar hosil qilishi aniqlangan. Mass-spektrometriyada molekulada bo'ladigan ionlanish va dissotsilanish hodisalari elektronlar, fotonlar oqimi va kuchli elektr maydoni ta'sirida ro'y beradi.

Hozirgi zamon mass-spektrometrlarida yadro massalarini o'n milliondan bir atom birlik tartibidagi xatolik bilan o'lchash mumkin. Demak, mass-spektrometriya gaz holdagi moddani kuchli vakuum ($P=10^{-7}$ - 10^{-9} mm.sim.ust.) da elektronlar oqimi bilan bombardimon qilib parchalash va hosil bo'lgan ion "bo'lak"larini analiz qilishga asoslangan usul ekanligi bizga ravshan bo'ldi.

Bo'lakli ionlar. Mass-spektral analizda M^+ ion turlicha parchalanishi mumkin. Masalan, CCl_4 molekulasida CCl_3^+ , CCl_2^+ , CCl^+ , Cl^+ , C^+ kabi ionlar hosil qiladi. Juda ko'p moddalar parchalanishining eksperimental qiymatlarini fragmentlanish qonuniyatlari bilan izohlash mumkin. Ammo molekulyar ionlarning parchalanishini tushintiruvchi umumiy nazariya hali ishlab chiqilmagan. Har qanday molekula parchalanishining yarim emperik sifat tushunchalarini bilish uchun har qaysi fragmentning turli xil ion holati, ularning elektron tuzilishi haqida tasavvurlari bo'lishi lozim. Masalan, benzoy kislotasi efirining ionlarga parchalanishi jarayonida oddiy $C_6H_5CO^+$ ionining hosil bo'lishi C-O- bog'ining uzilishi bilan borishini e'tiborga olish lozim.

Molekulyar ionlar dissosilanganda doimo bo'lakli ionlar hosil bo'ladi. Neytral molekuladan parchalanganda hosil bo'lgan molekulyar ion kation-radikal bo'lib, undan keyin hosil bo'lgan bo'lak ionlar yoki kation, yoki kation-radikal bo'lishi, molekulyar iondan ajralib chiqayotgan zarracha m^0 radikal yoki neytral molekula bo'lishi mumkin.

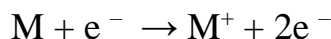


Agar hosil bo'lgan A^+ ionning ichki energiyasi yetarli bo'lsa, u o'z navbatida parchalanadi va turli xildagi ion bo'laklarini hosil qiladi. Mass-spektrometriyada bunday ketma-ketlikdagi parchalanishni o'rganish fragmentlarning hosil bo'lish yo'llari deyiladi. Molekulyar ionlar va istalgan

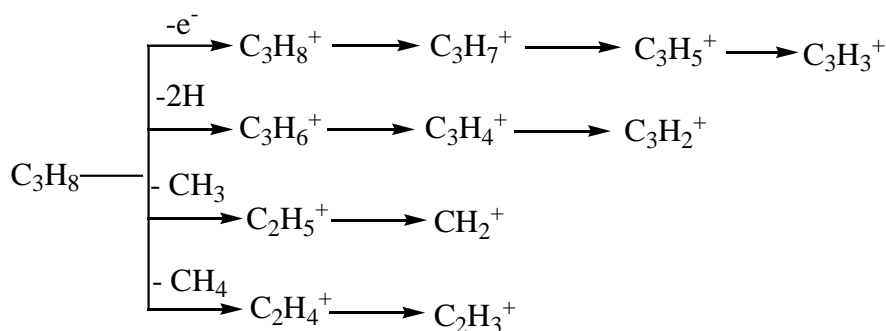
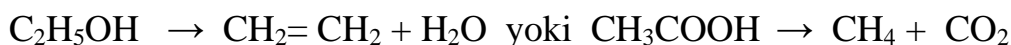
bo'lakli ionlar (A^+ , B^+ , C^+ ...) bir necha yo'nalishlar bo'yicha parchalanishlari mumkin. Bir yo'nalish bo'yicha bo'lakchalarning hosil bo'lish chegarasi molekulyar kationning dastlabki ichki energiyasi bilan belgilanib, ionning hosil bo'lishi va spektrlarda yozib olinish vaqtiga bog'liq.

Mass-spektrometriyada neytral molekula o'rganilmaydi, shuning uchun ham mass-spektrlarni tahlil qilishda eng avval qaysi bog' uzilishini va qaysi bo'lak musbat zaryadni o'zida saqlab qolishini bilishimiz kerak. Ionlanish jarayonida barcha bog'lar ham zaiflashadi, bunda bir bog' boshqasiga nisbatan ozmi-ko'pmi turli darajada kuchsizlanishi mumkin. Ionlarning parchalanishi bosqichma-bosqich ro'y beradi. Ular asosan boshlang'ich bo'lakli ionlarning dissotsilanishi natijasida hosil bo'ladi.

Odatda elektronlar oqimining energiyasi 50-70 eV atrofida bo'ladi. Bombardimon qilayotgan elektronlar ta'sirida moddadan bir dona elektron ajraladi, natijada molekulyar-ion deyiluvchi kation (M^+) hosil bo'ladi.



So'ngra molekulyar ionning (M^+) bir qismi, ba'zan hammasi parchalanadi. Ionlar asosan musbat va bir zaryadlidir. Mass-spektrometriya usuli bilan o'rganiladigan modda namunasi 10^{-3} mg miqdorda bo'lsa ham tajriba uchun yetarli bo'ladi. Modda bombardimon qilinishidan avval bug' holatiga o'tkaziladi. Qizdirish natijasida modda molekulasini barqaror bo'lishi va parchalanmasligi lozim:



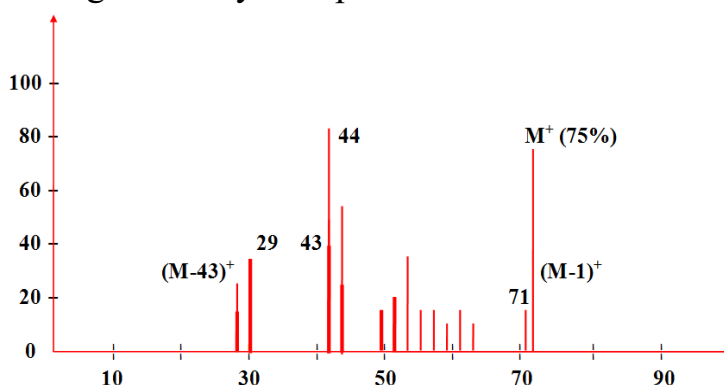
Aks holda ular o'rniga yuqori termik ta'sirga chidaydigan hosilalari olinadi. Hosil bo'lgan ionlar massasiga ko'ra tashqi magnit maydoni ta'sirida ajraladi. Har qanday zaryadlangan zarra magnit maydonida o'zining harakat yo'nalishi (trayektoriyasi)ga ega. Oqimdagi barcha molekulyar ionlarga o'rtacha bir xil energiya ta'sir etgani uchun ionlarning magnit maydonidagi og'ishi paytida uning massasi muhim rol o'ynaydi.

Mass-spektrlardagi har bir signal (cho'qqi) muayyan (m/e) massadagi ionga mos keladi. Ionlar aralashmasida qaysi ion miqdori ko'p bo'lsa, unga muvofiq keladigan signal shuncha intensiv bo'ladi. Nisbiy intensivlikni ordinata (y) o'qiga,

massa sonlarini absissa (x) o'qiga qo'yilib, mass-spektrning grafik tasviri olinadi. Bunda eng baland cho'qqi 100 % deb olinadi. Bu fikrimizni oydinlashtirish uchun moy aldegidining mass-spektrini tahlil qilaylik.



Spektrni tahlil qilib, baland signal $m/e = 44$ (100 %) ekanligini osonlik bilan aniqlashimiz mumkin, ikkinchi $m/e=29$ ($M-43$) signalining intensivligi 55 % ekanligini aniqlaganimizdan keyin uchinchi intensiv signallardan biri $m/e= 72$ (M^+) ga mos kelib, uning intensivligi 75% ga tengligi rasmdan ko'rinib turibdi. Demak, analiz uchun olingan moy aldegidining 75 foizi o'zgarmasdan, qolgan qismi C-C va C-H bog'lari bo'yicha parchalanadi.



Rasm. Moy aldegidining mass-spektri.

Ba'zan mass-spektrlarda $M+1$ va $M+2$ kabi ionlar uchun ham signallar qayd etiladi. Benzolning mass-spektrida $m/e = 78$ (M^+) signallari bilan birga $m/e = 79$ ($M+1$)⁺ va hattoki $m/e = 80$ ($M+2$)⁺ signallari ham kuzatilgan. Bular benzol tarkibida ¹³C yoki D izotoplari borligi bilan izohlanadi. Og'ir izotoplarning miqdoriga mos ravishda bu signallarning intensivligi katta yoki kichik bo'ladi. Molekuladagi og'ir izotoplarning miqdori uning tabiatda tarqalganligi bilan mos tushadi.

1-jadval yordamida signal cho'qqilari intensivliklarining foiz miqdorini aniqlab, izotoplar signallarini ajratish mumkin. Benzolning mass-spektrlaridagi $m/e = 78$ (M^+) signallari 100 %, $m/e = 79$ ($M+1$)⁺ ga tegishli signallar 6,58% va $m/e = 80$ ($M+2$)⁺ signallari 0,18 % gacha qayd qilingan. Bu signallarning $m/e=78$ (M^+) qismi C₆H₆-benzolga

1-jadval

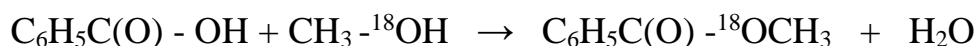
Og'ir izotoplarning tabiatda tarqalishi

Og'ir izotop	D	¹³ C	¹⁵ N	¹⁸ O	³³ S	³⁴ S	³⁷ Cl	⁷⁹ Br	⁸¹ Br
Izotop miqdori, %	0.015	1.11	0.37	0.20	0.78	4.4	32.5	50.5	49.5

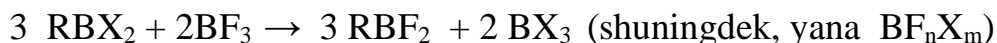
taalluqli bo'lsa, $m/e = 79$ ($M+1$)⁺ signali ¹³CC₅H₆⁺ yoki C₆H₅D⁺ birikmasidan kuzatiladi. $m/e = 80$ ($M+2$)⁺ signallari esa ¹³C₂C₄H₆⁺ yoki C₆H₄D₂⁺ kabi

molekulyar ionlar borligini bildiradi. Demak, o'rganiladigan modda tarkibidagi elementlardan birining tabiatda barqaror uchraydigan izotopi bo'lsa, shu izotoplarga mos keluvchi fragmentdan hamisha birdan ortiq signallar qayd etiladi. CH₃-Br spektrida intensivligi bir xil bo'lgan ikkita m/e = 94 va m/e = 96 kabi signallar qayd etiladi, bu xil signallar (CH₃⁷⁹Br)⁺ va (CH₃⁸¹Br)⁺ molekulyar ionlarga tegishli ekanligini 4.1-jadval yordamida osonlik bilan aniqlay olamiz.

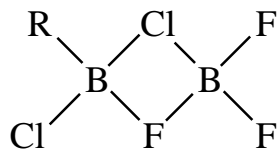
Mass-spektrlar olishda izotoplarni almashtirish (nishonlash) usuli ham qo'llanadi. Ko'p hollarda molekulaning qaysi qismidan ayni signal intensivligiga muvofiq keluvchi bo'lagini bilish uchun ayrim izotoplar [²H, ¹³C, ³³S, ³⁴S] molekula tarkibiga aynan kiritiladi. Bu ishlar natijasida spektrdagi m₁ ionga muvofiq keluvchi signal bir birlik miqdorida o'ngga siljigan bo'lsa [ya'ni (m₁ - H) + D], qilingan taxmin to'g'ri chiqqan hisoblanadi. Nishonlash yo'li bilan benzoil kislota va metil spirti o'zaro reaksiyaga kirishganda efir hosil qiluvchi kislorod atomi metanol molekulasiga tegishli ekanligi va suv hosil qilishda benzoil kislotaning karboksil guruhidan OH ajralishi aniqlandi:



Fikrimizni yanada oydinlashtirish uchun quyidagi o'rin olish reaksiyalarini ikkinchi misol shaklida ko'rib chiqaylik:



R-alkil yoki vinil radikali, X-xlor yoki brom, bu reaksiyalar natijasida tegishli mahsulotlarga to'g'ri keluvchi fragmentlar olindi, ammo reaksiya mahsulotlari ajratilganda faqat dastlabki reagentlarga hosil bo'lgani aniqlandi. O'rin olish jarayonida quyidagicha to'rt markazli murakkab oraliq mahsulot hosil bo'ladi:



$3 \text{RBX}_2 + 2\text{BF}_3 \rightarrow 3 \text{RBF}_2 + 2 \text{BX}_3$ (va BF_nX_m) reaksiya jarayonida alkil guruhlari almashinadimi yoki yo'qmi degan savolga javob topish uchun bor(III)-floridi tarkibidagi bor o'zining ¹⁰B izotopi bilan boyitilganda shu narsa aniqlandiki, reaksiya jarayonida RBX₂ barqaror bo'lgan sharoitda hech qanday alkil va vinil radikallari o'rin olish reaksiyasiga kirishmas ekan.

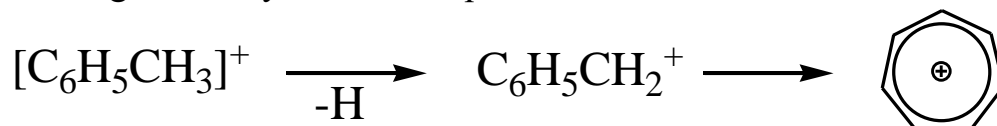
Ba'zida izotoplarni almashtirish o'rniga molekuladagi ayrim atomlar funksional guruhlar (CH_3 , C_2H_5 , CH_3COO , HO , H_2N va hokazo) bilan almashtiriladi:



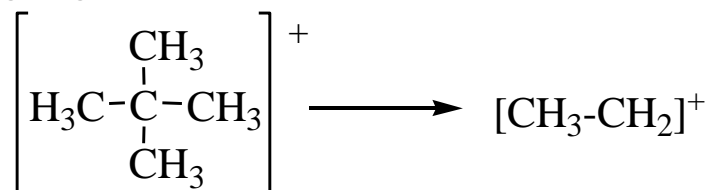
Bunda molekulaning shu qismi signallarining cho'qqisi 15, 29, 59 va hokazo birlikka o'ngga siljiydi. Mass-spektrometriyada bu usul yordamida signallarning tahliliga aniqlik kiritish *deyteronishonlash* deyiladi.

Qayta guruhlantiruvchi ionlar. Oddiy dissotsiativ ionlanish hodisasi molekulaning katta guruhlanishi bilan belgilanadi. Masalan, talliy oksidining (Tl-O-Tl) mass-spektrida Tl_2^+ ioni mavjud bo'ladi va TlO^+ ioni hosil bo'lmaydi.

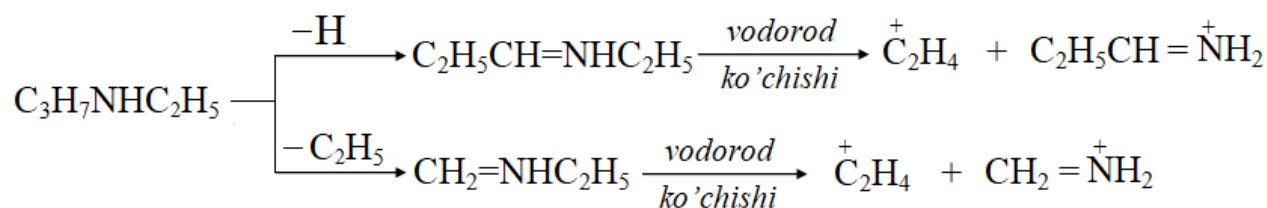
Molekulaning ionlanishi oqibatida, doimo bir xil bog'larning uzilishi va yangi bog' hosil bo'lishi kuzatiladi. Bunga misol qilib tropiliy ioni hosil bo'lishini ko'rsatish mumkin. Bu ionning hosil bo'lishi toluolning ko'p hosilalarida ham uchraydi. Tropiliy ionining halqali tuzilishi va barcha uglerod atomlarining teng qiymatli ekanligi fizikaviy usul – izotoplar almashinuvi bilan isbotlandi:



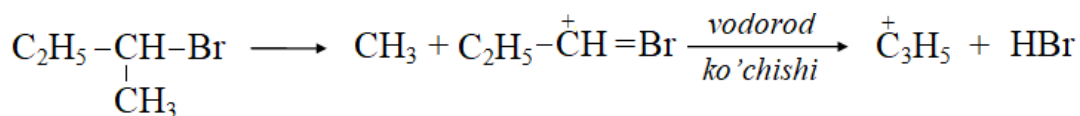
Vodorod atomi ishtirok etmagan qayta guruhlanish skeletli qayta guruhlanish deyiladi. Vodorod atomi ishtirokida boradigan qayta guruhlanishga neopentan ionining fragmentlanishini ko'rsatish mumkin:



Ko'pgina birikmalar mass-spektrometriya jarayonida zaryadli yoki zaryadlanmagan zarrachalar hosil qiladi. Bularning barchasini oddiy bog'larning uzilishi bilan tushuntirib bo'lmaydi. Bunday ionlarning dissotsilanishida atomlarning qayta guruhlanishi sodir bo'ladi. Qayta guruhlanish natijasida hosil bo'lgan ma'lum xususiyatli ionlar ayrim kimyoviy guruhlargagina xosdir. Spirtlar uchun doimo $m/e = 19$ intensiv signallar xarakterlidir. Ba'zan ko'pgina molekulalarning spektrida atomlarning qayta guruhlanishidan hosil bo'lgan ionlarning signallari olinadi.

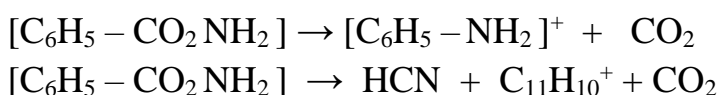


Moddalar uchun aksariyat hollarda vodorod atomining ko'chishi kuzatiladi. Ba'zida vodorodning ko'chishi natijasida ko'chgan vodorodning geteroatom bilan birikib neytral molekula sifatida ajralib chiqishi kuzatiladi:

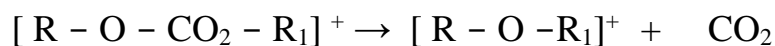


Alken, alkinlarda qayta guruhlanish ko'p uchraydigan holdir, ammo shuni e'tirof etishimiz lozimki, barcha qayta guruhlanish jarayonlari osonlik bilan kechmaydi. Ko'pgina hollarda shu narsa qayd qilinganki, spektr olish jarayonida musbat zaryadli ionning barqarorligi juda muhim ahamiyat kasb etadi, u esa o'z navbatida hosil bo'lgan oxirgi fragmentdagi musbat zaryadning qayta taqsimlanishi (delokallanishi) bilan belgilanadi. $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{NH}_2^+$ ioni bo'laklarga ajrilishini ko'rganimizda CH_2OH radikali va CH_2NH_2^+ ioni ($m/e = 30$) yoki CH_2NH_2 radikali va CH_2OH^+ ioni ($m/e = 31$) kabi zarrachalar hosil bo'lishining guvohi bo'lamiz. Azot atomi kislorod atomiga nisbatan kichik elektromanfiyligi bilan farqlangani uchun $\text{CH}_2=\text{OH}^+$ rezonans shaklga nisbatan $\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$ rezonans shaklidagi ionning barqarorligi katta ekanligini e'tirof etishimiz lozim. Shuning uchun ham CH_2NH_2^+ zarrachaning musbat zaryadi CH_2OH^+ zarrachaga nisbatan samaraliroq delokallashgan va $m/e=30$ massaga mos keluvchi ion signali $m/e=31$ massali zarracha signaliga nisbatan 10 marta intensivroq namoyon bo'ladi. Mass-spektrometriya usuli bilan shu narsa aniqlanganki, oltingugurt atomi tutgan birikmalarda oltingugurt atomi molekulyar ionlarining musbat zaryadini kislorodga nisbatan ancha zaifroq barqarorlashtiradi, chunki $\text{C}=\text{S}$ π -bog'ining effektivligi $\text{C}=\text{O}$ π -bog'iga nisbatan juda pastdir. Shuning uchun ham $\text{HSCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ birikmasining mass-spektrida CH_2OH^+ ioniga tegishli $m/e=31$ massali cho'qqi intensivligi CH_2SH^+ ionining $m/e=47$ massadagi cho'qqisiga nisbatan ikki marta yuqori.

Skeletli qayta guruhlanish. Ko'rib chiqqanimizdek, qayta guruhlanish molekula tuzilishiga uzviy bog'liqdir. Skeletli qayta guruhlanishda eng ko'p alkil- va aril guruhlari qatnashadi va bunda neytral zarrachalar ajralib chiqadi (CO , CO_2 , SO_2 , SO_3 , CH_2O , HCN , S va hokazo).



Ajralib chiqqan neytral zarracha boshlang'ich modda tuzilishi to'grisida aniq ma'lumot beradi; karbonat angidridining ajralib chiqishi moddaning tarkibida karboksil guruhi yoki murakkab efir fragmenti tutgan organik birikma borligidan darak beradi.

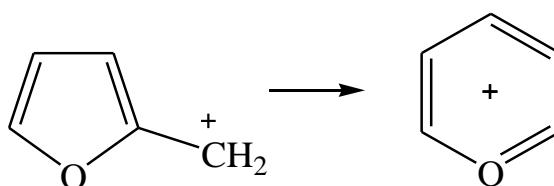


Qayta guruhlanishning umumiy ko'rinishi:



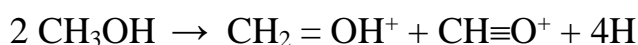
A va C - to'yinmagan guruhlar

Mass-spektrometrik jarayonda barqaror modda hosil bo'lsa, qayta guruhlanuvchi ionlarining signallari intensivligi ortadi. Birinchi ionning tuzilishga e'tibor bersak, u oson olti a'zoli geterohalqali birikmaga o'tadi. Bu birikmaning hosil bo'lishidan kuzatilgan signal intensivligi besh a'zoli geterohalqa signaliga nisbatan ancha baland bo'ladi, chunki musbat zaryad ikkinchi ionda ko'proq delokallashgan.



Metastabil ionlar. Ionlanish jarayonida beqaror ionlar ham hosil bo'ladi. Parchalangan ion hosil bo'lishining vaqti $\sim 10^{-5}$ sek bo'lsa, buni mass-spektrometr qayd qiladi, ammo olingan signallar diffuz xarakterga ega bo'ladi.

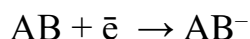
Mass-spektrlarda ba'zida massasi kasr sonlar bilan ifodalanadigan ionlar ham qayd qilinadi. Bu signallar eniga cho'zilgan va intensivligi juda past bo'ladi. Bunday signal beruvchi ionlarga **metastabil ionlar** deyiladi. Metastabil cho'qqilar hosil bo'lish sababini quyidagicha izohlaymiz. Bombardimon qilish kamerasida ko'pincha beqaror ionlar hosil bo'ladi, bu ionlar mass-spektrometrning tezlashtiruvchi elektr maydonida harakat qilayotganida ionlanish kamerasidan otilib chiqib bir xillari kollektorga yetib keladi, ayrimlari yetib kelmasdan dissotsilanadi. Parchalangan iondan nisbatan kichik m/e ga ega ion va neytral molekula hosil bo'ladi, bu jarayon magnit maydoniga yetib kelguncha amalga oshgani sababli spektrda har ikki (parchalangan va hosil bo'lgan) ion cho'qqilari o'rtasida (o'zi aslida bo'lmagan) massasi kasr songa teng bo'lgan beqaror ion signali namoyon bo'ladi. Bu cho'qqilarga ba'zan "yolg'on" signal ham deyiladi. Bu xildagi metastabil ionlar hosil bo'lishi ko'pincha kompleks birikmalarning mass-spektrlarida kuzatiladi. Metanol yoki uning deuteriyli hosilasi quyidagicha metastabil ion hosil qilishi mumkin:



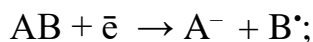
Aminlarga xos metastabil ion hosil bo'lishi:



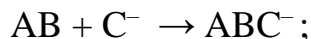
Manfiy zaryadli ionlar. Ular quyidagi hollarda kuzatiladi. Elektronning rezonanslashuvi



Dissotsiativ elektron rezonansi:



Ion-molekulyar reaksiyalar:

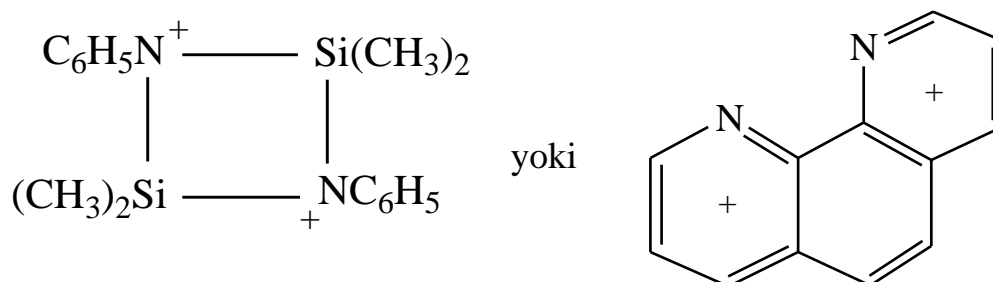


Molekulaning juft ionlarga parchalanishi:



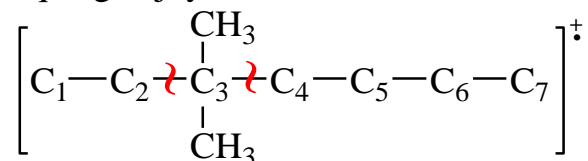
Elektron oqimi ta'sirida manfiy zaryad hosil bo'lish ehtimolligi juda past ($\sim 10^{-7}$ sek) bo'lib, musbat zaryadli ion hosil bo'lishi ($\sim 10^{-4}$ sek) ga teng keladi. Shuning uchun mass-spektrda manfiy zaryadli ionning hosil bo'lish ehtimolligi juda past bo'lsa ham, molekula tuzilishi haqida aniq ma'lumot beradi.

Ko'p zaryadli ionlar. Mass-spektrometriya eksperimentlarida ko'p zaryadli ion hosil bo'lishi juda kam kuzatiladi. Ammo, ba'zi hollarda, aromatik birikmalarda bu hodisa uchrab turadi. Bu xil ionlarning hosil bo'lishi zaryadning maksimal taqsimoti bilan belgilanadi:



Namuna mass-spektrining yechimini topishning keyingi bosqichi molekulaning fragmentlanish (parchalanish) qonuniyatlari asosini hisobga olish amalga oshiriladi. Spektrda ko'p bo'lakli ionlardan m/e kamayishi bilan olingan cho'qqilar intensivligining ortib borishi odatda namunada alifatik uglevodorod yoki uning hosilasi borligini anglatadi. Aromatik birikmalarning molekulyar-ion cho'qqilari odatda yuqori intensivlikka ega. Spektrdagi asosiy bo'lakli ionlardan intensiv cho'qqilarning olinishi dissotsiativ parchalanishning ehtimollik yo'nalishini ko'rsatib beradi. Bunga misol tariqasida fragmentlanish qonuniyatiga ko'ra quyidagicha bog'lar uzilishi mumkinligini ko'rsatishimiz mumkin:

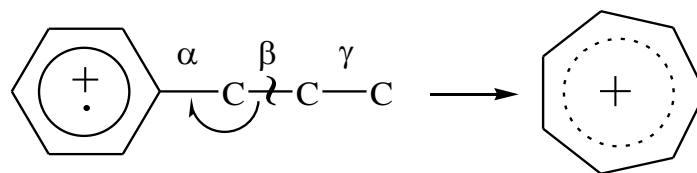
1. Izo-tuzilishli uglevodorod hosilalarining tarkibidagi bog'ning uzilish ehtimolligi zanjir tarmoqlangan joydan boshlanadi:



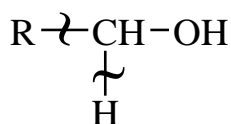
2. Uglevodorod zanjirining uzayib borishi C-H bog'ining uzilish ehtimolligini kamaytiradi.

3. Aromatik uglevodorod hosilalaridagi β -bog'ning uzilishi va qayta

guruhlanish oqibatida tropiliy ($C_7H_7^+$) kationining hosil bo'lish ehtimolligi juda yuqori bo'ladi:

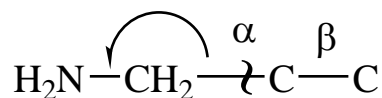


4. Spirtlarning mass-spektrlari uchun xarakterli bo'lgan yo'nalish massasi 31 va $M - 1$ bo'lgan ionlar paydo bo'lishi bilan amalga oshadi:



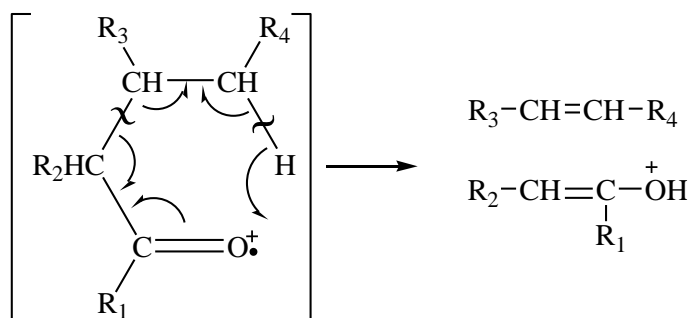
Hosil bo'lgan ionlarning barqarorligini oshiruvchi omil sifatida qo'shbog'ning paydo bo'lishi va to'yinmagan $CH_2=OH$ (31) yoki $RCH=OH$ ($M - 1$) ionlarning mavjudligi bilan belgilanadi. Bu xildagi parchalanish sxemasi ko'proq tarmoqlangan zanjir tutgan spirtlar uchun xosdir.

5. $R - CH_2 - NH_2$ kabi aminlar uchun asosan α -bog'ining uzilishi kuzatiladi:



Bunda jarayon $CH_2=NH_2^+$ (30) kabi ionning hosil bo'lishi bilan kechadi. Ba'zi hollarda $RCH = NH_2^+$ ($M - 1$) ioni ham ajraladi.

6. Ketonlar $R_1-C(O)-R_2$ mass-spektrida $R_1-C\equiv O^+$ va $R_2-C\equiv O^+$ kabi ionlarning hosil bo'lishi ham qayd qilingan. Agar alkil radikalining kattaligi uch va undan ortiq uglerod atomidan iborat bo'lsa, β -holatdagi $C-C$ -bog' uzilishi kuzatiladi va vodorod atomi ishtirokida qayta guruhlanish sodir bo'ladi:



Bu holda molekulyar-iondan tashqari neytral olefin molekulasini ham ajralib chiqadi.

7. Metallorganik birikmalarda metall-uglerod bog'i kichik energiyali bo'lgani uchun mass-spektrda molekulyar ionning intensivligi keskin kamayadi.

8. Alifatik ftoridlar, xloridlar, bromidlar kichik molekulyar ion tokiga ega, ammo iodidlardan ancha intensiv molekulyar-ion cho'qqilari kuzatiladi.

Ko'p hollarda faqat mass-spektrlar natijalariga ko'ra birikmalar tuzilishini aniqlash qiyin bo'lgani uchun qo'shimcha fizik-kimyoviy tadqiqot usullaridan foydalanish yuqori samara beradi.

ULTRABINAFSHA (UB) SPEKTROSKOPIYA

Elektron UB spektroskopik usullar guruhi faqat ultrabinafsha emas, balki ko'rish sohasi va yaqin IQ sohasidagi atom va molekulalarning turli elektron holatlar orasidagi o'tishlarni ham o'rganadi. Molekulyar elektron spektrlar haqida gapiradigan bo'lsak, yuqoriharoratda olingan bunday emission spektrlar juda barqaror molekulalar uchun kuzatiladi. Ko'p atomli molekulalarning elektron spektrlari odatda yutilish spektri sifatida elektromagnit to'lqinlar kvantini yutib asosiy holatdan qo'zg'algan holatga o'tish tarzida, ikkinchisi molekulaning elektromagnit nurlarini sochib, qo'zg'algan holatdan asosiy holatga o'tishi natijasida qayd qilinadi.

Bundan tashqari elektron spektroskopiyaning yangi sohasi bo'lgan nurning kombinatsion sochilish usuli ham bor, ammo u endi tashkil topib, rivojlanib bormoqda. Sifat va miqdoriy tahlil uchun odatda absorpsion UB usulidan keng foydalanadilar, bu usulni to'ldirish uchun IQ, kombinatsion sochilish (KS) yoki YaMR spektroskopiyasi ham ishlatiladi. Bundan tashqari kimyoviy birikmalarning tuzilishini aniqlashda mass-spektrometriya usuli qo'l kelmoqda. Ammo hozirgi zamonda UB spektroskopiyasizozariy va kvantkimyosining tayangan usuli hisoblanadi. Ayni shu usul bilan molekulaning elektron holati, xususan energetik o'zgarishlar, geometrik konfiguratsiyasi, elektron bulut zichligining taqsimoti va boshqa molekulyar kattaliklar haqidagi ma'lumotlar uning asosiy energetik holatdan qo'zg'algan holatga o'tishi bilan aniqlanadi.

Elektron o'tishlar tasnifi, ularning nisbiy holati

Molekulalar elektromagnit to'lqinlarni UB- va ko'zga ko'rinuvchi sohada yutganda aylanma va tebranma holatga o'tkazish uchun kerakli energiya elektronlarni past pog'onadan yuqoriroqqo'zg'algan energetik pog'onachagao'tkazish jarayonida sarflanadigan energiyadan kichik bo'lishi ma'lum. Shuning uchun molekulaga UB-nurlar ta'sir etilganda uning har uchala: aylanma, tebranma va elektron energiyalari o'zgaradi. Elektronlarning yutilish spektri yoki boshqacha qilib aytganda, UB-spektroskopiyada elektromagnit to'lqinlar energiyasi ta'sirida elektron-larning bog'lovchi orbitallardan ajratuvchi orbitallarga o'tishi kuzatiladi. Molekulaning bu holati, ilgari qayd qilganimizdek, qo'zg'algan holat deyiladi. Elektronlar yorug'lik kvanti ($h\nu$) bilan o'zaro ta'sirlashganda energiya yutib yuqori egallab turgan orbitallaridan quyi vakant orbitallarga ham o'tishi mumkin. Elektronlar yadro bilan kuchli tortishib turganligi sababli ularni qo'zg'otish uchun katta energiyaga ega bo'lgan nur bilan ($\lambda=120-800$ nm) ta'sir etishimiz lozim. Bunda aylanma va tebranma spektrlar ham kuzatiladi, bu ajralish UB-spektrlarining nozik strukturasi deyiladi. Nozik strukturalar UB spektrlar talqinini qiyinlashtiradi, shuning uchun modda spektrlari eritmada olinadi

Uzoq UB, ya'ni vakuum sohasida ($\lambda=120-190$ nm) havo tarkibidagi kislorod va azot molekulalari ham yutilish spektrlariga ega, shuning uchun bu sohada spektr olish uchun olimlarimiz vakuummoslamalari bo'lgan ancha murakkab uskunali

spektroskoplarni tavsiya qiladilar. Shularni hisobga olib, yaqin UB va ko'rish sohasida ($\lambda \geq 210$ nm havo va kvarts tiniq bo'lgani uchun) to'liq uzunligi 190-800 nm oralig'ida UB-spektrlari olinadi. UB-spektrlarini olishning yana bir qulayligi shundaki, tadqiqot uchun bor-yo'g'i 0,1 mg modda kerak bo'ladi.

Bizga ma'lumki, atom va molekullarda elektronlar faqat muayyan energetik qiymatlardagi orbitallardagina joylashgan. Bu energiya darajasi ma'lum tartibdagi kvant sonlari yig'indisi bilan ifodalanadi. Modda molekullaridagi molekulyar orbitallar atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyasi deb qabul qilingan. Bundan kelib chiqadigan xulosaga binoan elektronlar ikki xil holatlarda: asosiy va qo'zg'algan (odatda qo'zg'algan holat yulduzcha (*) bilan ifodalanadi) bo'lishi mumkin:

- bog'lovchi orbitallarda $\uparrow\downarrow$ (asosiy holat),
- ajratuvchi orbitallarda $\uparrow\uparrow$ (qo'zg'algan holat).

Molekullarda bog' hosil qilishda qatnashgan elektronlar asosan ikki xil: σ - va π -bog'larni hosil qiladi. Agar ularning tarkibida geteroatomlar bo'lsa, geteroatomlarning bir yoki bir necha erkin elektron juftlari (n -elektronlar) ham uchraydi.

Elektronlarning $\sigma \rightarrow \sigma^*$ o'tishlari uchun, ya'ni eng mustahkam σ -bog' elektronlarini qo'zg'algan holatga o'tkazish uchun juda katta energiyali kvantlar (qisqa to'liq uzunlikdagi nur) lozim bo'ladi, $n \rightarrow \sigma^*$ va $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishlari uchun kuchsizroq energiyaga ega bo'lgan (yoki kattaroq to'liq uzunlikdagi) nurlar ham kifoyadir. Erkin n -elektronlarning energetik darajasi π -energetik darajadan yuqori, shuning uchun $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron ko'chishdan ko'ra $n \rightarrow \sigma^*$ elektron o'tishlari oson amalga oshadi. UB-spektrlarini yozib oluvchi spektroskoplarning ishchi diapazoniga asosan $n \rightarrow \sigma^*$ va $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishlariga mos tushadigan to'liq uzunlikdagi nurlarning yutilishi tanlab olingan.

Yutilish spektrlarini tushuntirishda, UB va ko'rish sohasining eksperimental tadqiqotlarini amalga oshiruvchi uskunalarning natijalarini umumlashtirib, *xromofor* va *auksoxromlik* konsepsiyasi yaratilgan. Xromofor guruhlariga har xil alohida izolirlangan yoki tutash tizim hosil qiluvchi qo'shbog'lar, taqsimlanmagan erkin elektron jufti tutgan atom va radikallar, aromatik halqali birikmalar va hokazolar kiradi. Ba'zida ular K-xromoforlar deyiladi. Barcha molekulyar spektrlar: aylanma, tebranma, elektron o'tishlar kvant mexanikasi nuqtai nazaridan tegishli energetik holatlar orasidagi molekula o'tishlari bilan izohlanadi. Bu o'tishlar umumiy bo'lsa ham, har qanday molekulyar spektroskopiya usuli uchun spektrlarning tushuntirilishi va bu o'tishlarning sinflanishi va o'z terminologiyasi bor.

Tarixiy ma'lumotlarga qaraganda dastlabki elektron nemischa *konjugiert* – tutashgan), R – xromoforlar (nemischa *radikal* – radikal) va aromatik xromoforlar (benzol halqasiga xos yutilish spektrlari beruvchi)ga ajratiladi. K-yutilishlar eng intensiv va to'liq uzunligi katta bo'lib ($\xi \geq 10\,000$), R-yutilishlar qisqa to'liq va kuchsiz ($\xi \leq 100$). Ularning orasida intensivligi o'rtacha ($\xi = 250-300$) bo'lgan B-yutilishlar ham kuzatiladi. Ma'lumki, xromofor guruhlarining xarakterli yutilish

spektrlarini to'liq uzunligi katta tomonga siljituvchi atomlar guruhiga *auksoxromlar* deyiladi, ular ham formaldegid molekulasi kabi σ -, π -, n -, π^* - va σ^* - orbitallarga ega bo'lib, har qaysi molekular o'ziga xos yutilish chizig'iga ega bo'ladi. Shved olimi Yu.R. Ridberg spektr seriyalarida uchraydigan doimiylik (R)-ni fanga kiritdi, bu kattalik atomlarning spektri seriyalaridagi energiya darajalaridan birini ko'rsatadi. Bu ($N \rightarrow R$) elektron o'tishlaridan farqli ravishda, amerikalik olim R.S. Malliken valent qobiqlari ichidagi elektron o'tishlari ($N \rightarrow V$ va $N \rightarrow Q$) darajasi haqidagi tushunchalarni fanga kiritdi, bu yerda barcha hollar uchun N – normal, ya'ni asosiy elektron holatini anglatadi. Bog'lovchi va bo'shashtiruvchi darajalar orasidagi elektron o'tishlar ($\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$) $N \rightarrow V$ sinfiga mansub. Bu o'tishlarda o'rtacha va yuqori intensivlikdagi spektr chiziqlari qisqa to'liq sohasida qayd qilinadi. $N \rightarrow R$ o'tishlar undan ham kichik to'liq sohada (odatda UB spektrlarining vakuum sohasi) va intensivligi kattaroq spektr sifatida kuzatiladi. $N \rightarrow Q$ o'tishlar sinfiga elektronlarning bog'lamaydigan (erkin elektron juftlari) orbitallaridan ajratuvchi orbitalga ($n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ tipdagi) o'tishini ifodalaydi. Odatda $N \rightarrow Q$ o'tishlar yo'nalishi qutblangan bo'lib, $N \rightarrow V$ -parallel yo'nalgan qutblanishdan farqli ravishda xromoforlar bog' (uning simmetriya o'qi) yo'nalishiga perpendikulyar holda yo'nalgan bo'ladi.

UB-spektroskopiyada jami elektron o'tishlar uchga ajratiladi:

$N \rightarrow V; N \rightarrow Q; N \rightarrow R$.

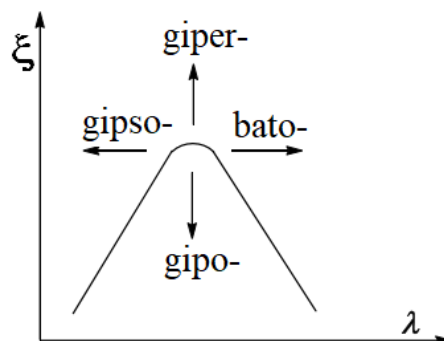
I. $N \rightarrow V$ nur yutilishi paytidagi umuman elektron o'tishlari $\sigma \rightarrow \sigma^*$ va $\pi \rightarrow \pi^*$ o'zgarishlardan iborat bo'lib, molekula asosiy holatdan qo'zg'algan holatga o'tadi va elektronlar ko'chishi oqibatida molekulaning dipol momenti oshadi. Qutblanishning ortishi bilan UB-spektrlaridagi yutilish maksimumlarining intensivligi ham ortadi. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ elektron o'tishlari optik spektroskopiyaning uzoq UB sohasida namoyon bo'ladi. Bog'lovchi π -molekulyar orbitallardagi elektronlar yadroga σ -bog' elektronlariga nisbatan kuchsizroq tortiladi va $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlarni amalga oshirish uchun uncha kattaenergiya talab etilmaydi. $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishlari asosan qo'shbog' tutgan birikmalarda uchraydi. Alohida izolirlangan $C=C$, $C=N$ qo'shbog'lari va $C \equiv C$, $C \equiv N$ uchbog'larining yutilish maksimumlari ($\lambda_{maks}=160-180$ nm) bundan mustasnodir. Bu xildagi qo'shbog'lardan faqat karbonil $C=O$ guruhi qo'shbog'i uchun yutilish maksimumi UB-spektrlari yozuvchi qurilmalarda kuzatiladi ($\lambda_{maks}=270$ nm). UB- va ko'rish sohasiga mos keluvchi elektromagnit tebranishlarini yutadigan molekula tarkibidagi bu xil funksional guruhlar *xromoforlar* deyiladi. 200-800 nm oralig'ida yutilish maksimumlarini namoyon qiluvchi asosiy xromofor guruhlar orolatma qo'shbog' tutgan birikmalardir. Tegishli izolirlangan qo'shbog'larning o'zaro ta'siri oqibatida yana ikkita yangi orbitallar hosil bo'ladi: ularning biri boglovchi ($\pi+\pi$) va ikkinchisi ajratuvchi ($\pi-\pi$) orbitallardir. Asosiy holatdagi bu ikkita orbitallardan

tashqari qo'zg'algan holatda ham ularga mos keluvchi xuddi shunday ikkita yangi orbital hosil bo'ladi.

Molekuladagi oralatma qo'shbog'lar soni ortib borishi bilan elektronlarni qo'zg'algan holatga o'tkazish uchun sarflanadigan energiya miqdori kamayib boradi va nurning yutilishi to'lqin uzunligi katta tomonga siljiydi. Bir-biridan ajratilgan qo'shbog'lar sistemasiga nisbatan aromatik uglevodorodlarning elektronlari osonroq qo'zg'algan holatga o'tadi. Shunday qilib, UB-spektroskopiyasining asosiy xromoforlari oralatma C=C-bog'lar, C=O-karbonil guruhi, C=C-C=O-sistemalari va aromatik yadrolar hisoblanadi.

Spektrlardagi yutilish intensivligi ayni shu holga to'g'ri keladigan elektron o'tishi bilan belgilanadi. Ammo shuni ham unutmaslik kerakki, hamisha elektron o'tishlari yuz bermaydi. UB-spektrda yutilish asosan xromofor guruhlari va uning yaqin atrofidagi o'rinbosarlari bilan belgilanadi. Ayrim xromofor guruhlari yutilish maksimumlarining o'rnini ba'zan uning yaqin atrofidagi o'rinbosarlari ta'siri ostida qisman o'zgarishi mumkin. Oralatma qo'shbog'li sistemada spektrlarga mos keluvchi energiya kamayadi va maksimumlarning o'rnini katta to'lqin uzunligi (quyi chastotali soha) tomoniga siljiydi va bu *batoxrom* siljish deyiladi. Agar yutilish maksimumi to'lqin uzunligi qisqa tomonga (ya'ni yuqoriga) siljisa – *gipsoxrom* siljish deb nomlash qabul qilingan. Yutilish maksimumi intensivligining ortishi *giperxrom*, kamayishiga – *gipoxrom* effekt deyiladi (2-rasm).

2-rasm. Elektron spektridagi yutilish chiziqlari siljishining turli ko'rinishlari va intensivligining o'zgarishi.



Umuman, qo'shbog'lardagi $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishlari bilan bog'langan istalgan xromoforga elektron donor guruhlari oralatma holatda bog'langan bo'lsa, batoxrom siljish kuzatiladi. Bu guruhlari *auksoxromlar* deyiladi: $H_3N:$, $H_2N:$, $R_2N:$, $HO:$, $C-X:$, $RO:$, $HS:$, $RS:$

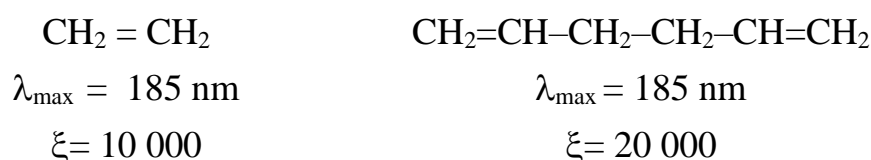
$N \rightarrow V$ elektron o'tishlari maksimumlariga K-yutilish chizig'i, benzol halqasi tutgan organik birikmalarning maksimumlari A- yoki E-yutilish chizig'i deyiladi. Odatda $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishlari K-yutilish chizig'i, $n \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishlari R-yutilish chizig'i deb yuritiladi. Karbonil guruh tutuvchi moddalar (aldegidlar, ketonlar, kislotalar, murakkab efirlar)da K-yutilishdan ($\pi \rightarrow \pi^*$) tashqari R-chiziqlari ($n \rightarrow \pi^*$) ham bo'ladi. Umuman molekulada elektron o'tishlari qancha ko'p bo'lsa, spektrda maksimumlar soni shuncha ko'p bo'ladi, lekin kuzatilishi

lozim bo'lgan barcha maksimumlar hamisha qayd qilinmaydi. Valent elektronlari yuqori energiyali molekulyar orbitallarga o'tganda ularning spinlari qiymati o'zgarishi va o'zgarmasligi ham mumkin:

1. Elektronlarning spin qiymati o'zgarmaydigan o'tishlariga – singlet yoki ta'qiqlanmagan o'tishlar deyiladi.

2. Elektronlarning spini o'zgarsa – triplet (ta'qiqlangan) o'tish yuz beradi. Triplet o'tishlarda molekula nur yutmaydi. Agar elektron o'tishlar paytida molekulaning dipol momenti o'zgarmasa (ya'ni orbital simmetriya o'zgarmasa) ham elektronlar energiya qabul qilmaydi.

To'yinmagan birikmalar molekulasidagi qo'shbog'lar soni ko'p bo'lsa-yu, ular bir-biridan uzoqda joylashgan bo'lsa, spektrdagi yutilish maksimumlarining o'rni o'zgarmaydi, ammo intensivligi ortadi:



Agar qo'shbog'lar oralatma holatda joylashgan bo'lsa, birikmada bunday additivlik kuzatilmaydi:



Molekuladagi oralatma qo'shbog'larning soni ortib borsa, bu molekulalarning yutilish maksimumlari ko'zga ko'rinadigan ($\lambda_{\text{max}} = 400 - 800 \text{ nm}$) nurlarni yutadi va bu moddalar ayrim ranglarga bo'yalgandir.

UB-spektrlaridagi yutilish intensivliklari elektronlar o'tishi ehtimolligi bilan belgilanadi. Odatda, tanlash qoidasi degan tushunchaga muvofiq spektrda yutilish kuzatiladi, ular ta'qiqlanmagan va ta'qiqlangan o'tishlar bo'lishi mumkin. Bu qoida asosan molekula simmetriyasini, hamda asosiy va qo'zg'algan hollardagi elektronlar simmetriyasini hisobga oladi.

Benzolning UB-spektrida (2.8-rasm) uchta yutilish maksimumlari qayd qilinadi: $\lambda_{\text{max}} = 180 \text{ nm}$, $\xi = 50\,000$; $\lambda_{\text{max}} = 200 \text{ nm}$, $\xi = 7\,000$ va $\lambda_{\text{max}} = 250 - 260 \text{ nm}$, $\xi = 204$. Benzol halqasidagi vodorod atomlari boshqa o'rinbosarlarga almashtirilganda, uning spektridagi yutilish maksimumlarining batoxrom siljishi kuzatiladi. Agar halqadagi o'rinbosarlar soni ikkita bo'lsa, yutilish maksimumlari ularning bir-biriga nisbatan halqada joylashishiga va ularning tabiatiga bog'liq bo'ladi (2.2-jadval).

2. $N \rightarrow Q$ o'tishlarda $n \rightarrow \sigma^*$ va $n \rightarrow \pi^*$ elektron ko'chishlar kuzatiladi.

$n \rightarrow \sigma^*$ elektron o'tishlari uzoq va yaqin UB sohaga, $n \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishlari to'lqin uzunligi kattaroq bo'lgan yaqin UB va ko'rish sohasiga muvofiq keladi. Elektronlarning $n \rightarrow \pi^*$ o'tishiga mos keluvchi yutilish maksimumlarini C=O, C=S, N=N kabi xromofor guruhlari belgilaydi.

3. $N \rightarrow R$ o'tishlariga atomar yoki Ridberg elektron o'tishlari deyiladi. Modda molekulasiga yuqori energiya berilib nurlantirilsa, undan elektronlar chiqib ketishi mumkin (bu hodisaga fotoionlanish deyiladi). Bu o'tishlar uzoq UB sohasida sodir bo'lib, spektrda intensiv o'tkir maksimumlar tarzida kuzatiladi.

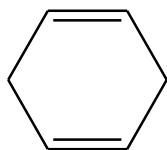
Elektron o'tishlardagi eng kichik energiya $n \rightarrow \pi^*$ o'nishga ($N \rightarrow Q$) mos keladi. Bu o'tishga mos keluvchi yutilish kuchsiz bo'lib ($\xi \sim 20$) $\lambda = 270-300$ nm sohasiga to'g'ri keladi, hamda alifatik aldegid va ketonlar uchin xos kattaligidir. Ularning bir-biridan tuzilishidagi farqiga qarab (CH_3-COH , $CH_3-CO-CH_3$, CH_3-COCl) yoki elektromanfiyligi ortib borish tartibida yutilishning to'lqin uzunligi kamayib boradi (spektrdagi ko'k rang tomonga *gipsoxrom* siljish): $\lambda_{maks} = 293,4$; $279,0$; $235,0$ nm va intensivligi ortadi – *giperxrom* effekt: $\xi_{maks} = 11,8$; $14,8$; $53,0$. Tolqin uzunligi oshgan tomonga o'zgarish – *batoxrom* (qizil rang sohasi) effekt, bunda intensivlik kamayib, *gipoxrom* effekt qayd etiladi.

UB spektrlari olishda erituvchining ta'sirini atsetonning turli erituvchilardagi eritmasi misolida ko'rib chiqamiz: atsetonning geksandagi eritmasi – $\lambda_{maks} = 279$; xloroformda – 277 ; etanolda – 272 ; metanolda – 270 ; suvda – $264,5$ nm qiymatga tengdir, ya'ni erituvchi ning qutbliligi ortib borishi bilan *gipsoxrom* siljish kuzatiladi. Benzol va piridinning UB spektrlari bir-biridan farq qilishi lozimdek tuyulsa ham, ularning B-yutilishi (~ 250 nm) bir-biriga juda yaqin va o'xshaydi.

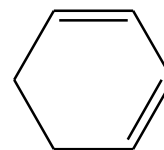
Og'ir elementlar akvakomplekslarining rangli bo'lishi d-orbitaldagi elektronlar soni bilan belgilanadi. d^{10} ionlari (rux, kadmiy) hosilalari rangsiz, agar d-orbital qisman to'lgan bo'lsa, ular rangli bo'ladi (2.5-jadval). Bu ionlarning kompleks birikmalari rangini markaziy ion d-orbitallarining parchalanishi belgilaydi. Markaziy ionning ligandlar qurshovidagi d-orbitallarining parchalanishi va ayniya holatlar orasidagi farq ularning yutilish spektrini va rangini belgilaydi. Masalan, Cu^{2+} ioni uchun besh karra ayniya holatdagi 3d-orbitalining energetik darajasi ligand maydoni ta'sirida hosil qilgan konfiguratsiyasiga qarab turlicha parchalanadi va har xil spektrlar hosil qiladi

Asosiy xromofor guruhlari

Kuzatiladigan moddaning UB spektridagi 200-800 nm soha oralig'ida yutilish maksimumlari qayd qilinmasa, bu modda tarkibida orolatma qo'shbo'g' sistemalari, poliyen sistemalar, atomatik halqa, karbonil guruhlari yo'qligining ishonchli isbotidir.

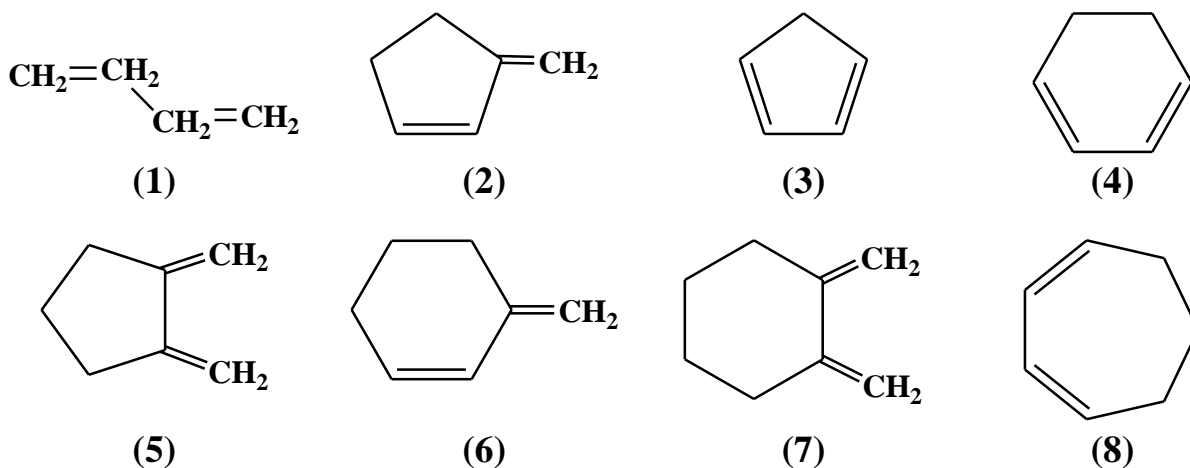


200 nm dan yuqorida
yutilish maksimumi yo'q



$\lambda_{maks} = 258$ nm
($\xi = 7200$)

Bu xil belgilar modda tuzilishini osonlik bilan aniqlashga imkoniyat yaratadi. Oralatma diyen sistemalarining UB-spektrlarida ruxsat etilgan yutilish ($\pi \rightarrow \pi^*$) maksimumlari 210-270 nm oralig'ida kuzatiladi va ularning tuzilishi bilan belgilanadi, ammo erituvchining tabiati spektrga ta'sir etmaydi. Oralatma diyen sistemalaridagi ($\pi \rightarrow \pi^*$) yutilish maksimumlariga ularning konformatsion holati katta ta'sir etadi. Ma'lumki, ochiq zanjirli diyenlar ko'pincha transoid shakllarda barqarordir va energetik jihatdan qulaydir. Yopiq zanjirli birikmalarda diyen sistemalarining konformatsion tuzilishlari odatda stabillashgan bo'lib, ularning tuzilishi va tavsiflari quyidagicha:



Ichki halqali diyenlardan transoid sistemali diyenlarga o'tish jarayonida yutilish maksimumlarining 15-20 nm ga siljishi va molyar yutilish koeffitsiyenti $\xi = 10000-20000$ chegarasida oshadi. Oddiy hollarda diyenlarning izomerlarini bir-biridan UB-spektrlar yordamida parametrlarning o'rtacha qiymatlaridan foydalanib hisoblash mumkin: $\lambda_{\max} = \pm 18$ nm va $\xi \approx \pm 12\ 000$. Oralatma diyen sistemalarining UB-spektrlaridagi yutilish maksimumlariga alkil o'rinbosarlari ma'lum ta'sir ko'rsatadi, bu ta'sirni ularning kuchli induktiv effekti bilan izohlash mumkin. Bu ta'sirlarning kattaligi Vudvord qoidasiga ko'ra aniqlanadi: qo'shimcha alkil guruhlar oralatma qo'shbog' sistemasidan uzoqda joylashgan bo'lsa, aynan uning ta'siri kuchli emas; diyen sistemalarining 1- va 4-holatdagi uglerod atomlari bilan birikkan alkil o'rinbosarlari yutilish maksimumlarini 7-10 nm gacha, 2- va 3-holatdagi o'rinbosarlar – 3-4 nm gacha batoxrom siljitadi.

jadval

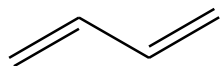
Ochiq va yopiq zanjirli birikmalarda diyen sistemalarining konformatsion tuzilishlari

T/r	Xromofor guruhlar	Konformatsiya	λ_{\max} , nm	
1	trans- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	T	218	23 000
2	$\text{CH}_3-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$		223	25 000
3	3-metilensiklopenten	BT	234	14 000
4	Siklopentadiyen-1,3	BSI	240	3 400

5	Siklogeksadiyen-1,3	BSI	258	7 200
6	1,2-dimetilensiklopentan	BSE	243	12 000
7	3-metilensiklogeksen	BT	231	19 800
8	1,2-dimetilensiklogeksan	BSE	243	12 000
9	Siklogeptadiyen-1,3	BSI	248	76 000
Yenallar				
10	$H_2C=CH-CHO$		203	12 000
11	$H_2C=C(CH_3)-CHO$		214	11 700
12	$(CH_3)_2C=C(CH_3)-CHO$		240	13 500
Yenonlar				
13	$H_2C=CH-CO-CH_3$		203	9 600
14	$(CH_3)_2C=C-CHCO-CH_3$		231	11 520
To'yingmagan karbon kislotalar				
15	$H_2C=CH-COOH$		200	10 000
16	$(CH_3)_2C=CH-COOH$		216	12 000
Izoh: T - transoid, BT - biriktirilgan transoid, BSI - biriktirilgan sisoid halqa ichkarisida, BSE - biriktirilgan sisoid halqa tashqarisida (ekzosiklik).				

Diyen sistemalariga 5- va 6-a'zoli halqalar birikkan bo'lsa, ular ikki alkil o'rinbosarlari kabi hisoblanadi. Amalda Vudvord qoidasi alitsiklik diyen sistemalariga qaraganda halqali sistemalar uchun aniqroq bajariladi, bu o'zgarishlarning asosiy sababi ochiq zanjirli diyen uglevodorod molekulasini tuzilishining koplanarligi buzilishi bilan tushuntirish mumkin.

Poliyen tizimi bor organik modda molekulasini tarkibidagi oralatma qo'shbog' sistemasiga yangi qo'shbog'ning qo'shilishi UB-spektridagi yutilish maksimumini kuchli batoxrom siljishiga olib keladi:



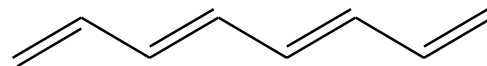
$$\lambda_{\max} = 217\text{nm}$$

$$\xi = 21\ 000$$



$$\lambda_{\max} = 267\text{nm}$$

$$\xi = 34\ 600$$



$$\lambda_{\max} = 307\text{nm}$$

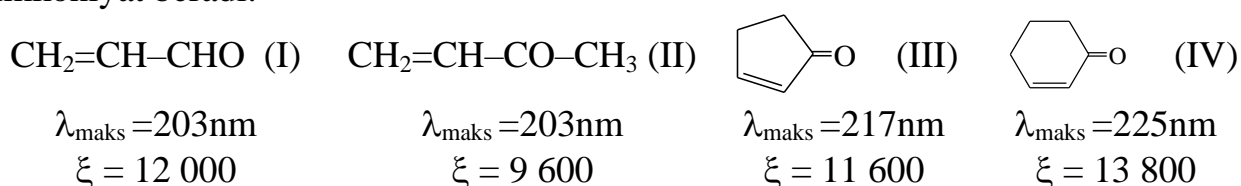
$$\xi = 58\ 600$$

Oralatma qo'shbog'lar sistemasida ularning soni oshib ketsa, UB-spektrdagi yutilish maksimumi ko'rish sohasida qayd qilinadi va bunday moddalar rangli hisoblanadi.

Karbonil guruhi tutgan to'yingan aldegid va ketonlar UB-spektrlarida yutilish maksimumi $\lambda_{\max} = 275-290\text{ nm}$ sohasiga to'g'ri kelib, elektronlarning $n \rightarrow \pi^*$ o'tishiga mos keladi ($\pi \rightarrow \pi^*$ elektron ko'chishiga mos keluvchi intensiv ruxsat etilgan yutilish maksimumi spektroskopning o'lchov diapazoni chegarasidan chetga chiqib ketadi). Bu elektron o'tishi ta'qiqlangan ko'chish hisoblangani uchun

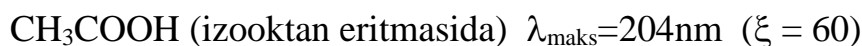
uning maksimumi juda kichik qiymatga ega. Shuning uchun karbonil guruhi tutgan to'yingan aldegid va ketonlarni identifikatsiyalashda ma'lum qiyinchiliklar tug'iladi.

α,β -to'yinmagan aldegid va ketonlarni UB spektrlarida karbonil guruhining intensivligi katta $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlar va intensivligi juda kichik bo'lgan $n \rightarrow \pi^*$ taqiqlangan o'tishlari kuzatiladi. To'yingan aldegid va ketonlarning spektrlariga nisbatan bu yutilish chizig'i to'lqin uzunligi katta tomonga kuchli siljiydi. α,β -to'yinmagan aldegid va ketonlarning qo'shbog'iga nisbatan har bir α - va β -holatiga nisbatan o'rinbosarlar-ning kiritilishi asosiy yutilish ($\pi \rightarrow \pi^*$) maksimumlarini ≈ 10 nm.gacha batoxrom siljishiga olib keladi. Bu kattalik oddiy hollarda quyidagi asosiy xromoforlar (I)–(IV) uchun o'rinbosarning kiritilishi natijasida har bir yutilish maksimumlarining siljishlarini hisoblab topish uchun imkoniyat beradi:

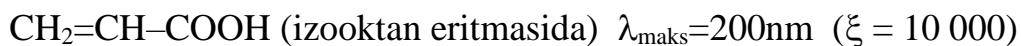


Bu qoida α,β -to'yinmagan aldegid va ketonlarning faqat trans-izomerlari spektrlariga xos bo'lib, *sis*-izomerlari uchun qoidadan ancha chetlanishlar kuzatiladi.

α,β -to'yinmagan karbon kislotalar. To'yingan karbon kislotalarida kibidagi karbonil guruhi uchun $n \rightarrow \pi^*$ o'tishlarining yutilishi kichik intensivlikka ega bo'lib ≈ 200 nm sohasida kuzatiladi va amalda bu spektr yordamida ularning tuzilishini aniqlash imkoniyati bo'lmaydi. Masalan sirka kislotasining UB spektrida:



α,β -to'yinmagan karbon kislotalar, masalan akril kislotasining UB-spektridagi yutilish maksimumi ($\pi \rightarrow \pi^*$) deyarli shu sohada qayd etiladi, ammo uning intensivligi yuqori bo'ladi:



Bu kislotalarning tarkibidagi α -holatiga o'rinbosarlar kiritilsa, yutilish maksimumi taxminan ≈ 10 nmga batoxrom siljiydi, β -holatidagi o'rinbosar – ≈ 5 nmga batoxrom siljitadi. Akril kislotasi uchun olingan yutilish spektri kattaliklaridan foydalanib, boshqa to'yinmagan karbon kislotalari uchun spektr parametrlarini hisoblash mumkin hamda ularning geometrik tuzilishidagi farq uncha katta ta'sir ko'rsatmaydi. α,β -to'yinmagan karbon kislotalarning efirlari, amidlari, xlorangidrid va angidridlarining spektrlari ham amalda to'yinmagan karbon kislotalar-ning spektrlaridan deyarli farq qilmaydi.

Nitrobirikmalar uchun UB-spektrlarining intensiv yutilish ($\pi \rightarrow \pi^*$) maksimumi sohasi ($\lambda_{\text{maks}} \approx 200\text{nm}$, $\xi \approx 5\ 000$) bo'lib, undan tashqari intensivligi kichik bo'lgan ta'qiqlangan ($n \rightarrow \pi^*$) o'tish esa $\lambda_{\text{maks}} \approx 276-380\text{nm}$ sohasida ($\xi \approx 15-35$) kuzatiladi. O'rinbosarlarning tabiati spektr ko'rinishiga deyarli ta'sir etmaydi.

Erituvchining qutbliligi oshgan sari $n \rightarrow \pi^*$ yutilish chizig'i quyi chastotali sohaga siljiydi. Shuning uchun nitro-birikmalarning UB-spektrlaridan ko'p ma'lumot olish imkoniyati yo'q.

Besh a'zoli geterohalqali birikmalar benzol kabi UB-spektrida ikki yutilish chizig'ini namoyon qiladi: ularning biri qisqa to'lqinli sohada intensiv va to'lqin uzunligi katta sohada kichik intensivlikdagi yutilish chiziqlariga ega boladi.

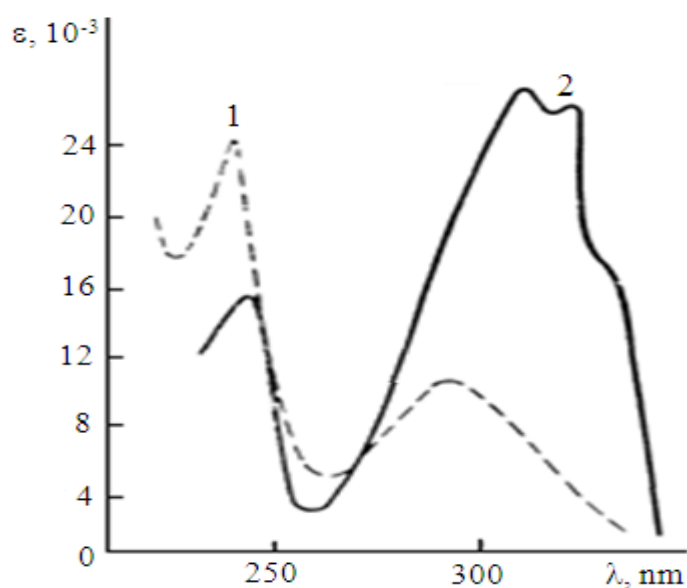
Fizik-kimyoviy tadqiqotlar jarayonida UB-spektroskopiyasidan turli maqsadlarda foydalanish mumkin:

1. Ma'lum va noma'lum moddalarning UB-spektrini bir xil sharoitda olib, ularni o'zaro bir-biriga taqqoslash yo'li bilan o'xshash va farqlarini aniqlash.

2. Molekulada vodorod bog'i mavjudligi batoxrom siljish borligi bilan aniqlanadi.

3. Aromatik uglevodorodlar hosilalarining UB-spektrlari yordamida benzol halqasidagi o'rinbosarlar o'rnini aniqlash mumkin.

4. *Sis-trans* izomerlarni farq qilishda UB-spektrlaridan unumli foydalanish imkoniyati katta. *Trans*-izomerlar odatda *sis*-izomerlarga nisbatan nurni ko'proq yutadi, natijada yutilish maksimum-lari to'lqin uzunligi katta sohaga siljiydi.



Rasm. *Sis*- (1) va *trans*- (2) stilben(1,2-difeniletilen)ning UB-spektri.

INFRAQIZIL (IQ-) SPEKTROSKOPIYASI

Optik spektroskopiyaning ikkinchi eng ko'p tarqalgan turi infraqizil spektroskopiyadir. Bu usul moddalarning tuzilishini o'rganishda eng kerakli ma'lumotlarni beradigan fizik usullardan biri hisoblanadi. Molekulalarning tebranma spektrlari amalda infraqizil spektroskopiya usuli bilan aniqlanadi. Tebranma spektroskopiyaning yutug'i shundaki, amalda har qanday noorganik yoki organik moddalarnigaz, suyuq va qattiq agregat holatida tadqiqot qilish mumkin.

Moddaga ma'lum kvant energiyali ($h\nu$) nur ta'sir etilganda uning ichki energiyasi, aylanma, tebranma harakatlari va valent elektronlarining energiyalari

ortadi. Aylanma va tebranma harakatlar molekulaning normal harakati bo'lib, nur energiyasi uning kinetik energiyasini oshiradi. Faqat nurlar $\Delta E = h\nu$ energiyasi elektronlar kvant pog'onalariga o'tish energiyasiga (ΔE) mos kelsagina, energiya yutiladi va spektr kuzatiladi. IQ-spektr sohasi ingliz olimi U. Gershel (1738-1822 y.y.) tomonidan 1800-yilda kashf qilingan bo'lsa ham, taxminan 100 yildan keyin amerikalik olim Koblenz IQ-spektroskopiyaga bag'ishlangan monografiya chop etib, moddalarning tuzilishi va ularning spektrlari orasidagi bog'lanishni bayon qildi. Molekuladagi atomlarning tebranishi bilan bog'liq ilmiy ishlar olib borilgan bo'lsa ham, olingan natijalarning amalda qo'llanilishiga hech kim e'tibor bermagan edi. IQ-spektroskopiyani amalda qo'llanishi ikkinchi jahon urushi yillari davrida kimyo sanoati uchun har xil rezina mahsulotlari, neftdan olinadigan mahsulotlar sifatini tekshirishda, antibiotiklardan penitsillinning tuzilishini aniqlashda keng qo'llanildi. Hozirgi davrda bu usul boshqa fizikaviy tadqiqot usullarining ajralmas bir qismi bo'lib qoldi.

Odatda molekula tebranishi uchun kvant energiyalari elektromagnit to'lqinlar tebranish chastotasi 10^{12} - 10^{14} Hz qiymatga ega bo'lib, $\lambda = 1-15$ mkm yoki to'lqin soni $\nu = 400-4000$ sm^{-1} oralig'ida bo'lgan nurlar energiyalariga mos tushadi.

IQ-spektrlarini olish shartli ravishda asosan uchga bo'linadi:

- yaqin IQsoha $4000-14300$ sm^{-1}
- o'rta IQsoha $400-4000$ sm^{-1}
- uzoq IQsoha $400-700$ sm^{-1}

Bu sohalardagi nur to'lqin uzunliklarini to'la o'tkazish uchun spektroskoplardauch xil monokristall linzalari ishlatiladi: LiF – $2000-3800$ sm^{-1} , NaCl – $700-2000$ sm^{-1} , KBr – $400-700$ sm^{-1} .

IQ-spektrlardan foydalanib quyidagilar aniqlanadi:

1. Har xil moddalarning IQ-spektrlarini solishtirib, ma'lum moddadan yangi olingan modda farqini va uning tozaligini aniqlash mumkin.

2. Izomerlarni bir-biridan ajratish mumkin: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ formula bilan etil spirti va dimetil efirining ham tarkibini ifodalash mumkin. Suv molekulasida uchun $\nu_{(\text{O-H})} = 3200-3600$ sm^{-1} oralig'ida qayd qilinsa, spirtlarda va fenollarda bu valent tebranish chastotasi ularning tuzilishiga ko'ra turlicha sohada namoyon bo'ladi:

- a) birlamchi spirtlarda – 3640 sm^{-1} ; b) ikkilamchi – 3630 sm^{-1} ;
- c) uchlamchi – 3620 sm^{-1} ; d) fenollarda – 3610 sm^{-1} ;
- e) polimerlarda – $3200-3400$ sm^{-1} .
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ning IQ-spektrida $\nu_{(\text{O-H})}$ va $\nu_{(\text{C-O})}$ kuzatiladi.
- $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ spektrida faqat $\nu_{(\text{C-O})}$ kuzatiladi.

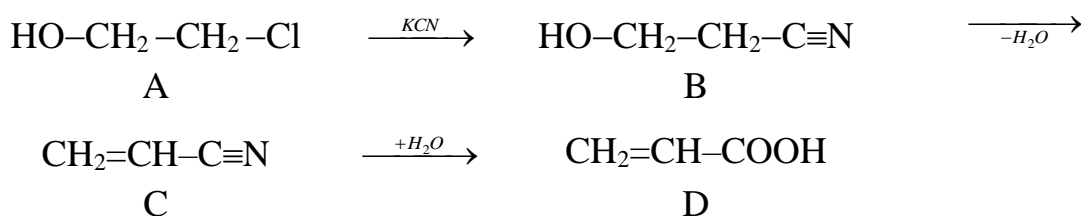
3. Noma'lum modda molekulasida qanday funksional guruhlar borligini aniqlash mumkin. Misol uchun, amino guruhi (NH₂) yoki gidroksil guruhi (OH) tutgan birikmalarda vodorod atomlari biror radikal bilan almashtirilsa, tegishli $\nu_{(N-H)}$ yoki $\nu_{(O-H)}$ yo'qoladi.

Aldegidlar uchun $\nu_{(C=O)} = 1705-1725 \text{ sm}^{-1}$ sohada qayd etiladi. Agar aldegid tarkibidagi radikalning vodorod atomlaridan biri elektronakseptor guruhlar (F, Cl, C≡N va boshqa) bilan almashtirilsa, $\nu_{(C=O)}$ valenttebranishlari yuqori chastotali sohaga (1725-1745 sm^{-1}) siljiydi. Aksincha, elektrondonor guruhlar, qo'sh bog'li o'rinbosar yoki aromatik halqa kiritilsa, tebranishlar quyi chastotali sohaga (20-40 sm^{-1}) siljiydi.

4. Qaytar organik reaksiyalarni sifat va miqdoriy jihatdan aniqlash mumkin.

5. Molekulalarning konfiguratsiyasi va konformatsiyalari haqida tegishli xulosalarni chiqarish mumkin.

6. Bosqichli reaksiyalar yo'nalishini IQ-spektrlari yordamida kuzatish mumkin:



A-modda uchun: $\nu_{(O-H)} = 3360 \text{ sm}^{-1}$, $\nu_{(C-Cl)} = 663 \text{ sm}^{-1}$, $\nu_{(O-C)} = 1080 \text{ sm}^{-1}$,

B-modda uchun: $\nu_{(C-Cl)}$ yo'qoladi, yangi $\nu_{(C\equiv N)} = 2252 \text{ sm}^{-1}$ paydo bo'ladi,

C-modda uchun: $\nu_{(O-H)}$ yo'qoladi va yangi $\nu_{(C=C)} = 1620 \text{ sm}^{-1}$ paydo bo'ladi,

D-modda uchun: $\nu_{(C\equiv N)}$ yo'qoladi va yangi $\nu_{(C=O)} = 1720 \text{ sm}^{-1}$ paydo bo'ladi.

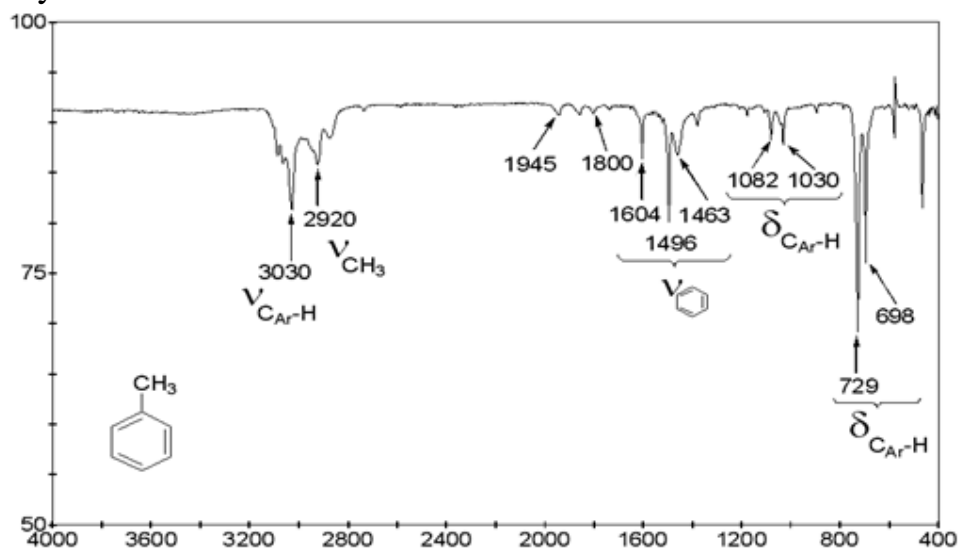
IQ spektrlarning qo'llanish sohalari:

- moddalarni identifikatsiyalash;
- molekuladagi alohida kimyoviy bog'lar mavjudligini aniqlash;
- ichki va molekulalararo o'zaro ta'sirlarni aniqlash;
- izomeriya hodisalarining tadqiqoti;
- vodorod bog'lari mavjudligini aniqlash;
- zarracha o'lchamlarini aniqlash;
- materialshunoslikda har qanday noorganik va organik moddalar va materiallarni aniqlash;
- organik sintezda reaksiya mexanizmlarini aniqlash va isbotlash;
- har qanday ishlab chiqarish jarayonlarining nazorati.

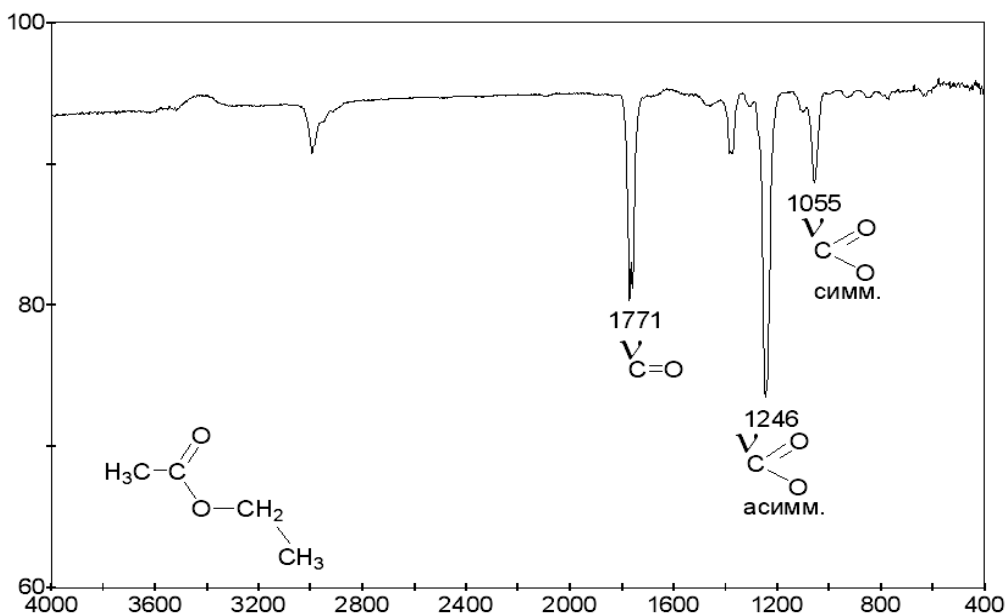
IQ spektroskopiyadan foydalanish yo'llari:

- tebranish chastotalarining tahlili bilan noma'lum modda tuzilishini isbotlash;

- spektrda keragidan ortiqcha tebranish chastotalari mavjud bo'lgan hollarda modda tozaligi haqida xulosa berish;
- spektrdagi "barmoq izlari" sohasini ko'rib, alohida yangi modda-larni identifikatsiyalash.



Toluolning IQ spektri.



Sirka kislota etil efirining IQ spektri.

Ko'p atomli molekuladagi tebranishlarning matematik modelini ikki katta guruhga ajratish mumkin:

1. *Valent (stretching* – inglizcha cho'zilish, garmonik harakat) tebranishlar. Molekuladagi normal tebranishlar natijasida kimyoviy bog'larning uzunligi o'zgaradi va bu xildagi tebranishlar ν (nyu) harfi bilan ifodalanadi. Ular simmetrik (ν_s) yoki antisimmetrik (ν_{as}) tebranish chastotalariga bo'linadi.

2. *Deformatsion (bending* – burilish, bukilish) tebranishlar. Modda molekulasidagi tebranishlar oqibatida valent bog'lari orasidagi burchaklar

o'zgarganda deformatsion tebranishlar qayd etiladi. Molekuladagi deformatsion tebranishlar bir tekislikda sodir bo'lsa, δ (delta) va bu tebranishlar bir tekislik chegarasidan chiqsa, π (pi) harflari bilan belgilanadi.

Birinchi holda atomlar orasidagi masofa cho'zilishi yoki qisqarishi mumkin. Molekula atomlari orasidagi harakatlar bir xil bo'lsa, (bog' uzuligining qisqarishi yoki cho'zilishi) *simmetrik*, agar har xil bo'lsa, *antisimmetrik* tebranishlar deyiladi.

Deformatsion tebranishlardabir atom bilan bog'langan qo'shni 2 atom bog'lari orasidagi burchak o'zgaradi, yoki bir guruh atomlar molekulaning qolgan qismiga nisbatan harakatlanadi, ammo bunda shu atomlar orasidagi masofa o'zgarimasdan qoladi. Bu xildagi tebranishlar aylanma (*twisting*– inglizcha burilish, o'ralish), mayatniksimon (*roching*– tebranish) va torsion (*torsion*– burama), qaychisimon (*seissoring*– qaychi bilan kesish), yelpig'ichsimon (*wassing*– yelpish) deyiladi. Molekuladagi atomlarning erkinlik darajasi ko'p bo'lib, ularning yig'indisi uning umumiy erkinlik darajalari yig'indisini ifodalaydi. Molekulaning har bir atomi dekart koordinatalari (x, y, z) ga ko'ra uchta erkinlik darajasiga ega. Shuning uchun “ n ” atomdan iborat molekulaning $3n$ ta erkinlik darajasi bor. Agar molekuladagi atomlar chiziqli tuzilishdan farq qilsa, uchta erkinlik darajasi uning aylanma harakatini belgilaydi va uchtasi chiziqli harakatdir. Bulardan qolgan ($3n-6$) erkinlik darajasi tebranma harakatlatga to'g'ri keladi yoki ular asosiy tebranma harakatlar deyiladi. Suv molekulasida 3 ta atom borligi uchun unda 3 ta asosiy tebranish chastotasi bor.

Mexanika fani uchun yaratilgan Guk qonunidan foydalanib, garmonik valent tebranishlarni taxminan aniqlash mumkin:

$$v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{F}{m_z}} \text{ yoki } v = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{F}{\frac{M_x M_y}{M_x + M_y}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

bu yerda v – tebranish chastotasi (sm^{-1}), C – yorug'lik tezligi (sm/sek), F – bog'ning kuch doimiyligi (din/sm) yoki boshlang'ich holatga qaytaruvchi kuch, M_x va M_y – x va y atomlarining tegishli massasi (g). m_z – atomlarning keltirilgan massasi, ya'ni ayrim massalarning o'rtacha miqdori:

$$\frac{1}{m_z} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}; \quad m_z = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

Agar molekuladagi atomlar soni n ta bo'lsa, uning asosiy tebranishlar soni- $3n+6$ ga tengligi isbotlangan va yuqorida keltirilgan edi. Bu tebranishlardan $n-1$ soni valent tebranishlariga ya'ni molekuladagi atom yadrolarining bog' chiziqlari bo'ylab tebranishlariga (v_{C-H} , v_{C-O} , v_{C-N} , $v_{C=C}$, $v_{C=O}$, $v_{C=N}$, $v_{C \equiv N}$ va hokazo) mos keladi.

Valent tebranishlari chastotasi atom massasi va bog' energiyasi bilan xarakterlanadi. Molekuladagi atomlarning massasi oshgan sari valent tebranish chastotalari pasayadi:

$$\nu_{C-H} \approx 3000-2950 \text{ sm}^{-1} \quad \nu_{C-C} \approx 1000 \text{ sm}^{-1}$$

Bog'larning karraligi (ya'ni, mustahkamligi) ortgan sari ularning tebranish chastotasi ham ortadi:

$$\nu_{C-C} \approx 1000 \text{ sm}^{-1} \quad \nu_{C-N} \approx 1050 \text{ sm}^{-1} \quad \nu_{C-O} \approx 1100 \text{ sm}^{-1}$$

$$\nu_{C=C} \approx 1600 \text{ sm}^{-1} \quad \nu_{C=N} \approx 1650 \text{ sm}^{-1} \quad \nu_{C=O} \approx 1700 \text{ sm}^{-1}$$

$$\nu_{C\equiv C} \approx 2200 \text{ sm}^{-1} \quad \nu_{C\equiv N} \approx 2250 \text{ sm}^{-1}$$

Yadro magnit rezonans spektroskopiyasi (YaMR).

Ayrim organik moddalarning YaMR-¹Hspektrlari

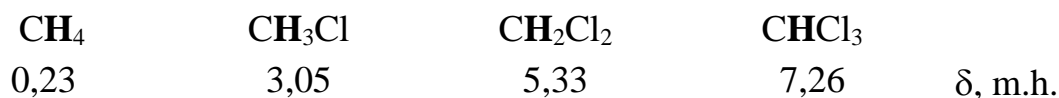
Organik birikmalar tarkibidagi protonlar va ularning YaMR-¹H spektridagi signallari molekula tuzilishiga bog'liq va bir-biridan farq qiladi. Odatda vodorod eng ko'p tarqalgan element bo'lib, barcha organik birikmalar tarkibida uchraydi. Ikkinchi tomondan proton kimyoviy siljishi (signallari) intensivligi katta bo'lganligi uchun ularni YaMR-¹H usuli bilan o'rganish juda ko'p ma'lumot olishga imkoniyat yaratadi. Olib borilgan tajribalardan ko'rinadiki, protonlar asosan $\delta = 0-10$ m.h. sohasida signal beradi va spektr olishda etalon sifatida tetrametilsilan [$\delta_{(TMS)}=0,00$ m.h.] ishlatiladi. Turli funksional guruhlar tarkibidagi protonlarning xarakteristik signallari 6.10-rasmda berilgan bo'lib, ayrim signallar bir-birini qoplashi (ustma-ust tushishi) mumkin. Masalan, olefin protonlarining signallari aromatik halqa protonlari bilan yaqin sohada rezonanslashadi.

Alkanlar va sikloalkanlar. Normal alkanlar tarkibidagi protonlarning signallari kimyoviy siljishiga X-o'rinbosarlar turlicha ta'sir ko'rsatadi (6.10-rasm). Alkandagi X-o'rinbosarning elektromanfiyligi oshib borsa, metall guruhi protonlarining ekranlanishini kamaytiradi va protonning kimyoviy siljishi (δ , m.h.) qiymatini kattalashtiradi.

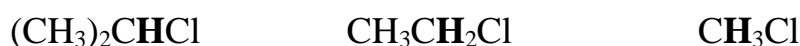
O'rinbosar va tahlil qilinayotgan proton orasidagi uglerod zanjiri soni ortib borganda, masofa uzoqlashgan sari ularning ta'siri so'nib boradi:



Shu xildagi o'rinbosarlar (X=Cl)ning soni ortib borishi bilan ham additiv ravishda kimyoviy siljish qiymati kattalashadi:



O'rinbosarlarning induktiv effektini δ -bog'lar bo'yicha elektron buluti siljishi oqibatidagi ta'siri bilan ifodalash mumkin. Nazariy jihatdan kimyoviy siljishlarni ifodalash imkoniyati bo'lmagani uchun bu qiymatlar turli empirik usullar bilan aniqlanadi. Bu xildagi X-o'rinbosarlarning ekranlash effekti $\text{XCH}_3 > \text{XCH}_2 > \text{XCH}$ qatorida kamayib boradi, masalan:



4,13

3,51

3,05

 δ , m.h.

$X-CH_2-Y$ kabi ikkita turli (X va Y) o'rinbosarlar tutgan metilen guruhi protonlarining kimyoviy siljishini aniqlash uchun **Shuleri** qoidasidan foydalanadilar:

$$\delta = 0,23 + S_x + S_y \quad (6.16)$$

S_x va S_y – effektiv ekranlash konstantalari (maqola, monografiya va bildirgichlardagi jadvallardan olinadi). Bu qoidadan foydalanib, N-benzometilamin ($C_6H_5-CH_2-NH-CH_3$) metilen guruhi protonlarining kimyoviy siljishini aniqlaymiz (6.11-rasm). Bu misolda $S(C_6H_5)=1,85$; $S(CH_3NH)=1,57$ bo'lsa, $\delta(CH_2)$ signalini hisoblab topish mumkin:

$$\delta(CH_2) = 0,23 + 1,85 + 1,57 = 3,65 \text{ m.h.}$$

bu signal kattaligi eksperimental aniqlangan kimyoviy siljish qiymatiga mos keladi. 6.11-rasmda barcha protonlarning signaliva ularning integral intensivligi (5:2:3:1 kabi nisbatda) ko'rsatilgan.

Sikloalkanlar. Sikloalkanlar protonlarining kimyoviy siljishi halqa kattaligi, konformatsion shakli va boshqa fazoviy ta'sirlar bilan belgilanadi. Alkilalmashigan sikloalkanlardagi protonlarning kimyoviy siljishiga fazoviy effektlar eng ko'p ta'sir ko'rsatadi. 6.8-jadvalda bir necha sikloalkanlar halqasidagi protonlar kimyoviy siljishlarining qiymatlari berilgan. Bular orasida eng kuchli ekranlash ($\delta=0,22$ m.h.) siklopropan uchun kuzatiladi.

Alkenlar. Etilen hosilalarining tarkibidagi protonlar kimyoviy siljishlarining diapazoni δ 4÷7,5 m.h. chegarasida qayd etiladi. Alkenlardagi almashinish effektlari fazoviy va induksion effektlar bilan belgilanadi. Etilen hosilalari protonlarining kimyoviy siljishlari haqidagi ma'lumotlar 6.9-jadvalda jamlangan.

Etilen hosilalari protonlarining kimyoviy siljishlari **Paskual-Meyer-Saymon** qoidasi asosida hisoblab topiladi:

$$\delta = 5,28 + S_{gem.} + S_{sis.} + S_{trans} \quad (6.17)$$

Masalan, *trans*-kroton kislotasi protonlarining kimyoviy siljishlari quyidagicha hisoblab topiladi.

$$\delta_{(H-2)} = 5,28 + S_{gem(COOH)} + S_{sis(CH_3)} = 5,28 + 0,69 - 0,26 = 5,71 \text{ m.h.} (5,82 \text{ m.h.})$$

$$\delta_{(H-3)} = 5,28 + S_{gem(CH_3)} + S_{sis(COOH)} = 5,28 + 0,44 + 0,97 = 6,69 \text{ m.h.} (7,04 \text{ m.h.})$$

Xuddi shuningdek, molekuladagi qolgan birgina proton uchun ham signalning o'rni hisoblab topilgan: $\delta(COOH) = 12$ m.h.

Arenlar. Aromatik birikmalarda ekranlanish asosan mezomer effektlar ta'sirida kuzatiladi, ya'ni o'rinbosarlar ta'sirida π -bog' elektron zichliklarining siljishi bilan belgilanadi. Masalan, anilin molekulasidagi elektrondonor NH_2 -guruh ta'sirida *meta*-holatga nisbatan *orto*- va *para*- holatlarida ekranlanish kuchliroq namoyon bo'ladi (6.12-rasm). Bu anilin misolida keltirilgan spektrdagi mezomer strukturalaridan ma'lum bo'lmoqda. Bundan tashqari bu spektrdan fenil halqasi protonlarining barchasi benzolga nisbatan kuchli ekranlangani ham ko'rinib

turibdi (6.12-rasm). Shu narsa ravshanki, aminoguruh o'zining musbat induktiv +M-effekti hisobidan halqadagi, ayniqsa yadroning *orto*- va *para*-holatlardagi, elektron bulut zichligini oshiradi.

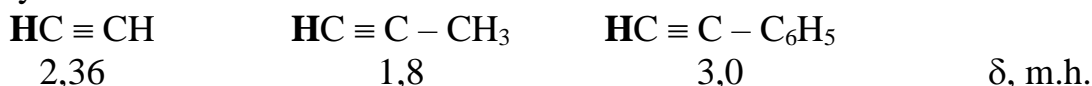
Elektron akseptor o'rinbosar tutgan nitrobenzolda, teskari, manfiy induktiv (-M) effekti hisobidan halqadagi barcha protonlar deekranlangan. Nitroguruh benzol halqasi elektron buluti zichligini kamaytiradi. Ayniqsa aromatik halqaning *orto*- va *para*-holatdagi protonlari kuchli (tegishli ravishda $\delta=8,17$ m.h. va $\delta=7,69$ m.h.), *meta*-holatdagisi kamroq ($\delta=7,53$ m.h.) deekranlangan.

Almashingan benzol hosilalari protonlarining kimyoviy siljishlari (δ , m.h.) yaxshi darajada additivlik (mutanosiblik)ni ko'rsatadi. Ko'pgina o'rinbosarlar uchun amaliy usul bilan ularning halqadagi protonlarning kimyoviy siljishlarga qo'shadigan hissasi aniqlangan. Bu uchun quyidagi empirik formuladan foydalanish qabul qilingan:

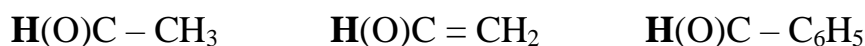
$$\delta_{(H)} = 7,27 + \sum S$$

chunki benzol protonlarining kimyoviy siljishi δ 7,27 m.h.da qayd etiladi. O'rinbosarga nisbatan *orto*-, *meta*- va *para*-holatdagi protonlarning tegishli hissasi (inkrementi) ham aniqlangan. Hisoblab topilgan va tajribada o'lchab aniqlangan signal qiymatlar bir-biriga juda yaqin sonlarni tashkil etadi. O'rinbosar hajmining kattaligi, ikki va undan ortiq o'rinbosarlarning qo'shni holatlarda bo'lishi additivlik (mutanosiblik)ni buzadi.

Alkinlar. Atsetilen protonlarining ekranlanishi ilgari (6.6-rasm) muhokama qilingan edi. Atsetilen protonlarining rezonanslashuv sohasi – $\delta_{(C-H)} \approx 2-3$ m.h.boshqa protonlarning signallari bilan bir-birini qoplaydi, shuning uchun ham bu sohadagi kimyoviy siljishlar faqat atsetilanga tegishli deb xulosa chiqarish doimo ham to'g'ri bo'lavermaydi. Ammo atsetilen molekulasidagi protonlar uzoq o'rinbosarlar bilan ham o'zaro spin-spin ta'sirlashgani uchun, bu signallarning multipletligiga va spin-spin konstantalari qiymatiga qarab ham xulosa chiqarish mumkin. Atsetilen protonlarining kimyoviy siljishlari molekula tarkibidagi o'rinbosarlarning elektromanfiyligi, tutash tizim va erituvchi tabiati bilan bog'liq. Masalan, atsetilen tarkibidagi alkil guruh ekranlashni oshirsa, aril guruh kamaytiradi:



Aldegidlar. Aldegidlar protonining signali oson aniqlanadi, chunki bu protonning kimyoviy siljishi o'ziga xos tabiatga ega va $\delta=9-11$ m.h. maydonida rezonanslashadi. Spekr tahlili osonlik bilan karbonil guruh protonining signalini ajratishga imkon beradi. Masalan, propion aldegid ^1H -YaMR spektrining $\delta=9,8$ m.h. maydonidagi triplet signal shundan darak beradi (6.15-rasm). O'rinbosarlarning ta'siri sezilmas bo'ladi. Hatto karbonil guruhi qo'shbog'ining benzol halqasi bilan tutash tizimi ham kimyoviy siljishlarga aytarli ta'sir etmaydi:



2,36

1,8

3,0

 δ , m.h.

OH, SH va NH protonlarining kimyoviy siljishi. OH,SH va NH guruhleri protonlarining kimyoviy siljishi juda katta maydonda rezonanslashadi (6.11-jadval). Signallarning o'rni eritma konsentratsiyasi, harorat, erituvchi tabiati va suv aralashgani bilan belgilanadi. Bundan tashqari, bu guruh protonlari ichki va molekulalararo vodorod bog' hosil qilishda ham qatnashadi. Shuning uchun bu birikmalarning YaMR-¹H spektrlarini tahlil qilishda ehtiyotkorlik talab etiladi.

Gidroksil guruh protonlarining signallari YaMR ¹H shkalasi boyicha to'liq egallaydi. Spirtlarning spektrini olish jarayonida ular CCl₄ eritmasida cheksiz suyultiriladi va ichki molekulyar bog'lar yo'qotiladi. Fenollarning OH guruh protoni signallari spirtlarnikiga nisbatan 3.m.h. kuchsiz maydon sohasiga siljiydi. Meyer, Sayka va Gutovskiylar fenollardagi OH-protonlari ekranlanishi kamayishini C₆H₅=O⁺-H rezonans struktura hosil bo'lishi bilan tushuntirishadi. Arilamindagi protonlar signallarining alkilamin protonlariga nisbatan kuchsiz maydonga siljishi ham elektronlar effekti bilan tushuntiriladi.

IV. AMALIY MASHG'ULOTLAR

1-amaliy mashg'ulot: Organik birikmalarning hozirgi zamon tuzilish nazariyasi. Fazoviy tuzilish. Tuzilish va xossa.

REJA:

1. Organik birikma xossasiga ta'sir etuvchi omillar: tarkib va kimyoviy tuzilish.
2. Organik birikalar xossalariga sifat va miqdoriy tarkibning, kimyoviy tuzilishning ta'siri.
3. Organik birikma xossalariga elektron tuzilishning, sharoit va muhitning ta'siri.

Rus olimi A.M. Butlerovning kimyoviy tuzilish nazariyasi organik kimyoning asosiy nazariyasidir. U organik kimyoning barcha nazariy tushunchalari asosida yotadi. Nazariyaning ikki xil ta'rifi mavjud: A.M. Butlerov ta'rifi va hozirgi zamon ta'rifi.

➤ A.M. Butlerov ta'rifi:

Murakkab zarrachalarning kimyoviy tabiati uning tarkibiga kiruvchi elementlar zarrachalarining tabiatiga, ularning miqdoriga va kimyoviy tuzilishiga bog'liq.

Bu ta'rifdagi asosiy fikr moddaning kimyoviy tuzilishi bo'lib, u molekuladagi atomlar bir-bir bilan qanday tartibda bog'langanligiga e'tibor beradi. Molekula tarkibidagi atomlar xili va ularning soni bir xil bo'lsayu, ammo ular bir-bir bilan turli tartibda bog'langan bo'lsa, ularning xossalari ham xar xil bo'ladi. Ma'lumki, bunday moddalar *izomerlar* deb ataladi. Modda tarkibidagi atomlar bir-biri bilan qanday bog'langanligidan qat'iy nazar, ular bir-biriga ta'sir ko'rsatib turadi, shu ta'sir tufayli moddaning xossalari shakllanadi va bu bilan u atomlarning oddiy mexanik aralashmasidan farq qiladi.

A.M Butlerov ta'rifi moddaning xossalari uning elektron va fazoviy tuzilishi ham ta'sir qilishini hisobga olmaydi.

➤ Hozirgi zamon ta'rifi:

Organik birikmalarning fizik va kimyoviy xossalari uning tarkibiga hamda kimyoviy, elektron va fazoviy tuzilishiga bog'liq.

Bu ta'rif moddaning xossalariga bog'liq bo'lgan hamma faktorlarni hisobga oladi. quyida keltirilgan misollar fikrimizni tasdiqlaydi.

Misollar:

1. *Metan bilan n-geksanning xossalarini solishtiring.*

Yechish: metan CH_4 ham, geksan C_6H_{14} ham faqat uglerod va vodoroddan tashkil topgan ulgerovodoroddir. Ular bir-biridan tarkibidagi uglerod va vodorod atomlarining soni bilangina farq qiladi. Shuning uchun ular bir-biridan avvalo, fizik xossalari bilan keskin farq qiladi. Metan odatdagi sharoitda gaz, geksan esa suyuqlikdir. Ularning kimyoviy xossalarida ham farq bor. Masalan, termik kreking vaqtida geksan metanga nisbatan oson parchalanadi, xlrlash, nitrolash va oksidlash reaksiyalariga ham geksanda osonroq ketadi.

2. *Etil spirti bilan dimetil efirning xossalarini solishtiring.*

Yechish: Etil spirti ham, dimetil efiri ham bir xil tarkib $\text{S}_2\text{N}_6\text{O}$ ga ega. Ulardagi atomlar soni ham, turi ham bir xil. Ammo bu birikmalar bir-biridan tarkibidagi atomlarning o'zaro bog'lanish tartibi bilan farq qiladi:

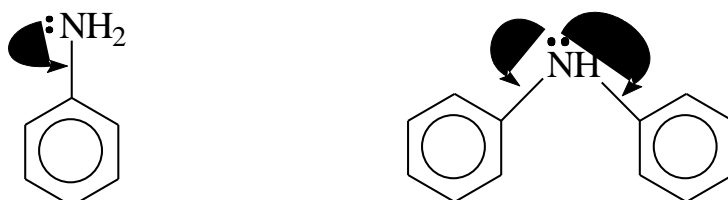


Shuning uchun ularning xossalari ham har xildir. Masalan, oddiy sharoitda etil spirti suyuqlik, dimetil efiri esa gazdir. Etil spirti natriy metali bilan reaksiyaga kirishadi, dimetil efiri esa reaksiyaga kirishmaydi va h.k.

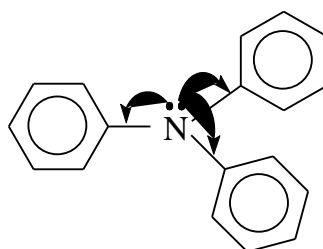
3. *Ammiak bilan trifenilaminning xossalarini solishtiring.*

Yechish: Ammiakda ham, trifenilaminda ham markaziy atom azot bo'lib, ammiak va unga o'xshash birikmalarning asosli xassasini shu atomdagi bo'linmagan bir juft belgilaydi. Shu elektron hisobiga u suvdan yoki kislotalardan o'ziga proton biriktirib ammoniy birikmalarini hosil qiladi. Agar azot atomi atrofidagi elektron zichlik vodorodlar o'rniga biror guruh kiritilishi natijasida ortsa, bu moddaning asosligi ortadi; agar elektron zichlik kamaysa – asoslik ham

kamayadi. Ammiakdagi bita vodorod o'rniga fenil guruhi kiritilsa asoslik ancha kamayadi. Ma'lumki, ammiakka nisbatan anilin $C_6H_5 - NH_2$ kuchsiz asosdir. Ammiakdagi ikkinchi N fenil guruhiga almashtirilsa difenilamin hosil bo'ladi, uning asosligi anilinning asosligidan ham kichikdir. Bu birikmalardagi asoslikning ammiak asosligiga nisbatan kamayishi azot atrofida elektron zichlikning fenil guruhlar ta'sirida kamayishi bilan tushuntiriladi.

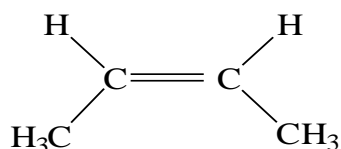


Bunday ta'sir natijasida azot atomining o'ziga proton biriktirish xususiyati kamayadi. Trifenilaminda esa uchta fenil guruhi azot atrofidagi elektron zichlikni shunchalik kamaytirib yuboradiki, natijada trifenilamin asoslik xususiyatini yo'qotadi.

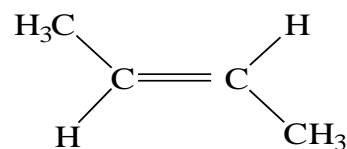


4. *sis-* va *trans* buten-2 larning xossalari solishtiring.

Yechish: Buten-2 ikkita fazoviy (geometrik) izomerlar shaklida bo'ladi. Ular *sis-* va *trans*-izomerlardir:



sis-buten-2



trans-buten-2

Ularning fazoviy tuzilishlari har xil bo'lganligi tufayli, tarkibi va kimyoviy tuzilishi bir xil bo'lishiga qaramasdan, xossalari har xildir. Masalan, ular suyuqlanish va qaynash temperaturalari bilan, gidrogenlash issiqligi bilan, birikish reaksiyalaridagi reaksiya qobiliyati bilan bir-biridan farq qiladi.

MOLEKULA TARKIBIDAGI ATOMLARNING O'ZARO TA'SIRI

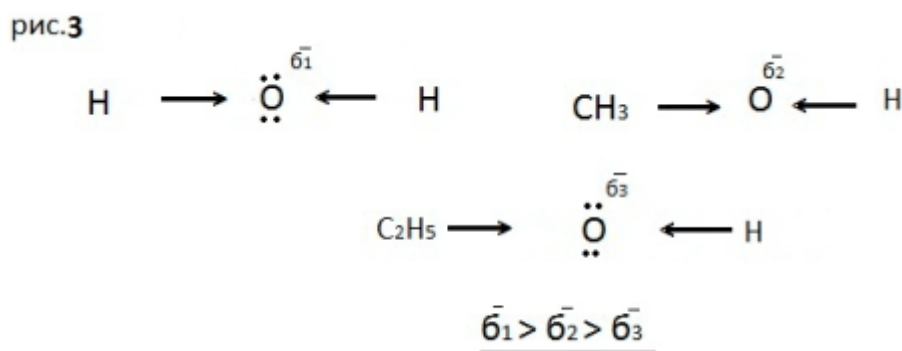
Kaysi modda natriy metalli bilan reaksiyaga osonroq kirishadi:

A)metanol;

B)suv;

V) etanol.

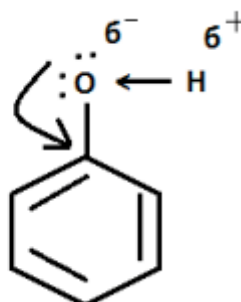
spirtlarda gidroksil guruxni O – N bog'ining kutblilik darajasiga radikalning ta'siri ko'rsatiladi (3-rasm):



Demak, suv bilan reaksiya eng faol o'tadi. Alkil radikali kislorod atrofidagi elektron zichligini orttiradi, natijada gidroksilga birikkan vodorodning kislotali xususiyati kamayadi.

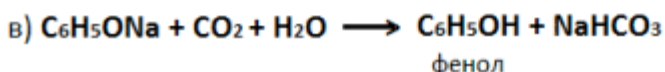
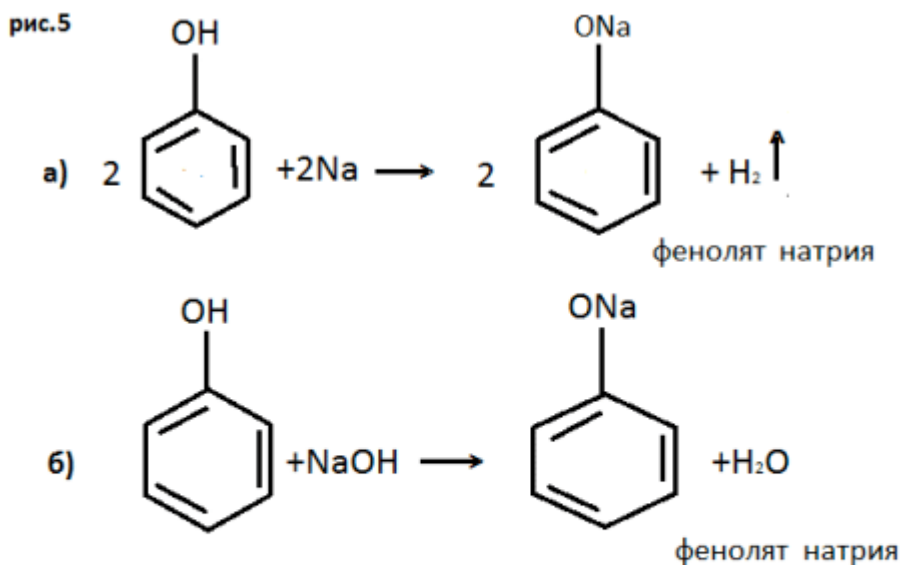
Endi benzol, aniqrog'i fenil radikaliga gidroksil birikib, ularni bir biriga ko'rsatadigan ta'sirni taxlil qilishimiz lozim bo'ladi. Spirtlardagi alkil radikaliga nisbatan fenil teskari, ya'ni qarama-qarshi ta'sir ko'rsatadi: kislorod atrofidagi elektron zichlik xalqa tomon tortilishi (kislorodning TEJi va xalqaning π -elektronlari orasidagi kon'yugasiya, mezomer effekti) natijasida O – N bog'i zaiflashib, vodorodning xarakat erkinligi keskin ortadi. Boshqacha aytganda, vodorodning musbat zaryadi ortadi, ya'ni kislotali xususiyati ko'payadi! Bu jarayon quyidagi rasmda strelka orqali ko'rsatilgan. Nazariyaga asoslanib qilingan bashorat amalda tasdiqlanadi - fenol o'zini kislota sifatida namoyon qiladi va karbol kislota nomi bilan xam

рис.4



yuritiladi (4-rasm).

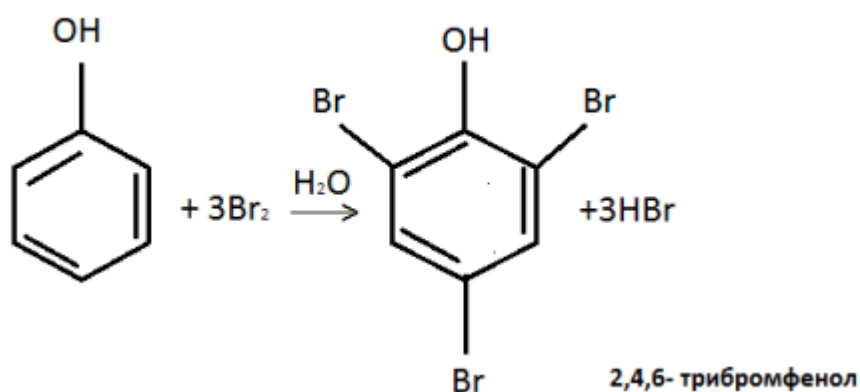
Xulosa qilib aytganda, fenoldagi gidroksil guruxining vodorodi etanol va suvga nisbatan sezilarli darajada ko'proq kislota tabiatiga ega. Kislotali dissosiasiyalanish konstantasining logarifmli ko'rsatgichi rK_a fenol uchun taxminan $1 \cdot 10^{-10}$ ga teng. Natriy metall va natriy ishqori bilan natriy fenolyati xosil qilishi fenol kislotaligini isbotlaydi (5-rasm). Xosil bo'lgan fenolyatdan karbonat angidridi fenol chiqarishi esa fenol judayam kuchsiz kislota



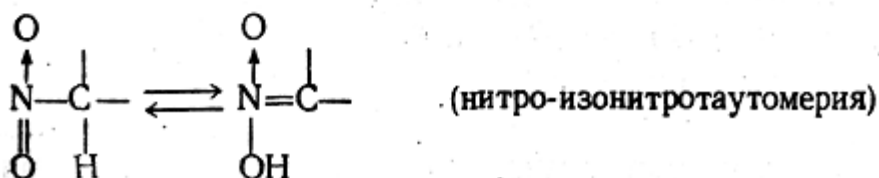
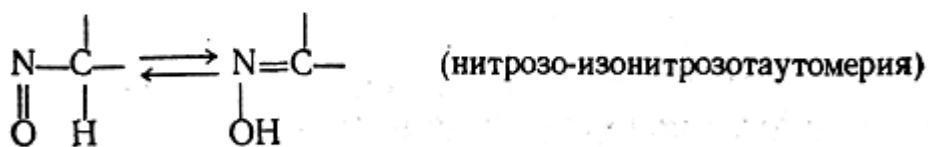
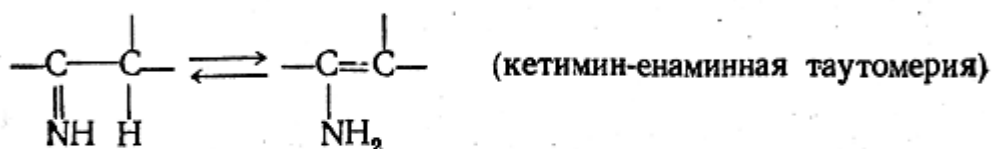
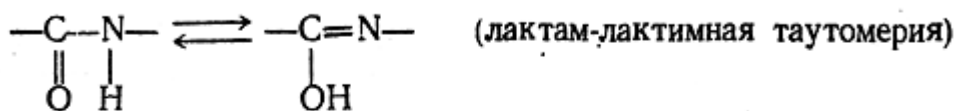
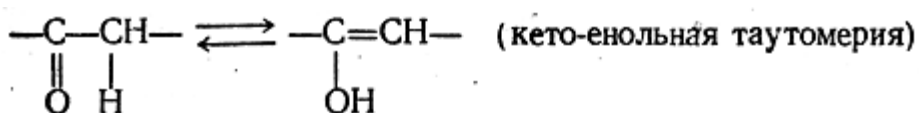
zkanligini ko'rsatadi.

Yuqorida biz aromatik xalqani gidroksilga ko'rsatgan ta'sirini kuzatdik. Ammo, o'z navbatida gidroksil gurux xam aromatik xalkaga kuchli ta'sir etadi. Masalan, benzolga bromli suv qo'shganda oddiy sharoitda reaksiya o'tmaydi. Fenolga bromli suv ta'siri natijasida katalizator ishtirokisiz oson xosil bo'lgan 2, 4, 6 – tribromfenol cho'kmaga tushadi (6-rasm). Gidroksil gurux benzol xalqasini elektrofil reaksiyaga kirish kobilyatini keskin

рис.6



Xulosa qilib aytganda, gidroksil gurux faollashtiruvchi orto-, para-oriyantant vazifasini bajaradi. Umumiy xulosa sifatida quyidagilarni ta'kidlash lozim bo'ladi: fenilni gidroksilga ta'siri natijasida fenol kislotaga ega bo'ladi. Gidroksil fenilga ko'rsatgan ta'siri natijasida esa benzol xalqasi keskin faollashadi.



2-amaliy mashg'ulot: Izomeriya turlari. Dinamik izomeriya. Tautameriya va reaksiyaga kirishish markazining ko'chishi.

REJA:

1. Struktura, geometrik, optik va dinamik izomeriya turlari. Metameriya.

Burilish izomeriyasi.

2. Tautomeriya va konformasilar dinamik izomeriya turlaridir.

Izomeriya va tautomeriya turlariga misollar yechish.

3. Izomerlar va tautomerlarni nomlash bo'yicha misollar yechish.

Amaliy mashg'ulot davomida bajariladigan mashqlar

1. Quyidagi birikmalarning proyeksion formulalarini yozing va enantiomerlarini (agar ular bo'lsa) R va S simvollarini bilan belgilang: a) 2-xlorpentan; b) 2-metil-3-xlorpentan; d) 3-xlorgeksan; e) 3-metil-3-xlorpentan; f) 1-brom-2-metilbutan.

2. Quyidagi molekulalarda xiral atomlar borligi yoki yo'qligini aniqlang: a) 2-brompentan; b) 3-bromgeksan; d) 1-brom-2-metilpentan; e) 2-brom-2-metilbutan; f) 1-brom-2-metilbutan; g) 2-brom-3,3-dimetilpentan.

3. Quyidagi o'rinbosarlarni, ular katta-kichikligining kamayib borishi tartibida joylashtiring:

a) $-\text{Br}$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$

b) $-\text{Cl}$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{I}$

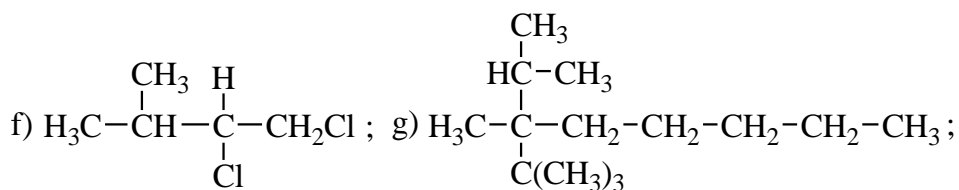
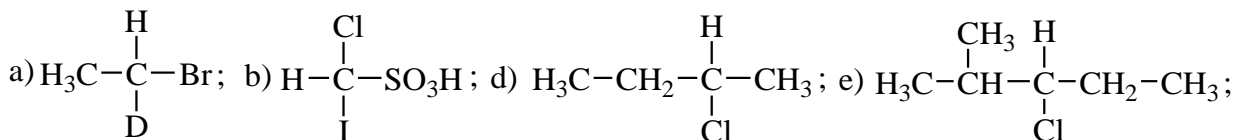
d) $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{NHCOCH}_3$, $-\text{COOH}$

e) $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{SOCH}_3$, $-\text{OSOCH}_3$

f) $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{SO}_3\text{H}$

4. Quyidagi har bir birikmaning nechta stereoizomeri bo'lishi mumkin? Ularning proyeksion formulalarini yozing. a) 2,2-dibrombutan; b) 2,3,4-trixlorgeksan; d) geksandiol-2,3 e) butandiol-2,3.

5. Birikmalarda xiral markaz bilan bog'langan o'rinbosarlarni katta-kichikligining kamayib borishi tartibida qatorlarga joylashtiring:

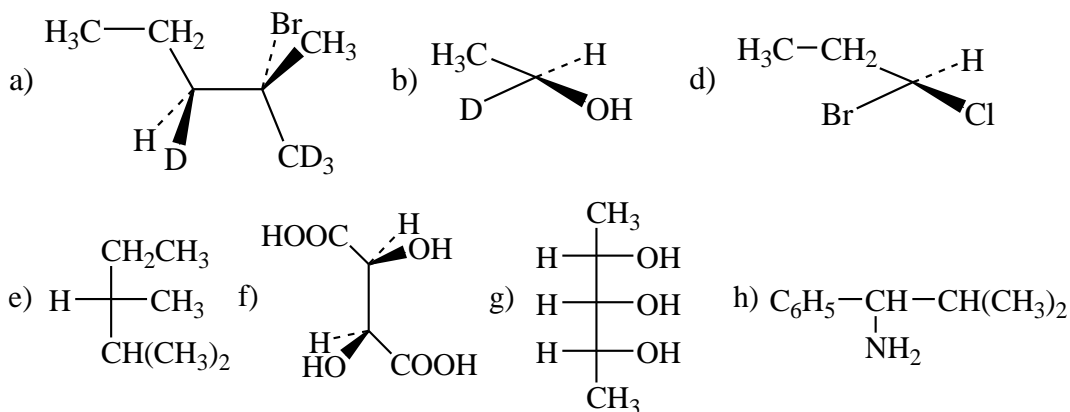


6. Birikmalarning formulalarini yozing va enantiomerlarini (agar ular bo'lsa) belgilang: a) 3-brom-1-penten; b) 3-brom-4-metil-1-penten; d) metiletil-n-

propilizopropilmetan; e) olma kislotasi $\text{HOOCCH}_2\text{CHOHCOOH}$; f) alanin $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$.

7. Quyidagi birikmalarning qaysilari xiral va enantiomerlar holida mavjud bo'la oladi? a) 1,5-dixlorpentan; b) 3-metilpentan; d) 1,2-dixlorpropan; e) 1,3-dibrombutan; f) pentandiol-2,3; g) bromftorxlormetan.

8. Har bir xiral markaz konfiguratsiyasini R,S-nomenklaturaga binoan aniqlang.

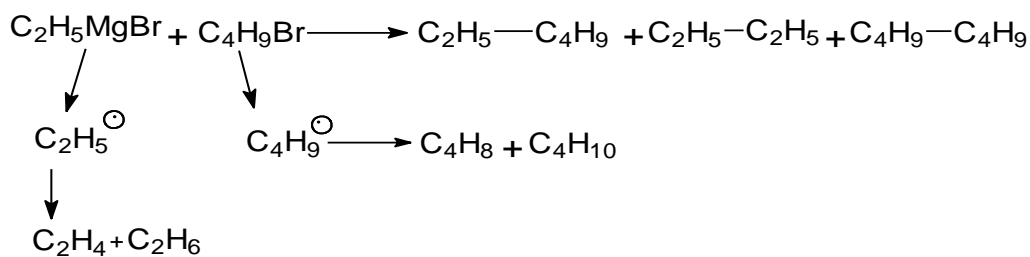


3-amaliy mashg'ulot: Organik kimyoda yangi reaksiyalar mexanizmi. Nafis organik sintez. Metall kompleks kataliz. (2 soat)

R E J A:

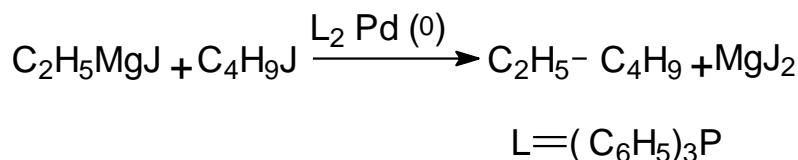
1. Platina komplekslari ishtirokida boradigan kross - birikish reaksiyalari, Vaker jarayonlari.
2. Molibden, Reniy, ruteniy katalizatorlari ishtirokidagi metatezis reaksiyalari.
3. Etilen va terminal alkinlardagi reaksiyalar.
4. Mavzu yuzasidan test savollari, misollarni muhokama qilish.

Kross-birikish reaksiyalari

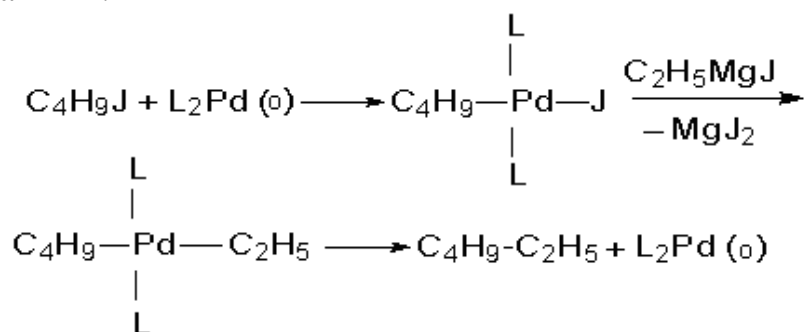


Kumadaning kross-birikish reaksiyasi (1976 y).

Reaksiya tenglamasi:

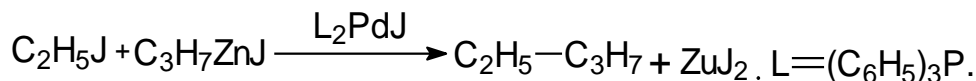


Reaksiya mexanizmi:

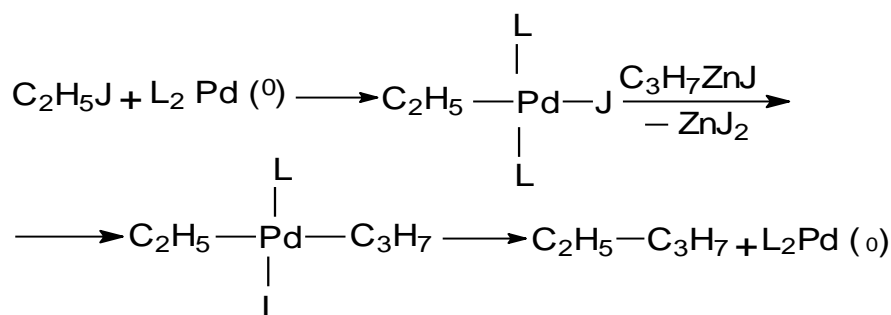


Negishining kross-birikish reaksiyasi (1976 y).

Reaksiya tenglamasi:

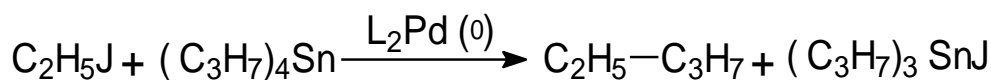


Reaksiya mexanizmi:

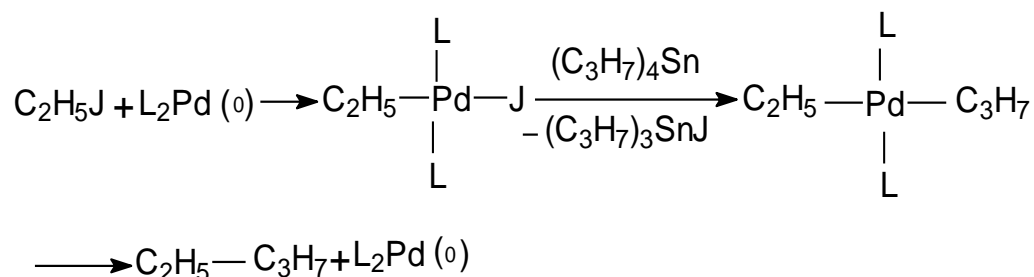


Stillening kross-birikish reaksiyasi (1978 y).

Reaksiya tenglamasi:

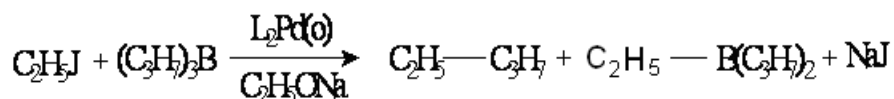


Reaksiya mexanizmi:

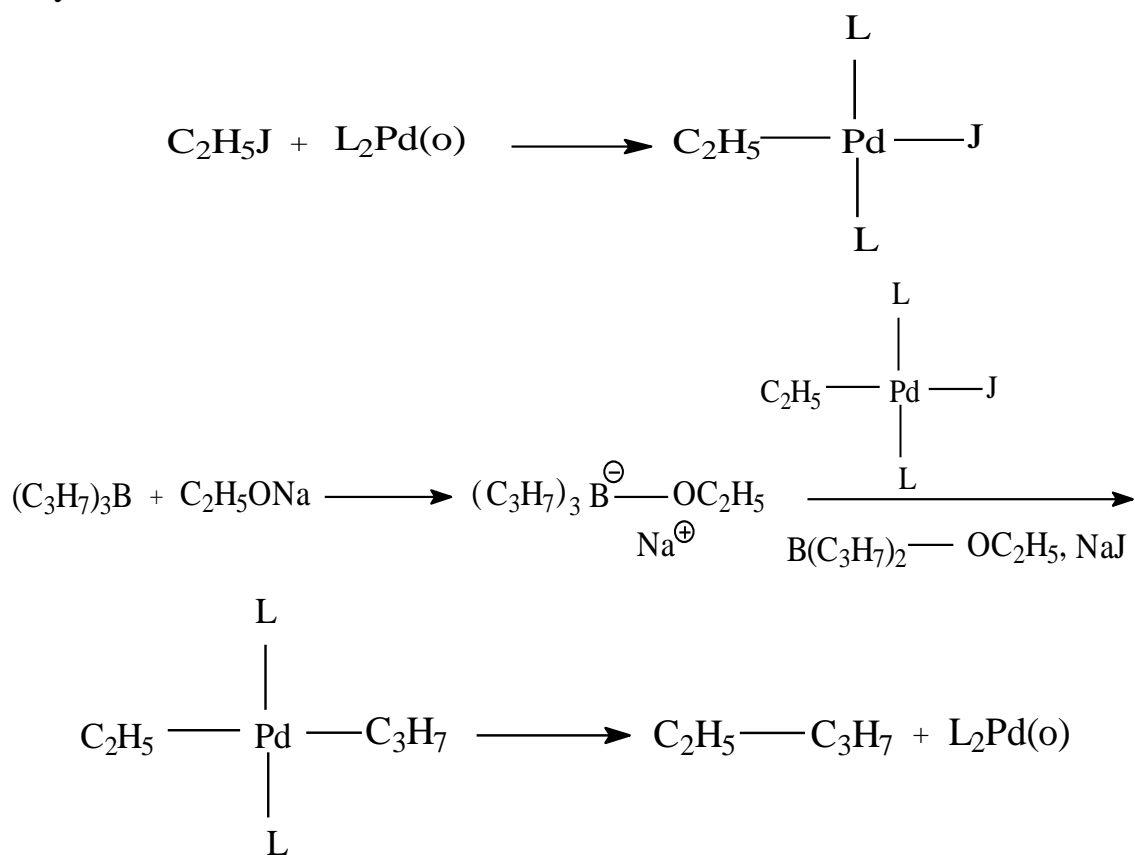


Suzukining kross-birikish reaksiyasi (1995 y).

Reaksiya tenglamasi:

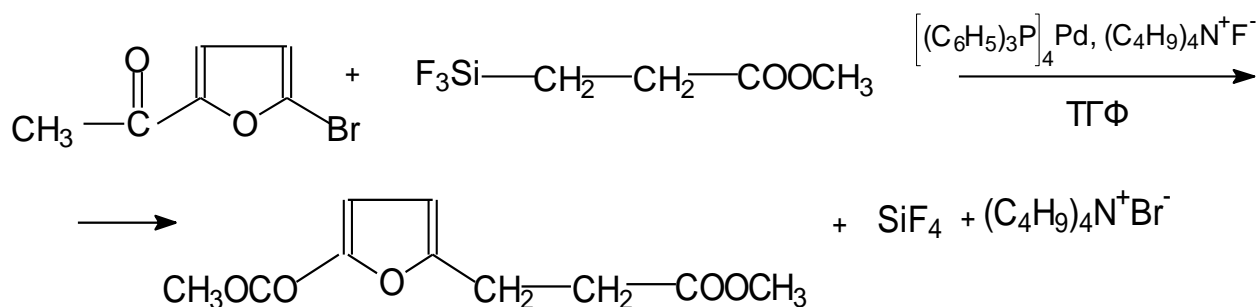


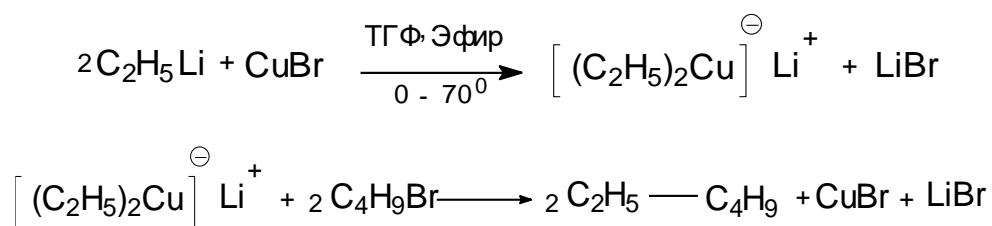
Reaksiya mexanizmi:



Xiyamaning kross-birikish reaksiyasi (1994 y).

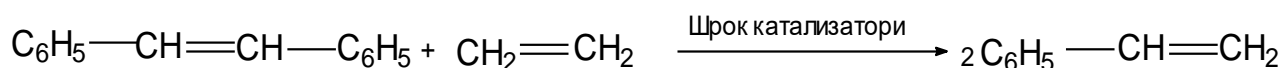
Reaksiya tenglamasi:



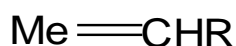


Metatezis reaksiyalari.

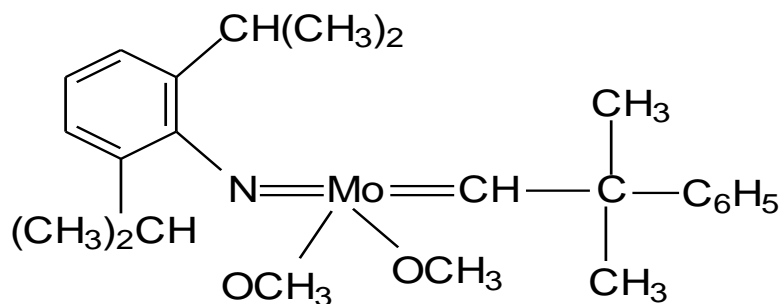
Shrok reaksiyasi.



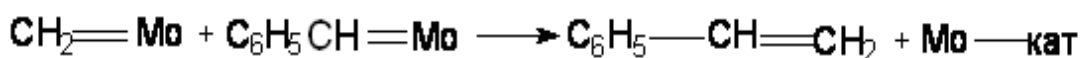
Shrok katalizatori



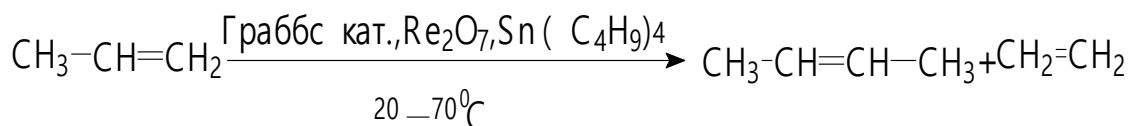
Тўлик:



Reaksiya mexanizmi:



Grabbs reaksiyasi (1990 y).



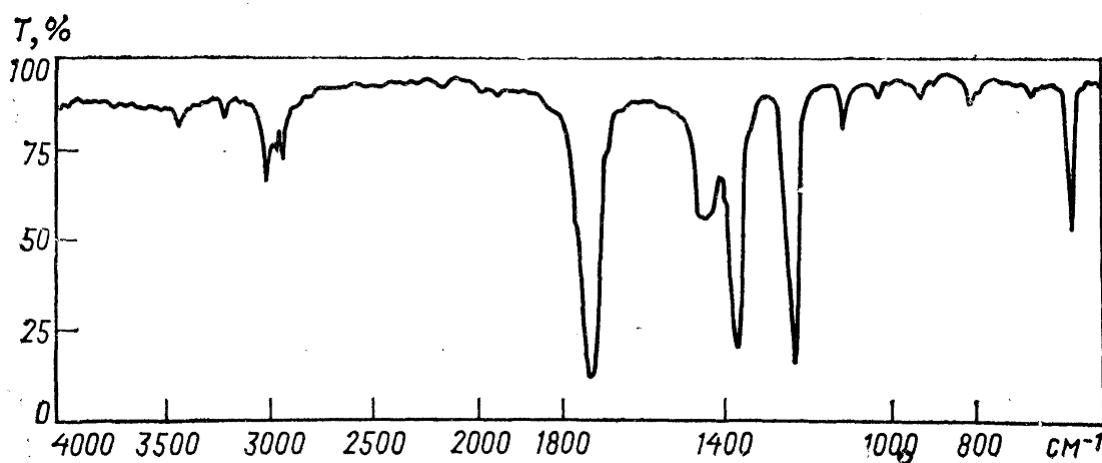
4-amaliy mashg'ulot: Organik birikmalarni individual holatda ajratib olish.

Fizik-kimyoviy usullar yordamida birikmalarning tuzilishini aniqlash. (2 soat)

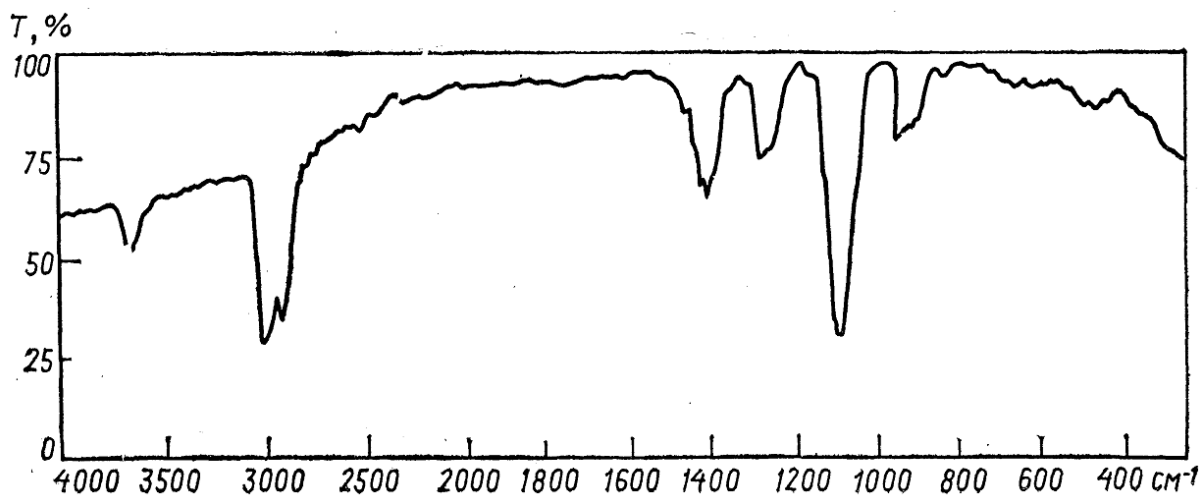
REJA:

1. Refraktometriya, xromatografiya, spektral usullar.
2. IQ, PMR spektroskopiya, masspektrometriya.
3. Rentgen tuzilish analizi.

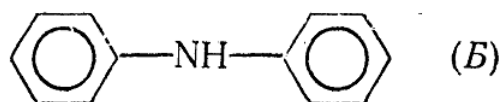
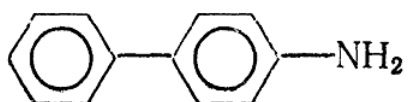
1. Rasmda keltirilgan IQ spektrdan foydalanib, C_3H_6O tarkibli moddaning tuzilish formulasini yozing.

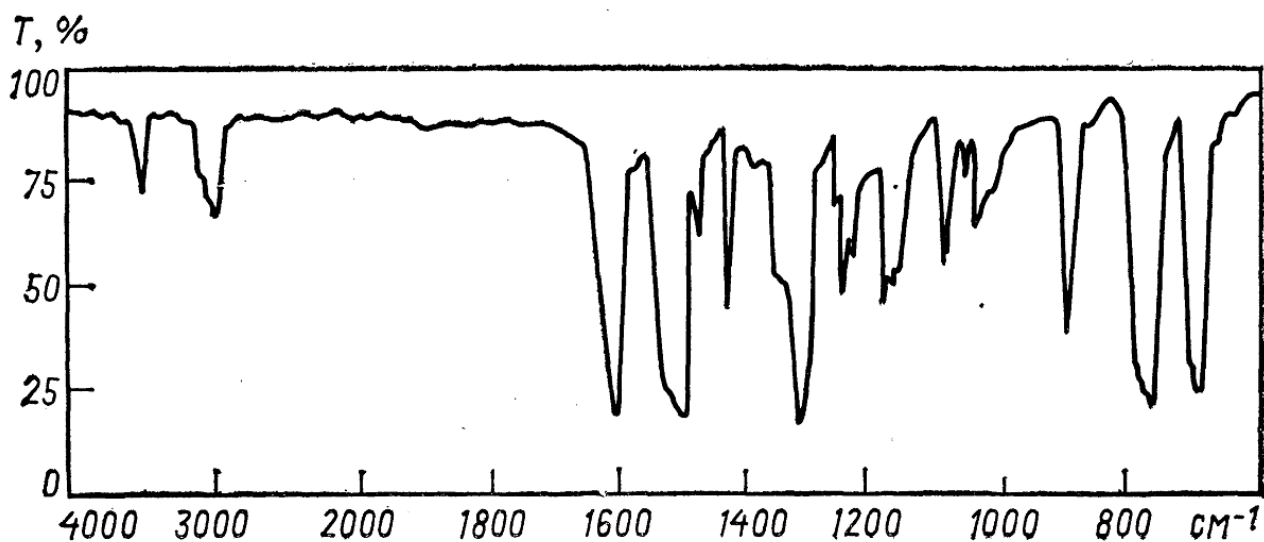


2. Rasmda keltirilgan IQ spektrni tahlil qiling va C_2H_6O tarkibli moddaning tuzilish formulasini aniqlang.

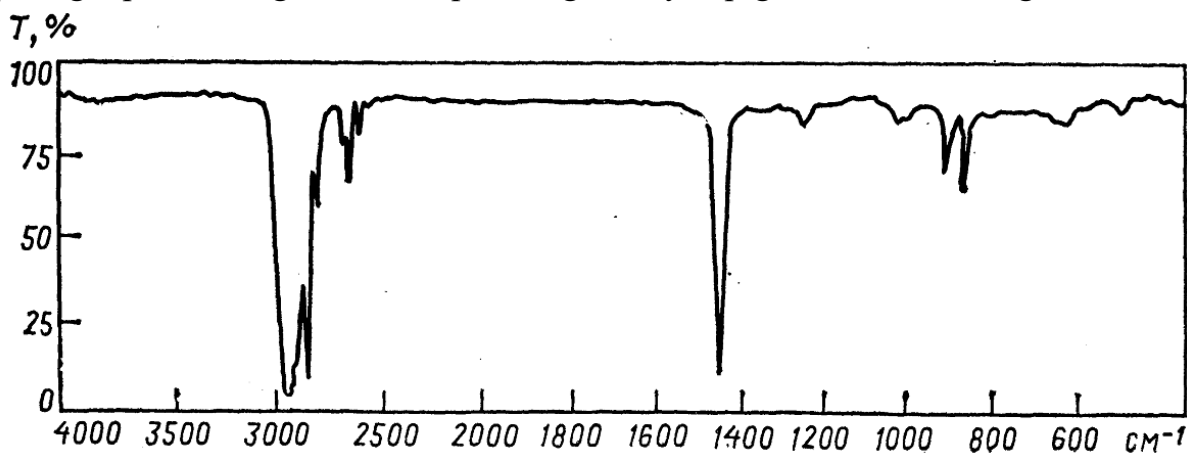


3. Rasmda A va B formula bilan ifodalangan qaysi moddaning biriga IQ mos kelishini tushuntiring.

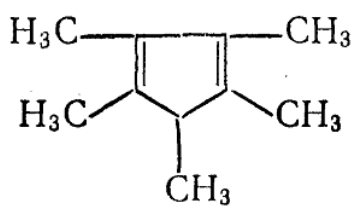




4. C_6H_{12} tarkibli moddaning IQ spektri quyidagi rasmda ifodalangan. Spektrga qarab uning tarkibida qo'shbog' bor-yo'qligini izohlab bering.

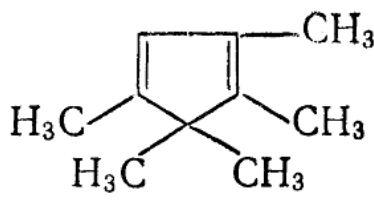


5. Quyidagi rasmda pentametilsiklopentadienga mos keluvchi IQ spektr keltirilgan bo'lsa diening tuzilish formulasini aniqlang.



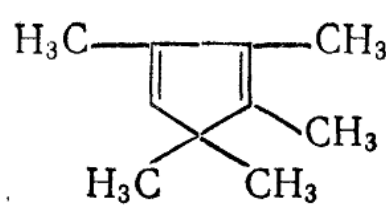
I

1,2,3,4,5-pentametilsiklo-
pentadien



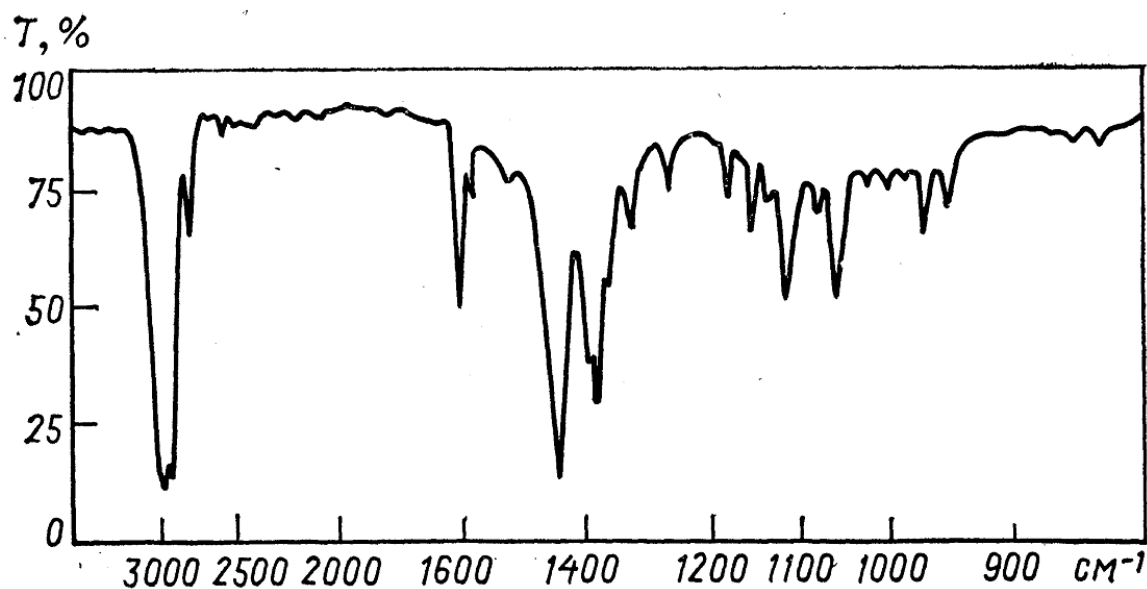
II

1,2,4,5,5-pentametilsiklo-
pentadien

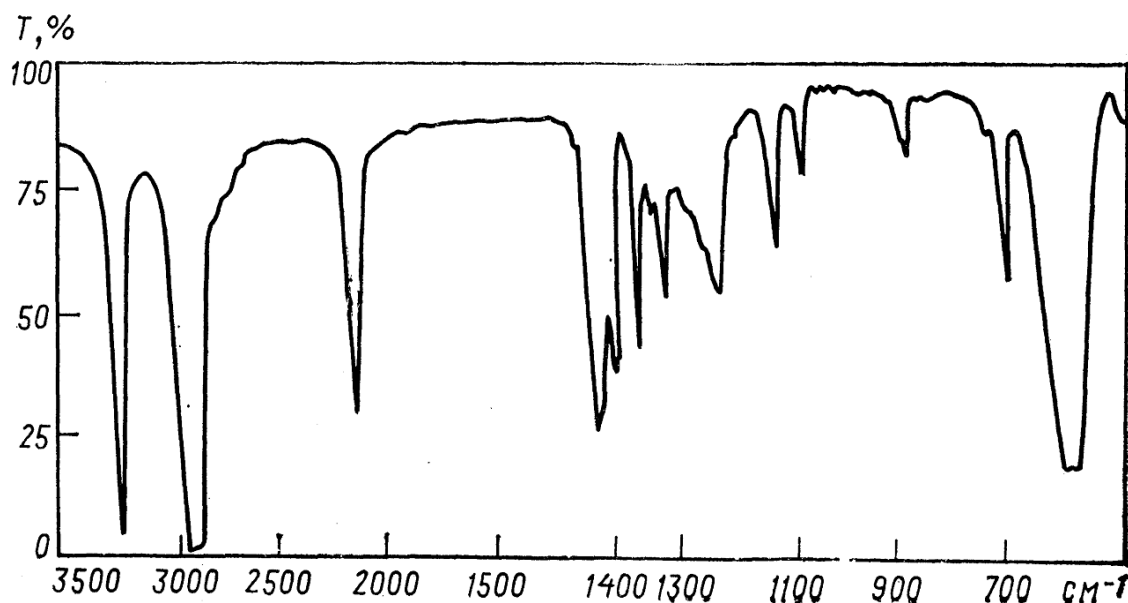


III

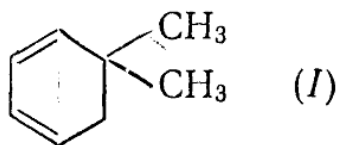
1,2,3,5,5-pentametilsiklo-
pentadien



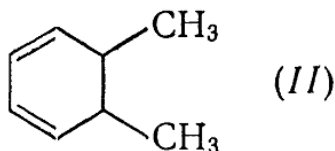
6. C_8H_{14} tarkibli chiziqli tuzilishdagi uglevodorodning IQ spektri rasmda berilgan. Uning tuzilishi va qaysi sinf vakili ekanligini isbotlab bering.



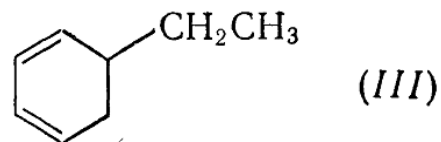
7. C_8H_{12} tarkibli siklogeksadien hosilasining IQ spektri berilgan. Uning yordamida va berilgan tebranish chastotalari kattaligidan ($\nu^{s_{C=C}}=1581 \text{ sm}^{-1}$ va $\nu^{as_{C=C}}=1610 \text{ sm}^{-1}$) foydalanib moddaning tuzilishini aniqlang.



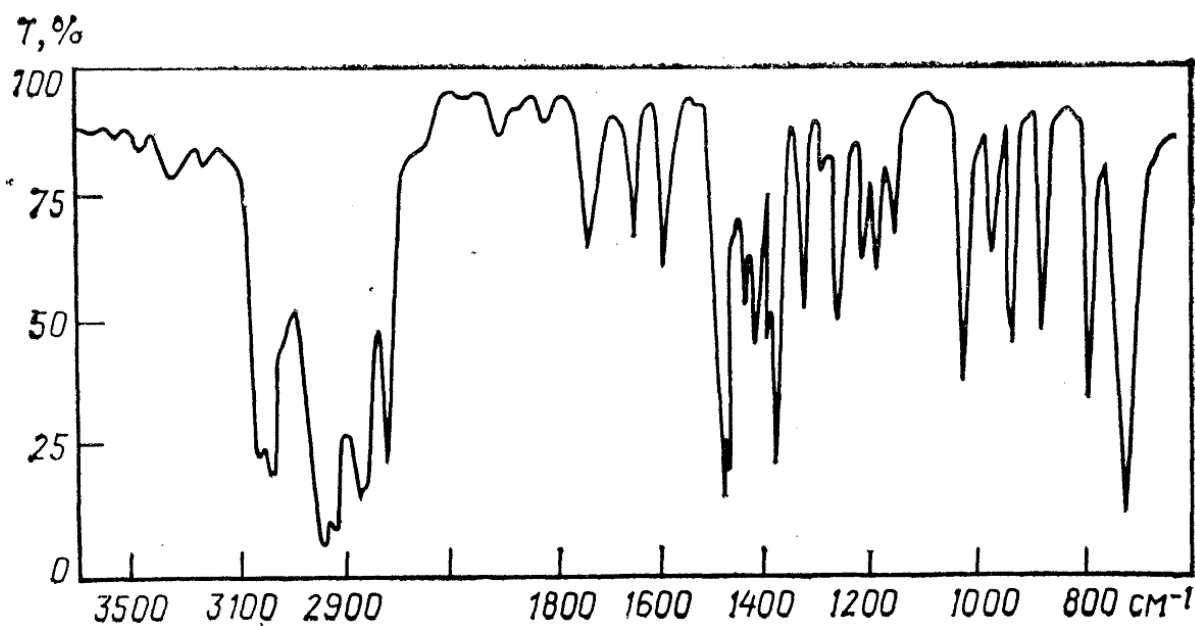
5,5-
dimetilsiklogeksadien



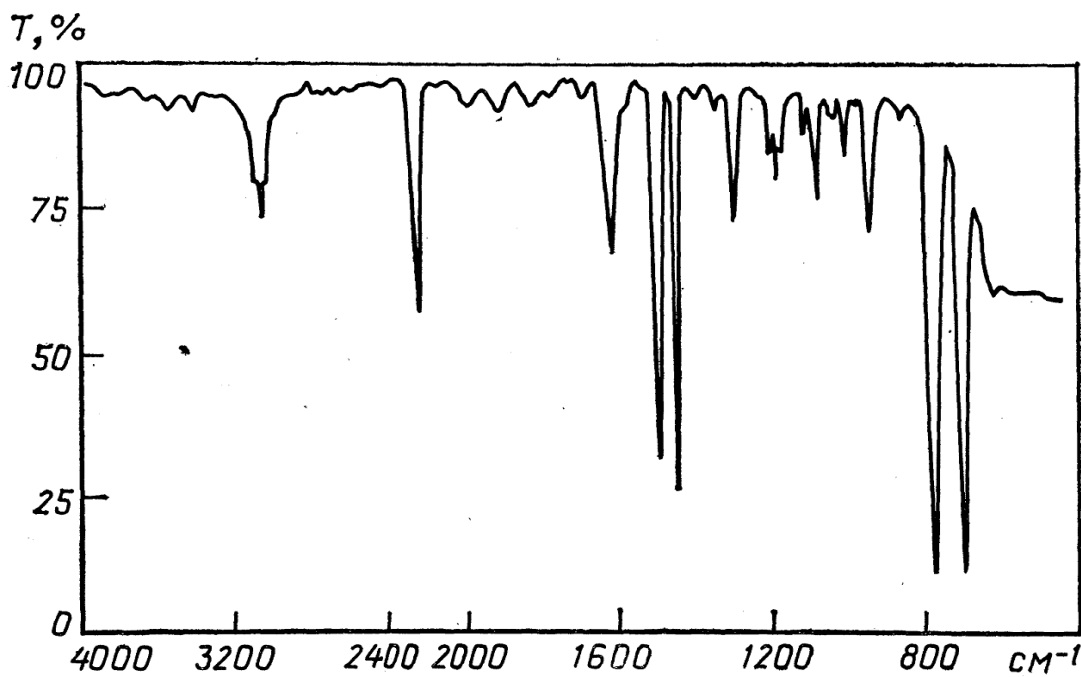
5,6-
dimetilsiklogeksadien



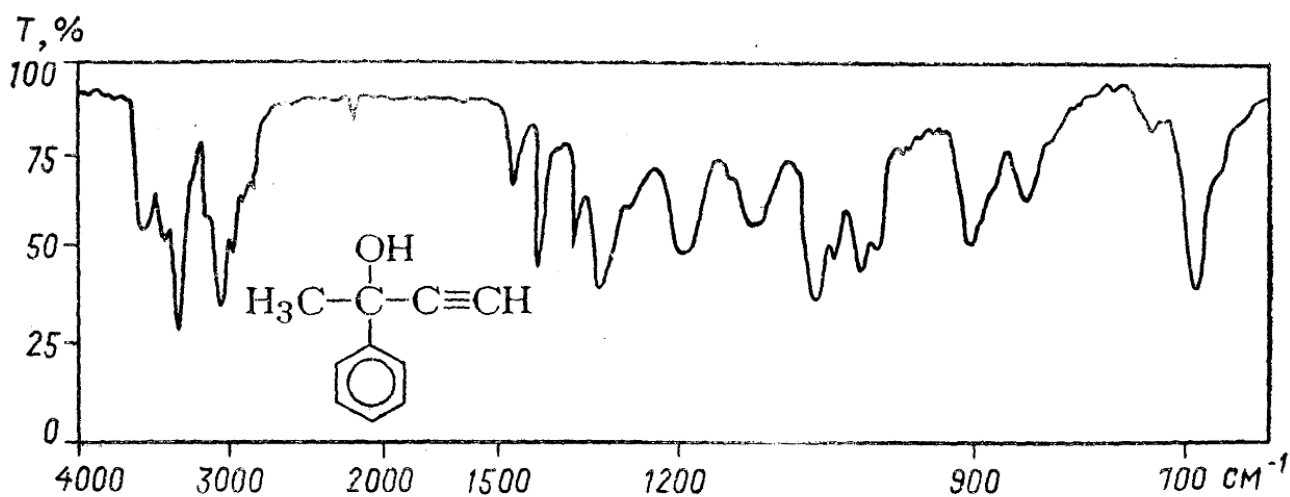
5-etilsiklogeksadien



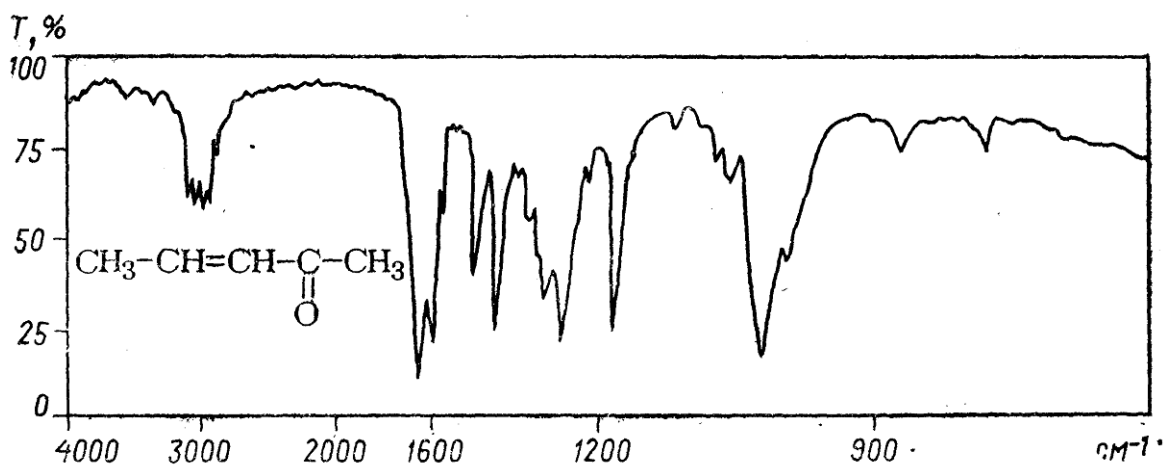
8. Olingan IQ spektrdan foydalanib, C_7H_5N tarkibli moddaning tuzilishini aniqlang.



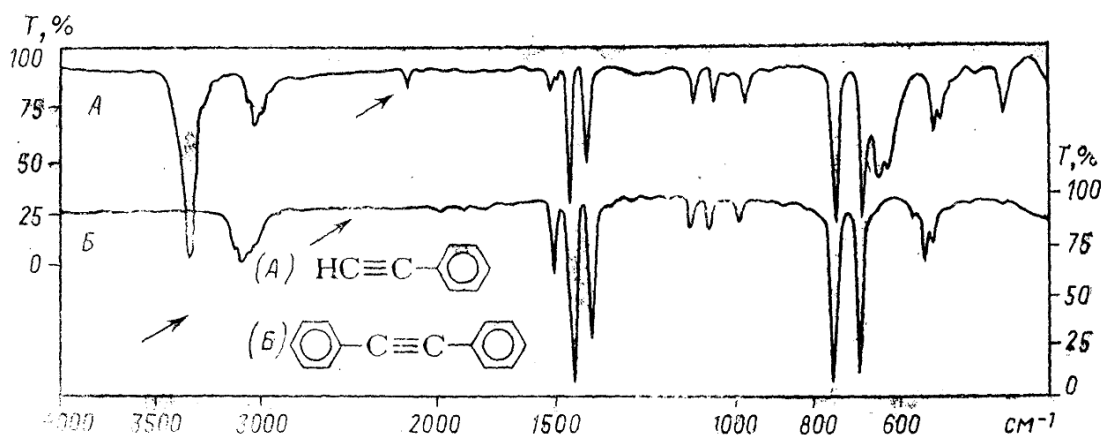
9. Berilgan IQ spektr ma'lumotlaridan foydalanib, 2-fenilbutin-3-ol-2 moddaning tebranish chastotalarini tahlil qiling.



10. Keltirilgan penten-3-on-2 IQ spektridagi tegishli tebranishlarni tahlil qilib aniqlang.



11. Rasmda berilgan fenilatsetilen va difenilatsetilen spektrlaridagi strelka bilan belgilangan tebranishlarni tahlil qiling va javobini aniqlang.



12. Metilbenzol, 1,4-dimetilbenzol, 1,3,5-trimetilbenzollarning YaMR-¹H spektrida δ 2,0 va 7,2 m.h. maydonida ikkitadan signallar qayd qilindi. Signallarning nisbiy intensivligi 3:5 (A), 3:2 (B), 3:1 (C) kabi bo'ldi. Qayd qilingan signallar qaysi (A, B, C) moddaga tegishli ekanligini toping.

13. $C_{17}H_{18}OSi$ tarkibli modda eritmasining YaMR- 1H spektrida 2 ta singlet signallar qayd qilindi. Bu qaysi modda ekanligini aniqlang va tuzilish formulasini yozing.

14. Ikki organik moddaning YaMR- 1H spektrida singlet (yakka) signallar: biridan δ 3,60 va ikkinchisidan 5,00 m.h. maydonida kuzatildi. Tarkibi bir xil $C_3H_6O_3$ bo'lgan bu moddalarning formulasini aniqlang va nomlang.

15. C_5H_{12} tarkibli moddaning YaMR- 1H spektrida yagona singlet signal δ 0,82 m.h. maydonida kuzatiladi. Uning tuzilish formulasini yozing va nomlang.

16. C_6H_{12} tarkibli moddaning YaMR- 1H spektrida yagona singlet signal δ 1,42 m.h. maydonida kuzatiladi. Uning tuzilish formulasini yozing va nomlang.

17. C_8H_{10} tarkibli uglevodorodning YaMR- 1H spektrida intensivlik nisbati 3:2 kabi signallar δ 2,12 va 7,2 m.h. maydonida kuzatiladi. Uning tuzilish formulasini aniqlang va nomlang.

18. C_8H_{10} tarkibli uglevodorodning YaMR- 1H spektrida nisbiy intensivligi 3:2:5 kabi uchta signallar δ 1,15 (triplet); 2,8 (kvadruplet); va 7,15 (kengaygan singlet) m.h. maydonlarida qayd etildi. Moddaning tuzilish formulasini yozib nomlang.

19. C_3H_7Br tarkibli uglevodorod hosilasining YaMR- 1H spektrida ikki signal mavjud: δ 1,9 (6H, dublet) va 4,3 (1H, multiplet). Modda formulasini aniqlang.

20. $C_6H_{10}O_4$ tarkibli moddaning YaMR- 1H spektrida intensivligi 3:2 kabi ikki signal mavjud; δ 1,25 (triplet) va 4,4 (kvadruplet). Moddaning formulasini aniqlang.

21. C_3H_6O tarkibli moddsaning geksandagi eritmasi UB spektrida $\lambda=279$ nm yutilish maksimumi kuzatiladi. Uning YaMR- 1H spektrida δ 2,00 m.h.dagi singlet signal qayd etildi. Mass-spektrometriya natijasiga ko'ra $m/z = 43$ (100 %), 42 (6 %), 27 (18 %) molekulyar ion cho'qqilari qayd qilindi. Shu moddaning tuzilish formulasini yozib bering.

23. C_3H_7Br tarkibli suyuqlikning UB spektri 200 nm dan yuqori sohada tiniq bo'lib, PMR spektroskopiyasi natijasida quyidagi signallar qayd qilindi: 6:1 nisbiy intensivlikdagi δ 1,7 (dublet) va 4,4 (septet) m.h. sohalarida rezonanslashuv, IQ spektroskopiyasi natijalariga ko'ra $\nu=1050, 1200, 1385, 1470, 2950$ sm^{-1} chastotalarida tebranishlar qayd qilingan bo'lsa, modda tuzilishini aniqlang.

24. $C_3H_7NO_2$ tarkibli modda berilgan. Uning UB spektrida $\lambda_{max}=280$ nm yutilish maksimumi kuzatiladi. PMR spektrida uchta signallar δ 1,1 (triplet), 1,9 (multiplet), 4,35 (triplet) m.h. maydonlarda 3:2:2 nisbatlarida rezonanslashadi. IQ spektrida $\nu=1385, 1520, 1465, 1480, 2970$ sm^{-1} teranish chastotalari bo'lsa, moddaning tuzilishini aniqlang.

25. C_3H_5N tarkibli moddaning PMR spektri olinganda δ 1,2 (triplet), 2,4 (kvadruplet) m.h. da signallar kuzatildi. Signallarning intensivligi 3:2 nisbatda. IQ

spektrida $\nu=1100, 1420, 1460, 2240$ va 3000 cm^{-1} tebranish chastotalari bo`lsa, uning struktura formulasi qanday bo`ladi?

26. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ tarkibli moddaning PMR spektrida δ 3,00 m.h. dagi singlet signal qayd etildi. Uning IQ spektrida $\nu=1400, 1800, 1920, 3000 \text{ cm}^{-1}$ valent tebranish chastotalari namoyon bo`ldi. Mass-spektrida $m/z=28, 56, 72, 102$ qiymatli molekulyar ion cho`qqilari olingan bo`lsa, modda tuzilishini yozib bering.

27. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ tarkibli moddaning UB spektrida 200 nm dan yuqorida yutilish kuzatilmaydi. Uning PMR spektrida 3:6:1 nisbatdagi δ 1,2 (dublet), 3,25 (singlet), 4,7 (kvadruplet) m.h. da uchta signal qayd qilingan. Shu moddaning IQ spektrida $\nu=1410$ (o`rta), 1490 (kuchsiz), 2930, 3000 (o`rta) cm^{-1} sohalaridagi tebranish chastotalari qayd qilindi. Modda tuzilishini izohlab bering.

28. $\text{C}_4\text{H}_8\text{OBr}_2$ tarkibli moddaning PMR spektrida δ 3,40 va 3,80 m.h. da ikkita teng intensivlikdagi multipletlar olindi. Uning IQ spektrida $\nu=1320, 1385, 1440, \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ sohalarida tebranish chastotalari qayd qilingan. Mass-spektrida $m/z=28, 108, 110, 136, 140$ qiymatli molekulyar-ion cho`qqilari olingan bo`lsa, uning tuzilishini aniqlang.

29. $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ moddaning UB spektri olinganda $\lambda_{\text{max}}=262 \text{ nm}$ yutilish maksimumi kuzatiladi. Uning PMR spektrida nisbiy intensivligi 3:4:1 bo`lgan δ 2,15 (singlet), 2,80 va 11,00 m.x. lardagi uchta signallar kuzatiladi. IQ spektrida $\nu=1360$ (o`rta), 1395 (kuchli), 1640 (intensiv) ~ 3000 (kengaygan o`rta) cm^{-1} sohalarida tebranish chastotalari bo`lsa, mass-spektrida $m/z=43, 55, 56$ massali molekulyar-ionlar cho`qqilari mavjud. Modda tuzilishini isbotlang.

30. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ tarkibli moddaning UB spektrida $\lambda_{\text{max}}=285 \text{ nm}$ yutilish maksimumi qayd qilindi. Uning PMR spektrida nisbiy intensivligi 6:3:1 bo`lgan δ 1,1 (dublet), 2,05 (singlet), 2,5 (septet) m.h. dagi uchta signallar kuzatiladi. IQ spektrida $\nu=1720, 3000 \text{ cm}^{-1}$ sohalarida tebranish chastotalari mavjud. Mass-spektrida $m/z=27, 43, 71, 86$, massali molekulyar-ionlarning cho`qqilari bor. Shularni tahlil qilib, modda tuzilishini aniqlang.

31. $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$ tarkibli birikmaning UB spektri 200 nm dan yuqorida tiniq bo`lib, uning PMR spektrida nisbiy intensivligi 9:2:2 bo`lgan δ 0,85 (singlet), 1,10 (singlet), 2,3 (kengaygan singlet) m.h. dagi 3 signallar kuzatiladi. IQ spektridagi tebranish chastotalari $\nu=1370, 1435, 1560, \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ sohasiga to`g`ri keladi. Mass-spektrida $m/z=30, 41, 55, 57, 71, 72, 87$ miqdorli molekulyar-ionlarning cho`qqilari bor bo`lsa, uning tuzilishini aniqlang.

32. Organik galogenli moddaga natriy sulfidi ta`sir e`tib olingan olingan birikmaning PMR spektrida ikkita singlet signallar δ 2,85 va 7,5 m.h. maydonlarida 2:5 nisbatda qayd qilindi. Uning IQ spektridagi $\nu=800, 1250, \sim 1400, \sim 1500, \sim 1590$ (kuchsiz), 2850, 3060 cm^{-1} sohalarida kuzatilsa, modda formulasini toping.

33. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ moddaning UB spektrida $\lambda_{\text{max}}=278 \text{ nm}$ yutilish maksimumi kuzatiladi. Uning PMR spektrida 3:2:3:2 nisbiy intensivlikdagi δ 0,95 (t.), 1,6 (m.), 2,1 (s.), 2,85(t) m.h. maydonlarida signallar kuzatildi. IQ spektrida $\nu=2855$ (kuchli), 2930 (kuchli), 2865 (o`rta), 1725 (kuchli), 1430 (o`rta), 1370 (o`rta), 1170

(o`rta) sm^{-1} tebranish chastotalari bor bo`lsa, modda tuzilishini isbotlang.

34. $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ modda UB spektrida yutilish maksimumiga ega emas. PMR spektrida uchta singlet signallar 6:1:1 nisbatlarida δ 1,50, 2,61, 4,2 m.h. maydonlarida kuzatiladi. IQ spektridagi $\nu=2950$ (kuchli), 3300, 3500 sm^{-1} sohalaridagi (kengaygan o`rta) tebranishlar bo`lsa, uning tuzilishini aniqlang.

V. GLOSSARIY

Termin	O'zbek tilidagi sharhi	Ingliz tilidagi sharhi
coordination number	Koordinasion son. Qo'shni atom bilan ikkinchi atomning bilan bevosita bog' hosil qila olish xususiyati.	The number of adjacent atoms to which an atom is directly bonded.
Somplex ion (complex)	Kompleks ion (kompleks). Metall ionining Lyuis asoslari (ligand) bilan bog'langan jamlanma.	Somplex ion (complex). An assembly of a metal ion and the Lewis bases (ligands) bonded to it.
Donor atom	Donor atom. Metall bilan bog' hosil qiladigan atom.	The atom of a ligand that bonds to the metal.
Outer spere	Tashqi sfera - kompleks birikmaning ichki sferasini tashqarisida joylashgan ionlar	Outer spere is a spehere which is behind limits of inner sphere
Chelating ligands	Xelatlar - ichki sferada polidentant ligandlardan sikllar hosil bo'lgan kompleks birikmalar	Chelating ligands are polidentant ligands forming cycles in inner sphere of the complex compounds
X-ray diffraction	Rentgen nurlarining difraksiyasi – rentgen nurlanishdagi to'lqin uzunligini qo'llagan holda difraksion rasm orqali kristall qattiq jismlarning tuzilishini aniqlash usuli.	X-ray diffraction is method for establishing structures of crystalline solids using singe wavelength X-rays and looking at diffraction pattern
Superconductor	O'ta o'tkazuvchi – elektr tokini qarshiliksiz o'tkazuvchi moddalar.	Superconductor are substances passing electrical current without resistance.
Critical temperature	Kritik temperatura – moddada o'ta o'tkazuvchanlik xossasi paydo bo'ladigan temperaturaning qiymati	Critical temperature is temperature of substence at which propreties of super conductivity have appeared

Critical magnet field	Kritik magnit maydon – kritik temperaturadagi magnit maydonining qiymati	Critical magnet field is magnet field at critical temperature.
dissociation	Eritmadagi ionlarga ajralgan xolatdagi zarrachalar	Breaking down of a compound into its components to form ions from an ionic substance.
ionization	Turli energiyalar ta'sirida neytral molekulani zaryadlangan ionlar utish. (Perexod neytralnoy molekuly v zaryajennyye chastisy pod deystviyem razlichnykh elektronov, energiy i t.d.)	a process by which a neutral atom or molecule loses or gains electrons, thereby acquiring a net charge and becoming an ion; occurs as the result of the dissociation of the atoms of a molecule in solution or of a gas in an electric field.
Nanocrystals (Nanokristallar)	Nano o'lchamdagi yarimo'tkazgich kristallar deb ham ataladi. Nanokristallar istalgan joydan bir necha yuzdan o'n mingtagacha atomning kristallanishi natijasida hosil bo'ladigan, "klaster" nomi bilan tanilgan agregatlardir	Also known as nanoscale semiconductor crystals. Nanocrystals are aggregates of anywhere from a few hundred to tens of thousands of atoms that combine into a crystalline form of matter known as a "cluster."
Nanocomposite (Nanokompozit)	Tarkibida kamida bitta nano o'lchamdagi ikki va undan ortiq komponentdan tashkil topgan material. Nanozarrachalar boshqa bir qattiq materialda disperslangan	A material composed of two or more substances, of which at least one has a nanoscale dimension, such as nanoparticles dispersed throughout another solid material.
Carbon nanotube (Uglerod nanotrubbkasi)	Silindrik shaklga ega uglerod molekulasini. Uglerod nanotrubbkasining (CNT) tuzilishi va kimyoviy bog'lari unga	Carbon molecule with a cylindrical shape. The structure and chemical bonds of CNTs result in unique strength, electrical, and

	noyob qattqlik, elektrik va termik xususiyatlarni beradi	thermal properties.
Colloid (Kolloid)	Bir muhitda nano- yoki mikrozarrachalarning cho'kmaga tushmagan holatda bo'lishi; kolloidlarga gel, aerosol va emulsiyalar kiradi	Nanoscale or microscale particles suspended in another medium; colloids include gels, aerosols, and emulsions
Binding Energy (Bog'lanish energiyasi)	Atomyadrosining, uning tarkibiy qismlarini tashkil qiluvchi nuklonlarga parchalanishi uchun talab qilinadigan energiyami qadriyadronin g bog'lanish energiyasi deyiladi	The amount of energy required to break the nucleus of an atom into its constituent nucleons is called binding energy of the nucleus.
calibration	Analitik signalni konsentrasiyaga tugri proporsionallik grafigi (Pryamoproporsionalnaya zavisimost konsentrasiy ot razlichnykh analiticheskix signalov)	the checking, adjusting, or systematic standardizing of the graduations of a quantitative measuring instrument.
The dimerization of radicals	Diasetilenlar hosil bo'lishi bilan boradigan terminal alkinlar ikkita radikalining o'zaro ta'siri	The interaction of two radicals terminal acetylenes to form acetylene
Radioactivity (Radioaktivlik)	Ba'zi og'ir element atomlari b eqaror yadrolarining radioaktiv nurlanish orqali o'zidan parchalanish hodisasi garadioaktivlik deyiladi.	The phenomenon of spontaneous disintegration of an unstable nuclei of certain heavy elements with the emission of some radioactive radiation is called radioactivity
electrochemical cell	Elektronlar xarakati natijasida paydo bulgan elektr toki	Gives an electric current with a steady voltage as a result of an electron transfer reaction.
Atomic force microscope	Kichik va yumshoq keramik yoki yarim	A scientific instrument that can generate images of

<p>(Atom kuch mikroskopi)</p>	<p>o'tkazgich namunayuzasining xususiyatlaridan kelib chiqqan holda yaqinlashish yoki sekin-astauzoqlashish orqali fizik yuzadan anoo'lchamdag iqlismlarni (detallarni) suratga olib beraoladigan va o'g'ishlarni lazeryordamida ko'rish mumkin bo'lgan ilmiy qurilmalar</p>	<p>nanoscale details on a physical surface by scanning a tiny, flexible ceramic or semiconductor probe just above the surface—where it will be attracted or repelled slightly by features on the surface, and the deflection can be detected with the laser.</p>
<p>electromagnetic spectrum</p>	<p>Spektrning ultrabinafsha va ko'rinuvchi qismlarida joylashgan yutilish spektrlari molekulaning elektron holatlari o'rtasidagi o'tishlar hisobiga hosil bo'ladi, shuning uchun ham ularni elektron yutilish spektrlari deyiladi.</p>	<p>Complete range of wavelengths which light can have. These include infrared, ultraviolet, and all other types of electromagnetic radiation, as well as visible light.</p>

VI. ADABIYOTLAR RO'YXATI

I. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining asarlari

1. Mirziyoyev Sh.M. Buyuk kelajagimizni mard va olijanob xalimiz bilan birga .uramiz. – T.: “O'zbekiston”, 2017. – 488 b.
2. Mirziyoyev Sh.M. Milliy tara..iyot yo'limizni .at'iyat bilan davom ettirib, yangi bos.ichga ko'taramiz. 1-jild. – T.: “O'zbekiston”, 2017. – 592 b.
3. Mirziyoyev Sh.M. Xalimizning roziligi bizning faoliyatimizga berilgan eng oliy ba.odir. 2-jild. T.: “O'zbekiston”, 2018. – 507 b.
4. Mirziyoyev Sh.M. Niyati ulu. xal.ning ishi .am ulu., .ayoti yoru. va kelajagi farovon bo'ladi. 3-jild.– T.: “O'zbekiston”, 2019. – 400 b.
5. Mirziyoyev Sh.M. Milliy tiklanishdan – milliy yuksalish sari. 4-jild.– T.: “O'zbekiston”, 2020. – 400 b.

II. Normativ huquqiy hujjatlar

6. O'zbekiston Respublikasining Konstitusiyasi. – T.: O'zbekiston, 2018.
7. O'zbekiston Respublikasining 2020 yil 23 sentyabrda .abul .ilingan “Ta'lim to'.risida”gi O'R.-637-sonli .onuni.
8. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2015 yil 12 iyun “Oliy ta'lim muasalarining raxbar va pedagog kadrlarini .ayta tayyorlash va malakasini oshirish tizimini yanada takomillashtirish chora-tadbirlari to'.risida”gi PF-4732-sonli Farmoni.
9. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017 yil 7 fevral “O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha .arakatlar strategiyasi to'.risida”gi 4947-sonli Farmoni.
10. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017 yil 20 aprel "Oliy ta'lim tizimini yanada rivojlantirish chora-tadbirlari to'.risida”gi P.-2909-sonli .arori.
11. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2018 yil 21 sentyabr “2019-2021 yillarda O'zbekiston Respublikasini innovasion rivojlantirish strategiyasini tasdi.lash to'.risida”gi PF-5544-sonli Farmoni.

12. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 27 may "O'zbekiston Respublikasida korrupsiyaga qarshi kurashish tizimini yanada takomillashtirish chora-tadbirlari to'rtisida"gi PF-5729-son Farmoni.

13. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 17 iyun "2019-2023 yillarda Mirzo Ulubek nomidagi O'zbekiston Milliy universitetida talab yuqori bo'lgan malakali kadrlar tayyorlash tizimini tubdan takomillashtirish va ilmiy salohiyatini rivojlantirish chora-tadbirlari to'rtisida"gi P.-4358-sonli qarori.

14. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 27 avgust "Oliy ta'lim muassasalari raqab va pedagog kadrlarining uzluksiz malakasini oshirish tizimini joriy etish to'rtisida"gi PF-5789-sonli Farmoni.

15. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 8 oktyabr "O'zbekiston Respublikasi oliy ta'lim tizimini 2030 yilgacha rivojlantirish konsepsiyasini tasdiqlash to'rtisida"gi PF-5847-sonli Farmoni.

16. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2020 yil 12 avgust "Kimyo va biologiya yo'nalishlarida uzluksiz ta'lim sifatini va ilm-fan natijadorligini oshirish chora-tadbirlari to'rtisida"gi P.-4805-sonli qarori.

17. O'zbekiston Respublikasi Prezidenti Shavkat Mirziyoyevning 2020 yil 25 yanvardagi Oliy Majlisga Murojaatnomasi.

18. O'zbekiston Respublikasi Vazirlar Mahkamasining 2019 yil 23 sentyabr "Oliy ta'lim muassasalari raqab va pedagog kadrlarining malakasini oshirish tizimini yanada takomillashtirish bo'yicha qo'shimcha chora-tadbirlar to'rtisida"gi 797-sonli qarori.

III. Maxsus adabiyotlar

19. Tojimumammedov S. Zamonaviy organik kimyo. Malaka oshirish kursining talabchilari uchun o'quv qo'llanma. Toshkent, "Mumtoz so'z", 2019 y.

20. Tojimumammedov S. Organik birikmalarning tuzilishi va reaksiyaga kirishish qobiliyati. Toshkent, "Mumtoz so'z", 2019 y.

21. Shoxidoyatov M., Xo'janioyov O', Tojimumammedov S. Organik kimyo. Universitetlar uchun darslik. Toshkent, "Fan va texnologiya". 2014 yil.

22. *Advances in Physical Organic Chemistry*. Explore book series content. Latest volumes: Volume 53, pp. 2–104 (2019); Volume 52, pp. 2–143 (2018); Volume 51, pp. 2–219 (2017)
23. Реутов О.А., Курц А.А., Бутин К.П. *Органическая химия, в 4-х частях.*- М.: Бинوم. Лаборатория знаний, ч. 1 3-е изд., 2007. 567 с.; ч. 2 3-е изд. 2007. 623 с.; ч. 3 2004. 544 с.; ч. 4 2004, 726 с.
24. Травень В.Ф. *Органическая химия.*- М.: ИКЦ Академкнига, 2008. Том 1. 727 с.; Том 2. 582 с.
25. Нейланд О.Я. *Органическая химия.*- М.: Высшая школа, 1990. 751 с.
26. *Химическая энциклопедия в пяти томах.*- М.: Научная издательство “Большая Российская энциклопедия”. Том 1. 1988. 623 с.; Том 2. 1990. 671 с.; Том 3. 1992. 639 с.
27. Solomons, T.W. Graham, *Fundamentals of Organik chemistry*, 4 th editon, John Wiley& Sons, Inc., New York, 1994
28. Моррисон Р., Бойд Р. *Органическая химия. Пер. с англ.*-М.: Мир, 1974. 1132 с.
29. Робертс Дж., Касерио М. *Основы органическая химии. Пер. с англ.*-М.: Мир, 1978, 1, 842 с., 2, 888 с.
30. Потапов В.М. *Стереохимия.*- М.: Химия, 1988. 463 с.
31. Нифантьев Э.Е., Миллиареси Е.Е. *Курс органической химии. часть 1.*- М.: Прометей, 1993. 312 с.
32. Березин Б.Д., Березин Д.Б. *Курс современной органической химии.*- М.: Высшая школа, 1999. 768 с.
33. Грандберг И.И. *Органическая химия.* - М.: Дрофа, 2002. С. 325-328.
34. Стародубцев Д.С. *Органическая химия.* - М.: ВШ. - 1991.- С. 287-295.
35. *Сборник задач по органической химии*, под ред. А.Е. Агрономова, Издательство МГУ, 2000. 160 с.
36. Грандберг И.И. *Практические работы и семинарские занятия по органической химии.* - М.: Дрофа, 2001. С. 218-224; 365-366.

37. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. 4-е изд. Пер. с англ.- М.: Химия, 1991. 447 с.
38. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. 2-е изд.- Л.: Химия, 1991. 559 с.
39. Пацак Й. Органическая химия. – М.: Мир, 1986. – С. 145-149.

IV. Internet saytlar

40. <http://edu.uz> – O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi
41. <http://lex.uz> – O'zbekiston Respublikasi .onun .ujjatlari ma'lumotlari milliy bazasi
42. <http://bimm.uz> – Oliy ta'lim tizimi pedagog va ra.bar kadrlarini .ayta tayyorlash va ularning malakasini oshirishni tashkil etish bosh ilmiy-metodik markazi
43. <http://ziyonet.uz> – Ta'lim portali Ziyonet
44. <http://natlib.uz> – Alisher Navoiy nomidagi O'zbekiston Milliy kutubxonasi
45. www.chemnet.ru – ximicheskaya informatsionnaya set (Rossiya).
46. <http://www.chemspider.com/> – Ximicheskix soyedineniy i smesey, prinadlezhashchaya korolevskomu ximicheskomu obshchestvu Velikobritanii.
47. <http://www.natlib.uz> – Alisher Navoiy nomidagi O'zbekiston Milliy kutubxonasi