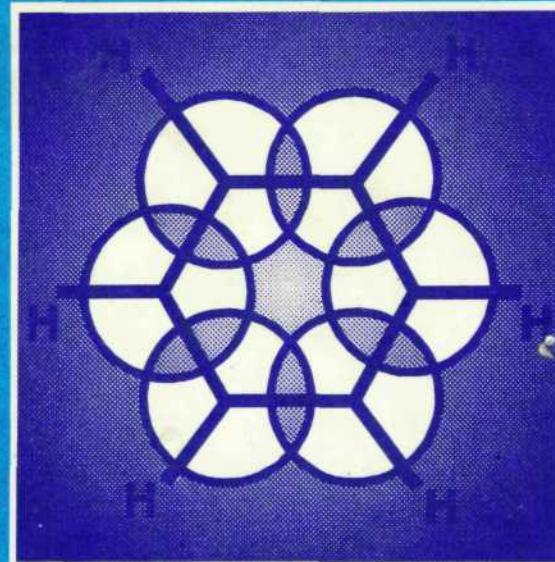


З. СОБИРОВ

ОРГАНИК КИМЁ



"ЎЗБЕКИСТОН"

Такризчилар — ЎзР ФА мухбир аъзоси, кимё фанлари доктор профессор М. А. АСКАРОВ ва кимё фанлари доктори, профессор Э. Х. ТИМБЕКОВ

Мухаррир — Р. С. Тоирова

СЎЗ БОШИ

Органик кимё фани хозирги вактда халқ хўжалигининг хамма соҳаларига, шу жумладан, тўқимачилик ва енгил саноат тармокларига ҳам кириб келди. Тўқимачилик, полиграфия ва енгил саноат маҳсулотлари ҳамда ҳом ашёларининг асосий кисмини органик бирикмалар ташкил этади. Масалан, пахта, жун, ипак, кимёвий ва сунъий толалар, тўқимачилик ва полиграфия материалларига ранг бериш учун ишлатиладиган турли хил бўёклар, табиий ҳамда сунъий чарм ва хоказолар ана шулар жумласидандир.

Ўкув кўлланмада баён этилган маълумотлар «Органик кимё» курси бўйича мавжуд дастур асосида ёзилган. Унда органик бирикмаларнинг синфларга ажратилиши, шунинdek, уларнинг гомологик катори, изомерияси ва номенклатураси билан бирга тўқимачилик ва енгил саноатда ишлатиладиган ҳом ашёнинг кимёвий тузилиши ва хоссалари ҳакида ҳам сўз юритилган. Айниқса табиий, сунъий ва кимёвий толаларга, турли бўёкларга, юкори молекулали бирикмаларга, уларнинг тўқимачилик ва енгил саноатда ишлатилишига алоҳида аҳамият берилган.

Мазкур ўкув кўлланмани ёзишда муаллиф ўзининг Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институти кимё-технология факультетида «Органик кимё» фанини ўқитниш борасида тўплаган кўп йиллик тажрибаларига таянган.

Муаллиф мазкур китоб кўлёзмасини ўқиб чикиб, ўзларининг кимматли фикр ва мулоҳазаларини билдирган Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг мухбир аъзоси М. А. Аскаров, кимё фанлари доктори, профессор Э. Х. Тимбеков, техника фанлари доктори Э. З. Зокирова

ISBN 5-640-02073-3

С 1705000000-62
M351(04)96 99

© «ЎЗБЕҚИСТОН» нашриёти, 1999

ва ТошДУ «Органик кимё» кафедраси мудири, профессор А. Й. Иўлдошевга чукур миннатдорчилек изхор этади.

Ўкув кўлланма кимё-технология ихтиососликлари бўйича таълим олаётган талабалар учун ўзбек тилида биринчи марта нашр этилаётганлиги сабабли унда айрим камчиликлар бўлиши мумкин.

Шунинг учун мазкур китоб хакидаги фикр ва мулоҳазаларингизни қўйидаги манзилгоҳга юборишингизни сўраймиз:
Тошкент 700129, Навоий кўчаси, 30. «Ўзбекистон» нашриёти.

ОРГАНИК КИМЁ ФАНИ ВА УНИНГ РИВОЖЛАНИШ ТАРИХИ

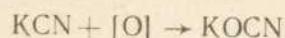
ОРГАНИК КИМЁНИНГ ХАЛҚ ХЎЖАЛИГИДАГИ АҲАМИЯТИ

Таркибида углерод атоми бўлган бирикмаларга органик бирикмалар дейилади, бу хил бирикмаларни ўрганадиган фан эса органик кимё деб аталади. Лекин таркибида углерод атомини саклаган баъзи бир оддий органик моддалар (CO , CO_2 , CS_2 цианид ва карбонат кислоталарнинг тузлари ва бошқалар) нинг хоссалари анорганик бирикмаларнига ўхшаш бўлгани учун улар умумий ва анорганик кимё курсларида ўрганилади. Шунинг учун ҳам органик кимё фанини углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари кимёси деб юритса бўлади. Чунки уларнинг таркибида Менделеев даврий жадвалидаги барча элементлар бор.

Органик бирикмалар одамларга қадимдан маълум бўлиб, улар ўсимликлардан тоза ҳолда этил спиртни, сирка кислотани, баъзи бир бўёкларни ажратиб олишини билганлар. Кейинчалик одамлар совун пишириш, матоларни бўяш жараёнини ва бошқаларни ўргангандар. Лекин ажратиб олинган органик моддалар аралашма ҳолида бўлган. Органик моддалар факат XVIII асрнинг охиридана соғ ҳолда, масалан, мочевина, вино, олма ва лимон кислоталари олинган.

Атокли швед кимёгари И. Я. Берцелиус (1779—1848) фанда «Vis vitalis» — «ҳаётй куч» назариясини илгари сурди. У «ўсимлик ва ҳайvon организмларида ҳаёт мавжуд экан, уларда моддаларнинг синтези жонсиз табиатдагига караганда бошқача бўлиб, қандайдир «ҳаётй куч» нинг таъсирида содир бўлади», дейди. 1828 йилда Берцелиуснинг шогирди немис олими Ф. Вёлер лаборатория шаронтида жонли организмларнинг ҳаётй маҳсулоти бўлган

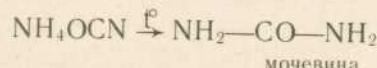
мочевинани лаборатория шароитида синтез килиб олишга мұваффак бўлди. Бунинг учун у аввал калий цианатни хосил килган:



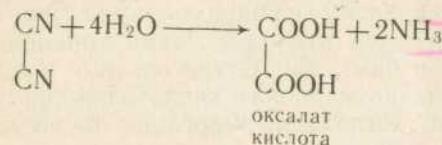
Сўнгра калий цианатни аммоний сульфат таъсирида парчалаб, аммоний цианат хосил килган:



аммоний цианатни қиздириб мочевина олган:



Бундан ташкари, у лаборатория шароитида ўсимликлар организмида учрайдиган оксалат кислотани хам синтез килган:

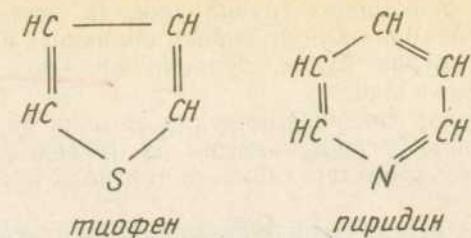


Кейинчалик органик синтезнинг мұваффакиятлари «Vitis vitalis» назариясининг тубдан нотўғри эканлигини ишботлади.

1842 йили рус кимёгари Н. Н. Зинин нитробензолни қайтариб, анилин олди, 1845 йили немис олими Кольбе писта күмир, хлор, олтингугурт ва сув ёрдамида сирка кислотасини ва 1854 йили француз кимёгари Бертло ёғ ва бошка органик бирикмаларни синтез килдилар.

1861 йилда рус олими А. М. Бутлеров оддий чумоли альдегидидан шакарсизон моддаларни синтез килди. 1868 йилда Гребе ва Либерманлар табиий бўёқ — алозринни синтез килдилар. Шу вактгача бу бўёқ марен ўсимлиги илдизидан олинар эди.

Шундай килиб, «хаёттй кўч» таъсирисиз хар хил анерганик ва органик бирикмаларни синтез килиб олиш мумкинлиги ишботланди. Бу эса ўз навбатида органик кимёфанининг ривожланишига ижобий таъсир килди. Айникса, 1861 йили Козон университети профессори А. М. Бутлеров томонидан органик моддалар кимёвий тузилиши назариясининг яратилиши органик кимёфанининг равнак топишида оламшумул ахамият каеб этди. Бу назария шу соҳадаги илмий тадқикот ишларининг ривожланишига асос солди.



Булардан ташкари, хар бир синф бирикмадаги битта ёки бир неча водород бошқа атомларга ёки атомлар групласига, яъни функционал группага ўрин алмашса, органик бирикмаларнинг яна бир неча хил синфлари хосил бўлади. Углеводородлардан битта водород атоми чиқарилса, углеводород колдиги — радикали колади. Радикал «R» ҳарфи билан белгиланади. Масалан:

Углеводородлар	$R - H$
Углеводород радикали	$R -$
Галогенли ҳосилалар	$R - X$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{F}$)
Спиртлар	$R - OH$
Альдегидлар	$R - C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$
Кетонлар	$R - C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow R \end{matrix}$
Кислоталар	$R - C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$
Оддий эфирлар	$R - O - R$
Мураккаб эфирлар	$R - C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O - R \end{matrix}$
Нитробирикмалар	$R - NO_2$
Аминобирикмалар	$R - NH_2$
Сульфобирикмалар	$R - SO_3H$
Металлорганик бирикмалар	$R - Me, R - Me - NaI$
Азо- ва дигазобирикмалар	$Ar - N=N - Ar$ $Ar - N=N - X$

Хар бир функционал группа алоҳида синф бирикмани ифодалайди. Агарда органик бирикмада иккита ва ундан кўп функционал группа бўлса, буларни аралаш функционал бирикмалар дейилади.

Энди хар бир синфга тааллукли органик бирикмаларни алоҳида-алоҳида ўрганиб чикамиз. Бу максадда назарий ва аникланган маълумотлар қўйидаги тартибда кўриб чикилади:

- ўрганилаётган синф бирикманинг ифодаси ва умумий формуласи;
- тузилиши; в) номенклатураси ва изомерияси; г) олиниш усуллари; д) физик ва кимёвий хоссалари; е) алоҳида вакиллари ва халқ хўжалигида ишлатилиши.

1984-
2003-
12. 11.

Дадаев
Мухаммад.
11.11.2003
160Б

АЦИКЛИК (ОЧИҚ ЗАНЖИРЛИ) БИРИКМАЛАР

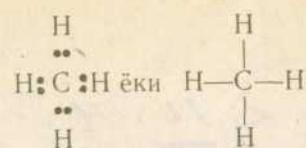
Органик кимё фанини ўрганишни биз углеводородлардан бошлаймиз, чунки углеводородлар энг содда бирикмалар бўлиб, фактат углерод ва водород элементларидан ташкил топгандир. Молекулаларда углерод атомларининг водород атомларига нисбати ва углерод-углерод бояганишининг табиатига ва тузилишига караб углеводородлар бир неча турга — очик занжирили, ёник занжирили (карбоциклик), тўйинган, тўйинмаган ва бошкаларга бўлинади.

ТЎЙИНГАН АЦИКЛИК УГЛЕВОДОРОДЛАР [ПАРАФИНЛАР ЕКИ АЛКАНЛАР]

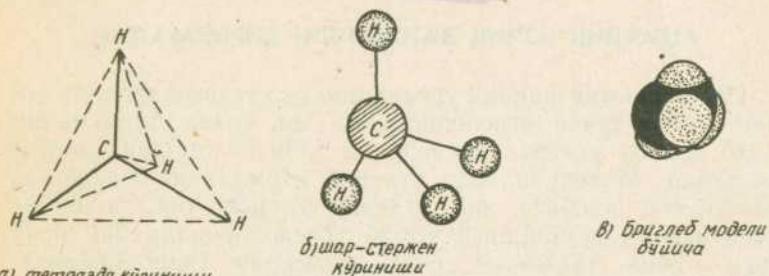
Углерод атомлари ўзаро бир-бири билан оддий ковалент (σ -бояг) боягланган ва колган валентликлари водород билан тўйинган органик бирикмаларга тўйинган углеводородлар — алканлар деб айтилади. Тўйинган углеводородларда углерод атомлари биринчи валентлик ҳолатда (sp^3 — гибридланган ҳолатда) бўлиб, углерод занжирини хосил қилишда сарф бўлмаган валентлик бирликлари водород атомлари билан тўла тўйинган бўлади. Шунинг учун ҳам уларни тўйинган углеводородлар дейилади.

Тўйинган углеводородларнинг биринчи ва энг содда вакили CH_4 — метандир. Шунинг учун ҳам бу углеводородларни метан каторидаги углеводородлар деб ҳам юритилади.

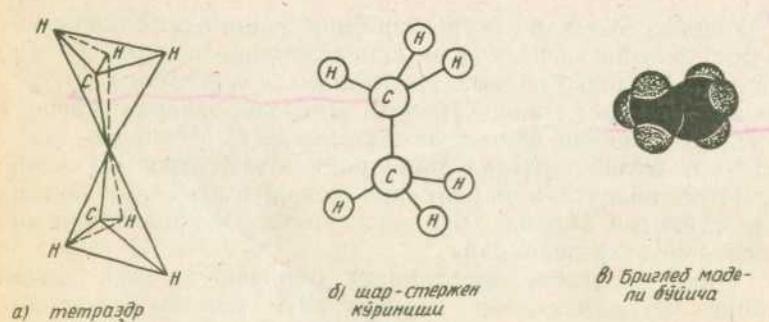
Метан молекуласининг тузилишини электрон (октет) формулада қўйидагича ифодалаш мумкин:



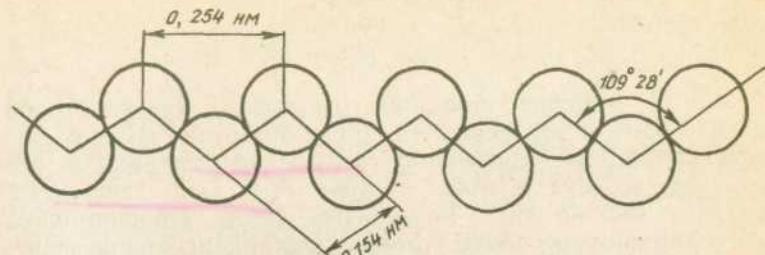
Октет формулада молекула ҳосил қилишда иштирок киладиган атомларнинг ташқи электронлари ифодаланган. Бу жуфт электронлар атомлар орасида кимёвий боғланиш ҳосил килди ёки бўш холатда колади. Углерод атомининг sp^3 — гибридланишида унинг тўртта электрон арбиталлари ўзаро $109^{\circ}28'$ бурчак остида харакат килади. Метан ва этан молекуласида атомларнинг фазодаги жойланиши тетраэдрик ва шар стержен кўринишда (1,2-расмлар) ифодаланади. Бриглеб молелида бу бурчак якъол кўриниб турибди, чунки модел атомларнинг ковалент ва Ван-дер-Вальс радиусининг ҳақиқий нисбатига қараб тайёрланган (3-расм).



1-расм. Метан молекуласининг фазовий тузилиш модели.

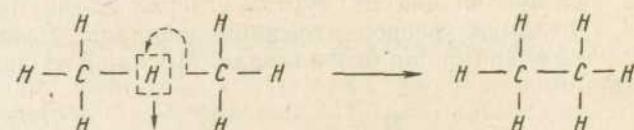


2-расм. Этан молекуласининг фазовий тузилиш модели.

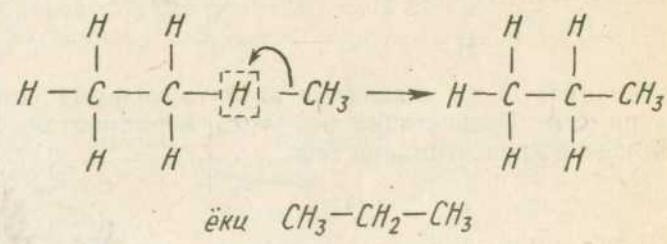


3-расм. Тўйинган углеводородлар занжирининг умумий кўриниши.

Агарда метан молекуласидаги битта водородни метил — CH_3 — группага алмаштирасак, тўйинган углеводороднинг кейинги вакили — этан ҳосил бўлади:



Этан молекуласини фазовий тузилиши қўйидагича ифодаланади. Этан молекуласидаги битта водород метил — CH_3 группага алмаштирилса, тўйинган углеводороднинг навбатдаги вакили — пропан ҳосил бўлади:



ёки $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Шундай қилиб, пропан этандан, этан эса метандан CH_2 группага фаркланди. Демак, ҳар бир тўйинган углеводород вакилига CH_2 группани кўшсак, кейинги вакил ҳосил бўлар экан. Буларни гомологлар ва CH_2 — группани эса гомологик фарқ дейилади. Улар ўз навбатида қўйидаги гомологик каторни ҳосил киладилар. Умумий формуласи — $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

CH_4 — метан
 C_2H_6 — этан

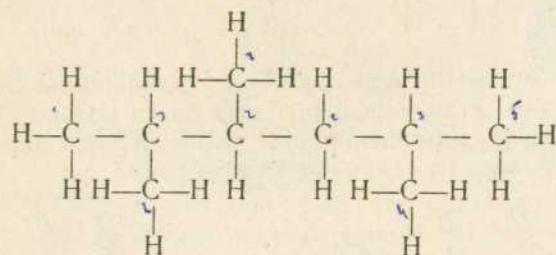
C_6H_{14} — гексан
 C_7H_{16} — гептан

C_3H_8 — пропан
 C_4H_{10} — бутан
 C_5H_{12} — пентан

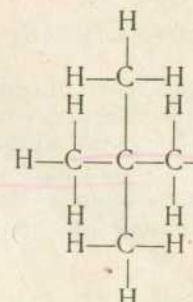
C_8H_{18} — октан
 C_9H_{20} — нонан
 $C_{10}H_{22}$ — декан ва х. к.

Демак, кимёвий тузилиши жиҳатидан ўхшаш бўлиб, таркиби бўйича бир-биридан бир ёки бир неча CH_2 группага фарқ қиладиган бирикмалар гомологлар дейилади (гомолог — грекча сўз бўлиб, homus — бир хил, тенг деган маънони билдиради). Гомологик катор вакилларининг физик-кимёвий хоссалари углеводородларнинг жойланишига кўра ўзгариб боради. Бу ҳол табиатнинг умумий конуни — микдорнинг сифатга ўтиш конуни учун яккол мисолдир.

Агар углерод атоми бирикмада ўзидан бошқа факат битта углерод атоми билан боғланган бўлса, уни бирламчи углерод атоми дейилади. Шунингдек, иккита углерод атоми билан боғланса иккиламчи, учта углерод атоми билан боғланса учламчи ва ниҳоят, тўртта углерод атоми билан боғланса тўртламчи углерод атомлари дейилади. Улар II, III ва IV ракамлари билан белгиланади. Масалан, қуйидаги бирикмада



5 та бирламчи, 1 та иккиламчи ва 3 та учламчи углерод атомлари бор. Неопентанда эса 4 та бирламчи ва 1 та тўртламчи углерод атомлари бор:



*Роғонов
Жумадаев
Мубор*

Агар углеводороддан битта ёки бир неча водород атомини ажратиб олсак, углеводород радикали ҳосил бўлади (радикал лотинча сўз бўлиб, radix — асос — негиз демакдир). Углеводород молекуласидан битта водород атоми ажратиб олинса, бир валентли — бирламчи радикал ҳосил бўлади. Шунингдек, иккиламчи (озод валентлик иккиламчи углеродда ва учламчи (озод валентлик учламчи углерод атомида) радикаллар мавжуд. Масалан:

$-CH_3$ — бирламчи бир валентли радикал (метил).

$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -CH- \\ | \\ CH_3 \end{array}$ — иккиламчи бир валентли радикал (изопропил),

$-C(CH_3)_3$ — учламчи бир валентли радикал (учламчи бутил),

$\begin{array}{c} >CH_2 \\ | \\ >CH- \\ | \\ CH_3 \end{array}$ — иккиламчи икки валентли радикал (метилен).

Бир валентли углеводород радикалларни алкиллар дейилади ва қискача R ёки АІК ҳарфлари билан белгиланади. Бир валентли углеводород радикалларининг умумий формуласи C_nH_{2n+1} .

Эркин холда радикалларни ажратиб олиш мумкин эмас, лекин мураккаб углеводородлар ва бошқа органик бирикмаларга ном беришда радикаллар ҳақидаги тушунчадан фойдаланиш мумкин. Радикалларнинг номи тегишли тўйинган углеводородлар номидаги «ан» кўшимчаси ўрнига «ил» кўшимчасини кўшиб ўқиши билан ҳосил қилинади (1- жадвал).

1- жадвал

Радикал	Формула	Радикал	Формула
Метил	CH_3-	Пропилен	$CH_3-CH_2-CH_2<$
Метилен	$CH_2<$	Изопропил	$CH_3-CH-CH_3$
Метин	$CH <$	н — бутил	$CH_3-(CH_2)_2-CH_2-$
		Изобутил (бирламчи изобутил)	$CH_3-CH-CH_2-$
			CH_3
Этил	CH_3-CH_2-	Иккиламчи бутил	$CH_3-CH_2-CH_3$
Этилиден	$CH_3-CH<$	Учламчи бутил	$(CH_3)_3-C-$
Этилидин	$CH_3-C <$	н — пентил ёки н — амид	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$ $-CH_2-$

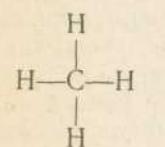
НОМЕНКЛАТУРАСИ ВА ИЗОМЕРИЯСИ

Тўйинган углеводородларнинг биринчи тўртта вакили — метан, этан, пропан ва бутан тасодифий ном билан аталган бўлиб, колган гомологлари углерод микдорини грекча сон билан ракамланади ва -ан кўшимчаси кўшиб ўқилади. Масалан, бешта углеродли углеводородни пентан, олтига углерод атомли углеводородни гексан ва ҳоказо.

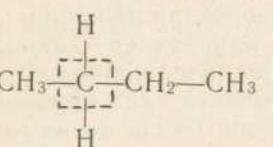
Тўйинган углеводородларни номлашда, асосан иккита номенклатурадан — рационал ва систематик номенклатурадан фойдаланилади. Рационал номенклатурага кўра, барча тўйинган углеводородларни метанинг хосиласи деб, яъни метандаги битта ёки бир нечта водород атомларини углеводород радикалига ўрин алмашинишидан хосил бўлган бирикма деб каралади.

Углеводород молекуласидаги энг кам водород атоми билан боғланган углерод атоми метан деб кабул килинади. Углеводородни номлашда радикаллар номига метан сўзи кўшиб ўқилади. Агарда радикалларнинг бир нечтаси бир хил бўлса, уларнинг номларидан олдин тегишли грек сонлари: ди(икки), три(уч), тетра(тўрт), пента(5) ва ҳоказо кўйилиб ўқилади.

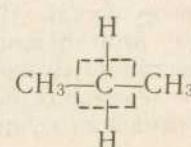
Масалан:



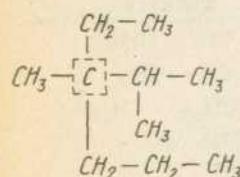
метан



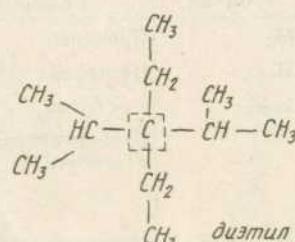
метил этил метан



диметил метан



метил этил изопропил
пропил метан

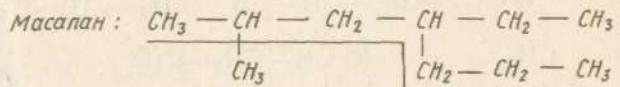


диэтап диизопропил
метан

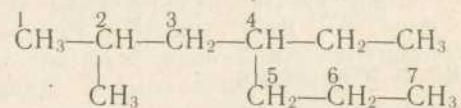
Тармоқланган юкори молекулали тўйинган углеводородларни бу усулда номлаш анча кийин. Шунинг учун хам хозирда органик бирикмалар асосан систематик номенклату-

ра бўйича номланади. Бунинг учун қўйидаги қондага риоя килинади:

1. Углеводород молекуласида энг узун — асосий занжир танлаб олинади.

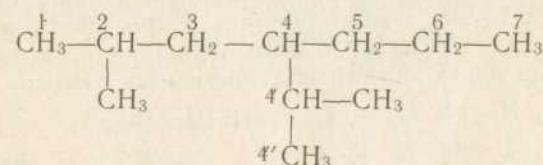


2. Асосий занжирдаги углерод атомлари номерланади. Номерлаш кам сонли углерод атомига эга бўлган радикал жойлашган томондан бошланади:

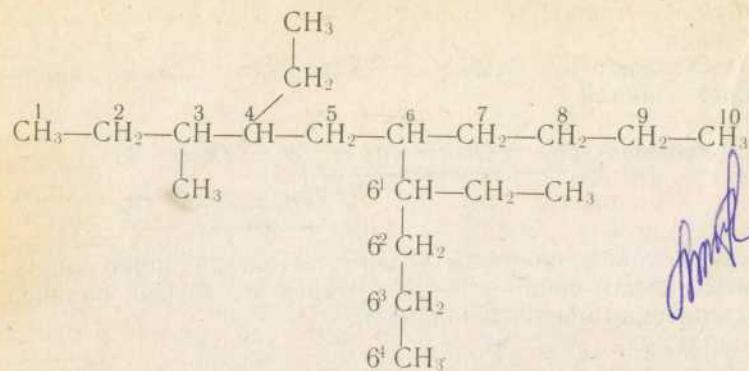


Агар углеводород занжирининг охирги учидан тенг узокликда бир хил радикаллар жойлашган бўлса, номерлаш тармоқланишлар сони кўп бўлган томондан бошланади.

3. Углеводород қўйидаги тартибида номланади. Дастрраб, углеводород радикали боғланган углерод номери, сўнгра радикал номи ва ундан кейин бош занжирнинг номи кўшиб ўқилади. Юкорида келтирилган углеводороднинг номи 2-метил — 4-этил-гептан деб ўқилади. Агар ён радикаллар ҳам тармоқланган бўлса, унинг углерод атомлари асосий занжирдан бошлаб ракамланади. Бош занжирда бирон-бир углерод атомидан тармоқланиш бошланса, ўша атомнинг номери кўйилиб, атомнинг ён занжирдаги холати шу номерга даража килиб кўрсатилади. Масалан:



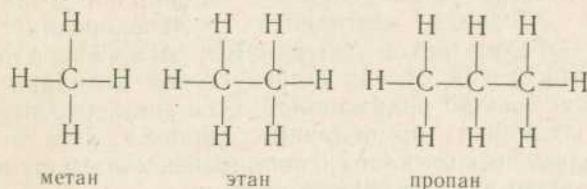
2-метил — 4-этил-4'-метил гептан.



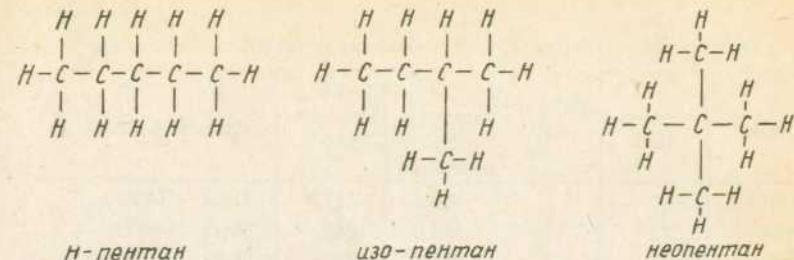
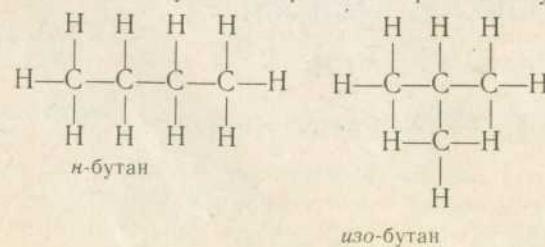
3-метил 4-этил 6-бутил 6¹-этил декан.

Шундай килиб, түйинган углеводородларни систематик номенклатурага кўра номлаш анча куладир.

Изомерияси. Эмпирик формуласи ёки таркиби бир хил бўлиб, тузилиш формуласи ва физик-кимёвий хоссалари хар хил бўлган органик бирикмалар изомер маддалар изомерлар дейилади. Метан, этан ва пропаннинг изомерлари йўқ, уларда углерод атомлари факат битта тартибда боғлангандир:



Лекин бутан ва ундан кейин жойлашган углеводород гомологларида углерод атомларининг ўзаро боғланishi тартиби бошқачадир. Масалан, углерод атомлари — бутанда икки хил, пентанда эса уч хил тартибда бирикиши мумкин:



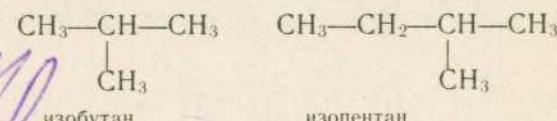
н-пентан

изо-пентан

неопентан

н-бутан ва н-пентанда углерод атомлари ўзаро бир-бири билан тўғри чизики занжир — нормал занжир хосил килиб боғланади. Шунинг учун ҳам улар нормал бирикмалар дейилади ва н ҳарфи билан белгиланади. Шуни айтиб ўтиш керакки, нормал бирикмаларда углерод атомлари тўғри чизики занжирни эмас, балки валентлик бурчаги 109°28' бўлган синик чизики занжирни хосил киладилар.

Шохчаланган — тармокланган бирикмалар изобирикмалар дейилади ва бирикма номи олдига изо-префиксни кўшиб ўкилади. Масалан, изобутан, изопентан ва хоказо:



изобутан

изопентан

Бутан ва пентаннинг изомерлари бир-биридан углерод занжирининг турлича тузилганлиги билан фарқ килади. Бундай изомерия структура изомерия ёки углерод скелети изомерияси дейилади. Углеводород молекуласидаги углерод атомлари сони ортиб бориши билан уларнинг изомериялари сони ҳам кескин ортиб боради. 2- жадвалда баъзи тўйинган углеводородларнинг физик хоссалари ва изомерлар сони берилган.

Углеводородларнинг изомерлар сони бирон-бир умумий формула ёрдамида хисоблаб топилмайди, улар факат арифметик усул билангина аникланиши мумкин.

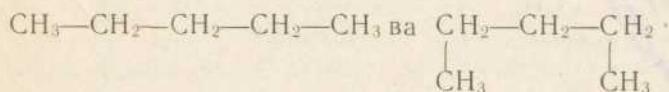
Тўйинган углеводородларнинг изомерлари тузилиш формуласини чиқариш учун узун занжирдаги биринчи ёки охирги углерод атоми «ажратиб» олиниб, исталган бошка углерод атомига боғланishi керак. Бошқача килиб айтганда узун занжирдаги углерод атомлари сонини ҳамма вакт битта

2- жадвал

Түйинган углеводородларнинг изомерлар сони ва физик хоссалари

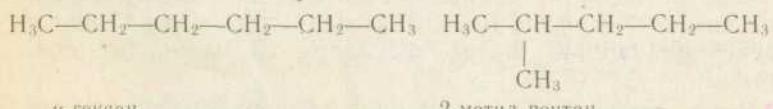
Номи	Формуласи	Изомерлар сони	Суюқланыш температураси, °C	Қайнаш температураси, °C	Зичлиги, dг/cm³
Метан	CH₄	1	-182,5	-161,5	0,4150(-164°C да)
Этан	C₂H₆	1	-182,8	-88,6	0,5610(-100°C)
Пропан	C₃H₈	1	-187,7	-42	0,5853(-44,5°C да)
Бутан	C₄H₁₀	2	-138,3	-0,5	0,60(0°C да)
Пентан	C₅H₁₂	3	-129,7	+36,1	0,626(20°C да)
Гексан	C₆H₁₄	5	-95,3	68,7	0,659
Гептан	C₇H₁₆	9	-90,6	98,4	0,684
Октан	C₈H₁₈	18	-56,8	124,7	0,7025
Нонан	C₉H₂₀	35	-53,7	150,8	0,7176
Декан	C₁₀H₂₂	75	-29,6	174	0,7300

углерод атомига камайтириб бориш керак. Шуни эсда тутиш лозимки, занжирни эгиб, букиб янги изомер олиб бўлмайди. Масалан:



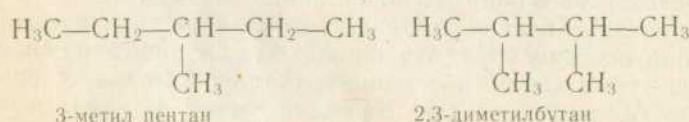
Хар икки холат хам н-пентанни ифодалайди.

Юкорида берилган маълумотлардан фойдаланиб, гексаннинг бешта изомерини ёзамиш:



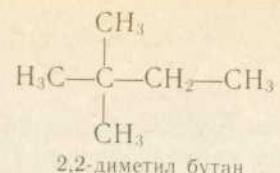
н-гексан

2-метил пентан

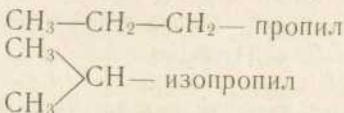


3-метил пентан

2,3-диметилбутан



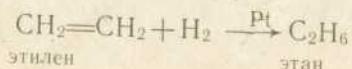
Углеводород радикалларининг изомерлар сони углеводородларнига нисбатан анча кўпdir. Масалан, пропаннинг изомери йўк, пропилда эса иккита изомер бор (н-пропил ва изо-пропил, 2- жадвалга қаранг):

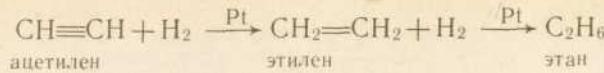


ТҮЙИНГАН УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ТАБИАТДА УЧРАШИ ВА ОЛИНИШИ

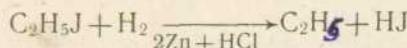
Түйинган углеводородлар табиатда жуда кенг таркалган бўлиб, табиий газ, нефть, тошкўмир, тоғ муми (азокрит) ва бошқалар таркибида учрайди. Баъзи түйинган алканлар ўсимликларда, ёғоч ва торф таркибида хам мавжуд. Бухорода казиб чиқариладиган табиий газ таркибида метан ва этан бор. Нефтни қайта ишлаш натижасида хосил бўладиган қўшимча — йўлдош газ пропан ва бутанга бой. н-гептан қарағай дарахтидан ажратиб олинган, эйказан ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$) петрушка баргидა, нонаказан ($\text{C}_{29}\text{H}_{60}$) эса карам баргидаги аникланган. Олма пўстида, асалари мумида ва ғўза баргидаги, гули ва чаногида хам юкори молекуляр массага эга бўлган углеводородлар учрайди. Тоғ муми — азокрит углеводородларнинг табиий аралашмасидир. Азокрит табиий каттиқ битумнинг бир кўриниши бўлиб, асосан, юкори молекулали углеводородлардан ташкил топгандир. Түйинган углеводородларни соғ холда табиий манбалардан ажратиб олиш анча кийин, чунки кўп меҳнат талаб киласи. Шунинг учун хам алканлар асосан синтетик усуслар ёрдамида олинади.

1. Катализаторлар (Ni , Pt , Pd) иштирокида тўйинмаган углеводородларни водород билан тўйинтириб олиш мумкин:





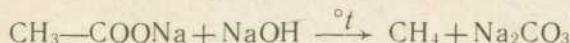
2. Галогенли углеводородларни катализатор иштирокида атомар водород билан кайтариб олиш мумкин:



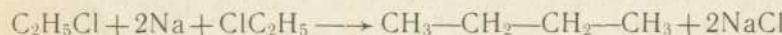
Хосил бўлган водород йодид кейинги галогенли углеводород билан реакцияга киришиб, тўйинган углеводородни хосил килади:



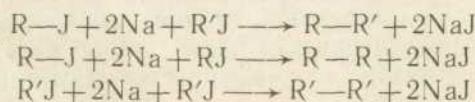
3. Органик кислоталарнинг бир валентли тузларини ўювчи ишкор билан ёки натрон оҳак билан аралаштириб киздирилса, тўйинган углеводород хосил бўлади. Бунда дастлаб олинган карбон кислота тузига нисбатан битта углерод атоми кам бўлган алкан хосил бўлади:



4. Вюрц реакцияси (1870 й) бўйича галогенли углеводородларга натрий металини таъсир эттириб, тўйинган углеводородлар олиш мумкин. Бунда дастлабки бирикмадаги углерод атомлари сонига Караганда кўпроқ углерод атоми бўлган углеводород хосил бўлади:

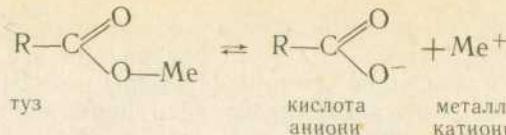


Агарда реакцияга киришувчи галогеналкил икки хил бўлса, бунда уч хил тўйинган углеводород хосил бўлади. Масалан:

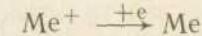


5. Кольбе реакцияси (1849 й) бўйича карбон кислоталарни металлар билан хосил қилган тузларини электролиз килиб тўйинган углеводородлар олинган.

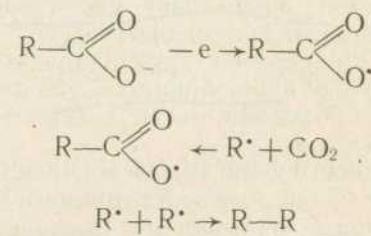
Органик кислоталарнинг тузлари эритмада электролиз натижасида куйидаги ионларга парчаланадилар:



Металл иони — катион катодга бориб, ўзига электрон бириктиради ва нейтрал атомга айланади:



Кислота колдиги — анион анодга бориб ўзидан электрон беради ва радикалга айланади, радикал эса ўз навбатида (бекарор бўлганилиги учун) тезда CO_2 ва углеводород радикалига парчаланади. Бу радикалларнинг иккитаси бирикиб, тўйинган углеводород хосил килади:



тўйинган углеводород

Физик хоссалари. Тўйинган углеводородларнинг физик хоссалари уларнинг молекуляр таркиби ва тузилишига боғлиқ бўлиб, гомологик каторда маълум конуният асосида ўзгариб боради. 2- жадвалда келтирилган маълумотларга кўра, углеводородларнинг молекуляр массаси ортиши билан уларнинг суюкланиши ва қайнаш температуралари, солиштирма оғирликлари ортиб боради. Метан гомологик каторининг тўртта вакили — метан, этан, пропан ва бутан газ, пентандан октадекангача бўлганлари суюклик, улардан кейинги вакиллар эса оддий хона температурасида каттик моддалардир. Бунда диалекттика конуни — микдор ўзгаришининг сифатга таъсир ияккоб кўриниб турибди, яъни углерод атомининг сони ортиши органик бирикмаларнинг хосасини ўзгаришига узвий боғлиқдир. Тўйинган углеводородларнинг углерод занжиридаги углерод атоми сони биттага ортиши билан қайнаш температураси хам ўзгариади. Тармоқланган (шохчаланган) занжирли углеводородлар изомерларининг

кайнаш температуралари нормал занжирли изомерларниңдан пастрокдир, суюкланиш тәмпературалари эса аксинча (шохчаланган углеводородларниң юкори) дир. Шохланиш кинчак күп бўлса, кайнаш температураси шунча паст бўлади. Масалан, н-пентан 36°C да, изопентан эса 9.5°C да кайнайди.

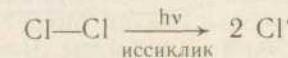
Тўйинган углеводородлар кутбисиз бирикмалар бўлиб, кийин кутбланадилар. Улар сувдан енгил бўлиб, унда эримайди, лекин органик эритувчилар (бензол, ацетон, спирт ва бошқалар) да яхши эрийди. Шунингдек, суюк тўйинган углеводородлар кўпгина органик бирикмалар учун энг яхши эритувчи хисобланадилар. Тўйинган углеводородлар ёнувчан моддалардир. Метан, этан ва юкори молекулали углеводородлар хидсиз, суюк алканлар, керосин ва бензин хидига ухашаш хидга эгадир.

ИК-спектрда алканларнинг С — Н бөгланишининг валентлик тебраниши $3000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ оралиқда бўлиб, уларнинг деформацияли тўлкинланиши $1470\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ орагида (метил ва метилен группаларидаги С — Н бөг) бўлади. Алканлар УФ нурланишини $\lambda < 200\text{ нм}$ бўлган тўлкин узунилгини ютади. Масалан, метан — 125 нм , этан — 135 нм да ютилиш чизигига эга.

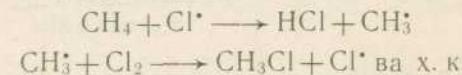
Кимёвий хоссаси. Тўйинган углеводородлар оддий шаротда анча пассив бўлиб, кимёвий реакцияга ёмон киришади. Шунинг учун уларни парафинлар (лотинча paraffum affinis активмас) деб хам юритилади. Чунки тўйинган углеводородларнинг молекулалари углерод атомлари ўзаро мустахкам бөг билан боғланган бўлиб, углероднинг қолган валентликлари водород билан тўйинган бўлади. Шунинг учун тўйинган углеводородлар бирикитиши реакциясига эмас, балки алмашиниш реакциясига киришади. Бу реакция асосан юкори энергия таъсирида боради. Юкори энергияни киздириш хисобига ва (УФ) нур таъсирида хосил килиш мумкин. С — С ва С — Н бөглари турли хил боғланиш энергиясига эга бўлади. Масалан, С — С 355 кДж/моль бирламчи углеводород учун С — Н $415\text{--}420\text{ кДж/моль}$, иккиласмичи углеводород учун С — Н 390 кДж/моль , учламчи углеводород учун С — Н 370 кДж/моль куч билан боғланган бўлади. Демак, тўйинган углеводородга биронта реагент билан таъсири кидсак, С — С бөгининг узилиши хисобига реакция кетиши керак эди, чунки С — С бөгининг энергияси анча камдир. Аслида алмашиниш реакцияси, асосан, С — Н бөгининг узилиши хисобига боради. Чунки тўйинган углеводородга биронта кимёвий реагент таъсири эттирилса, у аввало С — Н бөгига

хужум қиласи ва С — Н бөгидаги водород хисобига алмашиниш реакцияси кетади. Айнан шу реакциядан фойдаланиб, тўйинган углеводородларнинг бир нечта хосилларини олиш мумкин. Агар метанга куёш нури остида хлор таъсири килсак, метан молекуласидаги водород атомларининг бирин-кетин хлор атомларига алмашиниш натижасида метаннинг галогени хосиллари хосил бўлади. Бу реакция металлелсия реакцияси дейилади.

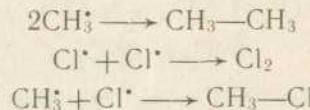
Оддий шароитда хлор молекуласи нейтрал холатда бўлади. Лекин ташқаридан иссиқлик ёки ёруғлик энергияси таъсири эттирилса, нейтрал хлор молекуласи эркин атомларга ёки озод радикалларга парчаланади:



Академик Н. Н. Семеновнинг таърифига кўра, бунда янги заррача хосил бўлади ёки занжирни иницирлаш пайдо бўлади. Кейин занжирнинг ўсиши озод радикалнинг ва алкан молекуласининг ўзаро таъсири кўринишида давом этади:

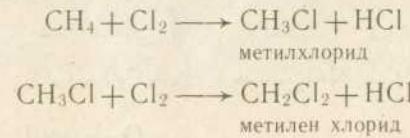


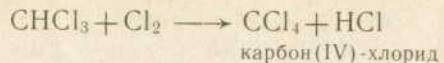
Кейинчалик реакция занжирнинг узилиши билан, яъни иккита озод радикал бир-бири билан тўкнашиб, ўзаро бирикиши билан тугайди:



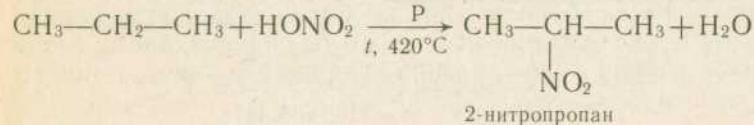
Алифатик радикаллар жуда киска вакт ичидаги эркин холатда бўлади. Бу вакт секунднинг мингдан бир улуси билан ўлчанади.

Шундай килиб, алканларга ёруғлик таъсирида хлор таъсири эттирилса, углеводороддаги барча водород атомлари аста-секин хлор билан ўрин алмашиниши мумкин:

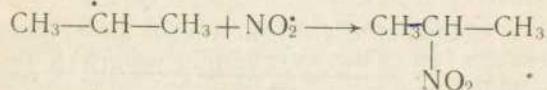
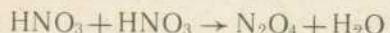




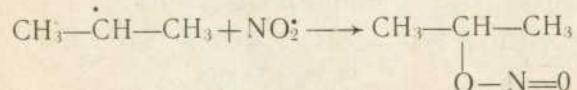
Нитроланиш реакцияси. Оддий шароитда тўйинган углеводородлар концентрангандан нитрат кислота билан реакцияга киришмайди. Юкори температурада нитрат кислота кучли оксидловчига айланади ва алканларни оксидлайди. Биринчи маротаба М. И. Коновалов (1883 й.) температура таъсирида (140°) ва босим остида тўйинган углеводородларга суюлтирилган нитрат кислота ($12-14\%$) таъсир эттирганда дастлаб учламчи, кейин иккиламчи ва нихоят, бирдамчи углероддаги водородлар нитрат кислота колдиги (NO_2) га алмашинишни аниклаган. Шунинг учун хам бу реакция нитроланиш реакцияси ёки Коновалов реакцияси дейилади:



Нитроланиш реакцияси хам радикал механизми бўйича боради. Нитролаш агенти азот (II)-оксид (NO_2) суюлтирилган нитрат кислотада хамма вакт бўлади ва озод радикал каби инициатор вазифасини бажаради:



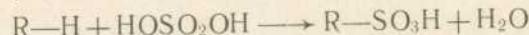
Нитроланиш реакцияси газли фазада яхши боради. Тўйинган углеводородларнинг нитроланиш реакциясида нитробирикмадан ташқари нитрит кислота эфири хам хосил бўлиши мумкин:



М.Д.Р.

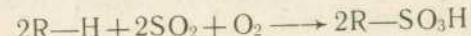
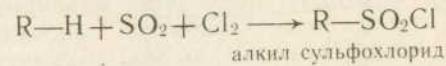
Саноатда нитроалкиллардан синтетик смола, хар хил бўёклар, сурков мойлари ва бошқа синтезлар учун хам ашё сифатида фойдаланилади.

Сульфолаш реакцияси. Тўйинган углеводородлар оддий шароитда концентрангандан сульфат кислота ($d=1,84 \text{ г}/\text{cm}^3$) билан реакцияга киришмайди. Лекин сульфат кислотани бироз киздирилса, парафинлар билан реакцияга киришади ва уларнинг сульфобирикмаларини хосил килади:



Бу реакция хам углеводороддаги учламчи углероднинг водороди билан осонрок кетади.

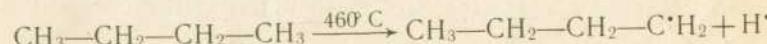
Саноатда тўйинган углеводородларнинг сульфобирикмалари сульфолаш реакцияси билан эмас, балки сульфохлорлаш ва сульфооксидлаш реакциялари ёрдамида олинади:

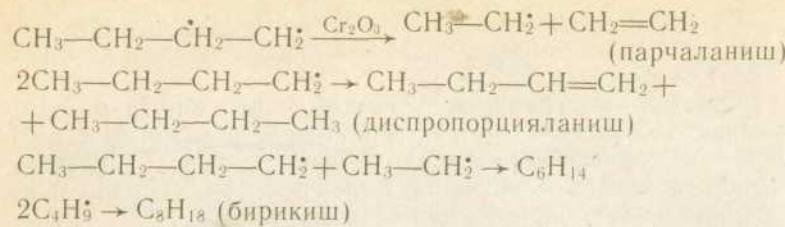


Бу иккала реакция хам ультрабинафша нур ва катализатор ёрдамида боради. Катализатор сифатида органик пероксид бирикмалар ишлатилади. 12—18-углерод атоми бўлган углеводородларнинг сульфобирикмалари саноатда сирт-актив моддалар ишлаб чиқаришда ишлатилади. Алканларни сульфохлорлаш реакцияси 1939—1940 йилларда Германияда биринчи маротаба совун ўрнини босадиган ювиш воситаларини олишда ишлатилган.

Парчаланиш реакцияси. Тўйинган углеводородлар юкори температурада парчаланади. Бу жараён циролиз ёки крекинг дейилади. Бунда углеводородлардаги $\text{C}-\text{C}$ ва $\text{C}-\text{H}$ боғлар узилиб, паст молекулали тўйинган, тўйинмаган ва ароматик углеводородлар хосил бўлади. Крекинг жараёни $450-500^\circ\text{C}$ да борса, циролиз $550-650^\circ\text{C}$ ва ундан юкори температурада боради.

Тўйинган углеводородларнинг парчаланиш температураси уларнинг молекула массасига ва тузилишига боғлиқдир. Углеводороднинг молекуляр массаси канча юкори бўлса, юкори температурада унинг парчаланиши шунча осон боради:



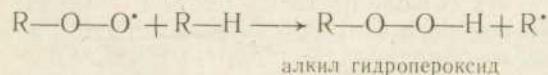
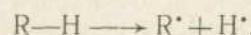


Молекуляр массаси кичик бўлган тўйинган ва тўйинмаган углеводородлар саноатда, асосан, нефтни крекинглаб олинади. Метанин техникада крекинг усулида парчалаб ацетилен олинади.

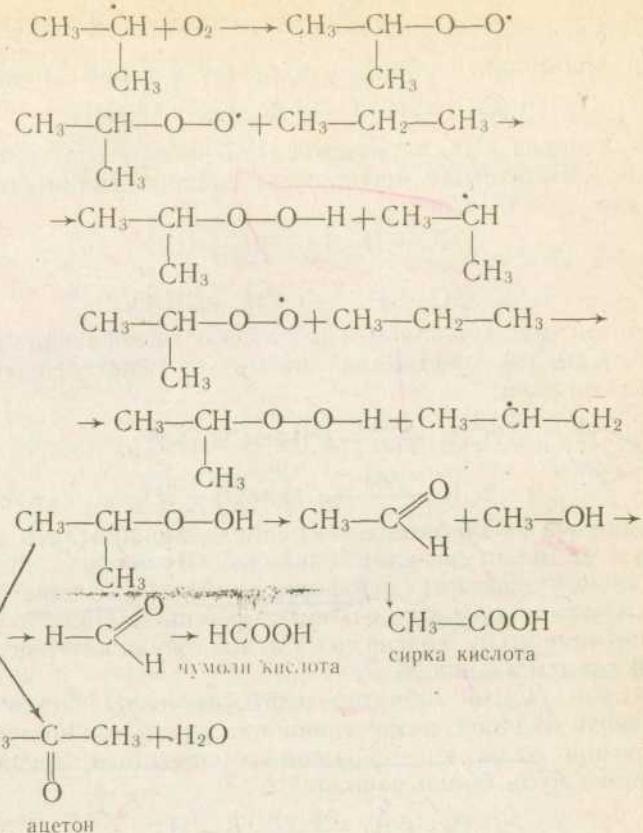
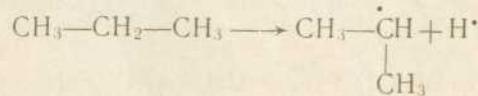
Оксидланиш реакцияси. Тўйинган углеводородлар оддий шаронтида хаводаги кислород билан ҳам, кучли оксидловчилик билан ҳам оксидланмайди. Факат юкори температурада оксидловчилик $(\text{KMnO}_4, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ таъсирида алканлар оксидланниб, турли хил молекуляр массадаги органик кислоталарга ва CO_2 гача парчаланадилар. Булардан ташқари, окси ва кетокислоталар, спиртлар, альдегидлар ва кетонлар ҳам хосил бўлади.

Тўйинган углеводородлар хаво кислороди билан юкори температурада киздирилса, натижада ёниб CO_2 ва H_2O хосил бўлади.

Оксидланиш реакцияси ҳам радикалли механизм бўйича бориб, аввало тўйинган углеводородларни киздириш натижасида битта водород ажралиб чиқади ва озод радикал хосил бўлади. Бу радикал молекуляр кислород билан боғланиб, алкил гидропероксид радикалини хосил килади, бу ўз навбатида иккинчи молекула углеводороддан битта водород атомини тортиб олиб, алкил гидропероксиди ва янги углеводород радикалини хосил килади:



Алкил гидропероксиднинг оксидланиш реакцияси шаронтига ва радикалнинг тузилишига қараб, ҳар хил бориши мумкин. Масалан:

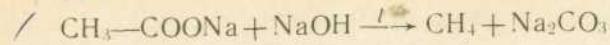


Худди мана шу усулдан фойдаланиб, саноатда парфинлардан таркибида C_1 дан C_{20} гача ва бундан ҳам кўп C атоми бўлган альдегид, кетон, спирт ва синтетик ёғ кислоталар олинади.

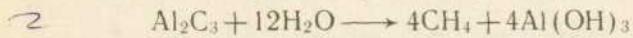
Тўйинган углеводородларнинг айрим вакиллари. Метан (CH_4) табии газнинг асосини (96—98 %) ташкил килади. У нефтни кайта ишлаш натижасида хосил бўладиган қўшимча газлар ва тошкўмири куруқ хайдаш жараёнида хосил бўладиган газлар таркибида учрайди. Бухоро табии газининг таркибида метан 98,1 % ни, этан 1,6 % ни, бутан 0,03 % ни, карбонат ангидриди 0,12 % ни, азот 0,1 % ни ташкил этади ва хоказо. Лаборатория шаронтида метан куйидаги реакциялар асосида олинади.

I. Натрий ацетатни натрон оҳаги ёки натрий ишкори билан аралаштириб киздириб олинади:

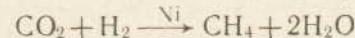
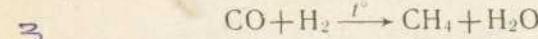
АСОСАН ОЛИШДАЛАДИ



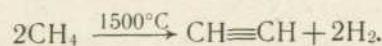
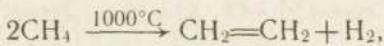
2. Алюминий карбидга сув таъсир эттириб олиниади:



3. Углерод (II)- ва углерод (IV)-оксидни 250—400°C да никель катализатори иштирокида водород билан кайтариб олиниади:



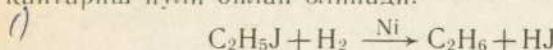
Метан халк хўжалигига асосан ёкилги сифатида ишлатилади. Саноатда метандан этилен ва ацетилен олишда фойдаланилади:



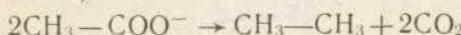
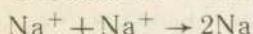
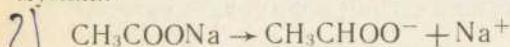
Улардан эса ўз навбатида этил спирт, сирка кислота, сунъий каучук ва пластмассалар олиниади. Шунингдек, метандан хлорли эритувчилар (хлороформ, карбон(IV)-хлорид, фрион суюклиги), акрил нитрил олишда фойдаланилади.

Метан рангезиз, хидсиз газ. Ёнганда жуда катта исеклик (8560 ккал/м³) чиқади.

Этан (C_2H_6) табиатда нефть ва нефть билан бирга чикадиган йўлдош газлар таркибида учрайди. Лаборатория шароитида этан этил йодидининг спиртдаги эритмасини кайтариш йўли билан олиниади:



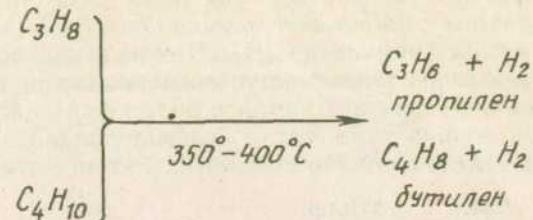
2. Натрий ацетат тузини электролиз килиб этан олиш мумкин:



Этан рангезиз ва хидсиз газ бўлиб, сувда ёмон эрийди, асосан этилен оксид, этилен гликоль, этилбензол, полиэтилен ва бошқа бирималарни олишда асосий хомашё сифатида ишлатилади.

Пропан (C_3H_8) ва бутан (C_4H_{10}), асосан нефти крекинглаш ва уни кайта ишлашда хосил бўладиган кўшимча газ таркибида учрайди. Босим остида суюкланди ва осон ёпик цистерна ва баллонларда ташилади. Асосан

ёкилги сифатида ва ундан ташкари пропил спирт, пропилен полипропилен, изопропил спирти ва бошқа органик модда ларни синтез килишида ишлатилади:



Тўйинган углеводородларнинг кейинги вакиллари асосан нефть таркибида учрайди.

Нефть асосан углеводородларнинг аралашмасидан иборат мойсимон суюклик бўлиб, табиатда кўпинча сув билан аралашган холда учрайди.

Нефть Баку, Фарбий Украина, Сахалин, Фарбий Сибирь, Урал, Марказий Осиё ва бошқа жойларда казиб олиниади. Баку ва Украина нефтларнинг таркиби тўйинган циклик (алициклик) углеводородларнинг аралашмасидан иборат. Урал нефтлари таркибида кисман ароматик углеводородлар хам учрайди.

Нефть кўнгир рангли суюклик, унинг солиштирма оғирлиги $0,73 - 0,95 \text{ г}/\text{cm}^3$, таркибида «S» учрайди. Айнинса Марказий Осиё нефтида «S» кўпdir. Нефтнинг элементар таркиби куйидагича бўлиши мумкин: C=82—87 %, H=10—14 % ва O, N, S мондори 0,5—2 % гача бўлади. Нефть асосан ҳар хил тўйинган, тўйинмаган, ароматик ва циклик (C_5 ва C_6) углеводородлардан (нафтенлардан) ташкил топгандир. Унда юкори молекулали бирималар — котишмалар, нафтенлар ва смолаларнинг конденсация маҳсулоти ҳам бўлади.

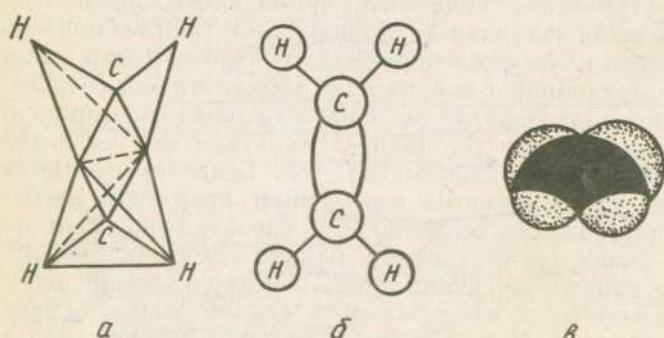
Бензиннинг сифатли ёки сифатсиз эканлиги унинг октан сони билан, яъни детонацияга турғунлигини билдирувчи шартли кўрсатгич билан белгиланади. Бензиннинг октан сони изооктан (2,2,4-триметил пентан)нинг мондорига нисбатан айтилади. Масалан, бензинда 76 % изооктан ва 24 % н-октан бўлса, унинг октан сони 76 бўлади. Бензинни сифатини яхшилаш учун, яъни унинг детонацион турғунлигини ошириш учун бензинга оз мондорда антидетанаторлар — тетраэтил кўргозин — ($\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ ёки марганец органик биримка $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5$ лар кўшилади. Булар бензиннинг октан сонини кескин оширади.

**ТҮЙИНМАГАН ЭТИЛЕН ҚАТОРИДАГИ УГЛЕВОДОРОДЛАР
(АЛКЕНЛАР ЁКИ ОЛЕФИНЛАР)**

Таркибида хам σ -бог, хам π -бог (яъни күш bog) бўлган углеводородларга тўйинмаган углеводород деб айтилади. Уларнинг умумий формуласи C_nH_{2n} . Демак, этилен қаторидаги углеводородлар тўйинган углеводородларга нисбатан водород сонининг иккитага камлиги билан фарқ килар экан, шунинг учун уларни тўйинмаган углеводородлар дейилади. Тўйинмаган углеводородлар гомологик қаторга эга:

C_2H_4	— этилен
C_3H_6	— пропилен
C_4H_8	— бутилен
C_5H_{10}	— амилен ва ҳоказо

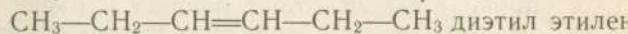
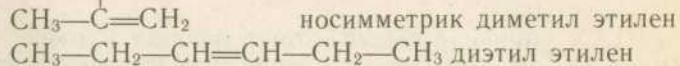
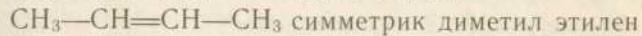
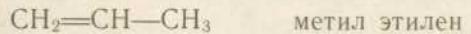
4- расмда кўрсатилганидек, этиленда 5 та ва 1 та π -бог мавжуд бўлиб, π -бог σ -богга перпендикуляр сатҳда жойлашган бўлади. Агар этилен қаторидаги углеводородга ташкаридан бирон хил реагент таъсир эттирилса, у аввало π -бог билан тўқнашиб, уни узади. Чунки күш bog турган $C=C$ бояни орасидаги масофа $C-C$ га караганда бироз киска, яъни 0,134 нм бўлса, π -богнинг боғланиш энергияси σ -богнинг нисбатан анча кичик бўлади. Агар $C-C$ боғидаги σ -богнинг боғланиш энергияси 350 кЖ/моль бўлса, $C=C$ боғидаги π -богнинг боғланиш энергияси 262,4 кЖ/мольни ташкил килади. Шунинг учун этилен қаторидаги углеводородлар асосан бирикиш, оксидланиш ва полимерланиш реакциясига осон киришади (4- расм).



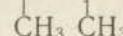
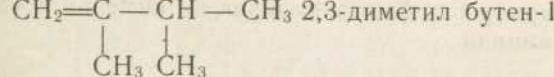
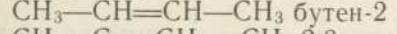
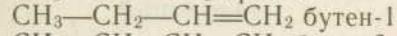
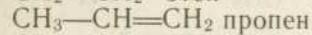
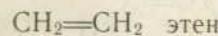
4- расм. Этилен молекуласининг фазовий моделлари:

а — тетраэдр шаклида, б — шар-стержен кўринишida, в — Бриглеб модели бўйича кўриниш.

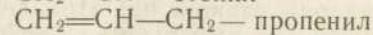
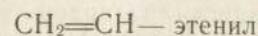
Номенклатураси. Этилен қатори углеводородларини рационал номенклатура бўйича номланганида тўйинмаган углеводородлар номидаги «ан» кўшимчаси ўрнига «илен» кўшимчаси кўшиб ўқиласи. Масалан, этан-этинен, пропан-пропилен ва ҳоказо. Бундан ташкири, этилен қаторидаги углеводородларни этиленнинг ҳосиласи деб қаралади:



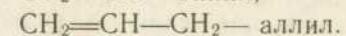
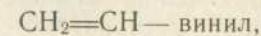
Тўйинмаган углеводородларни рационал номенклатура бўйича номлаш анча қуай, аммо мураккаб углеводородларни бу усулда номлаш анча қийин. Шунинг учун хам мураккаб углеводородлар систематик номенклатура бўйича номланади. Систематик номенклатура бўйича номланганда тўйинмаган углеводород номидаги «ан» кўшимчаси «ен» билан алмаштирилади ва кўшбог жойлашган углерод атоми тартиб номери «ен» кўшимчасидан кейин ёзилади:



Систематик номенклатура бўйича номланган тўйинмаган углеводородлар радикаллари номига «ил» кўшимчаси кўшиб ўқиласи:

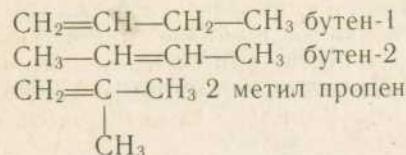


Бундан ташкири, бу радикаллар тегишли спиртга мос келадиган ном билан аталади. Масалан:



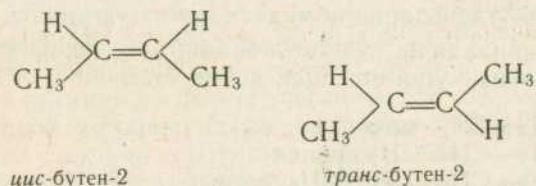
Изомерияси. Этилен қатори углеводородларининг изомерлари худди тўйинган углеводородларнига ўхшашdir,

аммо күшбогнинг жойлашишига караб изомерлар сони кўпроқ бўлади. Этен ва пропенда изомер бўлмайди. Лекин бутен ва ундан кейинги тўйинмаган углеводородларда турли хил изомерлар бўлиши мумкин:



C_5H_{10} — амиленда бешта изомер бўлиши мумкин.

Бундан ташкари этилен каторидаги углеводородларда фазовий изомерлар *цис* ва *транс*-изомерлар ҳам бўлиши мумкин. Агар ўринбосарлар кўшбогга нисбатан бир томонда бўлса, бундай изомерни *цис* изомер, агарда ўринбосарлар хар томонда бўлса, *транс*-изомер дейилади. Масалан:

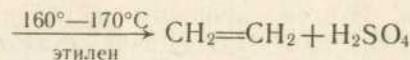
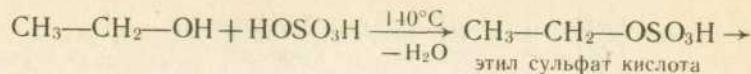


Бу изомерлар бир-биридан физик ва кимёвий хоссалари билан фаркланди.

Олиниш усуллари

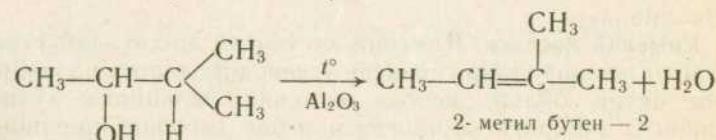
1. Этилен, пропилен ва бутилен саноатда нефти қайта ишлаш натижасида хосил бўладиган газлардан олинади. Ҳар хил полимер биримларни олишда ишлатиладиган этилен каторидаги углеводородлар алканларни крекинглаб олинади.

2. Спиртларни ўзига сув тортиб олувчилар (H_2SO_4 , H_3PO_4 , CuSO_4 , ZnCl_2) иштирокида қиздириб, этилен каторидаги углеводородларни олиш мумкин. Сульфат кислота иштирокида спиртларни дегидратлаб, яъни аралашмани 140° гача қиздирилганда олдин этил сульфат мураккаб эфири хосил бўлади. Сўнгра реакцион аралашма 160 — 170°C гача қиздирилганда, эфир парчаланиб яна сульфат кислота ва тўйинмаган углеводород хосил бўлади:



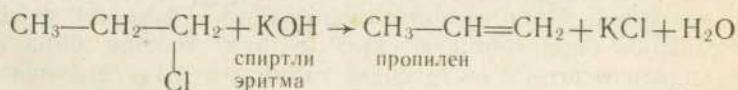
Бу ҳолатга *суюқ фазали дегидратланиш* дейилади.

Буг фазали ҳолатда ҳам спиртлардан тўйинмаган углеводородларни олиш мумкин. Спиртларнинг буғларини Al_2O_3 катализаторлигига 350 — 400°C да қиздирилса, тўйинмаган углеводород хосил бўлади:

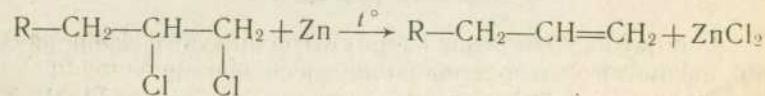


Дегидратланиш реакцияси. А. М. Зайцев коидасига биноан учламчи ёки иккиласми углерод атомидаги водород хисобига боради.

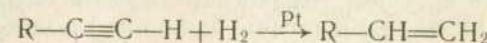
3. Моногалогенли углеводородларга KOH ёки NaOH нинг спиртли эритмасини таъсир эттириб, олефинларни олиш мумкин:



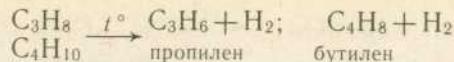
4. Ёнма-ён турган углерод атомларида иккита галоген атоми бўлган дигалогенли углеводородлар Zn ёки Mg лар иштирокида қиздирилса, тўйинмаган углеводородлар хосил бўлиши мумкин:



5. Ацетилен каторидаги углеводородларга Ni , Pt , Pd катализаторлари иштирокида водород таъсир эттириб, аленларни олиш мумкин:



6. Тўйинган углеводородларни газ ҳолатида 300 — 400°C да қиздирилса ва хром оксидидан ўтказилса, аленлар хосил бўлади:

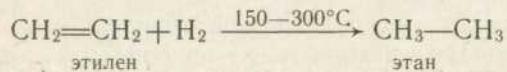


Физик хоссаси. Этилен, пропилен ва бутилен оддий шароитда газ. C_5H_{10} дан $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ гача суюклик, ундан юкорилари эса парафинга ўхаш каттик моддалардир. Улар сувда эримайды, лекин органик эритувчиларда яхши эрийди, молекуляр массаси ортиши билан уларнинг суюкланиш, қайнаш температуралари ва зичликлари ортиб боради. Этилен ва пропилен дудли аланга хосил килиб ёнади. Битта күшбоғли алеинлар ИК-спектрида 1680—1640 см оралиқда аникланади.

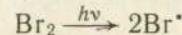
Кимёвий хоссаси. Кимёвий хусусияти жиҳатидан тўйинмаган углеводородлар тўйинган углеводородларга караганда анча актив бўлиб, асосан кимёвий реакцияга кўшбоғ хисобига, аникроғи кўшбоғдаги π -бог хисобига киришади. Чунки π -бог биринчидан σ -богга перпендикуляр жойлашган, иккинчидан эса π -богнинг боғ-энергияси σ -богнинг энергиясига караганда анча камдир. Яъни $\text{C}=\text{C}$ да боғ энергияси 82,6 ккал/моль бўлса, $\text{C}=\text{C}$ да боғ энергияси 146 ккал/моль. Бунда π -богнинг боғ энергияси. $146-82,6=63,4$ ккал/моль ни ташкил киласди. Демак, π -богни узиш учун кўп энергия талаб килинмайди. π -богни узилиши натижасида $\text{C}=\text{C}$ атомида хосил бўлган бўш валентниклар бошқа атом ёки группа атомларни биректиришга сарф бўлади. Бундай биректиш реакцияси асосан электрофильт табиатига (A_E) эга бўлиб, кўшбоғ электронларни берувчи донор вазифасини бажаради. Шунинг учун этилен каторидаги тўйинмаган углеводородлар асосан биректиш, оксидланиш ва полимерланиш реакцияларга киришадилар.

Биректиш реакцияси

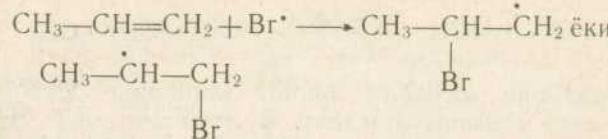
1. Алкенлар Ni метали катализаторлигига H_2 ни биректириб, тўйинган углеводородларни хосил киласди:



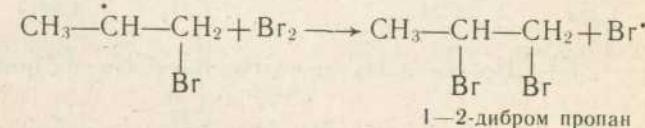
2. Этилен ва унинг гомологларига бром ёки бромли сув таъсир этирилса, куйидагича биректиш реакцияси кетишин мумкин. Дастреб, бром ёруғлиқ ёки юкори температура таъсирида озод радикалга парчаланди:



Хосил бўлган бром озод радикали қўш боғга хужум килб, биректиш:

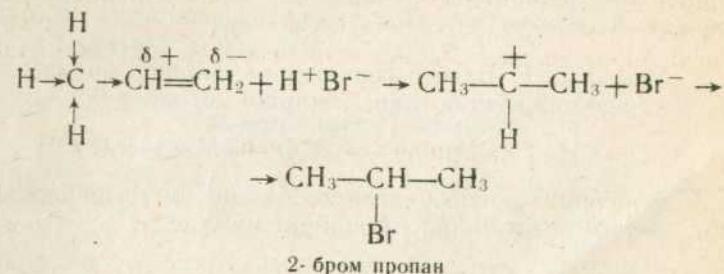


Хосил бўлган углероддаги озод радикал яна бром молекуласи билан биректиш, яна бром радикалини хосил киласди ва хоказо:

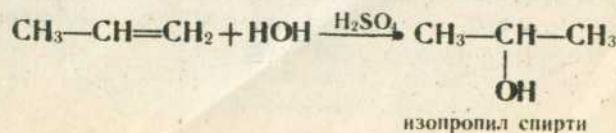


Бромли сувга алкенларни таъсир эттирасак, бромли сувнинг ранги йўқолади. Бу қўш боғ учун сифат реакцияси хисобланади.

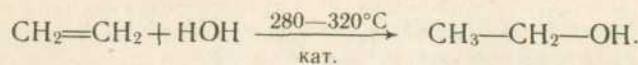
3. Алкенлар галогенводородларни биректириб, галогеналкилларни хосил киласдилар. Бу реакция В. В. Марковников кондаси бўйича боради. Яъни, тўйинмаган углеводородларга галогенводородларни таъсир эттирилса, «Н» водороди кўп бўлган углеродга, галоген эса водороди кам бўлган углеродга биректишади:



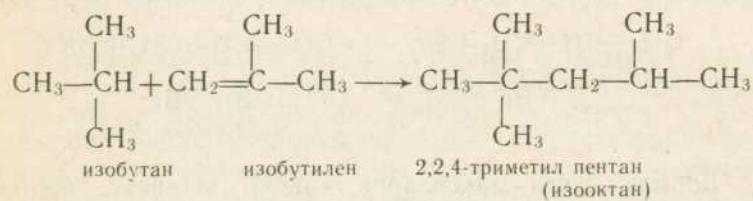
4. Алкенларга катализаторлар (H_2SO_4 , ZnCl_2 иштирокида сув таъсир этирилса, спирт хосил бўлади:



Бундан ташкири, Al_2O_3 катализаторлигига алкенларни түгридан-түғри гидраттаб спирт олиш мүмкін:

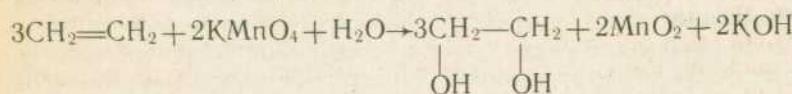


5. Алканларни алкенлар билан алкиллаш реакцияси саноатда катта ахамияттаға әгадір. Бу реакция конц. H_2SO_4 иштирокида боради, натижада мотор ёқилғисининг мухим компоненттері сифатыда ишлатылады:



Оксидланиш реакцияси

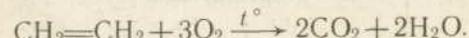
1. Түйинмаган углеводородлар — алкенлар ишкорий мұхитда калий перманганатнинг суолтирилгандырылған эритмасы билан оксидланиб, иккі атомлы спиртни хосил килады. Бу реакция Е. Е. Вагнер реакциясы дейилади:



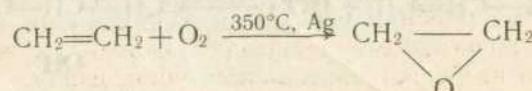
2. Агарда Е. Е. Вагнер реакциясынан көздіріш билан олиб борилса, реакция күш боғнинг узилиши хисобига боради:



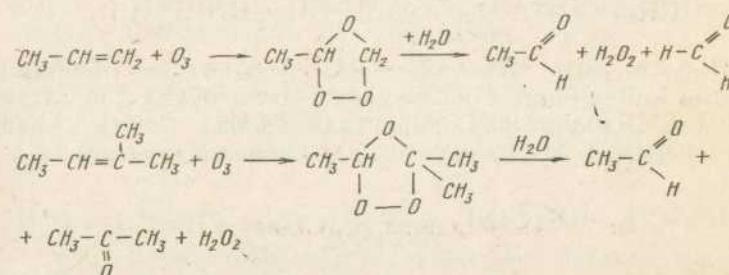
3. Этиленни ҳаводаги кислород билан ёниш реакциясінин күйидегі тенглема билан ифодалаш мүмкін:



4. Агарда этиленни ҳаводаги кислород билан кумуш металы иштирокида оксидласақ, этилен оксиди хосил бўлади.



5. Озонланиш реакцияси энг кизик ва жуда ахамиятли оксидланиш реакцияси хисобланади. Яъни олефинларни O_3 билан реакциялари түйинмаган углеводородларни парчаланиши билан боради ва күшбоғнинг қайси углероддан кейин келганини аниклаб беради. Бу реакцияда дастлаб озонид хосил бўлади, кейин озонид сув иштирокида парчаланиб, водородпероксид ва альдегид (ёки кетон) хосил килади:



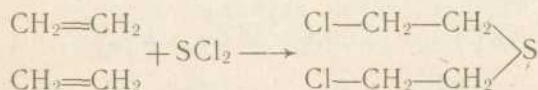
Реакция натижасида хосил бўлган водород пероксид альдегидларни оксидлаб кўймаслиги учун реакция кайтарувчи моддалар (CH_3COOH ва Zn) иштирокида олиб борилади. Реакция натижасида ажралиб чиқаётган водород H_2O_2 ни сувгача кайтаради.

Полимерланиш реакцияси

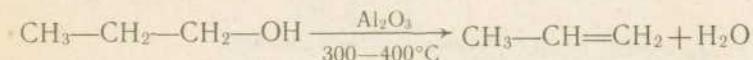
Бир хил ёки иккі ва ундан кўп винилли кичик молекулалы мономерларни инициаторлар иштирокида ёки уларнинг иштирокисиз ўзаро бир-бирлари билан бирикіб, кўшимча маҳсулотсиз юкори молекулалы (полимер бирикмаларни) хосил килиш реакцияларига полимерланиш реакцияси дейилади. Алкенларнинг полимерланиш реакцияси биринчи бўлиб А. М. Бутлеров томонидан очилган. Бу реакциядан фойдаланиб, бир неча хил юкори молекулалы бирикмаларни олиш мүмкін. Бундай маҳсулотлар турли соҳаларда, жумладан автомобиль саноатида, тўқимачилик ва енгил саноатда, полиграфия саноатида, кишлок хўжалигида, медицинада ва бошқа мақсадларда ишлатилади.

Айрим вакиллари

Этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ рангсиз ва хидсиз газ бўлиб, асосан нефтни крекинг килиш жараёнида ажralиб чиқадиган газдан олинади. (Этилен медицинада, кисман, наркоз сифатида, қишлоқ хўжалигига хом меваларни етиштиришда, кимё саноатида этил спирти, стирол, полиэтилен ва захарли газ иприт олишда ишлатилади:)



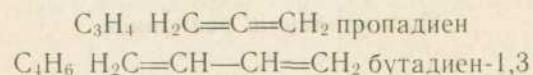
Пропилен $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ рангсиз газ. Саноатда нефтни кайта ишлаш натижасида ҳосил бўладиган газдан олинади. (Лаборатория шароитида пропил спирти парини $300-400^\circ\text{C}$ да Al_2O_3 дан ўтказиш билан олиниши мумкин:



(У асосан ацетон, глицерин, эпихлоргидрин, изопропил спирти ва бошқаларни олишда ишлатилади.)

ИККИТА ҚЎШБОГЛИ (ДИЕНЛИ) УГЛЕВОДОРОДЛАР (АЛКАДИЕНЛАР)

Таркибида иккита қўшбоғ тутган тўйинмаган углеводородларни диең углеводородлар дейилади. Уларнинг умумий формуласи $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ Масалан:



КЛАССИФИКАЦИЯСИ, НОМЕНКЛАТУРАСИ ВА ИЗОМЕРИЯСИ

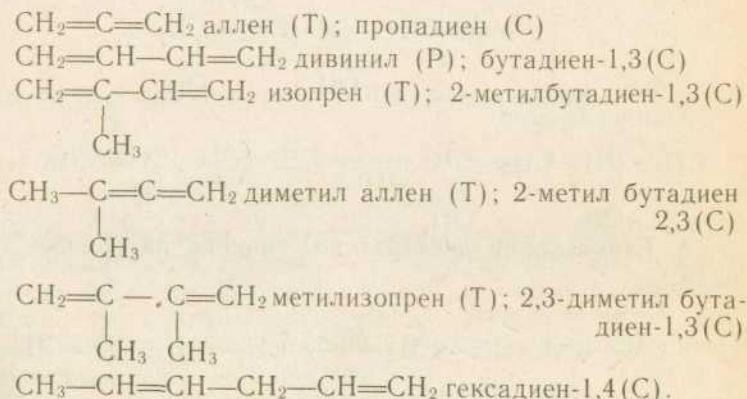
Диең углеводородлар қўшбоғларнинг жойлашган ўрнига караб уч турга бўлинади:

а) Қўшбоғлари ёнма-ён жойлашган диең углеводородлар кумулятив қўши боғли диеңлар дейилади. Масалан, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ пропадиен ёки аллен.

б) Қўшбоғлари кетма-кет жойлашган диең углеводородлар конъюгир қўшбоғли диеңлар дейилади. Масалан, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ бутадиен 1,3.

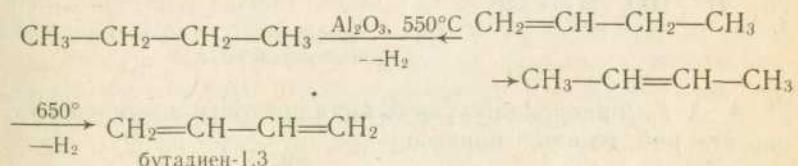
в) Қўшбоғларий битта ёки бир нечта $-\text{CH}_2$ группаси билан ажralган диең углеводородлар изоляцияланган (ажralган) диеңлар дейилади. Масалан, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2=\text{CH}_2$ гексадиен-1,5.

Диең углеводородлар орасида энг ахамиятлиси конъюгирланган қўшбоғли диең углеводородлардир, чунки улар полимерланиш реакциясига киришиб, кимматбаҳо полимер материал — синтетик каучук олинади. Диең углеводородлар асосан систематик номенклатура бўйича номланади, бунда тўйинган углеводород номидаги охирги харф ўрнига «диең» кўшимчаси қўшиб ўқилади, масалан, пропан — пропадиен ва хоказо. Шунингдек, диең углеводородлар рационал ва травиал номлар билан хам номланади. Масалан:



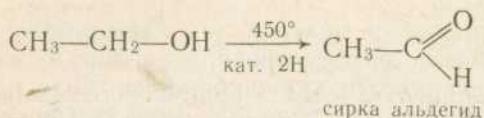
Олиниш усуллари

1. Тўйинган углеводородни — бутани 550—650°C да Al_2O_3 дан ўтказиб — дегидрогенлаб, бутадиен — 1,3 олиш мумкин:

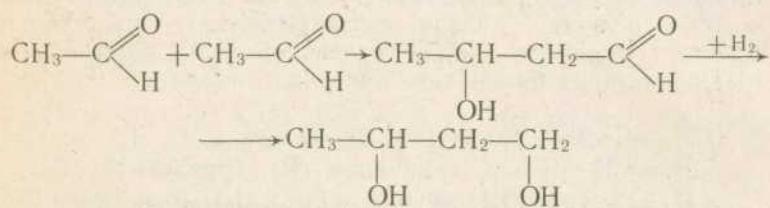


2. Академик С. В. Лебедев (1930) усули бўйича этил спиртини катализаторлар (MgO, ZnO) иштироқида 450°C да киздириб — дегидрогенлаб ва дегидратлаб бутадиен-1,3 са-

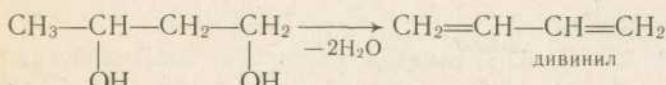
ноат микёсида биринчи маротаба олинган. Бу усулда дивинилни олиш уч боскичда боради. Биринчи боскич:



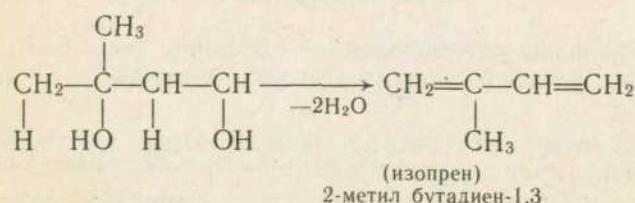
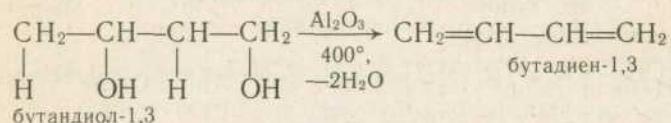
Иккинчи боскич:



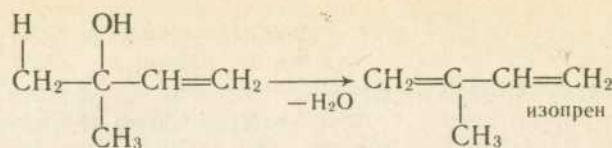
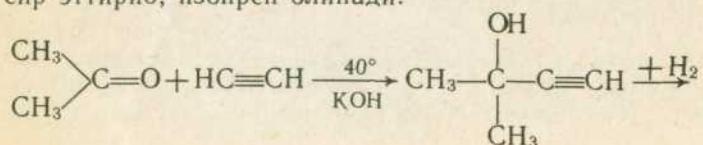
Учинчи боскич:



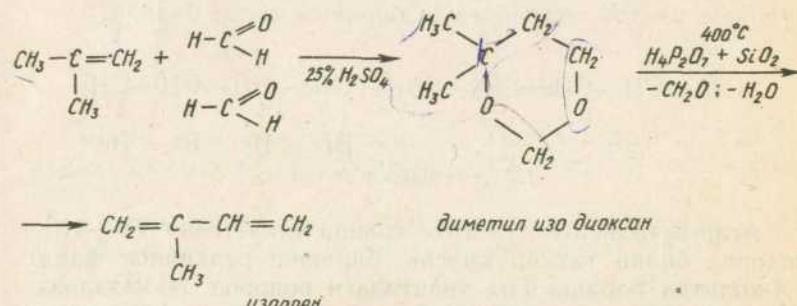
3. Гликолларни дегидратлаб, дивинил ва изопрен олинади:



4. А. Е. Фаворский усули бўйича ацетонга ацетилен таъсир этириб, изопрен олинади:



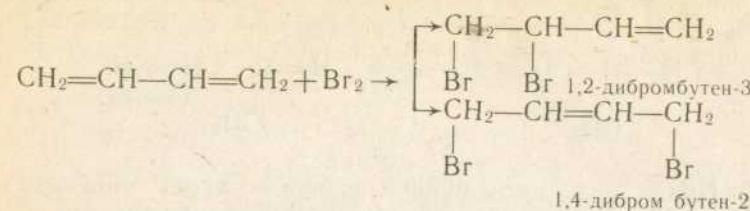
5. Принс реакцияси бўйича изопрен саноат микёсида изобутиленни формальдегид билан конденсатлаб олинади:



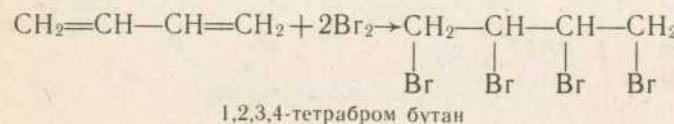
Физик хоссалари. Аллен газсимон модда бўлиб, минус 34,3°C да кайнайди, бутадиен — 1,3 хам газсимон модда минус 4,5°C да кайнайди. Изопрен +34,1°C да, метил изопрен эса +69,6°C да кайнайдиган суюклик. Дивинил метан хам суюклик бўлиб, 25,9°C да кайнайди. Уларнинг солиштирма оғирликлари 0,62—0,72 оралигиди.

Иккита қўш боғли кетма-кет жойлашган углеводородларнинг ИК-спектрига қарасак, 1650—1600 cm^{-1} оралигига интенсив ютилиш чизигининг пайдо бўлганини кўрамиз. Бутадиенни УБ — ютилиши эса 217 нм да пайдо бўлишини аниqlаш мумкин.

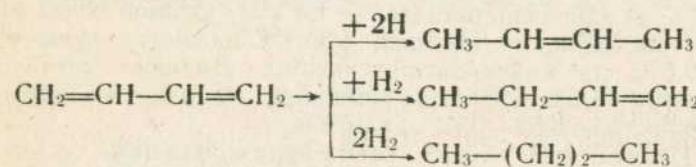
Кимёвий хоссаси. Иккита қўш боғли кетма-кет жойлашган диен углеводородлар саноатда сунъий каучук олишда ишлатилади. Улар ёнма-ён кумуляцияланган ва изоляцияланган (ажратилган) иккита қўш боғли углеводородлардан ўзларининг турғунлиги ва кимёвий реакцияга мояиллигининг юкори бўлиши билан фарқланади. Конъюгирланган диен углеводородлар галоген, водородгалоген ва водород билан ўзига хос бирикиш реакциясига киришади. Агар бутадиен-1,3 га бром таъсир этирсак бирикиш реакцияси фактат 1,2 ёки 3,4 холатда эмас, балки, 1,4 холатда хам боринши мумкин. Бу реагентларнинг табиатига, микдорига ва реакцияни олиб бориш шароитига боғлиқ:



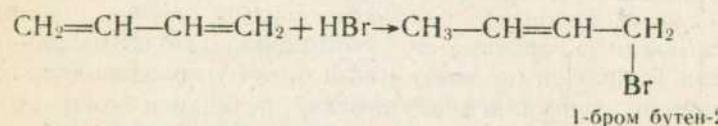
Агар бром микдори күп бўлса, бутадиеннинг иккита кўшбоги узилиб, тетрабромли бирикма хосил бўлади:



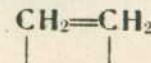
Агар бутадиен-1,3 га атом холида чиқаётган ($\text{Fe} + \text{HCl}$) водород билан таъсир килсак, бирикиш реакцияси факат 1,4-холатда боради. Газ ҳолатидаги водород Ni катализаторлигига таъсир эттирилса, бирикиш реакцияси 1,2 холатда бориб, бутадиен-1,3 бутен ва бутангача тўйиниши мумкин:



Бутадиен-1,3 га пероксид бирикмалар иштирокида водородбромид таъсир эттирилса, бирикиш реакцияси факат 1,4-холатда боради:

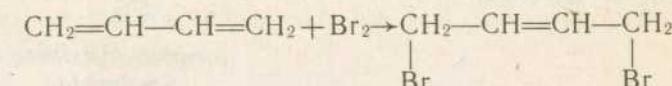


Кўшбоглари кетма-кет жойлашган диен углеводородларнинг реакцияга киришиш сабабини немис олимни Тиле 1899 йилда кўйидагича тушунтиради: кўшбог билан боғланган ҳар бир углерод атомида ортиқча (парциал) валентлик бўлади. Яъни:



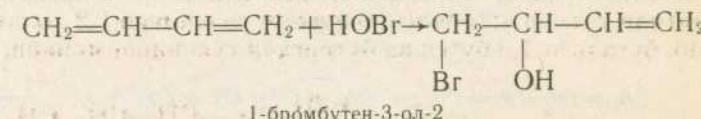
Бу парциал валентлик кучли бром атомларини ўзига тортади, углерод атомлари орасидаги π -бог узилади ва бўшаган валентликлар бром билан боғланади.

Бутадиен-1,3 да ҳам худди шундай, яъни 2- ва 3-углерод атомларининг парциал ва бўшаган валентликлари ўзаро боғланиб, янги кўшбог хосил қиласи ва буларнинг ҳар биринида парциал валентлик яна сакланиб колади:

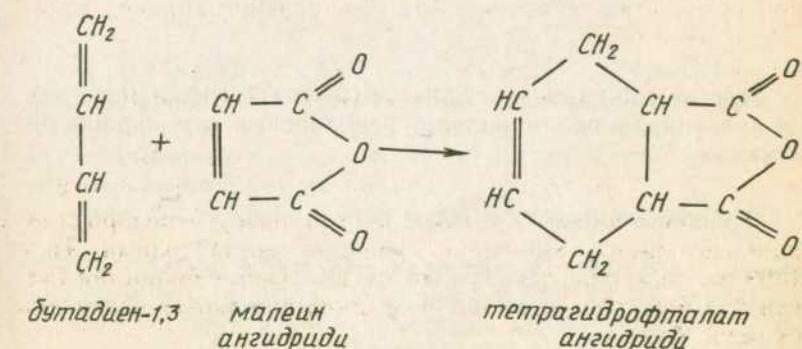


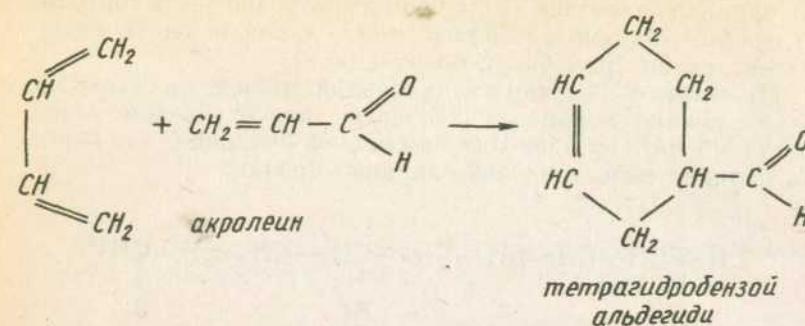
Шуни ҳам айтиш керакки, Тиле назарияси умумий характерга эга бўлиб, бирикиш реакцияси 1,2 ҳолатда ҳам кетади.

Гипогалогенид кислоталар ва уларнинг эфирлари асосан 1,2 ҳолатдаги углерод атомларига бирикади:

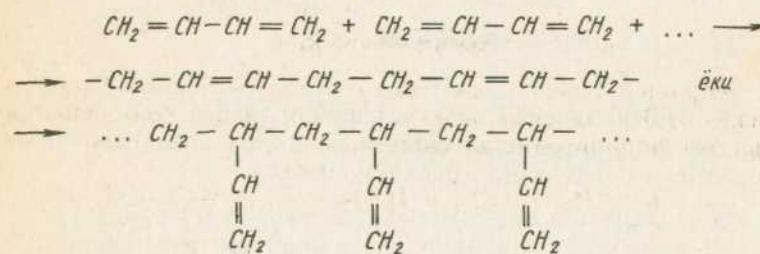


Конъюгирланган диен углеводородларга хос реакциялардан бири малеин ангидриди ва акрил альдегиди билан борадиган конденсация реакцияларидир:

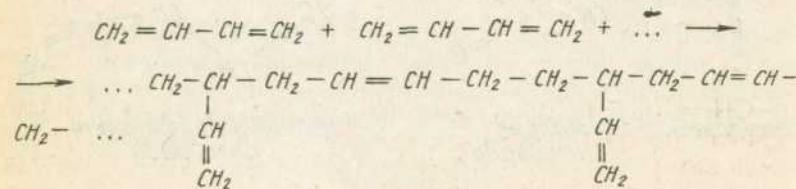




Бундай реакцияларни диенли синтез ёки Дильс-Альдер реакцияси дейилади. Бу реакциялар диен углеводородлар учун сифат ва микдор реакцияси хисобланади. Кўшбоғи кетма-кет жойлашган диен углеводородлар полимерланиш реакциясига киришиб, юқори молекулали каучукка ўхшаш макромолекуляр биримларни (полибутиданен, полизопрен, полихлоропен ва х. к.) хосил килади. Полимерланиш реакцияси хам 1,4 ва 1,2-холатда боради:

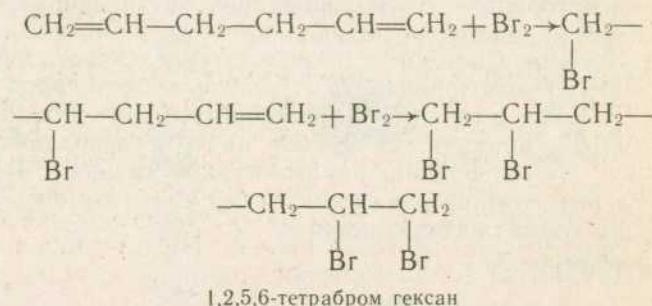


Бундан ташкари, яна битта молекула 1,2 иккинчиси эса 1,4-холатларда полимерланиш реакциясига хам киришиши мүмкін:



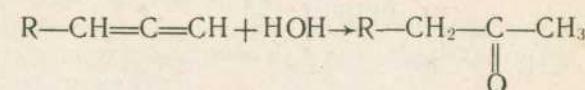
Полимерланиш реакцияси занжирил бўлиб, катализаторлар ёки инициаторлар иштирокида боради. Бу хакда кейинги бобларда батафсил кўриб чиқамиз.

Енма-ён (кумуляцияланган) ва ажратилган (изоляцияланган) диенли углеводородлар кимёвий реакцияга худи этилен қаторидаги углеводородларга ўшаб киришади. Масалан, 1,5-гексадиен оз микдордаги бром билан реакцияга киришиб, 1,2-дибром гексин-5, күпроқ микдордаги бром билан реакцияга киришганда эса 1, 2, 5, 6-тетрабром гексан хосил бўлади:



Айрим вакиллари

Пропадиен (аллен) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ — рангиз газ, — 34,3°C да суюкланди, — 135°C да эса қайнайди, ҳар хил кетонларни олишда ишлатилади.



Бутадиен — 1,3 (дивинил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ рангсиз, ёкмисиз хидли газ, — 4,5°C да суюкла-
нади. Сунъий каучук, пластмассалар ва бошқа хилдаги
органик биримлектерди синтез қилишда катта аҳамиятга
эга бўлган мономер ҳисобланади:

2-метил бутадиен - 1,3 (изопрен) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ рангиз суюклик, +34,1°C да кайнайди. Абийи каучук таркибининг асосини ташкил қилади. Шунинг учун хам ундан синтетик каучук (изопренли каучук) олишда барномер синфатида фойдаланилади.

**АЦЕТИЛЕН ҚАТОРИДАГИ ТҮЙИНМАГАН УГЛЕВОДОРОДЛАР
[АЛКИНЛАР]**

Таркибида уч боғ тұтган углеводородлар ацетилен қаторидаги түйинмаган углеводородлар ёки алкинлар дейілади. Бу бирикмаларнинг умумий формуласи диен углеводородларниң көбінде — C_nH_{2n-2} . Үлар хам гомологик қаторға ега бўлиб, биринчи вакили ацетилендир — $CH \equiv CH$ ёки C_2H_2 .

Номенклатураси. Рационал номенклатурага кўра хамма ацетилен қаторидаги углеводородларни ацетиленнинг ҳосилларни деб каралади ва радикаллар номига ацетилен сўзи кўшиб ўқилади. Систематик номенклатурага кўра ацетилен қаторидаги углеводородларга тўйинган углеводород деб караб, уларнинг номидаги «кан» кўшимчаси «ин» кўшимчаси билан алмаштирилади ва уч боғ қайси углероддан сўнг бошланса, шу углероднинг раками кўйиб ўқилади. Занжирдаги углерод атомини ракамлаш уч боғ қайси томонга яқин бўлса, шу томондан бошланади:

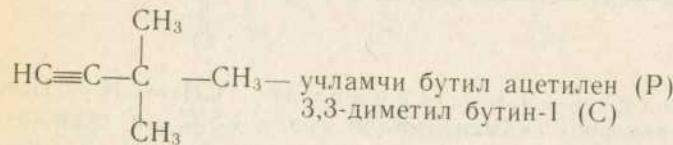
Масалан:

$CH \equiv C - H$ ацетилен (Р)
этин (С)

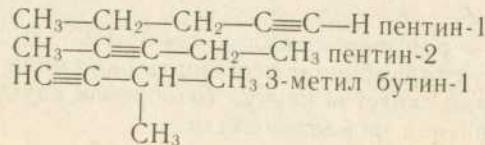
$CH_3 - C \equiv C - H$ метил ацетилен (Р)
пропин (С)

$CH_3 - C \equiv C - CH_3$ диметил ацетилен (Р)
бутин-2 (С)

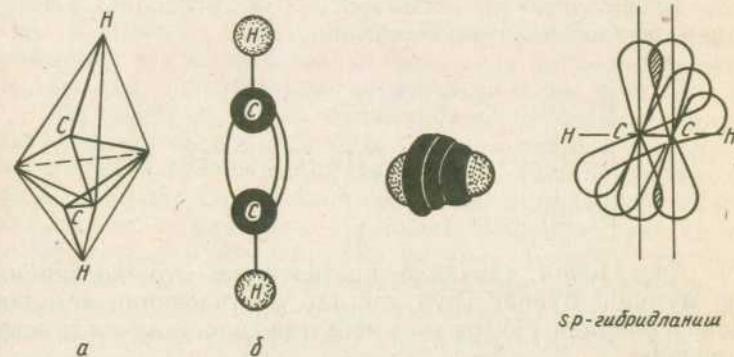
$CH_3 - CH_2 - C \equiv C - H$ этилацетилен (Р)
бутин-1 (С)



Изомерияси. Алкинларнинг изомерлар уч боғнинг жойлашган ўрнига ва углерод скелетининг ҳолатига караб хар хил бўлади. Масалан:



Ацетилен молекуласидаги уч боғ битта σ ва иккита π -боғдан ташкил топган бўлиб, ундаги углерод атомлари учинчи валентлик ҳолатда бўлади. Ацетилен молекуласидаги тўртта атом бир чизикда жойлашган бўлиб, битта сатҳда ётади. Ҳар бир углерод атомида ортиб қолган иккита Р — электронлар бир-бирини перпендикуляр текисликда коплайди (5- расм).

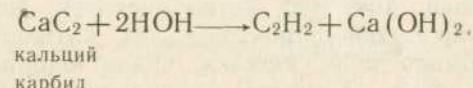
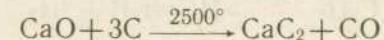


5-расм. Ацетилен молекуласининг фазовий тузилиши:

а — тетраэдр шаклида, б — шар-стержен кўриниши, в — Бринглеб модели бўйича кўриниши.

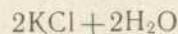
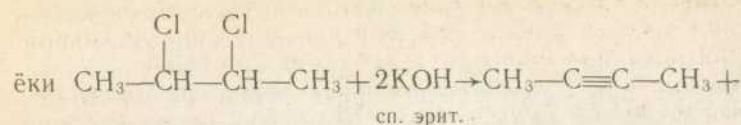
Олиниш усуллари. Алкинларни асосан куйидаги усуллардан фойдаланиб олиш мумкин.

1. Сўндирилган оҳакни кўмир билан бирга электр печкада 2500°C да қиздириб олинган кальций карбидга сув таъсир эттириб олиш мумкин:

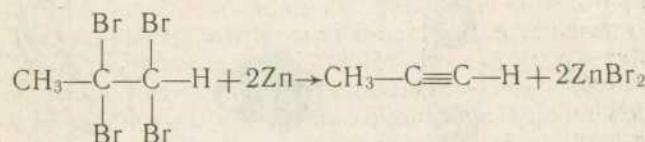


2. Иккита галогени углеводородга ишқорнинг спиртли эритмасини таъсир эттириб олиш мумкин:

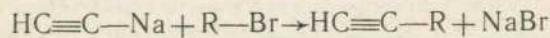




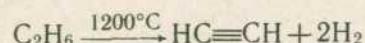
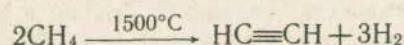
3. Тетрагалогенли алканларга рух металини таъсир эттириб дегалогенлаб олиш мумкин:



4. Ацетиленни алкиллаб ацетиленнинг гомологларини олиш мумкин. Бунинг учун дастлаб ацетиленнинг металли хосиласи олинади, сўнгра унга исталган галогеналкил таъсир эттирилади:



5. Тўйинган углеводородларни крекинглаб, ацетиленнинг гомологларини олиш мумкин:



Физик хоссаси. Ацетилен, метил ацетилен, диметил ва этил ацетиленлар оддий шароитда — газ, C_5H_8 дан $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$ гача бўлган гомологлари суюклик, ундан юкорилари эса каттиқ моддалардир. Уларнинг суюкланиш ва қайнаш температуралари молекуляр массаси ортиб бориши билан ортиб боради. Алкинлар сувда эримайди, лекин ароматик ва бошқа органик эритувчиларда яхши эрийди.

ИК — спектрда учебоғ $2300-2100 \text{ см}^{-1}$ оралиғида кўринади. УБ-спектрда ажратилган уч боғли ацетилен каторидаги углеводородларнинг ютилиш чизиги $170-190 \text{ нм}$ оралиғида бўлади.

Кимёвий хоссаси. Ацетилен катори углеводородларининг кимёвий хоссаси хакида сўз юритишдан олдин уч боғнинг хусусияти хакида бироз тўхталиб ўтиш зарурдир.

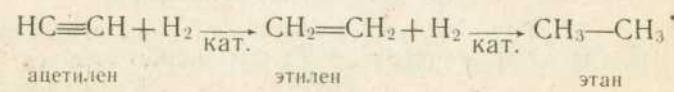
Ацетилен углерод атомларининг ядролари орасидаги масофа $0,1203 \text{ нм}$ бўлиб, этилен ($0,133 \text{ нм}$) ва этаннидан ($0,154 \text{ нм}$) кичик хисобланади. Бундан ташқари, ацетилендаги уч боғнинг боғланиш энергияси 810 кДж/моль бўлганда, этандаги битта $\text{C}-\text{C}$ боғнинг боғланиш энергияси 348 кДж/моль га тенг. Учта яккабоғнинг боғланиш энергияси 1044 кДж/моль . Демак, ацетилендаги учебоғ учта яккабоғ йигиндисидан ташкил топган эмас, унда битта σ -боғ, иккита бир-бирига перпендикуляр жойлашган π -боғ бор.

Ацетилендаги $\text{C}-\text{H}$ боғларини хосил килишда σ электроннинг хиссаси катта бўлиб, бунда гибрид электронлар ядрога анча яқин жойлашади. Шунинг учун бу электронлар электрофиллар (галогенлар) иштирокида борадиган кимёвий реакцияларга кийинрок киришади. Иккинчидан, ацетилен молекуласидаги атомлар бир чизикда (сатҳда) ётганлиги учун ундаги углерод ядроларига нуклеофиль реагентлар (сув, спирт ва бошқалар) осонгина хужум килиши мумкин. Ацетилендаги p -электронлар бир-бирини этилендагига нисбатан кучлирок коплаган. Шунинг учун ацетилендаги π -боғ этилендагига нисбатан мустахкамдир. Демак, алкинлар электрофиль бириктириб олиш реакцияларига этилен каторидаги углеводородларга караганда кийинрок киришадилар. Ацетилендаги $\text{C}-\text{H}$ боғлар алкен ва алканларга нисбатан анча кучли кутбланган бўлади ва углерод атомининг электрманфийлиги ошиб боради, яъни унинг кислотали хоссаси хам бироз кучлирок бўлади. Этанинг диссоциланиш константаси $< 10^{-40}$, этиленники $\sim 10^{-40}$, ацетиленники 10^{-22} га тенг.

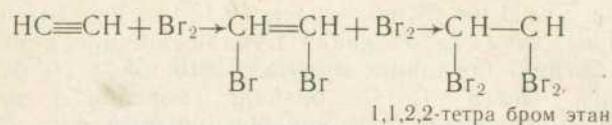
Ацетилен каторидаги углеводородлар (алкинлар) бирикши, алмашиниш, оксидланиш, полимерланиш ва карбонил группали бирикмалар билан конденсация реакцияларига киришиш кобилиятига эгадир.

Бирикиш реакцияси

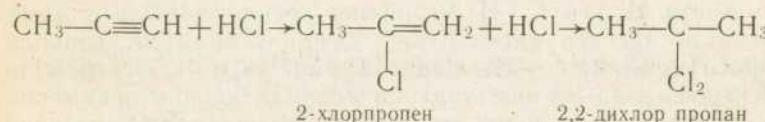
а) Гидрогенлаш. Алкинлар Ni, Pt, Pd metallари катализаторлигига водородни осон бириктириб олади. Бунда олдин алкенлар, кейин алканлар хосил бўлади:



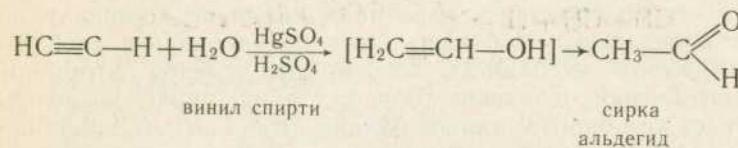
б) Галогенлаш. Алкинлар хам алкенларга ўхшаб ўзига галогенларни бириктиради. Бу реакция этиленга Караганда бироз секинрек боради:



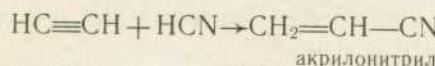
в) Галогенводородни бириктириш. Бу реакция Марковников коидасига биноан боради:



г) Сувни бириктириш. Бу реакцияни М. Г. Кучеров (1881) реакцияси дейилади. Ацетилен сульфат кислота ёки унинг тузи иштироқида осонлик билан сувни бириктиради. Даастлаб бекарор бўлган винил спирти хосил бўлади, сўнгра тезда ички атомларни қайта группаланиши натижасида сирка альдегид хосил бўлади:

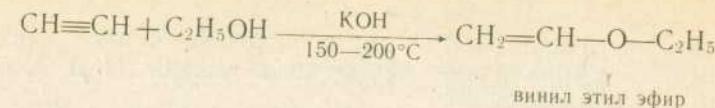
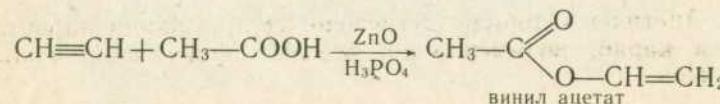


д) Водород цианитни бириктириш. Бу реакция катта аҳамиятга эга бўлиб, ундан саноатда акрил нитрил мономерини олишда фойдаланилади:



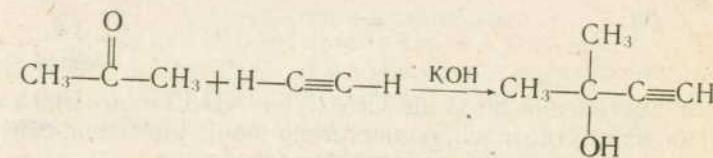
Акрилонитрил тўқимачилик саноатида асосан синтетик тола — нитрон толасини олишда ишлатилади. Бу тола минерал мойларга ва бензинга чидамлидир.

е) Алкинлар органик кислота ва спиртларни бириктириб, мураккаб ва оддий эфирларни хосил киладилар:

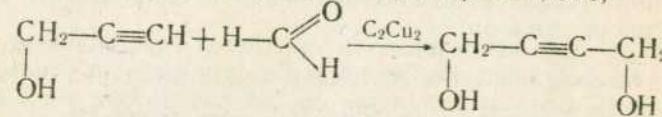
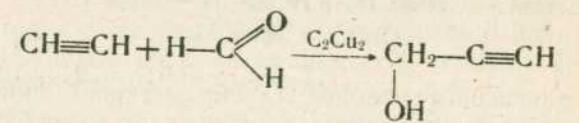


Винил ацетат поливинилацетат олиш учун мономер хисобланади.

Винил эфирларини хосил килишни биринчи бўлиб А. Е. Фаворский (1898 й.) ўрганган. Шунингдек, А. Е. Фаворский (1900 й.) ацетилен билан альдегид ва кетонларни ўзаро калий ишкори катализаторлигига реакцияга киритиб, тўйинмаган спиртларни хосил килган:



ж) Репис 1925 йилда саноат микёсида ацетиленни мис ацетиленид катализаторлигига формальдегид билан бириктириб, икки хил бирикма — пропаргил ва бутиндил спиртларини синтез килди:

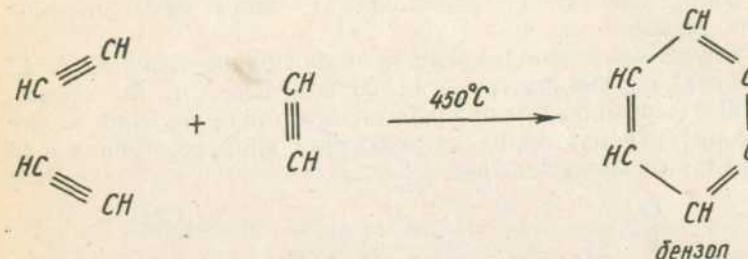


Пропаргил спирти глицерин олишда ишлатилса, 2-бутин диол-1,4 дан тетрагидрофуран олинади, ундан эса ўз навбатида бутадиен-1,3 ва адипин кислота олиш мумкин.

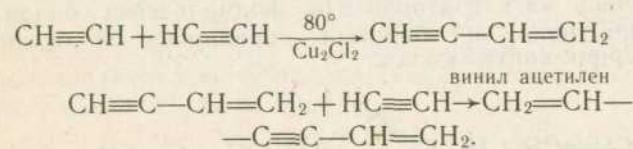
Полимерланиш реакцияси

Ацетилен каторидаги углеводородлар реакция шароитлагига караб, полимерланиш реакцияларига киришишлари мумкин.

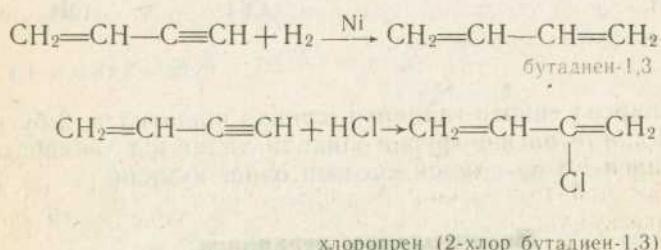
а) ацетиленни 450°C да активланган күмір устидан ўтказилса, у тримерланиб бензол хосил қиласы (Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский):



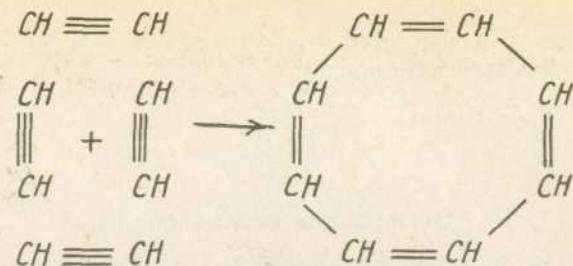
б) ацетиленни 80°C да CH_2Cl_2 ва NH_4Cl нинг HCl даги эритмасидан ўтказилса, олдин димер-винил ацетилен, сүнгра тример-дивинилацетилен хосил бўлади:



Винил ацетиленга водород таъсир эттирасак дивинил, водород хлорид таъсир эттирасак, хлоропренлар хосил бўлади. Буларнинг иккаласи ҳам сунъий каучук олишда ҳом ашё бўлиб хизмат қиласы:

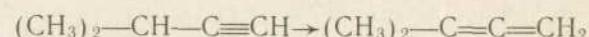
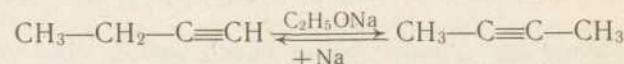


в) ацетилен 20 атм. босимда никел ацетиленид катализаторлигига полимерланиб, циклооктатетраен ва бошка ароматик хусусиятга эга бўлган бирикмаларни хосил қиласы (В. Реппе):



Изомерланиш реакцияси

Ацетилен каторидаги углеводородлар изомерланиш реакцияларига учрайди, бунда молекуладаги учебог силжийди ёки иккита қўшбог хосил қиласы:



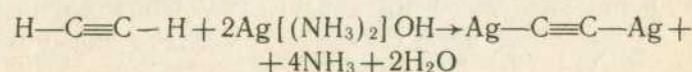
Изомеризация жаравёни А. Е. Фаворский томонидан кашф этилган бўлиб, асосан, углеводородлар катализатор иштироқида қиздирилганда содир бўлади.

Алмашиниш реакцияси

Ацетилендаги водородлар металлар (Na , Ag , Cu , Zn ва бошқалар) билан алмашиниб, ацетиленидларни хосил қиласы. Бунинг асосий сабаби ацетилендаги углерод атомининг юкори электроманфийлигидадир:



Ацетилен сувга нисбатан кучсиз «кислотали», лекин аммиакка нисбатан кучлирок хисобланади. Шунинг учун, ацетиленга кумуш оксидининг аммиакли эритмасини таъсир эттирасак, кумуш ацетилениди хосил бўлади:

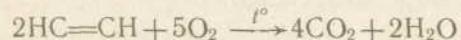


Баъзан ацетиленидлар карбидлар деб хам юритилади. Масалан, кальций карбиди



Оксидланиш реакцияси

Ацетилен углеводородлар осон оксидланади. Кучли оксидловчилар таъсирида реакция ундаги уч боғнинг кисман ёки тўла узилиши ҳисобига боради:

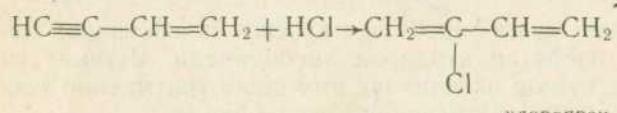


Ацетилен ёруғ аланга хосил килиб ёнади. Шунинг учун илгарилари ацетилендан ёруғлик манбани сифатида хам фойдаланилган.

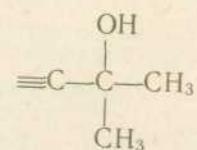
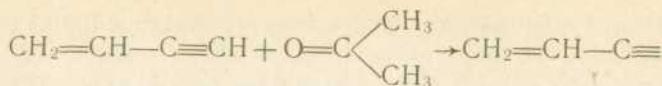
Айрим вакиллари

Ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$ — рангиз газ, — $81,8^{\circ}\text{C}$ да суюкланади, бир оз хидли, ҳаводаги кислород билан ёнганда 1326 кЖ/моль иссиклик беради ва температура 28000°C га етади. Шунинг учун ацетиленнинг 30% га якини автоген пайвандлашда ва металларни кирқиша ишлатилади. Ацетиленнинг 70% ни кимё саноатида ҳар хил синтетик бирикмалар (акрилонитрил, этил спирти, сирка кислотаси, винил хлорид ва хоказо) олишда ишлатилади.

Винилацетилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ — газ бўлиб, $+5^{\circ}\text{C}$ да қайнайди. Винилацетилен водород хлоридни ўзига бириктириб, синтетик каучук саноати учун муҳим мономер хисобланган хлоропрен олинади:



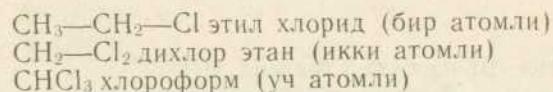
Винилацетилен кетонлар билан реакцияга киришиб, тўйинмаган спиртларни хосил килиши мумкин. Улар ўз навбатида бошқа органик бирикмаларни синтез килишда ишлатилади:



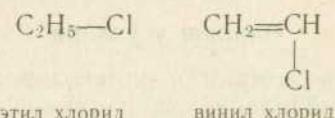
II Б О Б

АЛИФАТИК УГЛЕВОДОРОДЛARНИНГ ГАЛОГЕНЛИ ҲОСИЛАЛАРИ

Битта галогенли тўйинган углеводороднинг ҳосиллари. Углеводородлардаги битта ёки бир нечта водород атомининг галогенга (фтор, хлор, бром, йод) алмашинишидан ҳосил бўлган бирикмаларга галогенли углеводородлар дейилади. Уларнинг умумий формуласи $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ (X — галоген). Углеводородларнинг галогенли ҳосиллари молекуладаги галоген атомининг сонига караб бир, икки, уч ва хоказо атомли бўлиши мумкин. Галогенларнинг жойлашган ўрнига караб ҳосиллар бирламчи $\text{R}-\text{CH}_2-\text{X}$, иккиласмачи $\text{R}_2-\text{CH}-\text{X}$ ва учламчи $\text{R}_3\text{C}-\text{X}$ бўлади. Масалан:



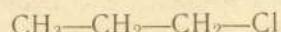
Радикалларнинг турига караб, галогенли углеводородлар тўйинган ва тўйинмаган бўлади.



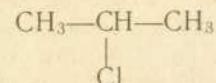
НОМЕНКЛАТУРАСИ ВА ИЗОМЕРИЯСИ

Битта галогенли углеводородлар рационал ва систематик номенклатурда бўйича номланади. Рационал номенклатурада радикаллар номига галоген номи кўшиб ўкилади. Систематик номенклатурада асосий занжирдаги галоген боғланган

углеродга номер кўйиб, галоген ва углеводороднинг номи ўқилади:



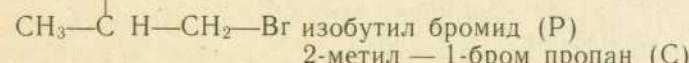
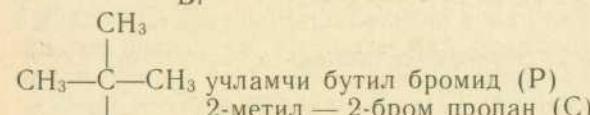
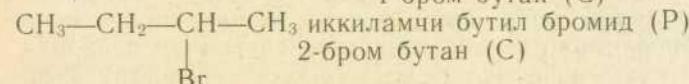
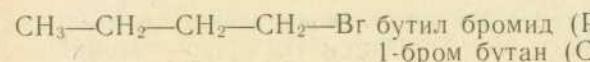
пропил хлорид (Р)
1-хлор пропан (С)



изопропил хлорид (Р)
2-хлор пропан (С)

Галогени углеводородларнинг изомерлар сони уларга тўғри келадиган углеводородларнинг изомерлар сонидан кўп хисобланади, чунки уларнинг изомерлари, галогенларнинг жойлашган ўрнига ва углеводород занжирининг тузилишига караб ҳар хил бўлади.

Буни бутил бромид мисолида яққол кўришимиз мумкин:

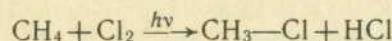


Демак, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ ни тўртта изомери мавжуд экан.

Олиниш усуллари

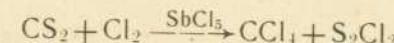
Битта галоген алмашган углеводородларни кўйидаги реакциялардан фойдаланиб олиш мумкин.

1. Тўйинган углеводородларни тўғридан-тўғри галогенлаб олиш мумкин. Бу реакция қиздириш ёки ёруғлик таъсирида боради.



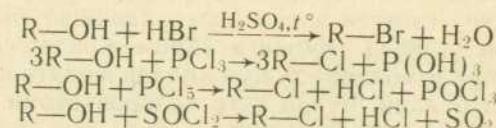
Реакцияни давом эттирасак, углеводороддаги ҳамма водородларни галогенга алмаштириш мумкин.

Натижада ли, три ва хоказо галоген алмашган углеводородлар олинади. Худди шу реакциядан фойдаланиб, саноатда хлороформ CHCl_3 ва карбон (IV)-хлорид CCl_4 олинади. Карбон (IV)-хлоридни яна углерод сульфидга, сурма (V)-хлорид катализаторлигига хлор таъсир эттириб хам олиш мумкин. Булар саноатда ва кимё лабораторияларида эритувчи сифатида ишлатилади:

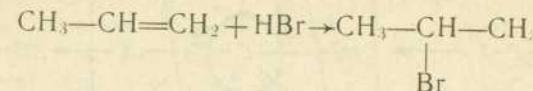


Реакцияга киришиш кобилиятига кўра галогенларни кўйидаги тартибда жойлаштириш мумкин: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$.

2. Спиртларга галоген водородларни, фосфор (III)- ва фосфор (VI)-хлоридларни ҳамда тионил хлоридларни таъсир эттириб олиш мумкин:

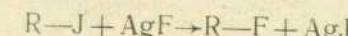


3. Олефинларга галоген водородларни бириктириб олиш мумкин:



Бунда реакция Марковников кондасига мувофик боради.

4. Углеводородларни фторли хосилаларини олиш учун бошқа галогени алкилларга симоб, кумуш, кобальт ва бошқа фторидлар таъсир эттирилади:

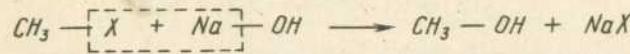


Физик хоссаси. Оддий шароитда метил, этил, пропил ва изопропил фторид, метил ва этил хлорид, шунингдек, метилбромид ўзига хос ҳидли газлардир, колганлари эса суюклиkdir. Ўқори молекулали галогеналкиллар сарик рангли каттик моддалардир. Газсимон ва суюк галогенили бирикмалар соғ ҳолда рангиз бўлиб, чиройли аланга бериб ёнади, уларнинг кўпчилиги наркотик таъсирга эга.

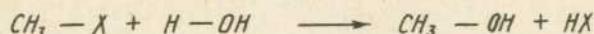
Кимёвий хоссалари. Галогеналкиллар, асосан галоген хисобига нуклеофиль ўрин олиш реакциясига киришиб, ҳар

хил органик бирикмаларни синтез килишда ишлатилади. Нуклеофиль ўрин олиш реакцияси асосан эритмада боради, чунки эритмада C—X бөгнинг узилиш энергияси камроқдир.

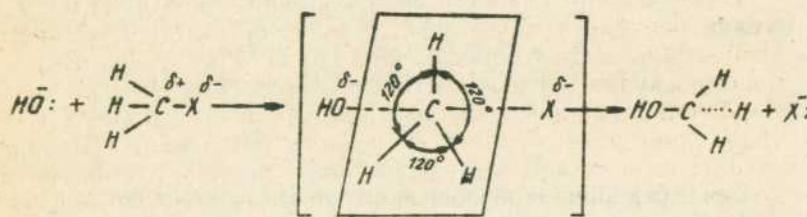
Нуклеофиль ўрин олиш реакциясига галогеналкиллардан ишкорнинг сувли эритмасини ёки сувнинг ўзини кўпроқ микдорда таъсир эттириб, спирт олиш реакциясини мисол килиб келтириш мумкин:



ёки



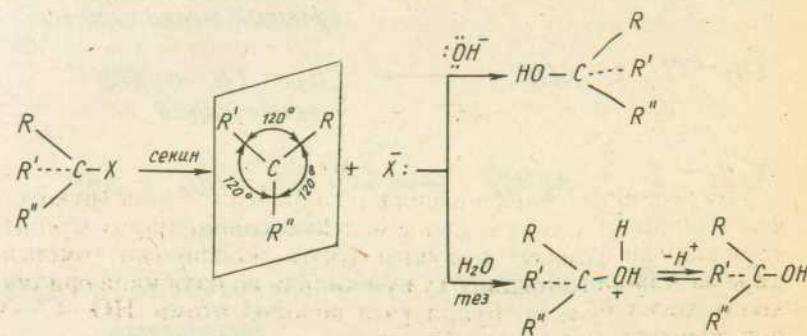
Бу реакцияда манфий зарядли гидроксил группа (нуклеофиль заррacha) галоген алкил молекуласининг бироз мусбат зарядланган углерод томонига (бром жойлашган томонга карама-карши томондан) хужум киласди ва натижада оралик холат хосил бўлади. Бунда учта водород атоми HO—C—X бое чизигига тик сатҳда ётади:



Оралик холатда углерод гидроксил билан ҳам, галоген билан ҳам кисман боғланган бўлади, яъни C—OH тўла хосил бўлмаган ва C—X тўла узилмаган бўлади. OH⁻ ва X⁻ бир-биридан максимал масофада жойлашган бўлади. Кейинчалик OH⁻ углерод атомига якинлашиб, ҳакиқий C—OH ковалент бое хосил киласди. Углерод билан галоген ўртасидаги бое эса тўлиқ узилиб, метил спирти хосил бўлади. Бу реакциянинг тезлиги иккала реагент (OH⁻ ва R—X) нинг концентрациясига боғлиқдир. Бу механизмга S_N2 — нуклеофиль бимолекуляр ўрин олиш реакцияси механизми дейилади.

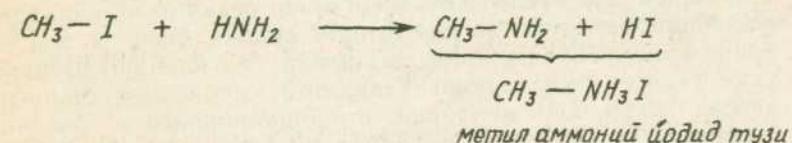
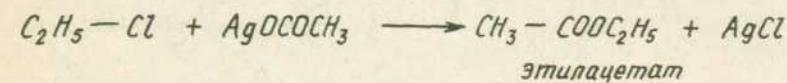
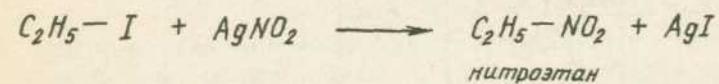
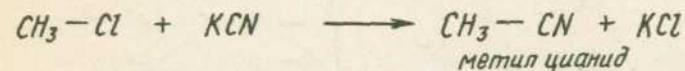
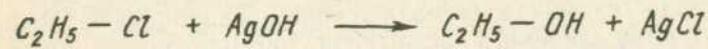
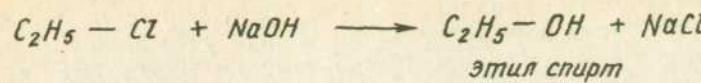
Этил бромидни гидролизланиш реакцияси ҳам S_N2 механизм бўйича боради, лекин унинг тезлиги нисбатан кичик бўлади.

Учламчи галогеналкилларнинг гидролизланиши S_N2 механизм бўйича бормайди. Чунки уларда учта алкил группа галогенга карама-карши бўлган томонни тўсиб, OH⁻ нинг якинлашишини кийинлаштиради. Шунинг учун биринчи боскичда учламчи галогеналкил учламчи карбоний катионига ва галоген анионига аста-секин диссоциланади. Оралик холатда C—Br бое заифлашади ва углерод кисман мусбат, бром эса кисман манфий зарядга эга бўлади:

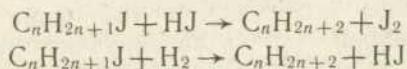


Бунда реакция тезлиги факат учламчи галогеналкилнинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Бундай реакцияни S_N1 — мономолекуляр нуклеофиль ўрин олиш реакцияси дейилади. Карбоний ионининг хосил бўлиши оралик боскичи S_N1 — ўрин олиш реакциясининг тезлигини белгилайди. Шунинг учун галогеналкилларнинг реакцияга киришиш кобилияти асосан карбоний ионларининг баркарорлигига боғлиқ. Учламчи углероддаги радикаллар канча катта бўлса, карбокатион иони шунча баркарор бўлади. S_N1 ва S_N2 реакцияларнинг тезлигига эритувчининг кутблилиги ҳам боғлиқ бўлади. Хосил бўлган ионларнинг эритувчи (сув, спирт, аминлар) молекулалари томонидан сальватланиши S_N1 — реакциянинг харакатлантирувчи кучи хисобланади. Эритувчининг галогеналкилларни сальватлантириш хусусияти уларни кутблилигига боғлиқдир. Эритувчи канчалик кутбли бўлса, галогеналкил молекуласининг ионланиши шунча тез бўлади. Шундай килиб, эритувчини танлаб олиш билан нуклеофиль ўрин олиш реакциясини хохлаган механизм бўйича олиб бориш мумкин.

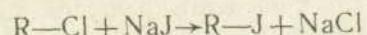
Куйида галогеналкиллардаги галоген атомининг ўрин олиш реакциясига бир неча мисоллар келтирамиз:



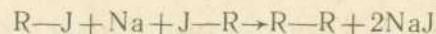
Булардан ташқари, галогеналкиллар яна кайтарылыш реакциясига хам киришади.



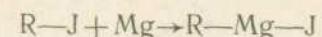
Алкилгалогенларга түрли хил галогенли тузларнинг эритмалари таъсир эттирилганды, алкилгалоген туз галогенга алмашинады:



Моногалогеналкилларга натрий металы таъсир эттирилса, түйининг углеводород хосил бўлади (Вюрц реакцияси):

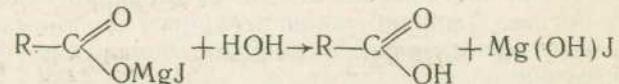
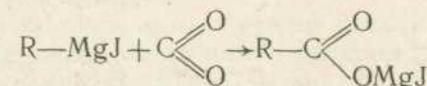


Галоген алкилларнинг тоза эфирдаги эритмасига магний таъсир эттирилса, магний-органик бирикма хосил бўлади:

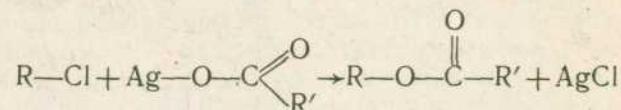


Магний-органик бирикманинг эфирдаги эритмасига Гринъяр реактиви дейилади. Бу реактив ёрдамида ҳар хил органик бирикмалар — кислоталар, спиртлар ва бошқаларни синтез қилиб олиш мумкин.

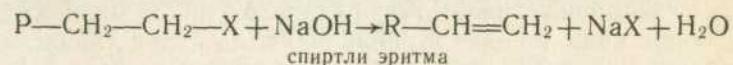
Масалан:



Галоген алкилларга органик кислота тузини таъсир эттириб, мураккаб эфир олиш мумкин:

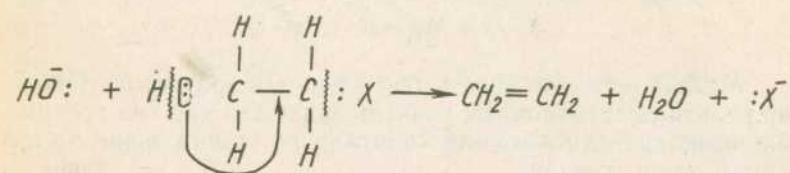


Галогеналкиллар нуклеофиль ўрин олиш реакциялари билан бир каторда кўпинча ажралиб чиқиш реакцияларига хам киришадилар. Бунда бир молекула галогеналкилдан бирданига иккита атом ажралиб чиқади. Масалан, галогенили хосилаларга ўювчи ишкорнинг спиртли эритмасини таъсир эттирасак, алкил галогенид молекуласидан (метил галогениддан ташқари) металл галогенлар (тузлар) ажралиб чиқади ва тўйинмаган углеводород хосил бўлади:

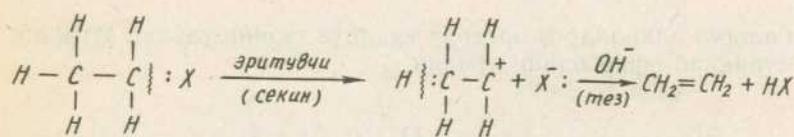


Ўрин олиш реакциясига ўхшаш ажралиб чиқиш реакцияси хам ҳар хил механизм бўйича бориши мумкин. Баъзида

реакция нуклеофил реагент (ишкор) нинг хужуми билан боради. Бунда галогеналкил молекуласидан ажралаётган протон реагент билан боғланади, галоген эса анион кўринишида ажралиб чиқади:



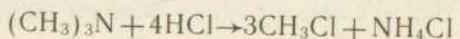
Водород ажралиб чиқкач, колган жуфт электрон С—С да янги бօғ хосил килишга ўтади ва натижада кўш бօғ хосил бўлади. Бундай реакция механизми E₂ билан ифодаланади. Реакция тезлиги реагент билан галогеналкилнинг концентрациясига боғлик. Ажралиб чиқиши реакцияси оралиқ маҳсулот карбкатион хосил килиш механизми билан ҳам бориши мумкин. Яъни:



Бундай реакция механизми EI билан ифодаланади ва унинг тезлиги асосан галогеналкилнинг концентрациясига боғлик. Бундан ташкари, ажралиб чиқиши реакциясининг осон бориши углеводород радикалини тузилишига ҳам боғлиқдир.

Айrim вакиллари

Метил хлорид — CH_3Cl рангсиз газ, сувда эримайди, лекин органик эритувчиларда (спиртлар) яхши эриди. Уни асосан метанни тўғридан-тўғри хлорлаб олиш мумкин. Ундан ташкари, канд лавлаги турпини 300°C да курук хайдаганда ажралиб чиқадиган триметил аминга хлорид кислота таъсири эттириб олиш мумкин:



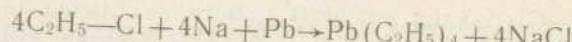
26-38-78

Метил хлорид кимё лабораторияларида бошқа бирикмаларга метил группасини киритишида (метиллашда), тиш жарроҳлигига оғрикни колдиришида ва музлатгич агрегатларда музлатгич агент сифатида ишлатилади.

Метил бромид — CH_3Br газ бўлиб, ёғочни қайта ишлашда фумигант сифатида ишлатилади.

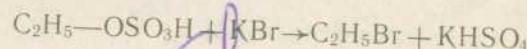
Метил йодид — CH_3J ўзига хос хидга эга бўлган оғир суюклик бўлиб, йод осонлик билан алмашиниш реакциясига киришгани сабабли бошқа органик бирикмаларни метиллашда ишлатилади.

Этилхлорид — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ осон парланадиган суюклик бўлиб, тетраэтилкўрошинни олишда фойдаланилади. Бензиннинг октан сонини ошириш учун ишлатилади. Тетраэтилкўрошин куйидагича олинади:



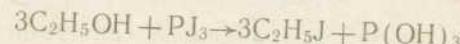
Этил хлорид медицинада махаллий наркоз сифатида ишлатилади.

Этил бромид — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 38°C да қайнайдиган суюклик, уни оддий шароитда этил сульфат кислотага калий ёки натрий бромид таъсири эттириб олиш мумкин:



Этил бромид органик моддаларга этил группасини киритишида ишлатилади. Бундан ташкари этил бромид бензиннинг октан сонини ширкувчи этил суюклиги (тетраэтилкўрошин билан этил бромид аралашмаси) ни тайёрлашда асосий компонент бўлиб хизмат киласи. Этил бромид яна тиш оғригини тўхтатишида, махаллий наркоз сифатида ҳам ишлатилади.

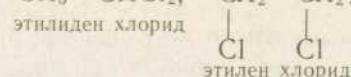
Этил йодид — $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ 72°C да қайнайдиган ўзига хос хидли оғир суюклик. Уни этил спиртига йод билан фосфор таъсири эттириб олинади:



ДИ- ВА ПОЛИГАЛОГЕНЛИ ТЎЙИНГАН УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

Тўйинган углеводород молекуласидаги иккита ва ундан кўп водород атомларининг галогенларга алмашинишидан

хосил бўлган бирикмаларга ди- ва полигалогенли хосилалар дейилади. Агарда битта углерод атомидаги иккита водород иккита галогенга ўрин алмашса, геминал дигалогенли бирикма, иккита ёнма-ён углерод атомидаги иккита водород галогенга олинганида эса вицинал дигалогенли бирикма дейилади. Масалан: $\text{CH}_3-\text{CHCl}_2$, CH_2-CH_2 .



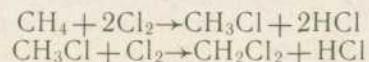
Ди- ва полигалогенли бирикмаларни номлашда, асосан радикаллар номига тўғри келадиган галоген номи кўшиб ўқилади. Радикаллар CH_2 — метилен; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ этилен; $\text{CH}_3-\text{CH}-$ этилиден деб номланади. Масалан:

CH_2-Cl_2 дихлор метан (С), метилен хлорид (Т)
 CH_2Br_2 дубром метан (С), метилен бромид (Т)
 CH_2J_2 дииодметан (С), метилен йодид (Т)
 CHCl_3 трихлор метан (С), хлороформ (Т)
 CCl_4 тетрахлорметан (С), карбон (IV)-хлорид (Т)
 $\text{CH}_3-\text{CHCl}_2$ 1,1-дихлорэтан (С), этилиденхлорид (Т)
 $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 1,2-дихлор этан (С), этилен хлорид (Т)
 $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ 1,3-дихлорпропан (С), триметилен бромид (Т)
 $\text{CCl}_3-\text{CCl}_3$ гексахлор этан (С)

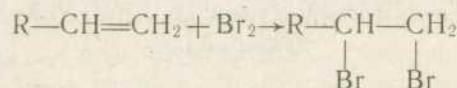
Олиниш усуллари

Тўйинган ди- ва полигалогенли хосилалар асосан куйидаги усуллардан фойдаланиб олинади.

1. Тўйинган углеводородлар ёки моногалогенин хосилалар ёруғлик таъсирида галогенланади:

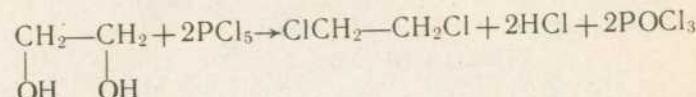
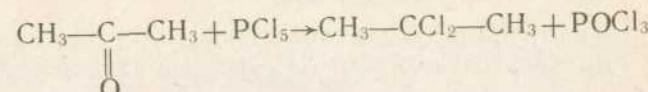
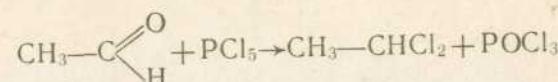


2. Тўйинмаган углеводородларга галогенин биритириб олиш мумкин:

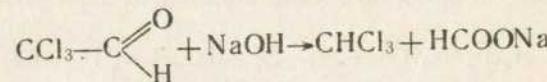
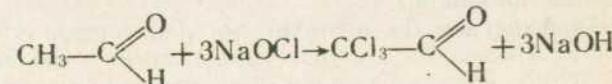
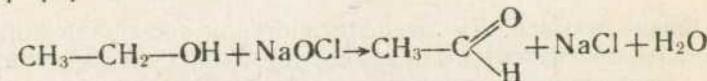


Бу усулда галоген ёнма-ён турган углерод атомларига боғланади.

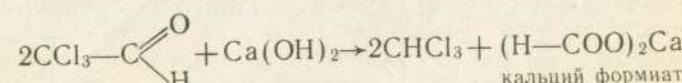
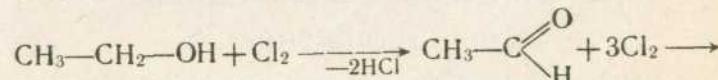
3. Альдегид, кетон ва икки атомли спиртларга фосфор хлорид таъсириб олинади:

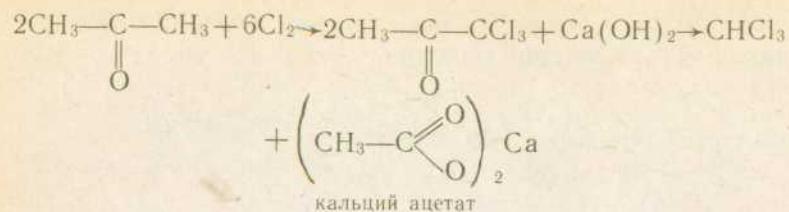


4. Саноатда этил спиртига ёки ацетонга хлорли оҳак ёки натрий гипохлорид таъсириб, полигалогенли хосила — хлороформ олинади:

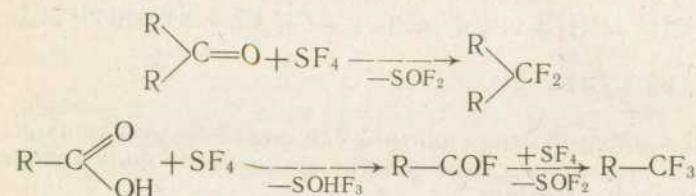


Спирт ёки ацетонга хлор ва ишқор таъсириб ҳам хлороформ олиш мумкин:



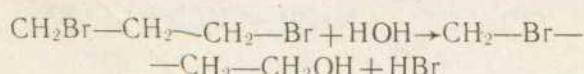


5. Ди- ва трифттор хосилаларни олиш учун альдегид кетон ва кислоталарга олтингугурт (IV)-фосфор таъсир эттириш керак:

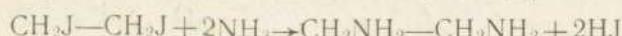
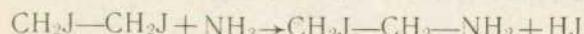
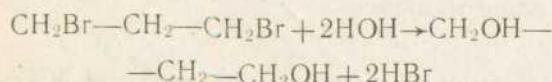


Физик хоссаси. Ди- ва полигалогенли хосилалар мойсизмон суюқлик ёки каттиқ моддалардир. Улар сувда эримайдилар, лекин спиртда, ацетонда ва бошқа органик эритувчиларда яхши эрнидилар.

Кимёвий хоссаси. Ди- ва полигалоген алмашган углеводородларнинг кимёвий хоссаси моногалоген хосилаларга үхшаш бўлиб, вицинал бирикмаларнинг галоген атомлари аста-секин ёки бирданига алмашиниши мумкин. Масалан:

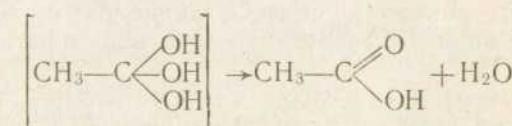
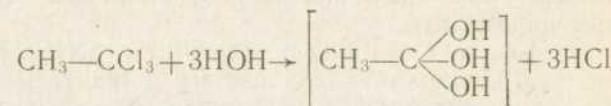
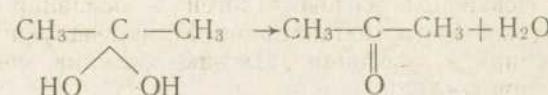
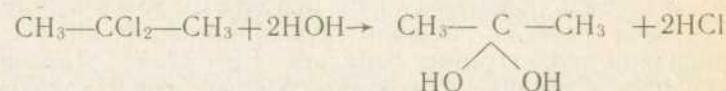
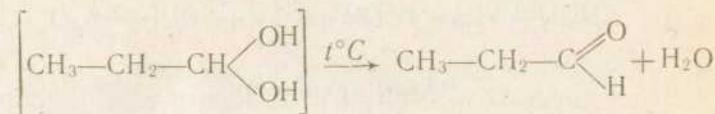
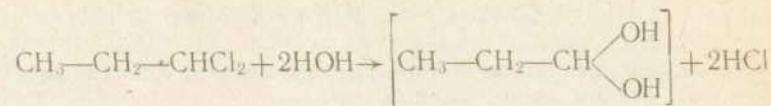


ёки

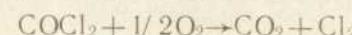
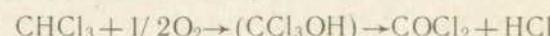


Геминал бирикмалар кимёвий реакцияларга киришганда уларнинг галоген атомлари бошқа атом ёки атомлар группасига бирданига алмашинади. Масалан, пропилен хлориднинг гидролизланиш реакциясини кўрсак, бунда битта

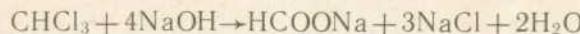
углерод атомида иккита гидроксил группа хосил бўлади. Бу бирикма бекарорлиги сабабли бироз қиздириш натижасида альдегид ва сувга парчаланади:



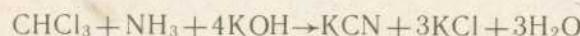
Кўп галогенли хосилалардан хлороформ хаводаги кислород ва ёруғлик таъсирида аста-секин оксидланиб, заҳарли газ фосгенни хосил қиласди:



Хлороформдаги галоген атомлари осонлик билан бошқа атом ва группа атомларига алмашынади:



Хлороформ ўювчи калий ва амиак таъсиринде цианит кислота тузини хосил килади:



Айрим вакиллари

Этилен хлорид (1,2-дихлор этан) $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ рангсиз захарли суюклик бўлиб, $83,8^\circ\text{C}$ да қайнайди, солиштирма оғирлиги $1,26 \text{ g/cm}^3$. Дихлорэтан кўпчилик органик эритувчилар билан яхши аралашади, у ўз навбатида органик бирикмалар (ёғлар, мумлар, смола, каучук ва бошқалар) ни ўзида яхши эритади. Шунинг учун дихлор этан саноатда асосан эритувчи сифатида ишлатилади.

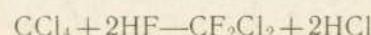
Метилен хлорид CH_2Cl_2 — рангсиз суюклик бўлиб, 42°C да қайнайди, ёнмайди. Лаборатория ва саноатда эритувчи сифатида ишлатилади.

Дифтор дихлор метан (фреон-12) CF_2Cl_2 — осон суюкланувчи газ, турғун бирикма, ёнмайди. Шунинг учун совитгич ва кондиционерларда совитувчи суюклик сифатида ишлатилади.

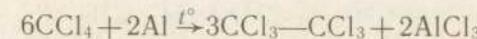
Хлороформ (трихлор метан) — CHCl_3 рангсиз суюклик, $61,3^\circ\text{C}$ да қайнайди, зичлиги $1,498 \text{ g/cm}^3$, сувда эримайди, спирт ва эфирда яхши эрийди. Хлороформ смола, каучук, ёғ, алкалоид, целялюзанинг баъзи эфирлари ва бошқа органик моддалар учун эритувчи сифатида ишлатилади.

Йодоформ (трийод метан) CHI_3 — ўткир кўланса хидли кристалл, 119°C да суюкланди. Асосан медицинада антисептик модда сифатида кўлланилади.

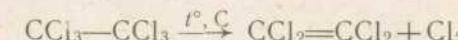
Углерод (IV)-хлорид (тетрахлорметан) CCl_4 — ёнмайдиган рангсиз суюклик, $76,5^\circ\text{C}$ да қайнайди. Солиштирма оғирлиги $1,58 \text{ g/cm}^3$. Ёғлар, мойлар ва смолаларни ўзида яхши эритади. Осон ёнадиган суюкликлар алантасини ўчиришда ишлатилади. Бундан ташкири, тетрахлор метан фрион-12 совитгич суюклигини синтез килишда хом ашё сифатида кенг кўлланилади:



Гексахлорэтан $\text{CCl}_3-\text{CCl}_3$, $188,5^\circ\text{C}$ да суюкламасдан буғланадиган, босим остида эса $187-188^\circ\text{C}$ да суюклана-диган кристалл модда. Кишлок хўжалиги зараркунандала-рини ўқотишида инсектицид модда сифатида ва портловчи моддаларни тайёрлашда ишлатилади. Гексахлорэтан олиш учун углерод (IV)-хлорид алюминий қукуни солинган ва юкори температурада киздирилган трубкадан ўтказилиши керак:

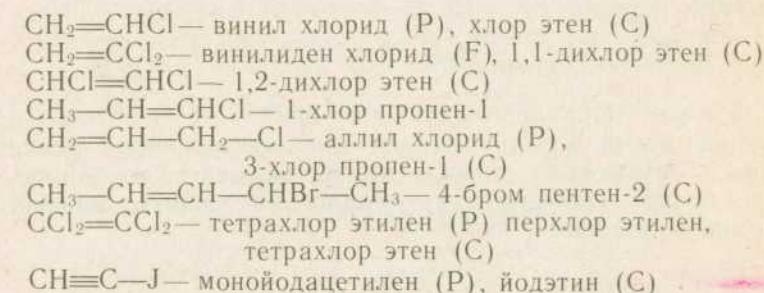


Гексахлорэтан юкори температурада киздирилса, хлор ажралиб чишиб, тетрахлор этилен хосил бўлади:



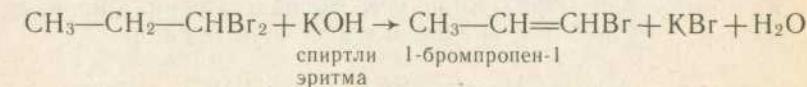
ТҮЙИНМАГАН УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ГАЛОГЕНЛИ ҲОСИЛАЛАРИ

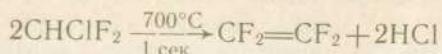
Тўйинмаган углеводородлар галогенли ҳосилаларининг номенклатуроси ва изомерияси худди тўйинган углеводородларнинг галогенли ҳосилаларига ўхшашdir. Буларда факат кўш боғнинг жойлашган ўрни, яъни кўшбоғ бошланган углерод атомининг ва галоген атоми боғланган углерод атомининг тартиб раками кўрсатилади. Масалан:



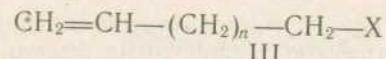
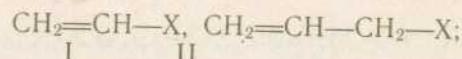
Олиниш усуллари

Тўйинмаган углеводородларнинг галогенли ҳосилалари кўйидаги реакциялардан фойдаланиб олиш мумкин:





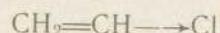
Кимёвий хоссаси. Тўйинмаган углеводородларнинг галогенли хосилалари галогеннинг жойлашган ўрнига караб учхил бўлиши мумкин:



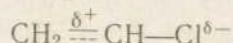
1-хил — галоген кўшбог турган углерод атомига боғланади.

2-хил — галоген кўшбог ёнидаги углерод атомига боғланади.

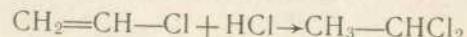
3-хил — галоген ва кўшбог исталган масофада жойлашган бўлади. 1-хил тўйинмаган углеводородларнинг галоген атоми кўшни боғдаги π — электронларни ўзига анча мустахкам боғлаган бўлиб, гидроксил билан ўрин алмашинмайди. Чунки бунда боғ хосил килмаган галогендаги озод электронлар кўшбоғдаги π -электронлар томон сиљиган бўлади:



Бундан ташқари, индукцион эфект (—) хисобига галоген атоми кўшни боғдаги π — электронларни ўзига тортади. Натижада диполь момент вужудга келади ва кўш боғли углеводородлар мусбат ва галоген манфий кутбланиб колади:

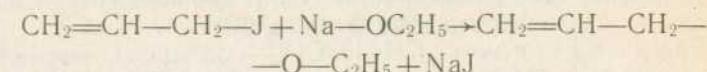
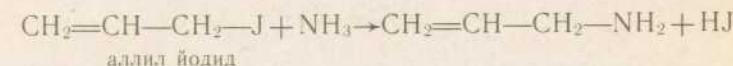


Натижада углерод билан галоген орасидаги масофа бироз кискаради ($0,178-0,172$ н.м.). Булар С—Х боғида боғланиш кувватини оширади, уни кутбланишини камайтиради ва кимёвий реакцияда галоген атомини реакцияга киришиш кобилиятини камайтиради. Масалан, электрофиль бириктириш реакцияси бироз кийинрок боради. Лекин, бириктириш реакцияси Марковников қоидасига биноан боради:



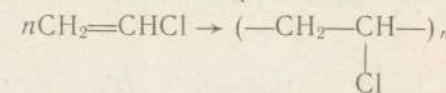
Буни қўйидагича тушунтириш мумкин. Яъни хосил бўлиши мумкин бўлган карбкатионлардан $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{CH}}-\text{Cl}:\text{еки}$ $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}:\text{кўпроқ турғун бўлгани биринчиси, чунки унинг мусбат заряди галоген боғланиши билан компенсацияланади } \text{CH}_3-\overset{+}{\text{CH}}-\text{Cl}:$

Иккинчи хил галогенли хосилалар, аксинча, галоген алкилларга ўхшаш, алмашиниш реакцияларига осон киришади. Масалан:



Учинчи хил тўйинмаган углеводородларнинг галогенли хосиларидаги галоген атомининг хоссаси кимёвий нуқтаи назардан галоген алкиллардаги галогеннинг хоссаларидан фарқ килмайди.

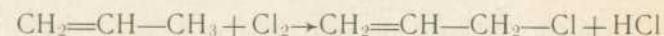
Тўйинмаган галогенли хосилалар этилен каторидаги углеводородларга ўхшаш бирикиш, оксидланиш ва бошқа хил реакцияларга киришадилар. Бундан ташқари, биринчи хил тўйинмаган галогенли хосилалар полимерланиш реакциясига осон киришиб, юкори¹ молекулали бирикма хосил киладилар. Масалан, полихлорвинилнинг хосил бўлиши:



Айрим вакиллари

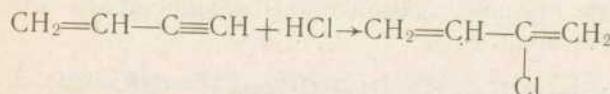
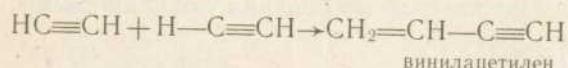
Винил хлорид $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ — рангиз газ, осон полимерланади. Бу полимер изоляция материалларини ишлаб чиқаришда патефон пластинкалар, сув ўтмайдиган плаш ва бошқа буюмлар тайёрлашда ишлатилади.

Аллил хлорид $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ рангиз суюклик, 45°C да кайнайди. Юкори температурада пропиленни хлорлаб олиш мумкин:



Асосан аллил спирт ва синтетик глицерин олишда ишлатилади.

Хлоропрен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}_2$ 59°C да қайнайдыган суюклик. Саноатда ацетилендан олинади. Бунинг учун оддин винилацетилен олиниб, сўнгра унга водородхлорид бириттирилади:

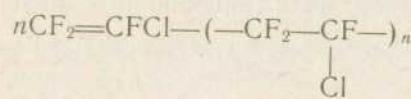


Хлоропрен осон полимерланиб, хлоропренли каучук ҳосил килади.

Трихлорэтилен $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ — захарсиз, ёммайдыган суюклик, 87°C да қайнайди, $d_4^{20}=1,466$. Саноатда эритувчи сифатида фойдаланилади. Баъзан трихлорэтилен тўрли синтезларда хам ашё сифатида хам ишлатилади.

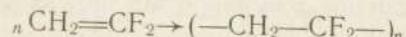
Тетрахлор этилен (перхлор этилен) $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ — захарсиз суюклик, 120°C да қайнайди, $d_4^{20}=1,625$. Бу модда хам трихлорэтиленга ўхшаш полимерланиш реакциясига кийин киришади.

Трифторметилен $\text{CF}_2=\text{CFCI}$ — рангиз газ, -27°C да суюкланди. Полимерланиши натижасида политрифторметилен (фторпласт — 3) ҳосил килади:



Политрифторметилен нинг винилиден фторид билан сополимери эластик бўлиб, фторкаучук группасига киради. Саноатда политрифторметилендан конструкторлик материалларини занглашдан сақлаш максадида фойдаланилади.

Винилиден фторид $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ — рангиз газ. Полимерланиш натижасида поливинилиден фторид ҳосил килади:



Бу полимер иссикка чидамли бўлиб, ўзидан 150°C гача бўлган иссикликни ўтказмайди. Бундан ташқари, поливинилиден фторид ҳавога ва УБ-нурларига хам чидамлидир.

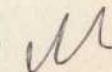
Тетрафторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ — рангиз газ, минус 76,3°C да суюкланди. Тетрафторэтилен инициатор иштироқида полимерланиб, тефлон полимерини ҳосил қилади. Унинг молекуляр массаси 50.000—200.000 бўлиши мумкин. Бу полимер иссикка, совукка ва кимёвий реагентларга чидамли, электр токини ўзидан ўтказмайди. Шунинг учун тефлон ҳар хил буюмлар, копламалар, кимёвий асбоблар, изоляторлар ва бошқаларни тайёрлашда ишлатилади.

III БОБ

ТАРКИБИДА КИСЛОРОД АТОМИ БЎЛГАН АЛИФАТИК БИРИКМАЛАР

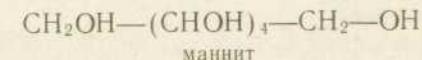
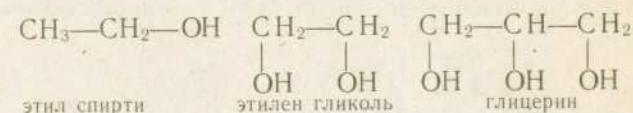
Таркибида кислород атоми бўлган алифатик бирикмаларга спиртлар, альдегид ва кетонлар, карбон кислоталар, оддий ва мураккаб эфирлар кирадилар.

СПИРТЛАР ЕКИ АЛКАНОЛЛАР



Углеводородлардаги битта ёки бир нечта водород ўрнига «OH» — гидроксил группасининг алмашинишидан ҳосил бўлган органик бирикмаларга спиртлар дейдади. Гидроксил группанинг сонига караб спиртлар бир атомли, икки атомли, уч атомли ва ҳоказо кўп атомли бўлишлари мумкин.

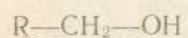
Масалан:



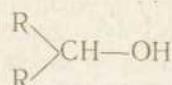
а) БИР АТОМЛИ ТЎЙИНГАН СПИРТЛАР

Бир атомли тўйинган спиртларнинг умумий формуласи $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ёки $\text{R}-\text{OH}$ гидроксил группасини кайси углерод атомига боғланганлигига караб тўйинган бир атомли

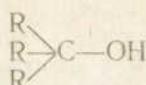
спиртлар ҳам бирламчи, иккиламчи ва учламчи бўлишлари мумкин. Масалан:



бирламчи спирт

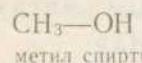


иккиламчи спирт

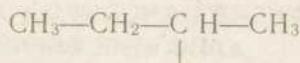


учламчи спирт

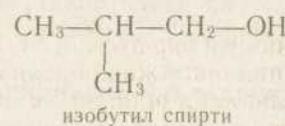
Номенклатураси. Тўйинган бир атомли спиртларни рационал номенклатура бўйича номлаганда углеводород радикаллари номига спирт сўзи кўшиб ўқилади. Масалан:



метил спирти



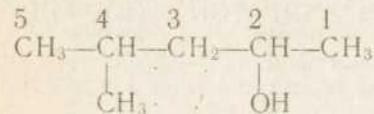
иккиламчи бутил спирти



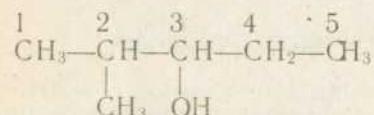
изобутил спирти

Систематик номенклатурага кўра, ҳамма спиртларни тўйинган углеводород деб караб, уларнинг номига -ол кўшимчасини кўшиб ва гидроксил группаси боғланган углерод атомининг раками кўйиб ўқилади.

Ракамлаш энг узун занжирдаги углерод атомлари гидроксил группаси жойлашган якин томондан бошланади. Масалан:

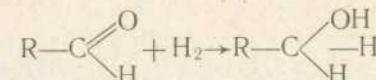


4-метил пентанол-2

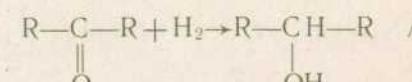


2-метил пентанол-3

4. Альдегид ва кетонларни катализаторлар иштироқида водород билан қайтариб олинади:



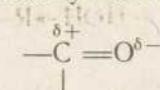
бирламчи спирт



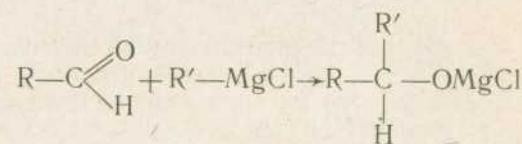
иккиламчи спирт

5. Гринярь томонидан ишлаб чиқилган альдегид, кетон ва мураккаб эфирларга магний-органик бирикмаларни таъсир эттириб, спиртларни синтез килиш.

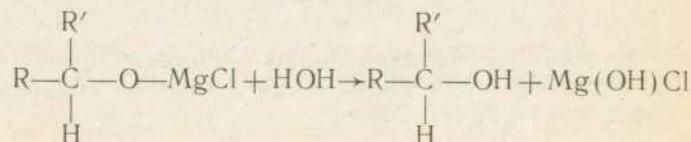
Альдегид, кетон ва мураккаб эфирлардаги карбонил группасидаги электрон булутлар кислород томон силжиган бўлади, уни шартлй равишда кўйидагича ифодалаш мумкин:



Шу муносабат билан углерод атомида мусбат заряд, кислородда эса манфий заряд пайдо бўлади. Магнийгалоген — алкилдаги радикал колдиги — R худди нуклеофиль заррача каби карбонил группадаги углерод атомига осонгина боғланади:

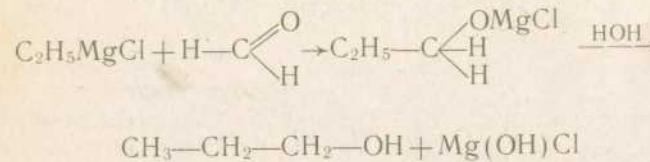


Хосил бўлган бирикма — магний хлоралкоголят тезда сув билан гидролизланиб, спирт хосил киласи:

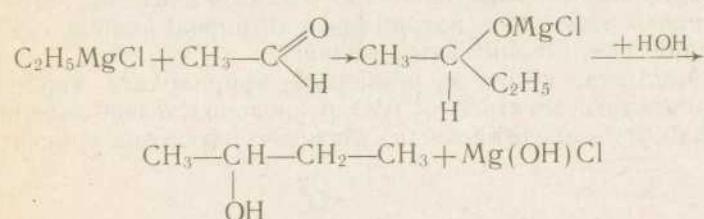


Юкорида келтирилган схема асосида айрим спиртларнинг олинишини кўриб чикамиз.

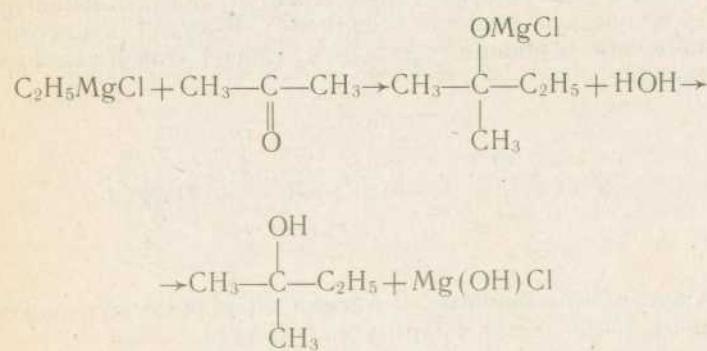
а) бирламчи спиртни альдегиддан синтез қилиш:



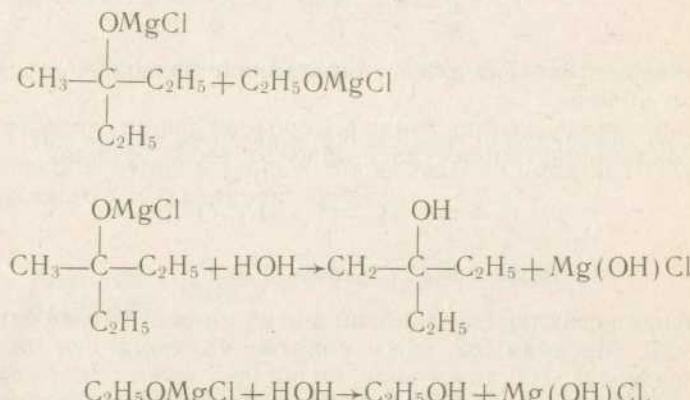
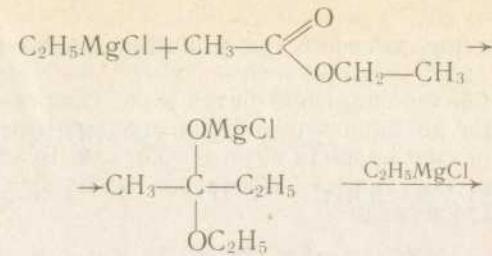
б) иккиламчи спиртни альдегиддан синтез қилиш:



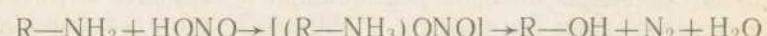
в) учламчи спиртни кетондан синтез қилиш:



г) магний галогеналкилларни мураккаб эфирларга таъсириб, кейин гидролизлаб учламчи спиртларни хосил қилиш мумкин:



6. Алифатик бирламчи амино бирикмаларга нитрит кислота таъсири эттирилса, бирламчи спирт хосил бўлади:

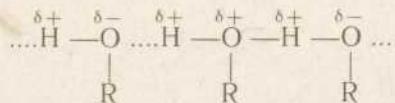


Физик хоссаси. Бир атомли тўйинган спиртлардан C_1 дан C_{10} гача оддий шароитда суюқлик бўлиб, C_{11} дан юкорилари каттиқ моддалардир. C_1 дан C_3 гача бўлган спиртлар сув билан исталган нисбатда аралашади ва ўзига хос ҳидга эга бўлади.

Спиртларнинг кайнаш температураси молекуляр массаси ортиши билан ортиб боради. Нормал спиртлар тармокланган тузилишдаги спиртларга караганда юкори температурада кайнайди. Бир хил углерод атом сонига эга бўлган спиртларнинг кайнаш температураси углеводород ёки галогенли хосилаларнинг кайнаш температурасидан юкори бўлади. Бу спиртларнинг ассоцилангандигидандир. Спиртларнинг молекулалари сувнинг молекуласи каби ўзаро бир-

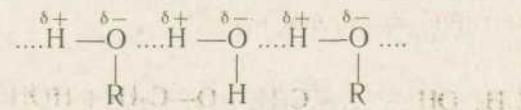
бири билан водород боғлар ёрдамда бирекадилар (ассоциланади).

Водород боғлар спиртнинг битта молекуласидаги гидроксил группанинг водород атоми билан иккинчи молекуладаги кислород атомлари орасида вужудга келади. Бундай боғлар кислороднинг боғ хосил килмаган жуфт электронлари хисобига пайдо бўлади:



Водород боғланишлар спиртларнинг физик хоссасига таъсир килади.

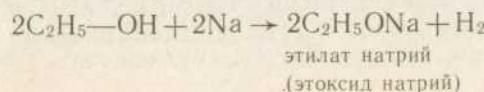
Спиртлар суюлтирилганда водород боғланиш сув молекуласи билан спирт молекуласи орасида хосил бўлади:



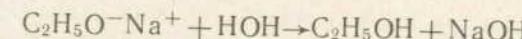
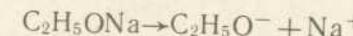
Бунда иссиқлик ажралиб чиқади ва умумий ҳажми бироз камаяди. Масалан, 52 ҳажм спиртни 48 ҳажм сув билан аралаштиресан, 100 ҳажм эмас, балки 96,3 ҳажм спирт хосил бўлади. Юкори молекулали спиртлар сувда эримайди, лекин органик эритувчиларда яхши эрийди.

Ассоциланмаган гидроксил группанинг валентлик тўлкини инфра кизил спекттра 3670—3580 см⁻¹ оралиғида ётади. Молекулалардо водород боғланишдаги гидроксил группа кичикроқ тўлкин узунлигига (3550—3450 см⁻¹) кўринади. Ички молекуляр водород боғланиш эса кенгрок (3200—2500 см⁻¹) тўлкинда кўринади. Спиртлар ультрабинафша нурни 150—200 нм оралиғида ютади.

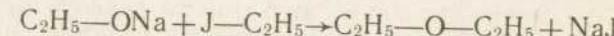
Кимёвий хоссалари. Бир атомли тўйинган спиртлар кимёвий реакцияга асосан гидроксил группасидаги водород (H) ва гидроксил (OH) группаси хисобига киришадилар. Бунда OH группа нечанчи углерод билан боғланганлигига қараб характерланади. Спиртларга ишкорий металлар таъсир эттирилганда реакция натижасида водород ажратиб чиқиб, алкоголятлар хосил бўлади. Алкоголятлар алкосидлар деб хам юритилади:



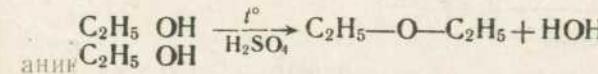
Алкоголятлар каттиқ моддалар бўлиб, бекарор, осон гидролизланади, чунки улар спиртда яхши эриди ва диссоциланиб, алкосид анионини хосил килади:



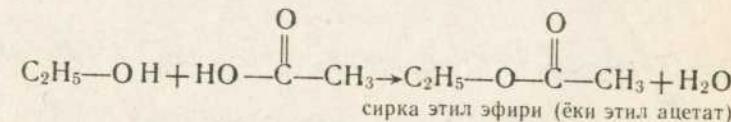
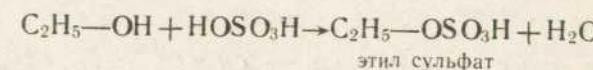
Алкоголятлар галогеналкиллар билан реакцияга киришиб, оддий эфирларни хосил килади:



Яна оддий эфирларни олиш учун спиртларнинг ўзига сув тортиб олувчилар (концентранган H₂SO₄ ёки H₃PO₄) билан аралаштириб қиздириш керак:

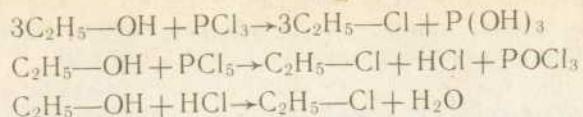


Спиртларни минерал ёки органик кислоталар билан араштириб қиздирсан, реакция натижасида мураккаб эфир хосил бўлади. Бундай реакцияни этерификация реакцияси деб юритилади:



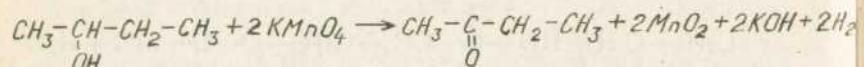
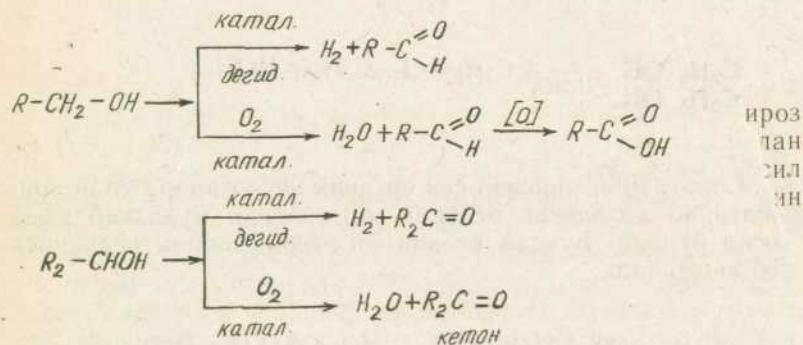
Мураккаб эфирга спиртнинг гидроксил группаси водороднинг кислота колдигига — ацилга алмашинишидан хосил бўлган маҳсулот деб қараш мумкин.

Агар спиртларга фосфорнинг галогенли бирималарини ёки галоген кислоталар таъсир эттиресан, OH — группаси хисобига алмашиниш реакцияси кетади:

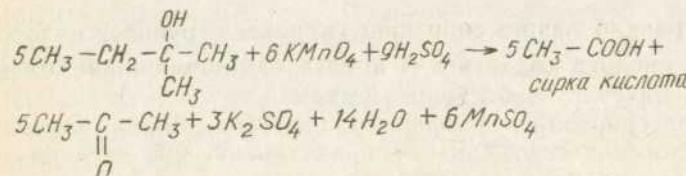


Охирги реакция иккиламчи ва учламчи спиртлар билан осонрок кетади. Чунки бунда алкил радикалларнинг электродонорлик таъсири бўлади.

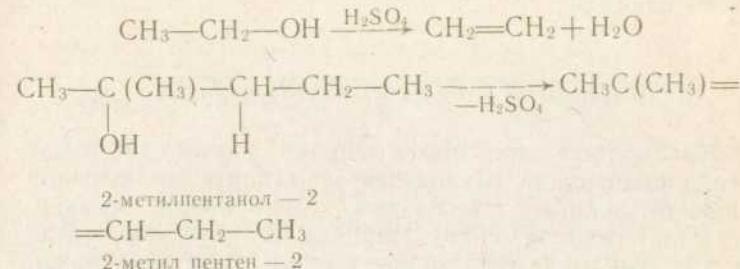
Спиртлар мис катализаторлигига ҳаводаги кислород билан ёки $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ва KMnO_4 билан катализаторлар иштироқида 300—500°C да қиздирилганда осонликча оксидланадилар, натижада альдегид, кетон ва кислоталар ҳосил бўлади. Бирламчи ва иккиламчи, асосан учламчи спиртлар анча кийин оксидланадилар. Бундан ташкари, спиртлар Cu , Ag , Ni , Co , Pt устида 100—180°C да қиздирилса, дегидроланади:



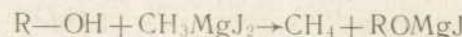
метил этил кетон



Спиртлар сульфат кислота билан аралаштириб қиздирилганда дегидратланадилар ва натижада тўйинмаган этилен каторидаги углеводородлар ҳосил бўлади:



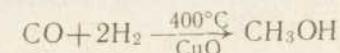
Дегидратланиш реакцияси дастлаб учламчи, кейин иккиламчи ва бирламчи спиртлар билан боради:



Ажралиб чиккан CH_4 нинг ва спиртнинг микдори аниқланади.

Айрим вакиллари

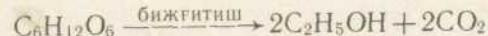
Метил спирти — метанол ёки ёғоч спирти CH_3-OH — тиниқ, рангиз, ўзига ҳос хидди, 64,5°C қайнайдиган суюқлик, ёғочни қуруқ ҳайдаб олинади. Хозирги вактда сунъий усул билан углерод (II)-оксидни водород билан аралаштириб, мис оксиди катализаторлигига қиздириб олиш мумкин:



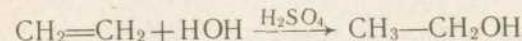
Метил спирти саноатда чумоли альдегиди, полимер материаллари, лак ва бўёкларни эритишда эртиувчи сифатида, бундан ташкари метиллашда ҳам ишлатилади. Метанол — захардир. Шунинг учун у билан ишлаганда нихоятда эҳтиёт бўлиш керак. 1 мл метанол киши кўзини кўр қиласи, ундан кўпроғи ҳалокатга олиб бориши мумкин.

Этил спирти — этанол — вино спирти $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — рангиз, ўзига ҳос хидди, 78°C да қайнайдиган суюқлик. Сув билан исталган нисбатда аралашади. Спирт ректификат спирт ва

энг тоза спирт абсолют спирт дейилади. Этанол кимё саноатининг кўп тоннали маҳсулоти бўлиб, асосан карбон сувларни ҳар хил ферментлар — диастазалар иштироқида бижгитиб олинади:

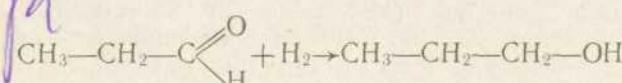
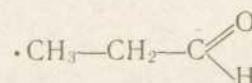
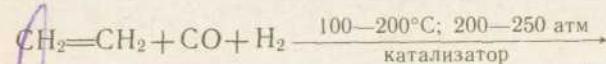


Хосил бўлган спирт вино спирти дейилиб, асосан озик-овқат саноатида ишлатилади. Шунингдек, этил спирти целлюлозани гидролизлаб олинган глюкозадан ҳам олиниши мумкин. Бундай спирт гидролиз спирт дейилади. Бу усул анча қулай бўлиб, кўп микдорда озик-овқат ҳом ашёсини (картошка, буғдой) иктисад қилишга имкон беради. Бундан ташкари, этил спирти этиленни каталетик гидратация килиб ҳам олинади:



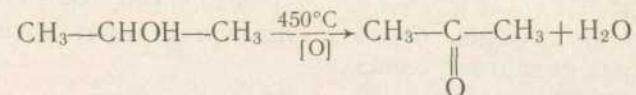
Этил спирти ҳалк хўжалигининг ҳамма соҳаларида ишлатилади. Чунки у тўқимачилик ва енгил саноат, медицинада, парфюмерия саноатида, синтетик каучук, бўёқ ва пластмассаларни олишда ишлатилади.

n — пропил спирти (пропанол-1) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$. 97,2°C да кайнайдиган суюклик бўлиб, свуш мойидан олиш мумкин. Ундан ташкари, синтетик усул — оккосизе оркали, яъни этиленга тўғридан-тўғри углерод (II)-оксиди ва водород биринчириб олинади:



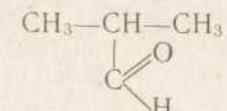
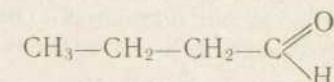
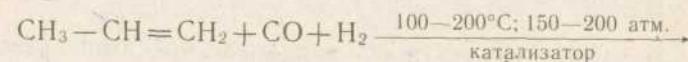
n — пропил спирти ва унинг мураккаб эфирлари асосан эритувчи сифатида ишлатилади.

Изопропил спирти — (пропанол-2) $\text{CH}_3-\text{CH(OH)}-\text{CH}_3$ — 82,4°C да кайнайдиган суюклик. Сув билан яхши аралашади. Саноатда асосан пропиленни гидратация килиб олинади. Ундан ацетон олишда эритувчи сифатида фойдаланилади:

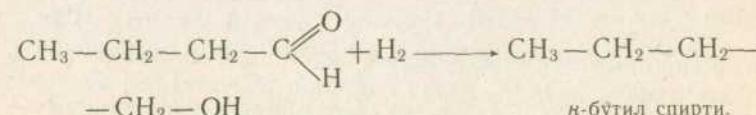


Бутил спирти $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$. Унинг тўртта изомери бўлиб, уларнинг ҳаммаси олинган ва тузилиш формулалари аникланган.

Нормал бутил спирти ёки бутанол—I. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$. Суюклик бўлиб, 117,9°C да кайнайди. *n* — бутил спирти биохимиявий усул билан крахмал, клетчатка ва глюкозага ферментлар таъсир эттириш билан олиниши мумкин. Бундан ташкари, хозирда саноатда пропиленга углерод (II)-оксиди ва водород ҳамда кобальт катализаторлигида, 150—200 атм. босими остида ва 100—200°C да қиздириб олинади:



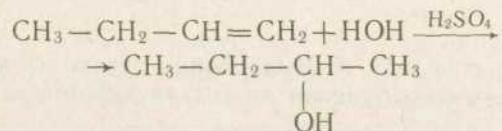
Хосил бўлган *n*-бутанолни водород билан гидрогенланганда *n*-бутил спирти хосил бўлади:



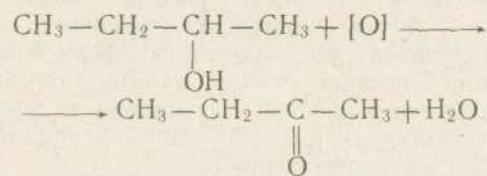
н-бутил спирти ва унинг мураккаб эфирлари саноатда лак ва ҳар хил смолаларни эритишида, мой альдегиди ва мой кислотасини олишда ишлатилади.

Иккиламчи бутил спирти ёки бутанол-2

$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_3 \end{array}$ сувда кам эрийдиган, 99,5°C да қайнайдиган суюклик бўлиб, бутиленни сульфат кислота иштирокида гидратлаб олинади:

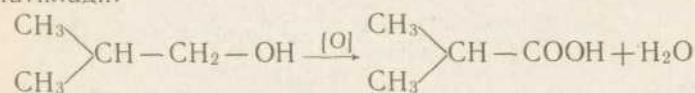


Бу спирт асосан метилэтил кетон олишда ишлатилади:



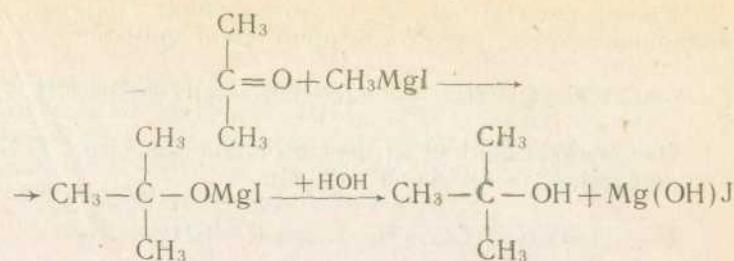
Изобутил спирти ёки 2-метил пропанол-1,

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$ сувда кам эрийдиган мойсимон суюклик бўлиб, 109,1°C да қайнайди, свуш мойн таркибида учрайди ва уни кайта ҳайдаш билан олинади. Бу спирт асосан изобутилен, изомой альдегиди ва изомой кислотасини олишда ишлатилади:



Учламчи бутил спирти (2-метил пропанол-2) ёки триметил карбинол $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{OH} \end{array}$

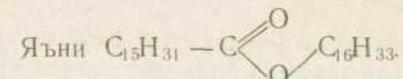
могор хидли каттиқ модда бўлиб, 25,5°C да суюкланди, 83°C да қайнайди. Сувда яхши эрийди. Саноатда ацетонга Гринъяр реактивини таъсир эттириб, гидролизлаб олинади:



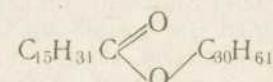
Бу спирт асосан органик бирикмаларнинг молекулаларига учламчи бутил группани киритишда ишлатилади.

Юкори молекулали спиртлар

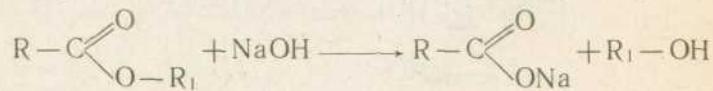
Алифатик катордаги юкори молекулали спиртларга углерод атоми 10 тадан ортик бўлган спиртлар киради. Улар табиатда асосан мумлар ва эфир мойлари таркибида мураккаб эфир кўриннишида учрайди. Масалан, хашаротнинг мия қисмидан олинадиган ва медицинада ҳар хил малҳамларни тайёрлашда ишлатиладиган спермацит цетил спирти ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$) билан пальметил кислотасидан ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$) ташкил топган мураккаб эфирдир.



Асалари муми эса пальметин кислотаси билан мерицил спирти ($\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$) дан ташкил топган мураккаб эфирдир:



1). Юкори молекуляр спиртлар мумларни ишкорнинг сувли эритмаси билан қайнатиб, парчалаб олиниши мумкин:



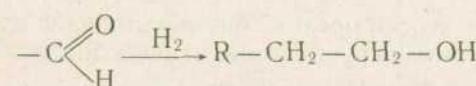
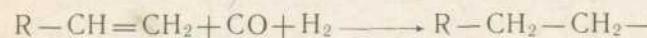
2. Юкори молекуляр ёғ кислоталар катализаторлар (Cu ёки Cr) иштирокида водород билан босим ва температура остида иситиш билан кайтариб олиниши мумкин:



3. Юкори молекуляр ёғ кислоталарнинг (C_{10} — C_{20}) эфирларини водород билан қайтариб олиш мумкин:



4. Оксо-синтез оркали олефиндан олдин альдегид, кейин уни гидрогенлаб, спирт олиш мумкин:

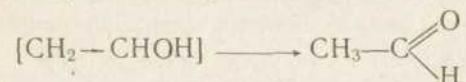


5. Тўғридан-тўғри алкилларни (C_8 — C_{25}) оксидлаб олиш мумкин. Бу усул анча арzon бўлиб, ҳар хил спиртларнинг аралашмаси хосил бўлади, сўнг улар қайнаш температурасига караб алоҳида-алоҳида ажратиб олинади.

Юкори молекуляр (ёғ каторидаги) спиртларнинг кўпчилиги, тўқимачилик саноатида, чарм ишлаб чиқаришида ва парфюмерияда ишлатилади.

ТЎЙИНМАГАН БИР АТОМЛИ СПИРТЛАР

Таркибida кўш боғ (=), уч боғ (≡) ва гидроксил группаси (OH) бўлган органик бирикмаларга тўйинмаган спиртлар дейилади. Тўйинмаган спиртларда «OH» группа тўғридан-тўғри кўш боғ тутган углерод атомида ёки кўш боғдан узокроқ турган углерод атомида бўлиши мумкин. Тўйинмаган бир атомли спиртларнинг биринчи вакили — винил спирти $CH_2 = CH - OH$ ёки этенолдир. Лекин этенол эркин холда учрамайди. У бекарор бўлиб, тезда А. П. Эльтиков қоидасига биноан изомеризацияланиб, тургун органик бирикма — альдегидга айланади:



винил спирти

сирка альдегид

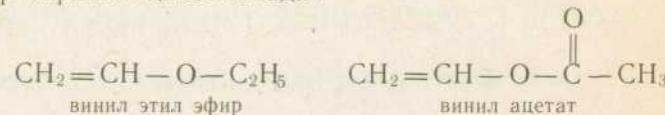
Худди шунга ўхшаш,



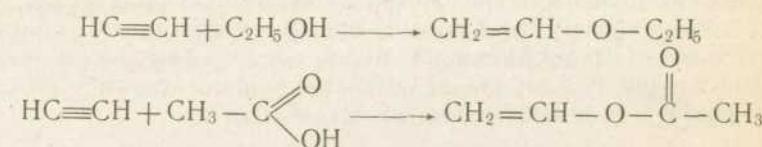
пропен спирти

ацетон

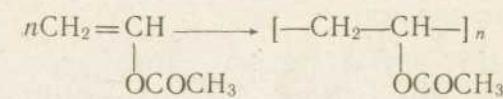
Тўйинмаган спиртларни альдегид ва кетонларнинг еонл кўриниши деб караш мумкин. Шунинг учун улар бекарор бўлиб, тургун холатга ўтишга харакат киладилар. Агар тўйинмаган спиртнинг «OH» даги водород атомини алкиль радикалига ёки кислота колдигини ацилга алмаштирасак, унда хосил бўлган оддий ёки мураккаб эфир анчагина баркарор бирикма хисобланади:



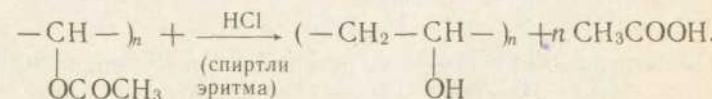
Улар ацетиленга спирт ва кислоталарни таъсири эттириб, олиниши мумкин:



Бу тўйинмаган эфирлар маномер сифатида ишлатилади, чунки улар осон полимерланадилар ва натижада полимер — поливинилацетат хосил бўлади:



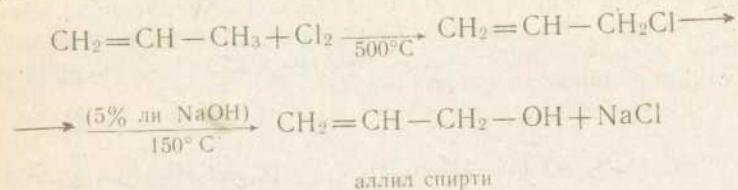
Хосил бўлган полимер гидролизланса, сувда эрийдиган полимер поливинил спирт (ПВС) хосил бўлади: $(-CH_2 -$



ПВС — халқ хўжалигининг турли соҳаларида, жумладан тўқимачилик саноатида пахта ва жундан ип йигиришда ишлатилади.

Иккинчи тур спиртлар анча тургун бўлиб, маълум температурада қайнадилар. Буларга мисол тарикасида аллил

спиртини $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ көлтириш мүмкін. У ўткір хиди суюқлик бўлиб, $97,5^{\circ}\text{C}$ да қайнайды. Аллил спиртини пропилендан аллил хлорид ёрдамида олиш мүмкін:

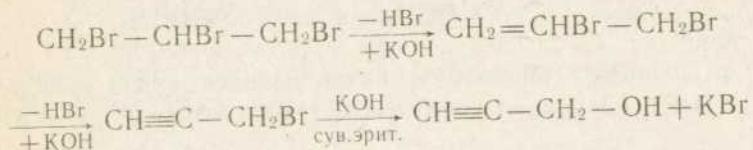


Аллил спирти тўйинмаган углеводородлар ва спиртлар каби кимёвий реакцияга киришадилар. Аллил спирти саноатда глицерин, акрил альдегиди, акрил кислота, ундан эса акрилонитрил, поликарилонитрилларни олишда ишлатилади.

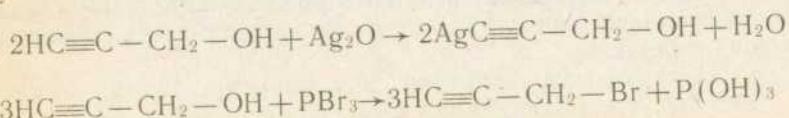
Уч боғли тўйинмаган спиртга пропаргил спирти $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ мисол бўла олади. Уни олиш учун ацетиленни чумоли альдегиди билан конденсацияга учратиш керак:



Лабораторияда пропаргил спиртини глицерин трибромиди тан олиш мүмкін:



Пропаргил спирт 114°C да қайнайдиган кўланса хиди суюқлик бўлиб, кимёвий хусусияти жиҳатидан ацетилен каторидаги углеводородларга ва бир атомли спиртларга ўхшайди:



Пропаргил спирти кўпчилик органик бирикмаларни синтез қилишда, аллил спирти, глицерин ва дивинил олишда оралик маҳсулот бўлиб хизмат килади.

В) КЎП АТОМЛИ СПИРТЛАР

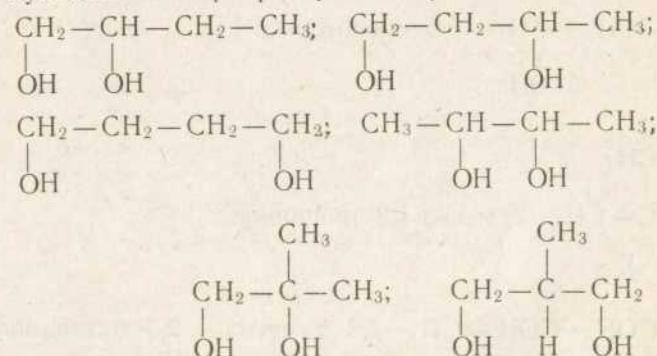
Таркибида иккита ва ундан кўп гидроксил (OH) группаси бўлган органик бирикмалар кўп атомли спиртлар дейилади.

ИККИ АТОМЛИ СПИРТЛАР [ГЛИКОЛЛАР ЁКИ ДИОЛЛАР]

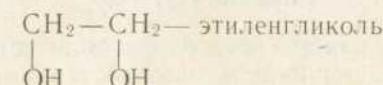
Таркибидаги иккита гидроксил группаси хар хил углерод атомларида жойлашган бирикмаларга гликоллар дейилади. Уларнинг умумий формуласи $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$. Иккита гидроксил группа одатта битта углерод атомида жойлаша олмайди, яъни тезда бир молекула сув ажralиши ҳисобига альдегид ёки кетон хосил киладилар. Лекин уларнинг эфирлари — ацеталлари турғун бирикмалардир.

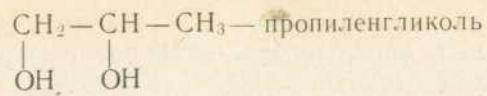
ИЗОМЕРИЯСИ ВА НОМЕНКЛАТУРАСИ

Икки атомли спиртларнинг изомерияси гидроксил группани жойлашган ўрнига караб ва углеводород скелетининг тузилишига караб хар хил бўлиши мүмкін. $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_2$ нинг куйидаги изомерлари бўлиши мүмкін:

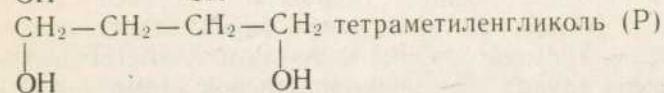
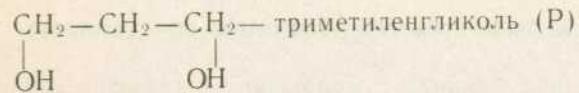


Икки атомли спиртларни рационал номенклатура бўйича номлаганда олефинлар номига гликоль сўзи кўшиб ўқилади:

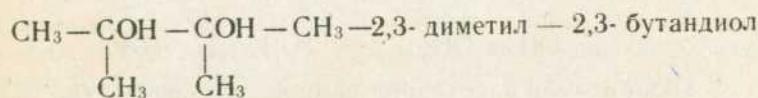
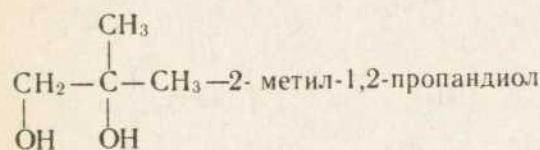
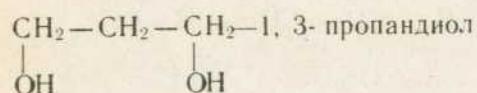
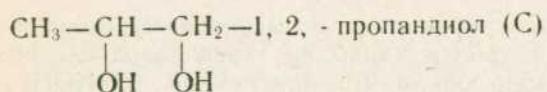




Агар гидроксил группалар бир-биридан узокрокда бўлса, яъни углерод занжирининг икки четида жойлашган бўлса, у холда метилен группаларнинг сонига гликоль сўзи кўшиб ўқилади:



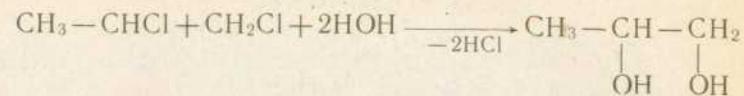
Систематик номенклатурага кўра тўйинган углеводородлар номига «диол» кўшимчаси кўшилиб, гидроксил группалари турган углерод атомини тартиб раками кўшиб ўқилади.



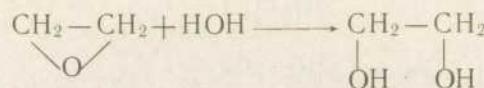
Олиниш усууллари

Гликолларни олишда хам бир атомли спиртларни олиш усуулларидан фойдаланиш мумкин. Масалан, иккита гало-

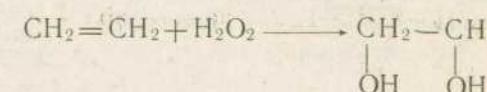
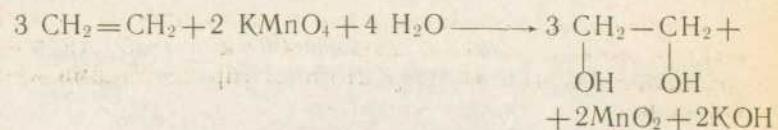
генли углеводородлар гидролиз қилинса, гликоллар хосил бўлади:



Этилен оксидини гидратация килиб гликоль олиш мумкин:



Вагнер реакцияси бўйича олефинларга суюлтирилган калий перманганат (марганцовка) эритмасини ёки водород пероксид таъсир эттириб хам гликоль олиш мумкин:

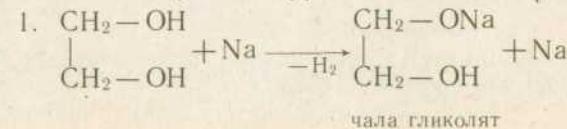


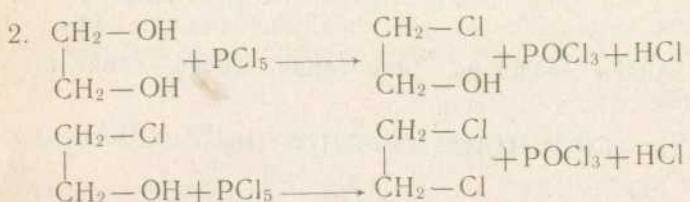
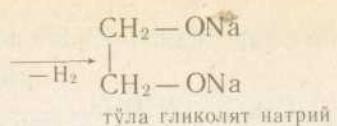
Физик хоссаси. Кичик молекуляр массага эга бўлган гликоллар куюк суюклик, юкори молекулалари эса кристалл моддалардир. Гликоллар сувда яхши эрийди, ширин мазага эга. Уларнинг қайнаш температураси ва солиширима оғирликлари бир атомли спиртларникига караганда анча юкоридир. Масалан:

этил спирти $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH } t_{\text{как}}=78^{\circ}\text{C}, d=0,79$

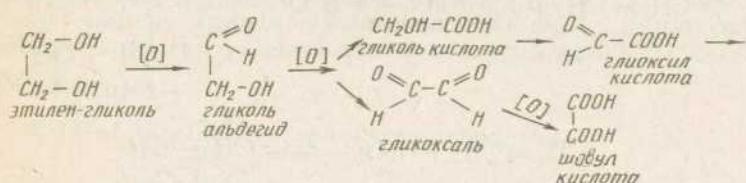
этилен гликоль $\text{CH}_2-\text{CH}_2 \begin{array}{c} | \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} | \\ \text{OH} \end{array} t_{\text{как}}=197,2^{\circ}\text{C}, d=1,80$

Кимёвий хоссаси. Кимёвий хусусиятлари жиҳатидан бир атомли спиртларникига ўхшаш бўлиб, бунда реакция битта ёки иккита гидроксил группа хисобига бориши мумкин:

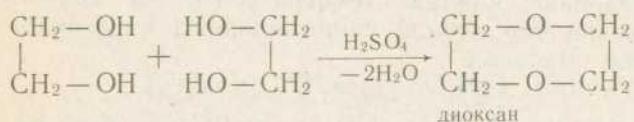




3. Гликолларның оксидланиш рәакцияси анча мұрakkаб бўлиб, боскичма-боскич боради:

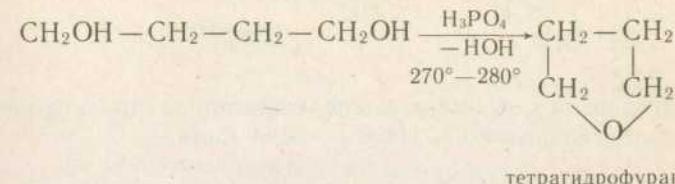
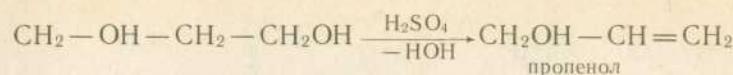
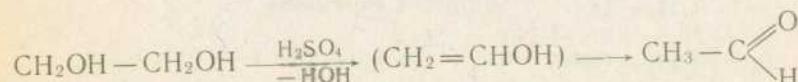


4. Этилен гликоль сульфат кислота иштирокида киздирилса, дегидратланиб циклик оддий эфир диоксан хосил бўлади. Бу реакция А. Е. Фаворский (1906 й.) томонидан ўрганилган:



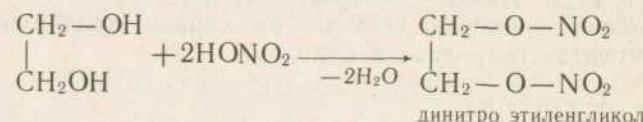
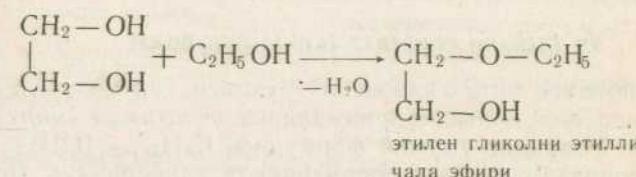
Диоксан 101°C да қайнайдиган рангсиз суюклик, сув билан яхши аралашади, асосан эритувчи сифатида ишлатилиди.

5. Бир молекула гликолдан бир молекула сув тортиб олинса, куйидаги бирикмалар хосил бўлади:



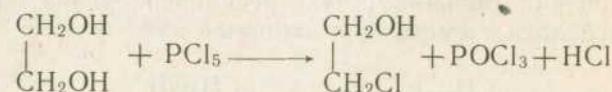
Тетрагидрофуран 65°C да қайнайдиган суюклик бўлиб, табий ва сунъий смолаларни, целлюлоза эфирларини эритишида, бутадиен-1,3 ни олишда ишлатилади.

6. Гликоллар оддий ва мұрakkаб эфир хосил қилиш реакциясига киришади:

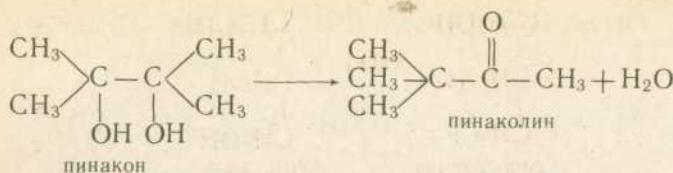


7. Этиленгликоль икки асосли терефталь кислота билан полимерланиш реакциясига киришиб, юқори молекулали кимёвий тола «лавсан»ни хосил қиласади.

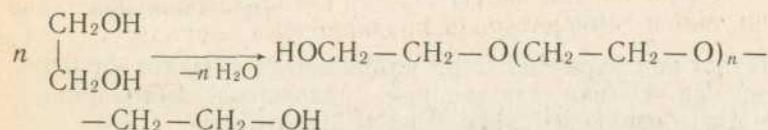
8. Гидроксил группаси галоген билан алмашиниш реакциясига киришади:



9. Икки атомли учламчи спирт-пинакон (2,3-диметил бутандиол-2,3) сульфат кислота иштирокида қайта группалаби, кетон — пинаколинни хосил қиласади:



10. Этиленгликоль поликонденсатланиш реакциясига киришиб, полиэтиленгликоль (ПЭГ) хосил қилади:

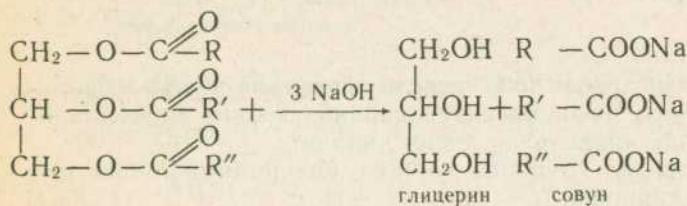


ПЭГ — сувда эрийдиган полимер бўлиб, тўқимачилик саноатида кенг ишлатилади.

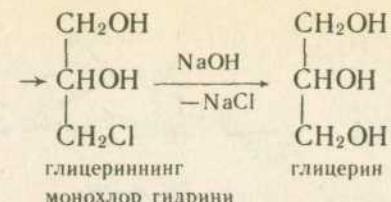
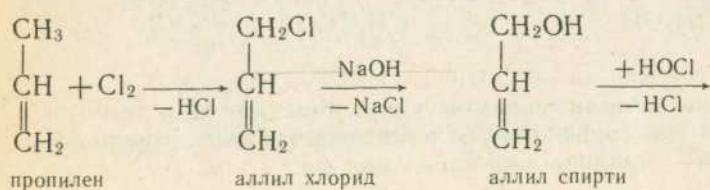
УЧ АТОМЛИ СПИРТЛАР (АЛКАНТРИОЛЛАР)

Таркибидаги учта гидроксил группаси ҳар хил углерод атомларида жойлашган бирималарга *уч атомли спиртлар* дейилади. Уларнинг умумий формуласи $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{OH})_3$. Уч атомли спиртларнинг энг содда вакили глицериндир (пропантриол-1, 2, 3) $\text{HOCH}_2 - \text{CH(OH)} - \text{CH}_2\text{OH}$

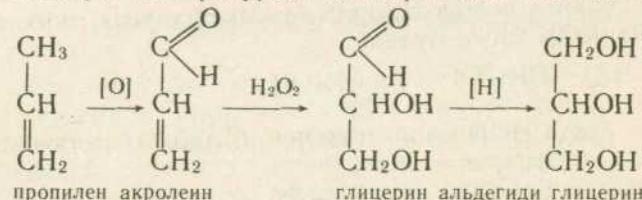
1. Саноатда глицерин ўсимлик ва ҳайвон мойларини ишқорий муҳитда гидролизлаб олинади:



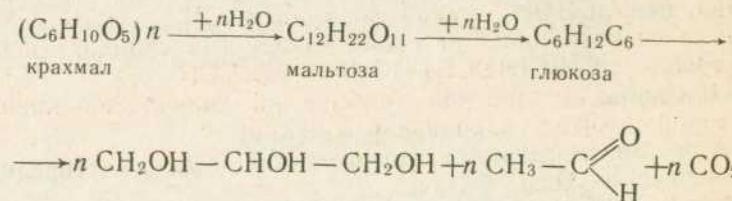
2. Глицерин Вильямс (1947) реакцияси бўйича пропилендан қуидаги схемага кўра олиниши ҳам мумкин:



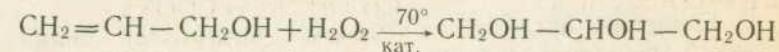
3. Пропилен мис(I)-оксиди катализаторлигига глицерин юқори температурада киздириб ҳам олинади:



4. Крахмални бижфитиш йўли билан ҳам глицерин олиш мумкин:



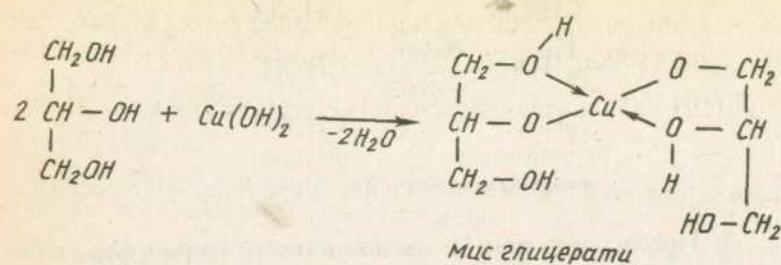
5. Аллил спиртини водород пероксид ва катализатор иштироқида 70°C да киздирилса, глицерин хосил бўлади:



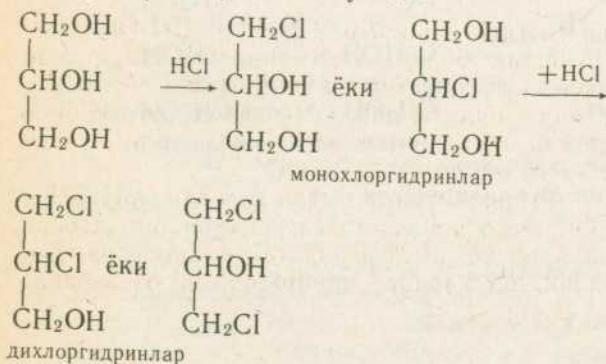
Физик хоссаси. Глицерин — нейтрал, мойсimon, рангизсиз суюклик, мазаси ширин, 290°C да қайнайди, солишишима оғирлиги — 1,26 гигроскопик, сув билан исталган нисбатда аралашиди.

Кимёвий хоссаси. Глицерин кимёвий хоссаси жиҳатидан гликолларга ва бир атомли спиртларга ўхшашдир.

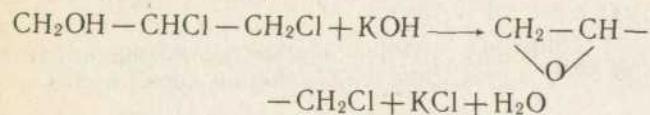
1. Ишқорий металлар ва оғир металл оксидлари билан реакцияга киришиб, глицератларни хосил қилади:



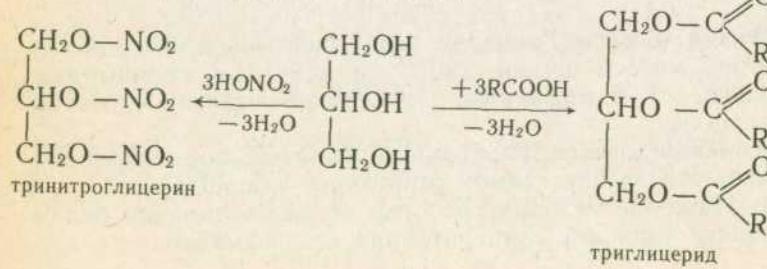
2. Глицеринга водородхлорид таъсир эттирасак, моно-ва дихлоргидринлар хосил бўлади:



Агар дихлоргидринга ўювчи калий таъсир эттирасак, эпихлоргидрин хосил бўлади:



3. Глицерин органик ва минерал кислоталар билан мураккаб эфиirlар хосил қиласди:



4. Глицерин оксидловчилар иштирокида оксидланиб, ҳар хил бирикмаларни: глицерин альдегидини $-CH_2OH - CH_2 - COH$; дигидроксиацетон $-HOCH_2 - C = O - CH_2OH$; шавел кислота $HOOC - COOH$; акролеин $-CH_2 = CH - C = O$ ва бошқаларни хосил қиласди.

КУП АТОМЛИ СПИРТЛАРНИНГ АЙРИМ ВАКИЛЛАРИ

Этиленгликоль — этандиол $CH_2OH - CH_2OH$ рангиз мойсимон суюклик бўлиб, этил спиртига қараганда кислотали хосаси кучлироқдир. Унинг сувли эритмаси антифриз сифатида ишлатилади. Антифриз автомобиль моторини совитиша ишлатилади, 50% ли сувли этилен гликоль — 34°C да яхлади.

Глицерин — (пропантриол — 1, 2, 3) $CH_2OH - CH_2OH - CH_2OH$ гигроскопик, мойсимон суюклик. Асосан портловчи моддаларни ва антифризни тайёrlашда, парфюмерия, тўқимачилик, чарм ишлаб чиқаришда ва озиқ-овқат саноатида ишлатилади.

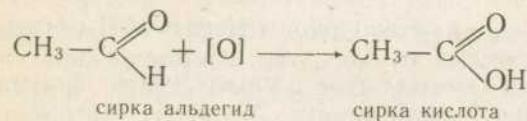
АЛЬДЕГИД ВА КЕТОНЛАР

Таркибида битта ёки бир нечта карбонил группа $>C=O$ бўлган углеводород хосилаларига альдегид ва кетонлар ёки оксобирикмалар дейилади. Агар карбонил группа битта водород ва битта радикал билан боғланган бўлса, бундай бирикмалар альдегидлар дейилади ва умумий $R - C = O$ формула билан ифодаланади. Факат чумоли альдегиди бундан мустаснодир, чунки чумоли альдегидида карбонил группа иккита водород билан боғлангандир $H - C = O$. Агар карбонил группа иккита бир хил ёки ҳар хил радикаллар билан боғланган бўлса, бундай бирикмалар кетонлар дейилади ва умумий $R - C - R'$ формула билан ифода-

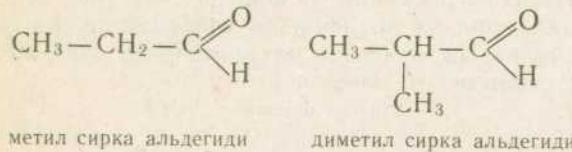
ланади. Карбонил группасига боғланган радикалларнинг холига караб альдегид ва кетонлар очиқ ва ёпик занжирили, тўйинган ва тўйинмаган бўлишлари мумкин.

ТЎЙИНГАН АЛЬДЕГИД ВА КЕТОНЛАРНИНГ НОМЕНКЛАТУРАСИ ВА ИЗОМЕРИЯСИ

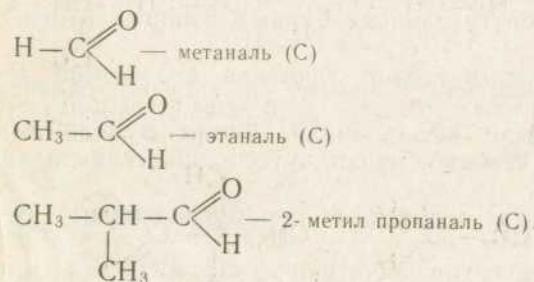
Тарихий номенклатурага кўра, одатда альдегидларни оксидлаганда қандай кислота ҳосил бўлса, шу кислота номидаги «кислота» сўзи «альдегид» сўзи билан алмаштириб ўқилади. Масалан:



Рациональ номенклатурага кўра альдегидларга сирка альдегидининг ҳосиласи деб қаралади. Масалан:

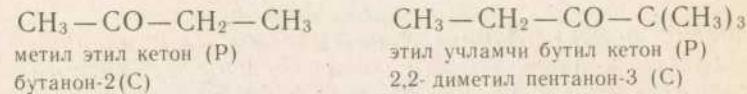


Систематик номенклатура бўйича альдегидларга алканлар деб қаралади ва уларнинг номига «аль» қўшимчаси кўшиб ўқилади. Масалан:

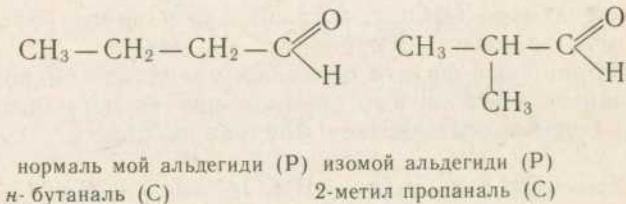


Бунда углерод атомларини номерлаш альдегид группаси боғланган углерод атомидан бошланади. Кетонларни рациональ номенклатурада номлаш учун радикаллар номига

«кетон» сўзи қўшиб ўқилади. Систематик номенклатурага кўра тўйинган углеводородлар номига «он» қўшимчasi қўшилади, карбонил группа кайси углерод атомига боғланган бўлса, шу углероддан бошлаб ракамлар кўйиб ўқилади. Углерод атомларини ракамлаш кетон группа жойлашган якин томондан бошланади. Масалан:



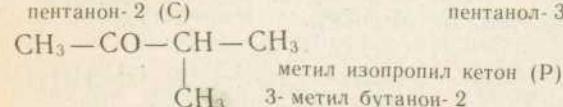
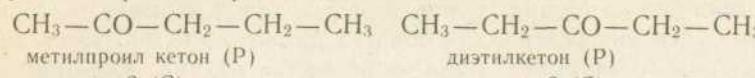
Баъзи кетонлар номи тарихий ном билан ҳам юритилади, масалан, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ диметил кетон (P), пропанон (C), ацетон (T). Альдегид ва кетонларнинг изомерлари карбонил группа боғланган радикалларнинг тузилишига ва кетонларда кетон группасининг жойлашган ўрнига караб ҳар хил бўлиши мумкин. Масалан:



Валериан альдегидида тўртта изомер бўлиб, уларнинг биттаси нормал ва колган учтаси тармокланган тузилишга эгадир:

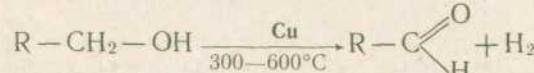


Кетонлар изомерлари асосан бешта углерод атомига эга бўлган бирималардан бошланади:

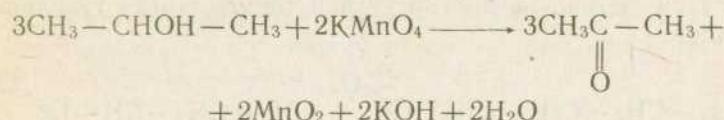
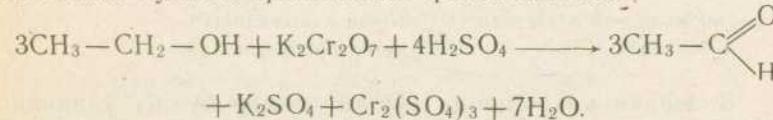


Олининиши усуллари

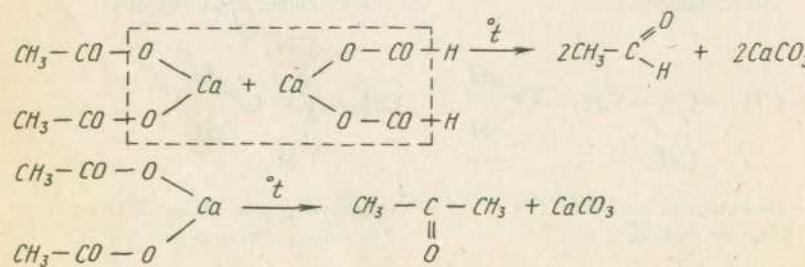
1. Спиртларни оксидлаб олиш мумкин. Бирламчи спиртларни оксидлаганда альдегидлар хосил бўлади. Бу жараён газ ва суюк фазаларда олиб борилади. Газ фазада оксидлаша спирт бугини ҳаво билан аралашибириб Си ёки Zn катализаторлигида 300—600°C да киздирилади:



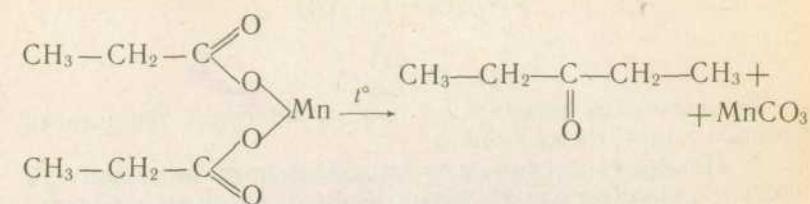
Спиртларни суюк фазада оксидлаш мақсадида бихромат калий билан сульфат кислота аралашмаси ёки перманганат калийнинг сувдаги эритмасидан фойдаланилади:



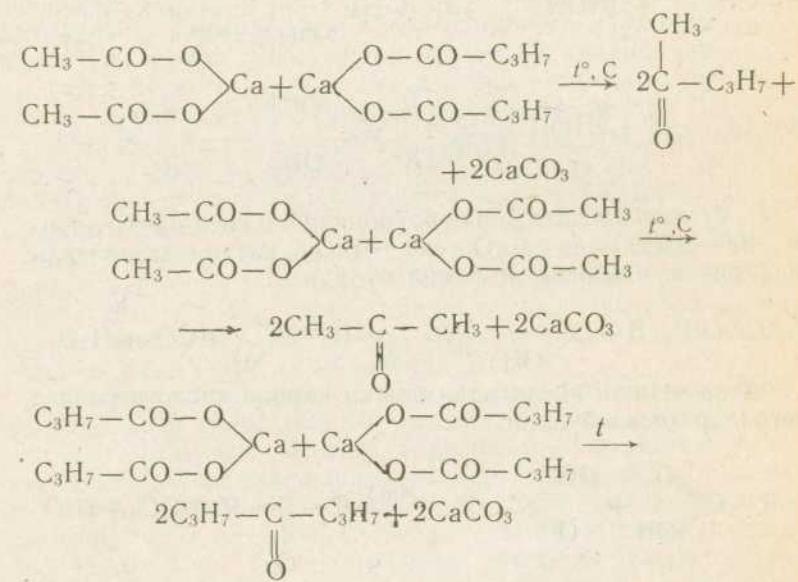
2. Альдегид ва кетонларни органик кислоталарнинг кальцийли, барийли, ёки марганецли тузларини юкори температурада киздириб, пиролиз килиб олиш мумкин:



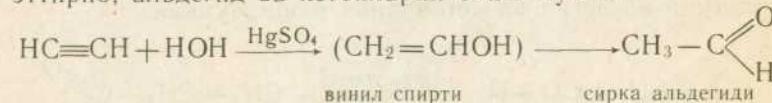
Бир хил кислота тузлари пиролиз килинса, молекуласида бир хил радикал тутган кетон хосил бўлади:

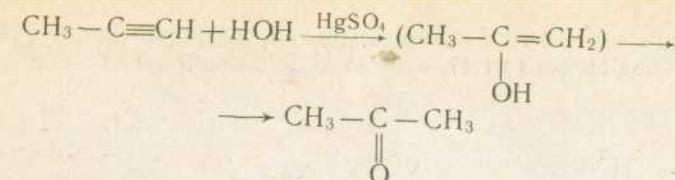


Икки хил карбон кислота тузлари аралашмаси киздирилса, уч хил кетон хосил бўлиши мумкин:



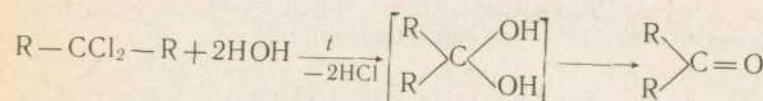
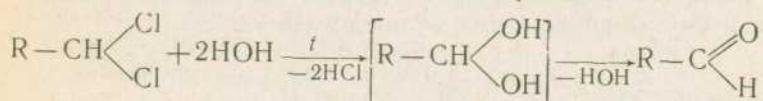
3. М. Г. Кучеров реакцияси бўйича ацетилен ва унинг гомологларига сульфат кислота иштирокида сув таъсир эттириб, альдегид ва кетонларни олиш мумкин:



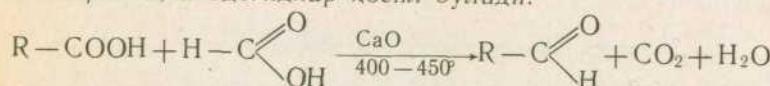


Бу реакцияда хамма вакт оралық маңсулот түйинмаган бекарор спирт хосил бўлади.

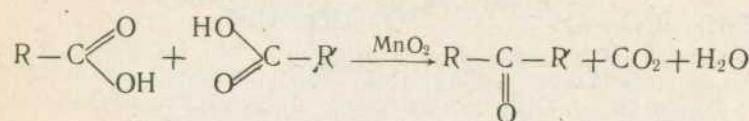
4. Иккита галогени углеводородларни гидролизлаб хам альдегид ва кетон олиш мумкин. Агарда геминаль дигалоген охирги углерод атомида бўлса альдегид, агарда ўртадаги углерод атомида бўлса, кетон хосил бўлади:



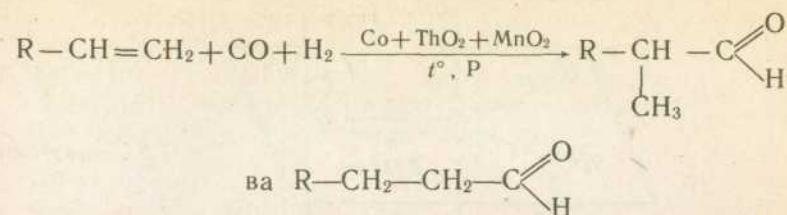
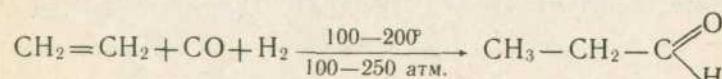
5. Чумоли кислота билан бошқа карбон кислота буғларни $400-450^{\circ}\text{C}$ да CaO ёки MnO_2 катализаторлигига киздирилса, альдегидлар хосил бўлади:



Агар чумоли кислотадан бошқа карбон кислота олинса, кетонлар хосил бўлади:



6. Саноатда тўғридан-тўғри ис гази ва водородни олефинларга таъсир эттириб, (Реппе, 1938 й), маълум босим ва температурада, никель ёки кобальт металлари катализаторлигига альдегид ва кетонларни олиш мумкин:



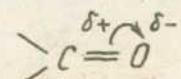
Бу реакция катта ахамиятга эга бўлиб, ундан юкори молекулали спиртларни олишда фойдаланиш мумкин, чунки шу усулда олинган альдегидлардан спирт олиш мумкин:

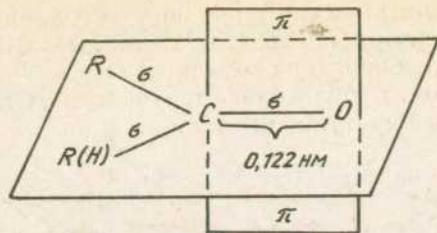
Физик хоссалари. Чумоли альдегид — ўткир хидли газ, сувда яхши эрийди, унинг 40% ли эритмаси формалин дейилади. Тўйинган альдегид ва кетонлар рангиз суюклик бўлиб, ўзига хос хидга эга. Альдегид ва кетонларнинг юкори вакиллари каттик моддалардир. Уларнинг қайнаш температуралари буларга тўғри келадиган бирламчи ва иккиласми спиртларнинг қайнаш температураларидан пастдир.

Альдегид ва кетонларнинг молекуляр массаси ортиб бориши билан уларнинг сувдаги эрувчанлиги камайиб боради. Альдегид ва кетонлар органик эритувчиларда (спирт, эфир ва бошқаларда) яхши эрийдилар.

ИК — спектрда карбониль группанинг валентлик тебра ниши альдегидлар учун $1740-1720 \text{ cm}^{-1}$ оралығида, кетонлар учун $1720-1705 \text{ cm}^{-1}$ оралығида интенсив чизик (йўл) билан характерланади. Альдегид ва кетонларнинг УБ-спектрида ютилиш чизиги 280 нм оралығида ётади.

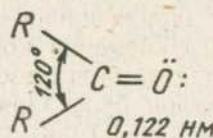
Кимёвий хоссалари. Альдегид ва кетонлар кимёвий реакцияларга мойил бирикмалардир. Уларнинг юкори реақцион активлиги асосан таркибидағи функциональ — карбониль группанинг борлигидандир. Карбониль группадаги кўш боғ худди олефинлардаги кўш боғга ўхшаш бўлиб, о ва π -боғлардан ташкил топгандир. Лекин углерод-углерод орасидаги кўш боғга нисбатан углерод-кислород оралығидаги кўш боғ карбониль группада кучли кутбланган бўлади. Бунга сабаб, кислород атомининг углеродга нисбатан ўта манфийлигидир. Натижада л-электронларнинг зичлиги кислород томон силжиган бўлади:





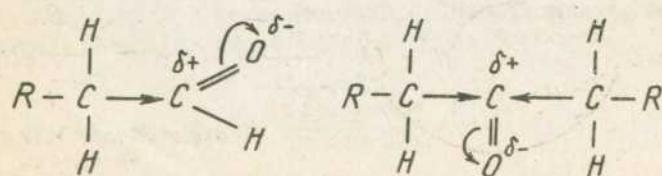
6-расм. Қарбонил группаси түзилишининг схематик ифодаси.

Шундай қилиб, қарбониль группада учта σ ва битта π -боғ мавжуддир. Бу боғлар орасидаги бурчак 120° га яқиндир (6-расм). Углерод билан кислород орасидаги масофа 0,122 нм га teng. Демак, бу боғ C—O боғга нисбатан кискадир:

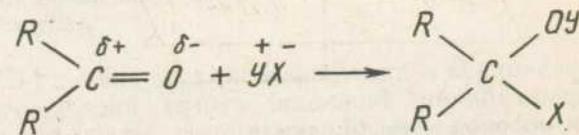


$>\text{C}=\text{O}$ боғ спиртлардаги C—O боғга нисбатан кучли кутбланишига сабаб $\text{C}=\text{O}$ боғи $\text{C}=\text{C}$ боғи сингари осон кутбланды, чунки у ҳаракатчан π -электронларга эга. Бундан ташкари, альдегид ва кетонларда кислород атомининг электронларни тортиш кучи факат углерод атомига каратилган.

Спиртларда эса битта кислород иккита боғнинг (C—O ва O—H) электронларини ўзига тортади. Альдегид ва кетонлардаги қарбонил группанинг кутбланганлыги молекуладаги қўшни C—C ва C—H боғлари таъсир қиласди, яъни қўшни углерод атомидаги водород атомларининг кимёвий активлигини нисбатан оширади:



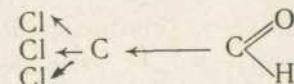
Кутбланиш натижасида қарбонил группанинг углерод атоми электрофильт хоссага эга бўлиб, нуклеофиль реагентларни ўзига бириктира олади. Кислород атоми ҳам нуклеофиль реагент бўлганлиги учун мусбат кутбланган атомларни ўзига бириктиради, яъни.



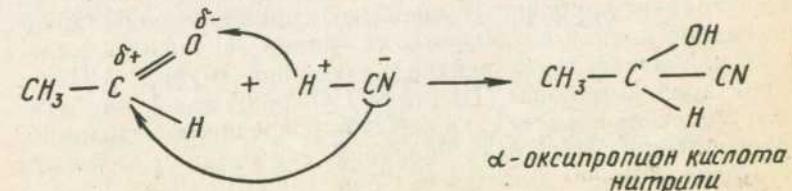
Шунинг учун альдегид ва кетонлар кимёвий реакцияга анча актив киришадилар, улар учун бирикиш, алмашиниш, полимерланиш, поликонденсацияланиш реакциялари характерлидир.

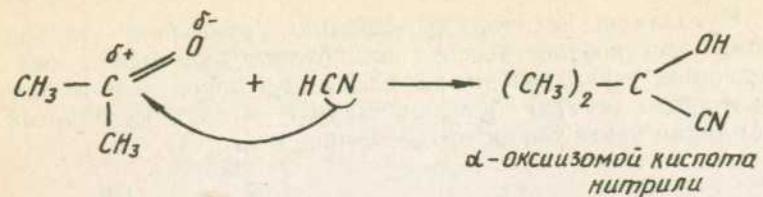
Бирикиш реакцияси

Альдегид ва кетонларнинг қарбонил группасидаги углерод атомининг мусбат заряди канта катта бўлса, уларнинг бирикиш реакцияларига киришиш кобилияти шунча кучли бўлади. Сирка альдегиддаги битта ацетондаги иккита метил радикали ўзидан электрон булутларини итариб, қарбонил углеродидаги мусбат зарядни камайтиради. Шунинг учун ҳам сирка альдегид ва ацетон метил группаси бўлмаган чумоли альдегиддига нисбатан бирикиш реакциясига пассив киришади. Лекин трихлорсирка альдегид ҳам анча активроқдир. Чунки CCl_3 группаси қарбонил углеродидаги электронларни ўзига тортиб, ундан мусбат зарядни кўпайтиради. Бу ўз навбатида, альдегид ва кетонларни реакцияга киришиши кобилиятини оширади:

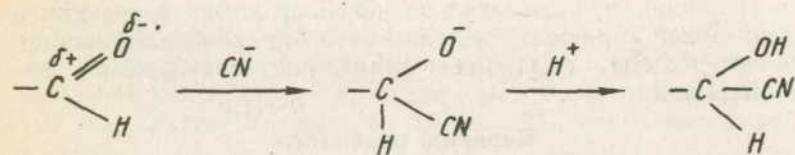


1. Альдегид ва кетонлар цианит кислотани бириктириб, оксинитриллар (циангидриниллар) ни ҳосил қиласдилар:



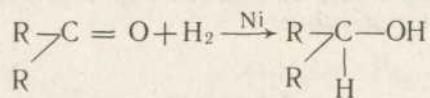
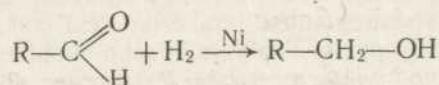


Бу реакцияда олдин манфий зарядли цианид (CN^-) группа нуклеофиль билан бирикади, сүнгра кислородга мусбат зарядлы водород иони бирикади:

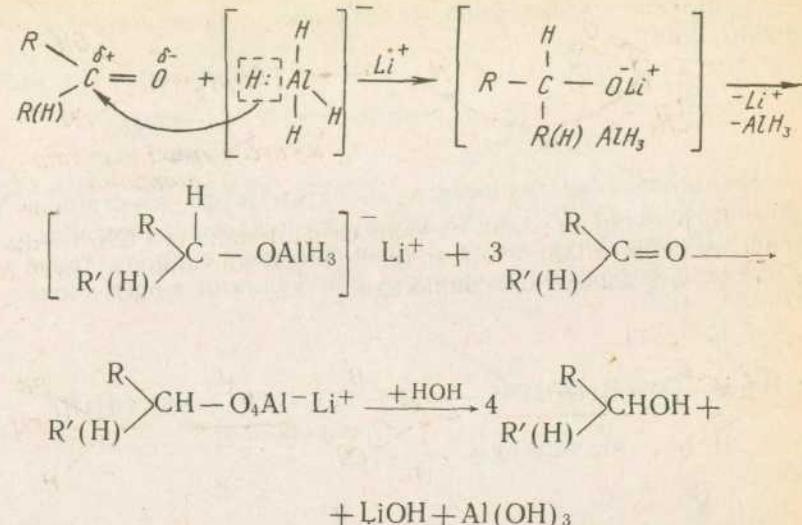


Хосил бўлган оксинитриллар асосан оксикислоталар, аминокислоталар ва бошқаларни синтез қилишда ишлатилиди.

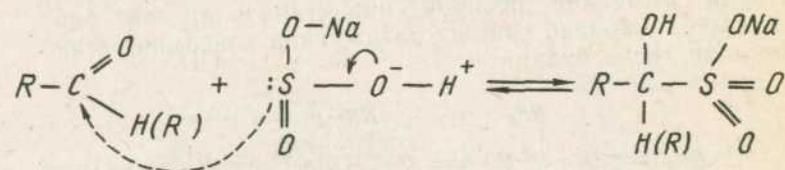
2. Карбонил группаси водород бириктириши натижасида альдегидлар бирламчи спиртларга, кетонлар эса иккиласми спиртларга ўтадилар:



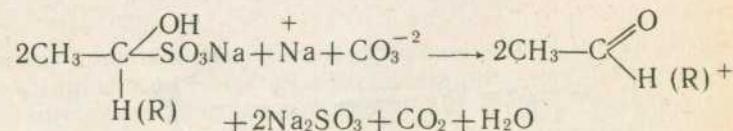
Қайтарувчи реагент сифатида кўпинча литий алюминий гидрид ишлатилади. Бир молекула реагент тўрт моль альдегид ёки кетонни спиртгача қайтаради. Реакция альдегид ёки кетоннинг карбонил углеродига литий алюминий гидридни, гидрид ионини ва алюкоголят ионини (I) хосил килади, у ўз навбатида тезда нейтрал алюминий гидрид AlH_3 ни бириктириб, янги ионга (II) ўтади. Сўнгра бу ион ўз навбатида уч молекула альдегид ёки кетон билан реакцияга киришиб, алкоголят-ион (III) хосил килади. У сув билан гидролизланади, бирламчи ёки иккиласми спирт хосил килади:



3. Натрий бисульфитнинг бирикиши. Альдегид ва кетонлар натрий бисульфит билан реакцияга киришиб, кристалл моддаларни хосил киладилар:

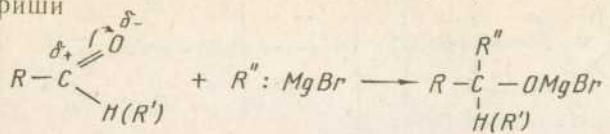


Альдегид ва кетонларни гидросульфитли бирикмалари суюлтирилган ишкор ва кислоталар таъсирида қиздирилса, осон парчаланиб, тоза альдегид ва кетонларни хосил килади:

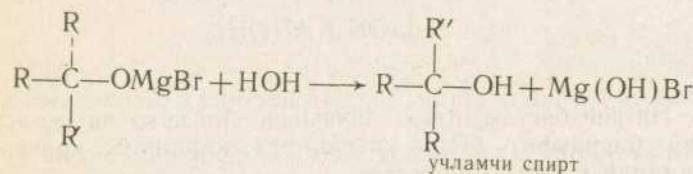
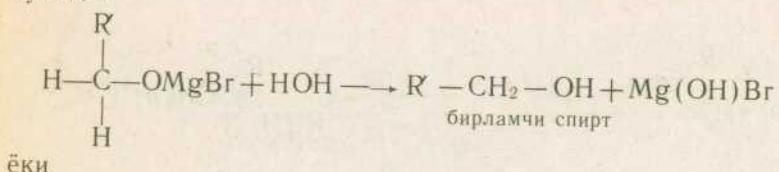


Шунинг учун бу реакциядан аралашмалар таркибидан соғ ҳолдаги альдегид ва кетонларни ажратиб олишда фойдаланилади.

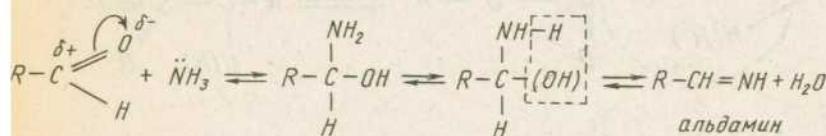
4. Магнийорганик бирикма (Гринъяр реактиви) нинг бириктириши



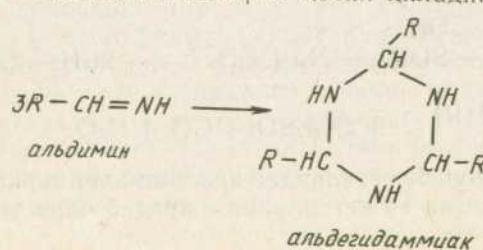
Магнийорганик бирикмада нисбатан жуфт электронли органик радикал (R'') жуда ҳам кучли нуклеофиль ҳисобланади. Шунинг учун ҳосил бўлган бирикма гидролизланса тегишлича бирламчи, иккиламчи ёки учламчи спирт ҳосил бўлади:



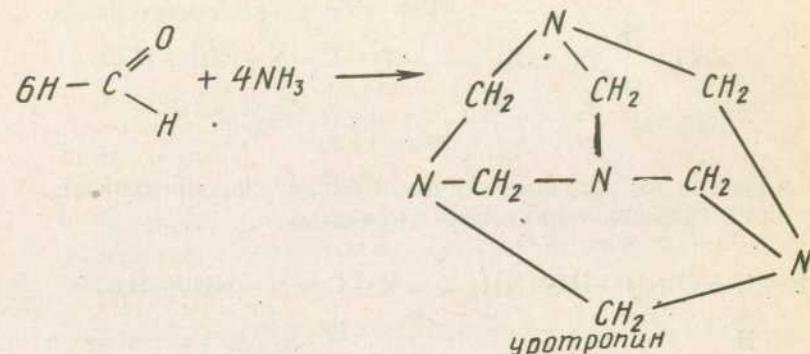
5. Аммиакни бириктириши. Альдегидлар кетонларга караганда аммиакни осонроқ бириктирадилар ва бир молекула сув ажралиб чикиши натижасида альдамин деган бирикмалар ҳосил бўлади:



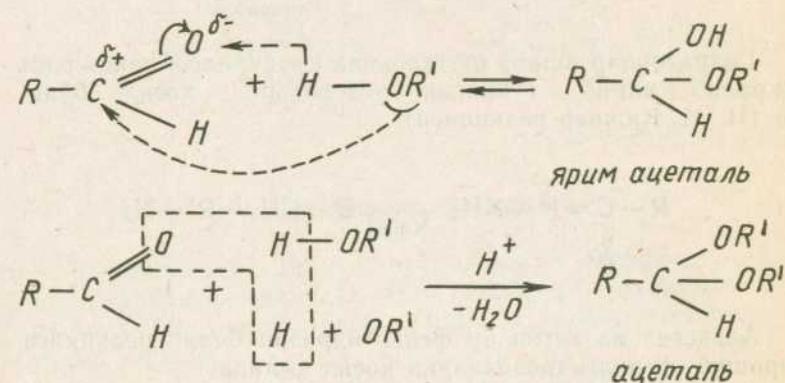
Альдаминлар осон полимерланиб, ёпик занжирли бирикмалар — альдегидаммиакларни ҳосил қиласди.



Чумоли альдегидга аммиак таъсири эттириб бироз қиздириса, циклик бирикма — уротропин (гексаметилентраамин) ҳосил бўлади:

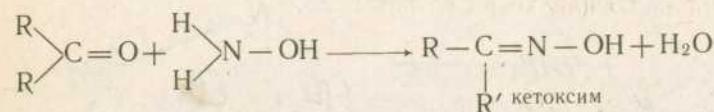
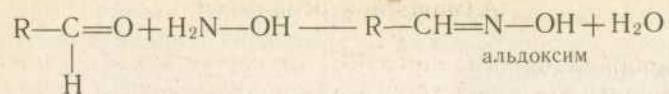


6. Спиртларни бириктириши. Бу реакция натижасида ярим ва тўла ацеталлар ҳосил бўлади:

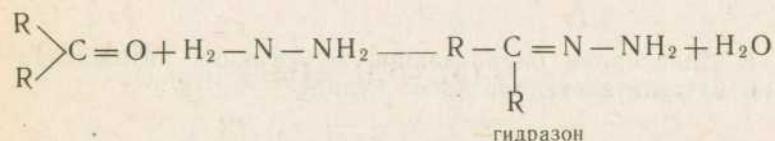
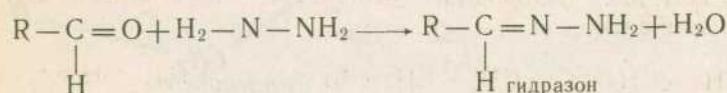


Кетонлар бундай шароитда ацеталларни ҳосил қиласди. Ацеталлар сувда ёмон эрийдиган хушбўй ҳидли, рангсиз суюкликлардир. Улар ишкорлар таъсирида гидролизланади, лекин кислота таъсирида жуда осон гидролизланади.

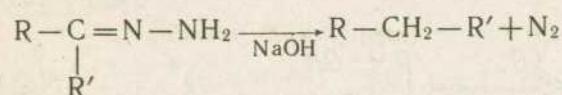
7. Оксим ва гидрозонларнинг ҳосил бўлиши. Альдегид ва кетонлар гидроксил амин билан реакцияга киришиб, оксимларни ҳосил қиласди:



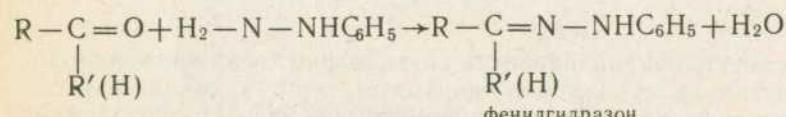
Альдегид ва кетонлар гидразин билан ўзаро реакцияга киришиб, гидразонларни хосил қиласы:



Гидразонлар ишкөр иштирокида қиздирилса, эркін азот ажралиб чикиб, түйинган углеводород хосил бўла-ди (Н. М. Кижнер реакцияси):



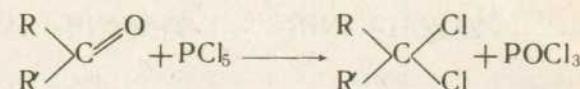
Альдегид ва кетонлар фенилгидразин билан реакцияга киришиб, фенилгидразонларни хосил қиласы:



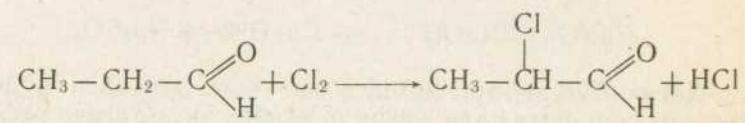
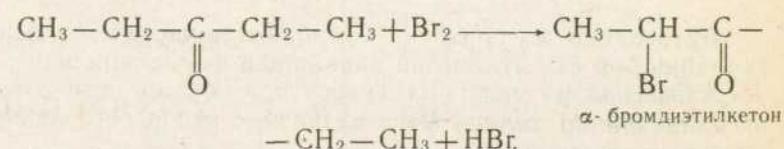
Оксим, гидразин ва гидразонларни хосил қилиш реакциялари суюлтирилган кислота эритмаларида олиб борилади.

Алмашиниш реакцияси

Карбонил бирикмаларга PCl_5 таъсир эттирилса, уларнинг таркибидағи кислород хлорга алмашиниб, иккита галогенли геминаль хосила хосил бўлади:



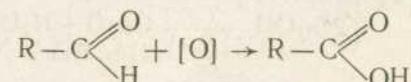
Альдегид ва кетонларга хлор ёки бром таъсир эттирилса, α -холатдаги водородлар осонликча галогенларга ўрин алмашинади:



α -хлор пропион альдегиди

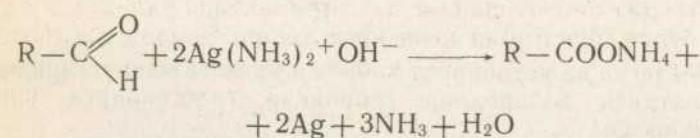
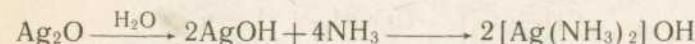
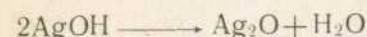
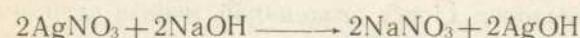
Оксидланиш реакцияси

Альдегидлар хаво кислороди, кумуш оксидининг аммиакли эритмаси ва мис (II)-гидроксид таъсирида осон оксидланаби, уларга тўғри келадиган карбон кислоталарни хосил қиласы:



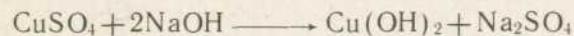
Альдегидлар кумуш оксидининг аммиакдаги эритмаси билан оксидланганда альдегид кислотагача оксидланаби, кумуш соғҳолда ажралиб чикади ва у ўз навбатида реакция олиб борилаётган пробирканинг ички деворларини юпка қатлам холида коплайди ва натижада кўзгу хосил қиласы:

учун ҳам факат альдегидларга хос бўлган бу реакция «кумуш кўзгу» реакцияси дейилади.

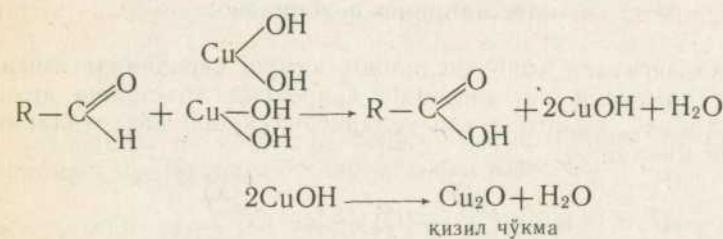


Бу реакция жуда сезгир бўлиб, оз миқдордаги альдегидларни бор ёки йўклигини аниқлашда фойдаланилади.

Альдегидлар мис (II)-гидроксиди билан ҳам осон оксидланадилар. Бунинг учун олдин мис купоросига ишкор таъсир эттирилади:

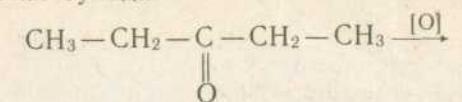


Хосил бўлган аралашмага альдегид эритмаси кўшиб киздирилади, натижада альдегид карбон кислотагача оксидланади, мис (II)-гидратоксиди мис (I)-гидратоксидигача қайтарилади ва кизил чўкма — Cu_2O хосил бўлади:



Кетонлар кучсиз оксидловчилар ва хаво кислороди билан оксидланмайди. Лекин кучли оксидловчилар — калий перманганатнинг ишкор ёки кислотадаги эритмаси, нитрат ва сульфат кислоталари ва олти валентли хром бирикмалари билан оксидланиши мумкин. Бунда карбонил группанинг иккичаги σ -боғ узилиб, кетонга нисбатан углерод

атомининг сони кам бўлган органик кислоталарнинг аралашмаси хосил бўлади:

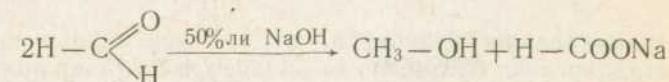


Агар кетон группанинг иккичаги томонидаги радикаллар хар хил бўлса, бунда бир неча кислотанинг аралашмаси хосил бўлади:



Кетонларни бундай йўналишда оксидланиши А. Н. Попов ва Е. Е. Вагнерлар томонидан ўрганилганлиги сабабли Попов — Вагнер коидаси бўйича оксидланиш реакцияси дейилади.

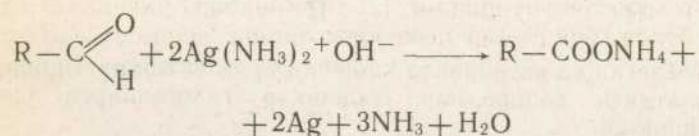
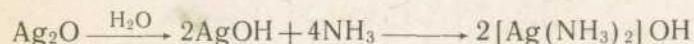
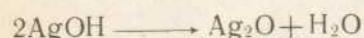
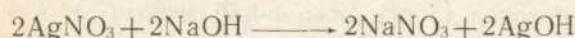
Альдегидларнинг оксидланиш-қайтарилиш реакцияси. Канницаро реакцияси. Альдегидлар ишкорнинг концентрантган эритмаси иштироқида оксидланиш-қайтарилиш реакцияси, киришиб, спирт ва карбон кислота тузларининг аралашмасини хосил қилади:



Демак, бунда чумоли альдегидининг битта молекуласи спиртгача қайтарилади, иккинчи молекуласи эса чумоли кислотасигача оксидланади.

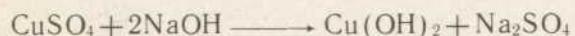
В. П. Тишенко реакцияси. Иккичаги молекула алифати альдегид этилат алюминий иштироқида конденсация реакцияси, киришиб, мураккаб эфир хосил қилишига Тишенко реакцияси дейилади:

учун ҳам факат альдегидларга хос бўлган бу реакция «кумуш кўзгу» реакцияси дейилади.

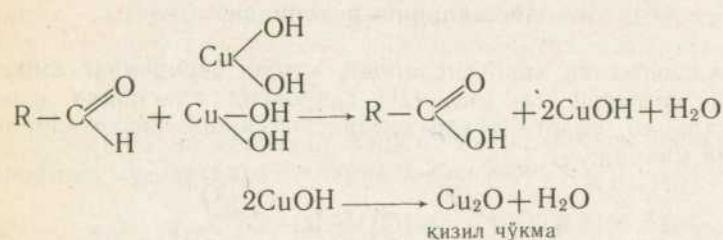


Бу реакция жуда сезгир бўлиб, оз микдордаги альдегидларни бор ёки йўклигини аниқлашда фойдаланилади.

Альдегидлар мис (II)- гидроксиди билан ҳам осон оксидланадилар. Бунинг учун олдин мис купоросига ишкор таъсир эттирилади:

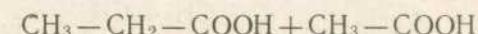
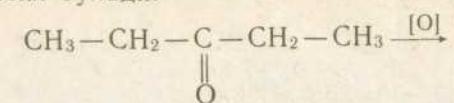


Хосил бўлган аралашмага альдегид эритмаси қўшиб киздирилади, натижада альдегид карбон кислотагача оксидланади, мис (II)- гидратоксиди мис (I)- гидратоксидигача кайтарилади ва қизил чўрма — Cu_2O хосил бўлади:



Кетонлар кучсиз оксидловчилар ва хаво кислороди билан оксидланмайди. Лекин кучли оксидловчилар — калий перманганатнинг ишкор ёки кислотадаги эритмаси, нитрат ва сульфат кислоталари ва олти валентли хром бирикмалари билан оксидланиши мумкин. Бунда карбонил группанинг икки ёнидаги α -бог узилиб, кетонга нисбатан углерод

атомининг сони кам бўлган органик кислоталарнинг аралашмаси хосил бўлади:

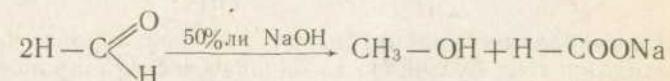


Агар кетон группанинг икки томонидаги радикаллар ҳар хил бўлса, бунда бир неча кислотанинг аралашмаси хосил бўлади:



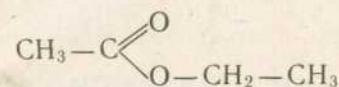
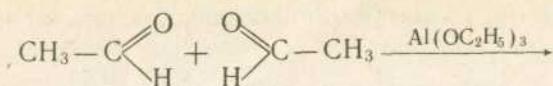
Кетонларни бундай йўналишда оксидланиши А. Н. Попова Е. Е. Вагнерлар томонидан ўрганилганлиги сабабли Попов — Вагнер коидаси бўйича оксидланиш реакцияси дейилади.

Альдегидларнинг оксидланиш-кайтарилиш реакцияси. Канницаро реакцияси. Альдегидлар ишкорнинг концентрланган эритмаси иштироқида оксидланиш-кайтарилиш реакциясига киришиб, спирт ва карбон кислота тузларининг аралашмасини хосил киласди:



Демак, бунда чумоли альдегидининг битта молекуласи спиртгача кайтарилади, иккинчи молекуласи эса чумоли кислотасигача оксидланади.

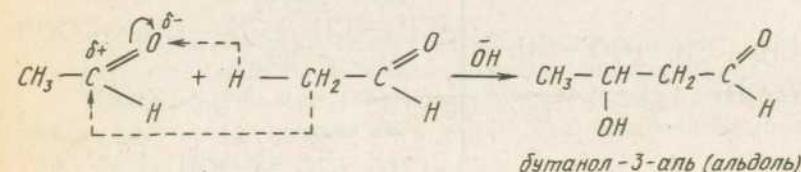
В. П. Тишенко реакцияси. Икки молекула алифатик альдегид этилат алюминий иштироқида конденсация реакциясига киришиб, мураккаб эфир хосил килишига Тишенко реакцияси дейилади:



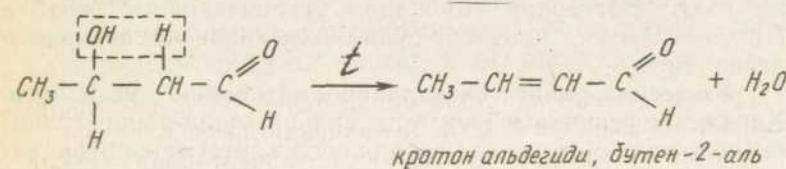
Бунда сирка альдегидининг биринчи молекуласи сирка кислотасигача оксидланади, иккинчиси эса этил спиртигача кайтарилади. Натижада сирка этил эфири хосил бўлади.

Кетонлар бундай реакцияга киришмайди.

Бундан ташкири, альдегидлар альдоль ва кротон конденсация реакциясига хам киришадилар:

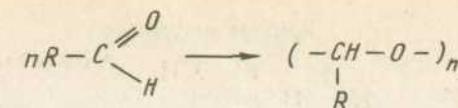
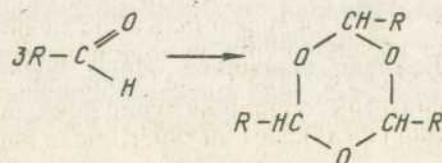


Агар хосил бўлган альдольни киздирсан сув ажралиб чикиб, тўйинмаган альдегид хосил бўлади:

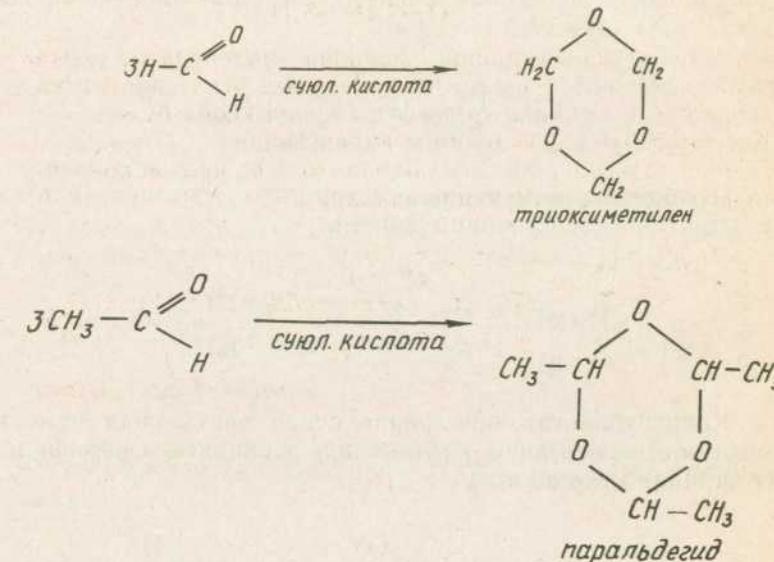


Кротон конденсация реакциясига кетонлар эзм киришадилар.

Полимерланиш реакцияси. Бундай реакциялар факат альдегидларга хос бўлиб, бунда минерал кислоталар иштироқида полимерланиш реакцияси боради, натижада циклик ва чизиксимон полимерлар хосил бўлади:

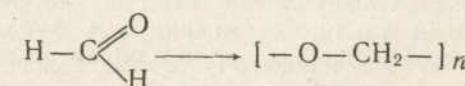


Масалан, чумоли ва сирка альдегидлари ёзиқ занжирли ва чизиксимон моддаларни хосил килиш хусусиятига эга:



Триоксиметилен кристалл модда бўлиб, 63°C да суюкланди, паральдегид эса 124,5°C да кайнайдиган суюклиkdir.

Чумоли альдегиди ўзига хос катализаторлар (темир карбонил) иштирокида полимерланиб, юкори молекулали бирикмани — полиформальдегидни хосил қиласди:

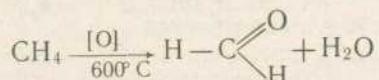


Агар $n=10-100$ бўлса, хосил бўлган бирикмани параформ, $n=1000$ бўлса, полиформальдегид дейилади. Уларни сувсиз муҳитда абсолют қуруқ чумоли альдегидидан олинади. Полиформальдегид 125°C да суюкландиган каттик модда бўлиб, синтетик толалар ва турли буюмлар (кувурлар, машина деталлари ва ҳаказо) ни тайёрлашда ишлатилади.

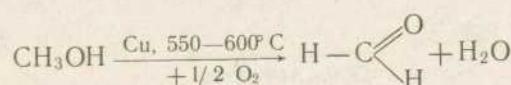
Айрим вакиллари

Чумоли альдегиди (формальдегид) $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ — ўзига

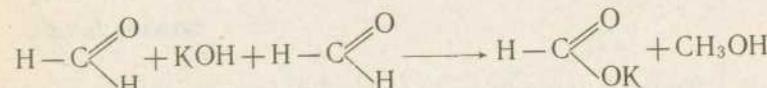
хос хидли, захарли газ, — 21°C да қайнайды, сувда яхши эриди. Саноатда чумоли альдегиди метанни ҳаво кислороди билан чала оксидлаб олинади:



Шунингдек, чумоли альдегиди метил спиртини каталитик дегидратлаб ҳам олинини мумкин:

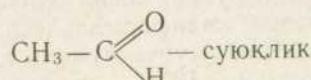


Концентранган ишкорнинг сувли эритмасида чумоли альдегиди оксидланиш-кайтарилиш реакциясига киришади, (Канницаро реакцияси):

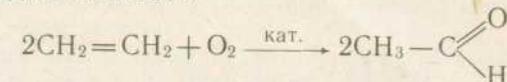


Чумоли альдегидининг 40% ли сувли эритмаси формалин дейилади. Чумоли альдегид асосан полифенол формальдегид деган смола (бакелит), органик бўёклар, портловчи моддалар, ҳар хил ёпиширадиган материаллар, кўн саноатида ишлатиладиган лаклар ва медицинада фойдаланиладиган дезинфекцияловчи бирималарни олишда ишлатилади.

Сирка альдегиди (ацетальдегид ёки этаналь)



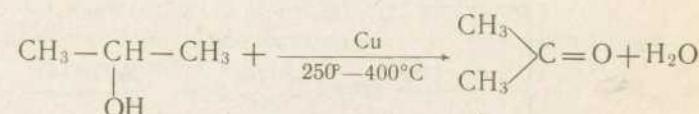
Саноатда, асосан Кучеров реакциясига биноан ацетиленга сув таъсир эттириб, этил спиртини оксидлаб, паладий мис металларини катализаторлигига этиленни ҳаво кислороди билан оксидлаб олинади:



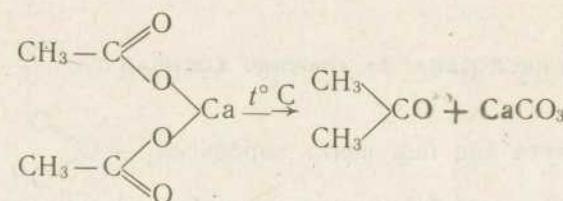
Сирка альдегиди саноатда жуда катта ахамиятга эга бўлиб, сирка кислотаси, этил спирти, этилацетат, бутил спирти ва бошка кўплаб маҳсулотлар олишда ишлатилади.

Ацетон (диметил кетон ёки пропанон) $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$

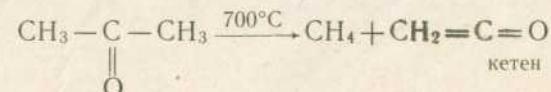
Ўзига хос хидли, 56,5°C да қайнайдиган рангиз суюклик. Сув билан исталган нисбатда аралашади. У саноатда изопропил спиртини оксидлаб, ёки дегидрогенлаб олинади:



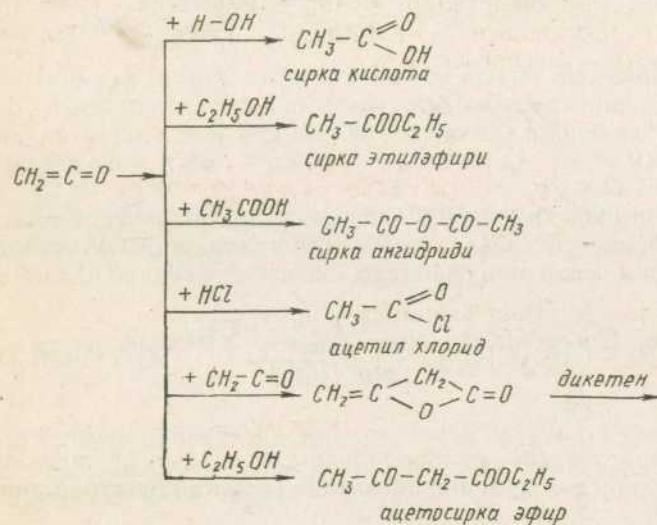
Шунингдек, кальций ацетатни қурук ҳайдаб ҳам олинини мумкин.



Ацетон асосан лак ва бўёкларнинг эритувчиси сифатида, ацетат ипак ва киноплёнкалар ишлаб чиқаришда ва ҳоказо максадларда ишлатилади. Саноатда ацетон 600—700°C да пиролиз килинса, кетен хосил бўлади:



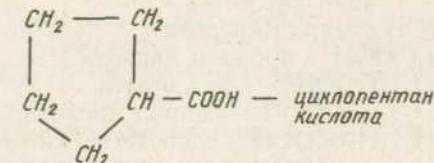
Кетен ўткир хидли захарли газ, юкори реакцияга киришиш кобилиятига эга, лекин кетонларга хос кўпгина реакцияларга (NH_2OH ва $\text{NH}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ билан) кириш майди. У сув, спирт, водород хлорид, карбон кислоталар билан бирикиш реакцияларига жуда актив киришади:



КАРБОН КИСЛОТАЛАР ВА УЛАРНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

Таркибида битта ёки бир нечта карбоксил $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ группаси бўлган органик бирикмаларга карбон кислоталар дейилади. Карбон кислоталарнинг карбонводородларнинг карбоксилли ҳосиласи деб қаралади. Карбон кислоталарнинг умумий формуласи — $\text{R}-\text{COOH}$. Карбон кислоталар курилиши ва карбоксил группасининг сонига караб, куйидагича классификацияланади:

1. Карбон водородларнинг радикалига караб:
 - а) тўйинган карбон кислоталар, масалан, CH_3COOH — сирка кислота.
 - б) тўйинмаган карбон кислоталар, масалан, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ — акрил кислота;
 - в) циклик кислоталар, буларга ароматик циклопарифинлар каторидаги кислоталар киради. Масалан, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ — бензой кислота:



2. Карбоксил группасининг сонига караб
 - а) бир асосли кислоталар — CH_3-COOH сирка кислота
 - б) икки асосли кислоталар COOH

COOH оксалат кислота

3. Радикалдаги водородларни ҳар хил функционал группаларга алмашинишига караб кислоталар куйидагича бўлади:

а) окси- ёки спиртокислоталар $\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{COOH}}}$ — гликоль

кислота
б) аминокислоталар $\text{CH}_2-\overset{\text{NH}_2}{\underset{\text{COOH}}{\text{COOH}}}$ — амино сирка кислота

в) альдегид ва кетокислоталар $\text{H}\text{C}(=\text{O})-\text{COOH}$ глиоксил кислота.

г) галогенли кислоталар $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{COOH}}{\text{CH}-\text{COOH}}}$
 α -хлор мой кислота

Булардан ташкари яна карбон кислоталар карбонводород радикалидаги углерод атомининг сонига қараб паст ва юкори молекулали кислоталарга бўлинадилар.

ТЎЙИНГАН БИР АСОСЛИ КАРБОН КИСЛОТАЛАР

Уларнинг умумий формуласи $C_nH_{2n+1}COOH$ билан ифодаланади. Карбон кислоталар ҳам гомологик қаторга эга:

$HCOOH$ — чумоли кислота

CH_3-COOH — сирка кислота

CH_3-CH_2COOH — пропион кислота

$CH_3-(CH_2)_2COOH$ — мой кислота

$CH_3-(CH_2)_4COOH$ — капрон кислота

$CH_3-(CH_2)_{14}COOH$ — пальметин кислота

$CH_3-(CH_2)_{16}COOH$ — стеарин кислота ва х.к.

НОМЕНКЛАТУРАСИ ВА ИЗОМЕРИЯСИ

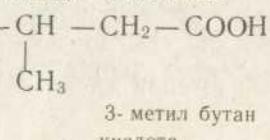
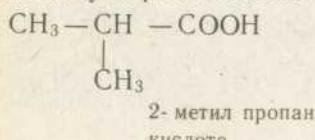
Бир асосли тўйинган карбон кислоталарни номлашда кислоталар биринчи маротаба нимадан олинган бўлса, шу манбани номи билан аталади. Масалан, тарихий номенклатура бўйича чумоли кислота — чумолидан олинган, сирка кислота сиркадан, мой кислота сариг мойдан олинганинги учун улар олинган маҳсулотларнинг номи билан номланадилар.

Бир асосли карбон кислоталарни рационал номенклатурага кўра номлашда барча кислоталарни сирка кислотанинг хосиласи деб каралади. Масалан $CH_3-CH-COOH$ — ди-



метил сирка кислота.

Систематик номенклатурага кўра органик кислоталарнинг номи тегишли углеводород номига кислота сўзини кўшиб ўкиш билан хосил килинади. Бунда бош занжирдаги углерод атомларини номерлаш карбоксил группа билан боғланган углерод атомидан бошланади. Масалан:



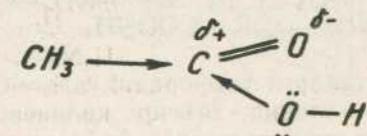
Карбон кислоталарнинг изомериялари худди альдегид ва кетонлар каби карбоксил группаси боғланган углеводород радикалининг тузилишига боғликдир.

Рентген структур анализ карбоксилат — ионидаги иккала кислород углеводороддан бир хил масофада жойлашганлигини аниклади. Шунга кўра электрон зичлигини бир хилда тақсимланишини куйидагича ифодалаш мумкин:



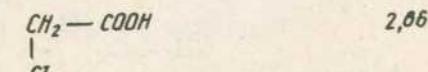
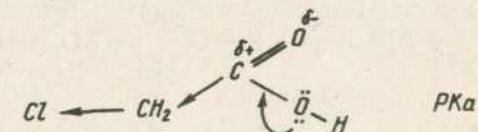
Карбон кислоталарнинг кучли ёки кучсиз эканлиги константа кўрсатгичи — pK_a билан ифодаланади. $pK_a = -\lg K_a$ бу ерда K_a — кислотанинг диссоциланиш кўрсатгичи. pK_a қанчалик кичик бўлса, кислота шунча кучли бўлади. Баъзи бир органик кислоталарнинг pK_a киймати куйида берилган.

Карбон кислоталарнинг кучи карбоксил группаси билан боғланган атом ёки атомлар группасига боғликдир. Алкил радикаллар электродонор хусусиятга эга бўлганлиги учун карбоксилдаги углерод атомининг мусбат зарядини кисман камайтиради, натижада



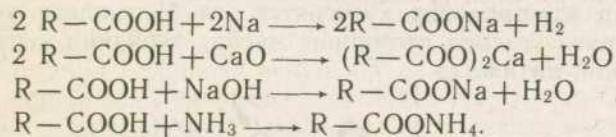
гидроксил группадан электрон зичлишини сурлишини камайтиради, бу ўз навбатида кислота кучини камайтиради.

Агар радикалдаги водород электроманфий зарядга эга бўлган галогенга ўрин алмашса, бу ҳолда галогеннинг сонига ва жойлашган ўрнига қараб кислотанинг кучи ҳар хил бўлади:

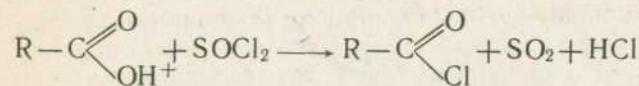
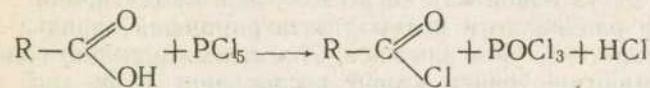


$\text{Cl}_2\text{CH}-\text{COOH}$	1,20
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{COOH}$	0,65
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	4,82
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}}-\text{COOH}$	2,84
$\text{CH}_3-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	4,06
$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	4,52

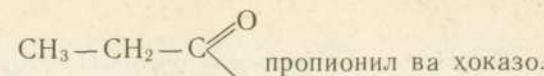
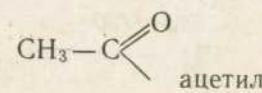
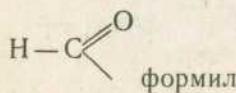
Шундай килиб, қарбон кислоталар ҳам минерал кислоталарга ўхшаш металлар ва уларнинг оксидлари билан, ишқор ва асослар билан ўзаро реакцияга киришиб, тузларни ҳосил қиласидар:



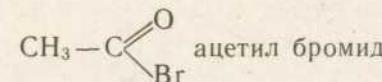
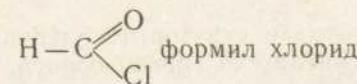
Органик кислоталарга фосфорнинг галогенли бирималарини ёки тионил хлорид таъсир қилинса, кислотадаги гидроксил — OH группа галогенга ўрин алмасиб, кислота галоген ангидридларни ҳосил қиласидар:



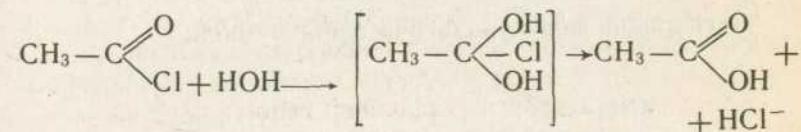
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-$ колдик кислотали радикал ёки ацил деб юритилади:



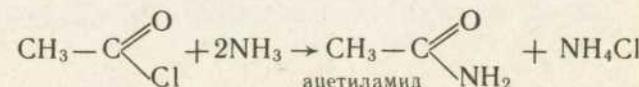
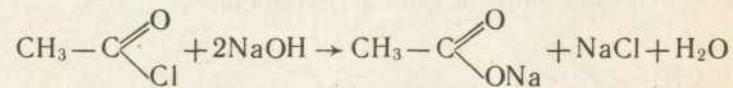
Галоген ангидридлар қуйидагича номланади:

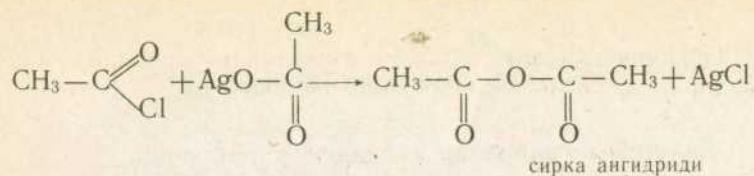


Карбон кислоталарнинг галогенли ангидридлари ҳавода тутайдиган суюклик бўлиб, карорсиздиirlар. Ацил группа билан боғланган галоген жуда кўзгалувчан бўлиб, алмасиши реақциясига осон киришади:

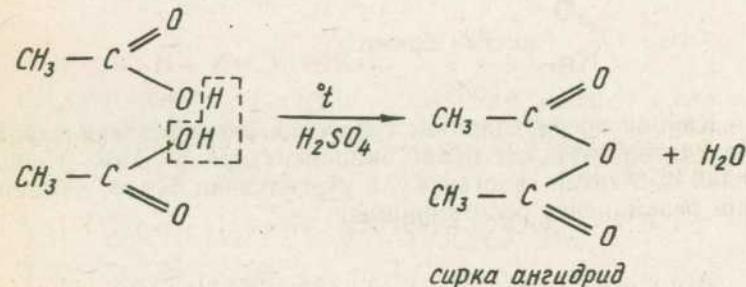


Галогенангидридларнинг активлигидан фойдаланиб, органик бирималарга ацетил группасини киритишда фойдаланилади. Кислота колдигининг биронта группага алмасиниши ёки биронта бириманинг таркибига киритилишини «ацетиллаш» реақцияси дейилади. Бу реақтияларнинг ҳаммаси нуклеофиль алмасиниш механизми бўйича боради:

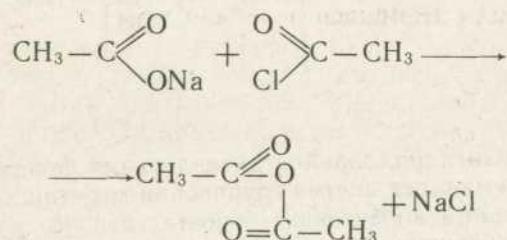




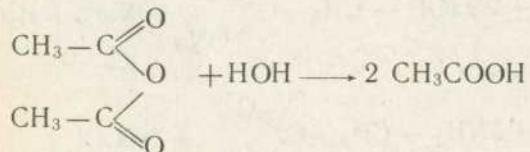
Агар икки молекула кислотадан сув тортиб олувчилик (H₂SO₄) иштирокида бир молекула сув тортиб олинса, шу кислотанинг ангидриди хосил бўлади:



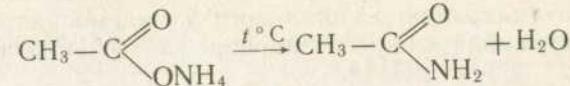
Ангидридни яна қуйидагича олиш мумкин:



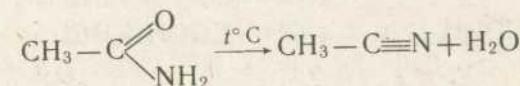
Кислота ангидриidlари ҳам кислота хлорангидридига ўхшаш бекарор нуклеофиль хусусиятга эга бўлиб, ациллашда ишлатилади. Масалан, сирка ангидриди целялюзадан ацетат ипагини олишда кенг ишлатилади:



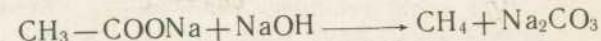
Органик кислоталарнинг аммонийли тузлари бироз киздирилса, кислота амиди хосил бўлади:



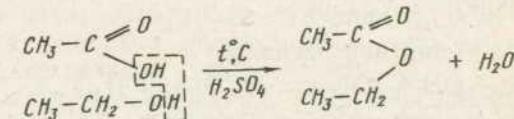
Кислота амиди сув тортиб олувчилик иштирокида киздирилса, кислота нитрили хосил бўлади:



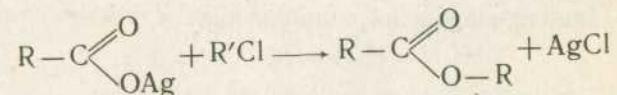
Кислота тузларига ишкор таъсир эттирилса, куйидагича реакция кетади:



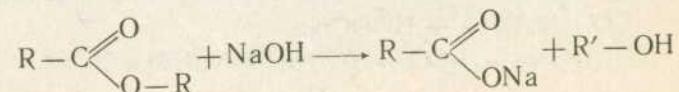
Агар бир молекула кислота билан бир молекула спиртдан сульфат кислота иштирокида бир молекула сув тортиб олинса, натижада мураккаб эфир хосил бўлади. Бу реакция этерификация реакцияси дейилади:



Мураккаб эфирлар кислота тузларига галогеналкилларни таъсир эттириб ҳам олинади:

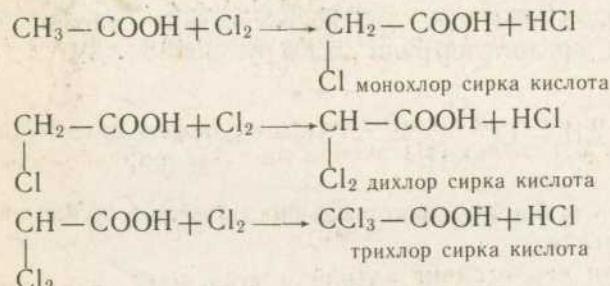


Этерификация реакциясига тескари борадиган реакцияга гидролиз ёки совунланиш реакцияси дейилади.



Этерификация реакцияснда спиртларнинг реакцион хусусияти бирламчи спиртдан учламчисига томон пасайиб боради.

Карбон кислоталар радиқалидаги битта ёки бир нечта водород атомларининг галогенларга алмашинишидан хосил бўлган бирикмаларга кислоталарнинг галогенини хосилалари дейилади:



Айрим вакиллари

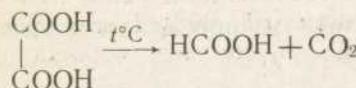
Чумоли кислота HCOOH — рангиз, ўткир хидли суюклиқ, сув билан исталган нисбатда аралашади. У биринчи маротаба чумолидан ажратиб олинган, шунинг учун чумоли кислотаси деб юритилади.

Кимёвий усулда лаборатория шароитида куйидагича олиш мумкин:

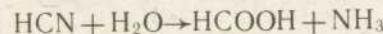
1. Метил спиртини оксидлаб:



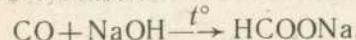
2. Оксалат кислотасини киздириб:



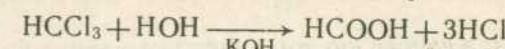
3. Цианид кислотани гидролизлаб:



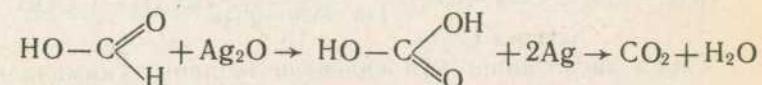
4. Саноатда натрий гидрат оксидини ўглерод оксиди билан киздириб, чумоли кислотанинг натрийли тузи хосил қилинади, сўнгра унга кислота таъсир эттириб, чумоли кислота олинади:



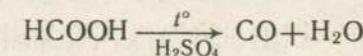
5. Хлороформни гидролизлаб олиш мумкин:



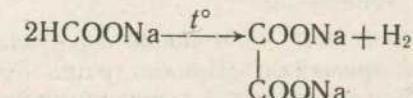
Чумоли кислота ҳам альдегидга, ҳам кислотага хос реакцияга киришади. У кучли қайтарувчидир:



Чумоли кислота концентранган сульфат кислота билан киздирилса, углерод (II)-оксида ва сувга парчаланади.



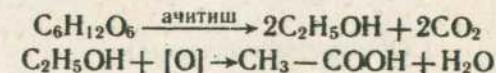
Чумоли кислотанинг натрийли тузи 400°C гача киздирилса, шавел кислотасининг тузи хосил бўлади:



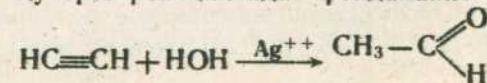
Чумоли кислотаси тўқимачилик саноатида материалларни бўяшда, гул босишда проправа (матолар рангини мустахкамловчи) сифатида, кўнчиликда тери ошлашда, медицинада, ҳар хил полимерларни олишда ва органик синтезда ишлатилади.

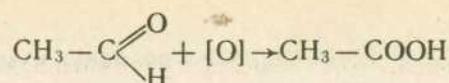
Сирка-этан кислота — CH_3-COOH Оддий шароитда рангиз, ўткир хидли суюклиқ. Сувсиз тоза сирка кислота $16,6^\circ\text{C}$ да музга ўхшаб кетади. Шунинг учун уни муз сирка кислота ҳам дейилади. 70—80% сувли эритмасини сирка эссенцияси, 3—5% лигини эса ошхона сиркаси дейилади.

Сирка кислота асосан карбон сувларни ачитиб олинади:

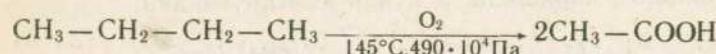


Кучерев реакциясидан фойдаланиб ҳам олинади:





Саноатда сирка кислота нефтдан олинадиган углеводородларнинг марганецли тузлари катализаторлигидаги суюк фазада оксидлаб олинади:



Сирка кислотанинг кўп валентли тузлари тўқимачилик саноатида матоларни бўяшда ва гул босишда хуруш сифатида ишлатилади. Сирка кислота кимё саноатида ацетат ипаги олишда, бўёклар, мураккаб эфирлар, ацетон, ҳар хил тузлар, хлорсирка кислота, сиркаангидрид ва хоказоларни олишда ишлатилади.

Пальметин — $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ ва стеарин — $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ кислоталар. Бу кислоталар кристалл модда бўлиб, $62,9^{\circ}\text{C}$ ва $69,4^{\circ}\text{C}$ да суюкланадилар. Сувда эримайдилар, лекин бензин, бензол, спирт, ацетон ва бошқа органик эритувчиларда яхши эрийдилар.

Бу кислоталарнинг икки валентли тузлари (Ca^{++} ва Mg^{++}) сувда эримайди. Шунинг учун Ca^{++} ва Mg^{++} ионлари кўп бўлган сувларда совун кўпирмайди:



Шу кислоталарнинг глицерин билан хосил қилган мураккаб эфирига ёғлар дейилади. Шунинг учун саноатда бу кислоталар ёғлардан олинади.

БИР АСОСЛИ ТЎЙИНМАГАН КИСЛОТАЛАР

Тўйинмаган бир асосли кислоталар битта, иккита ёки учта кўш боғли ва битта уч боғли бўлишлари мумкин. Битта кўш боғли кислоталарнинг умумий формуласи $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$, масалан:

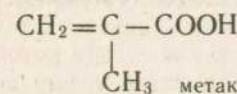
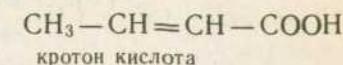
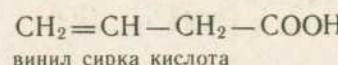
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$ акрил кислота

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$ метакрил кислота

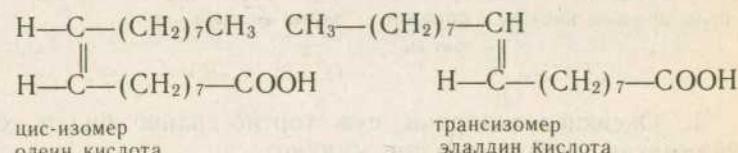
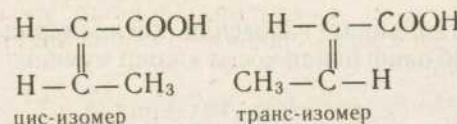
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$ кротон кислота

$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7\text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ олеин кислота

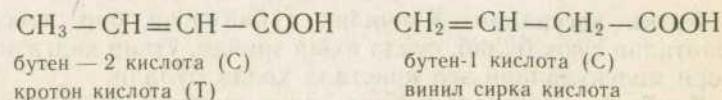
Изомерияси. Бир асосли тўйинмаган кислоталарнинг изомери худди тўйинмаган этилен каторидаги углеводородларнига ўхшаш бўлиб, акрил $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$ кислотада изомер йўқ. Лекин, тўртта углеродли тўйинмаган кислотада учта изомер бўлиши мумкин.



Кротон кислота ва унга ўхшаш кўш боғи ўртада жойлашган кислоталарда икки хил фазовий изомер бўлиши мумкин:



Номенклатураси. Тўйинмаган кислоталар кўпинча тривиал номенклатура бўйича номланади. Систематик номенклатурага кўра тўйинмаган углеводородларнинг номига кислота сўзи кўшиб ўқилади. Масалан:

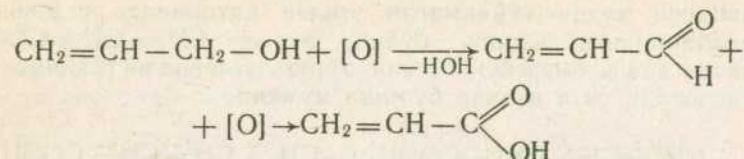


Олиниш усуллари

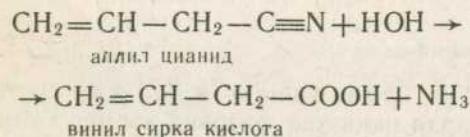
Битта кўшбоғли тўйинмаган кислоталарни асосан тўйинмаган углеводородларга карбоксил группасини киритиш орқали ва тўйинмаган кислоталарга кўшбоғ киритиш орқали олиш мумкин.

Масалан:

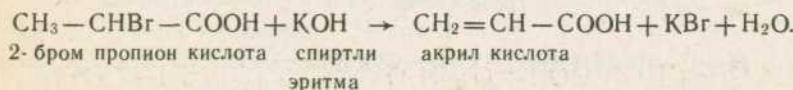
1. Түйинмаган спирт ва альдегидларни оксидлаб олинади:



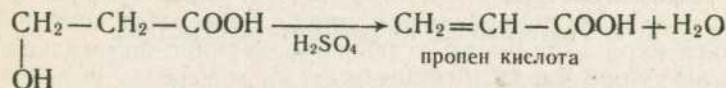
2. Түйинмаган нитрилларни гидролизлаб олиш мумкин:



3. Түйинган кислоталарнинг галогенли хосилаларидан галоген водородни тортиб олиш билан хосил қилиш мумкин:



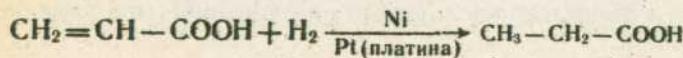
4. Оксикислоталардан сув тортиб олиш билан ҳам түйинмаган кислотани олиш мумкин:



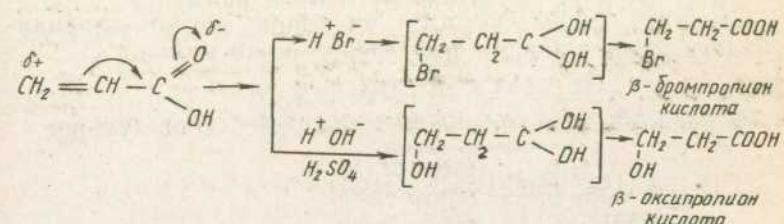
Физик хоссалари. Қўпчилик түйинмаган бир асосли кислоталар суюқ бўлиб, сувда яхши эрийди, ўткир хидга эга, юкори молекулалари эса кристалл ҳолда бўлади.

Кимёвий хоссалари. Улар ҳам карбоксил группаси хисобига, ҳам кўшбоғ хисобига реакцияга киришадилар. Түйинмаган кислоталар бириниши, оксидланниш ва полимерлашиш реакциясига киришади:

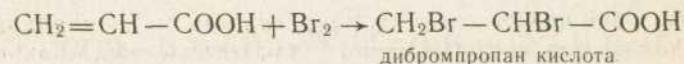
1. Водородни биректириши:



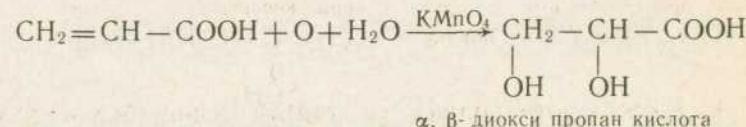
2. Түйинмаган кислотага водород бромид ёки сув таъсир килсан, реакция Марковников коидасига тескари равишда боради:



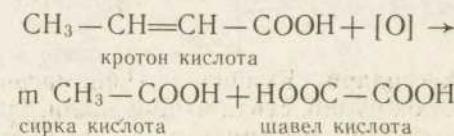
3. Энг характерли реакциялардан бири бромни биректириш реакциясидир:



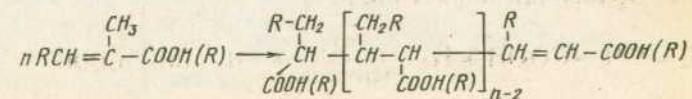
4. Түйинмаган кислоталар алкенларга ўхшаш осон оксидланадилар:



Агар оксидлашни кучли оксидловчилар иштирокида олиб борсан, боғнинг узилиши хисобига иккита кислота — бир асосли ва иккни асосли кислота хосил бўлади:



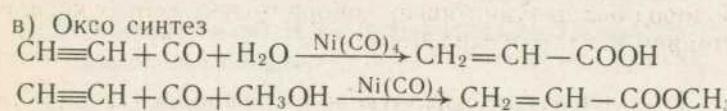
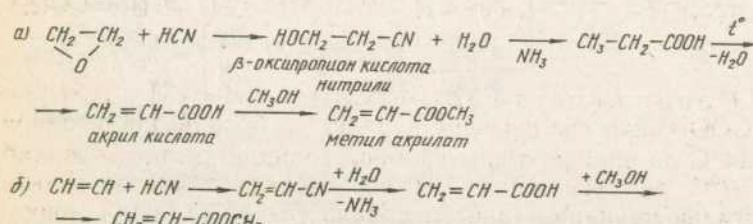
5. Түйинмаган кислоталар ва уларнинг эфирлари, нитриллари кўш боғ хисобига полимерланиш реакциясига киришадилар:



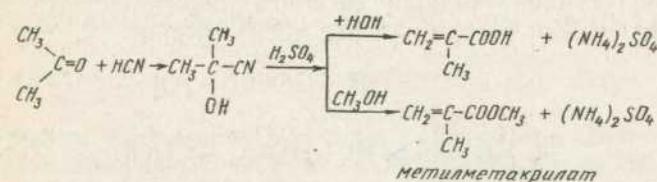
Айрим вакиллари

Акрил кислота — $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ ўткир хидли суюклиқ, 140°C да қайнайды. Унинг эфирлари саноатда асосан синмайдиган ойна олишда ишлатилади.

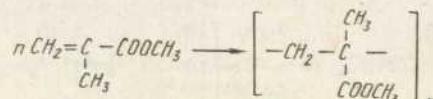
Саноатда акрил кислота ва унинг метил эфирини күйидаги реакциялардан фойдаланиб олиш мумкин:



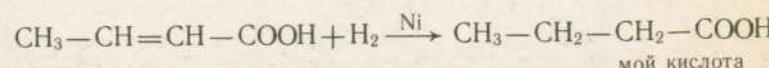
Метакрил кислота — $\text{CH}_2=\overset{\underset{\text{CH}_3}{|}}{\text{C}}-\text{COOH}$ ўткир хидли суюклиқ, 160°C да қайнайды, ацетонга цианид кислота таъсириб олинади:



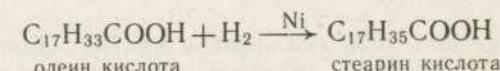
Метакрил кислота ва унинг метил эфири осон полимерланиди ва натижада полиметилметакрилат хосил бўлади. Ундан органик ойна олинади:



Кротон кислота — $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ — кристалл модда бўлиб, уни икки хили мавжуддир: кротон кислота (транс-шакли $t_{\text{суюк}}=72^\circ\text{C}$) ва изокротон кислота (цис-шакли $t_{\text{суюк}}=172^\circ\text{C}$). Цис шакли бекарор бўлиб, осонликча транс ҳолатга ўтади ($\text{pKa}=4,70$). Иккаласини гидрогенласак, мой кислотаси хосил бўлади:



Олеин кислота $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ иккى хил фазовий кўринишда бўлади, цис-изомери $+14^\circ\text{C}$ да эрийди, транс-изомери элаидин кислота дейишиб, $+52^\circ\text{C}$ да суюкланди. Олеин кислота табиятда асосан ўсимлик мойлари — зайдун мойида 75—85%, бодом мойида 77%, пахта мойида 30—35% бўлади. Олеин кислотани водорол билан тўйинтирсақ, юкори молекулали ёғ кислота — стеарин кислота хосил бўлади:



Олеин кислотанинг мураккаб эфирлари лак ва бўёқ ишлаб чиқаришда ишлатилади. На ва К ли тузлари совун дейилади.

Линол кислота $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ — 5°C да суюкланди, 230°C да қайнайди. Глицерин билан мураккаб эфирлар ҳолида ўсимлик мойлари таркибида учрайди. Линол кислотанинг мураккаб эфирлари лак, бўёқ ва эмаллар ишлаб чиқаришда ишлатилади. Чунки линол кислота ҳаводаги кислород билан енгил оксидланади ва тиник плёнка хосил килади.

Линолен кислота $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ рангиз мойсимион суюклиқ, 11°C да суюкланди.

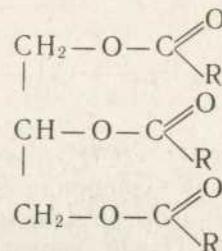
Глицерин билан хосил қилган мураккаб эфирлари зигир мойида учрайди. Улар хам лок ва бўёқ олишда ишлатилади.

Элеостеарин кислота $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ — цис-шаклиниш суюкланиш температураси 48°C — 49°C , транс-шаклиниш эса 71°C дир.

Асосан табиятда тунг ёғи таркибида 80—85% микдорида триглициерид кўринишида учрайди.

ЕГЛАР. МОЙЛАР. МУМЛАР

Юкори молекулали карбон кислоталар билан уч атомли спирт глицеринни ўзаро этерификациясидан хосил бўлган мураккаб эфирига ёғ ва мойлар дейилади, умумий формуласи куйидагича:



Ёғ ва мойлар таркибида асосан юкори молекулали ёғ кислоталардан пальметин — $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, стеарин — $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, арахин — $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOH}$, олеин $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, линол — $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$, линолен $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ ва бошқалар учрайдилар.

Таркибида 50—70% тўйинмаган кислоталардан ташкил топган ёғларга мойлар дейилади. Масалан, пахта мойи, кунгабоқар мойи, зигир, бодом, маккажўҳори, кокос ва бошқа мойлар.

Пахта мойида олеин кислотадан ташкил топган триглицерид 30—35% ни, линол кислотадан ташкил топган триглицерид эса 40—45% ни ташкил килади.

Хайвон ёғлари асосан тўйинмаган пальметин ва стеарин кислота колдигидан ташкил топган.

Мол ёғида пальметин кислота 27—29% ни, стеарин кислота 24—29% ни ташкил этади. Кўй ёғи таркибида пальметин кислота 25—27%, стеарин кислота 25—31%, олеин кислота 36—43% микдорда бўлади.

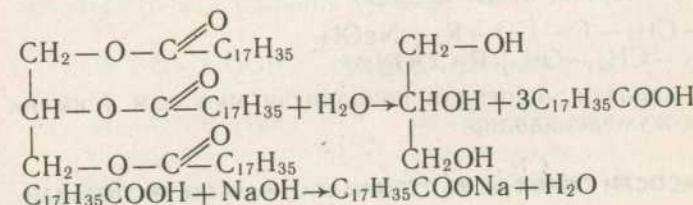
Ёғ ва мойлар асосан ўсимликларни уруғи ва хайвонлар организмида учрайди. Масалан, сигир сутида 4% гача, эчки сутида 4,8—5%, кийик сутида 17%, буғдоиди 1,5%, сулида — 2%, арпада 6%, жўхорида 6,5%, кунгабоқарда 25—40%, пахта чигитида 18—25%, ерёнгокда 50—55% ёғ бўлади.

1 гр органик бирикма (организмда) оксидланганда (парчаланганда) куйидаги микдорда иссиқлик ажralиб чиқади:

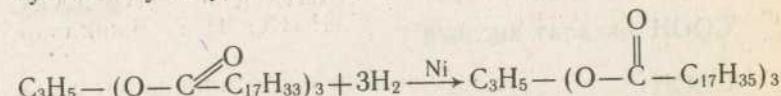
ёғ — 39,71 кЖ
оксил (гўшт) — 20,9 кЖ
карбон сувлар — 16,72 кЖ.

Ёғ ва мойлар сувда эримайдилар, лекин бензолда, ацетонда, хлороформда, спиртда ва бошқа органик эритувчи ларда яхши эрийдилар. Тоза ёғ ва мойлар хидсиз, рангиз ва мазасиз бўладилар.

Ёғлар ишкорий мухитда қиздирилса гидролизланиб, глицерин ва ёғ кислоталарга парчаланади:



Суюқ мойларни H_2 билан тўйинтириб, каттиқ ёғ олиш мумкин. Бу жараён гидрогенлаш жараёни дейилади.



Ёғ ва мойларни тўйининган ёки тўйинмаганлиги «йод сонига» қараб аникланади. 100 гр ёғга бириккан йод микдори йод сони деб айтилади. Бунда J_2 асосан ёғ кислотасидаги кўш боғ хисобига бирикади. Куйида ёғларнинг «йод сони» келтирилган:

Сариф мойда « J_2 сони» — 26 дан 38 гача

Мол ёғида « J_2 сони» — 38 дан 46 гача

Пахта мойида « J_2 сони» — 100,5 дан 120 гача

Кунгабоқар мойида « J_2 сони» — 127 дан 136 гача

Зигир ёғида « J_2 сони» — 170 дан 205 гача.

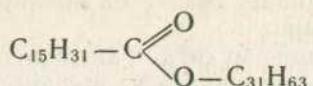
«Йод сони» канчалик юкори бўлса, ёғ ва мой таркибида тўйинмаган кислоталар шунча кўп бўлади.

Мумлар юкори молекулали карбон кислоталар билан юкори молекулали бир атомли спиртларнинг этерификациясидан хосил бўлган мураккаб эфирдир, уларнинг умумий

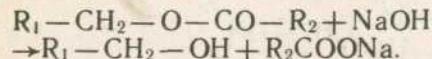
формуласи $\text{R}-\text{C}\equiv\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{R}'$. Улар ёғларга ўхшаш,

аммо тузилиши жиҳатидан фарқ қиласидилар. Мумлар таркибида «С» атомлари сони 16 дан 30 гача бўлиши мумкин.

Масалан, асалари муми — пальметин кислотанинг мирицил эфири бўлиб, қўйидаги курилишга эга:



Ишкорий мухитда мумлар ҳам гидролизланиб, спирт ва кислота тузларини ҳосил қиласди:



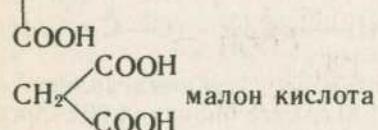
Пальма дарахти япроғидан олинадиган мум ҳам ўсимлик мумлари жумласидандир.

ИККИ АСОСЛИ ТЎЙИНГАН ВА ТЎЙИНМАГАН КАРБОН КИСЛОТАЛАР

Буларда иккита карбоксил группа бўлиб, умумий формуласи $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$

Масалан:

COOH оксалат кислота



$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ каҳрабо кислота

$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ глутар кислота

$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ адипин кислота

$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$ — пимелин кислота

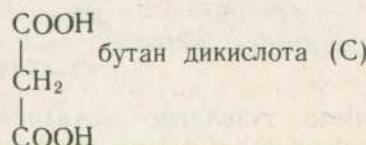
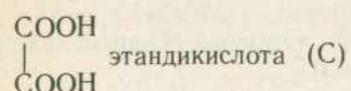
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$ — пўқак кислота

$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ — азелайн кислота

$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$ — себацин кислота

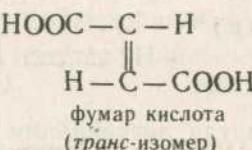
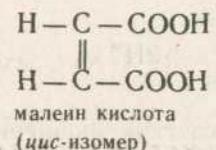
Булар тревиал номенклатура бўйича номланади.

Систематик номенклатурага кўра тўйинган углеводородлар номига «дикислота» сўзи қўшиб ўқиласди. Масалан:



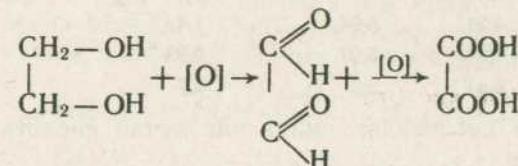
$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ этилен 1,2- дикарбон кислота ёки бутен- 2 дикислота.

Тўйинган дикарбон кислоталарнинг изомерлари карбоксил группалари боғланган углеводород занжирининг тузилишига қараб, тўйинмаган дикарбон кислоталарнинг изомерлари қўш боғнинг жойлашган ўрнига қараб ҳар хил бўлади. Бундан ташқари, тўйинмаган икки асосли кислоталарда цис ва транс изомерлар ҳам бўлиши мумкин:

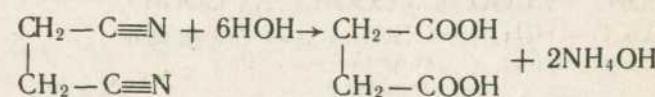


Олиниш усуллари

1. Икки атомли спиртларни (гликолларни) оксидлаб олинади:

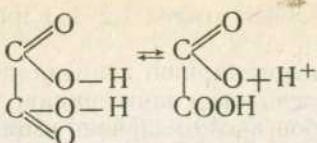


2. Динитрилларни гидролизлаб, дикарбон кислоталарни олиш мумкин. Бунинг учун олдин галогенли бирикмадан динитрил олинади:

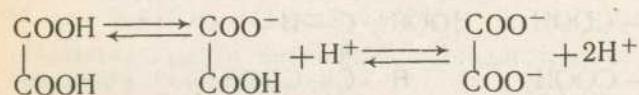


Физик хоссаси. Икки асосли кислоталарнинг ҳаммаси каттиқ кристалл модда бўлиб, сувда яхши эрийди. Молекуляр массаси ортиши билан уларнинг сувдаги эрувчанлиги камаяди. Уларнинг суюкланиш температураси 100°C дан юкори, факат глутар кислота 97,5°C да суюкланади.

Кимёвий хоссаси. Карбон кислоталарда иккита карбоксил группа бўлганлиги учун, улар ўзаро бир-бирига таъсир кўрсатиб, кислотали хусусиятни намоён этади:



Икки асосли кислоталар учун погонали диссоциация характеристидир:

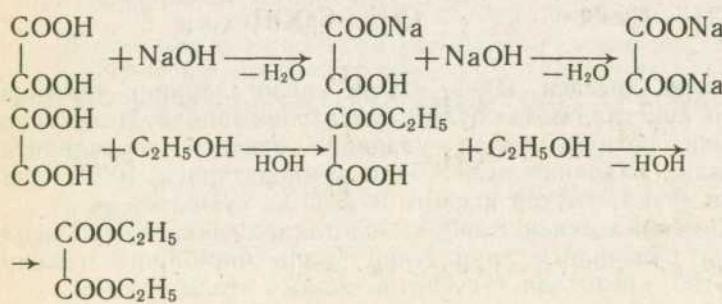
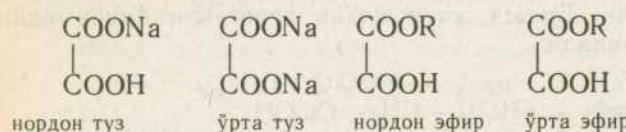


Биринчи холатда диссоциация кўрсатгичи иккинчисига караганда юкорирок. Баъзи бир дикарбон кислоталарнинг PK_a (H_2O) киймати кўйидагича:

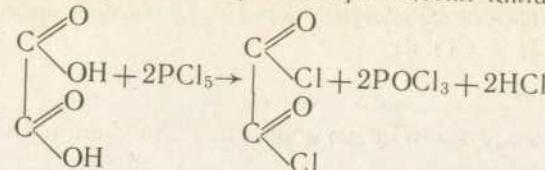
Кислоталар	$\text{PK}_a, 1$	$\text{PK}_a, 2$	$\text{PK}_a, 2 - \text{PK}_a, 1$
Оксалат	1,27	4,27	3,0
Малон	2,6	5,70	2,84
Қаҳрабо	4,21	5,04	1,43
Глутар	4,34	5,27	0,93
Адипин	4,41	5,2	0,7

Демак, дикарбон кислоталар ичидаги энг кучли кислота оксалат кислота экан.

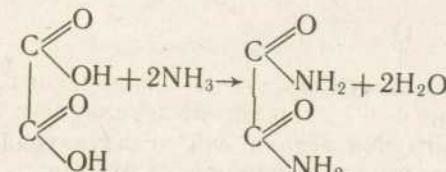
Буларда иккита карбоксил группа бўлганлиги учун нордон ва ўрта туз, нордон ва тўла эфирлар хосил киладилар:



Бир асосли кислоталарга ўхшаб хлор ангидрид, амид ва шунга ўхшаш бирикмаларни хосил килади:

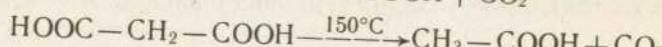
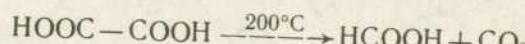


оксалат кислотанинг тўла хлор ангидриди

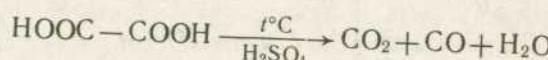


тўла амид

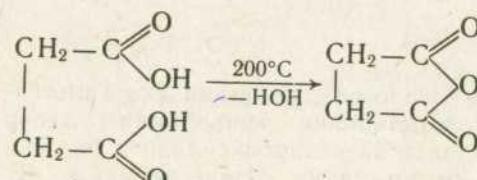
Дикарбон кислоталарни киздиргандан карбоксил группанинг ўзаро жойлашганлигига қараб ҳар хил маҳсулотлар хосил бўлади. Оксалат ва малон кислоталар киздирилганда чумоли ва сирка кислота хосил бўлади:



Оксалат кислотани концентранган сульфат кислота иштироқида киздирсак, у углерод оксида, углерод диоксид ва сувга парчаланади:

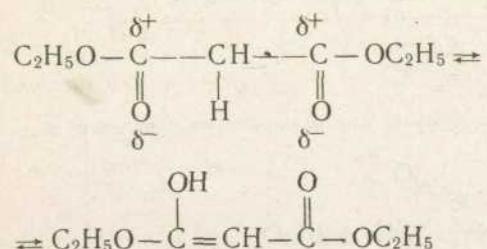


Қаҳрабо ва глутар кислоталарни киздирсак, ёпик занжирли беш ва олти аъзоли ангидрилар хосил бўлади:

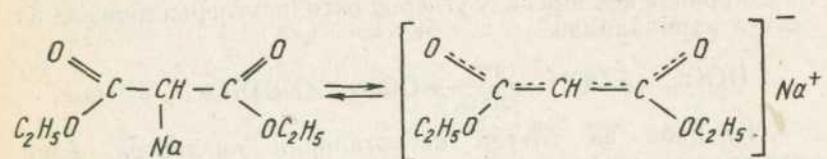
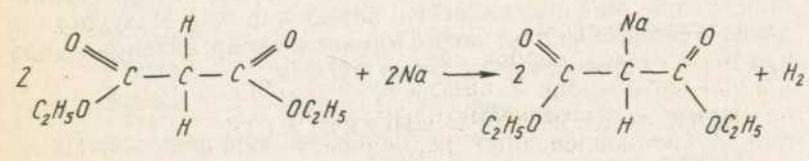


қаҳрабо кислота қаҳрабо кислота ангидриди

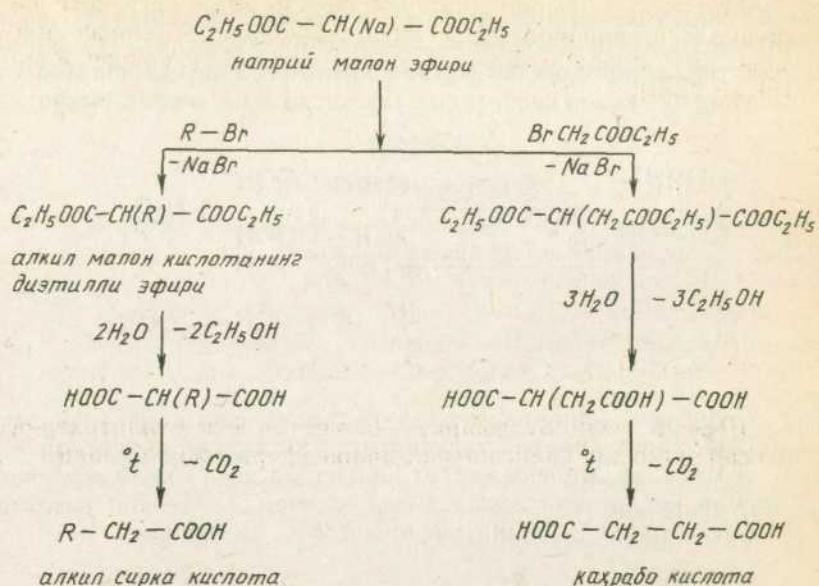
Малон кислотанинг диэтилмураккаб эфиридаги метилен группадаги водородлар иккита карбоксил группасининг орасида жойлашганлиги учун анча кўзгалувчандир ($pK_a = 13,5$):



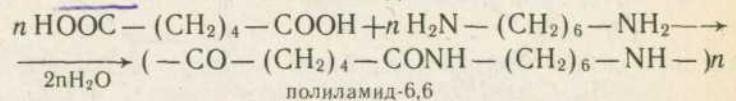
Шунинг учун бу эфирга Na метали ёки этилатнатрий таъсир эттирасак, унинг натрий малон эфири хосил бўлади:



Натрий малон эфирга галогеналкилларни ёки галогеналмашган органик кислоталарнинг эфирларини таъсир эттириб, кейин гидролизланса ва декарбоксилланса бир ёки икки асосли карбон кислоталарни олиш мумкин. Бу реакциялар органик кислоталарни натрий малон эфири оркали синтез килиш дейиллади:



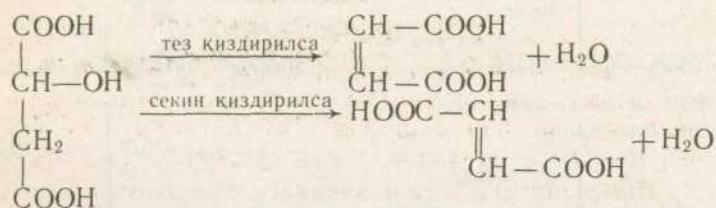
Икки асосли карбон кислоталар ичида энг ахамиятлиси адипин кислотадир. У каттик кристалл модда бўлиб, 153°C да эрийди, асосан гексаметилен диамин $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ билан поликонденсация реакциясига киришиб, полiamид тола — нейлон олишда ишлатилади:



Тўйинмаган икки асосли карбон кислоталар ичида энг ахамиятлиси бутен дикислота бўлиб, унинг 3 та изомери бор:

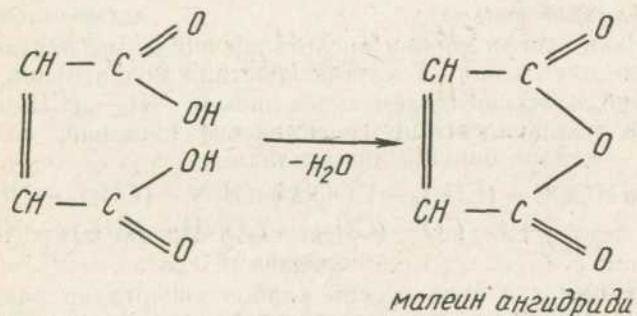
- 1) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOH})_2$ — метилен малон кислота
- 2) $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{COOH} \\ || \\ \text{CH}-\text{COOH} \end{array}$ цис-изомер — малеин кислота
- 3) $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{HC}-\text{COOH})$ транс-изомер — фумар кислота

Бу кислоталардан факт фумар кислота ўсимликтар таркибида учрайди. Ўзида канд моддасини ушлаган моддаларни ачитиб олиш мумкин. Малеин кислота табиатда учрамайди. Лекин бу иккала кислотани олта кислотадан олиш мумкин:

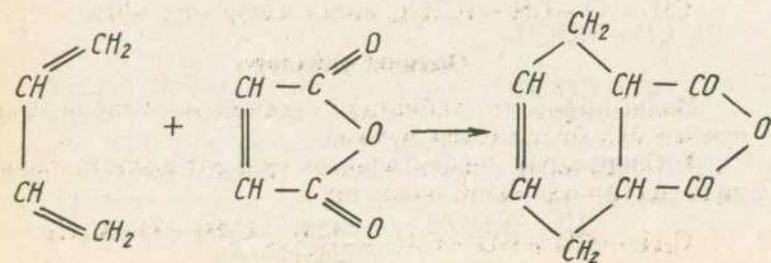


Цис- ва транс-изомерлар бутендикислоталар учун хос бўлиб, унинг кимёвий хусусиятига ҳам таъсир кўрсатади.

Масалан, малеин кислота ангидрид хосил килади, лекин фумар кислота ангидрид хосил килмайди. Малеин кислота 130°C да эриса, фумар кислота 288°C да эрийди:



Малеин ангидриди анча актив бирикма бўлиб, диен углеводородлар билан реакцияга киришади ва буни диенли синтез дейилади:



Малеин ангидриди игнасимон кристалл модда бўлиб, 52,6°C да эрийди, эпоксид полимерларнинг қаттиқлигини оширишда, бошқа полимерлар ва доривор моддалар олишда ишлатилади.

ЭФИРЛАР

ОДДИЙ ЭФИРЛАР

Углеводород радикаллари ўзаро бир-бiri билан кислород атоми оркали боғланган органик бирикмалар *оддий эфирлар* дейилади. Уларнинг умумий формуласи R-O-R' ёки R-O-R'. Масалан, CH₃-O-CH₃—диметил эфир.

Номенклатураси ва изомерияси. Рационал номенклатурага кўра оддий эфирлар углеводород радикаллари номига эфир сўзи кўшиб ўқилади. Систематик номенклатурага кўра эса оддий эфирлар R-O—радикали номига R' радикалга тўғри келадиган углеводород номи кўшиб ўқилади. Масалан, CH₃-O-CH₃ диметил эфир (P) ёки метокси метан (C); CH₃-O-CH₂-CH₃ метил этил эфир (P) ёки метокси этан (C), CH₃-CH₂-O-CH₂-CH₃ диэтил эфир (P) ёки этоксиэтан (C).

CH₃-O-CH-CH₃ этил изопропил эфир (P) ёки
|
CH₃ 2-этокси пропан (C)

CH₃-O-CH₂-CH₂-CH-CH₃ 1-метокси —
|
CH₃ 3-метил бутан (C).

Агар оддий эфирдаги радикаллар бир хил бўлса, унда «ди» кўшимчаси тушириб қолдирилади. Масалан, C₂H₅-O-C₂H₅ этил эфир.

Оддий эфирларнинг изомерлари кислород билан боғланган радикалнинг изомерига боғликдир:

CH₃-O-CH₂-CH₂-CH₃ метил пропил эфир
CH₃-CH₂-O-CH₂-CH₃ диэтил эфир

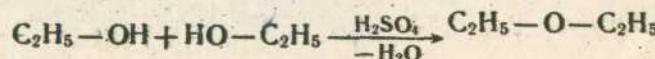
CH₃-O-CH-(CH₃)₂ метил изопропил эфир.

1-метокси изобутронон.

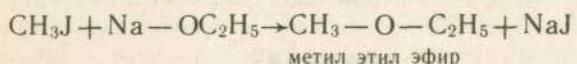
Олинниш усуллари

Оддий эфирлар табиатда учрамайди. Уларни факт сунъий йўл билан олиш мумкин.

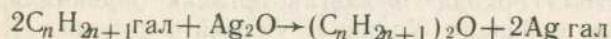
1. Спиртларни концентранган сульфат кислота иштирикда дегидратациялаб олинади:



2. Галоген алкилларга алкоголятларни таъсир эттириб олинади:



3. Галоген алкилларга кумуш оксид таъсир эттирилганда ҳам осонлик билан оддий эфир хосил бўлади:

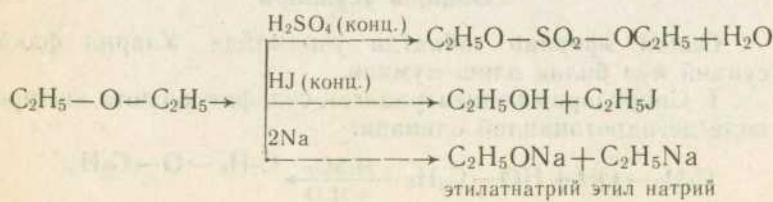


Физик хоссаси. Диметил ва метилэтил эфирлар оддий шароитда газ бўлиб, қолганлари рангиз суюклиkdir. Уларнинг кайнаш температураси молекуляр массаси тенг бўлган спиртларнидан паст бўлади:

Масалан,		кайнаш температураси, °C
Метил спирти	CH_3OH	64,7
Этил спирти	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78
Диметил эфир	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	-24
Бутил спирти	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	117
Диэтил эфир	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	34,6

Бунга асосий сабаб, оддий эфирларнинг молекулалари ўзаро ассоциланмаганлигидадир. Яъни уларда водород боғларининг йўклигидадир.

Кимёвий хоссаси. Оддий эфирлар кимёвий хусусияти жиҳатидан баркарор моддалар бўлиб, сув билан гидролизланмайди. Шунинг учун улар асосан эритувчи сифатида ишлатилади. Совук ҳароратда оддий эфирлар натрий метали билан, PCl_5 билан ва суюлтирилган минерал кислоталар билан реакцияга киришмайди. Лекин концентранган кислоталар (H_2SO_4 , HJ) билан реакцияга киришиб парчаланадилар. На метали эса киздирганда оддий эфирларни иккига ажратиб юборади:



Айрим вакиллари

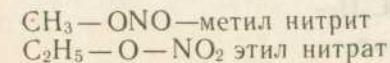
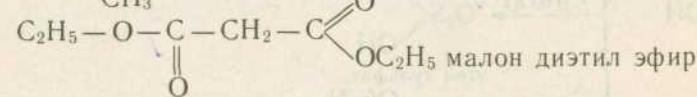
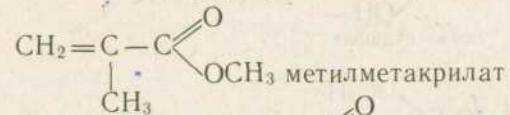
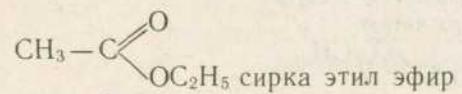
Оддий эфирлар ичida энг аҳамиятлиси дистил эфир $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$ бўлиб, уни этил эфир, олтингугарт эфири, медицина эфири ёки оддийгина килиб, «эфир» деб юритилади. Бу эфир ўта қўзгалувчан, осон алангланувчан суюклик бўлиб, ўзига хос ўткир хидга эга. $34,6^\circ\text{C}$ да кайнайди. Унинг буғи хаводан 2,5 марта оғир бўлиб, хаво билан портловчи аралашма хосил киласди. Шунинг учун у билан ишлашда жуда эхтиёт бўлиш ва техника хавфсизлик кондасига риоя килиш зарур.

Дистил эфир ёғ, мой, мумлар ва бошка органик бирикмаларни ўзида яхши эритади. У тутунсиз порох, сунъий ипак ишлаб чикаришда, магний органик бирикмаларни олишда ва медицинада наркоз сифатида ишлатилади.

Дизопропил эфир $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{O} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ — суюклик бўлиб, $67,5^\circ\text{C}$ да кайнайди. Асосан автомобиль ёкилғисига антидетанатор модда сифатида кўшилади.

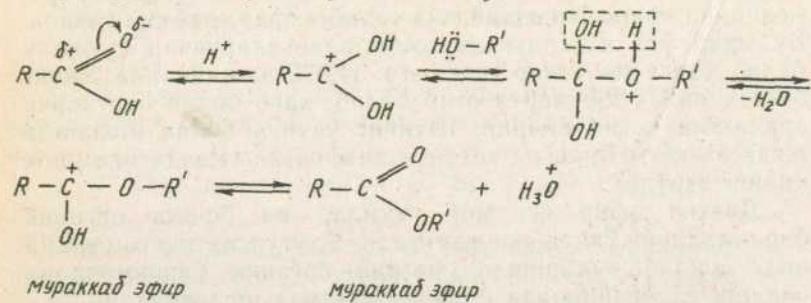
МУРАККАБ ЭФИРЛАР

Мураккаб эфирларни кислоталардаги битта водород ўрнига углеводород радикали алмашган деб караш мумкин. Ёки мураккаб эфирлар деб спиртлар билан кислоталарнинг ўзаро этерификация реакциясидан хосил бўлган органик бирикмаларга айтилади. Мураккаб эфирлар куйи ва юкори молекулали, тўйинган ва тўйинмаган бир ва кўп асосли, органик ва анерганик кислоталардан, шунингдек, бир ёки кўп атомли спиртлардан ташкил топган бўлиши мумкин.



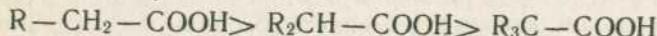
Олиниш үеуллари

1. Кислоталарга ўзига сув тортиб олувчилар иштирокида спиртларни таъсир эттириб олиш мумкин:

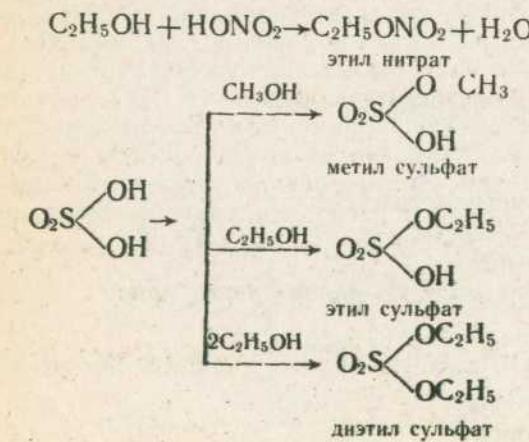


Этерификация реакцияси қайтар реакция бўлиб, унинг тезлиги спирт ва кислотанинг тузилишига боғлиқдир.

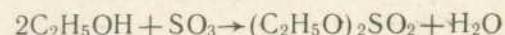
Бир хил кислотани бирламчи спирт билан этерификация реакцияси тезлиги иккиласдан спирт билан борадиган реакция тезлигидан икки марта ва учламчи спирт билан борадиган реакция тезлигидан бир неча маротаба юкоридир. Бир хил спирт билан кислоталарнинг этерификация реакцияси тезлиги куйидагичадир:



Спиртлар факат органик карбон кислоталар билан мураккаб эфир хосил қилмасдан, балки минерал кислоталар билан ҳам этерификация реакциясига киришиб, мураккаб эфир хосил килиши мумкин:

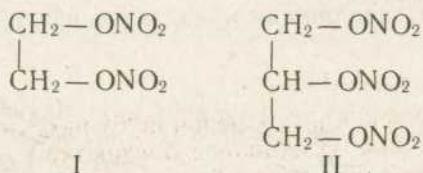


Метил ва этил сульфатлар нордон эфир дейилади. Ўрта эфир олиш учун концентранган сульфат кислотага мўл микдорда спирт таъсир эттириш керак:

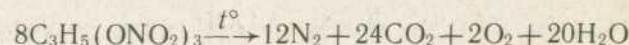


Сульфат кислотанинг алкилли мураккаб эфирлари асосан алкиллашда ишлатилади.

Нитрат кислотанинг мураккаб эфирларидан динитро этилен гликоль (I) ва тринитроглицерин (II) катта амалий ахамиятга эга:



Тринитроглицерин мойсимон суюклик бўлиб, зичлиги-1,596 га тенг. Сувда эримайди, органик эритувчиларда яхши эрийди. Нитроглицерин кучли портловчи модда бўлиб, портлаганда парчаланади ва катта ҳажмни эгаллайдиган газлар хосил бўлади:

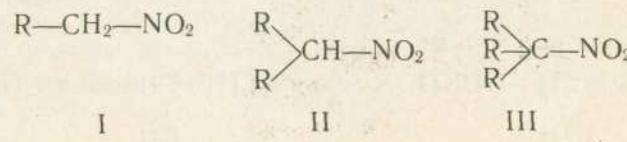


Шунинг учун нитроглицерин асосан динамит ва портловчи желатина тайёрлашда ишлатилади.

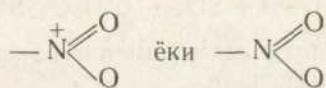
Органик кислоталарнинг энг ахамиятли мураккаб эфирлари ёғлар ва мойлардир. Буларни яна триглицеридлар деб ҳам юритилади. Булар ҳақида юкорида батафсил тўхталиб ўтдик.

НИТРОБИРИКМАЛАР

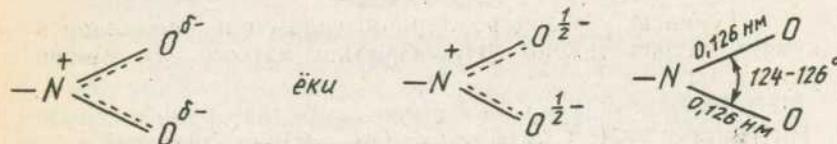
Углеводородлардаги битта ёки бир нечта водород ўрнига нитро группа — NO_2 нинг алмашинишидан хосил бўлган бирикмаларга нитробирикмалар дейилади. Улар ҳам бирлами /I/, иккиласдан /II/ ва учламчи /III/ бўлишлари мумкин. Масалан:



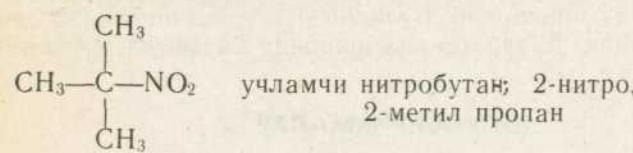
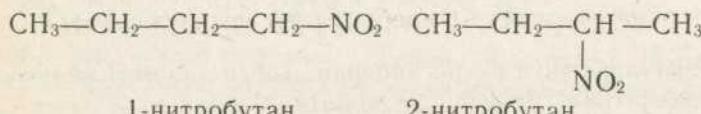
Нитрогруппада азот билан бириккан кислород атомининг бири кўш боғ билан иккинчиси эса ярим қутланган (семиполяр) боғ билан боғлангандир, яъни:



Текширишлар шуни кўрсатди, иккала кислород азот атомига нисбатан бир хил масофада жойлашган ва манфий зарядлар иккала кислород атомига тенг таҳсилланган экан. Демак, нитрогруппанинг тузилишини кўйидагича ифодалаш мумкин:

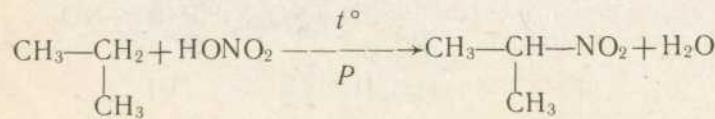


Нитробирикмаларнинг изомерлари — NO_2 группанинг жойлашган ўрнига караб ҳар хил бўлади:

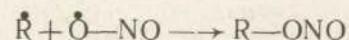
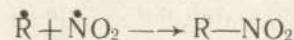
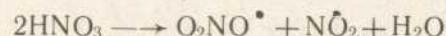


Олиниш усуллари

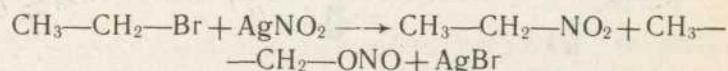
1. М. И. Коновалов реакцияси бўйича тўйинган углеводородларга суютирилган нитрат кислота таъсир эттириб, $150^\circ - 475^\circ\text{C}$ да киздириб олиниади:



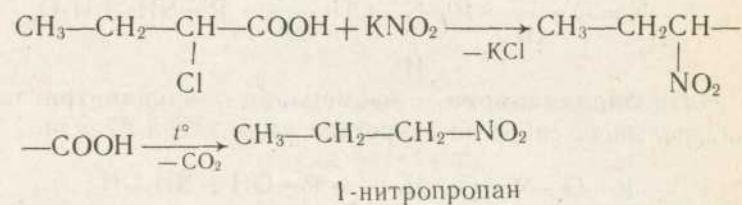
Реакция натижасида нитробирикма билан бир каторда алкил нитрит RO—NO_2 ҳам хосил бўлади. Чунки тўғридан-тўғри нитролаш реакцияси озод радикал механизми бўйича боради:



2. Тўйинган углеводородларнинг галогенли хосилаларига кумуш нитрит таъсир эттириб олиш мумкин /В. Мейер усули/:



3. Галоидли карбон кислоталарга нитрит кислота тузларни таъсир эттириб, сўнг декарбоксилаб олиш мумкин:

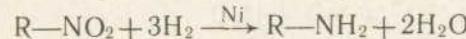


Физик хоссалари. Нитроалканлар юкори температурада қайнайдиган рангиз ёки бироз сарик рангли суюклик, сувда ёмон эриди.

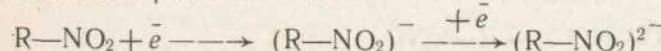
Нитрометан $101,2^\circ\text{C}$ да қайнаса, нитроэтан $114,1^\circ\text{C}$ да қайнайди. Нитробирикмаларни идентификация килишда ИК-тўлкунидан фойдаланиш мумкин. Чунки улар нитрогруппага характерли бўлган $1580 - 1375 \text{ cm}^{-1}$ тўлкин узунлигини ютади.

Кимёвий хоссалари. Нитробирикмалар кимёвий реакцияга асосан нитрогруппа ва α -холатдаги углерод атомидаги водород хисобига боради.

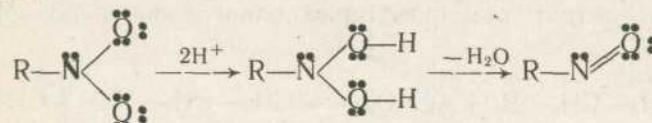
1. Нитробирикмалар водород билан қайтарилганда бирламчи аминобирикмалар хосил бўлади:



Бу реакция кислотали мухитда қайтарувчилар (металл ва кислота) иштирокида босқичма-босқич боради. Аввало нитргруппа ўзига иккита электрон қабул қилиб олиб, турғун бўлмаган анион-радикални хосил қиласди:



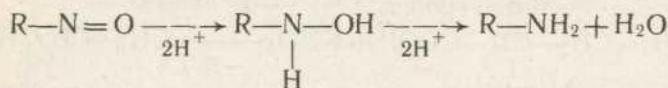
Бу дианион протон таъсирида нитроза бирикмани хосил қиласди.



Баъзи холатларда нитроза бирикма оксим кўрнишга ҳам ўтиши мумкин:



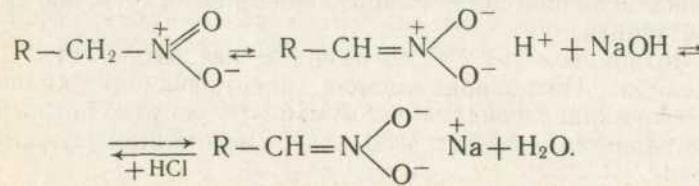
Нитроза бирикма қайтарилиш жараёнида олдин гидроксил амин, сўнгра алкиламин хосил қиласди:



Нитробирикмаларни изомерлари — алкилнитритлар қайтарилганда спирт ва гидроксил амин хосил бўлади.

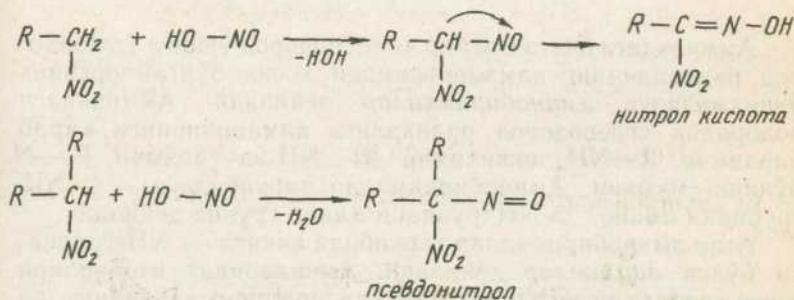


2. Бирламчи ва иккиласми чисти нитробирикмалардаги α -холатдаги водородлар ишкорлар билан тузлар хосил қиласди:



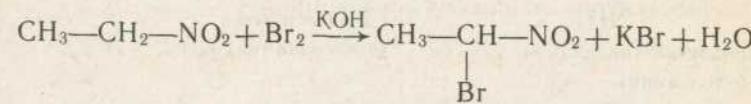
Шунинг учун нитробирикмаларни псевдокислоталар дейилади. $pK_a=4-5$ га тенг.

3. Бирламчи ва иккиласми чисти нитробирикмалар нитрат кислота билан реакцияга киришиб, нитрол кислота ва псевдонитрол хосил қиласди:



Учламчи чисти нитробирикмалар нитрат кислота билан реакцияга киришмайди.

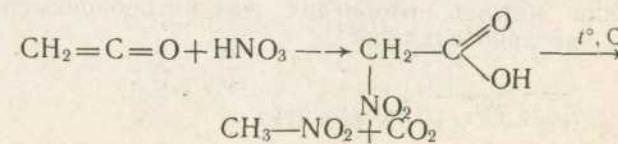
4. Бирламчи ва иккиласми чисти нитробирикмаларни галогенлагандаги α -холатдаги водород галогенга ўрин алмашнади:



бромнитроэтан

Айрим вакиллари

Нитрометан CH_3-NO_2 — рангиз суюклик, $201,2^\circ\text{C}$ да қайнайди. Эритувчи сифатида ишлатилади. Кетенга концентранган нитрат кислота таъсир эттириб олинади.



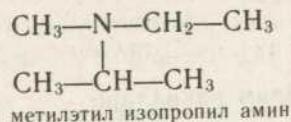
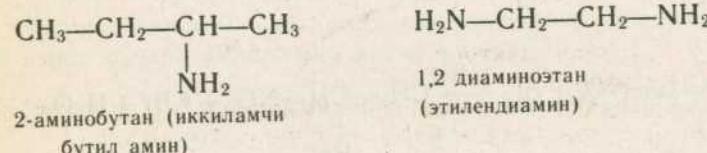
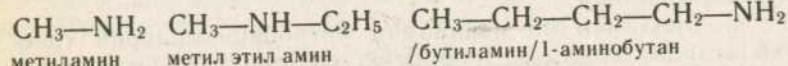
Нитрометанни хлорлаганда трихлор-нитрометан ҳосил бўлади. Бу органик синтезда ва дон омборларидаги кемириувчи зааркундаларни йўқотишда ишлатилади.

Нитроэтан $C_2H_5-NO_2$ — суюклик $114^{\circ}C$ да қайнайди, эритувчи сифатида ишлатилади.

АМИНОБИРИКМАЛАР

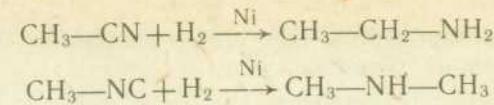
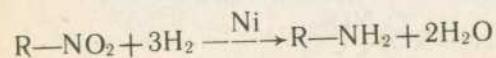
Аммиакдаги битта ёки бир нечта водород ўрнига углеводород радикалининг алмашинишидан ҳосил бўлган органик бирикмаларга аминобирикмалар дейилади. Аммиакдаги водородни углеводород радикалига алмашинишига қараб бирламчи $R-NH_2$ иккиласми R_2-NH ва учламчи R_3-N бўлиши мумкин. Аминобирикмалар таркибидаги $->NH_2$ группани амино, $>NH$ группани имино группа дейилади.

Агар аминобирикмалар таркибида иккита $-NH_2$ группаси бўлса диаминлар дейилади. Аминларнинг изомерлари молекуладаги углеводород радикалларининг тузилишига ва аминогруппанинг занжирда жойлашган ўрнига қараб ҳар хил бўлади. Масалан:



Олиниш усуллари

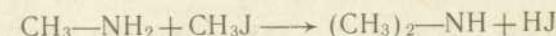
1. Аминобирикмалар катализаторлар (Pt , Pd , Ni) иштирокида нитрил, изонитрил ва нитробирикмаларни H_2 билан кайтариб олинади:



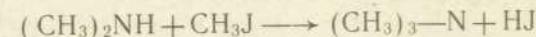
2. Аминобирикмалар углеводородларни галогенли бирикмаларига NH_3 таъсир эттириб олинади:



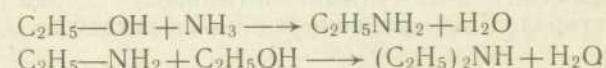
Иккиласми аминобирикмаларни олиш учун бирламчи аминобирикмаларга яна галогенли бирикмалар таъсир эттирилади:



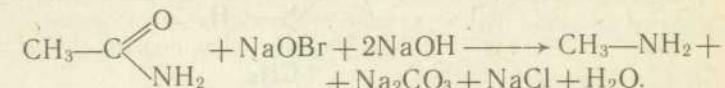
Реакцияни давом эттирасак, учламчи амино бирикма олиш мумкин:



3. Спиртларга амиак таъсир эттириб олинади:

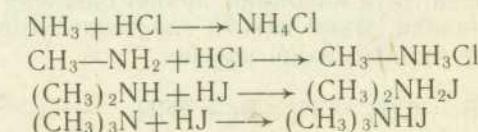


4. Гоффман реакцияси (1882 й.) бўйича кислота амидларига бромид тузларининг ишкордаги эритмасини таъсир эттириб киздирилса, аминлар ҳосил бўлади:

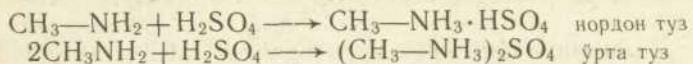


Физик хоссалари. Метиламин, диметиламин ва триметиламинлар ўткир хидли газлар, сувда яхши эрийдилар. Аминларнинг ўрта аъзолари суюклик, юкори молекулалари эса сувда эримайдиган каттиқ моддалардир.

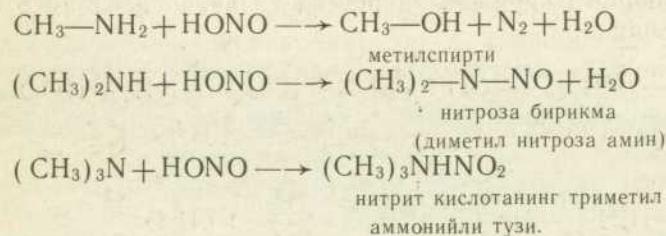
Кимёвий хоссалари. Аминобирикмалар амиак каби кислоталар билан реакцияяги киришиб, тузлар ҳосил киладилар:



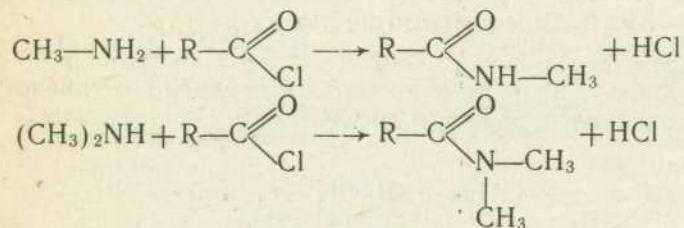
Аминлар икки асосли кислоталар билан бирикиб, нордон ва ўрта тузларни хосил қиласы:



Аминларга нитрат кислота таъсир эттире сак, бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминлар ҳар хил реакцияга киришадилар:



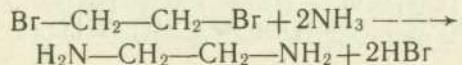
Бирламчи ва иккиламчи аминларга кислота хлорангидрид таъсир эттирилса, алкилланиш реақцияси кетади:



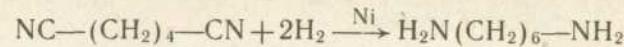
Диаминлар. Таркибида иккита амино группаси бўлган органик бирикмаларга диаминлар дейилади. Масалан:

$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ — этилен диамин (диметилендиамин)
 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ — триметилендиамин
 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$ — тетраметилендиамин
 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ — гексаметилендиамин

Буларни олиш учун моноаминаларнинг олиниши усулларидан фойдаланилади. Яъни иккита галогенли углеводородга аммиак таъсир эттириб олиш мумкин:

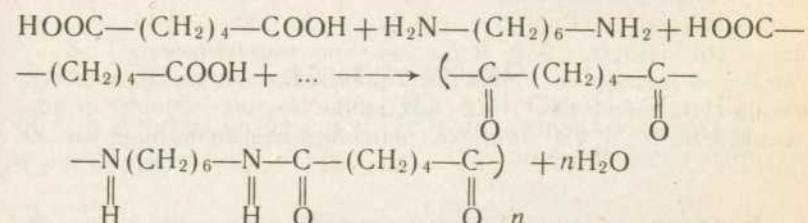


Динитрилларни водород билан тўйинтириб олинади:



Диаминлардан этилендиамин /1,2-диамино этан/ 116,5°C да кайнайдиган суюқлик. Ундан асосан сирт актив моддалар олишда фойдаланилади.

Гексаметилендиамин — кристалл модда бўлиб, 42°C да суюқланади. У адипин кислота билан поликонденсация реакцияга киришиб, полиамид толани — нейлон-6,6 ни хосил қиласы:



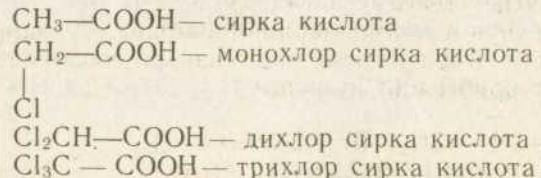
I V БОБ

АРАЛАШ ФУНКЦИЯЛИ БИРИКМАЛАР

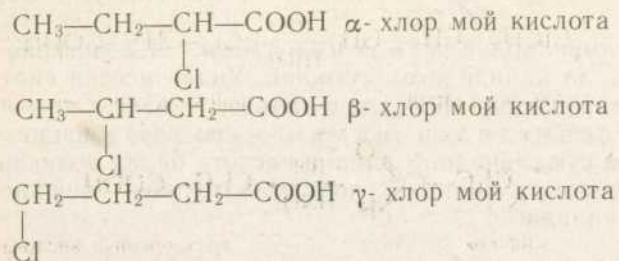
Таркибида иккита ва ундан кўп функционал группаси бўлган органик бирикмаларга аралаш функцияли бирикмалар дейилади. Бундай бирикмаларга галогенли кислоталар, оксикислоталар, аминокислоталар, альдегидо ва кетокислоталар, карбонсувлар кирадилар.

ГАЛОГЕНЛИ КАРБОН КИСЛОТАЛАР

Органик кислоталарнинг углеводород радикалидаги битта ёки бир нечта водороди ўрнига галоген алмаштириш натижасида кислоталарнинг галогенли хосилалари хосил бўлади. Масалан:

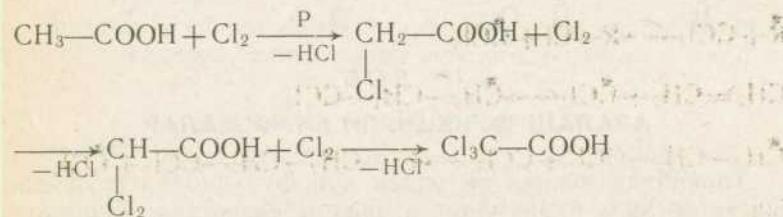


Органик кислоталарда галогенларни карбоксил $-COOH$ группасынан жойлашганиң караб α , β , γ ва ҳоказо бўлишлари мумкин.

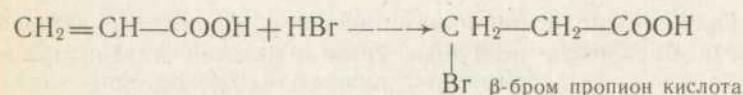


Олиниш усуллари

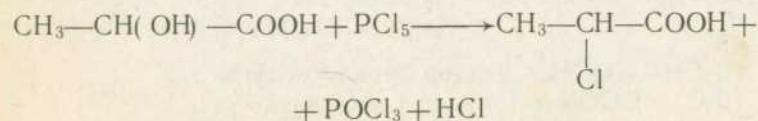
1. Органик кислоталарга тўғридан-тўғри галоген таъсириб олиш мумкин:



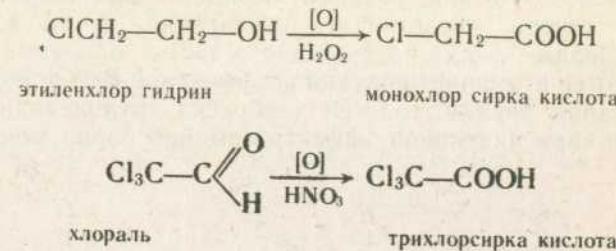
2. Тўйинмаган кислоталарга HCl ёки HBr таъсири килиб олиш мумкин. Бунда бирикиш реакцияси Марковников кондасига тескари боради:



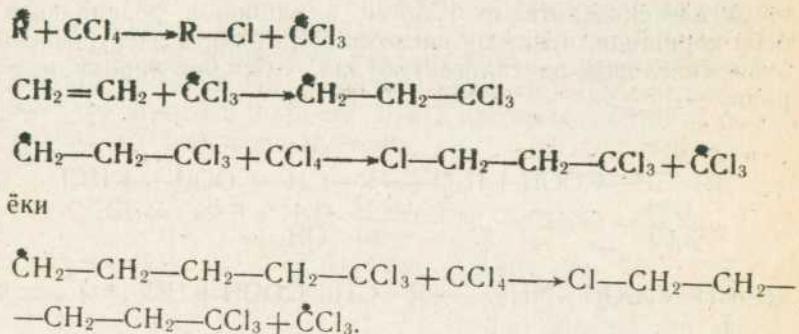
3. Оксикислоталарга PCl_5 , PCl_3 ёки $SOCl_2$ лар таъсириб ҳам галогенли кислоталар олинади:



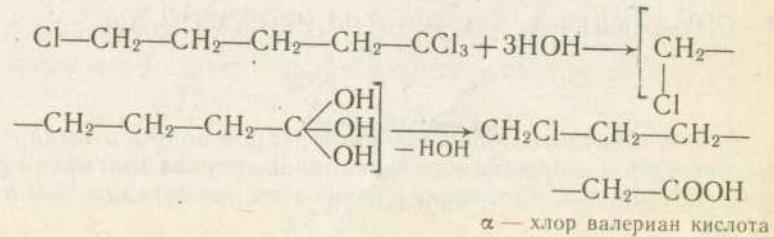
4. Галогенилор органик бирикмаларга карбоксил группасынан киритиш билан ҳам галогенли кислота олиш мумкин:



5. Телемеризация реакциясидан фойдаланиб ҳам олиш мумкин. Яъни инициаторлар таъсирида кўшбогли бирикмаларни полимерлашда занжирни CCl_4 иштироқида узилиши билан борадиган реакциясига айтилади. Бу реакция қўйида-гича боради:

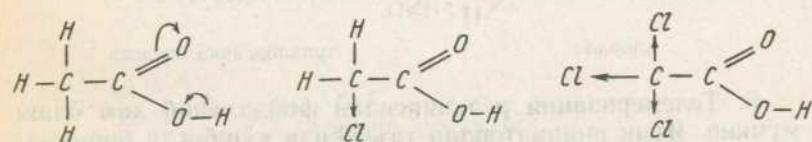


Хосил бўлган бирикмаларни сув билан гидролизга учратсан, галогенли кислота хосил бўлади:



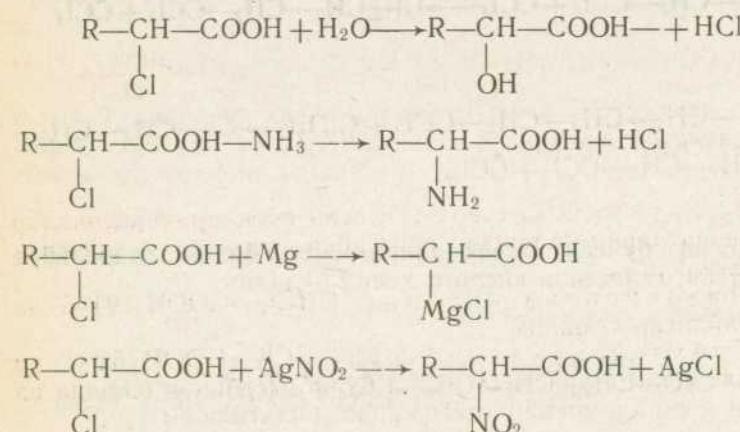
Физик хоссалари. Галогенли кислоталарнинг кўпчилиги каттик кристалл моддалар бўлиб, сувда яхши эрийди. Эритмаси кислотали реакция беради. Галогенкислоталар оддий карбон кислоталарга қараганда кучли кислота хисобланади.

Галоген атомининг индукцион эффекти J , Bg , Cl , F қаторида кучайиб боради, галоген карбоксил группасидан узоқлашган сари индукцион эффектр камайиб борар экан:

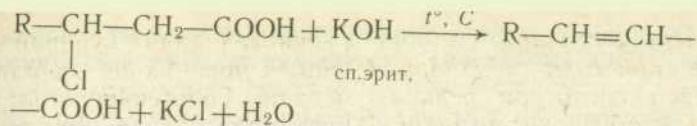


Галогенкислоталар карбоксил группаси хисобига худди карбон кислоталарга ўхшаш ҳамма реакцияларга киришади.

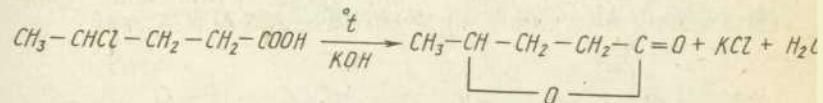
α -галогенкислоталар галоген алмашиниш реакциясига осон киришади, чунки бу кислоталарда иккита электрофиль атом (кислород ва галоген) бўлиб, улар бир-бирини итарили:



β -галогенкислоталардаги галоген деярли бошқа атомларга ўрин алмашмайди. Уларга ишкорнинг спиртли эритмасини таъсир эттириб қиздирилса, тўйинмаган кислоталар хосил бўлади:



Ува ундан кейинги галогенкислоталар қиздирилганда ички мураккаб эфир лактон ҳосил бўлади:

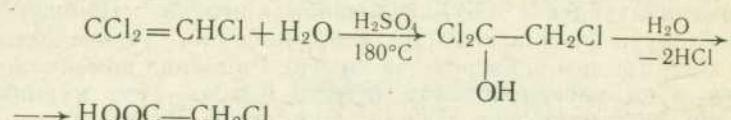


Лактонлар анча карорсиз бўлиб, сув таъсирида оксикилотага айланади.

Айрим вакиллари

Монохлор сирка кислота $-\text{ClCH}_2-\text{COOH}$ рангиз кристалл модда, 61°C да суюкланди, сувда ва органик эритувчиларда яхши эрийди.

Саноатда хлорсирка кислота сирка кислотани фосфор хлорид иштирокида хлорлаб олинади. Шунингдек, уни трихлор этиленга 90 % ли H_2SO_4 иштирокида 180°C да сув таъсир эттириб олиш мумкин:



Хлорсирка кислота асосан бўёклар, гербецидлар ва ионитларни олишда дастлабки маҳсулот сифатида ишлатилади.

Дихлорсирка кислота $\text{CHCl}_2-\text{COOH}$ 194°C да кайнайдиган суюклик.

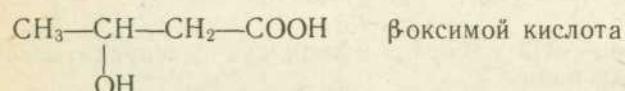
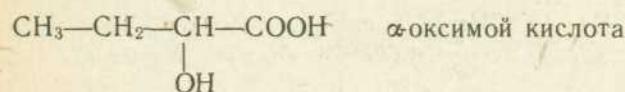
Трихлорсирка кислота CCl_3-COOH 52°C да суюкландиган кристалл модда бўлиб, гербицид олишда ва турли дори-дармонлар тайёрлашда ишлатилади.

ОКСИКИЛОТАЛАР

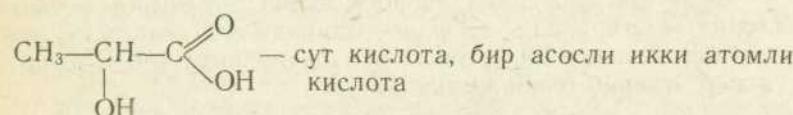
Таркибида гидроксил — OH ва карбоксил — COOH групбалари бўлган органик бирикмаларга оксикилоталар дейи-

лади. Буларни яна спиртокислоталар деб хам юритилади. Масалан, $\text{HOCH}_2\text{—COOH}$ — оксисирка кислота ёки гликол кислота.

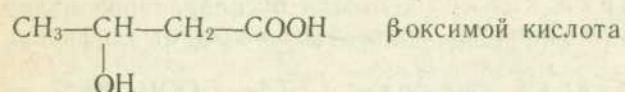
Оксикислоталар хам галогенкислоталарга ўхшаш OH группанинг жойлашганлигига қараб α , β , γ ва ҳоказо бўладилар:



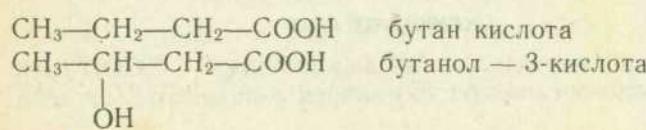
Оксикислоталар карбоксил группасини COOH — сонига қараб бир, икки ва ҳоказо асосли бўладилар. Ундан ташқари гидроксил OH группасининг сонига қараб икки, уч ва кўп атомли бўладилар. Гидроксил группасининг сонини хисобланганда карбоксил группадаги гидроксил группа хам ҳисобга олинади:



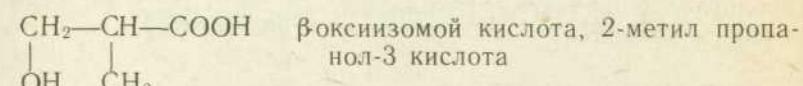
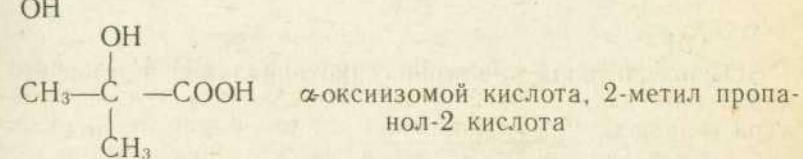
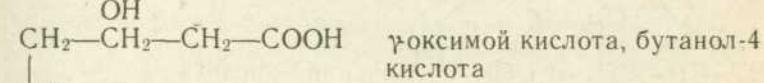
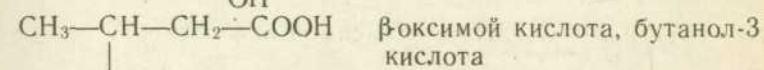
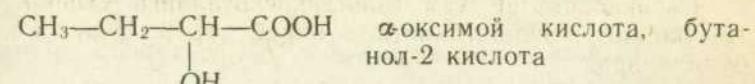
Номенклатураси. Оксикислоталар асосан тривиал номенклатура бўйича номланадилар, масалан, сут кислота, олма кислота, лимон кислота ва ҳоказо. Рационал номенклатурага кўра оксикислоталар номига «окси» сўзи қўшиб ўқиласи ва гидроксил группа ўрни грек ҳарфи билан белгиланади:



Систематик номенклатурага кўра кислота номига қайси углеродда «OH» группасининг жойлашганлигига қараб «ол» қўшимчаси қўшилади ва шу углероднинг раками қўйиб ўқиласи:



Оксикислоталарнинг изомерлари ундаги «OH» группанинг жойлашган ўрнига қараб ва углеводород занжирининг тузилишига қараб ҳар хил бўлиши мумкин:

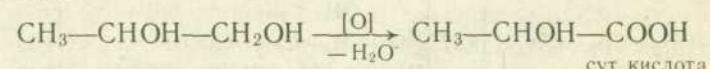


Булардан ташқари, оксикислоталарда ассимметрик углерод атоми бўлгани учун яна оптик изомерлар хам мавжуд бўлиб, булар ҳакида кейинроқ тўхталамиз.

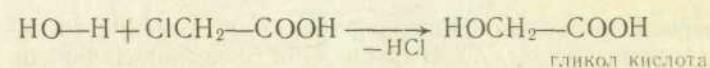
Олиниш усуллари

Оксикислоталар табиятда кенг таркаланган бўлиб, олма, ва лимон кислоталар олмада, лимонда, тамаки баргида, пахта баргига учрайди. Уларни синтетик усуллар бўйича куйидаги реакциялардан фойдаланиб олиш мумкин.

1. Гликолларни аста-секинлик билан оксидлаб олиш мумкин:



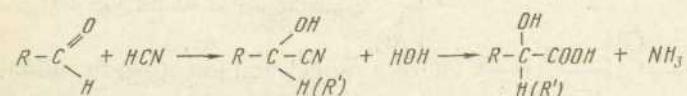
2. α -галогенкислоталарни гидролизлаб, галогенини OH группага алмаштириб олинади:



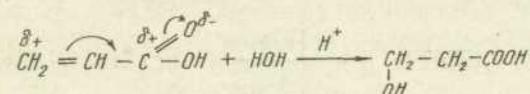
3. α -аминокислоталарга нитрит кислота таъсир эттирилса, α -оксикислота хосил бўлади:



4. Альдегид ва кетонларга HCN таъсир эттириб, гидролизлаб олиш мумкин:



5. Тўйинмаган кислоталарни гидротациялаб олиш мумкин:

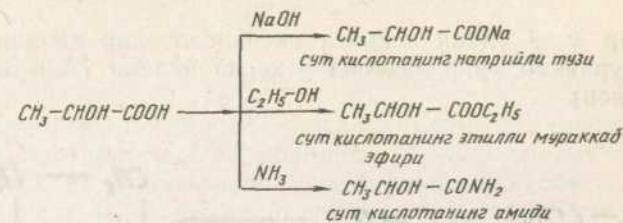


Физик хоссалари. Оксикислоталарнинг биринчи вакиллари сиропсимон ёки кристалл моддалардир, сувда яхши эрийдилар. Икки асосли оксикислоталар кристалл модда бўлиб, сувдаги эрувчанилиги унга тўғри келадиган бир асосли кислотаникидан юкоридир. Оксикислоталарнинг кислотали хусусияти ўзига мос келадиган органик кислоталардан кучлидир:

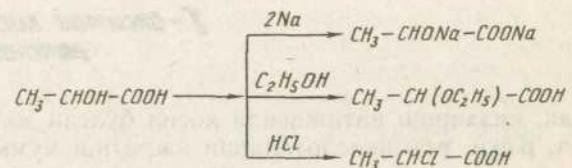
Карбон кислоталар	pKa	Оксикислоталар	pKa
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$	4,87	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH}$	3,85
		OH	
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	4,17	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	4,51
		HOOC	
		CH ₃ COOH	3,42
		HOOC	2,98
		CH ₃ COOH	

Кимёвий хоссалари. Оксикислоталарнинг кимёвий хоссалари улардаги OH ва COOH группалари билан ифодаланади.

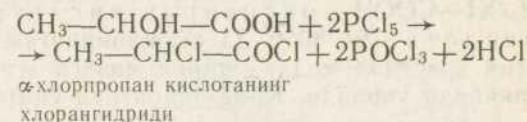
Яъни таркибида карбоксил группаси бўлганлиги учун туз, мураккаб эфир, амидлар ва бошқаларни хосил қилиши мумкин:



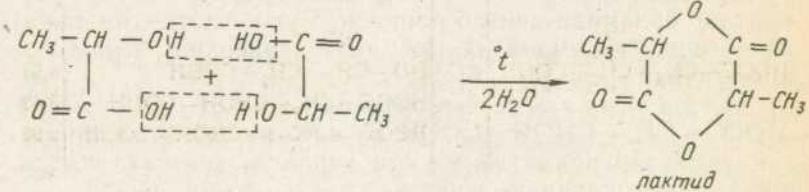
Спиртларга ўҳшаб кимёвий реакцияга киришганда алкоголят, оддий эфир, галогенкислоталарни хосил қиласди:



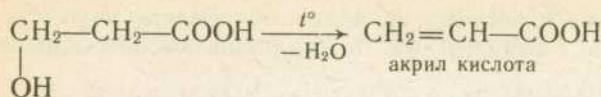
Агар сут кислотага PCl_5 таъсир қиласак, иккита гидроксил группа галогенга ўрин алмашади:



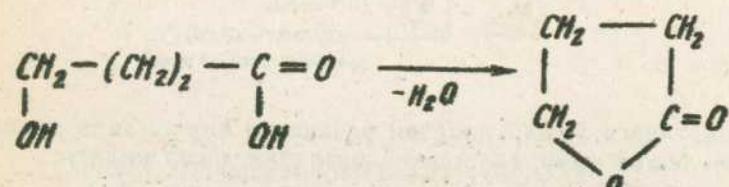
Агар α -оксикислотани суюлтирилган H_2SO_4 иштироқида киздирилса, реакция натижасида ёпиқ занжирли мураккаб эфир лактидлар хосил бўлади:



Агар β -оксикислоталар киздирилса, тўйинмаган кислота хосил бўлади:



Агар γ ва ундан кейинги оксикислоталар қиздирилса, ички мураккаб эфир лактонлар ҳосил бўлади (А.М.Зайцев реакцияси)



***β -оксимой кислота
лактони***

Демак, қиздириш натижасида ҳосил бўлган махсулотга караб, α , β ёки γ оксикислоталарни ажратиш мумкин.

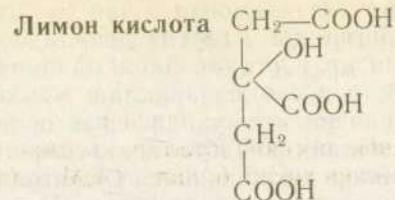
Айрим вакыллари

$\text{CH}_2\text{OH}-\text{COOH}$ — оксисирка кислота ёки гликол кислота $79-80^\circ\text{C}$ да суюқланадиган, сувда яхши эрийдиган кристалл модда, ширин мазага эга. Ўғура мевалар таркибида учрайди. Кимё саноатида синтезда ишлатилиди.

Сут кислота $\text{CH}_3-\text{CH(OH)-COOH}$ ёки α -оксипропион кислота. Биринчи маротаба немис олимни К.Шеелле томонидан (1780) ажратиб олинган, кристалл модда, $25-26^\circ\text{C}$ да суюқланади. Сут кислота карбон сувларни махсус ферментлар ёрдамида ачитиб олинади. Сут кислота озиқ-овкат саноатида, тўқимачилик ва чарм тайёрлаш саноатида ишлатилиди.

Олма кислота ёки α -оксиқаҳрабо кислота $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH(OH)-COOH}$. Бу кислота табиатда пишмаган олма таркибида ва узумда учрайди, кристалл модда, 100°C да суюқланади, сувда ва спиртда яхши эрийди.

Вино кислота ёки диокси қаҳрабо кислота $\text{HOOC}-\text{CH(OH)-CH(OH)-COOH}$ кристалл модда, 170°C да суюқланади. Сувда яхши эрийди.

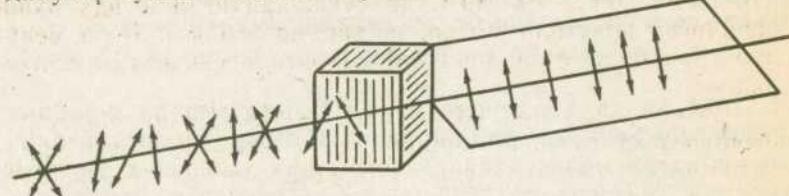


кислота 4 атомли 3 асосли кислота бўлиб, сув билан берган кристаллогидрати 100°C да эрийди. Тоза қуруқ лимон кислота 153°C да суюқланади. Асосан лимон кислота тиббиётда озиқ-овкат ва тўқимачилик саноатида газмолларни бўяшда ишлатилиди.

ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ ОПТИК ЕКИ КЎЗГУДАГИ ИЗОМЕРЛАРИ

Баъзи бир органик бирикмалар ёки уларнинг эритмалари кутбланган нур текислигини маълум бурчакка буриш хусусиятига эгадир. Бундай моддаларни оптик актив моддалар дейилади. Органик моддаларнинг кутбланиш текислигини маълум бурчакка буриш хусусияти оптик активлик дейилади.

Хар хил текислика харакатланадиган оддий ёргулук нурини исланд шпати кристалларидан ясалган махсус Николь призмасидан ўтказилганда нур кутбланади (7-расм). Кутбланган нурнинг тебранма харакат текислигига перпендикуляр бўлган текислиги кутбланиш текислиги дейилади:



7- расм.

Баъзи органик бирикмалардан кутбланган нур ўтказилса, ўтган нур текислиги дастлабки кутбланиш текислигига нисбатан муайян α -бурчакни ўнгга ёки чапга буради. Бундай бирикмалар иккита оптик изомер кўрининида мавжуд бўладилар, кутбланиш текислигини ўнгга бурадиган моддалар формуласининг номи олдига (+) ёки *d* белги, чапга бурадиган моддалар формуласининг номи олдига (-) ёки *l* белги қўйилади. Бундай изомерларни *антиподлар* ёки

этантиомерлар дейилади. Бир хил микдордаги чап ва ўнгга бурадиган изомерлар аралашмасига рацемат дейилади ва улар оптик активмас бўладилар. Органик бирикмаларнинг оптик активлигини поляриметр асбобида аниклаш мумкин. *d*-бурчагининг катталиги ёки кичикилиги куйидаги факторларга боғлиқдир. Бу факторлар модданинг табиатига, тушаётган нурнинг узунлигига, нур ўтаётган суюкликнинг концентрацияси, катламига ва температурасига боғлиқдир. Шунинг учун «*d*» бурчак аникланётганда аник шароитларни кўзда тутиш керак. Бунинг учун солиштирма бурилиш бурчаги кабул килинган. Модданинг концентрацияси 1 г/мл ва қалинлиги 1 дм га тенг бўлган эритмасининг бурилиш бурчаги солиштирма буриши бурчаги (*α*) дейилади. Яъни

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{C \cdot l}$$

бу ерда:

α — модда кутбланиш текислигининг бурилиши,
C — эритманинг концентрацияси,
l — найнинг узунлиги.

Моддаларнинг оптик активлиги молекулани асимметрик курилишларига боғлиқдир, яъни улардаги асимметрик марказга боғлиқдир. Моддаларнинг оптик хусусиятларини ўрганиб туриб, уларнинг тузилишини ўрганиш мумкин.

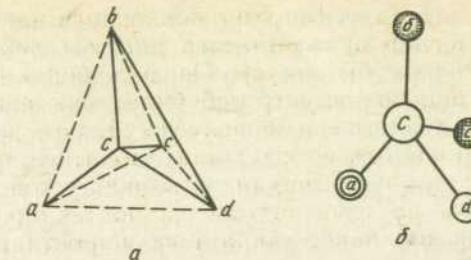
Агар «С» атомининг тўртта валентлиги 4 хил атом ёки группага атомлари билан боғланган бўлса, бундай углерод атомини асимметрик углерод атоми дейилади ва уни * билан белгиланади. Молекуладаги асимметрик углерод атомининг сонига (*n*) караб, оптик изомерларнинг сонини (*N*) куйидаги Вант-Гофф формуласи билан аниклаш мумкин:

$$N = 2^n = 2^2 = 4$$

1874 йилда Голландия олимни Вант-Гофф ва Франция олимни Ле-Бельлар бир-биридан бехабар холда органик бирикмадаги молекуланинг асимметрик углерод атомидаги тўртта атом ёки атомлар группаси бир текисликда ётмаслигини, фазода улар турлича жойлашганлигини ва тетраэдрлик кўринишда бўлишигини аникладилар (8-расм).

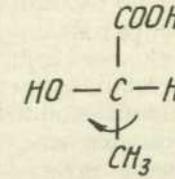
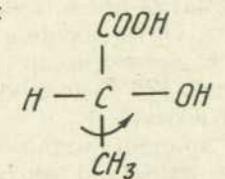
Таркибда битта асимметрик углерод атоми бўлган исталган органик бирикма иккى фазовий кўринишда бўлади, улардаги атом ёки атомлар группаси бир хил бўлса ҳам, асимметрик углерод атомига нисбатан жойлашиши хар хил бўлади, яъни бир-бирини коплай олмайди. Иккинчи сўз билан айтганда биричини изомер иккинчисининг кўзгудаги аксидир.

Оптик актив моддаларни ифодалашда одатда Э. Фишер



8-расм. Асимметрик углерод атомининг модели: *a* — тетраэдр шаклида, *b* — шар-стерженли кўриниши.

томонидан таклиф қилинган проекцион формуладан фойдаланилади:



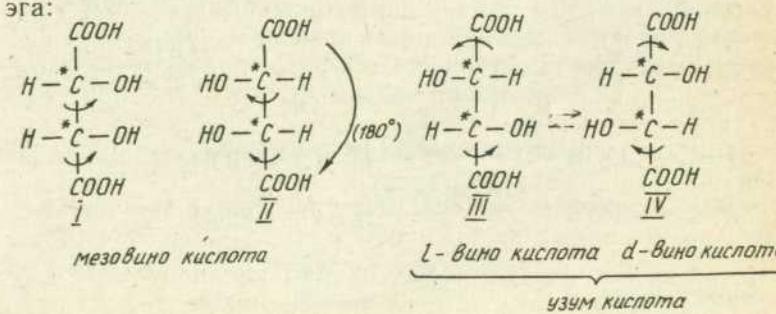
d-сүт кислота

l-сүт кислота

Сут кислотанинг фазовий тузилиши билан колган моддаларни тақкослаб, уларнинг проекцион формулаларини ёзиш мумкин. Буларни бири қутланган нурни ўнг томонга бурса, иккинчиси худди шу бурчак катталигига чап томонга буради. Кўп органик моддалар оптик изомерлардан ташкари оптик актив бўлмаган (рацемат) изомерига ҳам эга бўлади. Агар органик бирикмада иккита асимметрик углерод атоми бўлса, бунда оптик изомерлар сони 4 бўлиши мумкин:

$$N = 2^n = 2^2 = 4$$

Масалан, вино кислота куйидаги 4 та стерено-изомерга эга:

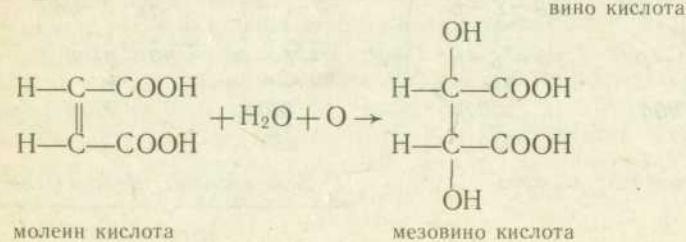
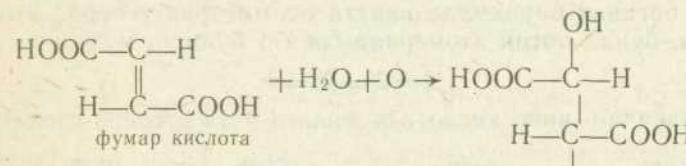


I ва II тузилишдаги изомер берілгенде, бири иккінчиини варалғанда сатхига нисбатан тик сатхни 180° га бурилишидан хосил бўлган. Шунинг учун иккала изомер ҳам битта кислота бўлиб, мезовино кислота дейилади. III ва IV тузилишдаги d ва l изомерлар бир-бирининг кўзгудаги аксидир, яъни улар ўзаро оптик антиподлардир, уларни узум кислота дейилади. Шундай қилиб, вино кислотанинг 4 та эмас, 3 та изомери бўлиши мумкин.

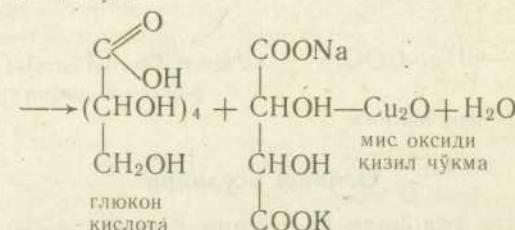
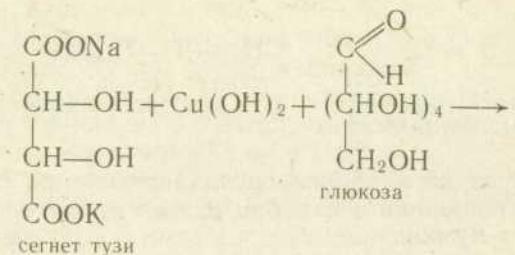
I билан II изомер битта рацемат аралашмани бермайди ва III билан IV изомер битта рацемат аралашмани беради.

Мезоизомерларга асимметрик марказлар кутбланган нурни карама-карши томонга буриб, улар ўзаро бу нурни йўқ қилади. Одатда мезоизомерларни оптик актив изомерларга ажратиб бўлмайди. Рацематик аралашмани оптик актив изомерларга ажратиш мумкин. Оптик актив изомерлар баъзи бир физик хоссалари билан фарқланадилар. Масалан, d-винокислота тиник кристалл бўлиб, 170°C да суюкланди. Соф мезовино кислота 140°C да суюкланди.

I ва d изомерли кислоталар аралаш ҳолда табиатда учрайди. Буларни осонлик билан парчалаб, оптик актив изомерларни олиш мумкин. Аралаш ҳолда булар сўнда кам эрийди, $t_{\text{суюк}} = 204 - 206^{\circ}\text{C}$. Бу аралашма узум кислота дейилади. Изомерларни олишда шу реакцияга киришаётган модда қандай тузилишда бўлишига қараб, ўша ҳилдаги кислота хосил бўлади. Масалан, фумар кислотани суюлтирилган KMnO_4 билан оксидласак, вино кислота хосил бўлади:

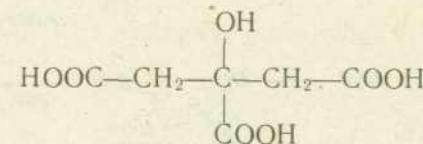


Винокислотанинг K ва Na ли тузи сегнет тузи дейилади. Шу тузга ишкорий мухитда CuSO_4 эритмаси таъсир эттирилса, Фелинг суюклиги хосил бўлади ва у органик бирикмаларда альдегид группани аниклашда ишлатилади:



Мис оксидининг микдорига қараб текширилаётган бирикмада канча микдорда глюкоза борлигини аниклаш мумкин.

Лимон кислота — уч асосли, тўрт атомли оксикислота бўлиб, 153°C да суюкланди:



Бу кислота лимон таркибида 6—7 % ва тамаки баргидаги 10 % гача бўлади. Саюатда лимон кислота лимон ва тамаки ни бижгитиб олинади. Бу кислота озиқ-овқат ва тўқимачилик саноатида, шунингдек тиббиётда ишлатилади.

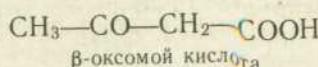
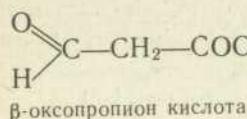
АЛЬДЕГИДО ВА КЕТОКИСЛОТАЛАР

Таркибида карбоксил ($-\text{COOH}$) ва карбонил ($-\text{C=O}$, >C=O) группалари бўлган бирикмаларга альдегидо ва кетокислоталар дейилади.

Энг содда вакил сифатида альдегидокислота^a глиоксал кислотани ва кетокислотага пироузум кислота^b келтириш мумкин:

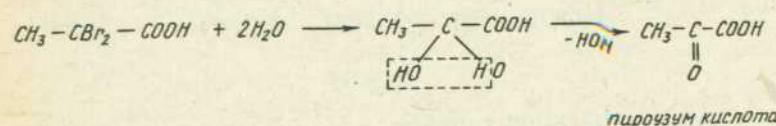
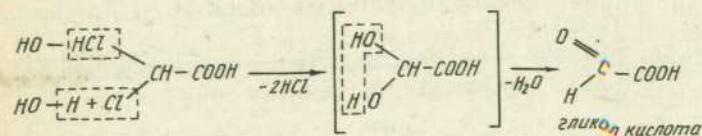


Карбоксил ва карбонил группаларни ўзаро бир-бирига нисбатан жойланишига караб α , β , γ ва хоказо оксокислоталар бўлиши мумкин:

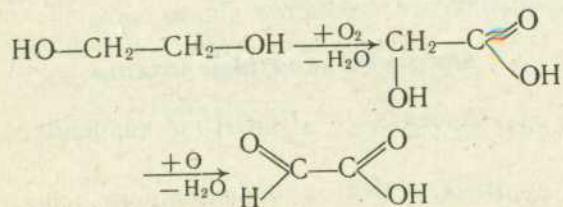


Олинниш усуллари

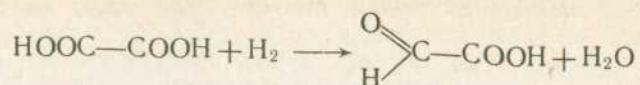
1. Иккита галоидли кислотани гидролизлаб олиш мумкин:



2. Гликолларни оксидлаб олинади:

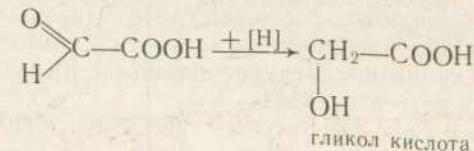
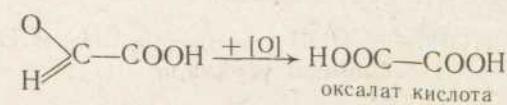


3. Икки асосли кислотани гидрогенлаб олинади:

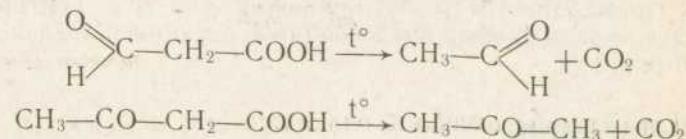


Физик хоссалари. Кўпчилик оксикислоталар сиропга ўхшаш суюклик бўлиб, сувда яхши эрийдилар. Уларнинг кайнаш температураси юкори, масалан, α -кетокротон кислота 165°C да қайнайди. Альдегид ва кетокислоталар кучли кислота хоссаларига эга ($K_a=3,2 \cdot 10^3$).

Кимёвий хоссалари. Альдегид ва кетокислоталар альдегид, кетон ва кислота хоссаларига эга бўлиб, улар тузлар, мураккаб эфирлар, амидлар, оксимлар, циангидринлар ва бошка бирикмаларни хосил киладилар. Альдегидокислоталар кайтарилганда спиртокислоталарга, оксидланганда икки асосли карбон кислоталарга ўтадилар:



Агар β -оксокислоталарни киздирсак, CO_2 ажралиб чиқади:

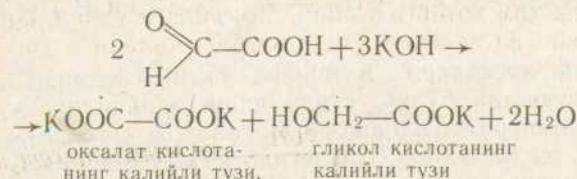


Айрим вакиллари

Глиоксал кислота $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} - \text{C} - \text{COOH} \end{array}$ — куюқ суюклик,

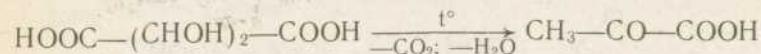
197°C да қайнайди, у α -альдегидокислоталарнинг бирдан-бир вакилидир, гўра меваларда учрайди. У ишкор билан

киздирилганда гликол ва оксалат кислотали тузларига айланади. Буни Каницаро реакцияси дейилади:



Пироузум кислота $\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{—COOH}$ — кетокисло-

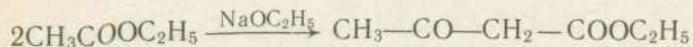
танинг биринчи вакили. Суюклик, 165°C да қайнайды, сув билан яхши аралашади, сирка ҳидига ўхшаш хидга эга. У узум кислотани пиролиз килиб олинади:



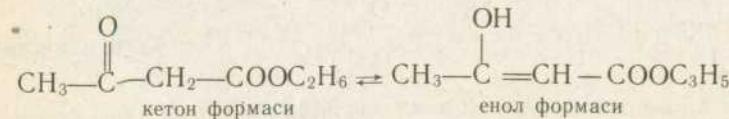
Пироузум кислота табиатда кенг тарқалган бўлиб, организмда модда алмашинишида катта аҳамиятга эга. Бу кислота анча кучли кислота хисобланади: $\text{pKa}=0.25$.

Ацетосирка кислота $\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{C}}}\text{—CH}_2\text{—COOH}$ — куюқ суюклик сувда яхши эрийди, бироз киздирилса, ацетон ва CO_2 га парчаланади. Унинг этилли мураккаб эфири — ацетосирка эфир деб юритилади.

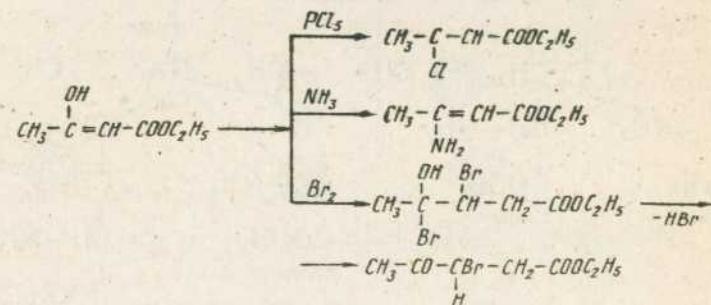
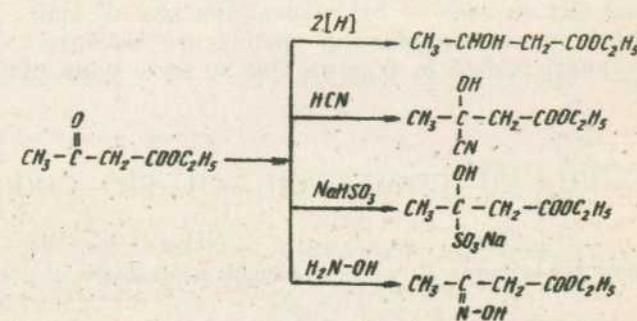
$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—COOC}_2\text{H}_5$ — хушбўй ҳидли суюклик, сувда эримайди, 181°C да қайнайди, уни яна Гейтар — Клайзен мураккаб эфир конденсацияси реакциясидан фойдаланиб олинади:



Ацетосирка эфир икки хил таутометр формада, яъни кетон ва енол кўринишда бўлади:



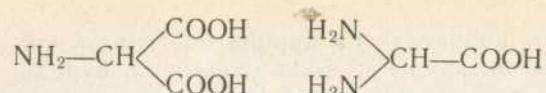
Оддий шароитда, уй ҳароратида ацетосирка эфирида 92,3 % кетон ва 1,7% енол формалар бўлади. Кимёвий реакцияга ҳам кетонга ўхшаб, ҳам енолга ўхшаб киришади, яъни икки хил хоссани ўзида намоён килади.



АМИНОКИСЛОТАЛАР

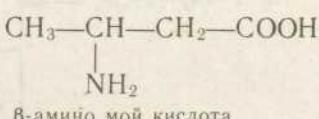
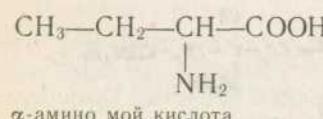
Бир вактнинг ўзида молекула таркибида амино — NH_2 ва карбоксил — COOH группалари бўлган органик бирикмалар аминокислоталар дейилади. Аминокислотанинг энг биринчи ва содда вакили аминосирка кислота — глициндинг $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$

Амино ва карбоксил группаларининг сонига қараб мономоамино дикарбон кислоталар, диаминокарбон кислоталар ва бошқа аминокислоталар бўлиши мумкин:

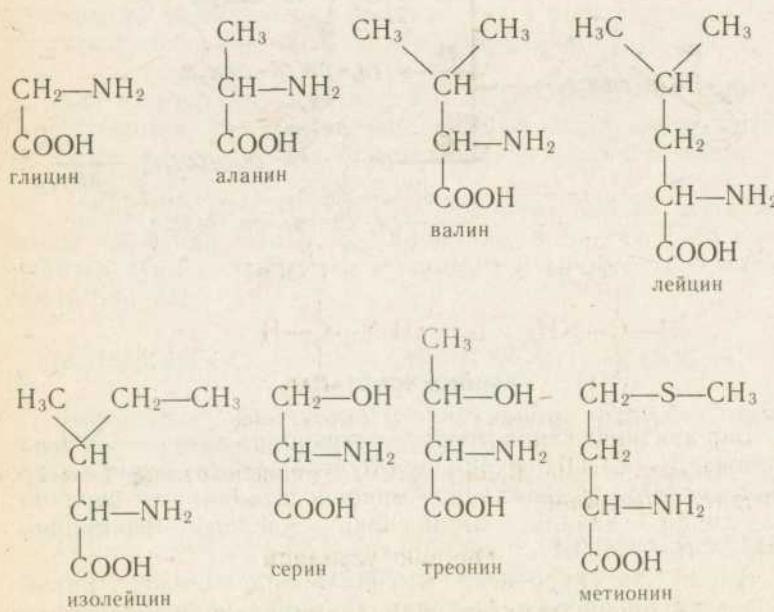


Аминокислота молекулаларыда булардан ташкари гидроксил OH ва тиол — SH группалари хам бўлади.

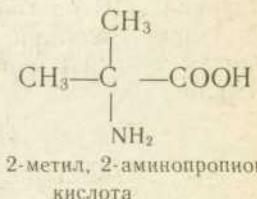
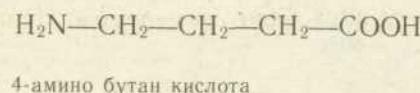
Амино группани карбоксил группасига нисбатан жойлашган ўрнига қараб α , β , γ ва хоказо изомерлар бўлиши мумкин:



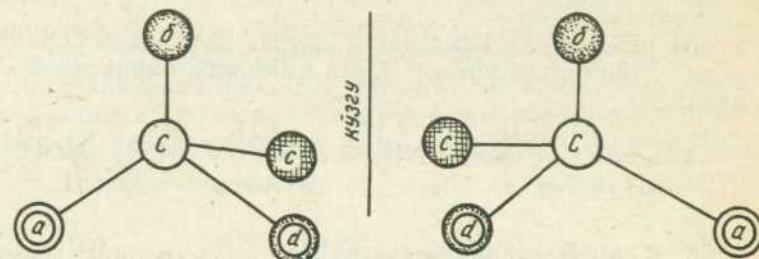
Куйида оксиллар таркибида учрайдиган 23 та аминокислотанинг баъзиларини келтирамиз:



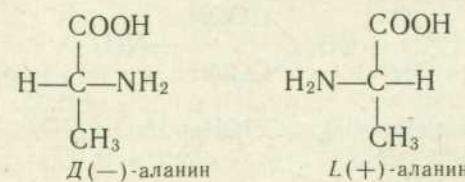
Аминокислоталар тривиал — тасодифий номлар билан аталади. Масалан, аминосирка кислотани гликол ёки глицин, α -аминопропион кислотани аланин ва хоказо деб номланади. Систематик номенклатурага кўра амино группа турган углерод ракамидан сўнг «амино» сўзига кислота номи кўшиб ўқилади. Масалан:



Табиий аминокислоталарнинг таркибида асимметрик углерод атомлари бўлганлиги учун уларда оптик изомерлар (антиподлар) бўлади (9-расм):



9-расм. Оптик изомерларнинг бир-бирига ўхшамаслиги.

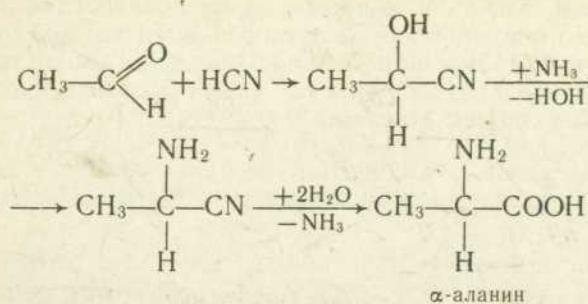


Оксиллар таркибидаги хамма аминокислоталар $L(+)$ -каторига кирадилар.

Олининиш усуллари

1. Аминокислоталар оксилларни гидролизлаб олинади. Натижада кўпроқ α -аминокислота ҳосил бўлади.

2. Альдегид ва кетонларга HCN таъсир эттириб, сўнг гидролизлаб олиш мумкин:

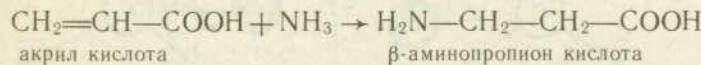


3. Галогенли кислоталарнинг тузига аммиак таъсир эттириб олинади:

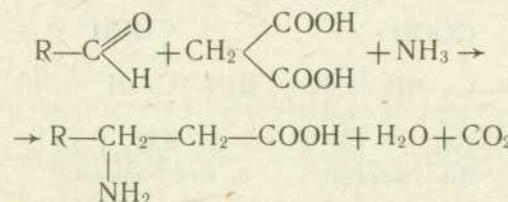


Бу реакция кўп микдордаги аммиак билан олиб борилади.

4. Тўйинмаган кислоталарга аммиакни бириктириб олинади:

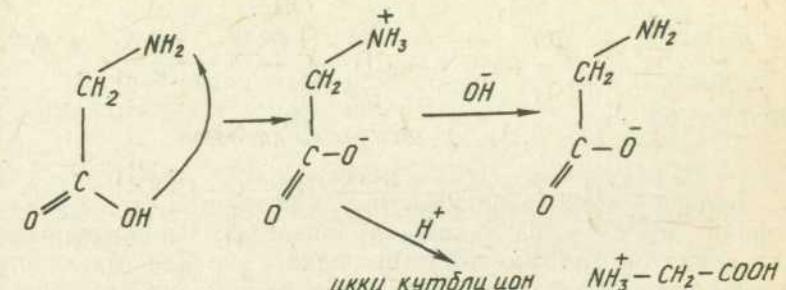


5. В. М. Родионов усули бўйича альдегидларга аммиак иштироқида молон кислота таъсир эттириб, β -аминокислоталар олинади:



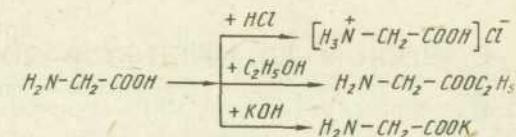
Физик хоссалари. Аминокислоталар каттиқ кристалл модда бўлиб, сувда яхши эрийди, спиртда ёмон, эфирда умуман эримайди. Унинг сувдаги эритмаси нейтрал муҳитни беради ($\text{pH}=6,8$), чунки асосий хоссага эга бўлган амино — NH_2 группа кислотали хоссага эга бўлган карбоксил —

COOH группа билан ўзаро ички ион боғланиш орқали туз хосил қиласди:

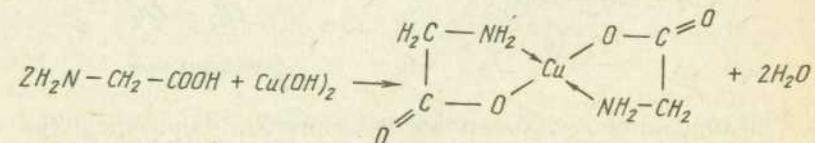


Икки кутбли ионлар спектрал анализ ёрдамида осон аникланади. Инфракизил спектроскопда бундай карбоксил группа 1650 cm^{-1} ва аминогруппа $3320-3360 \text{ cm}^{-1}$ ютилиш чизикларига эга бўлади. Икки хил кутбли ионга эга бўлмаган аминокислоталарда карбоксил группа 1745 cm^{-1} ва аминогруппа $3200-3440 \text{ cm}^{-1}$ ютилиш чизикларига эга.

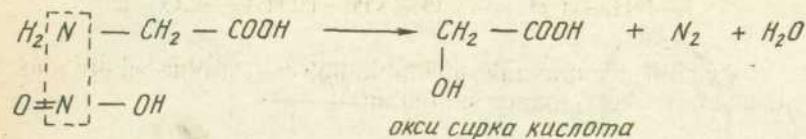
Кимёвий хоссалари. Аминокислоталар ҳам кислоталарга, ҳам аминларга ўхшаш хоссаларни ўзида намоён қиласдилар. Спиртлар билан мураккаб эфир, кислоталар билан тузлар хосил қиласди:



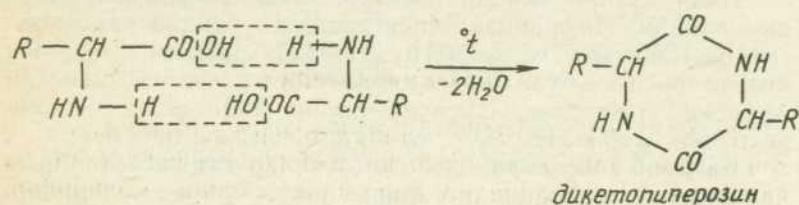
Аминокислоталар икки валентли мис билан зангори рангли кристалл (ички) комплекс туз хосил қиласди. Бунда мис азот атомлари билан ярим кутбли координацион боғ хосил қиласди. Бундай комплекс тузлар хелатлар дейилади:



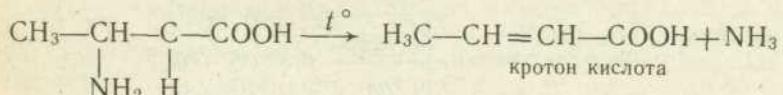
Аминокислоталар нитрит кислота билан реакцияга киришиб, оксикислоталарни ҳосил қиласы:



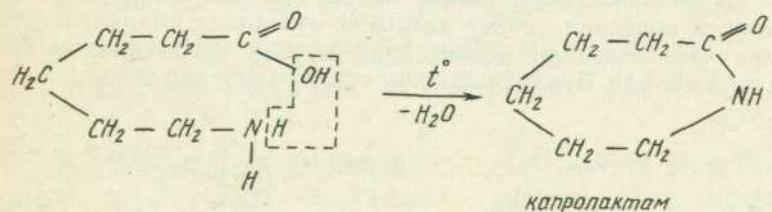
Бундай реакция табиатда маълум ферментлар таъсирида боради. α , β , γ ва бошқа аминокислоталар киздириш таъсирида ҳар хил кимёвий ўзгаришларга учрайди. Масалан, α -аминокислоталарни киздирсак, циклик бирикма дикетопиперазин ҳосил бўлади:



β -аминокислоталарни киздирсак, аммиак ажралиб чиқиб, тўйинмаган кислота ҳосил бўлади:

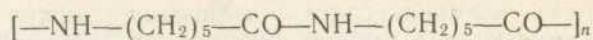


γ , δ ва ϵ — амино кислоталарни киздирсак, улар бир молекула сувни йўқотиб, лактамга айланадилар:

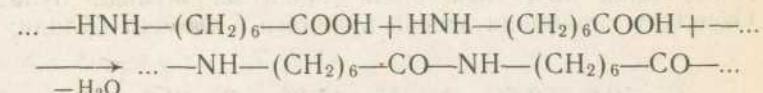


Капролактам полимерлаш реакциясига учратилса ёки ϵ -аминокарон кислотани поликонденсацияга учратилса,

юкори молекулали бирикма — полиамид-6 ҳосил бўлади, ундан ўз навбатида капрон толаси олинади:



Шундай реакциядан фойдаланиб, ω — амино-энант кислотасидан энант толаси олинади:



Бу полимерларда ҳам худди табиий полимерлардагига ўхшаш метилен группалар $—CO—NH—$ пептид боғлар орқали боғланган бўлади.

Айрим вакиллари

1. NH_2-CH_2-COOH — аминосирка кислота — глицин ширин мазали кристалл, сувда яхши эрийди, $240^\circ C$ да парчаланиб суюкланади. Уни ипак оксили — серицинни гидролизлаб, 36—40 % миқдорда олинади.

2. $CH_3-CH-COOH$ α -аминопропион кислота ёки



аланин. Бу қаттиқ кристалл модда бўлиб, $290^\circ C$ да парчаланиб суюкланади. Табиатда жуда кенг тарқалган бўлиб, ўсимлик ва ҳайвонлар организмида модда алмашинувда катта роль ўйнайди. Аланин ипак фибраинини гидролизлаганда кўп миқдорда ҳосил бўлади.

3. Аминоқарбо кислота $HOOC-CH_2-\overset{\underset{|}{NH_2}}{CH}-COOH$

кристалл модда бўлиб, асосан оксилларни гидролизлаганда ҳосил бўлади.

4. $HO-CH_2-CH-COOH$ серин кислота серицин деб



аталувчи ипак елимини гидролизлаганда ва оз миқдорда бошқа оксил моддаларни гидролизлаганда ҳосил бўлади.

ОКСИЛЛАР

Асосан α -аминокислота колдигидан ташкил топган. Юкори молекулали табиий бирикмалар — биополимерлар оксиллар дейилади. Оксиллар жонли организмлар ва ўсимлик таркибининг асосидир. Одам организмининг хужайраларини оксиллар ташкил килади. Оксиллар кон, сут, гўшт, тери, соч, молларнинг шохи ва жунида бўлади. Оксиллар таркибида асосан қўйнаги 5 элемент бўлади:

$$\begin{aligned} C &= 50,6-52\%; \quad N = 15-17\%; \quad O = 21,5-23\%; \\ H &= 6,5-7,7\%; \quad S = 0,5-2,0\% \end{aligned}$$

P — элементи жуда кам микдорни ташкил этади. Баъзи оксилларда жуда ҳам кам микдорда Fe ҳам бўлади. Кўп элементлар оксиллар таркибида тахминан бир хил микдорда бўлишига қарамасдан уларнинг таркиби жуда мураккаб бўлади. Уларнинг молекуляр массалари ҳам жуда катта фарқ килади. 5000 дан бир неча миллионгача бўлиши мумкин.

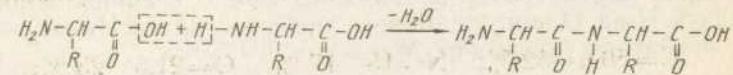
Тухум оқидаги оксилнинг молекуляр массаси 45000; кондаги албуминнинг молекуляр массаси 61500, γ -глобулинники эса 153000 га тенг. Оксилларнинг молекуляр массалари ва тузилишлари ҳар хил бўлишига қарамай, уларнинг характерли реакциялари бир хилдир. Масалан, қандайдир оксилга HNO_3 таъсир эттирасак, оксилнинг ранги сарғаяди. Агар оксил эритмасига ишкорий мухитда $CuSO_4$ эритмасини таъсир эттирасак, бинафша рангли чўкма ҳосил бўлади. Бу реакция биурет реакцияси дейилади. Ҳамма оксиллар гидролизга учраб, аминокислоталарга парчаладилар.

Демак, оксиллар аминокислоталарнинг ўзаро қўшилишидан ташкил топган экан. Организмда оксиллар маълум fermentлар таъсирида гидролизга учраб, оксилга нисбатан молекуляр массаси анча кичик бўлган полипептиidlар (пентонлар)га бўлинадилар. Булар эса яна гидролизга учраб тетра, три ва дипептиidlарни ҳосил килади. Булар яна гидролизга учраб, аминокислоталарни ҳосил киладилар. Аминокислоталар организмда осонлик билан шимилиб, конга қўшилади:

Оксил $\xrightarrow{\text{гидр.}}$ пентонлар $\xrightarrow{\text{гидр.}}$ тетрапептиidlар $\xrightarrow{\text{гидр.}}$
 \longrightarrow дипептиidlар $\xrightarrow{\text{гидр.}}$ α -аминокислоталар.

Оксиллар тахминан 23 хил α -аминокислота колдиклари-нинг пептид боғлар $\text{C}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}-$ орқали боғланган макромо-

лекуляр бирикмаси эканлиги аникланган. Бир пептид боғ икки аминокислотанинг конденсатланиши натижасида ҳосил бўлади, деб караш мумкин:



Икки аминокислотанинг конденсатланишидан ҳосил бўладиган бирикма дипептид дейилади. Худди шу йўл билан бир қанча аминокислоталар ёки ҳосил бўлган пептидларни бир қанчаси бирикб, юкори молекулали полипептиidlарни ҳосил килади.

(Оксиллар таркиби тузилишига қараб иккига бўлинадилар: а) оддий оксиллар — протеинлар, б) мураккаб оксиллар — протеидлар.

Протеинлар — содда оксиллар бўлиб, факат аминокислота колдигидан ташкил топган бўладилар.

Протеидлар — мураккаб оксиллар бўлиб, унда аминокислоталардан ташкари яна фосфат кислота, глюкоза, гетероциклик бирикмалар ва бошкалар бўладилар. Оксиллар молекуласининг шаклига кўра иккита катта группага: толали ёки фибрillяр оксиллар ва глобуляр оксилларга бўлинади.

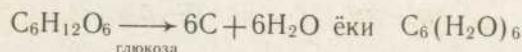
Фибрillяр оксилларнинг молекулалари узун, ипсимон шаклда бўлади. Бунга жундаги керотин мисол бўла олади.

Глобуляр оксилларнинг молекулалари шарсимон шаклда бўлади. Альбуминлар, глобулинлар ва протеидлар глобуляр оксиллардир. Оксилларнинг тузилиши ва хоссаларини олимлардан А. М. Данилевский, акад. Н. Д. Зелинский, Н. И. Гаврилов, чет эл олимларидан Э. Фишер, М. Бергман ва бошкалар ўргангандар.

Оксиллар асосан озик-овқат саноатида, тиббиётда, тўкимачилик ва енгил саноатда кенг ишлатилади. Саноат маҳсулотларидан жун, табиий ипак, чарм, дурадгорлик ва пойафзаллар елими, желатиналар оксил моддалар хисобланадилар.

КАРБОНСУВЛАР

Таркибидаги хам карбонил, хам гидроксил группалари бўлган органик биримларга карбонсувлар (углеводлар) дейилади. Бошқача килиб айтганда, карбонсувларни кўп атомли альдегид ёки кетоспиртлар дейиш мумкин. Карбонсувлар табиатда жуда кўп тарқалган бўлиб, тирик организм хаётига муҳим роль ўйнайди. Улар ўсимликлар таркибидаги 80 % ва хайвонларда 20 % миқдорда бўлиши мумкин. Буларни карбонсувлар дейилишига сабаб, уларнинг таркибидаги H_2O ва O_2 нинг бир-бирига нисбати сувдаги H_2 билан O_2 ни нисбатига ўхшашдир. Масалан:



Шунга асосан углеводларнинг умумий формуласини $C_n(H_2O)_m$ билан ифодалаш мумкин.

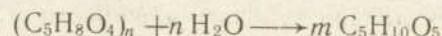
Карбон сувлар куйидагида классификацияланади.

1. Оддий карбонсувлар ёки моносахаридлар — монозалар. Масалан: $C_6H_{12}O_6$ — глюкоза

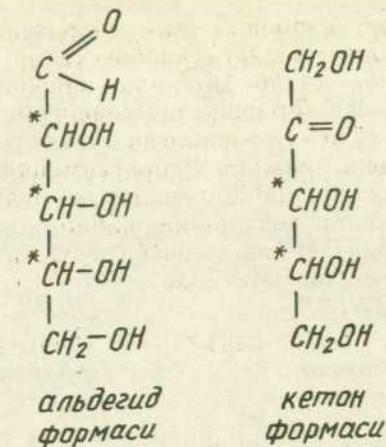
2. Мураккаб карбонсувлар ёки полисахаридлар — полизалар. Булар ўз навбатида яна иккига бўлинади: а) шакарга ўхшаш полисахаридлар, масалан, лавлаги шакари — $C_{12}H_{22}O_11$ — сахароза; б) шакарга ўхшамаган полисахаридлар, масалан, крахмал, клетчатка, целлюлоза — $(C_6H_{10}O_5)_n$.

МОНОСАХАРИДЛАР ЁКИ МОНОЗАЛАР

Моносахаридларнинг умумий формуласи $C_nH_{2n}O_n$. Улар ўз навбатида С атомининг сонига қараб тетроза — $C_4H_8O_4$ пентоза — $C_5H_{10}O_5$ гексоза — $C_6H_{12}O_6$ ва ҳоказо бўладилар. Моносахаридлар таркибидаги карбонил группасига қараб, альдозалар ва кетозаларга бўлинадилар. Монозалар гидролизланаб, яна бошқа майда монозаларни ҳосил қилмайдилар. Монозалар ичida энг аҳамиятлиси пентоза ва гексозадир. Пентоза ўсимликларда пентозалар шаклида учрайди ($C_6H_{10}O_5$). Пентозаларни гидролизга учратиб, пентозалар олинади:



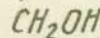
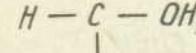
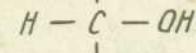
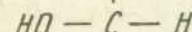
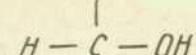
Пентозалар икки хил кўринишда бўлиши мумкин:



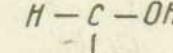
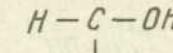
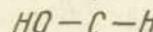
Булар бир-биридан кумуш кўзгу реакцияси орқали ажратилади. Пентозаларда 2—3 та асимметрик углерод атоми бўлгани учун улар бир нечта оптик изомерларга эга. Пентозалар ва пентозалар мевалар (ўрик, олма, шафтоли, олча ва бошқалар) да учрайди. Бу меваларнинг сиропларини киздириб туриб совитилса, жигар каби котиб колади. Уларнинг бу хусусиятидан фойдаланиб, кондитер саноатида мармелад, жем ва повидло тайёрланади.

Гексозалар

Гексозалар ичida энг аҳамиятлиси глюкоза (узум шакари) ва фруктоза (мева шакари)дир. Глюкозани альдогексоза ва фруктозани кетогексоза ҳам дейилади, чунки глюкоза таркибидаги альдегид, фруктозада эса кетон группалари бор. Булар бир-бирига изомер ҳисобланадилар, чунки уларнинг империк формуласи бир хил, яъни $C_6H_{12}O_6$. Монозаларнинг изомерларини ифодалашда Э. Фишернинг проекцион формуласидан фойдаланилади. Бу усул монозаларда углерод занжирига нисбатан водород ва гидроксил группаларнинг фазовий холатларини кўрсатади. Глюкоза ва фруктоза молекулалари куйидаги кўринишга эга бўлади.



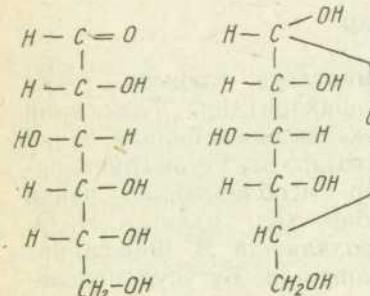
D(+) глюкоза



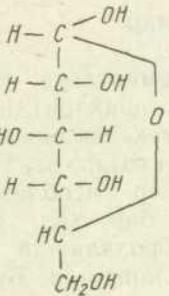
D(-) фруктоза

Глюкоза — альдегидоспирт, фруктоза эса кетоспирт экан. Лекин моносахаридлар факт очик занжирили бўлмасдан, балки ёпик — циклик кўринишда ҳам бўлиши мумкин. Бу икки кўринишлар таутометр изомерлар бўлиб, сувли эритмада ўз-ўзидан бир-бира га ўтиб туради. Биринчи шаклни альдегид ёки кетон группалари бўлгани учун очик ёки занжирили дейилади. Иккинчи шаклни циклик ёки ярмаацетал дейилади, чунки уларда озод альдегид ва кетон группаси йўқ:

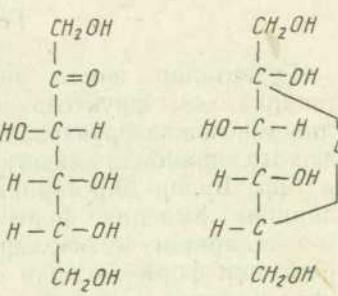
Моносахаридларнинг циклик формуласи бешинчи углерод атомидаги гидроксил группа водороднинг биринчи



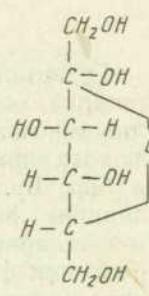
занжирили альдегид кўриниши



циклик ярим ацетал кўриниши

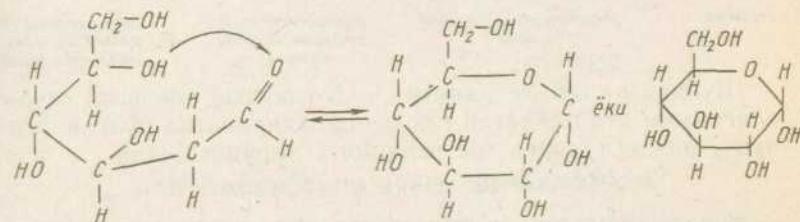


занжирили кетон кўриниши

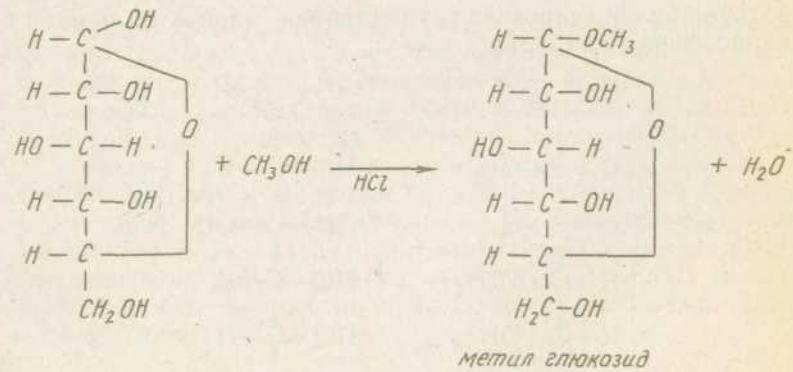


циклик ярим ацетал кўриниши

(глюкозада) ва иккинчи (фруктозада) углерод атомидаги карбонил группа кислородига биришидан ҳосил бўлади. Натижада глюкоза молекуласида биринчи углерод билан бешинчи углерод кислород кўпраги оркали боғланган бўлади. Бунга асосий сабаб занжирили моноза тузилишида бешинчи углероддаги OH группа карбонил группадаги кислородга энг яқин холатда жойлашган экан. Моносахаридларнинг циклик тузилишини биринчи бўлиб 1871 йилда рус кимёгари А. А. Колли таклиф килган. Кейинчалик инглиз олимлари У. Хеuros глюкозани кўйидаги олти аъзоли перспектив формулада ифода килди:

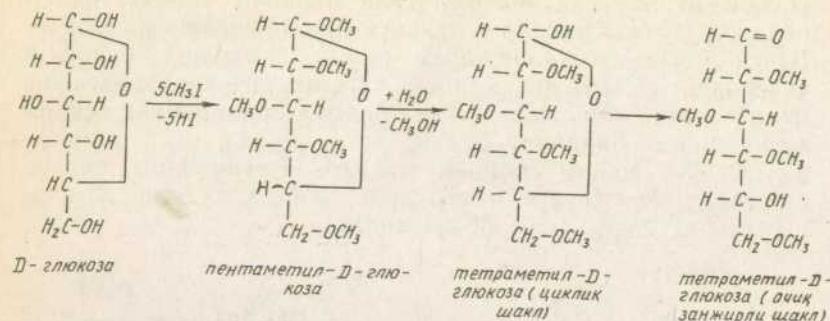


Цикланиш натижасида биринчи углеродда (C_1) ҳосил бўлган гидроксил группани ярим ацеталли ёки глюкозидли гидроксил дейилади. Фруктозада глюкозидли гидроксил иккинчи углерод (C_2) атомида бўлади. Глюкозидли гидроксил группа бошқа гидроксил группаларга караганда анча актив бўлиб, реакцияга тезрок киришади. Метил спирти билан реакцияга киришиб, метилглюкозидни ҳосил қиласди.



Агарда глюкозага кумуш оксиди иштироқида метил йодид таъсир килинса, пента-метил — D-глюкоза ҳосил бўлади. Агар у кислотали мухитда гидролизланса, 2, 3, 4, 6 тетраме-

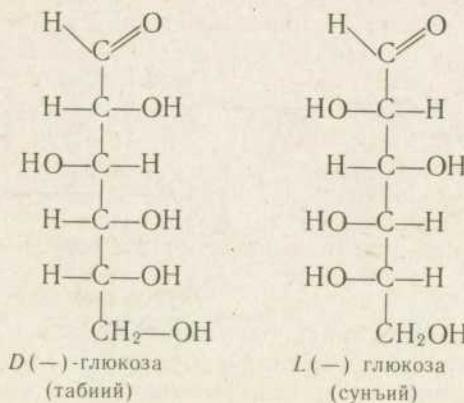
тил *D*-глюкоза хосил бўлади. У эритмада икки хил таутомер шаклда бўлади:



Шундай килиб, тетраметил — *D*-глюкоза альдегид групасига осон ўта оладиган глюкозидли гидроксил бўлганлиги учун у альдегидларга хос реакцияга кириша олади.

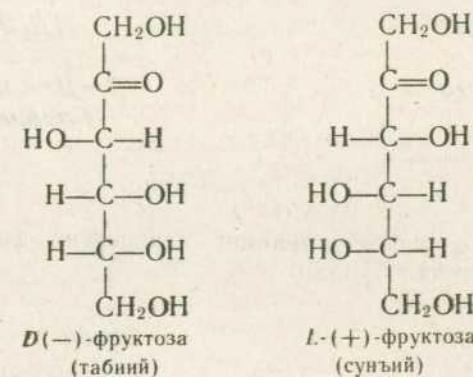
МОНОСАХАРИДЛАРНИНГ СТЕРЕОИЗОМЕРИЯСИ

Моносахаридлар молекуласида бир нечта асимметрик углерод атоми бўлганлиги учун уларда бир нечта стереоизомер бўлиши мумкин. Масалан, очик занжирли альдогексозада 4 та асимметрик углерод атоми бўлганлиги учун, коидага биноан $N=2^n=2^4=16$ та оптик изомер бўлиши мумкин. Бу 16 та стереоизомер 8 жуфт антиподни хосил килади. Булардан 8 таси *D*-қаторга ва яна 8 таси *L*-қаторга мансубdir. Масалан, табии *D*-глюкозага синтетик усу碌да олинган антипод *L*-глюкоза тўғри келади, улар факат водород билан гидроксил группаларини ўзаро жойлашишига қараб фарқ киладилар;

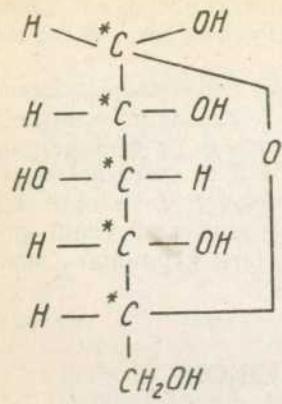


Глюкозадан бошка яна 7 хил альдогексоза мавжуддир, булар галактоза, маноза, алтэроза, аллоза, гулоза, идоза ва талозалардир.

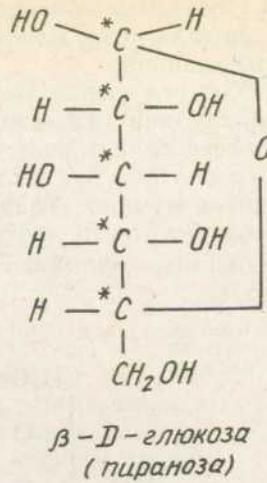
Хозирги вақтда альдогексозани 16 та изомерлари табии манбалардан ва синтетик усу碌лар ёрдамида олинган. Кетогексозанинг очик занжирли шаклида 3 та асимметрик углерод атоми бўлганлиги учун $N=2^3=8$ та стереоизомери бўлиши мумкин. Уларда 4 та стереоизомер *L*-қаторга ва 4 таси *D*-қаторга мансубdir. Табии фруктоза ва унинг оптик изомери бўлмиш *L*-фруктоза қўйидаги кўринишга эгадир:



Фруктозадан ташкири яна учта кетогексоза мавжуддир. Булар — сарбоза, тагатоза ва психозалар бўлиб, улар водород ва гидроксил группаларнинг жойланишига қараб фруктозадан фаркландилар. Гексозанинг циклик (яримацептал) шаклида асимметрик углерод атомларининг сони биттага ортади ва стереоизомерлар эса икки баробар кўпаяди. $N=2^5=32$. Бу изомерларнинг ярмиси бошкаларидан биринчи углероддаги яримацептал гидроксил ва водородларни ёпиқ занжир сатҳига нисбатан жойлашиши билан фаркландилар. Буларни α -ва β -шакллар ёки аномерлар дейилади. α ва β шаклдаги изомерлар оптик антипотлар эмас, улар диастереоизомерлардир:

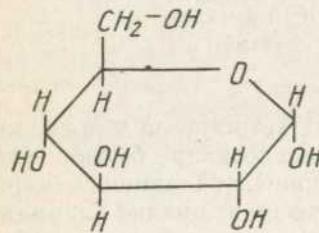


α -D-глюкоза
(пираноза)

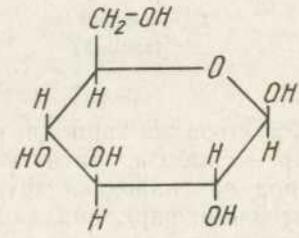


β -D-глюкоза
(пираноза)

D-глюкоза α ва β шаклнинг перспектив формуласи қуидаги кўринишда бўлади:

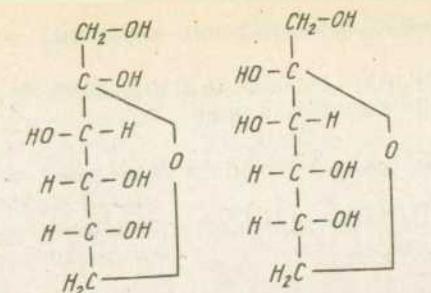


α -D-глюкоза
(α -D-глюканопираноза)



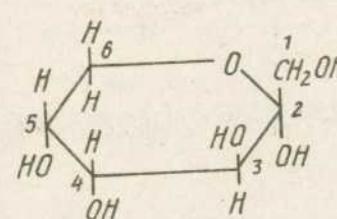
β -D-глюкоза
(β -D-глюканопираноза)

Худди шунга ўхшаш D-фруктозада ҳам 16 та стереоизомер бор. Шуни айтиш керакки, фруктозада глюкозидли гидроксид иккинчи тетраэдрда хосил бўлади:

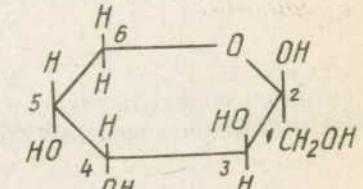


α -D-фруктоза
(пираноз кўриниши)
 β -D-фруктоза
(пираноз кўриниши)

D-фруктоза α - ва β - шаклининг перспектив формулалари қуидаги кўринишга эга:



α -D-фруктоза



β -D-фруктоза

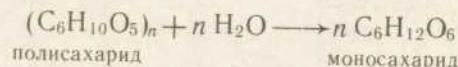
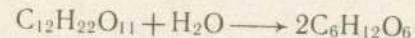
Монозаларнинг α - ва β - шакллари бир-бирларидан бурилиш бурчаги билан фарқланади. α -D-глюкоза сувли эритмасининг солиштирма бурувчанилиги $[\alpha]_D = +112^\circ$ бўлса, β -D-глюкозанинг солиштирма бурувчанилиги $[\beta]_D = -19^\circ$ дир. Бу аномерларнинг мувозанат концентрациясининг солиштирма бурувчанилиги $+52,7^\circ$ га тенгдир. Бу деган сўз эритмада α -D-глюкоза микдори камайиб, β -D-глюкоза эса ортиб борар экан. Эритмада мувозанат ҳолат қарор топганидан кейин α -D-глюкозанинг микдори 36 % ва β -D-глюкоза 64 % ни ташкил қиласи.

Янги тайёrlанган глюкоза эритмаси кутбланган нурни $+112^\circ$ га бурса, маълум вактдан кейин унинг солиштирма бурувчанилиги аста-секин камайиб боради ва ниҳоят $+52^\circ$ да ўзгармайди. Бундай ходисага мутаратация дейилади.

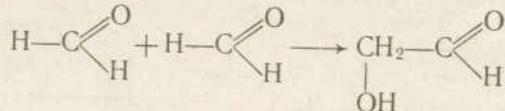
Шундай килиб, аномерлар эритмада (α - ва β - шакллар) мувозанат ҳолатга келгунга қадар бир-бирига ўтиб турадилар.

Моносахаридларнинг олиниши

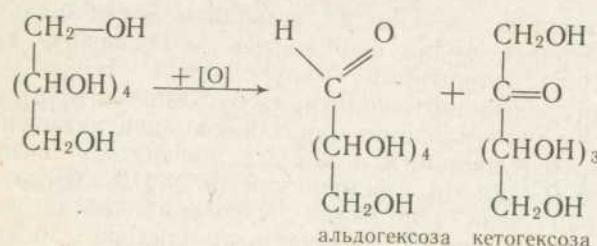
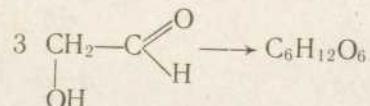
1. Моносахаридлар асосан дисахаридлар ва полисахаридларни гидролиз килиб олинади;



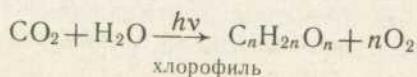
2. А. М. Бутлеров шакарга ўхшаш моддаларни биринчи марта 1861 йили чумоли альдегидидан синтез қилган. Дастьлаб икки молекула чумоли альдегиди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ иштири-
кида конденсалтланиб, гликолальдегидини хосил қилади:



Сүнгра уч молекула гликолальдегиди ўзаро конденсатланиб, моносахаридни хосил килади;



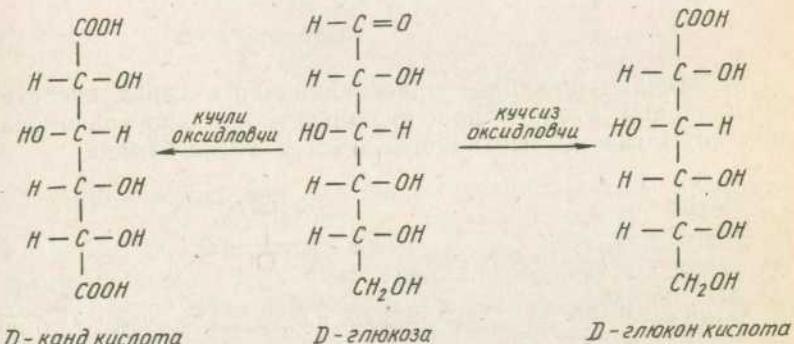
4. Табиатда ўсимликларда кечадиган фотосинтез жараёнида CO_2 ва H_2O нинг кўшилишидан карбон сувлар хосил бўлади:



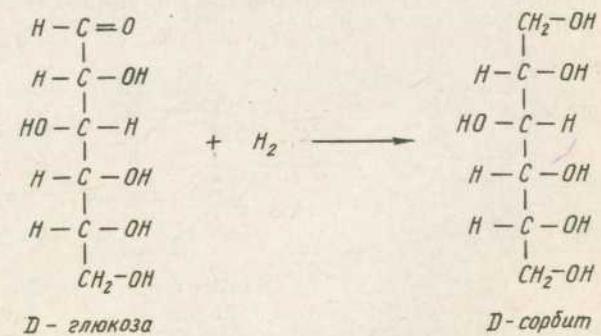
Моносахаридларнинг физик ва кимёвий хоссалари

Моносахаридларнинг ҳаммаси ширин мазали каттик кристалл моддалар бўлиб, сувда, диметилформамида, диметилсульфоксидда яхши эрийди, киздирганда парчаланадилар. Қимёвий реакцияларга альдегид, кетон ва спиртларга ўхшаб киришадилар.

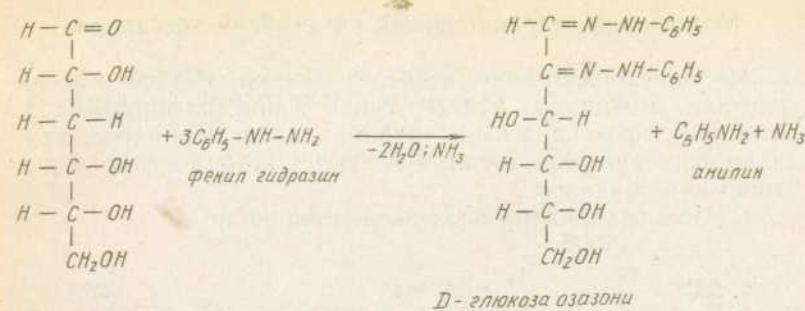
1. Моносахаридлар осон оксидланадилар:



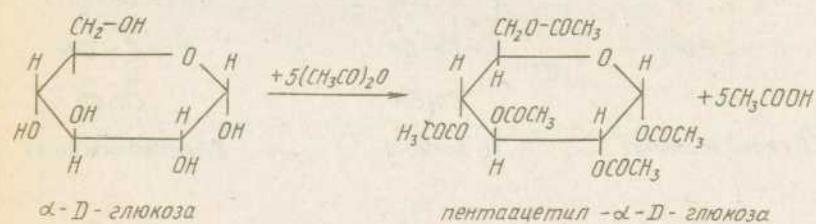
2. D-глюкоза водород билан қайтарила, олти атомли спирт D-сорбат хосил бўлади:



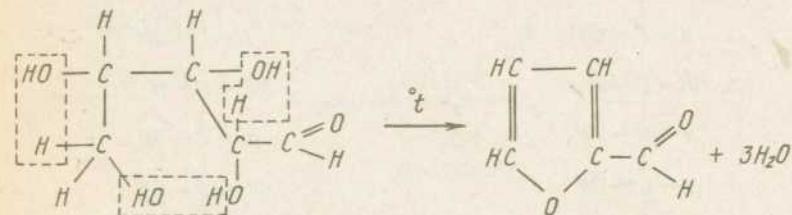
3. D-глюкозани кўп микдордаги фенилгидразин билан киздирсак, D- глюкозанинг озазони ҳосил бўлади:



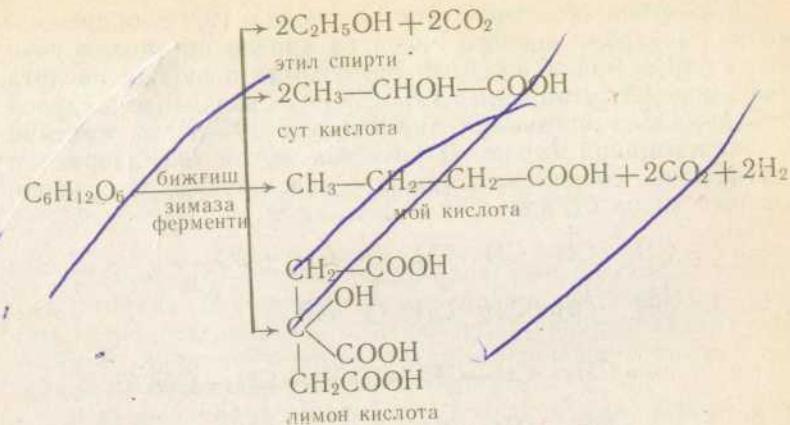
4. Циклик шаклдаги моносахаридларга сирка кислота ангидридини таъсир эттириб қиздирилса, ациллаш реакцияси боради, натижада пентаацетил гексоза ҳосил бўлади:



5. Пентозалар суюлтирилган кислота таъсирида 3 молекули сув, ажратиб чиқариб, фурфуролга айланади:



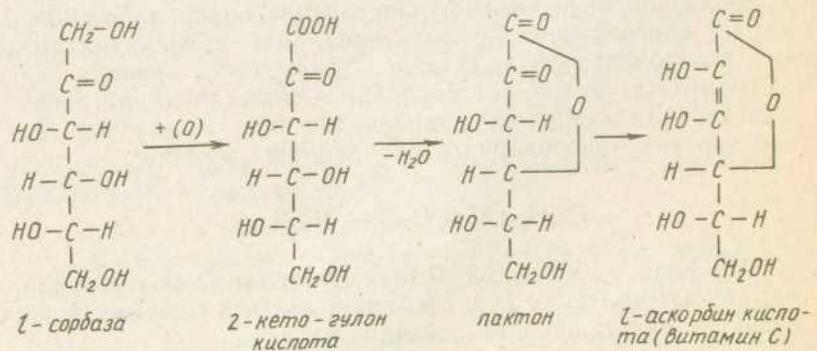
6. Моносахаридларга ҳос энг ахамиятли реакциялардан бири уларнинг микроорганизмлар чиқарадиган ферментлар иштирокида бижгишидир. Масалан, глюкоза шундай шароитда бижгиши натижасида этил спирти, сут кислотаси, мой ва лимон кислоталари ҳосил бўлади:



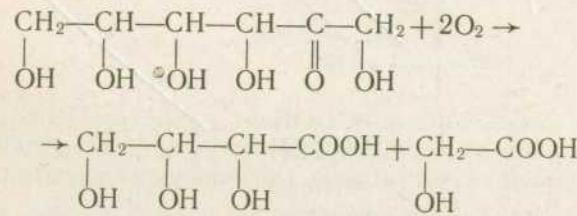
Айрим вакиллари. *D*-глюкоза (узум шакари) кристалл модда, сувда яхши эриди, сувсиз глюкоза 146°C да суюкланди. *D*-глюкоза эркин холда меваларда, ди- ва полисахаридлар таркибида учрайди. Шунингдек, фруктоза билан бирга асал таркибида бўлади. Шириндиги қандга нисбатан иккى хисса кам. Кумуш кўзгу реакциясини беради, Фелинг суюклигини қайтаради. Глюкоза саноатда суюлтирилган сульфат кислота иштирокида крахмалдан олинади.

D-фруктоза (мева шакари) кристалл модда бўлиб, 102–104°C да суюкланди, сувда яхши эриди. Табиатда барча мева махсулотлари таркибида глюкоза билан бирга учрайди. Фруктоза глюкозага нисбатан анча шириндир. *D*-фруктоза кетон группасига эга бўлганлиги учун кумуш кўзгу реакциясини бермайди, Фелинг суюклигини қайтармайди.

L-сорбоза фруктозанинг изомеридир:



L-аскарбин кислота — кристалл модда, 192°C да суюкланди. *L*-аскарбин кислота инсон ва ҳайвон организмни учун жуда зарур моддадир. Агар организмда аскарбин кислота (витамин С) етишмаса, киши цинга касаллигига дучор бўлади. Одам организмни бир суткада 30—50 мг витамин С ўзлашибдириши керак. *D*-фруктоза кучли оксидловчилар иштирокида оксидланса, триокси мой кислота ва гликоль кислота ҳосил бўлади:



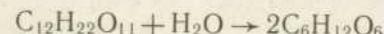
Бу реакция фруктоза молекуласи занжирида кетон группанинг борлигини кўрсатади.

D-Маноза. Ширин мазали кристалл модда, сувда яхши эрийди, 132°C да суюкланди. Табиатда полисахарид холида учрайди.

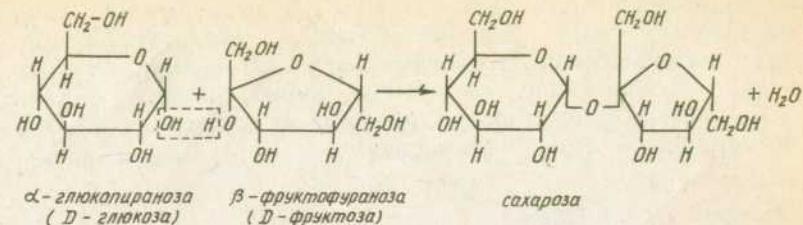
D-галактоза. Ширин мазали кристалл модда, 165°C да суюкланди, нисбатан сувда яхши эрийди. Табиатда ди- ва полисахарид кўринишда учрайди. Лактозани гидролиз килиб, *D*-галактоза олиш мумкин.

ОЛИГОСАХАРИДЛАР. ДИСАХАРИДЛАР ЕКИ БИОЗАЛАР

Молекуласи 2 тадан 6 тагача моносахарид колдигидан ташкил топган углеводларга олигосахаридлар дейилади. Гидролизланганда ҳосил бўладиган моносахаридлар сонига караб, олигосахаридлар дисахаридларга, трисахаридларга ва хоказоларга бўлинадилар. Буларнинг орасида энг аҳамиятлиси, бу табиий моддалар — дисахаридлар (биозалар)дир. Дисахаридлар гидролизланганда иккита бир хил ёки ҳар хил моносахаридга парчаланиши мумкин:



Масалан, сахароза *D*-глюкоза билан *D*-фруктозадан, мальтоза 2 молекула *D*-глюкозадан, лактоза глюкоза билан галактозадан ташкил топгандир:

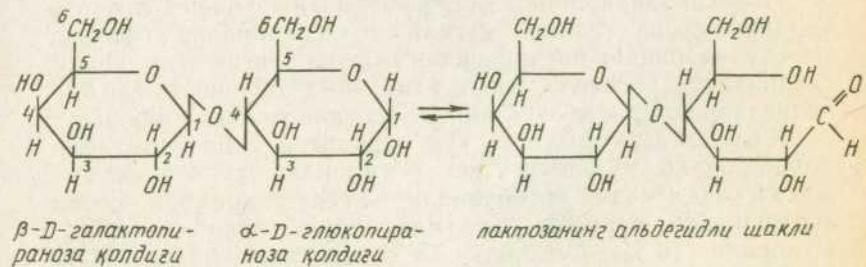


Демак, сахарозанинг ҳосил бўлишида *D*-глюкоза молекуласи билан *D*-фруктоза молекулалари таркибидаги ярим ацеталь гидроксиллар (глюкозидли гидроксиллар) дан сувнинг ажраби чиқиши натижасида ҳосил бўлади, яъни глюкозид-глюкозид боғ ҳосил бўлади.

Сахароза рангизи кристалл модда бўлиб, асосан канд лавлагида 16—27 % ва шакар каминда 14—20 % микдорда бўлади. Сахароза энг керакли озука бўлиб, инсон ҳаётида катта аҳамиятга эга. Бу кондитер саноатида, кандолатчиликда ва кундалик турмушда кенг ишлатилади.

Сахароза қайтарилимайдиган дисахарид бўлиб, Фелинг суюклигини қайтармайди. Унинг эритмаси кутбланиш текислигини ўнгга буради. Сувдаги эритмасининг солиштирма бурувчанлиги (α) — 65,5° га тенг.

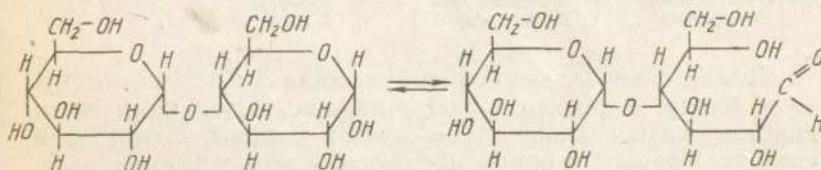
Лактоза — сут шакари, асосан сут таркибида 4—5 % ва она сутида 5,5—8,4 % микдорда бўлади, сахарозага нисбатан шираси камрок, нурни ўнг томонга буради. Лактоза гидролизланганда α -*D*-глюкоза билан β -*D*-глактозага парчаланади. Лактозада глюкозидли гидроксил мавжуд бўлиб, у икки хил таутомер кўринишда бўлади:



Шундай килиб, лактоза қайтарилидиган дисахарид бўлиб, β (1,4)-гликозид-гликозид типида боғланган бўлади.

Мальтоза (солод шакари) арпа донини ўстирганда (солодда) ҳосил бўладиган ферментлар иштирокида крахмал-

ни гидролизлаганда малтоза хосил бўлади. Шунинг учун малтозани солод шакари дейилади. Малтоза гидролизланганда икки молекула глюкозага парчаланади. У кайтарувчи дисахаридлар группасига кириб, иккита циклик α -Д-глюкоза колдигининг ўзаро α -(1,4) глюкозид-гликозид боғланишда бўлган бирикмасидир:



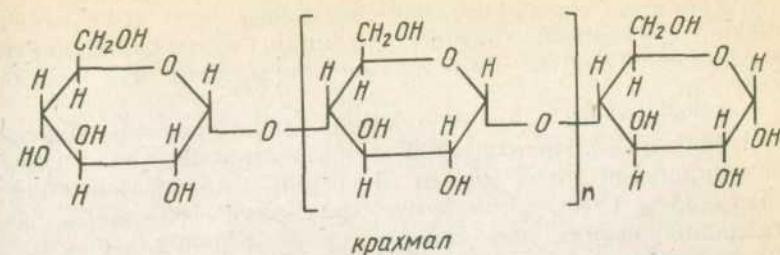
Малтозанинг сувдаги эритмаси кутбланиш текислигини ўнга буради. Унинг шираси шакарга нисбатан анча кам.

ШАКАРГА ЎХШАМАГАН ПОЛИСАХАРИДЛАР ЕКИ ЮҚОРИ МОЛЕКУЛАЛИ КАРБОНСУВЛАР

Шакарга ўхшамаган полисахаридлар табий юқори молекулали моддалар бўлиб, асосан кўп сонли моносахарид молекуласининг конденсациясидан хосил бўлган маҳсулотdir. Уларнинг умумий формуласи $(C_6H_{10}O_5)_n$ бўлиб, молекуляр массаси 20000 — 1000000 бўлиши мумкин. Крахмал ва целялюзода (клетчатка) полисахаридларга якъол мисолдир.

Полисахаридларнинг гидролизи натижасида α -глюкоза колдиги хосил бўлади. Демак полисахаридлар глюкоза молекулаларининг йиғиндицидан ташкил топган экан. Полисахаридлар, асосан ўсимликлар таркибида бўлади. Баъзи бир полисахаридлар эса ўсимликтининг асосини ташкил қиласиди.

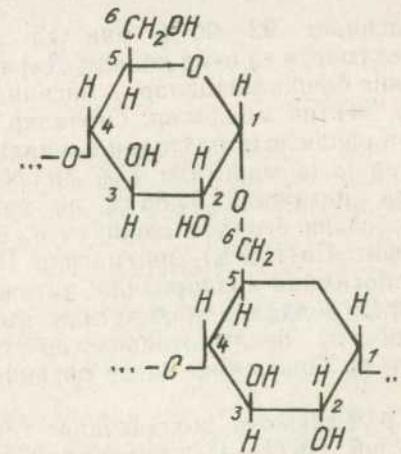
Крахмал. Табиятда кўп тарқалган табий полимер модда бўлиб, бошокли дон ўсимликлар таркибидаги — асосий озука модда хисобланади. Саноатда крахмал асосан картошкадан олинади. Крахмал гуруч таркибида 82 %, жўхорида 70 %, буғдояд 75 % ва картошкада 24 % мукдорида бўлиши мумкин. Крахмал асосан иккита полисахарид — амилоза (20—30 фоиз) ва амилопектин (70—80 фоиз) дан ташкил топгандир. Бу полисахаридлар α -Д глюкоза колдигининг ўзаро 1—4 — гликозид боғланишидан хосил бўлган юқори молекулали бирикмаларидир.



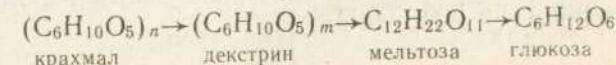
Бу полисахаридлар кимёвий тузилиши жихатидан бир-бирига ўхшаш бўлса ҳам лекин молекуляр массаси ҳар хилдир. Амилозанинг молекуляр массаси таҳминан 500 000. Амилопектинники эса 1 000 000 дан юкори бўлиши мумкин.

Амилопектин сувда бўкиши натижасида коллоид эритма — клейстер хосил қиласиди.

Амилопектин — шохчаланган полисахарид бўлиб, унинг таркибида глюкоза колдиги 600—6000 ни ташкил этади. Унда ҳар-хил 20—30 глюкоза колдигидан сўнг шохчаланиш 1—6 боғланишда бўлади:



Крахмали минерал кислоталар иштирокида қиздириб, гидролизга учратсан, куйидаги бирикмалар хосил бўлади:



Крахмал кайтарувчанлик хоссасига эга эмас, яъни Фелинг суюклигини қайтармайды, кумуш кўзгу реакциясини бермайды. Крахмал йод эритмаси таъсирида кўк рангга бўялади.

Декстрин — крахмалга караганда нисбатан мураккаб бўлмаган полисахарид. У амилопектиннинг чала гидролизланишидан хосил бўлади. Декстрин — кайтарувчи полисахаридdir. Уни олиш учун крахмални 180—200°C да қиздириш керак. Нон ёпаётганда ун таркибидаги сувда эримайдиган крахмал одам организмида яхши ҳазм бўладиган, сувда эрувчай декстринга айланади.

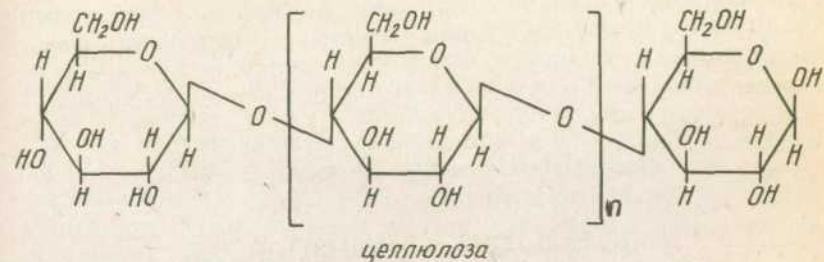
Крахмал — бебаҳо озиқ-овқат маҳсулотидир. Саноатда уни гидролизлаб, глюкоза олинади. Крахмал тўқимачилик саноатида пахта толасидан олинган ипларни шихталашда, яъни ипни пишиқ ва силлиқ қилиш учун шимдирилган охорий модда сифатида ишлатилади. Крахмал этил спирти, ацетон, н-бутил спирти ва бошқа органик бирикмаларни олишда асосий хомашё ҳисобланади. Ундан ташқари, крахмалдан декстрин ва клей маҳсулотини олишда ҳам фойдаланилади.

Целлюлоза ($C_6H_{10}O_5$)_n ёки клетчатка ҳам крахмалга ўхшаб табиий, юқори молекуляр полисахарид бўлиб, барча ўсимликлар таркибида киради ва уларнинг асосини хосил килади.

Пахта толасининг 92—96 % ини ва дараҳтларнинг 40—60 % ини целлюлоза ташкил килади. Дараҳтда целлюлозадан ташқари яна бошка моддалар — лигнин, гемицеллюлоза, пентозанлар, пектин моддалар, смолалар ва ёғлар ҳам бўлади. Энг тоза целлюлоза пахтадан олинади. Бунинг учун пахта толаси бир неча маротаба 1 % ли NaOH эритмаси билан ишланади, натижада 99,85 % ли тоза целлюлоза олинади. Целлюлозани ёғочдан олиш учун, ёғоч кипигини кальций бисульфит $Ca(HSO_3)_2$ эритмасида 160—180°C да, 6—8 атмосфера босимида қиздирилади, натижада целлюлозадан бошка барча моддалар эриб кетади, яъни целлюлоза ажралиб колади. Бу целлюлозадан ҳар хил коғозлар, синтетик толалар ва бошка бир қатор органик бирикмалар олинади.

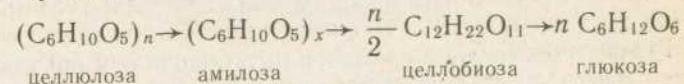
Целлюлоза β -D-глюкоза колдигидан ташкил топган полисахарид бўлиб, β -(1—4)-глюкозид-глюкозид боғлашида бўлади. Целлюлозанинг тузилиши унинг крахмалга нисбатан физик ва кимёвий хоссалари билан тубдан фарқланишига олиб келади. Унинг молекуляр массаси 100000 дан 1000000 гача бўлиши мумкин, ундаги β -D-глюкоза колдигининг сони 600—6000.

Целлюлозани макромолекуляр занжири чизикли тузилишга эга:

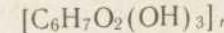


Целлюлоза кимёвий хоссасига кўра инерт, мазасиз, хидсиз, толасимон модда бўлиб, сувда, спиртда, эфирда, ацетонда, суюлтирилган кислотада эримайди, лекин Швейцер реактивида — мис оксидининг аммиакли эритмаси $[Cu(NH_3)_4(OH)_2]$ да, концентранган минерал кислоталарда — 42 % ли HCl 74 % ли H_2SO_4 эритмасида ва 100 % ли H_3PO_4 да яхши эриди.

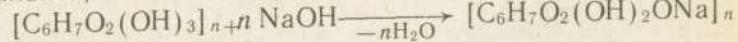
Целлюлоза кислоталарда эритилганда гидролизга учраб, аста-секин парчаланиб, охирги маҳсулот сифатида глюкоза хосил бўлади:



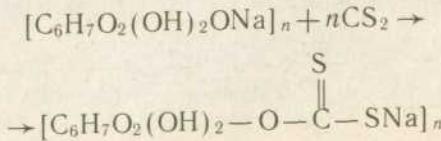
Целлюлозанинг кимёвий хоссаси унинг ҳар бир D-глюкоза колдигидаги учта OH группаси билан белгиланади. Шунинг учун целлюлозанинг формуласини куйидаги кулагай кўринишда ёзиш мумкин:



Целлюлоза концентранган ишкор эритмаси билан кайта ишланса, алкоголят целлюлоза хосил бўлади:

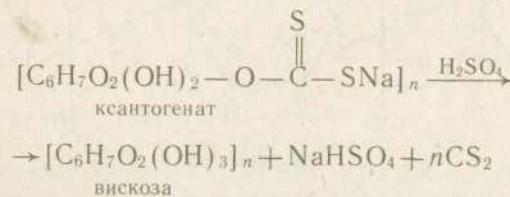


Бу бирикма қсантоғенат целлюлоза олишда оралиқ маҳсулот бўлиб ҳисобланади. Яъни унга углерод сульфид таъсир эттирилганда целлюлоза қсантоғенати хосил бўлади:

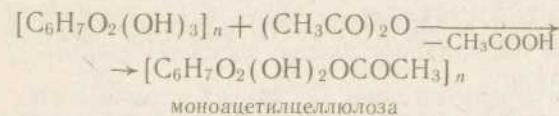


Целлюлоза ксантогенатининг суюлтирилган ишкорий эритмасини фильерадан ўтказиб, сульфат кислотали ваннага туширилса, вискоза ипаги хосил бўлади.

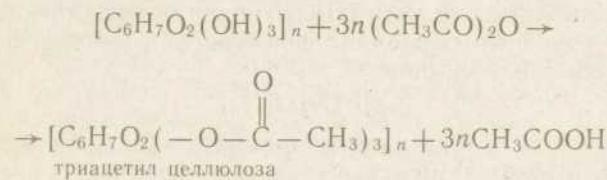
Агарда вискозани глицерин иштирокида узун тор тешикдан ўтказилса, тиник плёнка — целлофан хосил бўлади:



Целлюлоза органик ва минерал кислоталар билан этерификация реакциясига киришиб, мураккаб эфирларни хосил қиласди. Сирка кислотаси ёки унинг ангидриди билан моно, ди- ва триацетилцеллюлозани хосил қиласди:

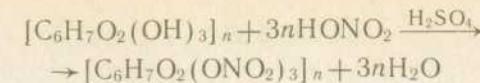


Буларнинг ичидаги ди- ва триацетилцеллюлоза сунъий ипак — ацетат ипаги олиш учун ишлатилади:



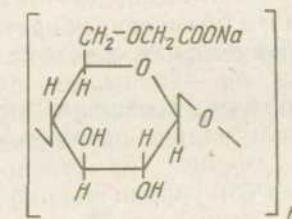
Ацетат ипагини олиш учун ацетилцеллюлоза ацетонда эритилади ва бу эритманни фильера оркали иссик шамол эсиги турган хонадан ўтказилади. Натижада ацетон ўчиб кетади ва сунъий ипак хосил бўлади. Пластификатор кўшилган ацетил целлюлозалар пластмасса ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Целлюлозага нитрат кислота билан сульфат кислота аралашмаси таъсир эттирилса, моно, ди- ва тринитроцеллюлоза хосил бўлади:



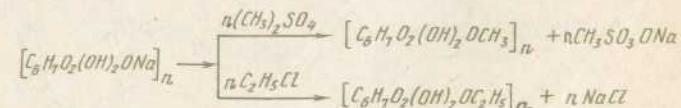
Тўла нитроланган целлюлоза — клетчатка пиroxилин дейилади ва у портловчи модда хисобланади. Чала нитроланган клетчаткани коллоксилин дейилади, у нитролак олишда ишлатилади. Коллоксилинни спирт билан камфора аралашмасида эритилса (спиртни учирив юборгандан сўнг), эластик масса — целлулоид хосил бўлади. Целлулоид кино-ленталар, фотоплёнкалар ва тез қурийдиган эмал ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Ишкорий целлюлозани монохлор сирка кислота билан этерификация килинса, сувда эрийдиган целлюлоза эфири — карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) хосил бўлади:



КМЦ сирт-актив модда бўлиб, сунъий совунларга — дегергентларга ювиш хосасини ошириш максадида қўшилади. КМЦ асосида тайёрланган композиция (глицерин ва ОП — 10 билан бирга) тўқимачилик саноатида ип йигириш жараёнида пахта толасини бойитишида, яъни заарларланган толаларни даволашда ишлатилади.

Целлюлозанинг оддий эфирлари — метил, этил ва бутилцеллюлоза кўп ишлатилади. Буларни олиш учун ишкорий целлюлозага алкил сульфат ёки галогеналкиллар таъсир эттирилади:



Бу оддий эфирлар асосан лак ва эмал ишлаб чиқаришда ва гул коғозларни ёпиштиришда ишлатилади.

У Б О Б

КАРБОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

Органик бирикмалар факт очик занжирили бўлмай, балки ёпик занжирили циклик ҳам бўладилар. Циклик бирикмалар иккига бўлинади — карбоциклик ва гетероциклик бирикмалар. Карбоциклик бирикмаларда «С» атомлари ўзаро бир-бiri билан ҳалка шаклида боғланган бўлади. Бу ҳалқалар тўйинган ва тўйинмаганингига караб иккига бўлинади:

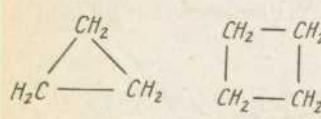
1. Алициклик бирикмалар
2. Ароматик бирикмалар.

АЛИЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

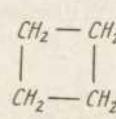
Молекуласи углерод атомларидан тузилган — циклдан (ароматик хусусиятга эга бўлмаган) иборат бўлган углеводородлар алициклик бирикмалар деб аталади. Алициклик бирикмалар тўйинган ва тўйинмаган бўлади. Тўйинган алициклик углеводородлар хоссалари парафинларнига ўхшаш бўлганлиги учун, уларни циклопарафинлар деб ҳам юритилади. Бундан ташкири, бу углеводородлар нефть таркибида бўлганлиги учун, уларни яна нафтенлар дейилади. Улар углерод атомининг сонига караб уч аъзоли, тўрт аъзоли, беш аъзоли ва хоказо бўлиши мумкин.

Номенклатураси ва изомерияси. Рационал номенклатурага кўра алициклик бирикма нечта ($-\text{CH}_2-$) метилен группасидан ташкил топган бўлса, шуни сони билан номланади.

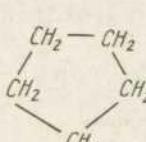
Алициклик углеводородлар систематик номенклатурага кўра тегиши тўйинган углеводородлар номи олдига «цикло» сўзини кўшиб ўқишиндан ҳосил бўлади. Масалан:



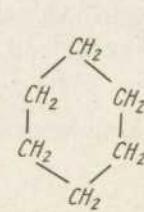
триметилен (Р)
циклогексан (С)



тетраметилен (Р)
циклогексан (С)

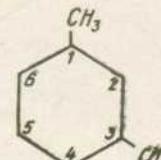


пентаметилен (Р)
циклогексан (С)

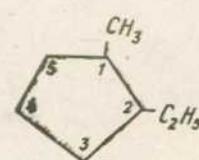


гексаметилен (Р)
циклогексан (С)

Агарда ҳалқада ён занжирилар бўлса, у вактда ҳалқадаги углерод атомлари ракамланади, бунда шу нарсага эътибор бериш керакки, ён занжирилар билан боғланган ҳалқадаги углерод атомларининг ракамлар йиғиндиси энг кам бўлиши керак ва ён занжирга боғланган углерод атомининг раками қўйиб ўқилади:



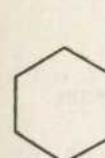
1,3-диметиля
циклогексан



1-метил-2-этил
циклогептан

Алициклик углеводородлар қўйидаги изомерия хилларига эга.

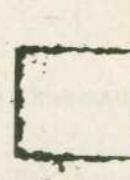
1) ҳалқани катта-кликларнига караб C_6H_{12} учун қўйидаги изомерлар бўлиши мумкин:



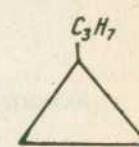
циклогексан



метиличукло-
пентан

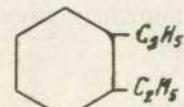


этиличукло-
бутан

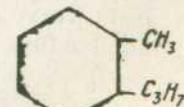


пропилчукло-
пропан

2) Ён занжирининг катта-кликларнига караб ҳосил бўлади:

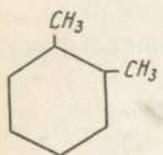


1,2-диэтилчукло-
гексан

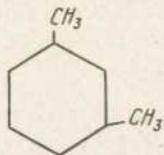


1-метил-2-пропил
циклогексан

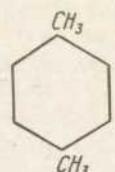
3) Халкада ёрдамчи группаларнинг жойлашган ўрнига караб:



1,2-диметилцикло-
гексан

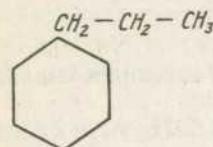


1,3-диметил-
циклогексан

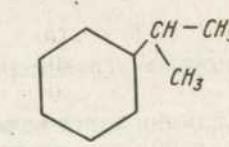


1,4-диметилцикло-
гексан

4) Ёрдамчи группанинг тузилишига караб:



пропилциклогексан

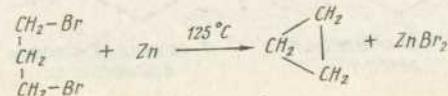


изопропилциклогексан

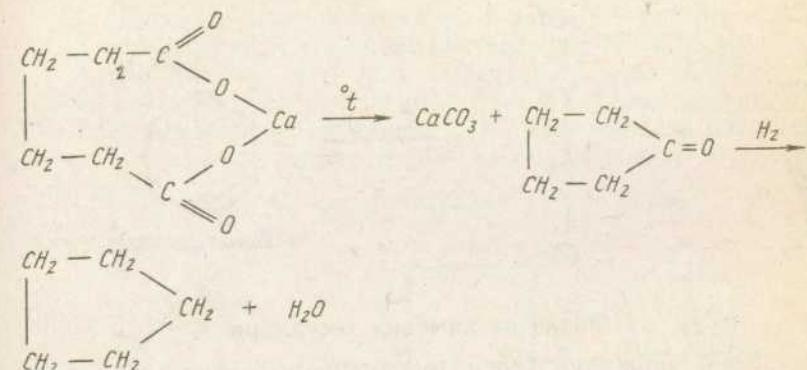
ЦИКЛОПАРАФИНЛАРНИНГ ТАБИАТДА УЧРАШИ ВА ОЛИНИШИ

Баъзи циклоалканлар — цикlopентан, циклогексан ва уларнинг гомологлари табиатда асосан нефть таркибида учрайди. Айникса бу углеводородлар Боку нефти таркибида жуда кўпdir. Шунинг учун рус кимёгари В. В. Марковников бу углеводородларни нафтенлар деб атаган. Саноатда нафтенлар асосан нефтдан олинади. Кимёвий усул билан кўйидагича олинади:

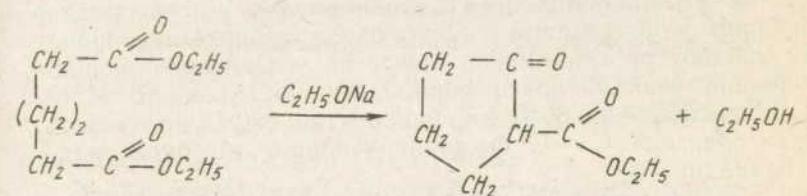
1. Г. Г. Густавсон усули бўйича дигалоген углеводородлардан циклик углеводород олиш мумкин, яъни 1,3-ди бром пропанга рух кукунини спиртли эритмада таъсириб, циклопропан олиш мумкин:



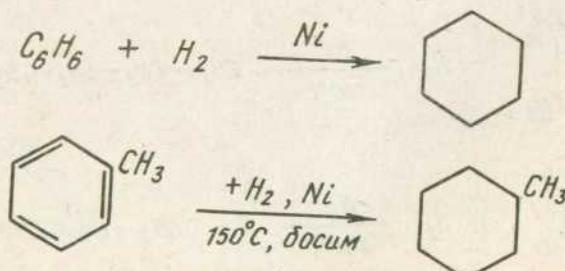
2. Икки асосли кислоталарнинг кальцийли тузини қурук хайдаб водород билан тўйинтириб олиш мумкин:



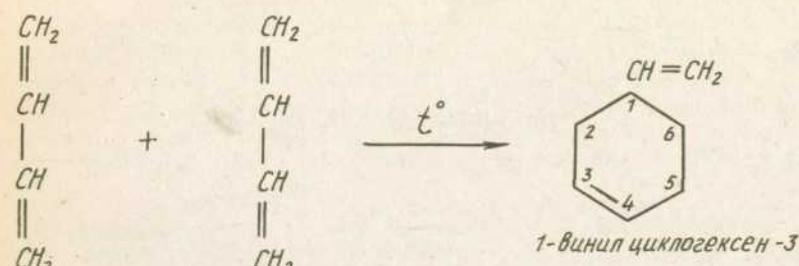
3. Адитин кислотанинг мураккаб эфирига Na алькоголят таъсириб, циклик бирикмаларнинг ҳар хил ҳосилалари олинган. Бу усул Дикман усули дейилади:



4. Н. Д. Зелинский бензол ва унинг гомологларини майдаланганди Ni катализаторлигига H₂ билан қайтариб олинган:



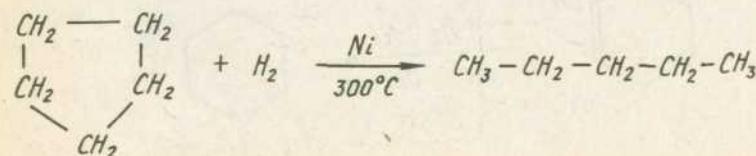
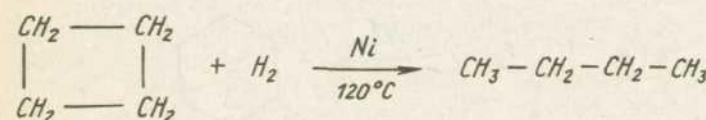
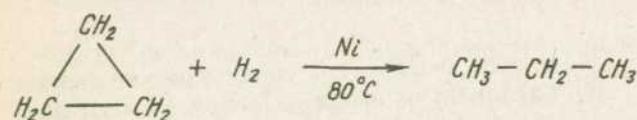
5. С. В. Лебедев юкори хароратда бутадиендан баъзи бир тўйинмаган циклик углеводородларни олган:



Физик ва кимёвий хоссалари

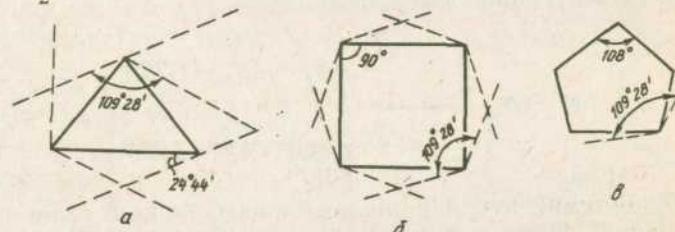
Ёпик занжирили углеводородларнинг кайнаш ва эриш температуралари очик занжирили углеводородларнига қараганда юкори бўлади.

Циклопропан ва циклобутан оддий шаронтда рангсиз газлардир, колганлари суюклиқ, уларнинг юкори вакиллари каттиқ моддалардир. 3—4 аъзоли циклик углеводородлар бекарор, 5—6 аъзолари эса анча баркарордир. Циклопропан ва циклобутан тўйинмаган алифатик углеводородлар каби бирикиш реакцияларига киришишга мойилроқдир. Масалан, циклопропан 80°C да, циклобутан 120°C да Ni катализаторлигига C—C боғининг узилиши хисобига гидрогенланади:



Циклларнинг бекарорлиги ва баркарорлигини биринчи маротаба 1885 йилда Адольф Байер ўзининг «Кучланиш» назарияси билан кўйидагича тушунтиради:

1. Циклдаги углерод атомлари бир текисликда ётади.
 2. Атомлар орасидаги валентлик бурчаги $109^{\circ} 28'$ га teng.
 3. Цикл хосил қилганда валентликларнинг йўналиши канча катта бурчакка оғса, цикл шунча бекарор бўлади.
- Тенг томонли учбурчакнинг ҳар қайси бурчаги 60° . Демак, уч аъзоли цикл хосил килишда оғиш бурчаги $\frac{109^{\circ} 28' - 60^{\circ}}{2} = 24^{\circ} 44'$ га teng бўлади (10, а-расм).



10-расм. Байер гипотезасига кўра турли углеводородларнинг тетраэдр шаклидаги фазовий моделлари:

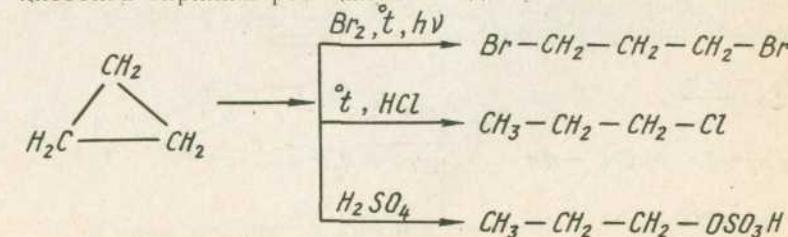
а — циклопропан, б — циклобутан, в — цикlopентан.

Тўғри тўртбурчакнинг ҳар қайси бурчаги 90° . Демак, тўрт аъзоли ҳалқа хосил бўлганда, оғиш бурчаги $\frac{109^{\circ} 28' - 90^{\circ}}{2} = 9^{\circ} 44'$ га teng бўлади (10, б-расм).

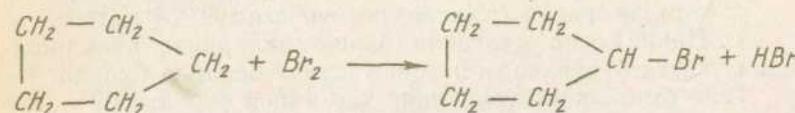
Мунтазам бешбурчакнинг бурчаклари 108° га teng. Беш аъзоли циклларда оғиш бурчаги $\frac{109^{\circ} 28' - 108^{\circ}}{2} = 0^{\circ} 44'$ га teng бўлади (10, в-расм).

Демак, Байер назариясига кўра беш аъзоли цикл энг баркарор хисобланар экан.

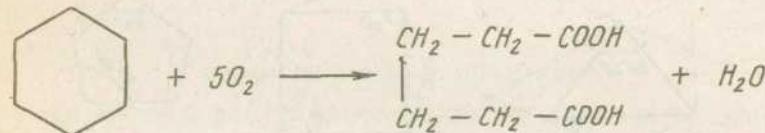
Агар бу циклларга кучли кислоталар, галогенлар ва галоген-водородлар таъсир эттирасак, занжир узилиши хисобига бирикиш реакцияси кетади:



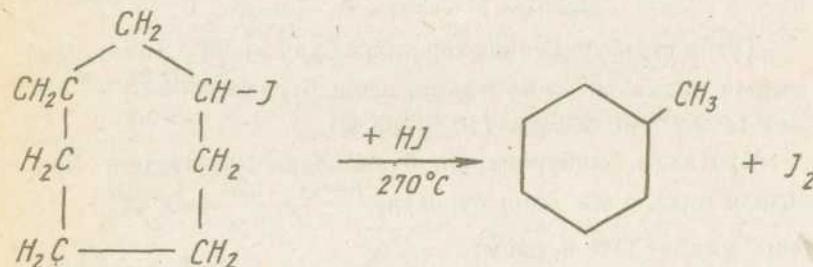
Циклопентан ва ундан юкори молекуляр ёпик занжирили углеводородларга бром таъсир эттирасак, натижада алмашиниш реакцияси кетади:



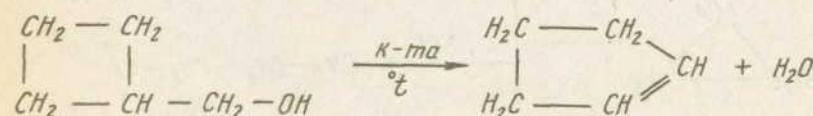
Циклоалканлар нисбатан осон оксидланадилар ва икки асосли кислоталарни ҳосил қиласидар:



Юкори температурада циклик бирикмаларнинг галогенили бирикмасига HJ таъсир эттириб қиздирасак, 6 ёки 7 аъзоли циклик бирикма ўрнига 5 ёки 6 аъзоли циклик бирикма ҳосил бўлади:



Бу реакция В. В. Марковников реакцияси дейилади. Худди шунга ўхшаш 6 аъзоликни 5 аъзоликка айлантириш мумкин. Бундай реақцияни Н. Д. Зелинский ва Н. М. Кижнер тўлиқ ўрганилар, 4—5 аъзоли циклик бирикмаларнинг спиртли ҳосиллаларини кислотали мухитда қиздирасак, 5—6 аъзоли циклик бирикма ҳосил бўлади.



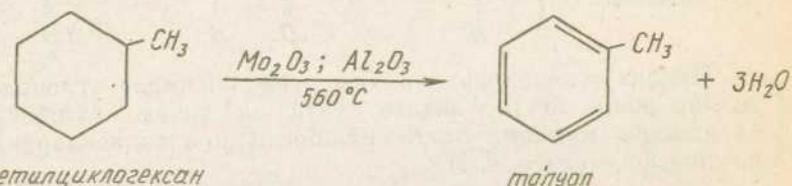
Бу реакция Н. Я. Демянов томонидан тўлиқ ўрганилган.

Айрим вакиллари. Циклопропан C_3H_6 — газсимон модда, -34°C да қайнайди, тиббиётда оғрикни колдирувчи дори сифатида ишлатилади.

Циклобутан C_4H_8 — газ, -13°C да қайнайди, циклопентан C_5H_{10} — рангиз суюклик 49°C да қайнайди, асосан эритувчи сифатида ишлатилади.

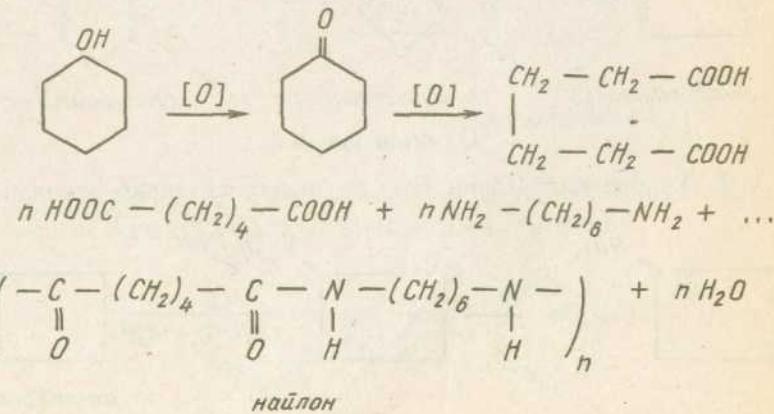
Циклогексан C_6H_{12} — суюклик, 81°C да қайнайди, эритувчи сифатида ишлатилади, асосан нефть таркибида учрайди.

Циклогексан ва унинг гомологлари юкори температурада, катализаторлар иштирокида қиздирилса, ароматик углеводородлар ҳосил бўлади. Бу реакция 1911 йилда Н. Д. Зелинский томонидан ўрганилган:

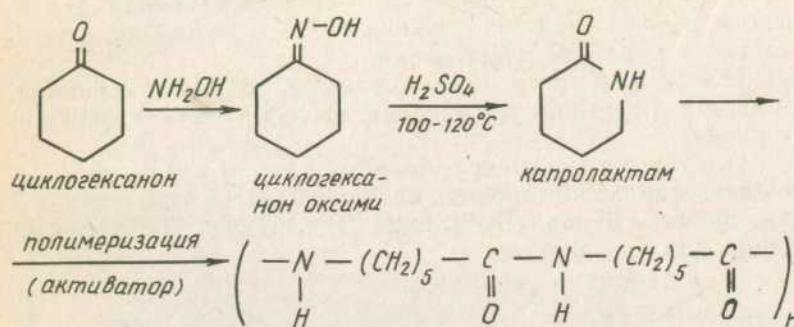


Катализатор сифатида майдаланган платина ва палладийни ҳам ишлатиш мумкин. Бу усул каталитик дегидрогенлаш дейилади.

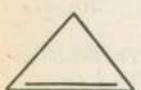
Циклогексанол $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ — гигроскопик кристалл бўлиб, 25.1°C да суюланади ва 161°C да қайнайди. Оксидланиш натижасида олдин циклогексанон, сўнг адипин кислота ҳосил бўлади. Ундан ўз навбатида найлон тола олиш мумкин:



Циклогексанон $C_6H_{10}O$ — кристалл модда бўлиб, 155°C да суюкландади. Ундан куйидаги реакциялар ёрдамида полiamид тола — капрон олинади:



Циклик углеводородлар ҳам очик занжирли углеводородлар каби битта, иккита, учта ва ҳоказо кўшбоғли бўлишлари мумкин. Битта кўшбоғли циклоалкенларнинг умумий формуласи C_nH_{2n-2}



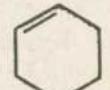
циклогексанон



циклогексанон

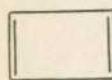


циклогексанон



циклогексанон

Иккита кўшбоғли циклик бирикмаларнинг умумий формуласи C_nH_{2n-4} :



циклогексадиен-1,3



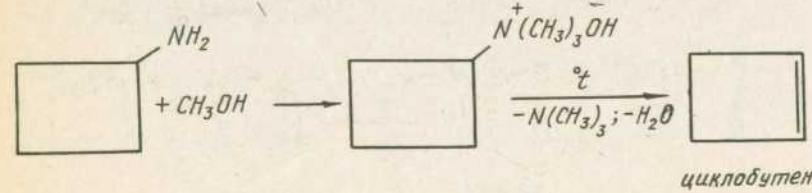
циклогексадиен-1,3



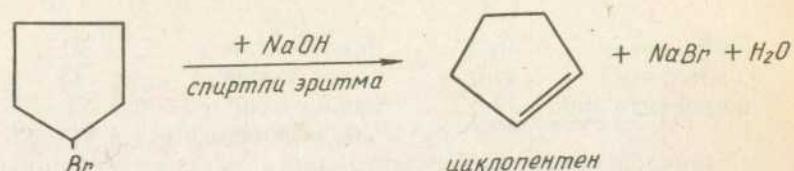
циклогексадиен-1,4

Олиниш усули

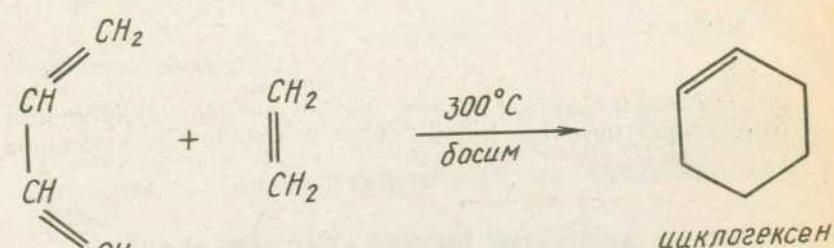
1. Аминоцикlobутанни тўла метиллаб, киздириб олинади:



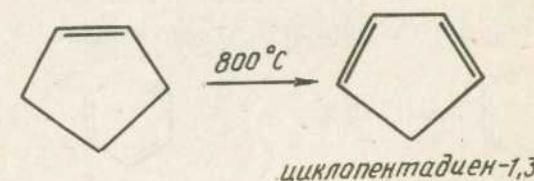
2. Монобромцикlopентанга ишкорнинг спиртли эритмасини таъсири эттириб олиш мумкин:



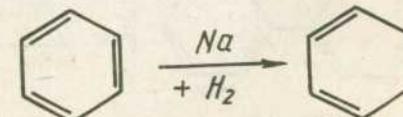
3. Бутадиен-1,3 га этилен таъсири эттириб, киздириб олинади:



4. Циклопентенни пиролиз килиб циклопентадиен олинади:



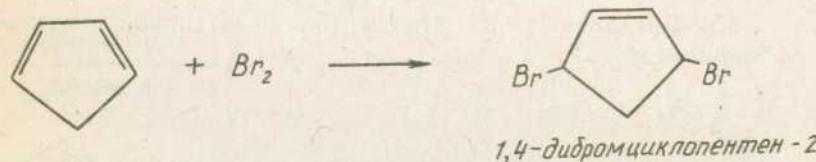
5. Циклогексадиен бензолнинг суюқ аммиакда натрий метали иштирокида кайтариб синтез килинади:



Түйинмаган циклик бирикмаларнинг қайнаш температураси түйинган бирикмаларнига ўхшашдир:

	$t_{\text{к}}^{\circ}\text{C}$		$t_{\text{к}}^{\circ}\text{C}$
цикlopентан	49,2	циклогексан	81
цикlopентен	44,0	циклогексен	83
цикlopентадиен	42,5	циклогексадиен	1,3. 83—84
		циклогексадиен	1,4. 81—82

Циклоалкенлар кимёвий реакцияга очик алефинлар каби (бирикиш реакциясига) киришади:



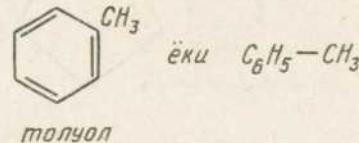
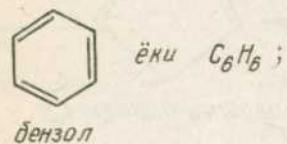
Таркибидаги учта күш бөг бўлган циклик бирикмаларни циклогексатриен-1,3, 5 ёки бензол дейилади.

VI БОБ

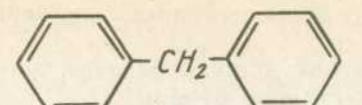
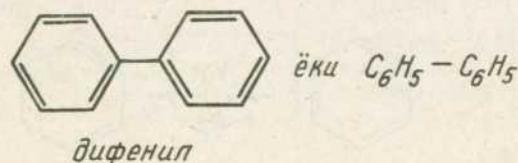
АРОМАТИК БИРИКМАЛАР [АРЕНЛАР]

Таркибидаги бензол ҳалкаси бўлган барча карбоциклик бирикмалар ароматик бирикмалар дейилади. Улар ўзларига физик ва кимёвий хоссага эгадирлар. Ароматик углеводородлар тузилиши жихатидан 3 та катта гурухга бўлинади.

1. Бир ядроли ароматик углеводородлар:



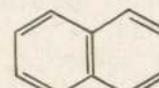
2. Икки, уч ва ҳоказо кўп ядроли ароматик углеводородлар:



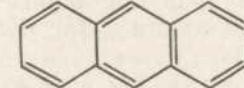
ёки $C_6H_5-CH_2-C_6H_5$

дифенилметан

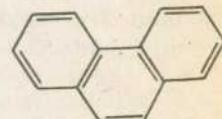
3. Конденсирланган ядроли ароматик углеводородлар:



нафталин



антрацен

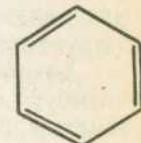
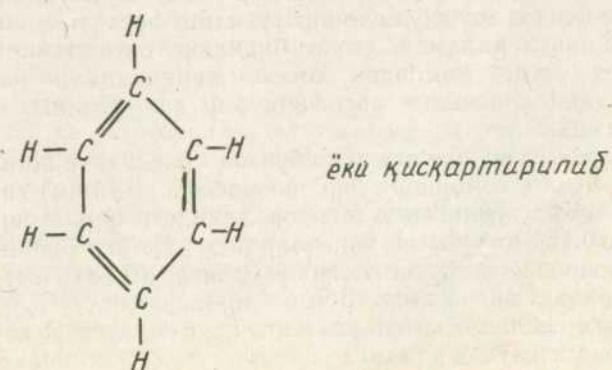


фенантрен

Бу углеводородлар таркибидаги битта ёки бир нечта Н ўрнига функционал группаларнинг алмашибидан ароматик альдегидлар, кетонлар, кислоталар ва ҳоказолар ҳосил бўлади:

а) Бир ҳалқали ароматик углеводородлар

Уларнинг умумий формуласи C_nH_{2n-6} . Масалан, бензол — C_6H_6 , толуол — $C_6H_5CH_3$ ксиол — $C_6H_4(CH_3)_2$ этилбензол — $C_6H_5-C_2H_5$ ва ҳоказо. Бензол ароматик бирикмаларнинг биринчи вакили бўлиб, уни 1825 йилда Фарадей кокс газидан ажратиб олган. Бензолни 1833 йилда Митчерлих бензой кислотани мўл оҳак иштирокида қуруқ ҳайдаб олган, унинг тузилиши эса 1865 йилдан бошлаб Кекуле таклифи бўйича куйидагича ифодалана бошлади:



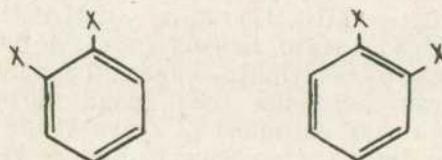
Кекуле бензолни тузилиши түғрисінде күйидаги фикрларни айтади:

- 1) бензол халкаси — циклик күренишда бўлади;
- 2) бензол халкаси жуда мустахкам бўлади;
- 3) бензол халкасида учта кетма-кет жойлашган қўшбог бор;
- 4) бензолдаги 6 та «Н» атоми бир хил кийматга эга.

Кекуленинг фикрича, бензол — циклогексатриен 1,3,5 күренишда бўлиб, унга иккита тузилиш формуласи мувофиқ келади. Бу структураларда бир-бирига ўтиб туриш холати кузатилади, яъни осцилляция содир бўлади, дейди:

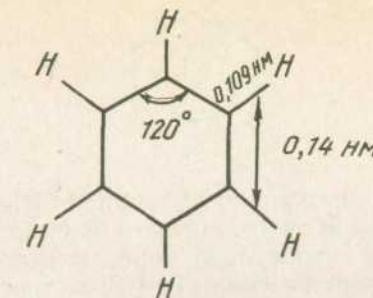


Кекуле формуласига биноан бензолда күйидаги иккита 0-изомер бўлиши керак:

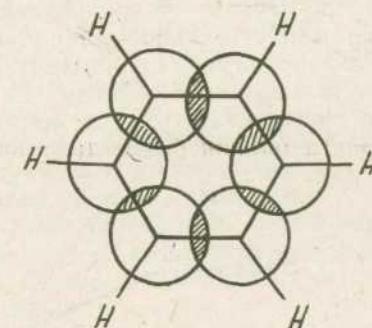


Лекин хозирда факат битта 0-изомер маълум. Шундай килиб, Кекуле бензол молекуласининг тузилиш формуласини түғри ифодалашига карамай, унинг бирикиши, оксидланиш реакцияларига жуда кийинлик билан киришишини ва углерод атомлари орасидаги масофани бир хил бўлишини тушунтира олмади.

Хозирги замон тушунчасига кўра бензол молекуласи ясси олтибурчакли бўлиб, томонлари бир хил масофа ($0,14 \text{ нм}$) га тенгdir. Бу масофа тўйинган углеводородлардаги бирламчи боғ узунлиги ($0,154 \text{ нм}$) билан алкенлардаги кўш боғ билан боғланган углерод — углерод боғи узунлиги ($0,134 \text{ нм}$) ўртасидаги оралиқ масофадир. Бензол молекуласида С — С боғи энергияси 490 кДж/моль га тенгdir. Бензолда С ва Н атомлари битта сатҳда ётади:



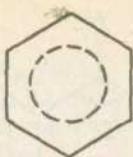
Бензол молекуласидаги барча углерод атомлари sp^2 гибридланиш холатида бўлади. Демак, углерод атомлари бир-бири билан sp^2 гибрид орбиталлар орқали боғланган:



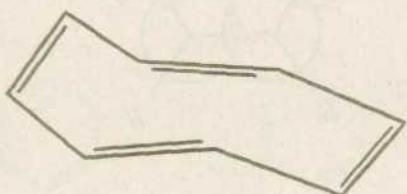
II-расм.

Бензолдаги углеводород атомлари иккиласида валентлик sp^2 холатда бўладилар. Натижада гибридланган орбиталлар оддий боғ (иккита С — С ва битта С — Н боғи) хосил киладилар, тўртинчи гибридланмаган $2p$ орбитал иккита кўшни углерод атомидаги $2p$ орбиталларни коғлайди. Бу эса молекулада бл-электронларни делокаллашишига олиб келади ва натижада электронлар 6 та ядроға тортилиб, молекуладаги боғларни мустахкамлайди ва молекулани баркарор қиласи.

Шундай қилиб, бензол молекуласидаги π -боғлар электрон будутларининг делокаллашиши натижасида молекуладаги олтига углерод атомининг кимёвий активлигини бир хилда бўлишилигига сабаб бўлади ва бензол молекуласида π -электронлар зичлигини бир хилда ифодалаш учун күйидаги формулалар тавсия қилинади:



Ароматик бирикмаларнинг баркарор бўлиши учун факат электрон буултларни делокализация бўлиши кифоя қилмайди, бунинг учун молекулада аник сондаги электронлар бўлиши керак. Уларнинг сони ($4n+2$) га тенг бўлиши керак. Бунда, масалан, $n=0,1,2,3$ хоказо бўлганида π -электронлар сони $2,6,10,14$ бўлиши мумкин. Масалан, бензол олтига π -электронга эга, $\pi=1$ бўлганда ана шу олти сонга Хюккел сони дейилади. Нафталинда $n=2$, демак, π -электронлар сони 10 га тенг бўлади. Шунинг учун нафталин ҳам ароматик хусусиятга эга. Ҳудди шунга ўхшаш гетероциклик бирикмалар ҳам ароматик хоссани намоён киласидар. Лекин бензолга ўхшаш циклик тузилишга эга бўлган ва ўзида 8 та π -электрон тутган циклооктатетраенда ароматик хусусият йўқ. Чунки бу бирикма ясси қурилишга эга эмас.

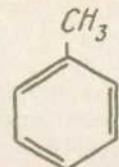


У тўйинмаган углеводородларга ўхшаб бирикиш ва калий перманганат таъсирида оксидланиш реакциясига киришади. Чунки циклооктатетраендаги углерод атомлари бензол углеродларига ўхшаб бир текисликда ётмайди. Шунинг учун унда ароматик хусусият йўқ.

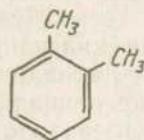
БИР ҲАЛҚАЛИ АРОМАТИК УГЛЕВОДОРДЛARНИНГ НОМЕНКЛАТУРАСИ ВА ИЗОМЕРИЯСИ

Бензол гомологларининг умумий формуласи C_nH_{2n-6} билан ифодаланади. Бензол молекуласидаги олтига водород бир хил кийматга эга бўлганилиги учун хоҳлаган битта водородни бирон-бир атом ёки группа атомларига алмаштирасак, факат битта бирикма хосил бўлади. Шунинг учун битта водород алмашган бензолда битта изомер бўлади.

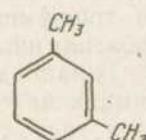
Масалан, монометил алмашган бензол хосиласини толуол (метил бензол) дейилади:



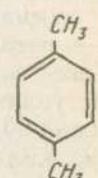
Бензол молекуласида иккита водород алмашинишидан уч хил (орта-, мета-, пара-) изомерлар хосил бўлади. Агарда бензол ҳалкасидаги 1 ва 2-углероддаги водородлар, яъни ёнма-ён турган водородлар бирон атом ёки атомлар группасига ўрин алмашган бўлса, орта изомер дейилади ва «о» ҳарфи билан белгиланади. Масалан, о-ксилол. Агарда бензол ҳалкасидаги 1 ва 3-углероддаги водородлар бирон атом ёки атомлар группасига ўрин алмашса, уларни мета изомер дейилади ва «м» ҳарфи билан белгиланади, масалан, м-ксилол. Агар бензол ҳалкасида 1 ва 4-углероддаги водородлар, яъни бир-бирига қарама-карши турган водородлар бирон атом ёки атомлар группасига ўрин алмашса, пара изомер дейилади ва «п» ҳарфи билан белгиланади, масалан, п-ксилол:



О-диметилбензол
(О-ксилол)



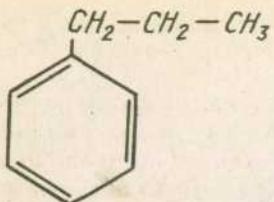
М-диметилбензол
(М-ксилол)



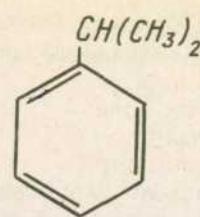
П-диметилбензол
(П-ксилол)

Баъзан орта, мета ва пара сўзлари ўрнига ракамлар билан ҳам ифодалаш мумкин, яъни 1,2-диметилбензол, 1,3-диметилбензол, 1,4-диметилбензол.

Ўринбосарларни нормал ёки изо-холатда бўлишига караб ҳам ароматик углеводородлар ҳар хил бўлиши мумкин:



пропилбензол



изопропилбензол

Бензол гомологларининг баъзиларини тасодифий тарихий ном билан ҳам номланади. Масалан, винилбензолни стирол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$), метилбензолни толуол ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$), диметил бензолни ксиол ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$), изопропил бензолни кумол ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}-\text{CH}_3)_2$ ва ҳоказо.

Ароматик радикаллар, ариллар дейилиб — Ar билан белгиланади.

Масалан:

C_6H_5 — фенил; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ — бензил,
 $\text{C}_6\text{H}_4 \diagup \text{CH}_3$ — толлил; $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=$ — бензилиден;
 C_6H_4 = фенилен ва ҳоказо.

АРОМАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ОЛИНИШИ

Бензол ва унинг гомологлари асосан тошкўмир ва нефтдан олинади. Тошкўмирни $1000-1200^{\circ}\text{C}$ да қуруқ ҳайдаш натижасида бир неча хил маҳсулотлар — кокс, кокс гази, аммиакли сув ва тошкўмир смоласи ҳосил бўлади. Кокс — металлургия саноатида ишлатиладиган ёкилғидир.

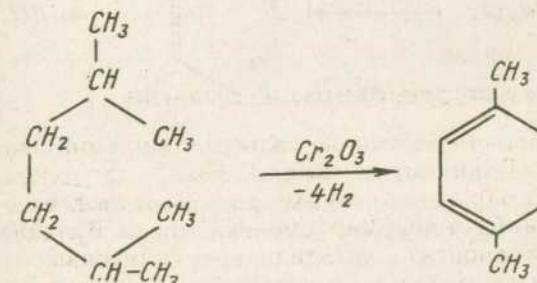
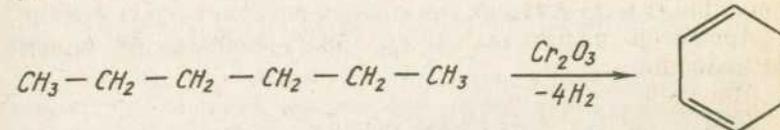
Кокс гази — газга ўхшашиб маҳсулотлар аралашмаси бўлиб, ундан смола, аммиак ва енгил мойлар олинади. Бу мойларни 60 % ини бензол, толуол ва бошқа углеводородлар ташкил киласди. Ҳозирги даврда бензолнинг 90 % и енгил мойлардан олинади. Тошкўмир смоласи тошкўмирнинг атиги 3 % ни ташкил этади, ундан 120 хилга яқин маҳсулотлар (фенол, нафталин, антрацен, пиридин, тиофен ва бошқалар) олинади.

Тошкўмир смоласини 170°C гача киздирилса бензол, толуол, ксиол ва бошқа енгил мойлар ҳосил бўлади. $170^{\circ}-230^{\circ}\text{C}$ гача киздирилса оғир мой — крезол, ксиленол, нафталин, хинолинлар ҳосил бўлади. $270-340^{\circ}\text{C}$ гача киздирсан, антрацен мойлар ҳосил бўлади. Ундан антрацен, фенантрен ва бошқа кўп ҳалқали углеводородлар олинади. Энг охирида колган каттиқ қолдигини пек дейилади.

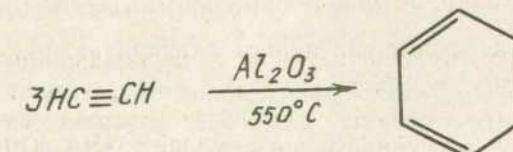
Пек асосан ёғоч материалларни — шпаллар ва бошқаларга шимдиришда ишлатилади, чунки у ёғочни чиришдан саклайди.

Ароматик углеводородларнинг иккинчи манбаи нефттир. Нефтнинг ўрта ва юкори ҳароратда ҳосил килинган фракциялари таркибида ароматик углеводородлар таҳминан 30 % гача миқдорда бўлади. Баъзида уларнинг миқдори 60 % ни ташкил этиши ҳам мумкин. Уларни асосан ҳайдаш ёки пиролиз килиш ва каталитик крекинглаш йўли билан олинади. Булардан ташқари, ароматик углеводородларни яна куйидаги синтетик усуслар оркали олиш мумкин:

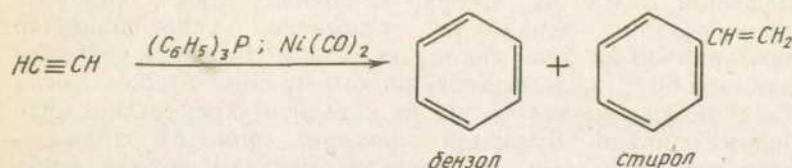
1. Нефтнинг енгил фракцияларини юкори ҳароратда ароматизация килиб олинади:



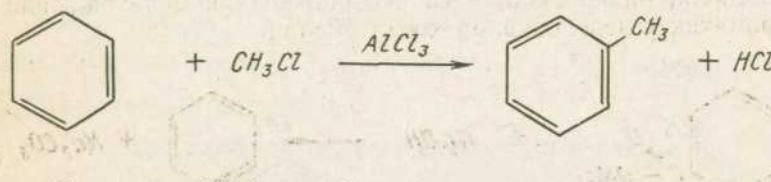
2 Ацетилен каторидаги углеводородларни ароматизация килиб олинади. 1876 йили М. Бертло ацетиленни киздирилган найчадан ўтказиб бензол олган:



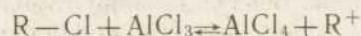
1927 йилга келиб Н. Д. Зелинский шу усул билан күпрөк миңдорда бензол олишга муваффак бўлган. 1948 йили В. Реппе катализатор сифатида карбонил никелни $\text{Ni}(\text{CO})_2$ ишлатиб бензол ва унинг гомологларини олган:



3. Ш. Фридель — Ж. Крафтс (1877 й.) реакцияси бўйича катализаторлар иштирокида бензолга галогени углеводородларни таъсир эттириб, унинг гомологларини олиш мумкин. Катализатор сифатида AlCl_3 , AlBr_3 , SbCl_4 , ZnCl_2 лар ишлатилади:



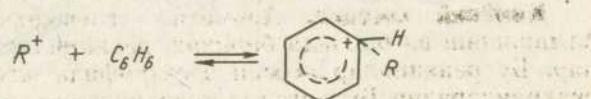
Реакциянинг биринчи боскичида галогеналкил катализатор иштирокида ионларни хосил қиласди:



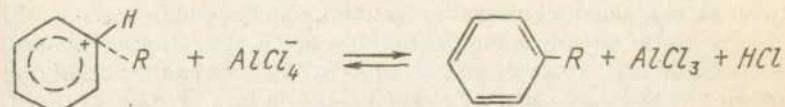
Хосил бўлган катион бензол билан π -комплексни ташкил қиласди:



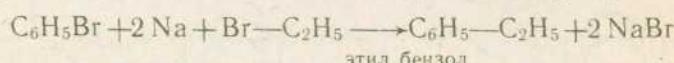
Бу ионнинг ароматик ядрога таъсири натижасида янги $\text{C}-\text{C}$ боғ хосил бўлади:



Реакциянинг охирги боскичида хосил бўлган σ -комплекс ўзидан протон чиқариб, баркарор маҳсулотга ҳиланади:

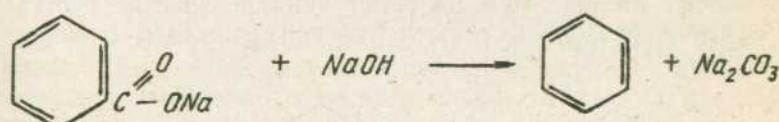


4. Вюрц-Фиттиг реакцияси. Ароматик галоидли бирикмалар ва галоидалкил аралашмасига натрий метали таъсир эттирилганда бензолнинг гомологлари хосил бўлади:



Бу реакцияга хлорли бирикмаларга нисбатан бромли ва юдли бирикмалар осонрок киришади.

5. Ароматик карбон кислоталарнинг тузларини ўювчи ишкорлар билан киздирилса, декарбоксилланиш натижасида ароматик углеводородлар хосил бўлади:



Физик хоссалари. Бензол ва унинг гомологлари суюклик, маҳсус хидли, баъзилари каттиқ моддалардир. Молекуляр массаси ортиб бориши билан кайнаш температуралари ҳам ортиб боради. O -изомерларининг кайнаш температураси n ва m -изомерларнига караганда юкоридир. Уларнинг солишибирма оғирлиги сувникидан енгил, сувда эримайдилар, лекин органик эритувчиларда яхши эрийди.

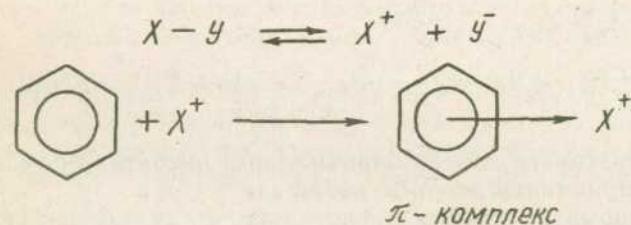
УБ-спектрда ароматик углеводородларнинг ютилиш чизиги 180—300 нм оралигига бўлади. ИК-спектрда ароматик углеводородлар қўйидаги тўлқин чизиклари йўллар билан тавсифланади: бензол ҳалкасидаги $\text{C}-\text{H}$ валентлик боғлар тўлқини 3000 cm^{-1} .

$\text{C}-\text{C}$ ароматик боғлар тўлқини $1600-1500 \text{ cm}^{-1}$.

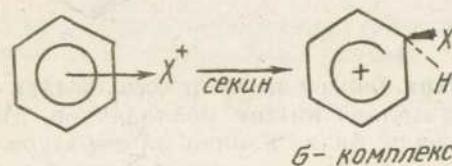
Қимёний хоссаси. Ароматик углеводородлар, асосан алмашиниш ва баъзиди бирикиш реакцияларига киришадилар. Бу реакциялар асосан электрофиль алмашиниш (S_E) реакцияларидир. Буларга галогенланиш, нитроланиш, сульфотаниш, алкилланиш ва ацилланиш реакциялари киради.

Ароматик углеводородлардаги электрофиль алмашниш реакцияси механизми этилен катори углеводородлари электрофиль бирикиш реакцияси механизмига ўхшашир. Ҳар иккى ҳолатда хам реакция ионли механизмда, уч боскичда боради.

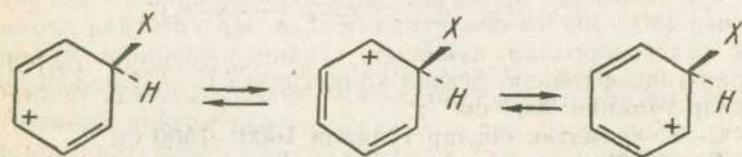
Реакциянинг биринчи боскичда бензолдаги күзгалувчан π -электронлар хужум килаётган мусбат зарядли заррача билан тезда π -комплекс хосил қиласи. Бунда хужум килаётган мусбат зарядли заррача бензолдаги олтига π -электронлар билан боғланади:



Иккинчи боскичда π -комплекс σ -комплексга ўтади. Бунда системадаги олтига π -электроннинг иккитаси С — Х ковалент боғ хосил қилиш учун ажралиб чикади. Қолган түртта π -электрон бензолдаги бешта углерод атомлари орасида бўлинади:

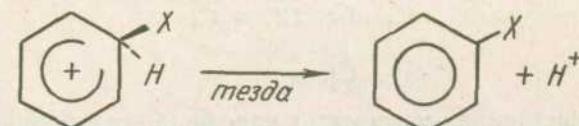


Хосил бўлган σ -комплекснинг пентадиенил катиони кўринишида куйидагича ифодалаш мумкин:



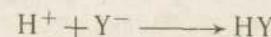
σ -комплекс оралиқ маҳсулот бўлиб, ароматик хусусиятга эга бўлмаган карбкатиондир. Чунки улардаги олтига углероддан биттаси тўйинган бўлиб, sp^3 гибридлангандир,

қолган бешта углерод атомлари sp^2 гибридланган иккиласи валентлик ҳолатидадир. Тўйинган углерод атомидаги X ва H атомлари бензол ҳалқасига нисбатан перпендикуляр текисликда жойлашган бўлади. σ -комплекс тезда ўзидан протонни ажратиб чикариб яна ароматик тузилиш ҳолатига ўтади:

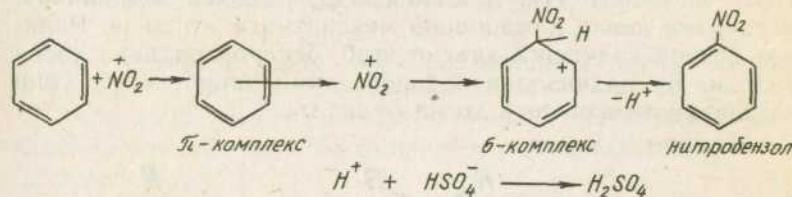


$\sigma\text{-КОМПЛЕКС АЛМАШГАН БЕНЗОЛ}$

Бунда углерод sp^3 гибридланган ҳолатдан sp^2 ҳолатга ўтади. Бу электрофиль алмашниш реакциясида учинчи боскич хисобланади. Ажралиб чикаётган протон reaction аралашмадаги Y^- анион билан боғланади:



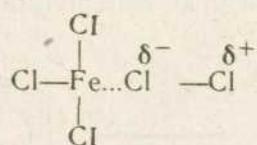
Cl_2 , Br_2 , HNO_3 , H_2SO_4 , $HOCl$, $HOBr$ ва бошқалар бензол билан ўрин олиш реакциясига киришадилар. Масалан, бензолни нитролаш реакцияси кўйидаги механизмда боради:



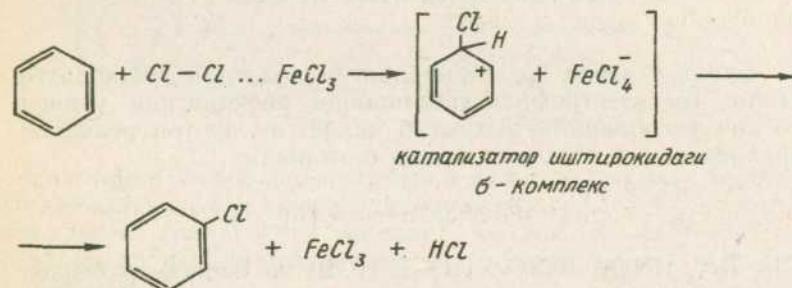
Бензол ва унинг гомологларига катализаторлар ($AlCl_3$, $FeCl_3$, $AlBr_3$) иштирокида галоген таъсир эттирилса, дастлаб битта, кейин иккита ва ҳоказо ҳамма водородлар галогенга ўрин алмашниши мумкин. Бунда олдин катализатор галоген билан ўзаро таъсири натижасида $FeCl_4^-$ ва Cl^- ионларини хосил қиласи:



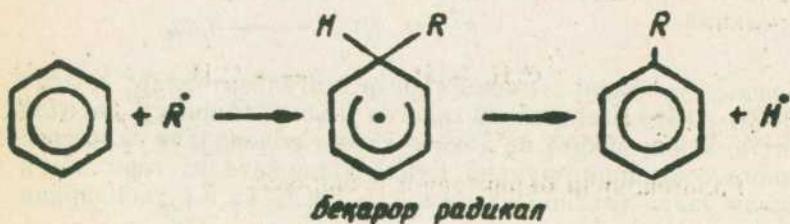
Аммо бунда эркин Cl^- иони хосил бўлмайди, яъни фақат катализатор хлорни кутблайди. Натижада хлор молекуласидаги иккинчи хлор атоми мусбат зарядга эга бўлади, унинг электрофиллиги ортади:



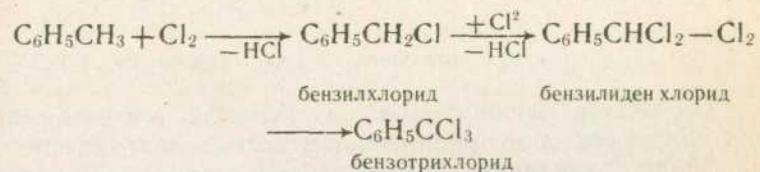
Электрофиль заррача ароматик ядро билан таъсирилашади:



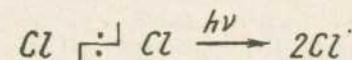
Радикалли механизм бўйича борадиган алмашиниш реакциялари УБ-нурлар ёки маҳсус инициаторлар ёрдамида боради. Бу реакцияда радикаллар ҳалканинг ҳамма ҳолатига (орта ва пара) ҳужум қиласиди. Радикал алмашиниш механизми ионли алмашиниш механизмига ўхшайди. Радикал бензол ҳалкасига таъсири этиб, бекарор радикал хосил қиласи. Бу радикалдан водород атоми чиқиб кетиб, ўрин алмашиниш маҳсулоти хосил бўлади:



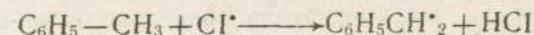
Толуол ёки бошқа алкил бензолларга ёруғлик таъсирида буғ ҳолатда галоген таъсири эттирасак, радикалдаги водород чисобига алмашиниш реакцияси боради:



Реакция радикал алмашиниш механизми бўйича боради, яъни ёруғлик нури таъсирида хлор молекуласи иккита хлор радикалини хосил қиласи:



Бу эркин радикал толуол молекуласидаги битта водородни ўзига бириктириб, бензил радикалини хосил қиласи:

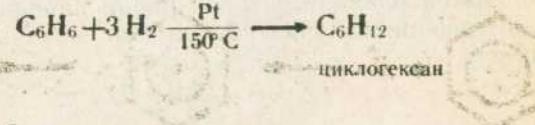


Бензил радикали эса ўз навбатида хлор молекуласи билан ўзаро таъсирилашиб, аралкилгалогенид ва хлор радикалини хосил қиласи:

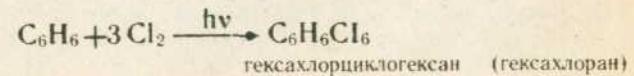


Бу реакция давом этиб радикалдаги барча водород атомлари галогенга алмашиниши мумкин.

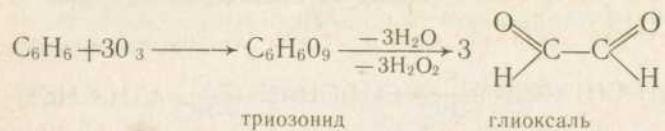
Ароматик углеводородлар бирикиш реакциясига анча кийин киришадилар. Масалан, водород билан гидрогенлаш реакцияси:



Галогенларни бириктириш реакцияси:



Озон молекуласини бириктириш реакцияси:



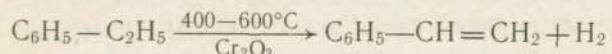
Юкоридаги реакцияларда уч молекула реагентни бириктириши бензолни түйинмаганлигидан далолат беради.

Айрим вакиллари. Бензол — C_6H_6 ўзига хос хидли, рангиз суюклик $80,1^\circ\text{C}$ да қайнайды, сувда кам эрийди. Бензол ҳар хил кимёвий махсулотларни — нитробензол, хлорбензол, анилин, фенол ва стирол ишлаб чиқаришда асосий хомашё хисобланади. Асосан эритувчи сифатида ишлатилади.

Толуол (метилбензол) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$ — ўзига хос хидли рангиз суюклик, сувдан енгил. Толуол асосан капролактам толасини олишда, бўёклар, доривор ва портловчи моддалар тайёрлашда ишлатилади.

Ксилол (диметилбензол) — $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$. Техникксилол ксилолнинг *O*-, *M*- ва *n*-изомерлари аралашмасидан иборатдир. *O*-кисол фталат ангидридни ва *n*-ксилол терефталат кислотани олишда ишлатилади. Бу моддалардан эса синтетик тола — лавсан тайёрланади.

Этилбензол $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_2\text{H}_5$ рангиз суюклик, асосан стирол олишда ишлатилади:



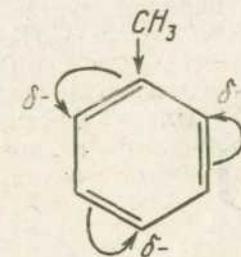
Винилбензол-стирол $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH}_2$ — сувда эримайдиган ўзига хос хидли рангиз суюклик, яхши полимерланади. Уни полимеризацияяга учратиб, молекуляр массаси $20000 - 200000$ бўлган полистирол — тиник полимер пластмасса олинади. Стирол билан дивинил аралашмасини полимеризацияяга учратиб синтетик каучук бутадиенстирол олинади.

АРОМАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАР ЎРИНБОСАРЛАРИНИНГ КЛАССИФИКАЦИЯСИ

ЎРИНБОСАРЛАРНИНГ ЙУНАЛТИРУВЧИ ТАЪСИРИ ҲАҚИДА ТУШУНЧА

Бензол молекуласидаги π -электронлар зичлиги барча углерод атомлари орасида бир хил тақсимланган бўлади. Агарда бензол ҳалқасида битта ўринбосар бўлса, π -электроннинг бир хил тақсимланиши бузилади. Бунинг натижасида бензол ҳалқаси нисбатан кутбланади ва хужум қиласидан реагент бензол ҳалқасининг биронта холатига бориб алмашади. Демак, бензол ҳалқасидаги углерод атомларини реакцияга киришиш кобилияти факат хужум қилаётган реагентнинг табиатига эмас, балки бензол ҳалқасидаги ўринбосарларнинг турига ва холатига ҳам боғлик бўлади. Ўринбосарларнинг турига қараб кейинги хужум қилаётган реагент (атом ёки группа атомлар) маълум йўналишда алмашади. Буни ориентация коидаси дейлади. Ҳамма ўринбосарларни иккитаурга бўлиш мумкин.

I. Биринчи тур ўринбосарлар (ориентаторлар)га OH , OR , OCOR , SH , NH_2 , NHR , NR_2 , R ва галогенлар киради. Бу ўринбосарлар электрон зичлигини ҳалқа томон силжитадилар, яъни улар электрондонор хоссасига эгадир. Улар бензол ҳалқасига электрофильт реагентларнинг киришини осонлаштириб, ўрта ва пара холатларга йўналтирадилар, бензол ҳалқасини активлаштирадилар. Нуклеофиль реагентлар таъсирида алмашниш реакцияси анча қийин боради ва реагент мета холатга йўналади. Толуол молекуласида электронлар зичлиги қўйидагича тақсимланади:

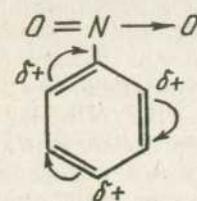


Метил группасининг мусбат индуктив эффекти туфайли бензол ядросида орта- ва пара холатларда электронлар зичлиги ортади.

2. Иккинчи тур ўринбосарлар (ориентаторлар)га NO_2 .

SO_3H , $\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$, COR , COOH , COOR лар киради. Бу

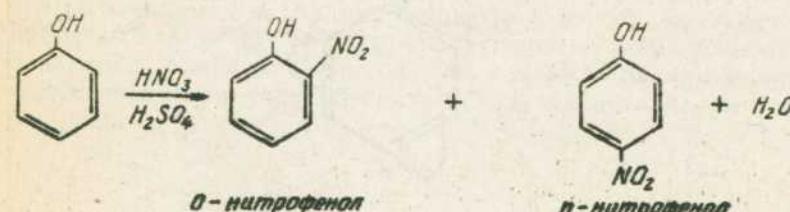
ўринбосарлар бензол халкасидан электрон зичлигини ўз томонига силжитадилар, яъни улар электроакцептор хусусиятига эгадирлар. Улар бензол халкасининг активлигини камайтирадилар ва электрофиль реагентларнинг киришини кийинлаштирадилар, кейинги кираётган ўринбосарларни эса факат мета-холатга йўналтирадилар. Нитробензол молекуласидаги нитрогруппа халқада электрон зичлигининг тортилиши натижасида унга нисбатан орта-ва пара холатларда электрон зичлигини камайтиради:



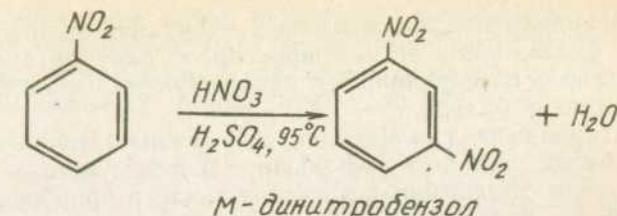
Демак, бензол халкасида водород алмашиниши маълум коида асосида борар экан. Реакциянинг бориши ҳужум килаётган реагентга ва ўринбосарларга боғлик.

Кўйида шундай реакцияларнинг баъзиларини кўриб чиқамиз.

а) ўринбосарлар биринчи турга мансуб ва реагент электрофиль бўлса:

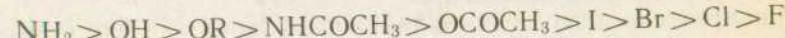


б) ўринбосарлар иккинчи турга мансуб ва реагент нуклеофиль бўлса:

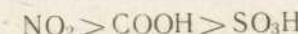


Ўринбосарларни йўналтириш (ориентация) хусусиятига караб қўйидаги қаторда жойлаштириш мумкин:

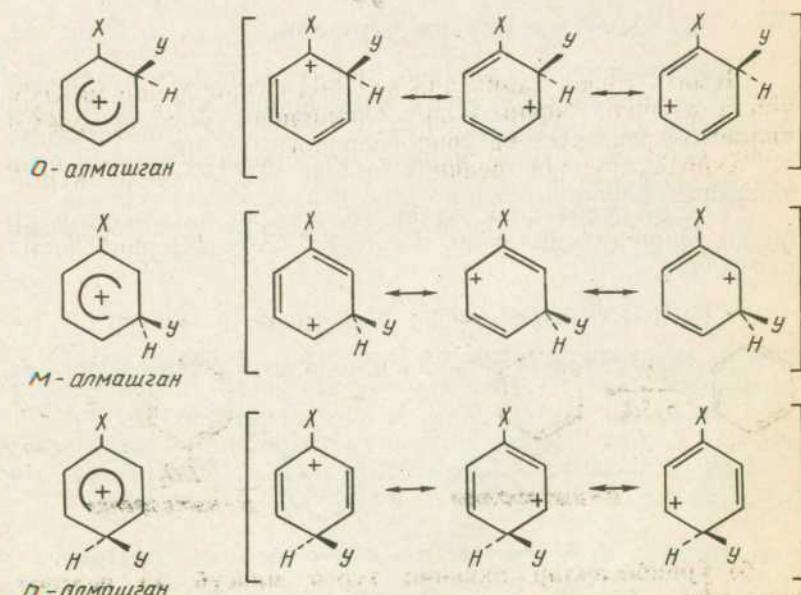
I. тур ўринбосарлар:



II. тур ўринбосарлар



Битта водород алмашган бензолнинг электрофиль реагент билан ўзаро таъсири натижасида қўйидаги тузилишдаги σ -комплексларни хосил қилиши мумкин:



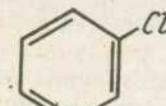
Агарда бензол халқасидаги X — биринчи группа ориентатори бўлса, унда янги ўринбосар У нинг орта ва пара холатларда алмашиниши куладайдир. Чунки бунда σ -комплекс анча турғун бўлади.

Агарда бензол халқасидаги X — иккинчи группа ориентатори бўлса, унда янги ўринбосар — У факат мета — холатда алмашади. Чунки бунда электрон зичлиги ўринбосар томон силжиган бўлади. Яъни σ -комплекснинг мусбат заряди ошмайди.

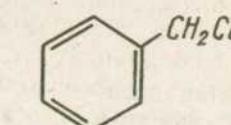
АРОМАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ГАЛОГЕНЛИ, СУЛЬФО-ВА НИТРО-ХОСИЛАЛАРИ

а) Галогенли хосилалар

Ароматик ядрода ёки ён занжирда битта ёки бир нечта галоген бўлган органик бирикмаларга ароматик углеводородларнинг галогенли хосилалари дейилади.



хлорбензол

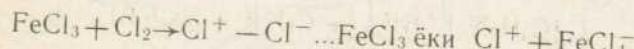


бензил хлорид

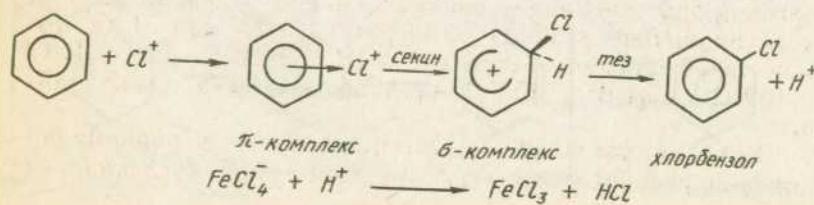
Олиниш усуллари

Реакция шароитига караб, галоген ядродаги водородга ёки ён занжирдаги водородга алмашиниши мумкин. Агарда реакцияни катализаторлар ($FeCl_3$, $AlCl_3$, $SbCl_3$) иштироқида олиб борилса, бунда ядрода электрофиль алмашиниш реакцияси боради.

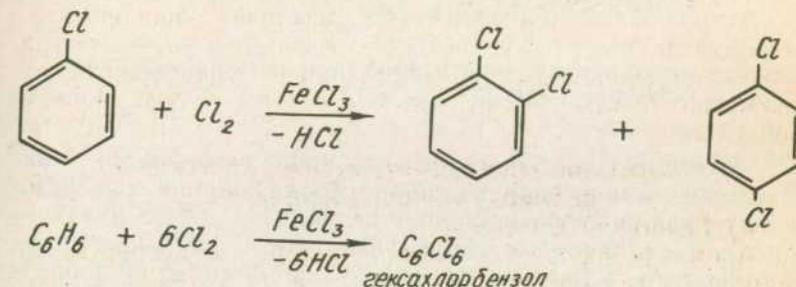
Реакция жараёнида олдин галогенлар катализаторлар билан ўзаро таъсирилашиб, $FeCl_4^-$ ва Cl^+ ионларини хосил киладилар:



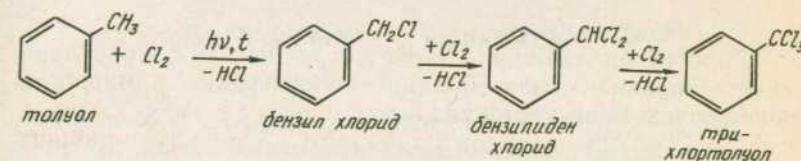
Сўнгра галогенланиш реакцияси куйидаги механизм бўйича боради.



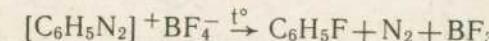
Агар реакцияни давом эттирасак, галоген (биринчи тур ўринбосар бўлганлиги учун) ўзига нисбатан орта ва пара холатларда алмашинади, кейинчалик колган водород атомлари холи галогенга алмашиниши мумкин:



Галогенланиш реакцияси ёруғлик таъсирида иситиш билан олиб борилса, реакция ён занжирдаги водород хисобига боради. Толуол ёки бошқа алкилбензоллар ёруғлик ва ҳарорат таъсирида хлорланса, галогенлаш факат алкил группа водородлари хисобига боради. Реакция радикал механизм бўйича боради:



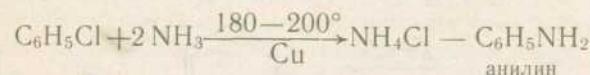
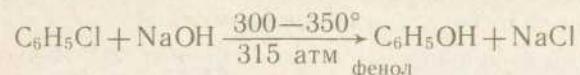
Ароматик бромли ва фторли бирикмаларини диазобирикмалардан олиш мумкин:



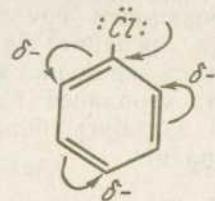
Физик хоссалари. Галогенли ароматик бирикмалар юкори температурада қайнайдиган суюклик, сувда эримайди, органик эритувчиларда эриди. Уларнинг F, Cl, Br ва J ли хосилаларининг қайнаш температураси F дан J га томон ошиб боради. Масалан, C_6H_5F — $85^\circ C$ да, C_6H_5Cl — $132^\circ C$; C_6H_5Br — $156^\circ C$ ва C_6H_5J — $189^\circ C$ да қайнайди.

Кимёвий хоссалари. Ароматик галогенли бирикмалар кимёвий реакцияларга алифатик галогенлар хосилаларига

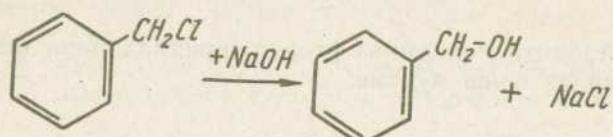
нисбатан анча пасив бўлиб, факат киздириш ва босим натижасида алмашиниш реакциясига киришиши мумкин:



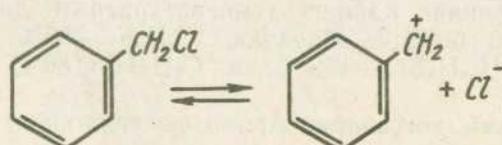
Ароматик галогенини хосилаларнинг алмашиниш реакцияларига кийин киришинининг сабаби, биринчидан, резонанс туфайли электронларнинг делокалланиши ва иккинчидан, углерод атомини гибридланишидаги фарқдир. Булар ўз навбатида σ -боғнинг турлича бўлишига сабаб бўлади;



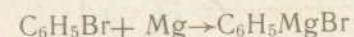
Галоген ён занжирда жойлашган бензол гомологлари, яъни аралкил галогенидлар нуклеофиль алмашиниш реакциясига осон киришадилар:



Бунда галогеннинг кўзгалувчанигини галоген ажралиб чиккандан сўнг колган катионнинг турғулиги билан тушунириш мумкин:



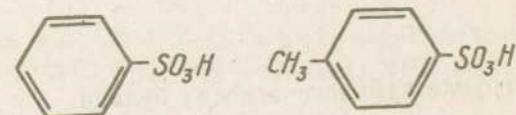
Ароматик углеводородларнинг бромли ва йодли хосилалари магний метали билан металлорганик бирикма — Гринъяр реактивини хосил килади:



Гринъяр реактиви кўпгина органик бирикмаларни синтез килишда ишлатилади. Хлорбензол ҳар хил органик бирикмалар (фенол, бўёқ ва бошкалар) ни синтез килишда, бензилхлорид эса бензил спиртини ва бензой кислотасининг мураккаб эфирларини олишда ишлатилади;

б) ароматик қатордаги сульфокислоталар

Бензол ҳалкасидаги битта ёки бир нечта водород атомларининг сульфо ($-\text{SO}_3\text{H}$) группага алмашинишидан хосил бўлган органик бирикмаларга *ароматик сульфобирикмалар* деб айтилади. Шунингдек, сульфобирикмалар сульфокислоталар деб ҳам юритилади. Масалан:



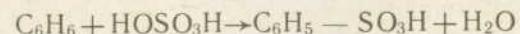
сульфобензол

p-сульфотолуол

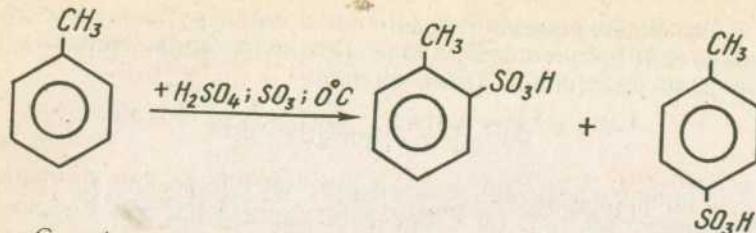
Ароматик сульфобирикмаларда сульфогруппадаги олтингугурт атоми ҳалкадаги углерод атоми билан бевосита боғланган бўлади.

Олиниши

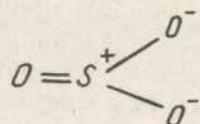
Ароматик углеводородларнинг сульфолаш реакцияси концентранган сульфат кислота (94—96 % ли) иштирокида $120^\circ - 160^\circ\text{C}$ да киздириб ёки олеум ва 5 фоиз SO_3 аралашмаси таъсирида олиб борилади. Сульфоланиш реакцияси типик электрофиль алмашиниш реакциясидир:



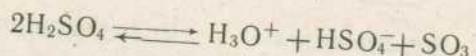
Бензолга нисбатан толуол сульфокислоталарни осон хосил килади:



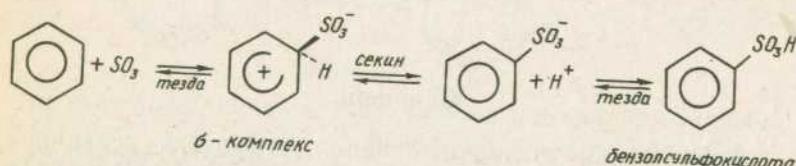
Сульфолаш реакциясида хужум килувчи, яъни сульфоловчи агент олтингугурт ангидриди SO_3 дир. Бу молекулада олтингугурт атоми нисбатан мусбат зарядланган бўлади:



SO_3 группа қўйидагича ҳосил бўлади:



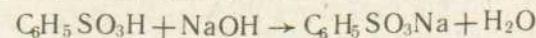
SO_3 кучли электрофиль ҳоссага эга бўлиб, ундаги олтингугурт атоми ароматик ҳалқадаги π -электронлар системасига хужум килади ва натижада σ -комплекс ҳосил бўлади:



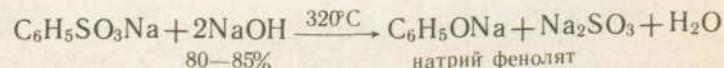
Сульфолаш реакциясини давом эттирасак, ди-ва три- сульфобирикмалар ҳосил бўлади (сульфо группалар ўзаро мета ҳолатда жойлашади).

Физик ҳоссалари. Ароматик сульфобирикмалар кристалл модда бўлиб, сувда яхши эрийдилар. Органик эритувчиларда эримайдилар, гигроскопик, очик ҳавода суюкландади.

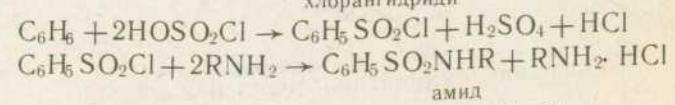
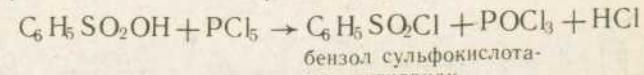
Кимёвий ҳоссалари. Ароматик сульфокислоталар кучли кислота ҳисобланадилар. $\text{pK}_a \approx 0.4$. Улар ишкорлар билан реакцияяга киришиб, туз ҳосил киладилар:



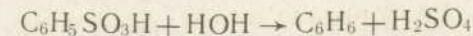
Ҳосил бўлган тузни ишкор иштирокида юкори температурада киздирилса, натрий фенолят ҳосил бўлади:



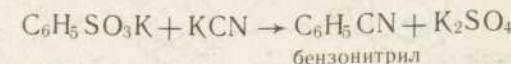
Ароматик сульфокислоталардан карбон кислоталар каби тўғридан-тўғри амидлар, эфиirlар ва бошқа ҳосилалар олиб бўлмайди. Шунинг учун олдин ароматик сульфокислотанинг хлорангидриди олинади. Сўнгра ундан қўйидаги реакциялардан фойдаланиб амидлар ва эфиirlар олинади:



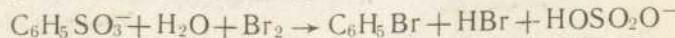
Ароматик сульфокислоталар гидролизланиш реакциясига киришадилар:



Сульфокислоталардан нитриллар олиш мумкин:



Сульфогруппа бромга ўрин алмашиниши мумкин:

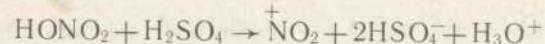


Бензолсульфокислота — $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ кристалл модда, сувда яхши эрийди, бензолда эса ёмон эрийди. Сувсиз бензолсульфокислота $171-172^\circ\text{C}$ да суюкландади. Асосан фенол олишда ишлатилади.

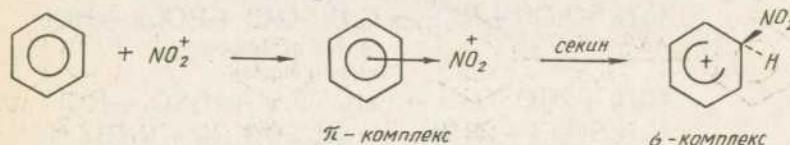
в) ароматик қатордаги нитробирикмалар

Бензол ҳалқасида битта ёки бир нечта водороднинг нитро — NO_2 группага алмашинишидан ҳосил бўлган би-

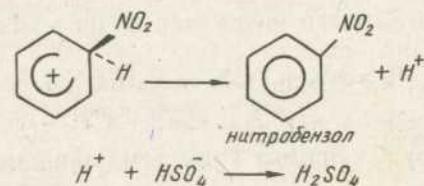
рикмаларга ароматик углеводородларнинг нитробирикмалари деб айтилади. Нитрогруппа бензол ядроси билан боғланган холатда ва ён занжирда жойлашган бўлиши мумкин. Нитролаш реакцияси нитроловчи агент иштирокидаги амалга оширилади. Нитроловчи агент концентранган нитрат ва сульфат кислоталар аралашмасидан ҳосил бўладиган нитроний катионидир (NO_2^+):



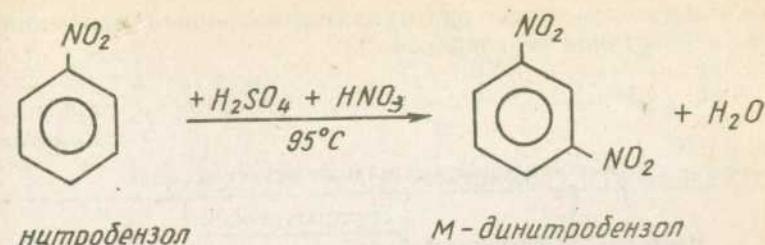
Нитролаш электрофиль алмашини шиккадир. Нитроний катионининг ароматик ядрога хужуми натижасида оддин π -комплекс ҳосил бўлади, сўнгра у σ -комплексга ўтади:



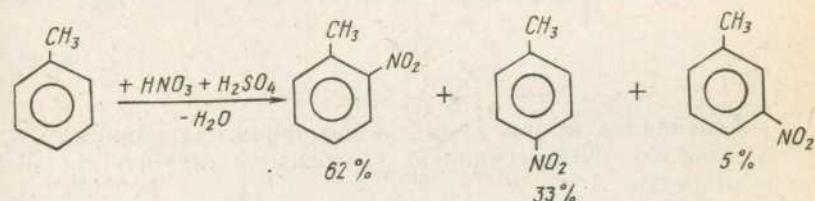
σ -комплексда нитрогруппа битта углерод атоми билан ковалент боғ орқали боғланган бўлади. Кейин ундан тезда протон ажралиб чишиб, барқарор реакция ҳосилоти — нитробензол ҳосил бўлади:



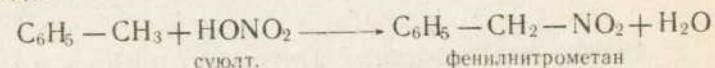
Сульфат кислота катализатор вазифасини бажаради ва нитроний ионини ҳосил килишда сабабчи бўлади (бу мақсадда одатда 90% ли сульфат кислота ишлатилади). Нитрогруппа иккинчи тур ўринбосар бўлгани учун иккинчи нитрогруппани киритиш анча қийин шароитда амалга ошади (тутовчи HNO_3 ва конц. H_2SO_4) ва нитро группа мета холатга бориб ўрин алмашинади:



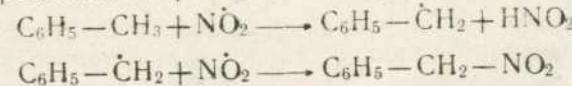
I тур ўринбосарлар нитроланишни осонлаштируса, II тур ўринбосарлар нитролаш реакцияни қийинлаштиради. Толуолни нитролаш реакцияси бензолникига нисбатан 24 маротаба тез боради:



Толуолга 100—150°C да суюлтирилган нитрат кислота таъсир эттирилса, реакция ён занжирдаги водород ҳисобига боради:



Бу реакция радикал механизм бўйича боради ва NO_2 радикали нитролаш агенти бўлиб ҳисобланади:



Бензил хлоридга натрий нитрат таъсир эттириб, фенилнитрометан олиш мумкин:



Физик ҳоссаслари. Ароматик мононитробирикмалар ўзига хос ҳидли суюклик ёки қаттиқ қоддалардир. Нитробензол — аччик данак ҳидига ўхшаш ҳидга эга, заҳарли, сувда эримайди; лекин ўзи яхши эритувчидир.

4- жадвалда баъзи бир ароматик нитробирикмаларнинг физик хоссалари келтирилган.

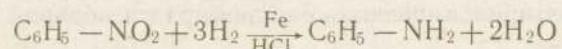
4- жадвал

Ароматик нитробирикмаларнинг физик хоссалари

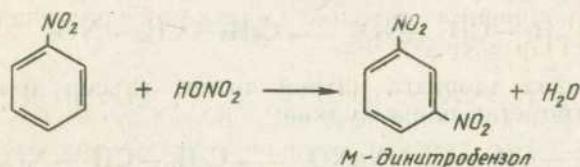
Номи	Формуласи	Температураси, °С		Зичлиги, D_4^{20}
		суюкла-ниш	қайнаш	
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	5,7	210,9	1,203
o-Динитробензол	$C_6H_4(NO_2)_2$	118	319	1,565 17°C
m-Динитробензол	$C_6H_4(NO_2)_2$	89,6	302,8	1,566 30°C
p-Динитробензол	$C_6H_4(NO_2)_2$	173—174	299	1,625

Кимёвий хоссалари. Ароматик нитробирикмаларнинг кимёвий хоссаси NO_2 группаси ва бензол ҳалкаси билан ифодаланади.

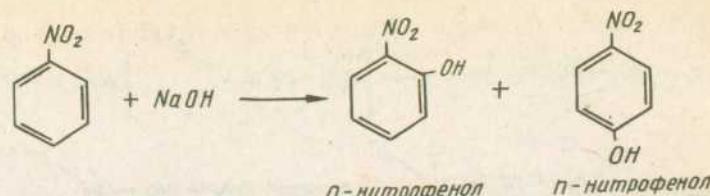
1. *Қайтарилиши реакцияси.* Бу реакция 1842 йили Н. Н. Зинин томонидан амалга оширилгани учун у шу олим номи билан юритилади:



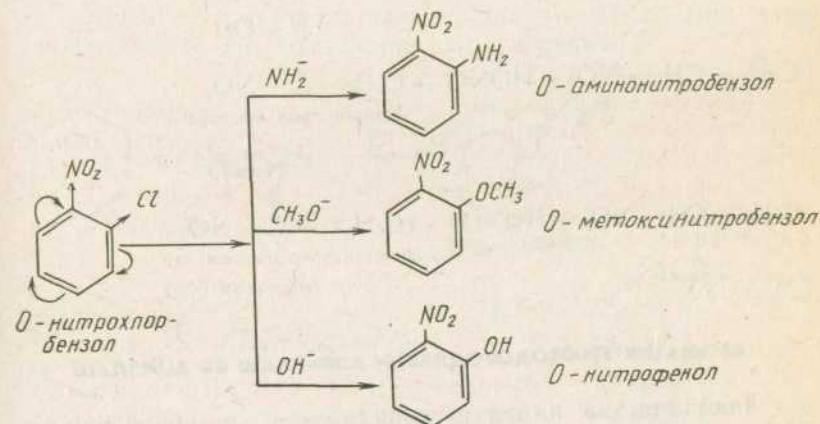
2. *Алмашиниш реакцияси:* а) электрофиль алмашиниш реакциясида нитрогруппа янги ўринбосарнинг ядрога келишини кийинлаштиради (*m*-холатга йўналтиради):



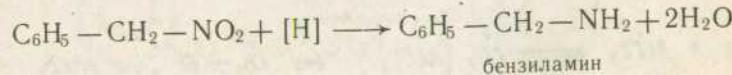
б) нуклофиль алмашиниш реакциясида нитрогруппа янги ўринбосарни орта ва пара холатга келишини осонлаштиради:



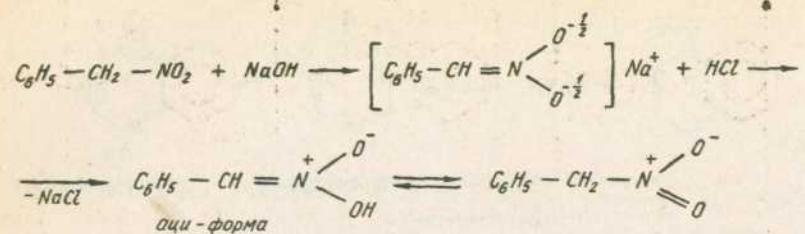
Агар бензол ҳалкасидаги хлор атоми нитрогруппага нисбатан *o*-ёки *p*-холатларда жойлашган бўлса, галоген жуда кўзгалувчан бўлади ва нуклеофиль агентлар билан осон ўрин алмашинади:



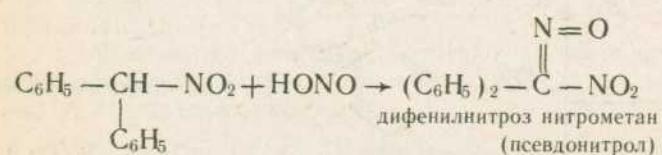
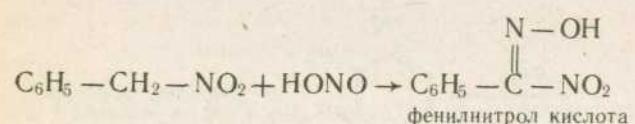
Нитрогруппа ён занжирида жойлашган ароматик алифатик нитробирикмалар водород билан қайтарилинида аминобирикмалар хосил бўлади:



Нитрогруппа кучли электроманфий бўлгани учун фенилнитрометандаги *α*-холатдаги водороди анча кўзгалувчандир. Шунинг учун ишкор таъсирида *aci* — нитробирикматази хосил бўлади:

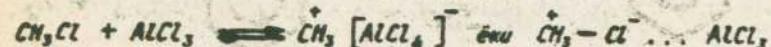


Нитробензолда бундай аци-форма бўлмайди. Харачтан водороди бўлган бирламчи ва иккиламчи нитробирикмалар нитрат кислота билан реакцияга киришиб, нитроза нитробирикмалар хосил килади:

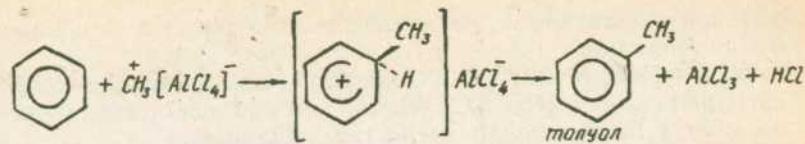


АРОМАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАРНИ АЛКИЛЛАШ ВА АЦИЛЛАШ

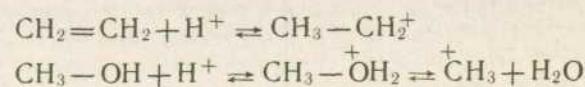
Алкиллаш ва ациллаш реакциясида ароматик ядрога тўғридан-тўғри алкил ва ацил группасини киритиш мумкин (Фридель — Крафтс реакцияси). Бунда ароматик углеводородга галогеналкилни AlCl_3 катализаторлигига таъсир этириб олинади. Реакциянинг биринчи боскичида катализатор галогеналкил билан реакцияга киришиб, мусбат зарядли катион хосил килади:



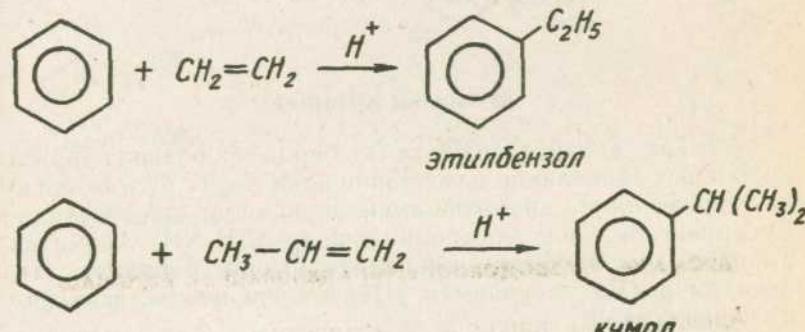
Хосил бўлган катион бензолга электрофиль сифатида ҳужум килади ва σ -комплекс хосил килади. Реакция сўнгидага хосил бўлган карбоний иони ўзидан протон чиқариб, турғун холатга ўтади:



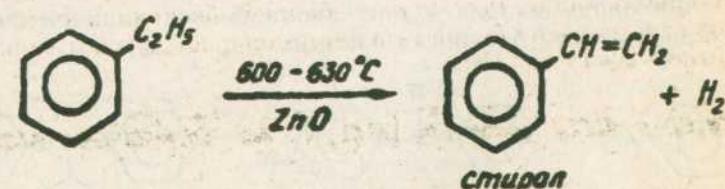
Катализатор сифатида AlCl_3 дан ташкари FeCl_3 , BF_3 , AlBr_3 , SbCl_4 , ZnCl_2 ларни ҳам ишлатиш мумкин. Агар алкилловчи агент сифатида галоген алкил алкенлар ёки спиртлар ишлатилса, юкорида кўрсатилганек мусбат зарядли катионлар хосил бўлади:



Худди шу реакциялардан фойдаланиб этилбензол, изопропил бензол ва ҳоказоларни олиш мумкин:



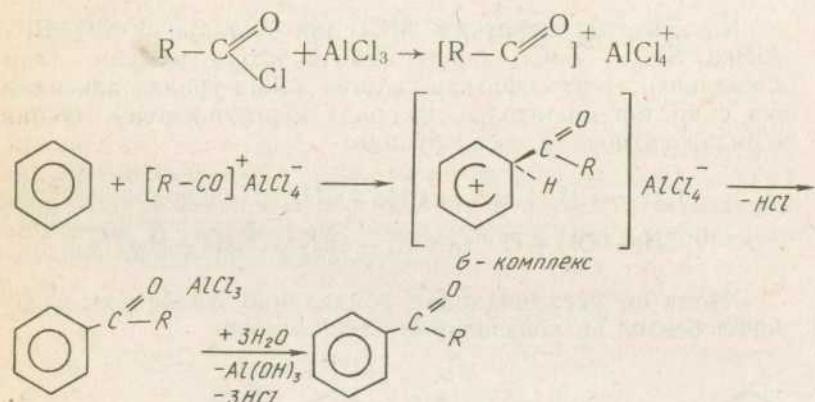
Этилбензол стирол олишда асосий хомашё ҳисобланади:



Стирол, асосан синтетик каучук ва пластмасса олишда ишлатилади. Ациллаш реакциясида ацилловчи агент сифатида органик кислоталарнинг ангидриidlари (ёки хлорангид-

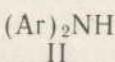
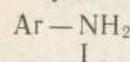
риллари) ишлатилади, катализатор сифатида эса AlCl_3 дан фойдаланилади.

Катализатор иштирокида кислота ангидриди ёки хлорангидриди олдин $[\text{R}-\text{CO}]^+\text{AlCl}_4^-$ — π -комплекс хосил бўлади, сўнг у бензол билан ўзаро таъсирашади.

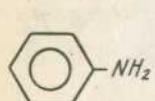


АРОМАТИК АМИНЛАР

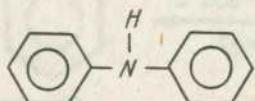
Аммиак таркибидаги битта ёки бир нечта водород ўрнига ароматик радикалнинг алмашинишидан хосил бўлган органик бирикмаларга ароматик аминобирикмалар деб айтилади. Буларнинг биринчи вакили анилиндир $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Ароматик аминлар хам алифатик аминларга ўхшаш бирламчи (I), иккиласми чи (II) ва учламчи (III) аминобирикмалар хосил килиши мумкин:



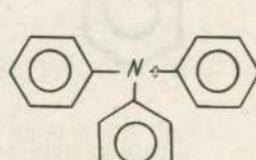
Бу бирикмалардаги азот атоми бензол ҳалкаси билан тўғридан-тўғри боғланган бўлади:



анилин

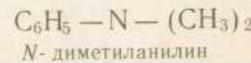
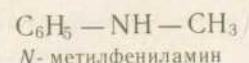


дифениламин

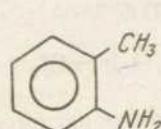


трифениламин

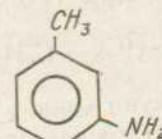
Бундан ташкари, азот атоми ароматик радикал билан бир каторда битта ёки иккита алифатик радикали билан иккиласми чи учламчи аминларни хам хосил қилиши мумкин. Масалан:



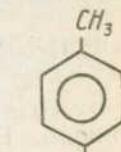
Ароматик аминларни номи тасодифий ном билан, яъни уларнинг биринчи вакили анилин бўлганлиги учун бошқа ароматик аминларнинг номи унинг номидан хосил қилинади. Анилин сўзи индиго бўёғи сўзидан келиб чиккан. Анилин биринчи марта индигони (испан тилида anil дейилади) курук хайдаб олинган (нитроанилин, броманилин, N- метиланилин). Баъзи аминлар, одатда эмпирик ном билан аталади. Масалан, бензол ҳалкасида битта метил группаси бўлган анилинларни талуидинлар, иккита метил группа саклаганлари эса ксилидинлар дейилади:



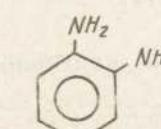
O-толуидин



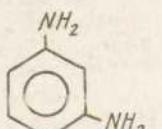
M-толуидин



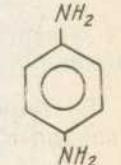
n-толуидин



O-фенилендiamин



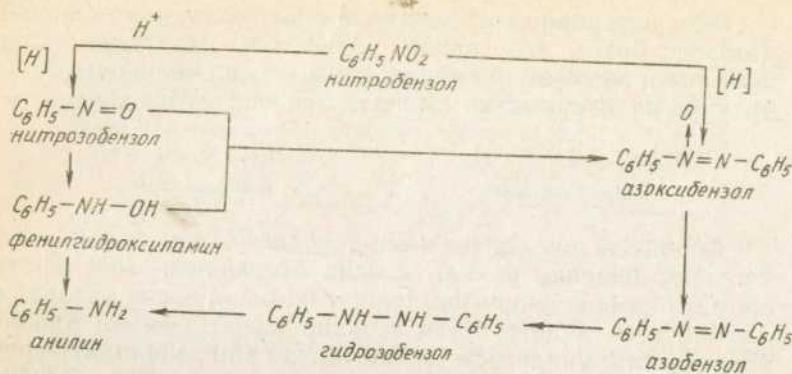
M-фенилендiamин



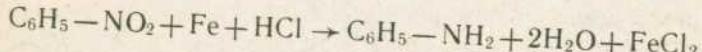
n-фенилендiamин

Одиниш усуллари

1. Ароматик нитробирикмалар Н. Н. Зинин усули бўйича водород билан қайтариб олинади. Бу реакциянинг қандай шароитда олиб борилишига қараб куйндаги схема бўйича ҳар хил оралик маҳсулотлар олиш мумкин:

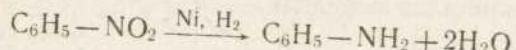


Мана шу оралык махсулоттарнинг исталганини қайта-рувчи танлаш билан ажратиб олиш мүмкін. Күпинча ароматик нитробирикмаларни аминобирикмаларгача қайта-риш учун HCl ва металлар (Fe , Zn , Sn) ишлатылады:

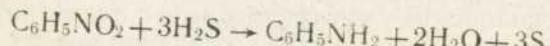


Бу ерда темир кукуни хлорид кислота билан реакцияга киришиб, $FeCl_2$ ва H_2 хосил қиласы. Ажралиб чикаётган водород — NO_2 группаны — NH_2 гача қайтаради.

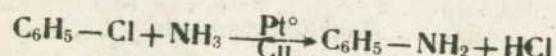
2. Аминлар күпинча нитробирикмаларни водород ишти-роқида каталиктік қайтариш йўли билан олинади:



3. Нитробензолни водород сульфид билан қайтариб олинади:

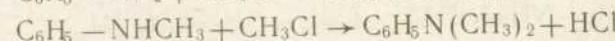
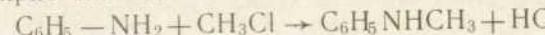


4. Галогенли ароматик бирикмаларга аммиак таъсир эттириб олинади:

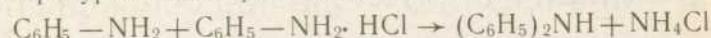


Бу нуклеофиль алмашиниш реакциясы бўлиб, юкори температура ва босимда, мис ёки унинг бирикмалари катализаторлигида олиб борилади.

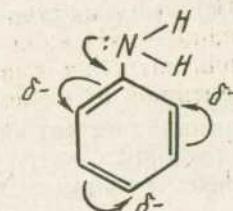
5. Иккиласи ва учламчи арилалифатик аминлар тегиши ароматик аминларни галоидалкиллар билан ара-лаштириб олинади:



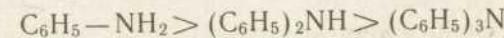
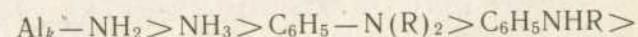
6. Дифениламин анилин ва унинг хлоргидратини юкори температурада киздириш билан олинади:



Физик ва кимёвий хоссалари. Ароматик аминобирикмалар юкори температурада кайнайдиган құланса ҳидри суюклик ёки каттик моддалар, улар сувда кам микдорда эрийді. Аминогруппалар сони ортиши билан уларнинг сувдаги әрүвчанлығы ортади. Аромат аминобирикмалар алфатик аминларга нисбатан анча кучсиз асос бўлиб хисобланади. Шунинг учун анилин карбонат ва цианит кислоталар билан туз хосил қилмайди. Чунки азот атомининг умумлашмаган электрон жуфти бензол ҳалкасининг π -электронлари билан ўзаро таъсирлашиб, ядро томон силжийди ва әзотда электрон зичлиги камаяди, натижада унинг асос хоссалари кучсизлана-



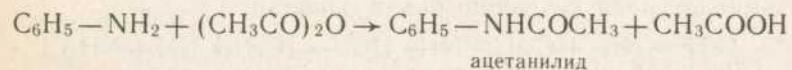
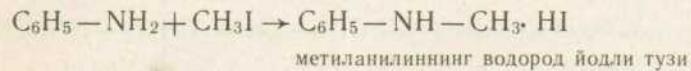
Аминларни асос хоссасининг камайишига кўра, куйидаги каторга жойлаштириш мүмкін:



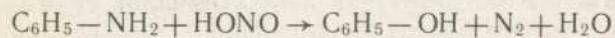
Шундай килиб, аммиакда қанча водород атоми ради-каллар билан ўрин алмашган бўлса, уларнинг асос хоссаси шунчалик камаяди. Масалан, трифениламин, умуман асос хоссага эга эмас:



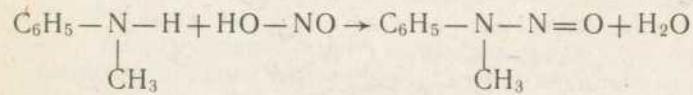
Ароматик аминлар алифатик аминларга ўхшаш алкиллаш ва ациллаш реакциясига киришадилар ва натижада алкилли ва ацилли ҳосилалар ҳосил бўлади:



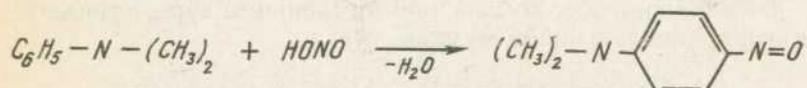
Ацетанилид нейтрал модда. Амидлар баъзи ароматик аминларни соғ ҳолда ажратиб олишда ва аминларнинг баъзи ҳосилаларини олишда оралик модда сифатида ишлатилади. Ароматик аминлар бирламчи, иккиласми ва учламчи ҳолатда бўлишига қараб нитрит кислота билан ҳар хил реакцияга киришадилар. Бирламчи аминлар фенол ҳосил қиладилар:



Иккиласми аминлар алифатик аминларга ўхшаб нитрозобирикма ҳосил қиладилар:



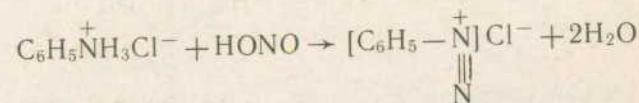
Учламчи аромат аминлар нитрат кислота билан *n*-нитробирикма ҳосил қилади. Бунда нитроза ($-\text{N}=\text{O}$) группа бензол ҳалқаси билан боғланади:



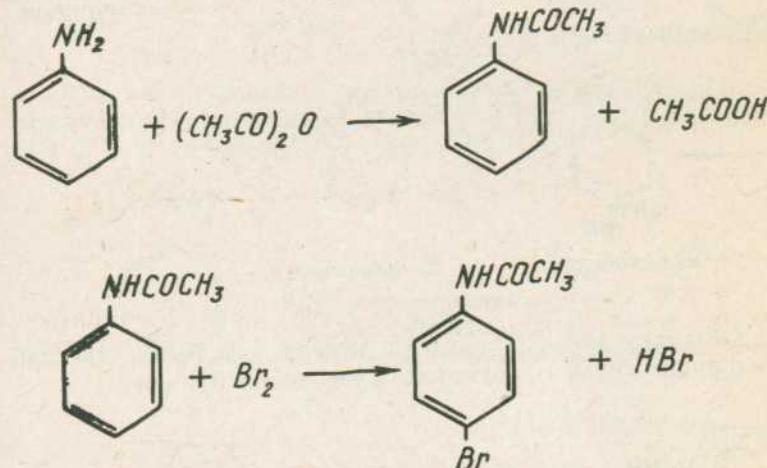
Алифатик учламчи аминбирикмалар нитрат кислота билан реакцияга киришмайдилар. Ароматик аминлар алифатик аминларга қараганда осон оксидланадилар. Кучли оксидловчилар — NaOCl , CrO_3 ва бошқалар билан анилин оксидланганда азотдаги умумлашмаган электрон жуфтининг биттаси узилиб, катион радикал ҳосил қилади. Сўнгра анилин «кора анилинга», яъни кора ранги бўёкка айланади.

Полимерлар ва газмолларни бўяшда ишлатиладиган кора бўёк «кора анилин бўёғи» дир.

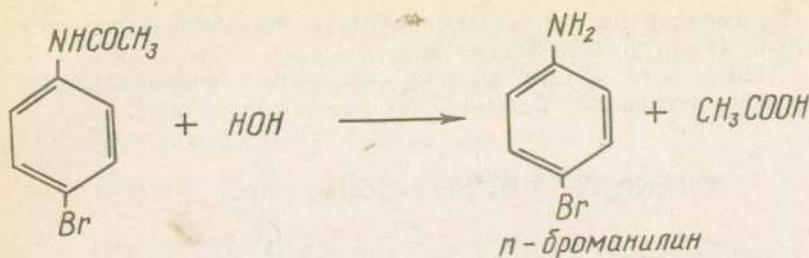
Бирламчи аромат аминларнинг тузига нитрат кислота таъсир эттирилса, диазоний тузлари ҳосил бўлади:



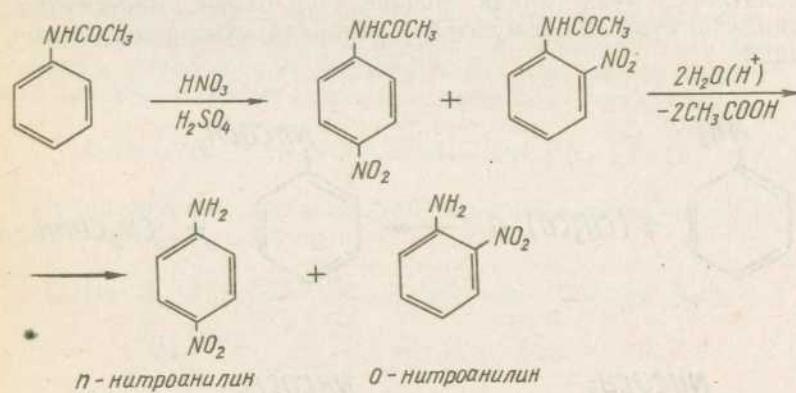
Ароматик аминлар электрофиль алмасини шекарасига осон киришади. Аминогруппа биринчи группа ориентатори бўлганлиги учун навбатдаги ўринбосарларни орта ва паралоҳатларга йўналтиради. Бунинг учун олдин аминогруппа ациллаш йўли билан муҳофаза қилинади, сўнгра галогенланади:



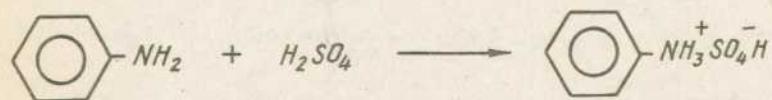
Ацетанилид молекуласидаги азот атомининг боғ ҳосил қилмаган электрон жуфти кислота колдиги — ацетил ($-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$) томон силжиганлиги туфайли бензол ҳалқасидаги электрон зичлиги анилинга нисбатан камаяди ва шусабабли бромлаш реакцияси факат бир атом бром алмаштириш билан тўхтайди. Сўнгра ҳосил бўлган маҳсулотни гидролиз килиб, монобром анилин олинади:



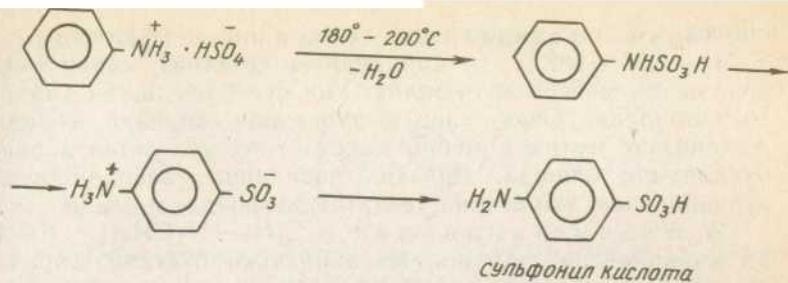
Худди шу усулдан фойдаланиб, нитроанилин ҳам олиш мумкин:



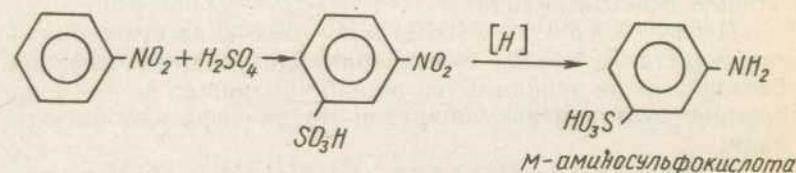
Анилинга сульфат кислота таъсир эттирилса, дастлаб анилиннинг сульфат кислотали тузи ҳосил бўлади:



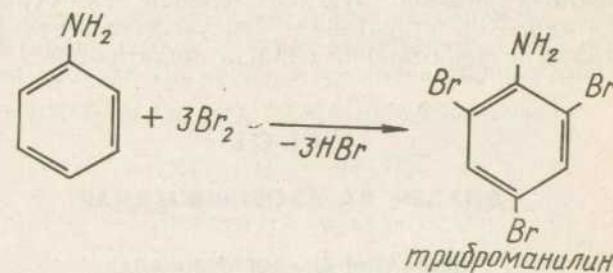
Ҳосил бўлган туз юкори температурада киздирилганда сульфогруппа бензол ядрои билан боғланади, натижада *p*-аминобензол сульфокислота (сульфанил кислота) ҳосил бўлади:



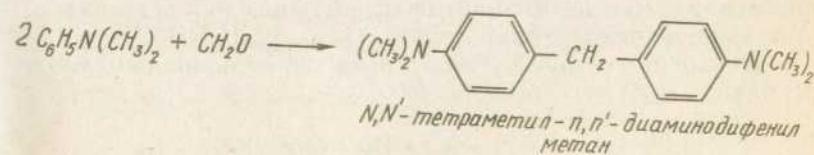
M-аминобензол сульфокислота олиш учун олдин нитробензол сульфоланади, сўнг водород билан қайтарилади:



Анилинни бромлаш ёки хлорлаш шунчалик тез борадики, бунда унга ҳатто бромли ёки хлорли сув таъсир эттирилса ҳам 2, 4, 6-триброманилин ҳосил бўлади:



Иккимамчи ва учламчи ароматик аминлар чумоли альдегиди билан жуда қулий конденсация реакциясига киришадилар:



Айрим вакиллари: Анилин (фениламин) $C_6H_5-NH_2$ — 182°C да кайнайдиган, рангиз, сувда ёмон эрийдиган, мойсизон суюклик. Уни сув буги билан хайдаб тозаланилади. Очик ҳавода турганида корайиб колади. Анилин энг муҳим кимёвий маҳсулот бўлиб, ундан анилин бўёкларини олишда, ҳар хил дориларни тайёрлашда ва вулканизация жараёнини тезлатишда фойдаланилади.

N, N'-диметиланилин — $C_6H_5-N(CH_3)_2$ — 194°C да кайнайдиган суюклик, малахит кўки бўёғини олишда, портловчи моддалар тайёрлашда ишлатилиади.

Толуидинлар $C_6H_4(CH_3)NH_2$ — *o*, *m*, *n*-изомерлар. *n*-Толуидин — кристалл модда бўлиб, 45°C да суюкланди, колган изомерлари суюклик. Улардан асосан бўёклар олишда фойдаланилади.

Дифениламин ($C_6H_5)_2NH$ — 53,5°C да суюкландиган кристалл модда, сувда эримайди, спиртда, эфирда, бензолда яхши эрийди. Бўёқ ишлаб чикаришда ва ўқ-дориларнинг турғунлигини оширувчи модда сифатида ишлатилиади.

Сульфанил кислота $NH_2-C_6H_4-SO_3H$ — кристалл модда, 290°C да суюкланди, бунда амино группа сульфокислота колдиги билан нейтралланиб, ички туз $H_3N^+-C_6H_4-SO_3^-$ хосил қиласи. Унинг р K_a =3,2. Сульфонил кислота анилин бўёғини олишда ва сульфоамид препаратлар — ок стрептоцид, норсульфазол, сульфодимезин, этазол ва хоказоларни олишда ишлатилиади.

VII БОБ

ДИАЗО- ВА АЗОБИРИКМАЛАР

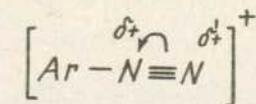
АРОМАТИК ДИАЗОБИРИКМАЛАР

Таркибида азогруппа ($-N=N-$) бўлган ва ундаги битта азот атоми ароматик радикал, иккинчиси кучли кислота қолдиги ёки OH группа билан боғланган органик бирикмаларга диазобирикмалар деб айтилади. Ароматик диазобирикмалар ичда энг аҳамиятлиси — бу диазоний тузларидир. Масалан, фенилдиазоний хлорид тузи: $[C_6H_5N_2]^+Cl^-$

Диазоний тузлари қўйидаги икки хил кўринишда бўлиши мумкин:



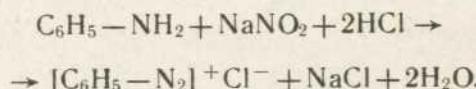
Диазобирикманинг туз кўринишидаги диазокатионининг тузилиши қўйидагича бўлади:



Мусбат заряд иккала азот атомига тегишли бўлиб, ароматик радикал билан боғланган азотда заряд микдори кўпроқ бўлади: $\delta^+ > \delta'^+$.

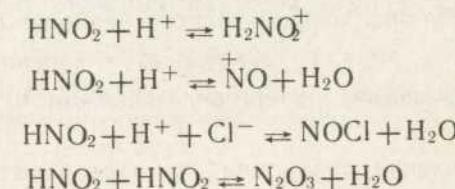
Бирламчи ароматик аминлардан диазоний тузларининг хосил бўлиши реакциясига *диазотирлаш* дейилади.

Диазоний тузини олиш учун ароматик бирламчи аминларнинг минерал кислота билан хосил қиласи тузларига нитрит кислота ёки унинг тузлари таъсир этирилади:

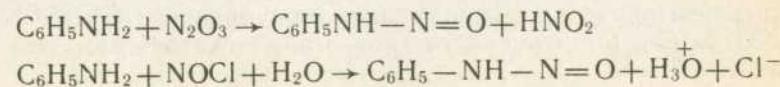


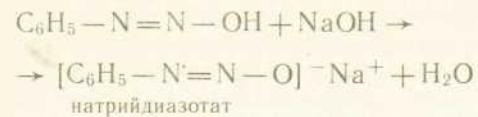
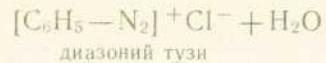
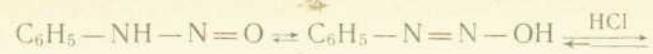
Бу реакцияни 1858 йилда П. Грессом очган. Диазотирлаш реакцияси 0—5°C да олиб борилади, чунки диазоний тузи хона ҳароратида ва ундан юкорида парчаланади.

Диазотирлаш реакциясининг механизмини қўйидагича тушунтириш мумкин. Нитрит кислотанинг сувдаги эритмаси хлорид кислота иштирокида қўйидаги диазотирловчи агентлар ($H_2NO_2^+$, N_2O_3 , NO , $NOCl$) ни хосил қиласи:

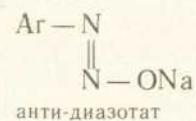
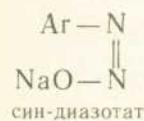


Бу агентларнинг кайси бири диазотирлаш реакциясида иштирок этиши кислота концентрациясига ва аминларнинг асосли хоссасига боғлик. N_2O_3 ва $NOCl$ иштирокида содир бўладиган диазотирлаш реакцияси қўйидагича боради:





Диазотатлар иккى хил стереоизомер шаклида бўладилар. Аввал диазоний асосининг диазотатидан бекарорроқ син-диазотатлар ҳосил бўлади, сўнг улар концентранган ишкор таъсирида анча баркарор анти-диазотатларга айланади:



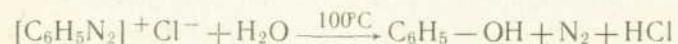
Диазоний тузлари бекарор моддалар бўлиб, реакцияга осон киришадилар ва улар ёрдамида бир неча хил органик бирикмаларни синтез қилиш мумкин.

Ароматик диазобирикмалар асосан куйидаги реакцияларга киришадилар:

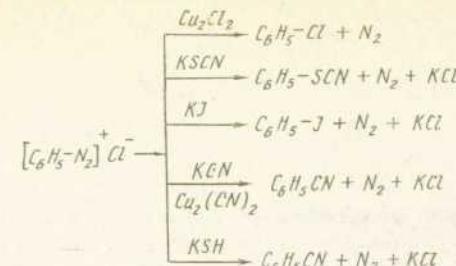
1. Азот ажралиб чиқиши билан борадиган реакциялар.
2. Азот ажралиб чикмайдиган реакциялар.

I. АЗОТ АЖРАЛИБ ЧИҚИШИ БИЛАН БОРАДИГАН РЕАКЦИЯЛАР

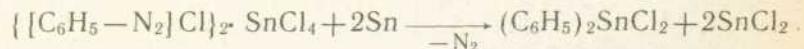
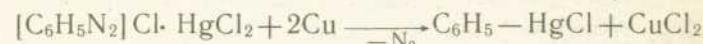
1) Диазоний тузларини сув иштирокида қиздирилса, феноллар ҳосил бўлади:



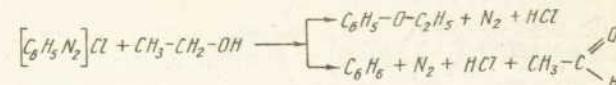
2) Гаттерман Зандмейер реакцияси бўйича мис кукуни катализаторлигига диазогруппани галогенларга, CN, SCN, NO₂ ва бошқа группаларга (кислотали мухитда) алмаштириш мумкин:



3) А. Н. Несмайнов реакцияси. Бунда диазонийнинг кўштузларига металл кукунлари таъсир эттириб, металлорганик бирикмалар ҳосил килинади:

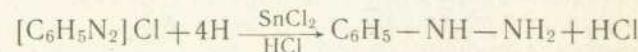


4) Диазоний тузлари қайтарувчилар таъсирида диазогруппани водородга алмаштириши мумкин:



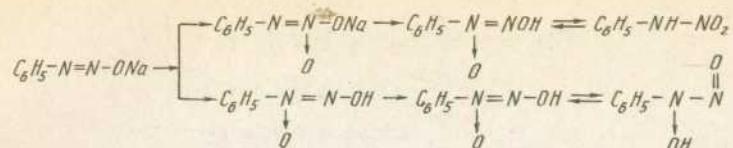
II. АЗОТ АЖРАЛМАСДАН БОРАДИГАН РЕАКЦИЯЛАР

1. Қайтарилиш реакцияси. Диазобирикмаларга кўроғшин хлориднинг хлорид кислотадаги эритмаси ёки сирка кислотага солинган рух кукуни таъсир эттирилса, ароматик гидразинлар ҳосил бўлади:

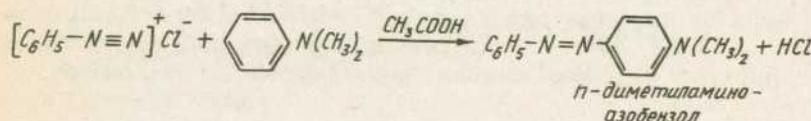
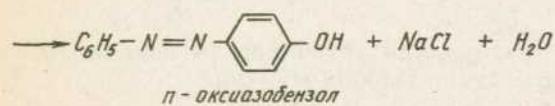
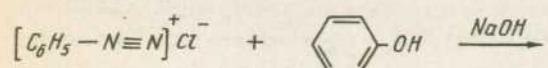


Ишлаб чиқаришда фенилгидразин шу реакция асосида олинади.

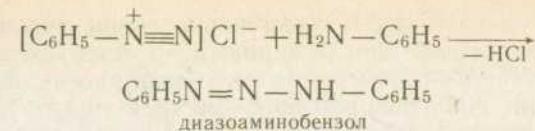
2. Оксидланиш реакцияси. Ишкорий диазотатлар водород пероксид ёрдамида оксидлантирилса, N—нитроаминлар ва нитрозогидроксиламинлар ҳосил бўлади:



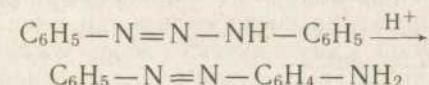
3. Азобирикиш реакцияси. Диазоний тузларига кучсиз ишкорий мухитда феноллар ёки кучсиз кислотали мухитда учламчи ароматик аминлар таъсир эттирилса, $\text{Ag}-\text{N}_2$ колдик ароматик амин ёки фенолнинг ароматик ҳалқасига бирикади ва оксиазобирикма ёки аминоазобирикма хосил бўлади. Бу реакцияни азобирикиш реакцияси дейилади:



Бу реакциялар хам электрофиль алмашиниш реакциясига киради. Бунда хужум килувчи актив диазокатион $\text{Ag}-\text{N}^+\equiv\text{N}$ хисобланади. У ароматик ядродаги амин ёки гидроксил группалар таъсирида пара-ҳолатдаги водород атомигагина алмашинади. Кучли кислотали мухитда азобирикиш содир бўлмайди, чунки аминогруппа аммоний группа гайланади ва бу тургун ароматик ҳалқадаги водородни пассив килиб кўяди. Феноллар билан азобирикиш реакцияси кучсиз ишкорий мухитда олиб борилишига, фенолга нисбатан фенолят ионининг анча актив бўлишига сабабдир. Диазоний тузларига кучсиз кислота ёки нейтрал мухитда бирламчи ёки иккиламчи ароматик аминлар таъсир эттирилса, азо группа ароматик ҳалқадаги водород билан эмас, балки аминогруппадаги водород билан ўрин алмашади, натижада диазоаминобирикма хосил бўлади.



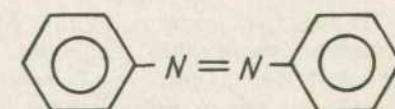
Диазоаминоbenзол сувда эримайдиган сариқ кристалл модда, киздирса парчаланиб кетади. Агарда бу моддага чумоли кислота таъсир эттирилса, молекулаларо ички кайта группаланиш содир бўлиб, *p*-аминоазобензол хосил бўлади:



Азобирикиш реакциясига факат ароматик аминлар ва фенолларгина эмас, балки нафтол, нафталин ва бир қанча гетероциклик бирикмаларнинг хосиллари ҳам киришади. Азобирикиш реакцияси натижасида хосил бўладиган бирикмалар тўқимачилик ва енгил саноатда бўёқ сифатида жуда кенг ишлатилади.

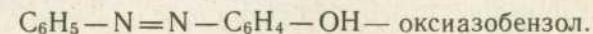
АЗОБИРИКМАЛАР ВА АЗОБҮЕҚЛАР

Иккита ароматик радикалнинг ўзаро азо группа $-N=N-$ орқали боғланган органик бирикмаларига ароматик азобирикмалар деб айтилади. Ароматик азобирикмаларни энг содда вакили азобензолдир:



Ароматик азобирикмаларни номлашда ташкил этувчининг бири номига азо сўзини кўшиб айтиш билан иккичи ташкил этувчининг номи айтилади. Масалан: $C_6H_5-N=N-\text{C}_6H_4-\text{CH}_3$ — толуол азобензол ёки *p*-метилазобензол, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-N=N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ толуоламино-азобензол.

Агар иккита ташкил этувчи бир хил ароматик углеводороддан иборат бўлса, бу углеводородни номи бир марта айтилади:



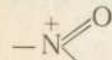
Бу кўпчилик азобүёкларнинг асосини ташкил қилади. Азобензол кизғиши рангли биримадир. Азобүёклар таркибидаги $-N=N-$ азо групга хисобига рангли бўлади. Азо групнинг сонига караб азобүёклар моноазобүёклар, бис-азобүёклар, трис-азобүёклар ва полиазобүёкларга бўлинади.

Азобүёк таркибидаги диазотирланган аминоазобирикма бўёкнинг диазо ташкил этувчиси, диазобирикма билан кўшилган амин ёки фенол бўёкнинг азо ташкил этувчиси деб аталади. Азобүёклар асосан саноат маркаси билан номланади. Масалан, тўғри кора-3, кислотали қизил-3 С ва хоказо.

Аминоазобирикмалар кислоталар билан реакцияга киришиб, баркарор тузлар хосил қиладилар, оксиазобирикмалар эса ҳам фенол, ҳам кучсиз асос хоссага эгадирлар. Аминоазобирикмалар ишқорий бўёклар синфига мансубдир, лекин уларнинг сульфокислоталари ва оксисульфокислоталари кислотали бўёклар синфига кирадилар.

Азобүёклар водород билан қайтарилса, уларнинг ранги ўчади, натижада гидроазобирикмалар (азобүёкларнинг лейкоасослари) хосил бўлади. Бу бирималар ҳаводаги кислород билан осон оксидланиб, қайтадан азобүёкка айланиб қолиши мумкин. Ҳар хил диазо ва азо ташкил этувчилардан фойдаланиб, турли хил рангдаги бўёклар (азобүёклар)ни олиш мумкин. Барча азобүёкларда Витт назариясига кўра ауксохром ва хромофор группалар бўлиши шарт.

Хромофор группаларга $-N=N-$, $>C=O$, $-N=O$,

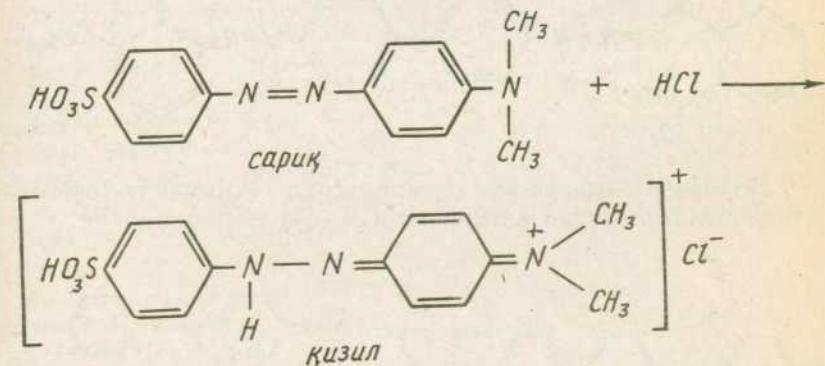


ва $>\text{C}=\text{C}<$ киради. Улар бўёкнинг рангини келтириб чиқарувчи, яъни ранг ташувчи хисобланадилар. Буларнинг орасида азогруппа ($-N=N-$) ва нитроза-группа ($-N=O$) энг кучли хисобланади.

Хромофор группага конъюгиранган қўшбоғли ациклик ва карбоциклик тузилишга эга бўлган моддалар киради. Масалан, дифенилгексадекаоктаен $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_8-\text{C}_6\text{H}_5$ қизил рангли биримадир. Ауксохром группа — OH; $-\text{NH}_2-\text{NHR}$; $-\text{NR}_2$; $-\text{COOH}$; $-\text{SO}_3\text{H}$ ва бошқалар кирадилар. Булар бўёкларнинг рангини кучайтирадилар, асос ёки кислота хоссага эга. Демак, азобүёк молекуласида асос ва кислота ҳусусиятига эга бўлган группалар бор. Агар азобүёк молекуласида асос хоссасига эга бўлган ауксохром группалар кўпроқ бўлса, бу бўёкни асосли азобүёк, кислота

хоссали ауксохром группалар кўпроқ бўлса, кислотали азобүёк дейилади.

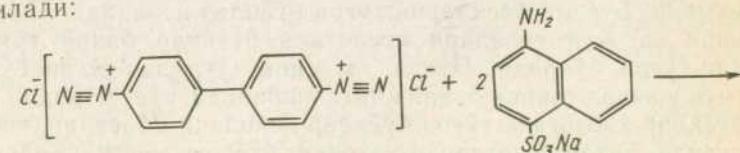
Азобүёкларни ранги мухитнинг кислотали ёки ишқорий бўлишига караб ўзгариб тўради. Масалан, метилоранж ишқорий ва нейтрал мухитда сарик ранг берса, кислотали мухитда пушти-қизил рангга киради. Шунинг учун у индикатор сифатида ишлатилади. Метилоранж рангининг ўзгаришига кислотали мухитда водород ионининг азогруппа қўшбоғига бирикиши, қўшбоғлар ўзгариши натижасида эса битта бензол ҳалкасининг хиноид тузилишига эга бўлиб колиши сабаб бўлади:

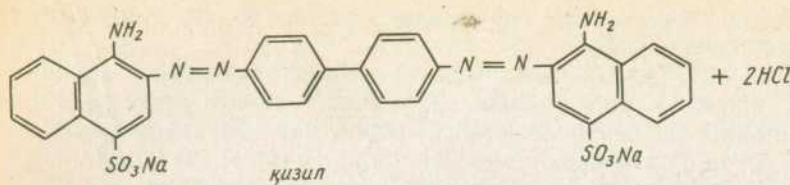


Бунда pH=3,1—4,4 оралиқда бўлади.

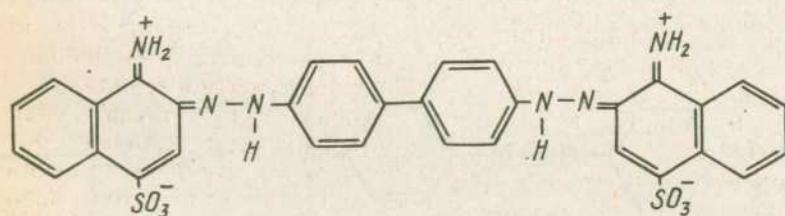
Шундай қилиб, ранг ўзгарганда битта хромофор группа — азогруппа ($-N=N-$) йўқолади, лекин иккинчи хромофор группа — хионид ҳалкаси пайдо бўлади. Бу қайтар реакция бўлиб, қизил метилоранжга ишкор кўшилса, яна сарик метилоранж хосил бўлади. Шунингдек, метилоранж гелиантин ҳам дейилади.

Моноазобүёкларга аминоазобензол $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ метил қизили HOOC—C₆H₄—N=N—C₆H₄—N(CH₃)₂ мисол бўла олади. Бис-азобүёкларга конго қизили мисол бўла олади, бу ҳам индикатордир. Бу бўёкни олиш учун диазотирланганベンзидинга нафтион кислота таъсир этирилади:

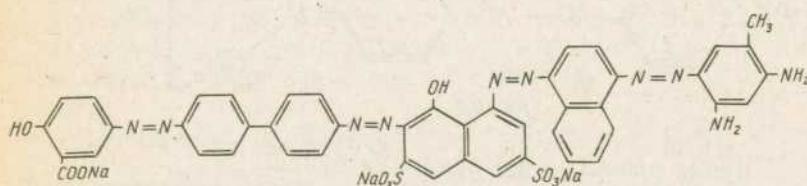




Бу бүёк кислотали мухитда хиноид түзилишга ўтиб күкаради:



Полиазобүёкларга мисол тарикасида тўқимачилик саноатида ишлатиладиган жигарранг ЗСХ ни келтириш мумкин:

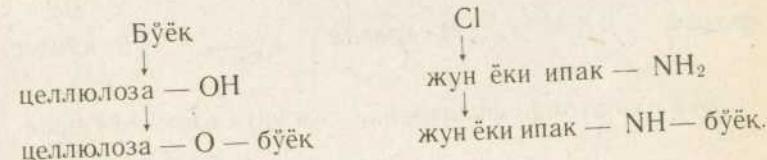


Азобүёкларни тўғридан-тўғри толаларнинг ўзида синтез килиш мумкин. Бунда хосил бўладиган бўёк тола билан жуда мустахкам боғланган бўлади. Диазотирлаш ва азобириклиш жараёнлари совитиш билан олиб борилади, шунинг учун бундай бўяшни музли бўяш дейилади.

Азобүёклар или газламаларни, жун, ипак, полимерларни, сунъий ва синтетик толаларни бўяшда, бошқа бўёкларга пигмент сифатида кўшишда ишлатилади. Баъзан бўёк тола билан кимёвий боф хосил қиласди. Материални тўғридан-тўғри бўёк эритмасига ботириб олиш билан бўяш хам мумкин. Бундай бўёкларни тўғри бўёклар дейилади. Табиий ипак ва жун толалари кислотали бўёклар билан тўғридан-тўғри бўялади. Пахта толасини тўғридан-тўғри бўяш учун у аввал танин билан қайта ишланади, сўнг бўялади. Бу бўёклар кислотали тўғри бўёклар дейилади. Масалан, конго кизили. Баъзи ҳолатларда матонинг бўёгини мустахкамловчи

моддалар (протравалар) иштирокида олиб борилади. Махкамловчи моддалар бўяш жараёнида ҳам материал билан, ҳам бўёк билан боф хосил қиласди. Бундай моддалар сифатида алюминий ацетат, темир хлорид, темир, хром ва қўрошин оксидлари ишлатилади. Бир хил бўёк билан турли махкамловчилар иштирокида матоларни ҳар хил рангга бўяш мумкин. Баъзан толаларни бўяшда куб бўёклар ҳам ишлатилади. Бунда бўёк олдин қайтарилиб, сувда эрийдиган ҳолатга келтирилади, сўнг матога шимдирилади, кейин тола эритмадан олиниб, очик ҳавода куритилади. Натижада толага шимдирилган бўёк ҳаводаги кислород билан оксидланиб, тола сиртида эримайдиган ҳолатга ўтади ва ранг хосил бўлади. Бундай бўяш жараёнига куб бўяш дейилади.

Бўёкларга кўйиладиган асосий талаб шуки, улар бўяладиган материаллар билан мустахкам ковалент боф хосил қилиш хоссасига эга бўлиши керак. Бу бўёклар актив бўёклар дейилиб, улардаги ҳаракатчанг хлор атоми мато (пахта, жун ва ипак толалари)даги актив марказлар — OH, —NH₂ ва бошқа группалар билан реакцияга киришади ва ковалент боф хосил бўлади.

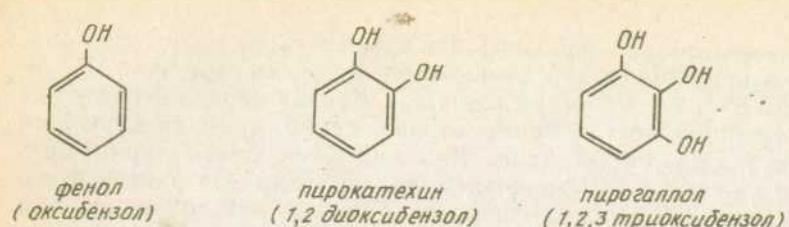


Актив бўёклар билан бўялган материалларнинг ранги анча мустахкам бўлиб, ёруғликка, ювишга ва бошқа таъсиirlарга анча чидамли бўладилар.

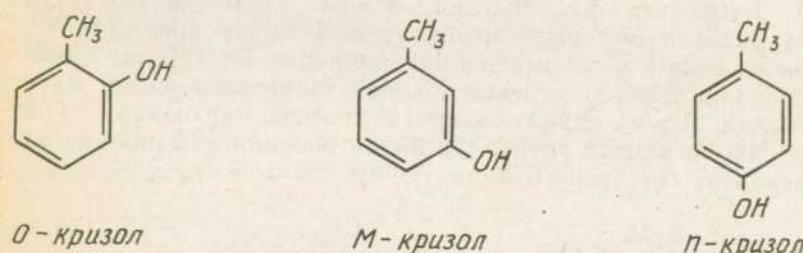
ТАРКИБИДА КИСЛОРОД АТОМИ БЎЛГАН АРОМАТИК ҚАТОР БИРИКМАЛАРИ

Таркибида кислород атоми бўлган ароматик оксибирикмаларга феноллар ва ароматик спиртлар кирадилар. Гидроксил труппа бензол ҳалкасига бевосита боғланган бўлса, феноллар, агарда ён занжирда бўлса, ароматик спиртлар дейилади, масалан, C₆H₅—OH фенол, (C₆H₅—CH₂)—OH бензил спирти)

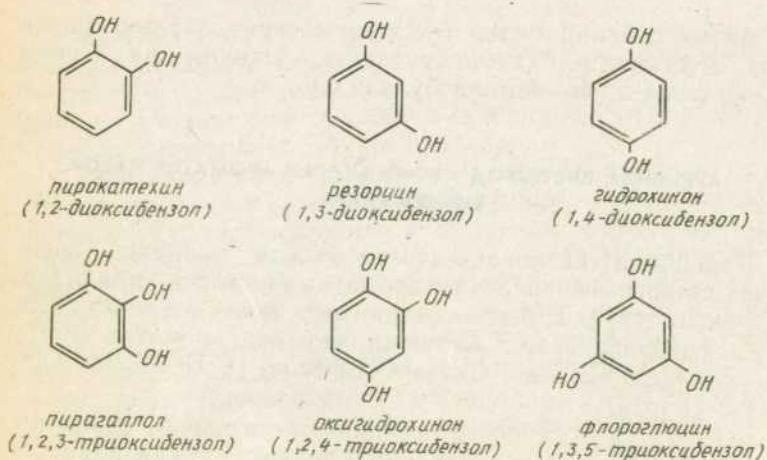
Феноллар. Гидроксил группа сонига караб, феноллар бир атомли, икки атомли, уч атомли ва хоказо бўладилар:



Феноллар асосан эмпирик ном билан номланади. Масалан: C_6H_5-OH фенол (ёки оксибензол), $CH_3-C_6H_4-OH$ кризол. Кризолнинг учта изомери бор:



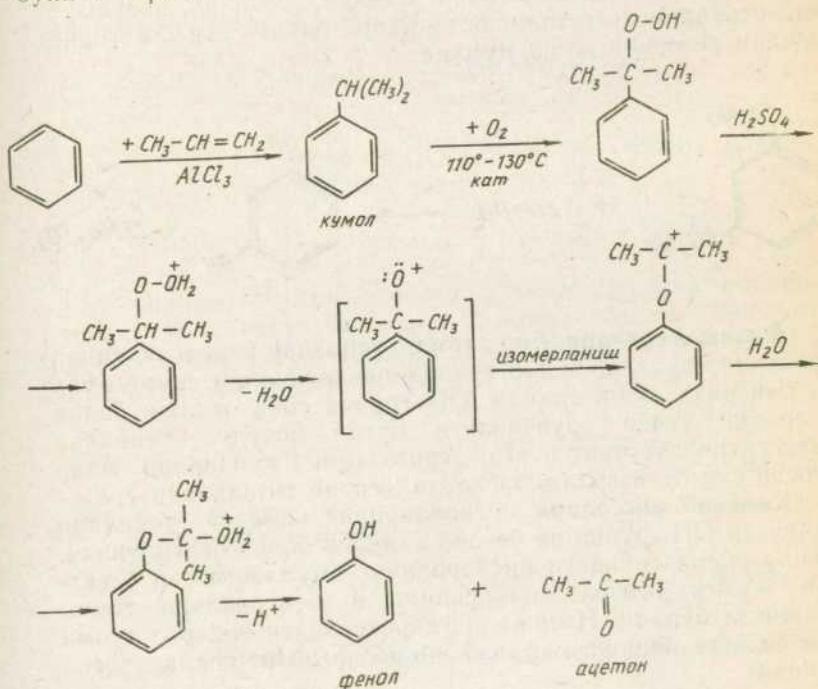
Икки ва уч атомли фенолларда ҳам учта изомер бўлиши мумкин.



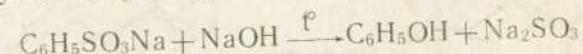
Олинни усуллари

Фенол ва унинг гомологи — кризол тошкўмир смоласидан олинади. Лекин фенолни асосан сунъий усуллардан фойдаланиб олиш мумкин.

1. Изопропил бензол (кумол)ни оксидлаб олиш мумкин. Бунинг учун бошланғич ҳам ашё сифатида бензол ва пропилен олинади. Оксидланиш жараёни куйидаги схема бўйича боради:



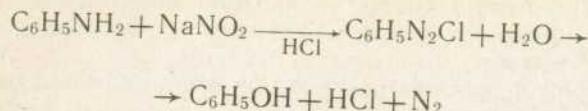
2. Ароматик сульфокислоталарнинг тузларини ишкорлар солиб суюклантириш оркали олиш мумкин:



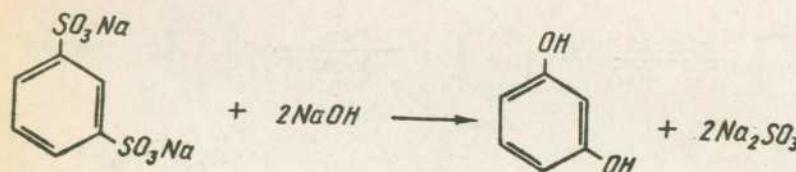
3. Хлорбензолни гидролизлаб, фенол олиш мумкин:



4. Бирламчи ароматик аминобирикмаларни диазотирлаб, сүнг гидролизланса, фенол хосил бўлади:

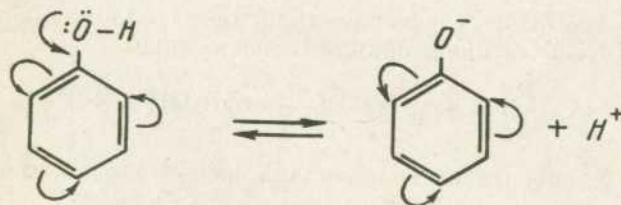


5. Икки ва уч атомли фенолларни хам юкоридаги усуллардан фойдаланиб олиш мумкин. Масалан, дисульфокислоталарнинг тузларини ишкор билан суюклантириш оркали резорцин олиш мумкин:



Физик хоссалари. Бир атомли феноллар ўзига хос хидли кристалл моддалар бўлиб, сувда ёмон эрийдилар, спирт, эфир ва бензолда яхши эрийди. OH группа сони ортиши билан уларнинг сувда эрувчанлиги ортиб боради. Феноллар антисептик хусусиятга эга, терига томса куйдиради. Улар асосан сув буги ёрдамида қайта хайдаб тозаланади.

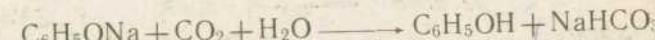
Кимёвий хоссалари. Фенолларнинг кимёвий хоссалари улардаги OH группа ва бензол халкаси билан белгиланади. Фенол гидроксилдаги кислороднинг умумлашмаган электрон жуфти бензол халкасининг π -электронлари томон силжиган бўлади. Натижада гидроксилдаги водород атоми протон кўринишида ажralиб чиқиб, фенолят-ионини хосил килади:



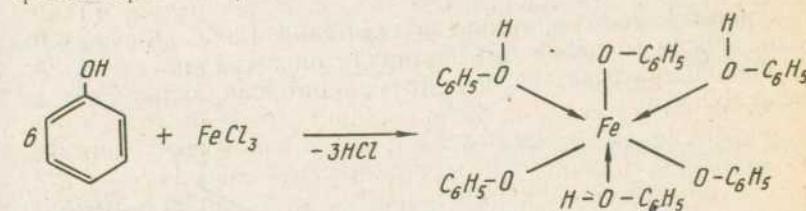
Демак, фенол кучли кислотали хусусиятга эга экан. Унинг $\text{pK}_a = 10$ тенг. Шунинг учун фенолни карбол кислота деб ҳам юритилади. Фенолнинг кислотали хоссаси ундаги ўринбосарларнинг турига ҳам боғлиқдир. Агарда ядрода кучли электронакцептор ориентаторлар бўлса, фенол гидроксилнинг кислоталилик кучи яна ҳам ортади. Масалан, тринитрофенол (пикрин кислота)нинг кислоталилик кучи хлорид кислотанинга тенглашади, яъни унинг $\text{pK}_a = 0,4$ га тенг. Шунинг учун фенол ишкор билан реакцияга киришиб, тузлар — фенолятлар хосил қиласди.



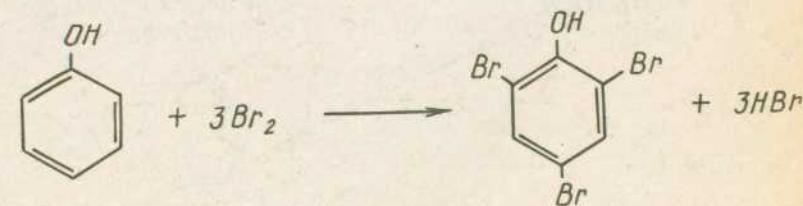
Фенолят кислота хоссасига эга бўлгани билан натрий карбонат ангидридни сикиб чиқара олмайди.



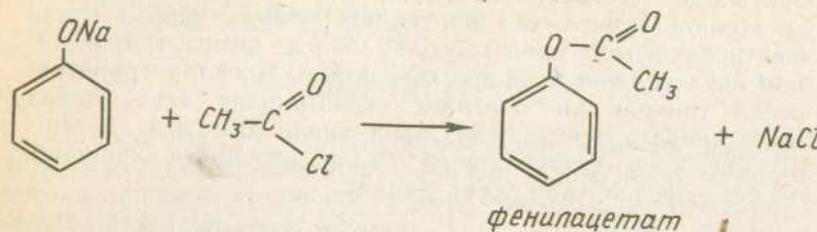
Бу реакция асосан саноатда фенол ажратиб олиша ишлатилади. Феноллар темир хлорид билан комплекс бирикма хосил килиб, ҳар хил рангларни хосил қиласди. Бу фенолларга хос реакциясидир:



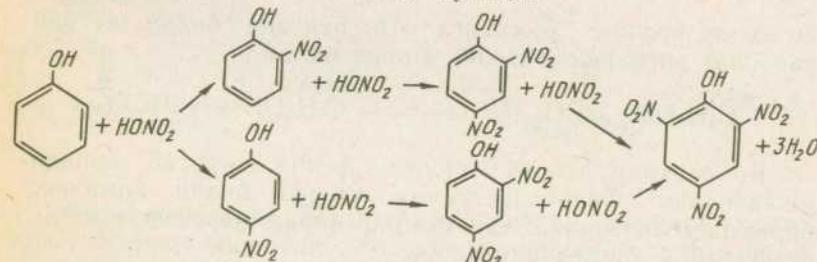
Фенолда OH группа бўлгани учун бензолга нисбатан анча актив реакцияга киришади:



Фенолнинг мураккаб эфирлари ҳам маълум. Уларни олиш учун фенолятларга органик кислоталарнинг ангидриидлари ёки хлорангидриидлари таъсир эттирилади:

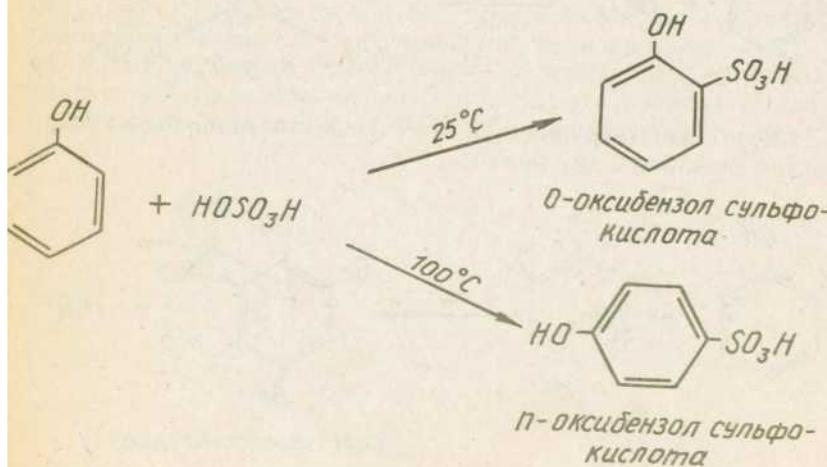


Агар фенолга нитрат кислота таъсир эттирилса, тринитрофенол — пикрин кислота ҳосил бўлади:

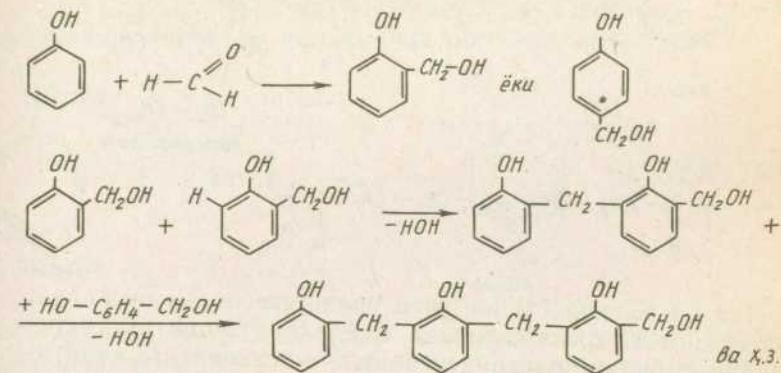


Тринитрофенол кристалл модда бўлиб, 120°C да суюклиниади, асосан мудофаа максадларида ишлатилади.

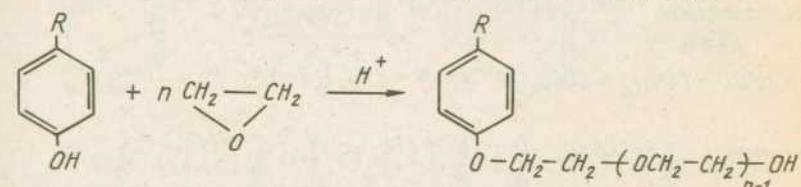
Фенолга сульфат кислота таъсир эттирасак, сульфофенол ҳосил бўлади:



Фенолга хос реакциялардан бирни полифенолформальдегид — бакелит смоласининг олиниши реакциясидир:

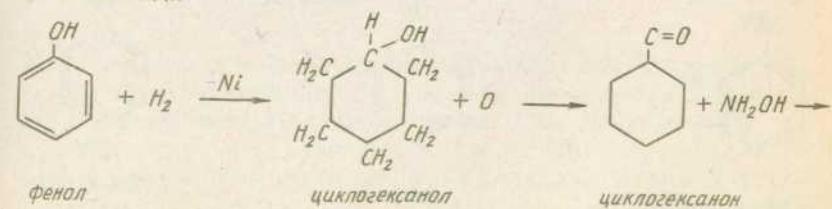


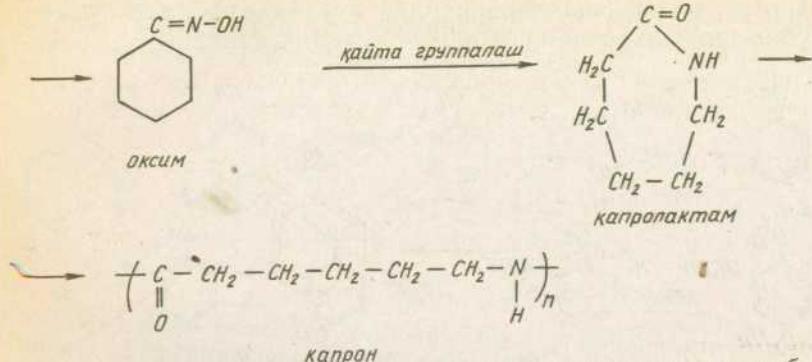
Бу иссиқка чидамли полимерни ҳосил килиш учун фенол ва чумоли альдегид 7:6 нисбатда олинади. Бу полимер, асосан изолятор сифатида ишлатилади. Фенолнинг гомологлари полиоксиэтилен эфирларини олишда ҳам ишлатилади:



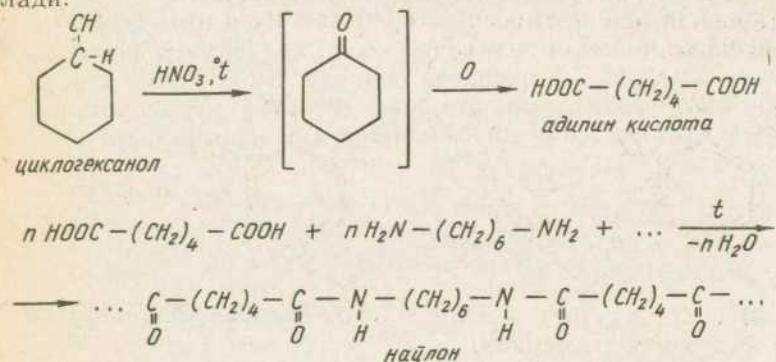
Бу эфирлар сирт-актив модда хоссаларига эга бўлиб, асосан ОП-4, ОП-7, ОП-10, ОП-20 кўренишлари маълумдир. Бу ерда 4, 7, 10 рақамлари этилен оксидининг моль лар сонини билдиради. ОП-7, ОП-10 лар тўқимачилик саноатида кенг кўлланилади.

Фенол кимё саноатида сунъий тола—капрон олишда ҳам ишлатилади:



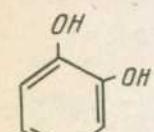


Найлон толасини олиш учун циклогексанолни оксидлаб, адипин кислота хосил қилинади. Кейин бу кислота гексаметилендиамин билан поликонденсациялаш реакциясига киритилади:

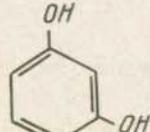


ИККИ АТОМЛИ ФЕНОЛЛАР

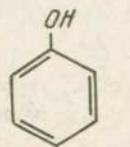
Икки атомли феноллар диоксибензоллар дейилади. Улар гидроксил группасининг жойлашишига караб орта, мета ва пара изомерларига эга бўлади:



пирокатехин.



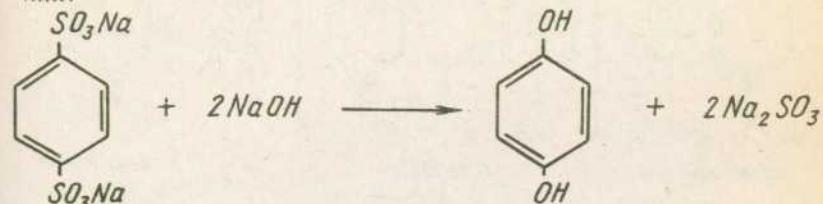
резорцин



гидрохинон

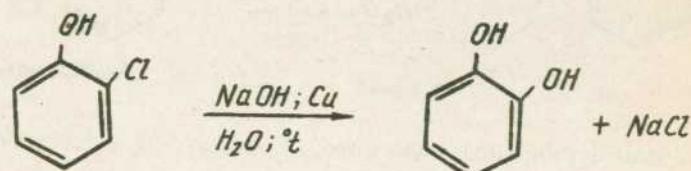
Олиниши

Икки атомли фенолларни бензолсульфокислоталарнинг тузларини ишкорлар иштироқида суюклантириб олиш мумкин:

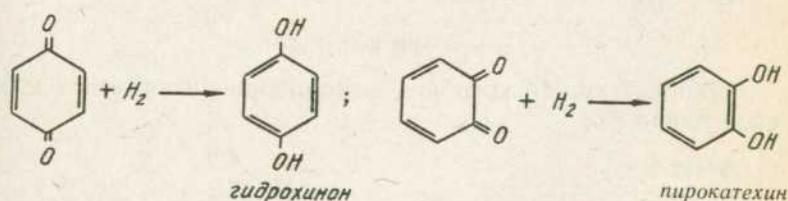


Ўрта ва мета изомерлар ҳам худди шу усул билан олиниши мумкин.

Орта хлорфенолга юкори температурада мис тузлари иштироқида ишкор таъсир эттириб ҳам икки атомли фенол олиш мумкин:

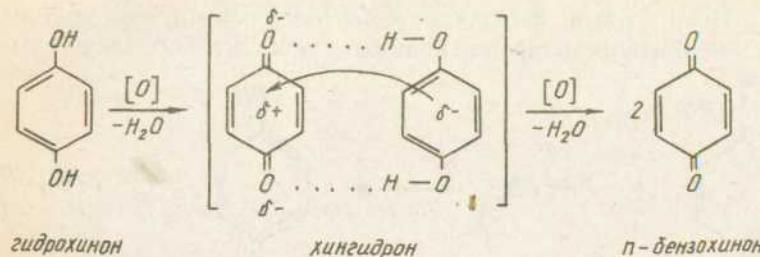


Шунингдек, улар бензохинонларни водород билан қайтабириб ҳам олиниши мумкин:

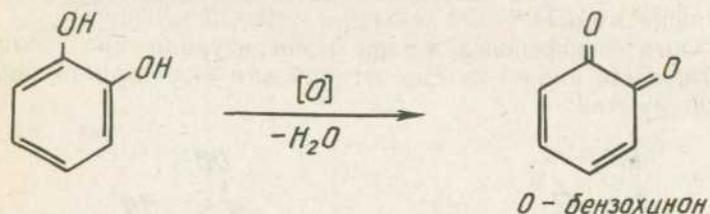


Икки атомли феноллар каттик кристалл моддалар бўлиб, сувда яхши эрийдилар, бир атомли фенолларга нисбатан анча кучли кислотали хоссага эга. Осон оксидланади ва кучли кайтарувчи хисобланади. Гидрохинон оксидланганда *n*-бензохинон (ёки содда хинон) га айланади. Бу оксидланиш реакцияси оралиқ маҳсулот — хингидрон, яъни бензохинонни

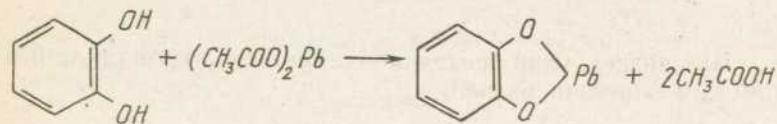
гидрохинон билан ҳосил қылған комплекс (π -комплекс) нинг ҳосил бўлиши билан боради:



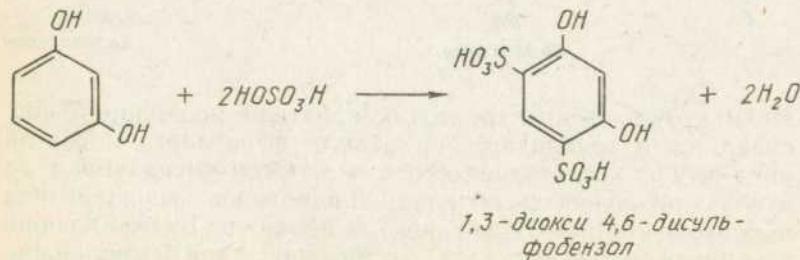
Пирокатехин оксидланганда α -ベンзохинон ҳосил бўлади:



Улар кучли кислотали ҳоссага эга:

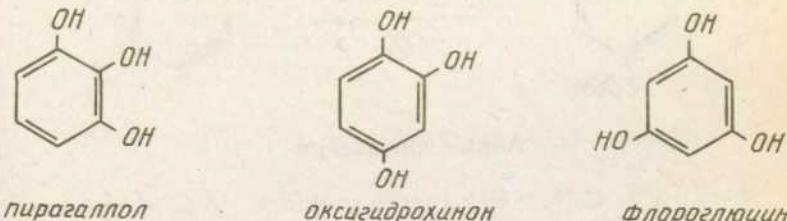


Пирокатехин Н хисобига алмашиниш реакциясиغا хам осон киришади:

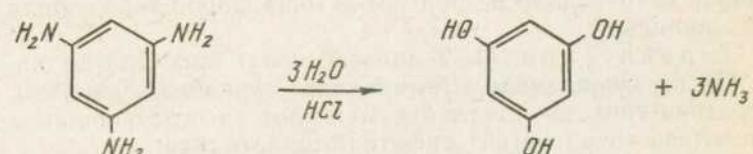


УЧ АТОМЛИ ФЕНОЛЛАР

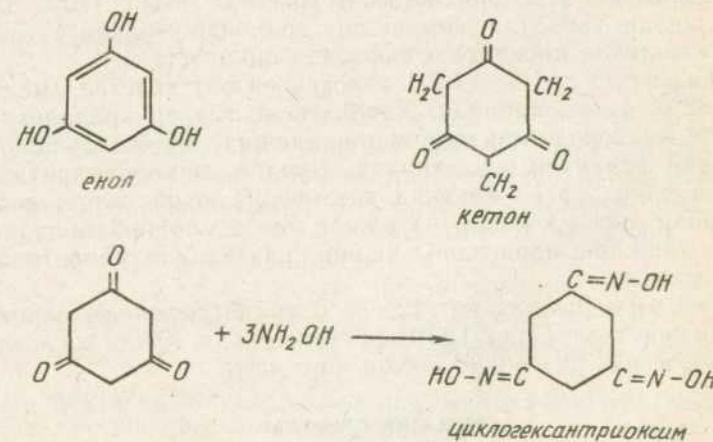
Гидроксил группанинг жойлашган ўрнига караб ҳар хил изомерлари бўлиши мумкин:



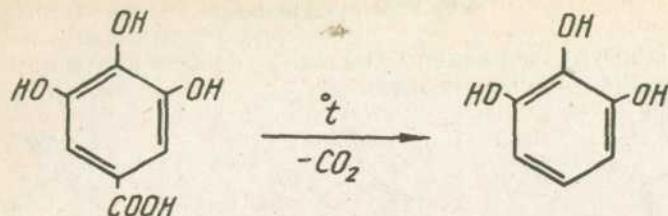
Флороглюцин сим — триаминобензолни кислотали муҳитда киздириш билан сув таъсир эттириб олинади:



Флороглюцин икки хил таутомер кўринишда бўлиши мумкин:



Пирагаллол табиятда учрайдиган гал кислотасини де-карбоксиллаб олинади:



Айрим вакиллари

Фенол — C_6H_5-OH кристалл модда, $43^{\circ}C$ да суюкланди, ҳавода очик турганида ранги ўзгаради. Сув билан кристаллгидрат хосил килади. Терига тушса, уни куйдиради. Фенол-органик синтезда жуда катта ахамиятга эга. Ундан ҳар хил бўёклар олишда, полимерлар, пластмассалар, доривор препаратлар ва портловчи моддаларни тайёрлашда фойдаланилади.

Пирокатехин (1, 2-диоксибензол) кристалл модда, $104^{\circ}C$ да суюкланди, ўсимликлар таркибида учрайди. У органик синтезда дастлабки маҳсулот ва сураткашликда проявитель (очилтиригич) сифатида ишлатилади.

Резорцин — (1,3-диоксибензол) — кристалл модда, $114^{\circ}C$ да суюкланди. Асосан сураткашликда проявитель сифатида ишлатилади.

Гидрахинон (1,4-диоксибензол) кристалл модда, $170^{\circ}C$ да суюкланди. Табиатда ўсимликлар таркибида учрайди. У ҳам сураткашликда проявитель сифатида ишлатилади.

Пирагаллол — (1,2,3-триоксибензол) кристалл модда, $132^{\circ}C$ да суюкланди. Ҳаводаги ва газлар аралашмасидаги кислород мидорини аниклашда пирагаллонинг ишқорий эритмаси ишлатилади. Бундай ишқорий эритма ҳавода очик турган вактида кислородни ютиб, турли хил моддалар хосил килади, натижада тезда корайиб колади. Ундан ташқари, пирагаллол медицинада ва бўёк саноатида ишлатилади.

Пикрин кислота (2, 3, 6-тринитрофенол) сарик ранги кристалл модда, $122^{\circ}C$ да суюкланди. Кучли кислота хосасига эга, $pK_a=0,38$, кучли портловчи.

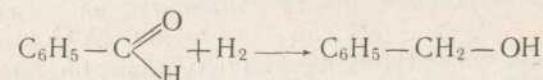
АРОМАТИК СПИРТЛАР

Ароматик спиртларда гидроксил группа ён занжирда жойлашган бўлади. Уларнинг биринчи вакили бензил спиртидир: $C_6H_5-CH_2-OH$ Бу спирт α -спирт ҳам дейилади,

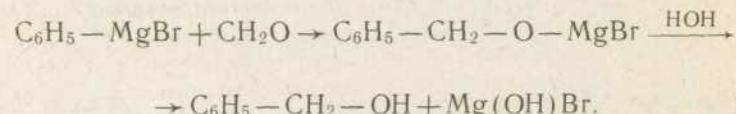
чи, чунки OH группа бензол ҳалқасига нисбатан α -холатда жойлашган бўлади. β -спиртга мисол тарикасида β -фенилэтил спирти $C_6H_5-CH_2-CH_2-OH$ ни келтириш мумкин. Уни систематик номенклатурада 2-фенил этанол ҳам дейилади. Саноатда бензил спирти ароматик ва алифатик галогенли хосилаларни гидролизлаб олинади:



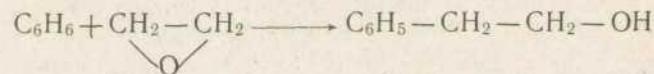
Бензил спирти бензальдегидни қайтариб олинади:



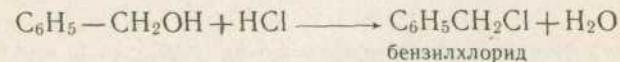
Гринъяр реактивининг формальдегид билан реакцияси натижасида хосил бўлган маҳсулотни гидролизлаб, ароматик спирт олиш мумкин:



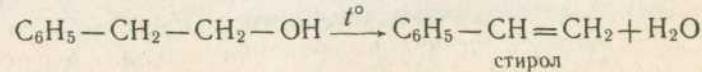
Саноатда бензол ва этиленоксидидан катализатор ёрдамида β -фенилэтил спирти олинади:



Ароматик спиртлар суюк ёки кристалл ҳолатда бўлиб, табиатда асосан эфир мойлари таркибида учрайди. Кимёвий хосаси жихатидан очик занжирли спиртларга ўхшаш. Бензил спиртига хлорид кислота таъсир эттирилса, OH группа галогенга алмашинади:



β -ароматик спиртлар киздириш натижасида ўзидан бир молекула сувни йўқотиб, фенилэтилен (стирол) га айланади:

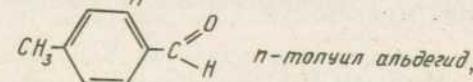


Бензил спирти суюклик, 206°C да кайнайди, унинг эфирлари атира ва упа-элик тайёrlашда ишлатилади.
 β - фенилэтил спирти суюклик, 219°C да кайнайди, атира ва упа-элик ишлаб чиқаришда хидларнинг турғунлигини оширишда ишлатилади.

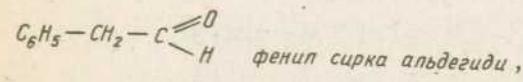
АРОМАТИК АЛЬДЕГИД ВА КЕТОНЛАР

Бензол ҳалқасида ёки ён занжирида альдегид — $\text{C}=\text{O}$
 группаси бўлган органик бирикмалар ароматик альдегидлар дейилади. Масалан:

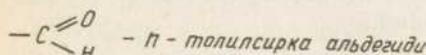
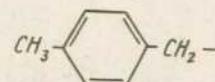
1. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ — бензоӣ альдегид,



p -толуил альдегид,

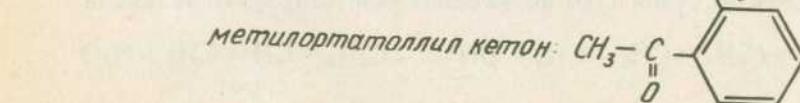
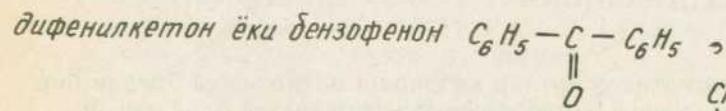
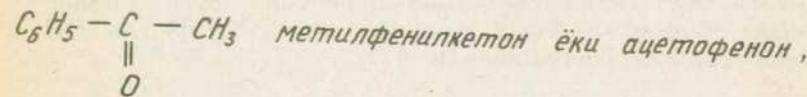


фенил сирка альдегиди,



m -толилсирка альдегиди

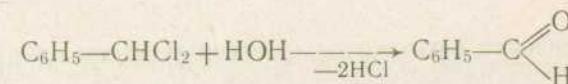
Карбонил группаси ароматик радикал ва алифатик радикал ёки иккита ароматик радикал билан боғланган органик бирикмаларга ароматик кетонлар дейилади.



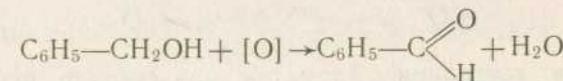
Олиниш усуллари

Ароматик альдегид ва кетонларни куйидаги реакциялардан фойдаланиб олиш мумкин:

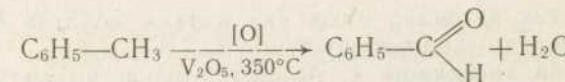
1. Ароматик галогенли ҳосилаларни гидролизлаб олинади:



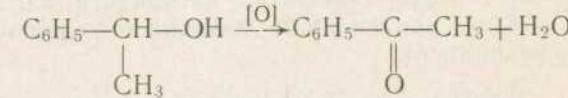
2. Ароматик спиртларни оксидлаб олинади:



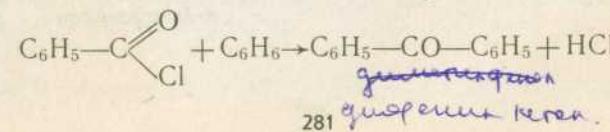
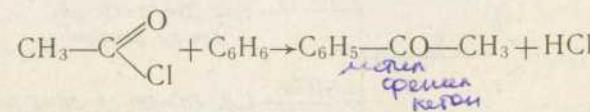
3. Ароматик углеводородларни оксидлаб олинади:



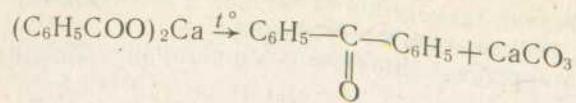
4. Оксидлаш жараёни иккиласми спиртлар иштирокида олиб борилса, ароматик кетон ҳосил бўлади:



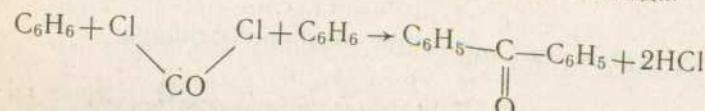
5. Ароматик кетонларни Фридель-Крафтс реакциясидан фойдаланиб ёки карбон кислоталарни хлорангидриди билан ароматик бирикмаларни AlCl_3 иштирокида конденсалаб олиш мумкин:



6. Ароматик кислоталарнинг икки валентли тузларини пиролиз қилиб кетон олиш мумкин:



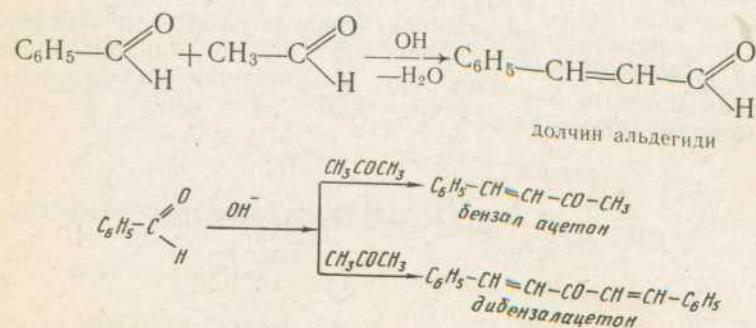
7. Бензолга фозген таъсир эттириб, кетон одинарни



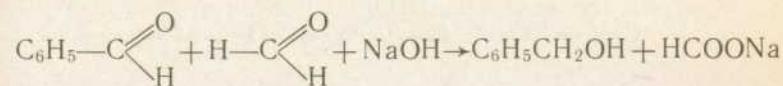
Физик хоссалари. Ароматик альдегидлар сувда кам эрийдиган, аччик бодом хидли суюкликтидир. Альдегид группа бензол-халкасидан узоклашган сари унинг хиди ўткирдашиди.

Ароматик кетонлар суюқ ёки каттый холатда бўлади, сувда эримайди, ҳиди жуда хушбўй.

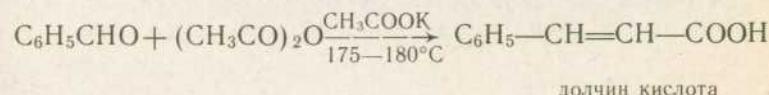
Кимёвий хоссалари. I. Ароматик альдегидлар ўзиннинг активлиги бўйича алифатик альдегидларга ўхшаш бўлиб, оксидланиш, бирикиш, алмашинш реакцияларига киришадилар, лекин альдоль конденсацияланиш реакциясига киришмайдилар. Чунки уларда альдегид группа метил ёки метилен группаси билан боғланмаган. Шунга қарамай, ароматик альдегидлар алифатик каторидаги альдегид ва кетонлар билан конденсация реакциясига киришадилар (Клайзен реакцияси).



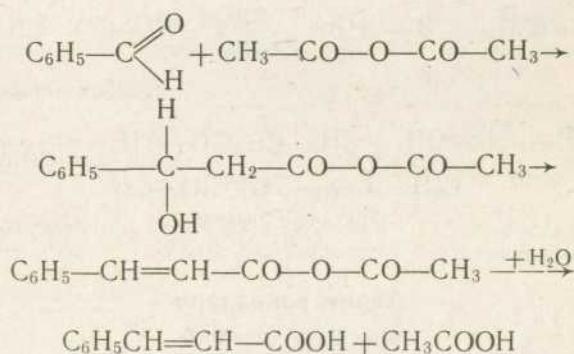
2. Ароматик альдегидлар Канницаро реакциясига киришадилар. Яъни уларга ишкор солиб киздирилса, спирт ва кислота тузи хосил бўлади.



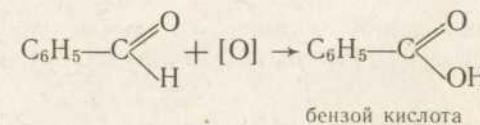
3. Ароматик альдегидлар кислота ангидриди билан реакцияга киришиб, түйинмаган кислоталарни ҳосил киладилар. Буни Перкин реакцияси дейилади:



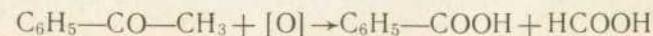
Перкин реакциясининг механизми күйидагicha:



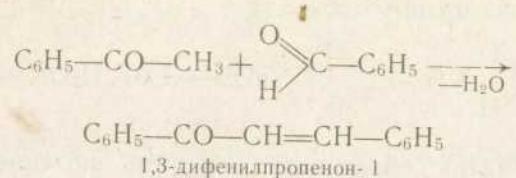
4. Ароматик альдегид хаводаги кислород билан осон оксидланади:



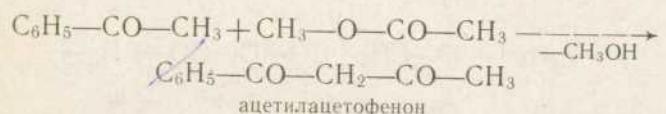
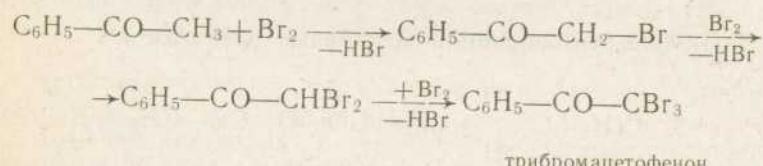
5. Алифатик ароматик кетонлар хам очик хавода худди шундай осон оксидланадилар:



Алифатик — ароматик кетонлар Клейзен реакциясига киришиб, α , β -түйинмаган кетонларни хосил килади:



Арилалифатик кетонларда карбонил группасы ёнида турган водород атомлари анча күзгалувчан бўлгани учун улар осон галогенланади, оксидланади, конденсаланади ва хоказо:



Айрим вакиллари

Бензальдегид $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ суюклик, 179°C да

кайнайди, аччик данак таъмнига эга, хидли. Асосан бўёк ишлаб чиқаришда ва органик моддалар синтезида ишлатилади.

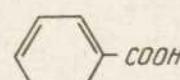
Долчин альдегиди $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ суюклик, 152°C да кайнайди, атира ва упа-элик тайёрлашда ишлатилади.

Ацетоферон — $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COCH}_3$, 20°C да суюкланади, 202°C да қайнайди, сувда эримайди. Унинг галогенли хосиласи — трихлорацетоферон қаттик модда бўлиб, атира ва упа-элик тайёрлашда ишлатилади.

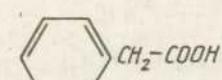
Бензоферон $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ кристалл модда бўлиб, атира ва упа-элик тайёрлашда ишлатилади.

АРОМАТИК КАРБОН КИСЛОТАЛАР

Карбоксил ($-\text{COOH}$) группаси берган ҳалкасидан углерод ёки ён занжирдаги углерод атоми билан тўғридан-тўғри боғланишидан хосил бўлган органик бирикмаларга ароматик кислоталар деб айтилади. Карбоксил группаси сонига қараб ароматик кислоталар бир, икки ва х.к. кўп асосли бўлиши мумкин.



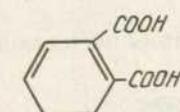
бензой кислота



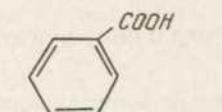
фенил сирка кислота



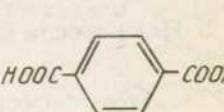
p-толуол кислота



o-фтал кислота



M - фтал кислота
(изофтал кислота)

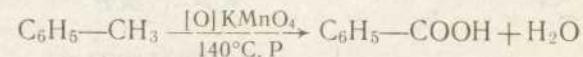


n-фтал кислота
(терефтал кислота)

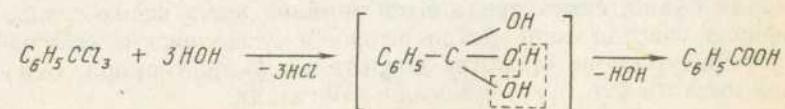
Олиниш усуллари

Бир асосли ароматик кислоталар ҳам алифатик карбон кислоталарни олиш усулларидан фойдаланиб олинади:

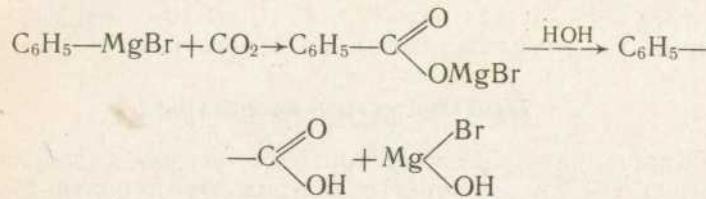
1. Бензол гомологларини оксидлаб олинади:



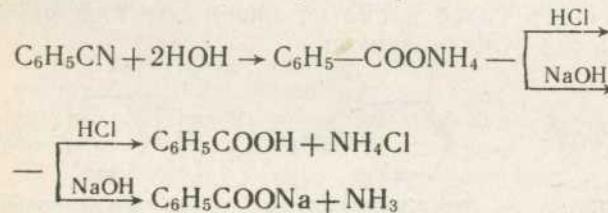
2. Учта галогенли бирикмани гидролизлаб олинади:



3. Магнийорганик бирикмаларга карбонат ангиридинни таъсириб, гидролизлаб олиш мумкин:



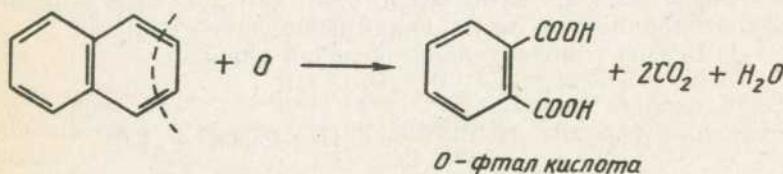
4. Ароматик нитрилларни гидролизлаб олинади:



5. Икки асосли кислота олиш учун ксилолларни оксидлаш керак:

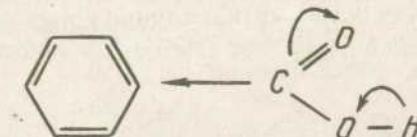


6. Нафталинни оксидлаб хам фталь кислота олиш мумкин:



Физик хоссалари. Ароматик карбон кислоталар кристалл модда бўлиб, совук сувда ёмон эрийди, лекин иссиқ сувда, эфирда, спиртда яхши эрийди. Уларнинг суюкланиш ва қайнаш температуралари алифатик кислоталарнидан юкори. Бензой кислота сув буғи ёрдамида ҳайдалади.

Ароматик кислоталар алифатик кислоталарга қараганда кучли хисобланади. Бунинг сабаби бензой кислотадаги бензол ҳалқаси электрофиль табиатига эга бўлганлиги учун электрон бензол ҳалқаси томон силжиган бўлади:



Натижада карбоксил группадаги Н атоми осон диссоциланади ва ҳосил бўлган ароматик кислота аниони электрокцептор бўлган фениль радикали таъсирида анча тургунрок бўлади. Бензол ҳалқасидаги ўринбосарлар бензой кислотадаги кучига катта таъсири кўрсатади. Агар бензой кислотада пара ёки мета ҳолатдаги водород биринчи тур ўринбосарларга алмашганд бўлса, у ҳолда кислота кучи камаяди; ўрта ҳолатда алмашган бўлса, кучи ортади. Агарда бензол ҳалқасида иккинчи тур ўринбосарлар бўлса, кислота кучи мета ва ўрта ҳолатда ортади, пара ҳолатда эса камаяди, $K_a = 6 \cdot 10^{-5}$.

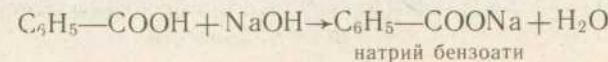
5- жадвал

Бензой кислота ҳосилаларининг кислота константалари

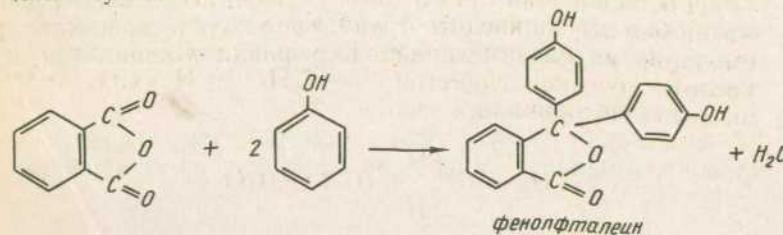
Ўринбосарлар	Диссоциация константаси, $K_a = 10^{-5}$		
	<i>o</i> -изомер	<i>m</i> -изомер	<i>p</i> -изомер
CH ₃	12,4	5,4	3,3
NO ₂	670	32	3,6
Cl	120	16,1	10,3
NH ₂	1,6	1,9	1,4

Кимёвий хоссалари. Ароматик кислоталар кимёвий реакцияларга, асосан карбоксил группадаги Н ва OH хисобига ва бензол ҳалқасидаги OH хисобига киришиб, ҳар хил тузларни, ангиридиллар, хлорангидриллар, амидлар ва бошқа ҳосилаларни ҳосил киладилар.

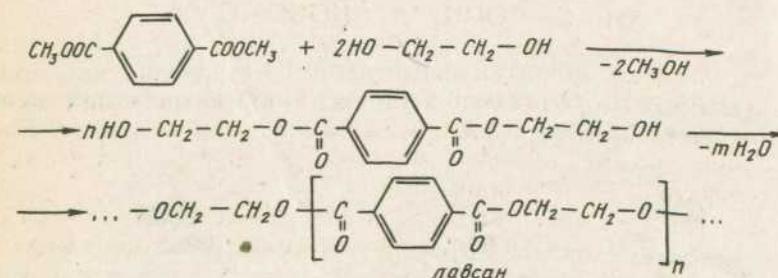
1. Туз ҳосил килиш реакцияси. Ароматик кислоталар ишкор ёки асослар билан реакцияга киришиб, тузлар ҳосил киладилар:



Фталь ангидриди игнасимон кристалл бўлиб, 132°C да суюкландади. Изофталь ва терефталъ кислоталар бундай ангидрид хосил килмайди. Фталь ангидрид фенол билан конденсацияланиш реакциясига киришиб, фенолфталеин хосил бўлади:



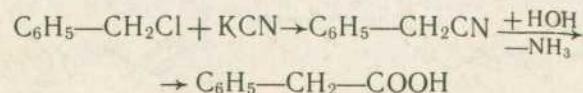
Терефталъ кислота этиленгликоль билан реакция поли-эфир сунъий тола — лавсан хосил килиши мумкин. Бунинг учун диметилтерефталатни қайта этерификация-килиш йўли билан полиэтилтерефталат — лавсан олинади:



Айрим вакиллари

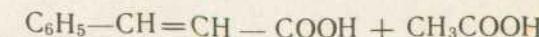
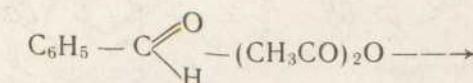
Бензой кислота C_6H_5-COOH — ок кристалл модда, 121,5°C да суюкландади. Совук сувда кам эрийди, иссиқ сувда, спиртда ва эфирда жуда яхши эрийди. У асосан бўёк ишлаб чиқаришда ва озиқ-овқат маҳсулотларини консервалашда ишлатилади.

Фенил сирка кислота $C_6H_5-CH_2-COOH$. У қуйидаги-ча олинади:

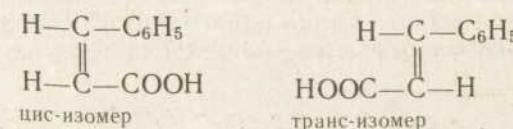


Фенилсирка кислота кристалл модда бўлиб, 78°C да суюкландади, бензой кислотага нисбатан кучсизроқ. Бу кислота ва унинг эфирлари атири-упа тайёрлаш саноатида ишлатилади.

Долчин кислота $C_6H_5-CH=CH-COOH$ тўйинмаган бир асосли кислота бўлиб, эфир холида эфир мойлари, смолалар ва балзам таркибида учрайди. Саноатда долчин кислота бензилиденацитон — $C_6H_5-CH=CH-COCH_3$ ни оксидлаб олинади:



Мазкур кислотанинг *цис* ва *транс*-изомерлари бўлади:

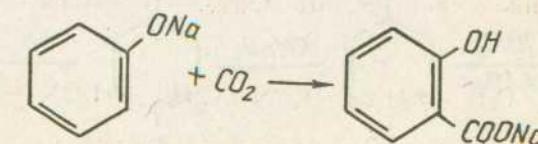


Цис — долчин кислота 133°C да, *транс*-долчин кислота 57°C да суюкландиган кристалл моддалар. Уларнинг метил ва фенил эфирлари хушбўй ҳидли моддалар сифатида ишлатилади.

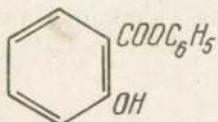
Салицил кислота *o*-оксибензой кислота — $HO-C_6H_4-COOH$. Салицил кислота табиатда мажнун толбаргидава илдизида учрайди.

Толдаражтининг лотинча номи Salixдеб аталади. Шунинг учун салицил кислотани мажнун тол кислота деб хам юритиш мумкин. Саноатда салицил кислота натрий фенолятни карбонат ангидрид билан автоклавда 150° босимда киздириб олинади:

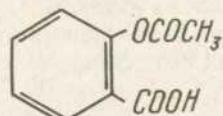
Хосил бўлган тузга хлорид кислота таъсир эттирилса, салицил кислота хосил бўлади. Салицил кислота — *o*-оксибензой кислота кристалл модда бўлиб, 159°C да суюкландади.



У бензой кислотадан анча кучли, унинг кислота константаси $K_a = 1,05 \cdot 10^{-3}$ га тенг. FeCl_3 билан салицил кислота фенол группа хисобига сиёхранга бўялади. У органик синтезда, анилин бўёгини олиш саноатида ва тиббиётда ҳар хил дорилар (салол ва аспирин) тайёрлашда ишлатилади:



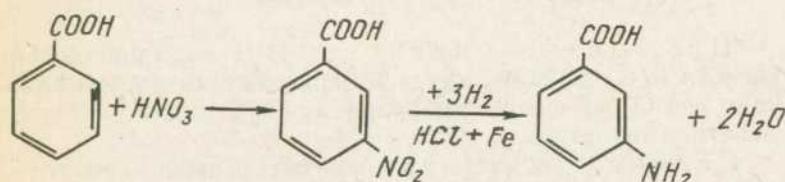
салол



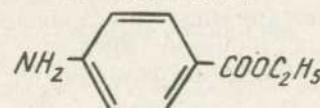
аспирин

Антрацил кислота — о-аминобензой кислота $\text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$ — кристалл модда, 145°C да суюкланди. Асосан ҳар хил бўёкларни олишда ва органик синтезда ишлатилади. Ундан индиго бўёғи олинади.

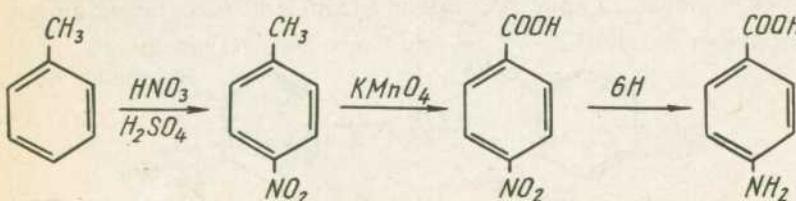
n-амиnobензой кислота қўйидагича олинади:



Асосан бўёқ олиш саноатида ишлатилади.
n-амиnobензой кислота



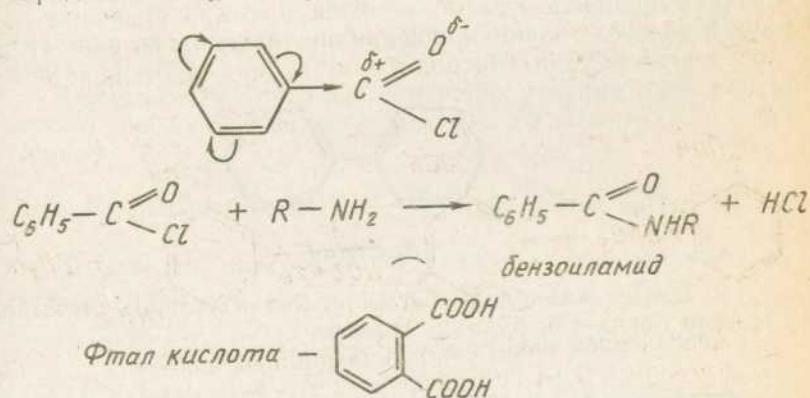
рангсиз кристалл модда. Уни қўйидаги реакция ёрдамида толуолдан синтез килинади:



n-амиnobензой кислота асосида медицинада фойдаланиладиган анестезин $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOC}_2\text{H}_5$ (*n*-амиnobензой кислотанинг этил эфири), новокайн $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HCl}$ (*n*-амиnobензой кислотанинг диэтиламиноэтил эфирининг хлорид кислотали тузи) ларни синтез килишда ишлатилади.

Бензоил хлорид $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$ суюклик, 197°C да

кайнайди. Ацилловчи агент сифатида ишлатилади. Бензоил хлорид алифатик кислоталарнинг хлорангидридларига ишбатан кимёвий реакцияга кучсизроқ киришади. Бунга асосий сабаб бензол ҳалкасидаги ўзлектронлар зичлигининг углерод томон силжиши натижасида углероднинг мусбат зарядланиши бўлса керак:



рангсиз кристалл модда, 220°C да суюкланди, сувда кам эрийди. Унинг ангидриди ва мураккаб эфирлари кимё саноатида кене қулланилади. Терефталъ кислота $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ — кристалл модда, 300°C да қурук хайдалади. Кавшарланган капилярда 425°C да суюкланди. Сувда ва органик эритувчиларда кам эрийди.

VIII БОБ

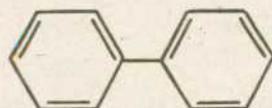
КҮП ҲАЛҚАЛИ АРОМАТИК БИРИКМАЛАР

Таркибида икки ва ундан күп бензол ҳалкаси бўлган органик бирикмаларга *кўп ҳалқали ароматик бирикмалар* дейилади. Бензол ҳалкасининг ўзаро боғланнишига қараб кўп ҳалқали ароматик бирикмалар иккига бўлинадилар — конденсиранмаган ва конденсиранган бензол ҳалқали бирикмалар.

КОНДЕНСИРАНМАГАН АРОМАТИК БИРИКМАЛАР ВА УЛАРНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

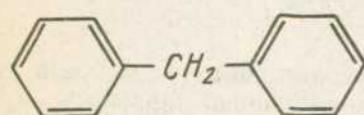
Конденсиранмаган кўп ҳалқали ароматик бирикмалар иккига бўлинади:

1. Бензол ҳалкалари бир-бiri билан тўғридан-тўғри боғланган бўлади. Масалан:

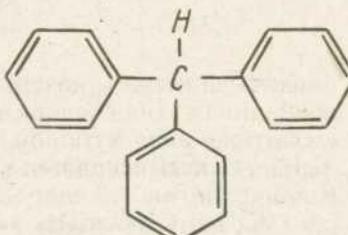


дифенил

2. Бензол ҳалкалари бир-бiri билан углерод атомлари оркали боғланган бўлади. Масалан:

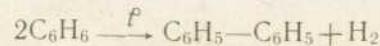


дифенил метан

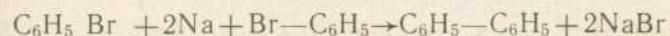


трифенилметан

Дифенил Бертло реакцияси бўйича бензолни пиролиз килиб олиниши мумкин:

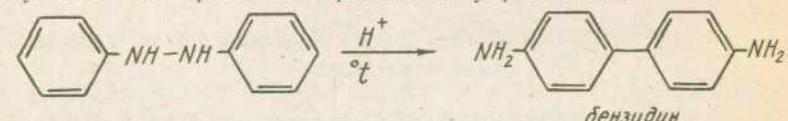


А.Вюрц — Р.Фиттиг (1863 й.) реакциясига биноан галогенли ароматик углеводородларга Натаъсир эттириб олиш мумкин:



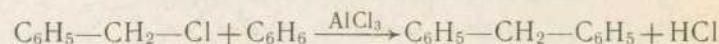
Дифенил — рангиз кристалл модда, сувда эримайди, спирт ва эфирида яхши эриди, 70°C да суюкландади.

Дифенилнинг хосилаларидан энг аҳамиятлиси *п, п'-диаминодифенил* бензидин бўлиб, уни олиш учун нитробензолни гидразобензолгача кайтариб, кейин уни кислотали мухитда қиздириб, изомерланиши учратилади:

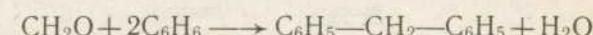
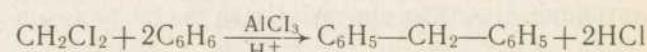


Бензидин Конго қизили ва бошқа бўёкларни синтез килинда ишлатилади. Бензидин 122°C да суюкландиган кристалл модда.

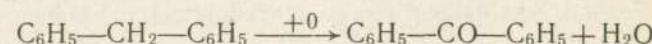
Дифенилметан (Фридель — Крафтс реакциясидан фойдаланиб) бензолга бензилхлорид таъсир эттириб олиниши мумкин:



Шунингдек, дихлорметанга бензол таъсир эттириб ҳам олиш мумкин:



Дифенилметан қаттиқ кристалл модда, 26—27°C да суюкландади, хиди апельсинникига ўхшаш, кимёвий хосаси жиҳатидан анча актив бўлиб, метилен группасидаги водород хисобига осон оксидланади:



бензофенон

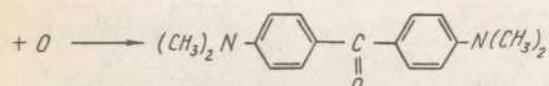
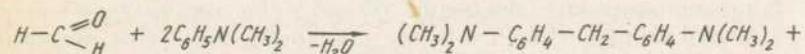
Бензофенон 48°C да суюкландиган ромбик призма шаклидаги кристалл модда. Дифенилметан бромланганда дифенилбромметан $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$, уни гидролизлаш натижаси $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ (бензофенон)

жасида дифенил карбинол $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$ (бензогидрол) хосил бўлади.



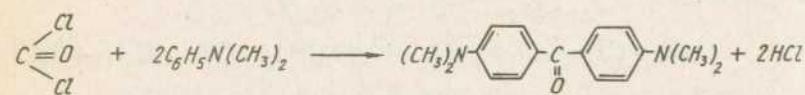
Бензофенон кристали 69°C да суюкланади.

Дифенилметаннинг хосилларидан Михлер кетони катта аҳамиятга эга. Уни олиш учун чумоли альдегидига икки молекула диметиланилин таъсир эттириб оксидлаш керак:

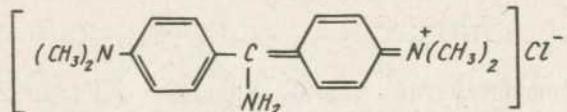


(Михлер кетони) N,N' -тетраметилдиаминобензофенон

(Михлер кетони) N,N' -тетраметилдиаминобензофенон Михлер кетони диметиланилинни фозгенга таъсир эттириб хам олиниши мумкин:



Михлер кетони ҳар хил бўёкларни синтез қилишда ишлатилади. Масалан, аурен бўёғи қўйидаги тузилишга эга:

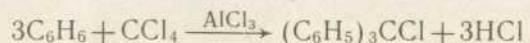


Трифенилметан қўйидаги реакциялар асосида олиниши мумкин:

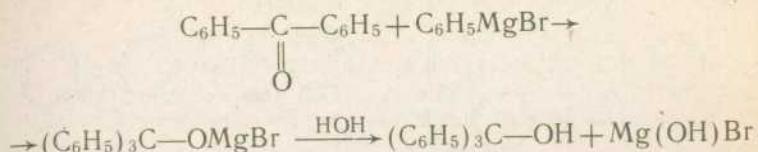
Бензолга хлороформ таъсир эттирилганда трифенилметан синтезланади:



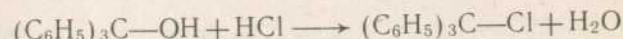
Агар унга углерод (IV)-хлорид таъсир эттирасак, трифенилхлорметан хосил бўлади:



Трифенилхлорметан Гринъяр реакцияси ёрдамида хам олиниши мумкин:



Трифенилкарбинолга HCl таъсир эттирилса, унинг OH группаси Cl га алмашинади:



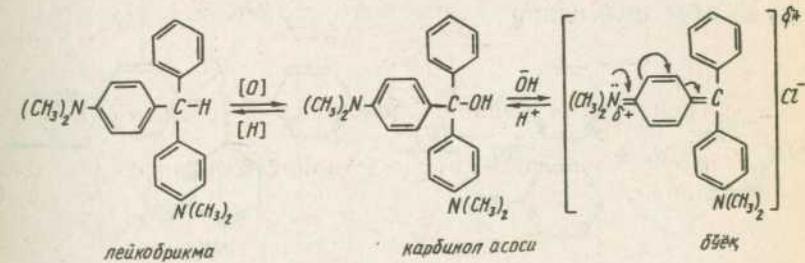
Трифенилметан 92°C да суюкландиган кристалл модда. Сувда эримайди, органик эритувчиларда осон эрийди.

Трифенилметан, трифенилхлорметан ва трифенилкарбинолнинг бир-бирига осонгина айланишидан трифенилметан бўёклар синтез қилишда фойдаланилади.

ТРИФЕНИЛМЕТАН ҚАТОРИДАГИ БЎЁКЛАР

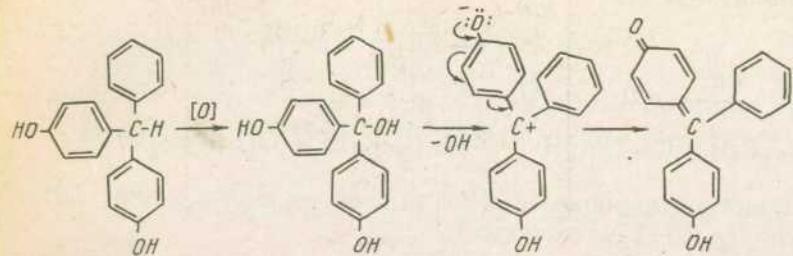
Бу бўёклар бензол ҳалкасида амино ва окси группалари бўлган трифенилметан хосилларидан олиниади.

Амино- ва окситрифенилметанлар рангиз моддалар бўлиб, уларни бўёкларнинг лейкобриукмалари дейилади. N,N' -диметилдиаминотрифенилметан оксидланганда рангиз карбинол олиниади. У кислота билан рангли туз (Малахит яшили) хосил қиласди:

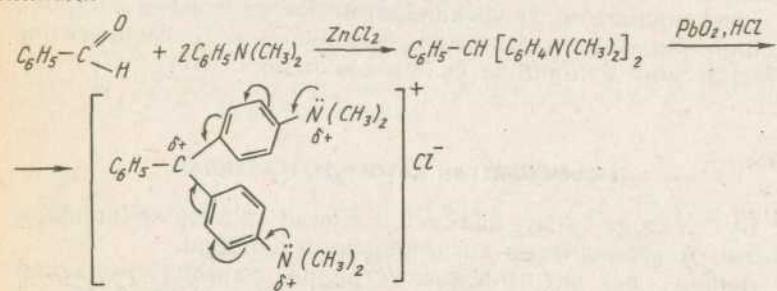


Бу реакцияда ёнма-ён жойлашган мусбат зарядли ионлар бўёқ ташувчилар бўлиб хисобланади. Агарда аминогруппа олиб ташланса, ранг йўколади. Худди шунга ўхшаш,

диокситрифенилметан оксидланса, бүёк бўла оладиган карбонил хосил бўлади. У хинон шаклида мавжуд бўлади:

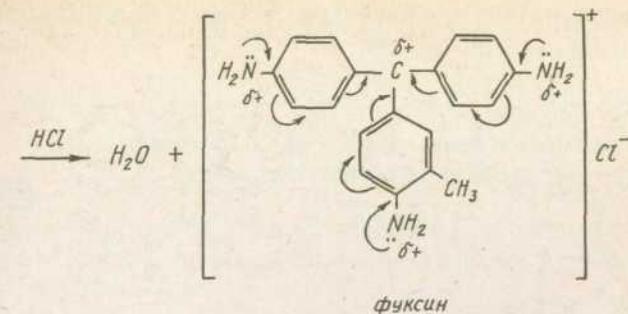
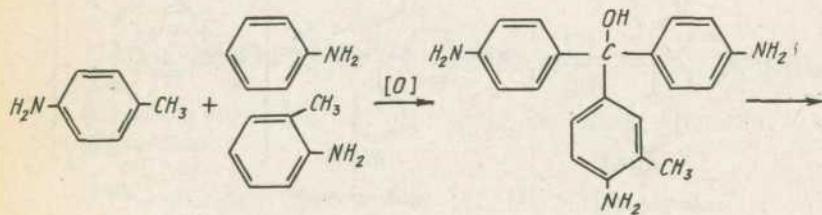


Бу группадаги бўёклар ичидаги энг ахамиятлиси ва соддароги малахит яшилидир. У куйидаги схема бўйича олиниади:



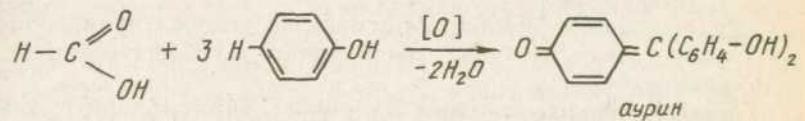
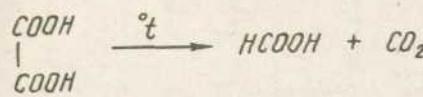
Малахит яшили пахта (протрава сифатида танин ишлатилади), ипак ва жунни яшил рангга бўяди.

Трифенил метан қаторидаги саноат бўёкларидан хисобланган бўёк фуксиндир:

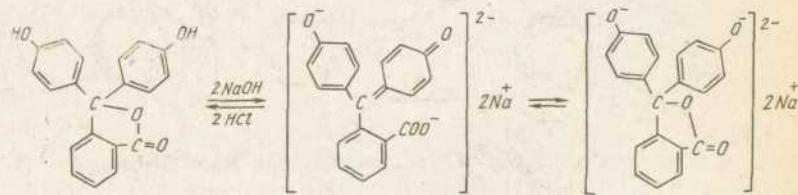


Фуксин кизил кристалл модда, сувда ва спиртда яхши эрийди. У билан шойи, жун ва ип газламаларни кизил рангга бўяш мумкин. Кислородли трифенилметан қаторидаги бўёклар ичидаги энг ахамиятлиси — аурин, фенолфталеин ва родамнилардир.

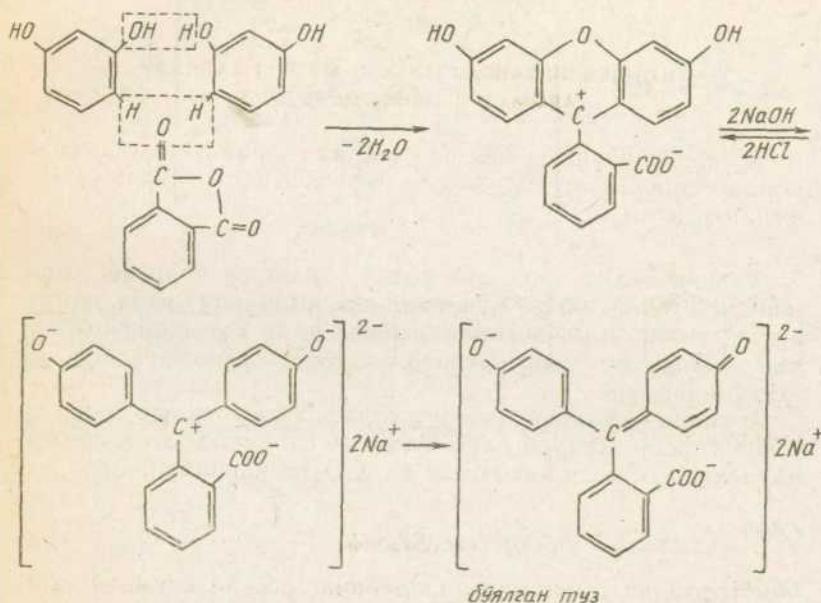
Ауринни шовул кислотасига сульфат кислота иштироқида фенол таъсир эттириб олиш мумкин. Шовул кислота синтез жараёнида чумоли кислотага ва CO2 га парчаланади.



Фенолфталеин кислотали муҳитда рангсиз, лекин ишқорий муҳитда пушти рангга бўялади:

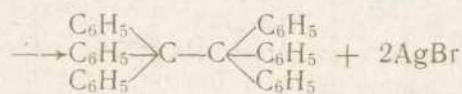
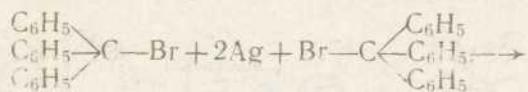


Флуоресценн — резорцин билан фталь ангидридининг конденсациясидан хосил бўлади:

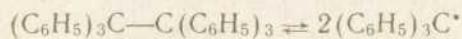


Унинг сувдаги ишқорий эритмаси жуда суюлтирилганда ($1:4 \cdot 10^7$) ҳам сарик-яшил товланувчан ранг (флуоресценцияланади) беради.

Агар трифенилметаннинг галогенли биримларига Zn ёки Ag қукуни таъсир эттирилса, гексафенилэтан хосил бўлади:



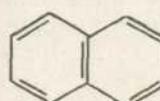
Гексафенилэтан, ҳатто эритувчилар таъсирида озод трифенилметил радикалини хосил қиласди:



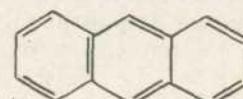
Хосил бўлган эркин радикал полимерланиш реакциясида инициатор сифатида ишлатилади.

КОНДЕНСИРЛАНГАН (ТУТАШ) БЕНЗОЛ ҲАЛҚАЛИ АРОМАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАР

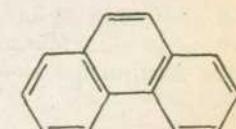
Конденсирланган бензол ҳалқали ароматик углеводородлар ичida энг аҳамиятлиси — нафталин, антрацен ва фенантренлардир:



нафталин



антрацен



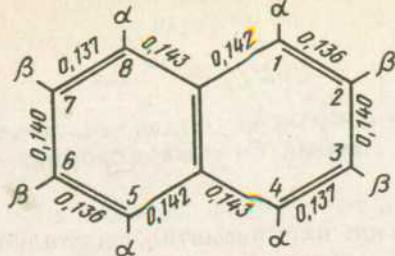
фенантрен

НАФТАЛИН

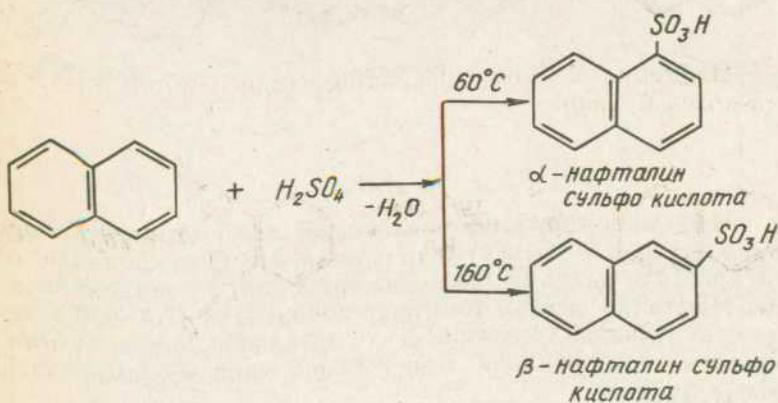
Нафталин тошкўмир смоласининг асосий қисмини ташкил қиласди. У 80°C да суюкланадиган, 218°C да қайнайдиган оқ кристалл модда бўлиб, сувда эримайди, сублимацияланади. Нафталин, асосан тошкўмир смоласидан 170 — 230°C да хайдаб олинади. Хозирги вактда нафталин нефтни каталитик крекинг килиб олинади. Бунда 30 фоизгача метилнафталин хосил бўлади:



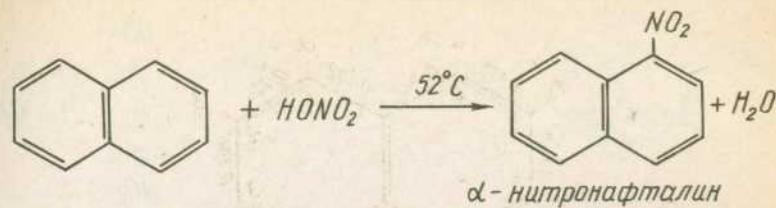
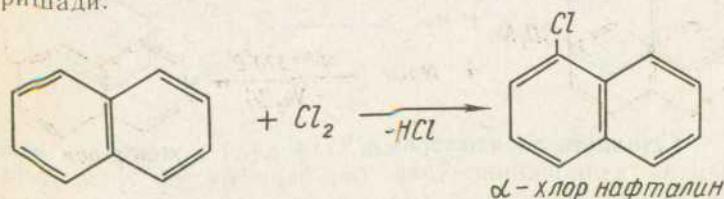
Тузилиши ва изомерияси. Нафталин молекуласи иккита бензол ҳалқасининг ўзаро бир-бiri билан ўрта ҳолатда конденсиралишидан хосил бўлган биримларидир. Хозирги замон тушунчасига асосан нафталин молекуласи ясси сатҳга эга бўлиб, ундаги π -электронлар зичлиги бензольдаги каби бир хилда эмас. Буни $\text{C}=\text{C}$ боғлар узунлигидан (нона микронда — нм) кўришимиз мумкин.



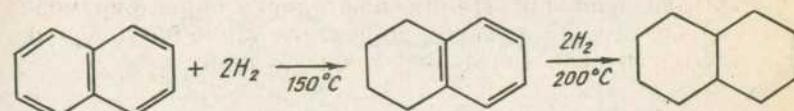
1, 4, 5, 8 холатларни α -холатлар ва 2, 3, 6, 7 холатларни β -холатлар дейилади. Демак, нафталинга бирон-бир модда таъсир эшитирилса, реакция шаронтига караб битта водорота алмашган иккى хил изомер ҳосил бўлади:



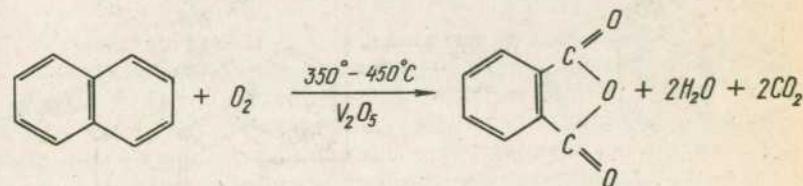
Нафталин электрофиль алмашиниш реакциясига ҳам киришади:



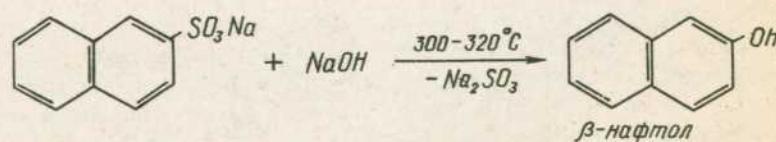
Каталитик гидрогенлаш натижасида нафталиндан тетралин ва декалин ҳосил бўлади. Улар эритувчи сифатида ишлатилади:



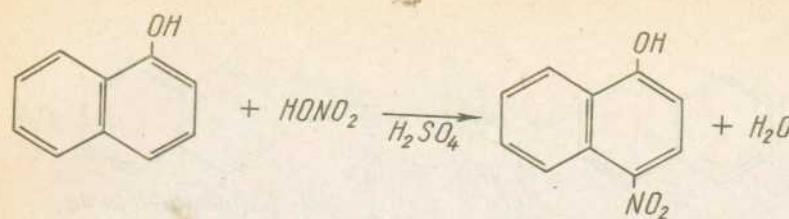
Нафталин V_2O_5 иштирокида оксидланса, фталь ангидриди ҳосил бўлади:



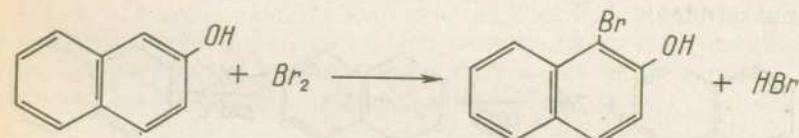
Нафталинсульфокислота ишқор билан қиздирилса, фенолга ўхшаш α - ва β -нафтоллар ҳосил бўлади:



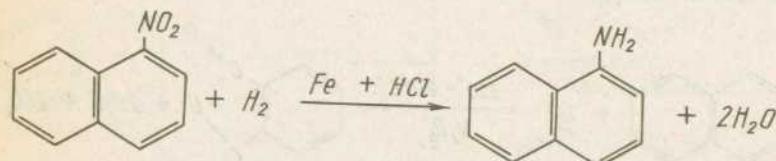
Нафтолнинг кимёвий ҳоссаси фенолникига ўхшаш, лекин унда OH группа анча қўзғалувчан бўлади. α -холатда алмашган нафтолга бирор модда таъсир эттирасак, ҳужум қилаётган реагент 4-холатга бориб алмашади:



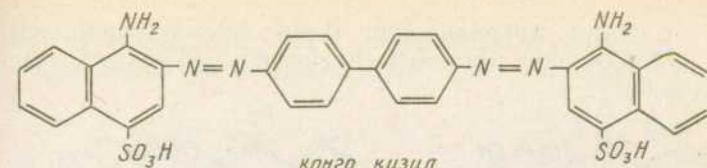
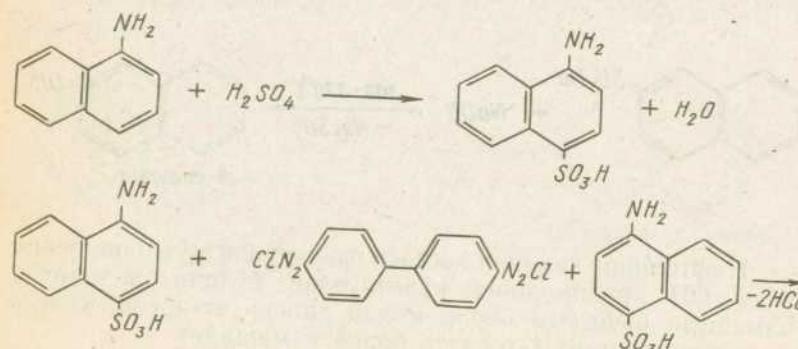
Агар β -нафтол электрофильт алмашиниш реакциясига киришса, у факат α -холатта бориб алмашади:



α -нитронафталинни Н билан қайтарсак, α -аминонафталин (α -нафтиламин) ҳосил бўлади:

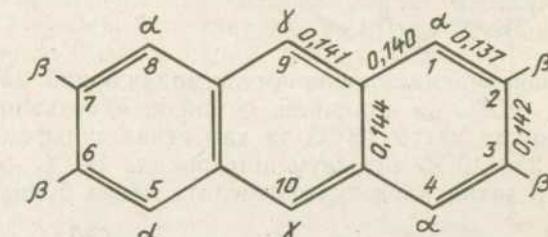


α -нафтиламинни сульфоласак (навтин кислотаси) 1-нафтиламино — 4-сульфокислота) ҳосил бўлади. У асосан кизил конго индикатори ва бошқа азобўёкларни синтез килишда ишлатилади:

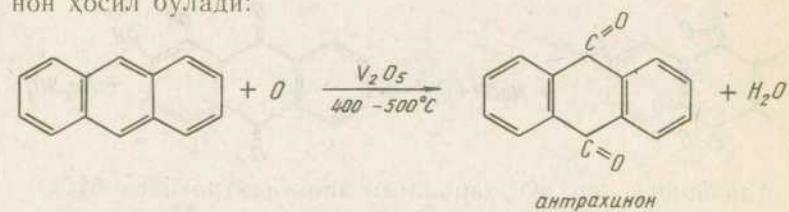


АНТРАЦЕН ВА УНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

Антрацен — битта сатҳда ётувчи учта конденсиранган бензол ҳалкасидан ташкил топган биринчидир.

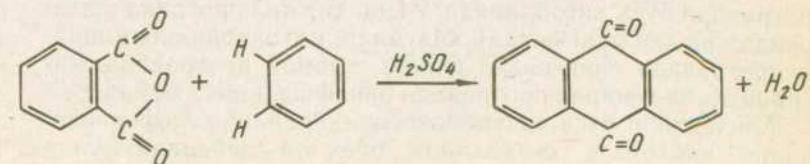


Ундаги 1, 4, 5 ва 8 ҳолатларни α -холатлар, 2, 3, 6, 7 ҳолатларни β -холатлар ва 9,10 ҳолатларни γ -холатлар дейилади. Антрацен кристалл модда бўлиб, 213°C да суюкланади. У асосан тошкўмир смолосидан олинади. Антрацен ва унинг биринчилари кимё саноатида ишлатилади. Оксидловчилар таъсирида антраценни оксидласак, антрахинон ҳосил бўлади:

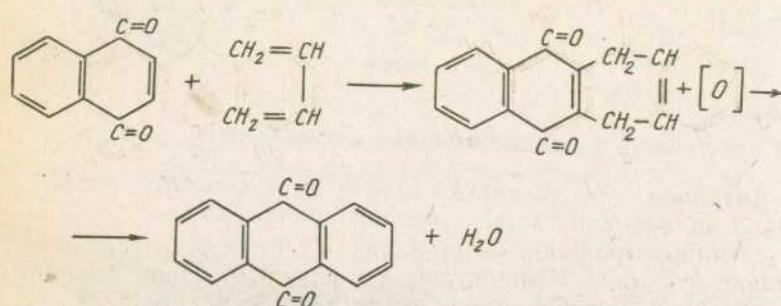


антрахинон

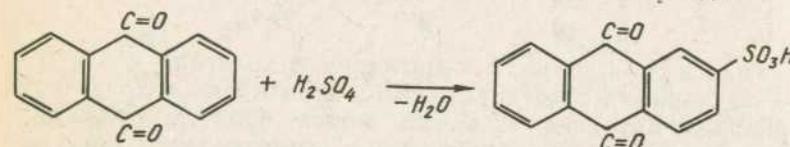
Бензолга фталянгидридни таъсир эттириб ҳам антрахинон олинади:



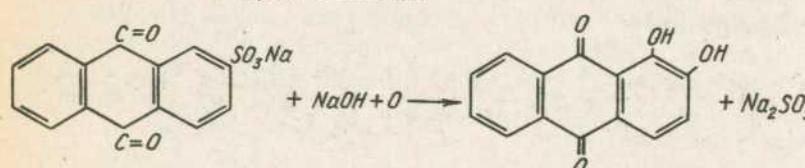
Бундан ташкари, антрахинонни Дильс-Альдер реакцияси бўйича нафтахинонга бутадиен таъсир эттириб (оксидлаб), олиш мумкин:



Антрахинон хидсиз сарик кристалл модда бўлиб, 277°C да суюқланади, 382°C да қайнайди, учмайди. У суюлтирилган H₂SO₄ таъсирида ҳатто 250°C да ҳам секин сульфоланади. Сульфолаш 35—40 % ли олеум иштирокида 140°C да олиб борилганда β-антрахинон сульфокислота ҳосил бўлади:



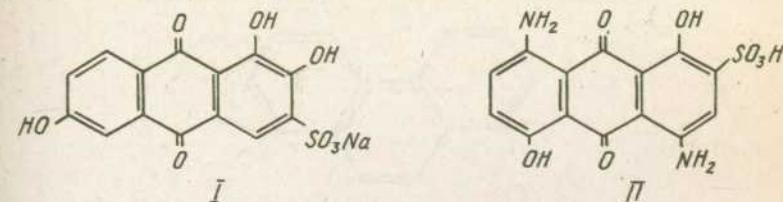
Бу кислотанинг натрийли тузига ишкор таъсир эттириб оксидланса, ализарин олинади:



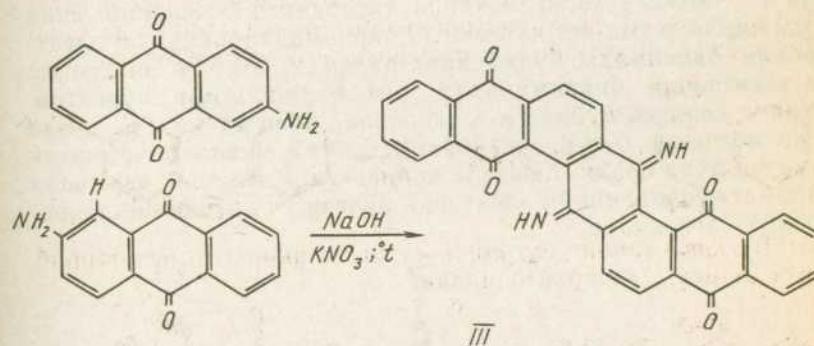
Ализарин — энг кўп тарқалган диоксиантрахинон бўёкларидан биридир. У жун ва пахта толаларини бўяшда, чит ҳамда сурпга гул босишда, шунингдек бўёқчиликда фойдаланиладиган пигментларни тайёрлашда ишлатилади. Ализарин протравали бўёқ ҳисобланади. Яъни, ҳар хил протрава иштирокида ҳар хил ранг беради. Масалан, матоларни алюминийли протравада очик-қизил рангга, хромли протравада жигаррангга ва темирли протравада бинафша рангга бўяди.

Ализаринни окси ва аминоҳосилаларининг сульфокислоталари кислотали антрахинон бўёклар дейилади, улар рангининг тўклиги ва барқарорлиги билан бъязи бўёклардан

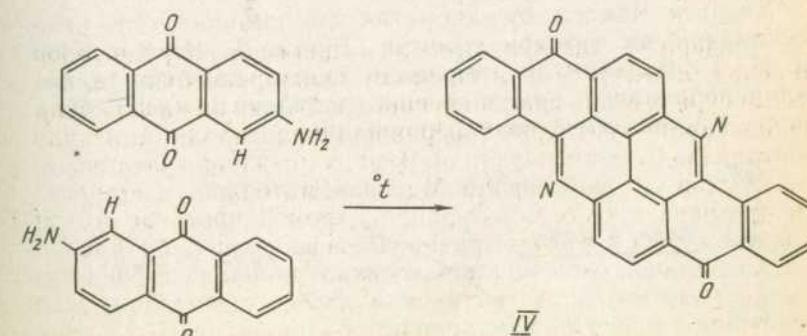
юкори туради. Буларга кислотали ализарин қизили (I) ва кислотали антрахинон кўки (II) яккол мисол бўла олади:



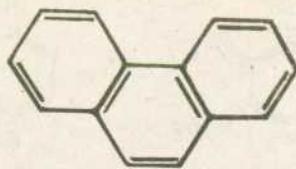
Аминоантрахинон ҳосилларидан энг аҳамиятлиси антрахинон бўёклари — индантрен ва флавантрендир. 2-аминоантрахинон ўювчи калий нитрат иштирокида 250°C да қиздириб суюқлантирилса, кўк куб бўёқ — индантрен (III) ҳосил бўлади:



Агар бу аралашма яна ҳам юкори температурада суюқлантирилса, сарик куб бўёқ флавантрен (IV) ҳосил бўлади:



Конденсирланган ароматик углеводород вакилларидан бири фенантрендир. Уни ҳам асосан тошкүмір смоласидан олинади. У кристалл модда 100°C да суюкландади:

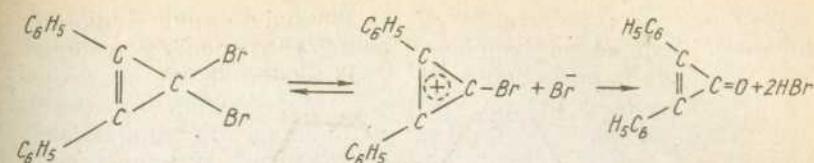
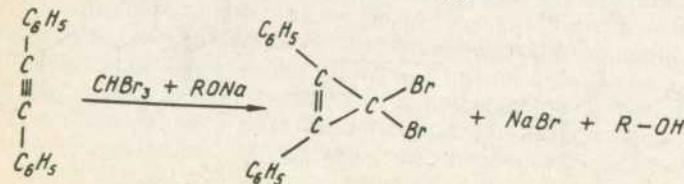


АРОМАТИК ХУСУСИЯТГА ЭГА БҮЛГАН БЕНЗОЛ ҲАЛҚАСЫ БҮЛМАГАН БИРИКМАЛАР

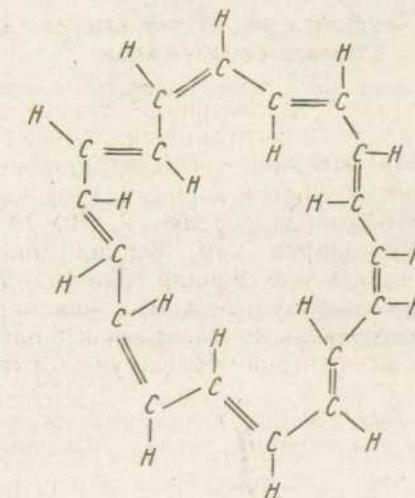
Биз шу вактгача бүл-электронли турғун тузилиш — ароматик бирикмалар билан танишдик. Лекин 1931 йылда Г. Хюккель квантомеханик хисобларга асосланиб, ёпк занжирли кетма-кет құш боғлы бирикмалар фактада бүл-электронли бирикмада бүлмасдан, балки 2, 10, 14 ва бошқа π -электронли бирикмаларда ҳам бўлишилгини кўрсатди. Унинг коидаси бўйича π -электронлар сони $4n+2$ (n — ноль ёки исталган бутун сон) бўлган ҳамма цикллар ароматик турғун бўла олади. Хюккель коидасига асосланиб, энг содда ароматик тузилиш 2 π -электрони бўлган уч аъзоли циклопропенил катионидир:



Хозирги вактда бу ароматик системанинг бир неча хосилалари ва тузлари олинган. Бунга Д. Н. Курсанов ва М. Е. Вольнилар томонидан синтез килинган дифенилциклогептанон циклопропенил тузилишга мисол бўла олади. У қуйидагича синтез қилинади:



Ароматик тузилишга яна 18 π -электрон саклаган циклооктадеканонен ($4n+2$; бу ерда $n=4$) ни мисол килиб кўрсатиш мумкин:



Бу бирикма аннулен дейилди, яесси тузилишга эга. Киздиришга анча турғун (230°C гача карорли).

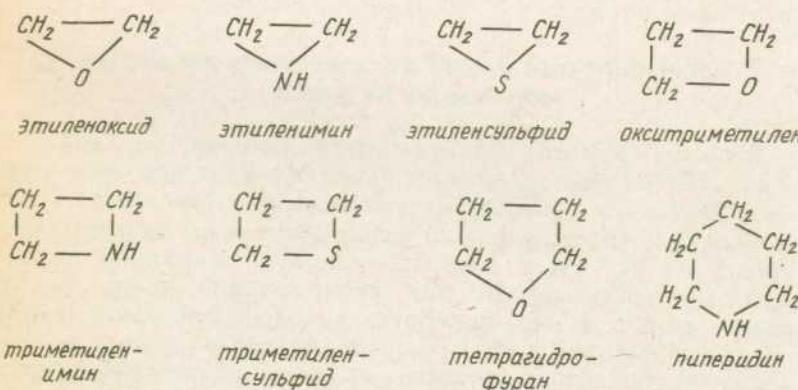
Бу хусусият гетероциклик бирикмаларда да иштирек кўринади.

IX Б О Б

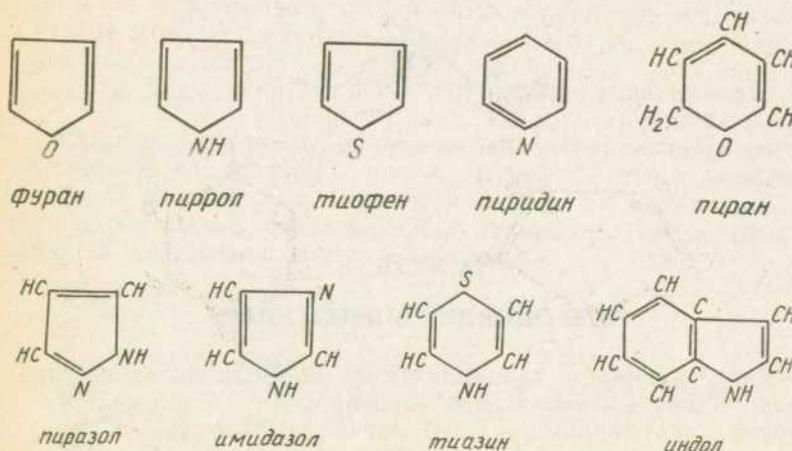
ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

Ёпк занжирли ҳалқани хосил қилишда С атомидан ташкари бошқа элементлар ҳам иштироқ этган бирикмаларга гетероциклик бирикмалар деб айтилади. Циклдаги С дан бошқа атомлар (O, N, S) гетероатомлар дейилади. Уларнинг

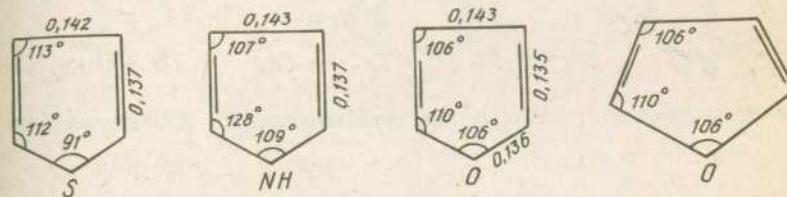
сони битта, иккита, учта ва ундан күпрөк бўлиши мумкин. Циклнинг таркибига кирувчи элементлар сонига караб гетероциклик бирималар уч, тўрт, беш, олти аъзоли бўлишлари мумкин. Бундан ташкари, гетероциклик бирималар тўйинган ва тўйинмаган бўладилар. Гетероциклик бирималар ичда күпрөк конденсирланган тузилишдаги, яъни бензол халкаси ва гетероциклдан ташкил топганлари күпрөк учрайди (бицикллар). Масалан:



Гетероциклик бирималар ичда энг аҳамиятлиси 5, 6 аъзоли тўйинмаган гетероциклардир. Масалан:

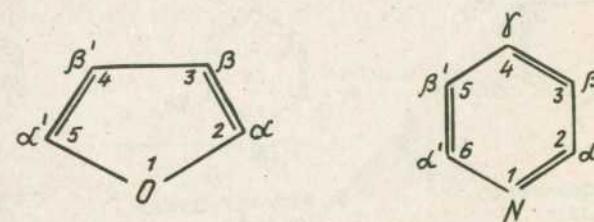


Таркибида O, N, S атомлари бўлган гетероциклик бирималар катта аҳамиятга эга бўлиб, улар нисбатан осон ҳосил бўлади ва улар анча турғундирлар. Бунга асосий сабаб, гетероатомдаги валентлик бурчаги углеродлардаги валентлик бурчагидан жуда оз фарқ қиласи. Бундан ташкари, С билан С орасидаги масофа С билан X гетероатом орасидаги масофага нисбатан яқинроқдир:

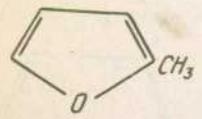


Гетероциклик бирималар табиатда нисбатан кенг таркалгандир. Улар органик синтез орқали кўп микдорда олинади. Чунки гетероциклик бирималар биологияда, тиббиётда, кишлек хўжалигида ва тўқимачилик саноатида катта аҳамиятга эгадир. Шунинг билан бирга улар витаминлар, антибиотиклар, пигментлар, бўёклар таркибига кирадилар.

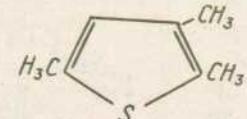
Номенклатураси. Гетероциклик бирималарнинг номлари анча мураккаб бўлгани учун, улар рационал, систематик ва тасодифий номенклатура бўйича номланадилар. Рационал номенклатура бўйича номлашда асос килиб фуран, тиофен, пиррол, пиридин ва ҳоказолар олинади. Беш ва олти аъзоли гетероциклик занжирдаги гетеро ва углерод атомлари қўйидагича ракамланади:



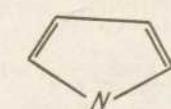
Ўринбосарларнинг холати сонлар ёки грекча ҳарфлар билан белгиланади. Беш аъзоли гетероциклда 2 ва 5-холатларни α ва α' билан, 3 ва 4-холатларни β ва β' билан белгиланади. Олти аъзоли гетероциклда эса 2 ва 6-холатлар α , α' билан, 3 ва 5-холатлар β , β' билан, 4-холат эса γ билан белгиланади. Масалан:



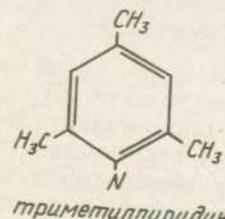
α -метилфуран



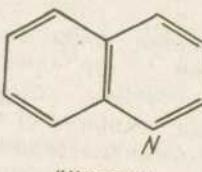
α, α', β - trimethylthiophene



N -метилпиррол

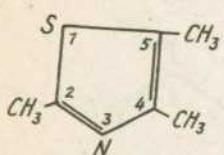


триметилпиридин

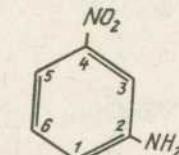


хинолин

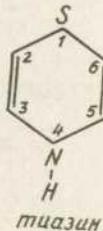
Агар гетероциклда гетероатлар кўп бўлса, унда номерлаш кислород атомидан бошланиб, олтингугарт ва азот атомлари билан тамомланади, яъни O, S, NH, N тартибида ракамланиди:



2,4,5- trimethylthiazole



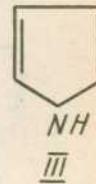
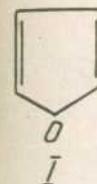
4-нитро-2-амино- пиридин



тциазин

БЕШ АЪЗОЛИ БИТТА ГЕТЕРОАТОМЛИ ТЎЙИНМАГАН ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

Бу группадаги гетероциклик бирикмаларнинг энг содда вакиллари фуран (I), тиофен (II) ва пирролдир (III):

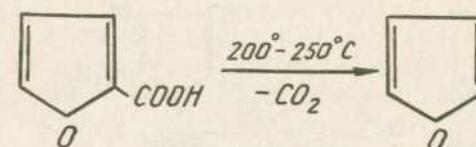


ФУРАН ВА УНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

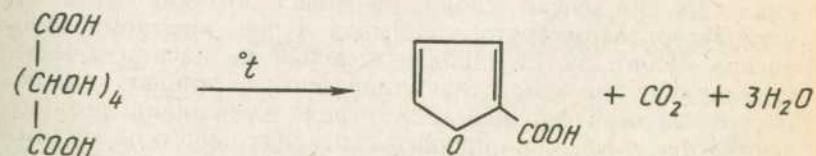
Фуран — рангиз, ўзига хос ҳидли ва харакатчан суюклик бўлиб, 32°C да кайнайди, сувда эримайди, ҳавода очик турса оксидланиб, ранги кораяди.

Уни куйидаги усуллардан фойдаланиб олинади.

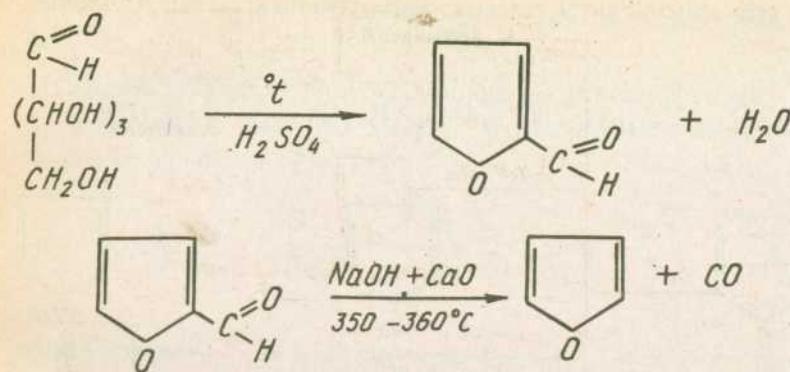
1. Пирослиз кислотани қуруқ ҳайдаб олинади:



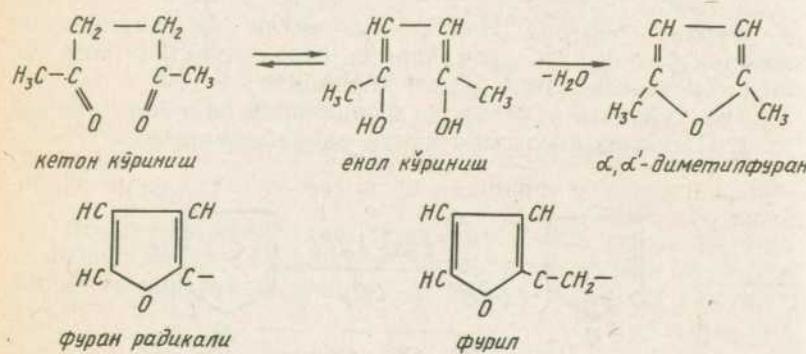
Пирослиз кислота канд кислотадан олинади:



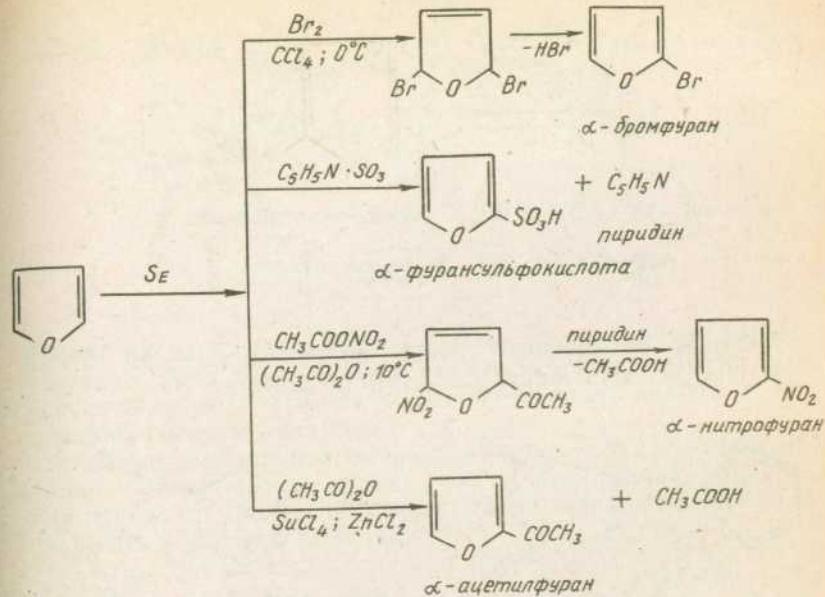
2. Пентазанлардан дастлаб фурфурол олинниб, натрон охак устидан ўтказилиди, $350-360^{\circ}\text{C}$ да киздирилса, фуран ҳосил бўлади:



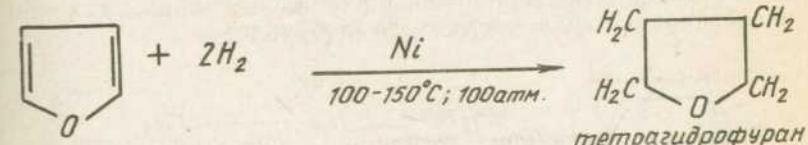
3. Фураннынг гомологлари тегишли 1,4-дикетонларни дегидратлаб олинади. Бунда сув тортиб олувчи сифатида $ZnCl_2$, P_2O_5 ишлатилади:



Кимёвий хоссалари. Фураннынг ароматик хусусияти пиррол ва тиофенга қараганда анча суст даражада ифодаланади. Бунга асосий сабаб, кислород атомини азот ва олтингүргүт атомларига қараганда кучли электроманфийлигига бўлиб, бу ўз навбатида фуран ҳалкасида π -электронларнинг бир хилда таксимилишига тўскинилик килади. Шунга қарамай фурандага электрофиль алмашиниш реакцияси бензол, тиофен ва пирролга қараганда анча осон кетади. Бунга сабаб, фурандаги α ва α' -холатдаги углерод атомларида π -электронлар зичлиги анча юкори бўлади. Шунинг учун фураннынг галогенланиш, нитроланиш, сульфоланиш, ацилланиш реакциялари осон боради. Нуклеофиль реагентлар билан фуран реакцияга киришмайди;

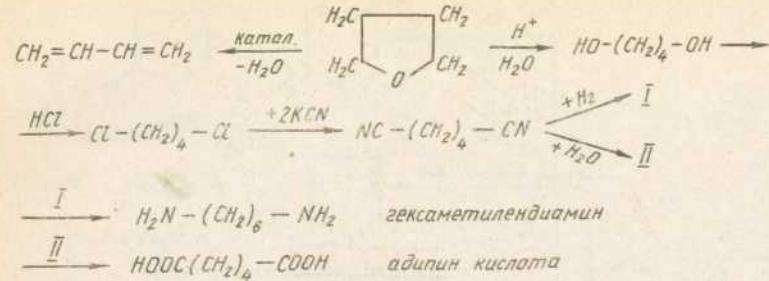


Фуран қўшбор хисобига нисбатан анча қулай гидрогенланиш реакциясига киришади ва натижада тетрагидрофуран хосил бўлади:

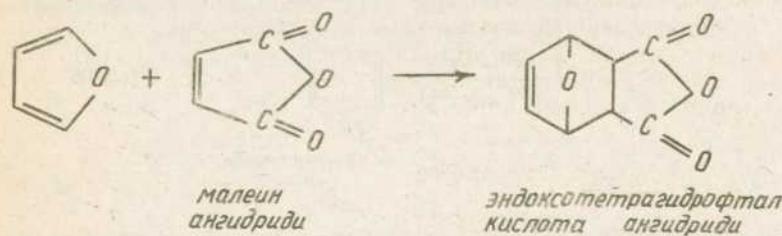


Тетрагидрофуран очик занжирли алифатик оддий эфир хоссаларига эга бўлиб, инерт эритувчи сифатида ишлатилади. У ароматик хоссага эга эмас.

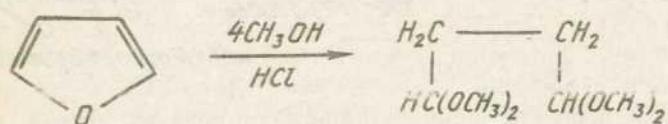
Тетрагидрофуран дивинил ва тетраметиленгликоль олишда ишлатилади. Тетраметилен — гликолдан адипин кислота ва гексаметилендиамин олинниб, улардан найлон толаси синтез қилинади.



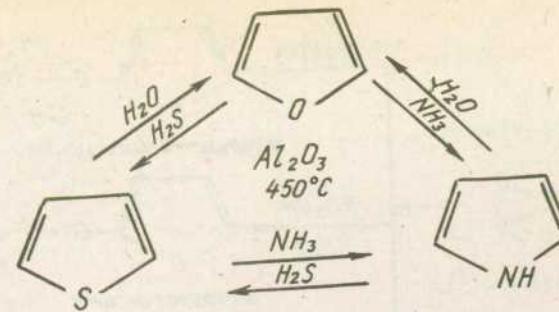
Фуран бутадиенга ўхшаб малеин ангидриди билан 1,4-холатда енгил бирекади (диенли синтез):



Фуран водород хлоридга тўйинтирилган метил спирти билан реакцияга киришганида ҳалқаси очилиб, қаҳрабо альдегидининг тўла ацетали ҳосил бўлади:

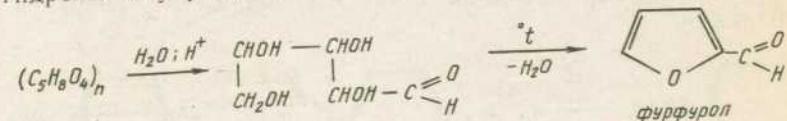


Фуран буғи водород сульфид ёки аммиак билан ара-лаштирилиб, 450°C да алюминий оксид иштирокида киздирилса фуран, тиофен ва пиррол бир-бирига айланни туради. Буни Ю. К. Юрьев реакцияси дейилади:

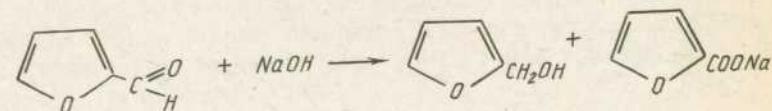


Фураннинг энг ахамиятли бирекмаларидан бири фурфуролдир. У 162°C да кайнайдиган суюклик, хиди янги ёпилган нон хидини эслатади, сувда бироз эриди, ҳавода турса корайиб смолага айланади.

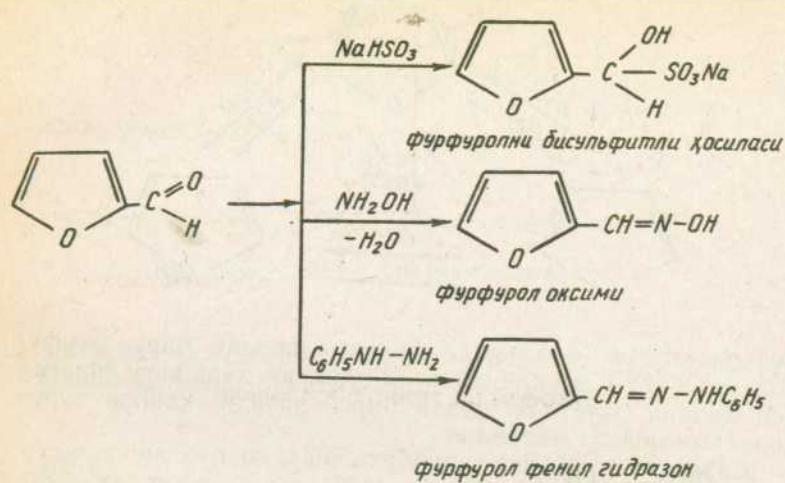
Саноатда фурфурол таркибида пентозан бўлган чикинди-ларни — маккажӯҳори сўтаси, сомон, ёғоч, кепак, кунгабо-кар пўчоги ва бошқаларни минерал кислоталар иштирокида гидролизга учратиб олинади:



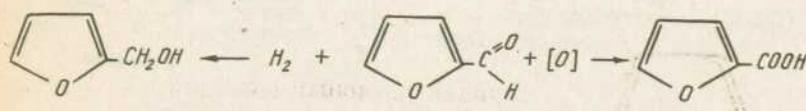
Фурфурол концентрангандар таъсирида Канни-царо реакциясига киришиб, фурол спирти ва пирослиз кислота тузи аралашмаси ҳосил бўлади:



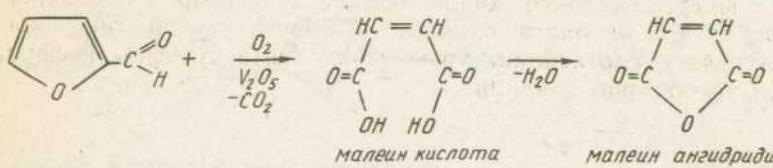
Фурфурол оддий альдегидларга ўхшаб натрий бисуль-фитни биректириди, шунингдек, оксим, гидразон ва фенилгидразонни ҳосил киласи:



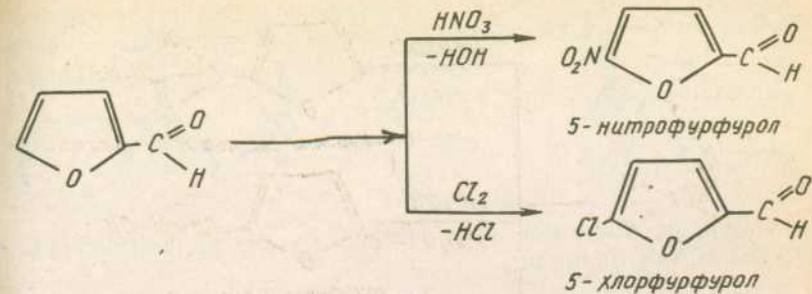
Фурфурол ароматик альдегидлар каби қайтарилиганда фурил спиртга, оксидланганда эса пироолиз кислотага олинади:



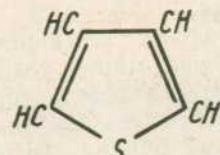
Уни катализитик оксидлаб, саноатда малеин ангириди олинади:



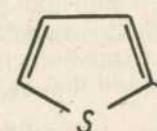
Фурфурол бензолга ўхшаш нитролаш, хлорлаш ва бошқа электрофиль ўрини олиш реакцияларига киришади:



ТИОФЕН ВА УНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

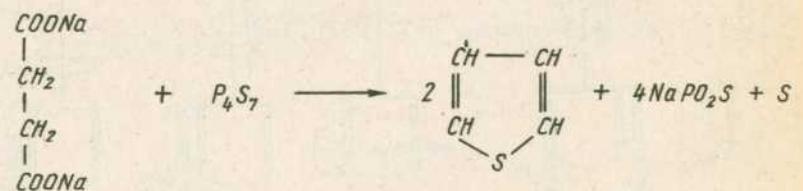


Тиофен — рангиз суюклик, сувда эримайди, 84°C да қайнайди.

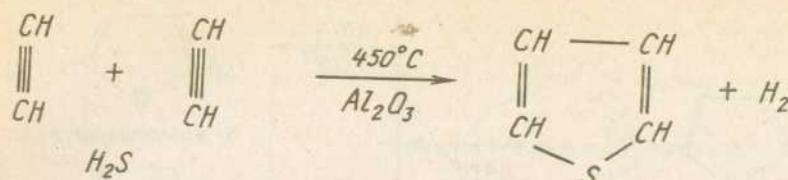


радикал тионил дейилади.

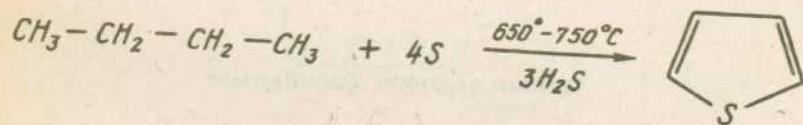
Тиофен қўланса хидли бўлиб, тошкўмир смоласидан бензол билан бирга олинади. Кимёвий усулда тиофенни қаҳрабо кислотасининг ўрта тузига гепта сульфид фосфор таъсир эттириб олинади:



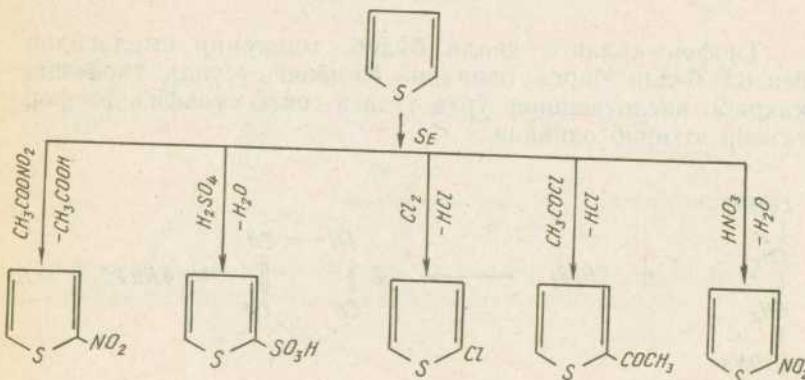
Саноатда ацетилен билан водород сульфид $400-450^{\circ}\text{C}$ да алюминий оксидини иштирокида киздириб олинади:



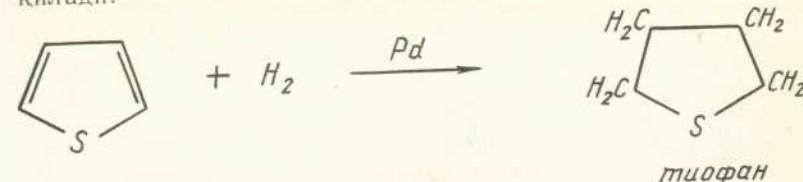
Бундан ташкари яна тиофен бутан ва олтингугурт билан хам олннади:



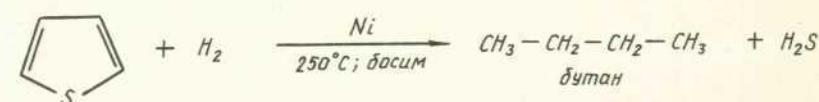
Кимёвий хоссаси. Тиофен электрофиль алмашиниш реакциясига бензолга караганда бир неча марта тезрок, фуранга нисбатан секинрок киришади. Бунга асосий сабаб π -электронларни ҳалқада нотекис таксимланиши билан, боғланган бўлиб, α ва α' -холатда кўпроқ бўлади. Тиофен ўзига хос ароматик хусусиятга эга бўлиб, анча турғун гетероциклик бирикма ҳисобланади. У кислота иштирокида парчаланмайди, осон нитроланади, сульфоланади ва галогенланади. Тиофен $SnCl_4$, $AlCl_3$ ёки BF_3 катализаторлигига кислота ангидридлари ва хлорангидридлари билан Фридель-Крафтс реакцияси бўйича ацилланади:



Тиофен палладий иштирокида 2—4 атм босимда водород билан гидрогенланиб, тетрагидротиофен (тиофан) ни хосил килади:

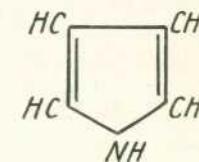


Тиофен никель катализаторлигига, кичик босимда 250°C да қиздирилса, занжир узилиб парафинли карбонводородга айланади:



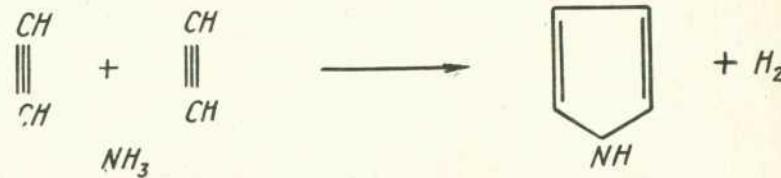
Худди шу усулдан фойдаланиб, нефть олтингугуртдан озаланади.

ПИРРОЛ ВА УНИНГ ҲОСИЛАРИ

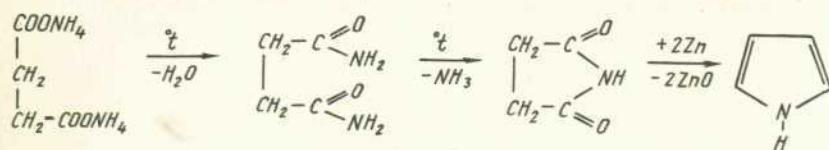


Пиррол — рангсиз, сувда эримайдиган, 130°C да кайнайдиган суюклик. Ҳавода туриши билан тезда оксидланиб, қорайиб колади. Пиррол буғи хлорид кислота шимдирилган арча чўпини кизил рангга бўягани учун унга пиррол (*pir* — грекча сўз бўлиб, олов демакдир) деб ном берилган. Уни тошкўмир смоласидан ва суюкни қуруқ хайдаб олиш мумкин. Кимёвий усулда қуйидаги реакциялардан фойдаланиб олинади:

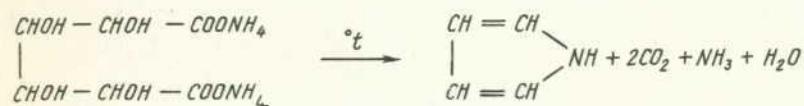
1. Ацетиленга 350—400°C да аммиак таъсир эттириб олинади:



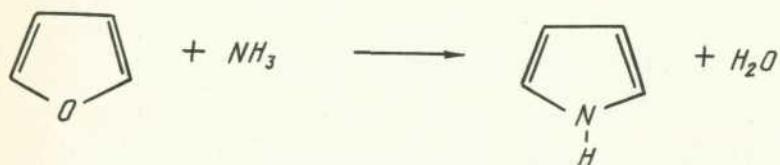
2. Пиррол қаҳрабо кислотанинг аммонийли тузини қиздириб олиниши мумкин:



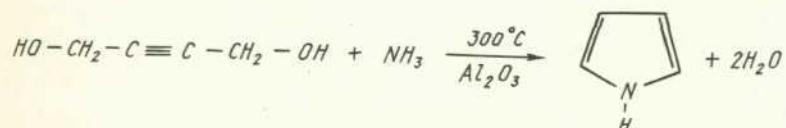
3. Слиз кислотанинг аммонийли тузи глицерин иштирокида 200°C да қиздирилса, пиррол ҳосил бўлади:



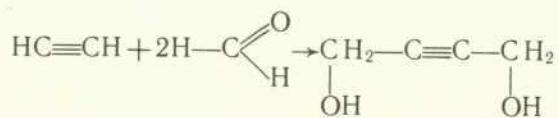
4. Саноатда пиррол Юрьев усули бўйича фуран ва тиофенга 400°C да аммиак буғи иштирокида ҳамда алюминий оксиди катализа торлигида қиздириб олинади:



5. Бутиндиол-1,4 га алюминий оксиди катализаторлигида аммиак таъсир этириб, қиздириб олинади:



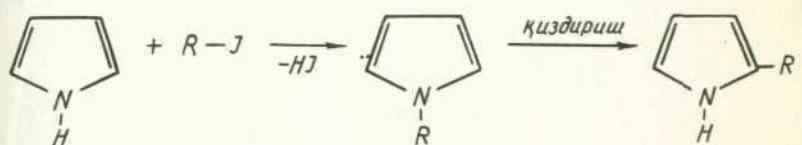
Бутиндиол-1,4 ацетилен билан чумоли альдегидидан олинади:



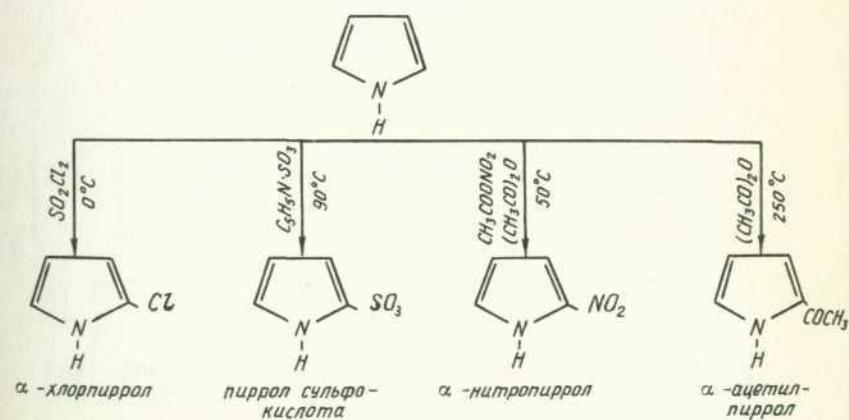
Кимёвий хоссаси. Пиррол ташки кўринишидан иккиласми аминобирикмага ўхшаш бўлса-да, жуда ҳам кучсиз асос хоссасини намоён қилади. Бунга сабаб, ҳалқадаги π -электронларнинг умумий тартибини ҳосил килишда азот атоми ρ -электронларининг иштирок этишидадир. Пиррол — амфотер бирикма бўлиб, жуда ҳам кучсиз кислота хоссасига эга, лекин унинг кислоталилик кучи фенолнидан кучсизроқ. Масалан, пиррол калий метали ёки KOH билан реакцияга киришиб, пирролкалий тузини ҳосил қиласди:



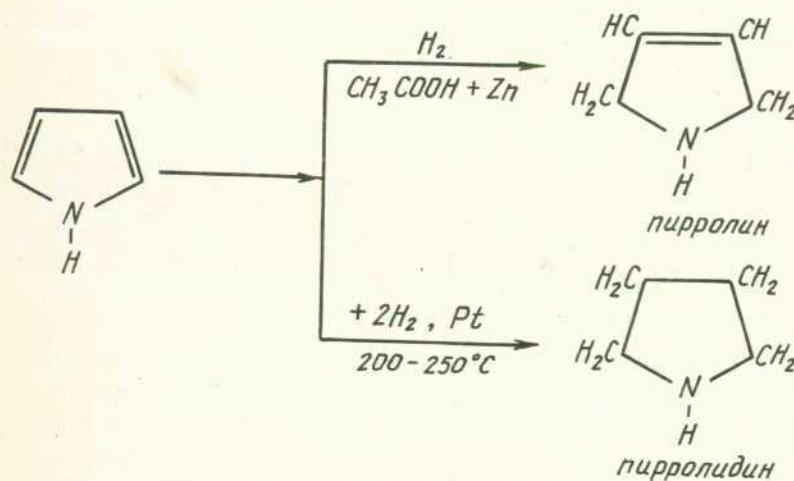
Бу туз галогеналкин билан реакцияга киришиб, N -алкил алмашган пиррол ҳосил бўлади:



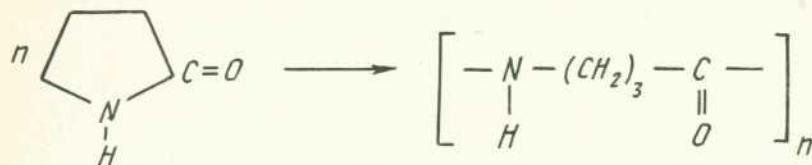
Пиррол реакцияга киришиши бўйича фуран билан тиофеннинг орасидадир. Лекин электрофиль алмашиниш реакциясига бензолга караганда анча енгилроқ киришади ва α , α' -холатларда бирикади:



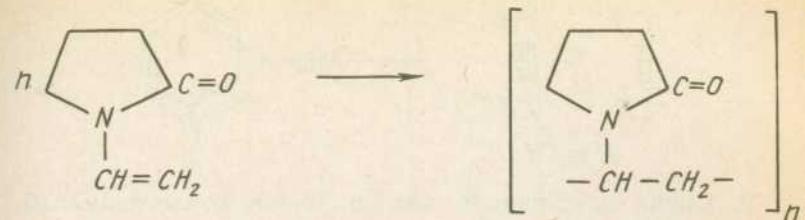
Пиррол сирка кислота ва рух кукуни аралашмаси билан гидрогенлангандада пиррол (2,5-дигидропиррол), Pt ёки Ni катализатор иштирокида водород билан гидрогенлангандада түйинган гетероциклик бирикма — пирролидин ҳосил бўлади:



Пирролидин табиатда кўпгина алкалоидлар таркибидаги учрайди. Пирролидиннинг карбонилли ҳосиласи пирролидон (γ -аминомай кислота лактами) катта ахамиятга эгадир. Ишкорий катализаторлар иштирокида бу бирикма чизикли полимер («найлон»-4) ҳосил киласди:



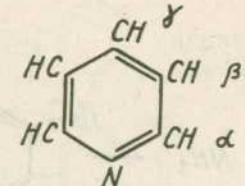
Пирролидиннинг мухим ҳосилаларидан бири N-винилпирролидон бўлиб, полимерланиш натижасида поливинилпирролидон деган полимер ҳосил бўлади:



Бу полимердан ёпиширувчи ва боғловчи маҳсулот сифатида ҳамда конни алмаштирувчи плазма сифатида фойдаланилади. N-метилпирролидон табиий ва синтетик полимерларни, бўёқ ва лаклар учун эритувчи сифатида ишлатилади. Пиррол табиатдаги биологик ахамиятга эга бўлган моддалар — гемоглобин ва хлорофил таркибида киради.

БИТТА ГЕТЕРОАТОМЛИ ОЛТИ АЪЗОЛИ ГЕТЕРОЦИКЛИК БИРИКМАЛАР

Буларнинг ичидаги ахамиятлиси пиридин, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ бўлиб, ўзига ҳос кўланса ҳидли, 115.6°C да кайнайдиган суюклик. Сувда ва кўпчилик органик эритувчиларда яхши эрийди ва куйидаги тузилиш формуласига эга:

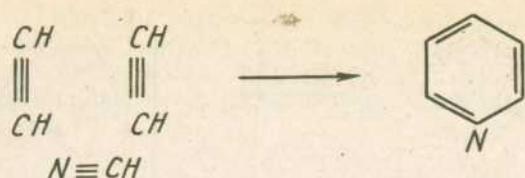


Углерод билан углерод орасидаги масофалар бир хил бўлиб, 0.139 нм га тенг. Углерод билан азот атоми орасидаги масофа эса 0.137 нм га тенг. Валентлик бурчаги бир хил — 120°C га тенг.

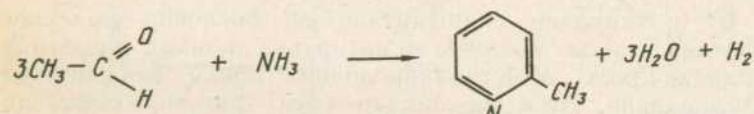
Пиридин ва унинг гомологлари асосан тошкўмир смоласидан ва суюк мойидан олинади. Тошкўмир смоласида пиридиннинг микдори тахминан 0.1% ни ташкил қиласди.

Пиридин синтетик усууда куйидаги реакциялар асосида олининиши мумкин:

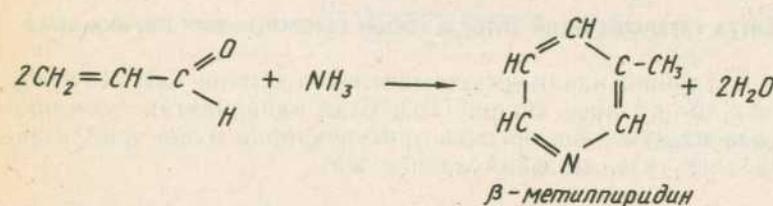
1. Ацетилен билан цианид кислота киздирилган найдан ўтказилади:



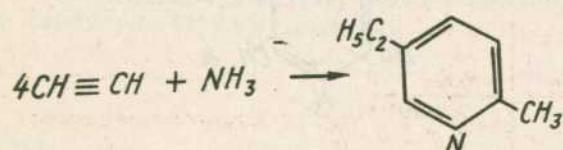
2. Сирка альдегидини аммиак билан конденсациялаб, α -метилпиридин олинади:



3. Акроленини аммиак билан конденсациялаб, пиридиннинг хосиласи олинади:

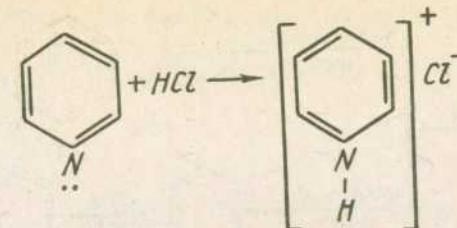


4. Ацетилендан олинади:



Қимёвий хоссалари. Пиридин тиофен, пиррол ва фурангага ўхшаш ароматик хусусиятга эга. Азот атомидаги иккита боғ хосил килмаган электронлар пиридинга асос хоссасини беради ва улар ядродаги π -электронларнинг ароматик сектетини хосил килишда иштирок этмайди. Демак, пиридин ва унинг гомологлари кучли кислоталар билан туз хосил килади.

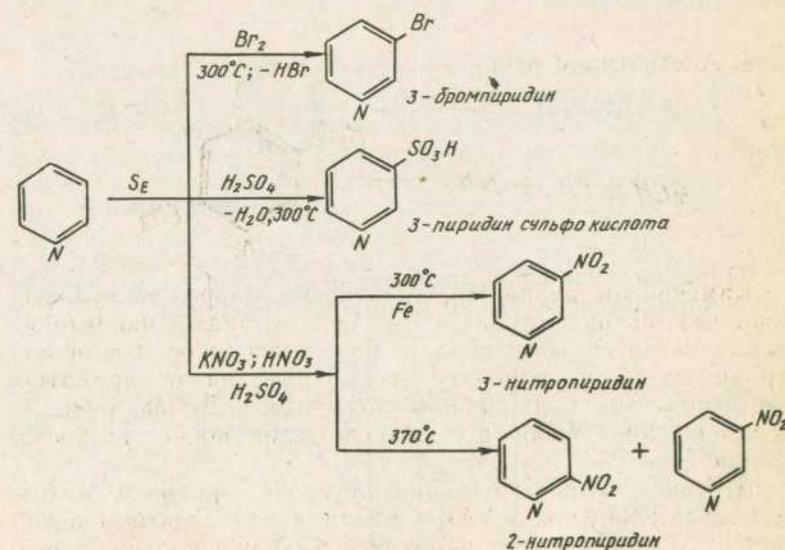
Шунинг учун пиридиннинг сувдаги эритмаси кизил лакмусни кўкартиради. Азот атоми кучли электроманфий элемент бўлганлиги учун ядронинг электрон зичлигини ўзига

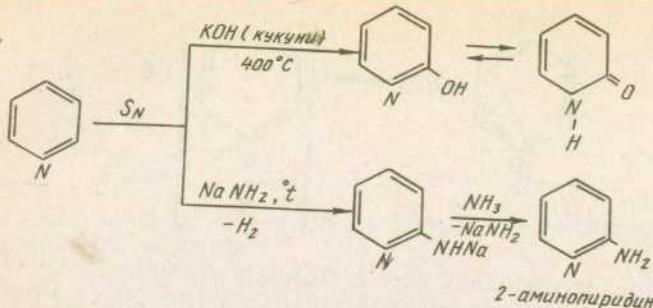


тортади, натижада углерод атомидаги электронлар зичлиги бензол молекуласидаги тегишли электронлар зичлигидан бироз камаяди. Шунинг учун пиридиннинг реакцияга киришиш кобилияти бензолникига караганда сустрой.

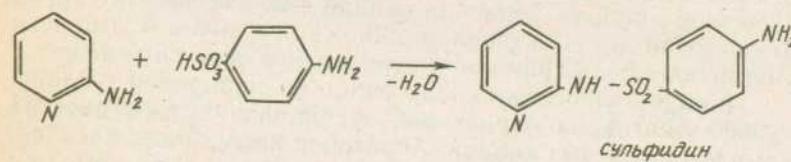
Пиридинда 3 ва 5-углерод атомлари π -электронларнинг зичлиги бирмунча катта бўлганлиги учун электрофиль ўрин олиш реакцияларида реагентлар шу атомлардаги водород атомлари билан ўрин алмашади. 2, 4 ва 6-углерод атомларида эса электронлар зичлиги энг кичик бўлганлиги учун нуклеофиль ўрин олиш реакциясига осон киришади.

Пиридин галогеналкиллар билан алкилпиридин тузлари, сульфат ангидрид бириктириб эса пиридинсульфотриоксид комплексини хосил килади. Апротонли кислоталар, масалан, бор ва алюминий тригалогениллар билан ҳам комплекс бирикмалар хосил килади:

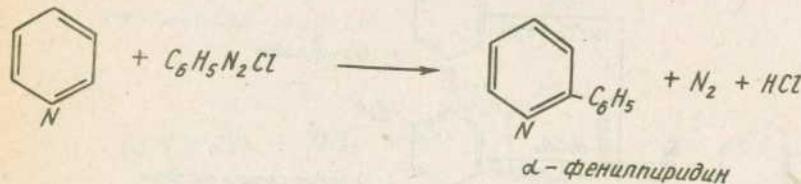




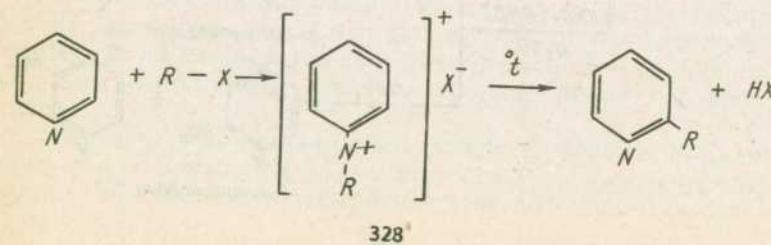
2-аминопиридин катта ахамиятга эга бўлиб, фармацевтика саноатида хар хил дориларни олишда ишлатилади. Бу сульфонил кислота билан реакцияга киришиб, сульфидинни хосил киласди:



Пиридин диазобирикмалар билан қуйидагича реакцияга киришади:



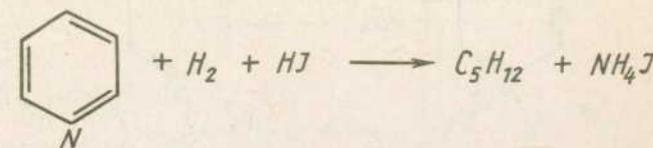
Пиридин ҳалкасида азот атоми бўлгани учун учламчи аминобирикмаларга ўхшаб реакцияга киришади:



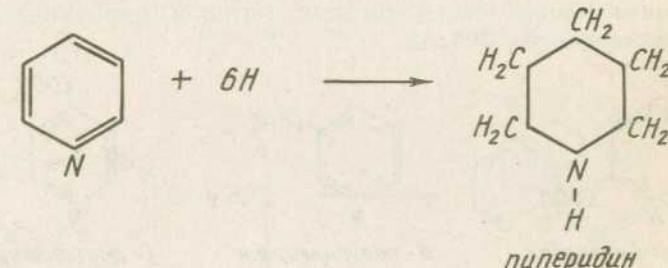
328

Бу реакциядан фойдаланиб, пиридиннинг турли гомологлари олинади.

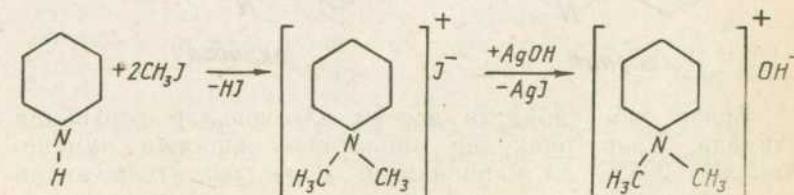
Пиридинни НJиштирокида H₂ билан қайтарилганда осон парчаланади:



Пиридин бензолга караганда осон гидрогенланади. Уни спиртда натрий билан қайтарсак, пиперидин хосил бўлади:

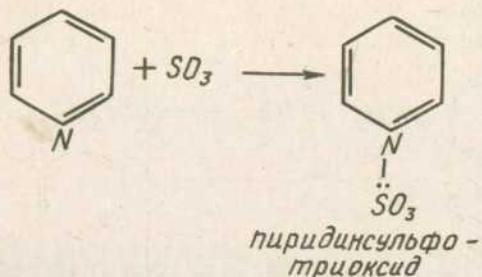


Пиперидин 106°C да қайнайдиган, кучли асосли хусусиятга эга бўлган рангиз суюклик. У иккиласми алифатик аминлар сингари, имин группасидаги водород атомини алкил, ацил, нитрогруппа ва бошқаларга алмаштириши мумкин. Пиперидин сульфат кислота иштирокида киздирилганда Ni ёки Pt катализаторлари иштирокида дегидридланганда пиридинга айланади. Пиперидин иккиласми амин сингари метилланиб, тўртласми аммоний тузларини — диметилпиперидин йодидни хосил киласди:

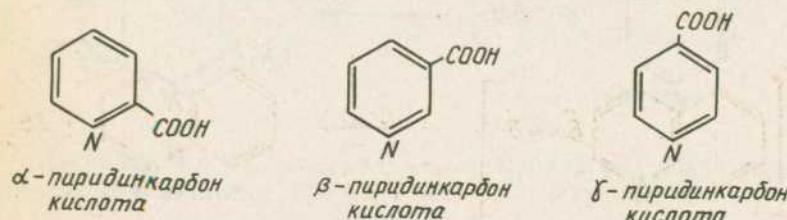


329

Пиридин ўзига сульфат ангидридни осонгина бириктириб, пиридинсульфотриоксид комплексини ҳосил қиласди:

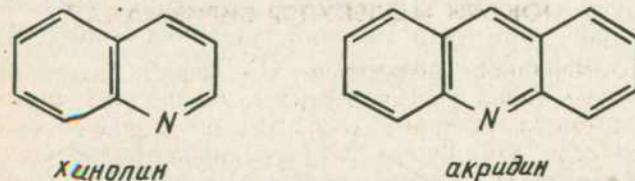


Пиридин гомологлари калий перманганат ёки хромли аралашма билан оксидланганда тегишли пиридинлардан кислоталар ҳосил бўлади:



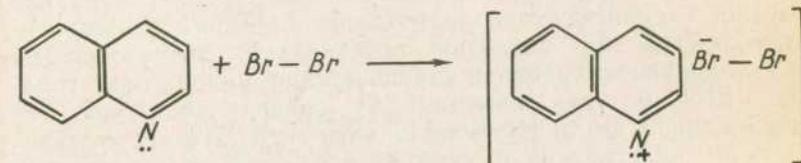
Бу кислоталар амфотер ҳоссага эга бўлиб, ароматик кислоталарга ўхшаш эфиirlар, амидлар, галогенандигидрилар ҳосил қиласдилар.

Пиридин билан бензолни конденсирланиши натижасида ҳосил бўлган бирикма хинолин ва акридинdir:

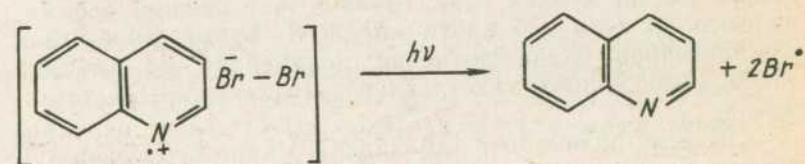


Булар ҳам табиатда асосан алколоидлар таркибида учрайди. Улар тошкўмир смоласидан олиниши мумкин. Хинолин 238°C да қайнайдиган ўзига хос ўткир хидли суюклик, қучсиз асос ҳоссасига эга.

Хинолин заряд кўчиши билан донор-акцептор комплекс ҳосил килишда учламчи амин сифатида ишлатилади. Унинг бром билан комплекс ҳосил килиш механизмини қуйидагича ёзиш мумкин. Яъни бунда азот атомидаги озод жуфт электрондан биттаси акцептор хисобланган бромга ўтиб, комплекс ҳосил қиласди:



Хинолин-бром комплекси монохроматик ёруғлик таъсирида ($\lambda=300-410$ нм) хинолинга ва озод бром радикалига парчаланади:



Ҳосил бўлган бром радикали полимерланиш реакциясида инициатор вазифасини бажаради.

Х Б О Б

ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР

Полимерланиш реакцияси XIX асрда баъзи органик моддалар (стирол, формальдегид ва бошқалар) ни ажратиб олишда смола (катрон) ҳосил бўлиш жараёни сифатида ифодаланган эди. Факат XX асрнинг 30-йилларида совет академиги Н. Н. Семёнов ва инглиз олим С. Хиншелвуд яратган занжирли жараёнлар назарияси асосида бу реакциянинг механизмини назарий жихатдан тушунтириш мумкин бўлди. У. Карозерс макромолекулалардаги кимёвий боғланишнинг табиатини тасдиқлашда катта хисса кўшди. Кейинчалик полимерлар кимёсини ривожлантиришда чет эл

олимлари каторида Россия кимёгарларидан В. А. Коргин, П. П. Шаригин, В. В. Коршак, ўзбек олимларидан Х. У. Усмонов, М. А. Аскаров, А. Ю. Йўлчибоев, У. М. Мусаев, А. Аловиддинов, И. И. Исмоилов ва бошқалар полимерлар кимёсини ривожлантиришда кўплаб илмий тадқикотлар кидалар ва ўнлаб монографиялар яратдилар.

Юкори молекуляр биримлар кимёси анча мураккаб бўлиб, ўз ичига кўпчилик соҳалар — органик синтез, физик-кимёвий ва биологик тадқикотлар, технологик ва мухандислик жараёнлари ва бошқаларни мужассамлантиради. Шунинг учун кимёнинг бу соҳаси жуда хам тез ривожланиб кетди. Натижада янги-янги полимер материаллар: пластмассалар, сунъий толалар ва каучуклар, лаклар, бўёклар, чарм ва плёнкалар ишлаб чиқариш пайдо бўлди, уларнинг микдори кундан-кунга кўпайиб борди. Хозир синтетик полимерлардан полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, стереорегуляр тузилишили синтетик каучуклар ва синтетик тола (капрон, найлон, лавсан) лар катта аҳамиятга эга бўлмоқда, чунки уларсиз хозирги турмушимизни тасаввур килиш мумкин эмас. Шунинг учун бизнинг асримиз полимерлар асри деб кабул килинган. Бунга сабаб, халқ хўжалигининг барча соҳасида полимерлар ва улардан тайёрланган саноат маҳсулотлари жуда кўплаб ишлатилмоқда.

Синтетик полимерлар табиийларига Караганда анча кўп таржалган. Шунга қарамай саноатда ва турмушда энг кўп ишлатиладиган оммабоп табиий полимер целлюзадир. Унинг хоссалари ва макромолекуласи тузилишининг ўзига хослиги маълум даражада көз ва ип газлами хоссаларини белгилайди. Целлюзода турли кимёвий реагентлар таъсирида сунъий толалар ва тутунсиз порохга айланиши мумкин.

Полимер материаллар уч асосий группа: пластик массалар, каучуклар ва кимёвий толаларга бўлинади.

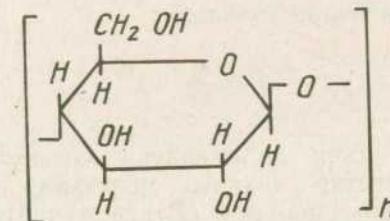
ЮКОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР КИМЕСИДА АСОСИЙ ТУШУНЧАЛАР ВА АТАМАЛАР

Улкан молекулалари кўплаб даврий равишда кайтарилувчи элементар халкалардан ташкил топган органик биримларга юкори молекуляр биримлар (ЮМБ) деб айтилади. Одатда улар макромолекула деб хам аталади. Бошқача килиб айтганда, молекуласи мингта ва ундан кўп атомларнинг ўзаро ковалент боғланишидан ҳосил бўлган органик

бирикмадир. Масалан, полиэтилен макромолекуласи $[CH_2-CH_2]_n$, табиий каучук $[CH_2-CH=C-CH_2]_n$, поли-

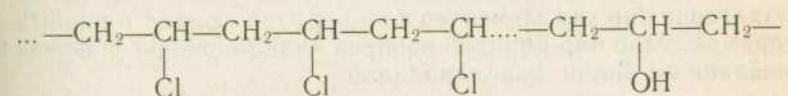
$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_6H_5-CH-CH_2- \\ | \\ Cl \end{array}$

стирол $[CH_2-CH]_n$, полихлор винил $[CH_2-CH]_n$, целлюлоза



ва бошқалар.

Кўпчилик табиий ва сунъий полимерларнинг макромолекулавари кўп марта такрорланадиган бир хил атомлар группаси — элементар халқалардан ташкил топган бўлади. Масалан, поливинил хлорид ва поливинил спирт макромолекуласи:



Элементар халка — мономер колдик $-CH_2-\underset{Cl}{CH}-$ ва

$-CH_2-\underset{OH}{CH}-$ дан тузилгандир. Лекин полимерларни фор-

муласини кўпинча йиғик холда, яъни $[CH_2-\underset{Cl}{CH}]_n$ ва

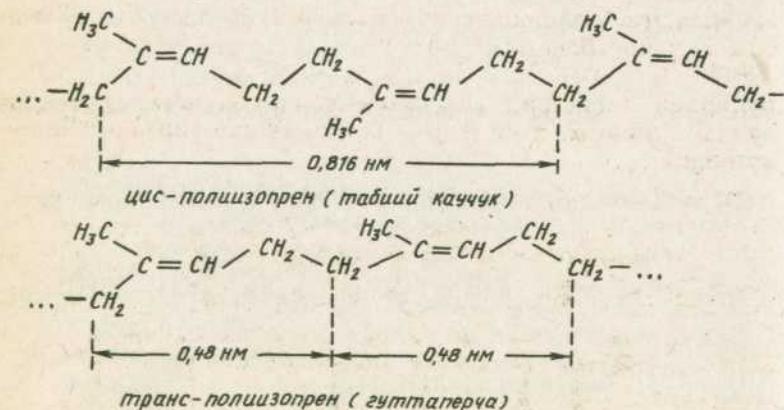
$[CH_2-\underset{OH}{CH}]_n$ билан ифодаланади.

Юқори молекуляр бирикмаларни күпинча *полимерлар* деб юритилади (poly грекча сүз бўлиб,— кўп, *teros*— бўлак деган маънони англатади). Шунинг учун полимерларнинг молекуляр массаси 5000 у.б. дан бир неча миллионгacha бўлиши мумкин. Полимерларни синтез килишда ишлатиладиган паст молекуляр бирикмалар *мономерлар* дейилади. Полимерлар формуласидаги «*n*» индекси макромолекуладаги элементар ҳалкалар сони бўлиб, юқори молекуляр бирикмаларнинг полимерланиш даражаси (*P*) ни ифодалайди ва куйидаги формула билан топилади:

$$P = \frac{M}{m}$$

бунда $M=P \cdot m$, яъни полимернинг молекуляр массаси (M) унинг элементар ҳалкаси молекуляр массасининг (m) полимерланиш даражаси (P) га кўпайтмасига teng. Полимерланиш даражаси юқори бўлган бирикмаларни юқори молекуляр *полимерлар*, паст бўлганларни *олигомерлар* дейилади.

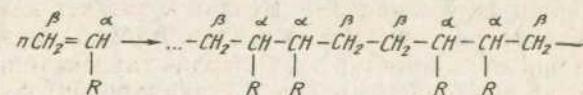
Полимерларда макромолекула ҳалкаларининг кимёвий таркиби бир хил бўлиб, улар занжирда бир неча марта қайтарилишларига қарамай, ўзларининг фазовий тузилишлари билан фарқланадилар. Бундай кетма-кет қайтарилиш *идентик даври* дейилади. Масалан: табиий каучук ва гуттаперча бир хил элементар ҳалкалардан ташкил топишига қарамай, улар бир-биридан изопрен ҳалкаларининг фазовий жойланиши билан фарқланадилар:



Табиий каучукнинг идентик даври икки изопрен ҳалкасидан ташкил топган ва ўлчами $0,816 \text{ nm}$ га teng. Гуттаперчада эса идентик даври бир изопрен ҳалкасидан иборат ва у $0,48 \text{ nm}$ га teng. Кристалл ҳолидаги транс-полиизопрен тузилишга эга гуттаперчадан, цис-полиизопрен тузилишга эга табиий каучукка ўтишда идентик даври ўлчови икки баробар ортиши, яъни $0,96 \text{ nm}$ га teng бўлиши керак эди. Лекин, изомерлардаги углерод — углерод боғлари валентлик бурчаклари ва атомлараро масофанинг ўзгарганлиги туфайли табиий каучук макромолекуласининг идентик даври $0,816 \text{ nm}$ га teng бўлиб колди.

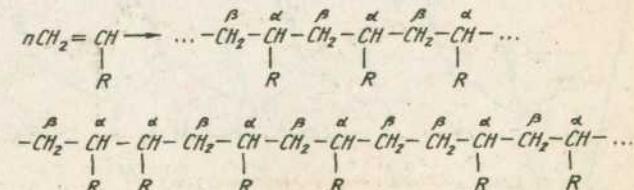
Кристалл ҳолдаги икки этиленнинг макромолекуласи бир текисликдаги синик чизиксимон углеводород занжиридан иборат бўлиб, унинг идентик даври $0,253 \text{ nm}$ га teng.

Таркибида винил радикали бўлган мономерлар α -ўрин алмашган ҳосилаларининг полимер занжирларида ўринбосар — радикал R ҳар хил фазовий ҳолатда жойлашган бўлиши мумкин. Полимерланиш жараённида мономерлараро боғ ҳосил бўлиши ўринбосар жойлашган биринчи углеродлар орасида α , α -боғланиш (бош-бошга) ёки иккинчи углеродлар орасида β , β -боғланиш (дум-думга) тарзида бўлиши мумкин:

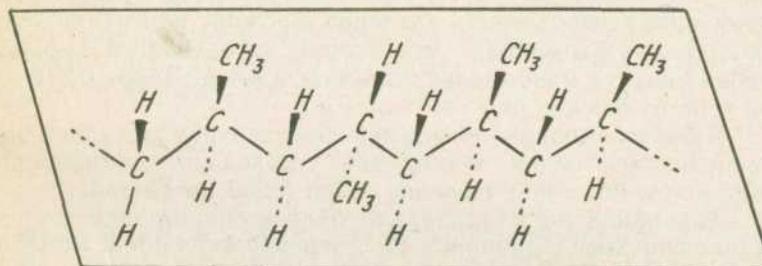


занжирдаги боғланиш мунтазам α , β — боғланишда бўлиши хам мумкин (бош-думга»)

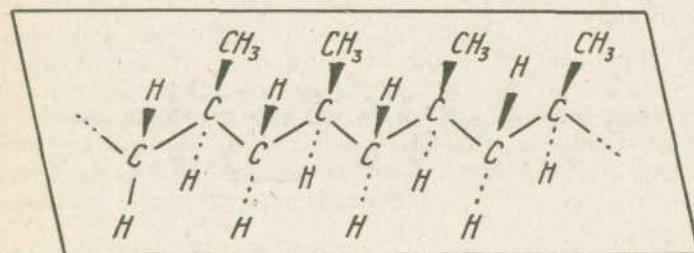
Булардан ташқари, макромолекулада мономер ҳалкалар аралаш, яъни α , α ва β , β — боғланишлар тарзида учраши мумкин:



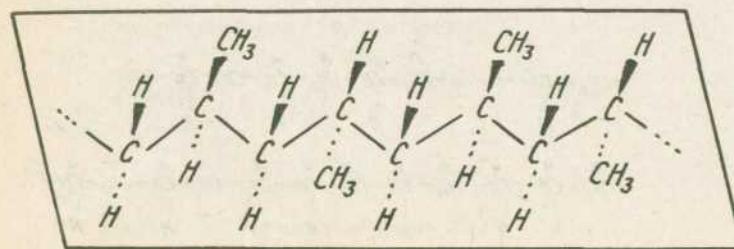
Макромолекула занжирида Ранинг фазовий жойланишига караб хар хил стерноизомерлар бўлиши мумкин. Масалан, полипропиленда CH_3 —группанинг фазовий ҳолатига караб полимерлар молекуласи уч хил стерноизомер конфигурацияда бўлади. Яъни: а) атактик полимерларда CH_3 группалар бетартиб жойлашган бўлади:



б) изотактик полимерларда ҳамма CH_3 —группалар асосий макромолекула занжиридан бир томонда жойлашган бўлади:



в) синдиотактик полимерларда CH_3 —группалар асосий макромолекула занжиридан икки томонга навбатма-навбат алмашиниб жойлашган бўлади:



Изотактик ва синдиотактик тузилишидаги полимерлар умумий — стерио тартибли полимерлар группасини ташкил қилади. Полимерларнинг бу стериоизомерлари макромолекуладаги элементар ҳалқанинг оптик активлиги билан аниклади. Бундай тузилишдаги полимерларда макромолекулалар зич жойлашган бўлиб, занжирлар бир-бири билан максимал даражада якин жойлашади. Ҳамма юкори молекулалар, бирикмалар шундай мунтазам тақорорланувчи бир хил мономер ҳалқалардан ташкил топавермайди, баъзи ЮМБ макромолекуласи кимёвий тартиби жихатидан бир-биридан фарқ қиласидан ва турли тартибда жойлашган элементар ҳалқалардан ташкил топган бўлади.

Масалан, таркиби турлича бўлган элементлар ҳалқаларни (мономер колдикларини) А, В ва С деб ифодаласак, бундай полимерларнинг тузилиши қуидагича бўлади:

$\dots A-B-B-A-C-B-A-A-B-A-C-B-\dots$

ёки элементар ҳалқалар катъиян кетма-кет бўлиши мумкин:

$\dots -A-B-C-A-B-C-A-B-C-\dots$

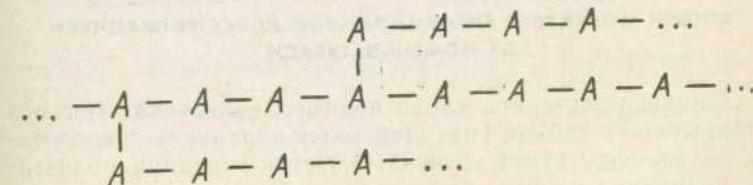
Булар *сополимерлар* дейилади. Баъзи сополимерлар макромолекуласида элементар ҳалқалар яхлит узунликдаги блок ҳолида жойлашган бўлади:

$\dots -A-A-A-A-B-B-B-B-C-C-C-C-\dots$

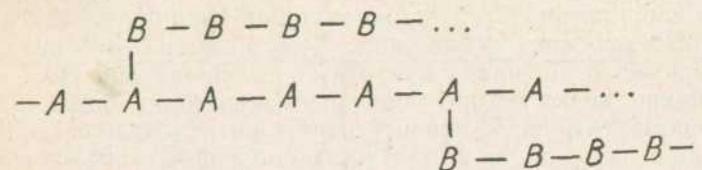
Бундай сополимерлар *бўлак сополимерлар* дейилади.

Табиий полимерлардан целлюлоза, амилоза, табиий каучук ва шунингдек, синтетик сунъий полимерлардан полиэтилен, поливинилхлорид, капрон ва бошқалар чизикили тузилишга эга.

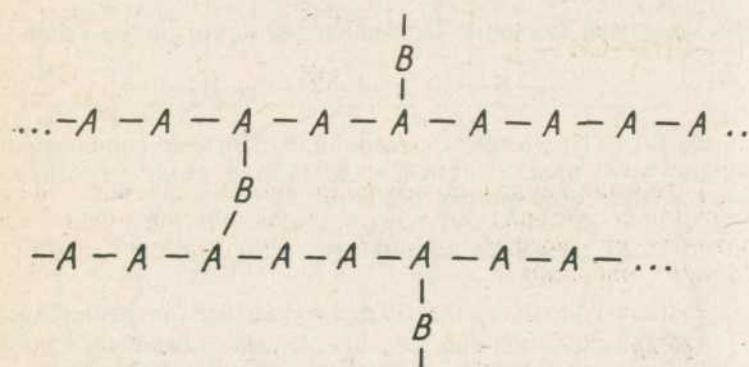
Тармокланган полимерларда узун занжирда ён шохчалар хам бўлади:



Бундай полимерларга крахмалдаги амилопектин, бъззи бир сунъий полимерларга ва пайвандланган сополимерларга мисол бўла олади:



Булардан ташкари, тўрсимон полимерлар хам бўлиши мумкин. Уларда кўндаланг кимёвий боғ алоҳида атомлар ёки атомлар группаси хисобига хосил бўлиши мумкин;



Масалан: фенолформальдегид ва мочевина формальдегид полимерлар ва макромолекулалари олтингугурт атоми билан «тиклиганд» резиналар.

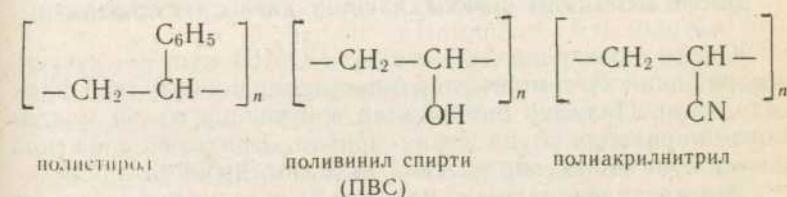
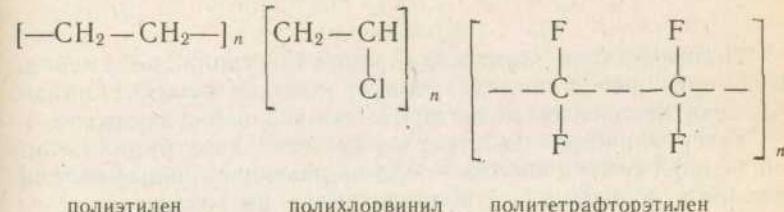
ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАРНИНГ КЛАССИФИКАЦИЯСИ ВА НОМЕНКЛАТУРАСИ

Олинниш усулларига караб полимерларни учта туркумга бўлиш мумкин: табиий (масалан, оқсиллар, нуклеин кислоталар, целлюлоза, табиий каучук), синтетик (масалан, полиэтилен, поливинил хлорид, полистрол ва бошкалар) ва сунъий полимерлар (улар табиий полимерларни кимёвий модификация килиниб олинади, масалан, целлюлоза эфирлари).

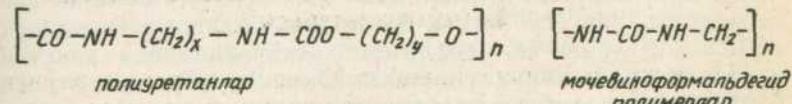
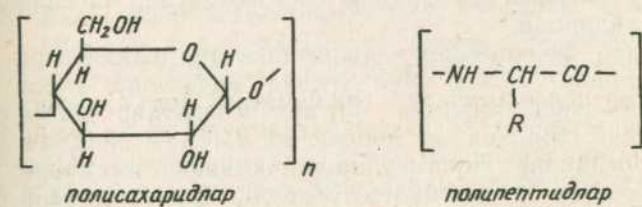
Юқори молекуляр бирикмалар асосий занжирнинг тузилишига қараб икки синфга бўлинади:

- а) карбозанжирили полимерлар;
- б) гетерозанжирили полимерлар.

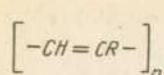
Карбозанжирили полимерларнинг асосий занжири факат углерод атомидан ташкил топган бўлади. Масалан:



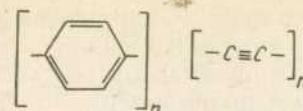
Гетерозанжирили полимерлар молекуласининг асосий занжирида углерод атомидан ташкари кислород, азот, олтингугурт, фосфор ва бошка элементларнинг атомлари бўлади. Масалан:



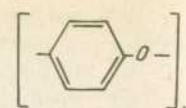
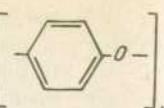
Булардан ташкари кетма-кет қўшбоғли ва ароматик юқори молекуляр бирикмалар катта ахамиятга эгадир.



полиацетиленлар



полифениленлар

полиинил
("Карбин")

полифениленоксид

Полимерларни номлашда карбозанжирили полимерлар мономери номига «поли» — олд күшимишаси күшиб ўқилади. Масалан, полиэтилен, полистирол, полихлорвинил ва ҳоказо.

Гетерозанжирили полимерларни номлашда бирикмаларнинг синфи номига «поли» — олд күшимишаси күшиб ўқилади. Масалан, полиэфирлар, полиуретанлар ва ҳоказо.

ЮКОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАРНИНГ АЙРИМ ХУСУСИЯТЛАРИ

Юкори молекуляр бирикмалар (ЮМБ) күргина хусусиятлари билан қуий молекуляр бирикмалардан бутунлай фарқ киладилар. Полимер бирикмалар эритувчиде оддий моддаларга караганда жуда секин әрийди. Эритувчи сифатида күпрок қуий молекуляр массали маҳсулотлар ишлатилади.

Эриш жараёнида аввал полимер бўқади, натижада унинг ҳажми катталашади. ЮМБ лар эритмаларнинг ковушкоклиги оддий моддаларнинг қуюқ эритмасидан анча юкори бўлади. Полимерларнинг буғ босими нолга teng, яъни тэмпература кўтарилиши билан улар буғ ҳолатга ўтмайди. Лекин тэмпература жуда кўтарилса, ЮМБ кимёвий боғларнинг узулиши ҳисобига парчаланиб, паст молекуляр массали моддаларга айланади.

Полимерлар фракцияларга ажратилганда полидисперс ҳолатда бўладилар. Улар учун ўртача молекуляр масса тушунчасидан фойдаланилади. Ўртача молекуляр масса полимерларнинг олиниши ва молекуляр массани аниқлаш усулларига боғликдир. Полимерларнинг кимёвий хоссалари элементар ҳалқага боғлик бўлса, уларнинг физик-кимёвий хоссалари макромолекулаларнинг маълум бўлаклари ёки сегментларининг табиатига боғликдир. Макромолекуладаги сегментлар эриш ёки деформация жаёнларида кинетик мустакил ҳолда ҳаракат қиласи. Юкорида айтилгандаидек ЮМБ ларнинг макромолекулалари асосан уч хил кўринишда бўлиши мумкин: чизиксимон, тармокланган ва тўрсимон. Чизиксимон полимерлар анча пишик эластик бўлиб, унинг паст концентрацияли эритмаси юкори ковушкокликка эга бўлади. Чунки уларда макромолекулаларнинг чизикили

ориентация даражаси юкоридир. Тармокланган полимерлар ҳам яхши әрийди. Ўртача молекуляр массаси бир хил бўлган тармокланган полимерлар чизиксимон полимерларга қаранды кўпроқ әрийди ва эритманинг ковушкоклиги камрок бўлади. Чунки буларда макромолекулалар зич жойлашмаган бўлиб, ўзаро таъсир кучи камрок бўлади. Тўрсимон макромолекулалар башкалардан фарқли ўлароқ умуман эримайди ва температура кўтарилиши билан суюкланмайди, чунки уларда макромолекулалар ўзаро кимёвий боғлар оркали боғланган бўлади. Тўрсимон полимерларнинг ҳамма хоссалари макромолекулалар ўртасидаги кўндаланг кимёвий боғларнинг табиатига ва қандай жойлашганилигига боғликдир. Бу боғлар микдорининг кўпайиши билан тўрсимон полимернинг каттиклиги ва иссиқлика чидамлилиги ортади, деформацияга учраш кобилияти пасаяди. Булардан ташқари, полимерлар температура, механик таъсир этувчи куч ва башкаларга караб қуйидаги уч ҳолатда бўлиши мумкин:

1. Окувчан ҳолатдаги полимерлар. Бу ҳолатда полимерлар озгина куч таъсирида ўз шаклини тез ўзгартира олади ва кейинчалик олдинги шаклига қайта олмайди (масалан, полиизобутилен, феномформальдегид полимерлар).

2. Каттик ҳолатдаги полимерлар. Бундай полимерларнинг шаклини озгина ўзгатириш учун жуда катта механик куч сарф килиш керак, бу куч олиб ташланиши билан полимерлар бошланғич шаклларига қайтади. Шунинг учун полимерларнинг бундай ҳолатини шишасимон ҳолат дейилади.

3. Юкори эластик ҳолатдаги полимерлар (эластомерлар). Бундай ҳолатдаги полимерлар маълум куч таъсирида ўз шаклини бир неча хил ўзгартириб, куч таъсири йўқолиши билан олдинги ҳолатига қайтади (масалан, каучук ва резина). Шундай килиб ЮМБ лар шишасимон, юкори эластик ва ковушок-окувчан ҳолатларда бўлиши мумкин экан. Ҳамма ҳолатларда полимерлар аморф бўлади. Лекин маълум шароитда полимерлар кристалл ҳолатга ҳам ўта олади. Кристалл полимерлар баъзи хоссаларига кўра бир томондан, аморф ҳолатдаги полимерлардан кескин фарқ килса, иккинчи томондан, уларнинг кристаллари паст молекуляр моддаларнинг кристалларига бутунлай ўхшамайди. Яна термопластик ва термореактив полимерлар ҳам мавжуд.

Полимерлар келиб чиқишига караб табиий, сунъий, синтетик ва биологик полимерларга бўлинади. Пахта, жун ва ипак-табиий полимерлар ҳисобланади, сунъий полимерлар табиий полимерларни кимёвий қайта ишлаш билан олинади.

Масалан, ацетатцеллюлоза, нитроцеллюлоза, вискоза и паги ва бошқалар. Кимёвий полимерлар булар кимёвий йўл билан олинадиган полимерлар — капрон, лавсан, найлон, синтетик каучук ва бошқалар.

Биологик полимерларга оқсиллар энг яхши мисол бўла олади.

ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАРНИ СИНТЕЗ ҚИЛИШ УСУЛЛАРИ

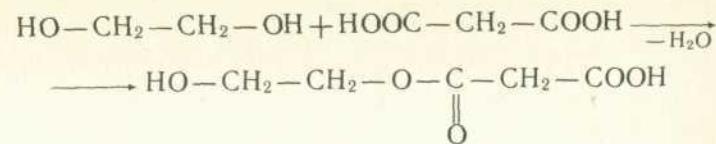
Юқори молекуляр бирикмаларни синтез қилишда бошланғич модда сифатида паст молекуляр массага эга бўлган табиий ва синтетик бирикмалар — мономерлар, диенлар, ацетилен ва унинг хосилалари, баъзи циклик моддалар, полифункционал бирикмалардан фойдаланилади. Бундай бошланғич моддалар мономерлар дейилади.

Мономерлар асосан нефть, табиий ва ўйлдош газлардан, тошкўмир ва ўсимликлардан, шунингдек таркибида пентозанлар бўлган кишлоп хўжалик чиқиндилирдан хам олинади. Мономерларнинг полимерланиш ва поликонденсалтаниш реакциясидан фойдаланиб, полимерлар олинади. Агар бу икки реакциянинг хар бирида полимер хосил қилиш учун бир хил мономер ишлатилса, у холда реакция гомополимерланиш ёки гомополиконденсалтаниш реакцияси дейилади. Хосил бўлган полимер гомополимер дейилади. Икки ва ундан кўп мономерлар иштирокида борадиган полимерланиш реакцияларини сополимерланиш ёки сополиконденсалтаниш реакцияси деб аталиб, хосил бўлган ЮМБ сополимер дейилади.

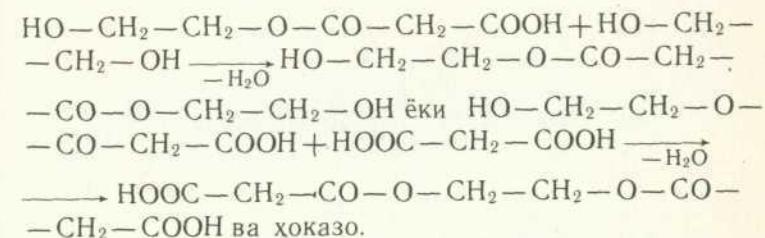
Мономерлар куйидаги бир нечта талабларга жавоб беришлари керак. Булардан энг муҳими, хар кайси мономердан бошқа мономер билан ўзаро реакцияга кириша оладиган иккитадан функционал группа бўлиши шарт. Бу

функционал группа сифатида $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$,

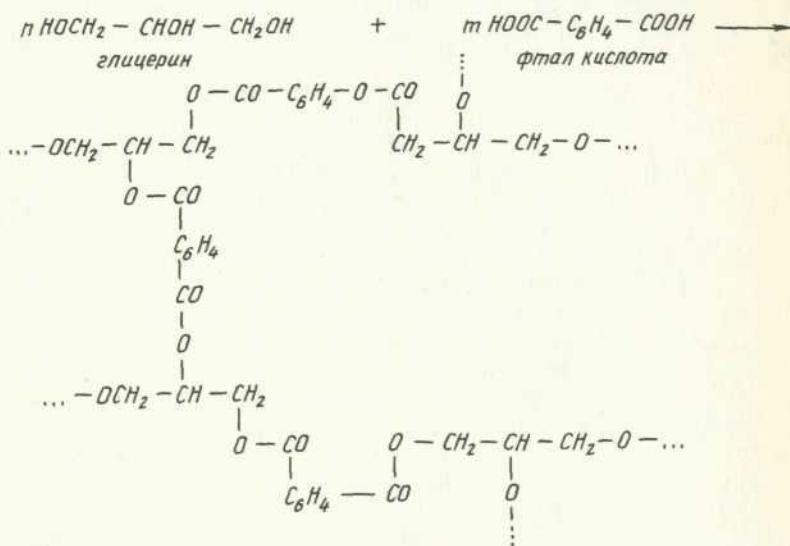
$-\text{NH}_2$ ва бошқалар бўлиши мумкин. Функционал группаларнинг сони билан мономернинг функционаллиги ифодаланади, масалан, сирка кислота CH_3COOH ва этил спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ монофункционал бирикма ҳисобланади. Аминокислоталар, икки атомли спиртлар бифункционал бирикмалардир. Бифункционал бирикмалардан икки атомли спиртлар икки асосли кислоталар билан этерификация реакцияси га киришиб, яна иккита функционал группаси бўлган мураккаб эфирни хосил қиласди.



Бу мураккаб эфир навбатдаги мономер билан конденсация реакциясига киришиши мумкин:

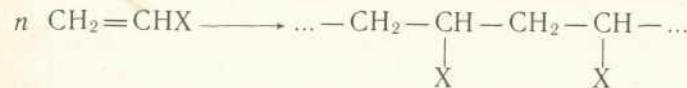


Бифункционал мономерлардан олинган полимерлар чизикили тузилишга эга бўладилар. Агарда мономерда функционал группалар сони иккитадан кўп бўлса, полимерланиш реакцияси натижасида тармоқланган полимер хосил бўлади:

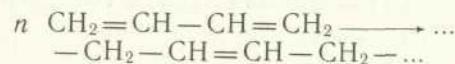


Шундай килиб, полимерларнинг геометрик тузилиши мономердаги функциональ группаларнинг сонига боғлик бўлар экан.

Таркибида қўш ва уч боғ бўлган ёки циклик кўринишдаги кўпчилик тўйинмаган моддалар ҳам полимерланиш реакциясига киришадилар. Масалан, этилен ва унинг ҳосилалари қўйидагича полимерланади:



Полимерланиш реакциясига икки ва ундан кўп қўш боғли полиен бирикмалар ҳам киришадилар. Натижада тўйинмаган боғлар сони камаяди, яъни σ -боғга айланади:



Тўйинмаган углеводородлар ва уларнинг ҳосилаларидан асосан карбозанжирили полимерлар олинади. Бу полимерлар орасидан саноат аҳамиятига эга бўлган полизтилен, полипропилен, поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, полистирол, полиакрилатлар, полиакрилнитрил, поливинил ацетат, полигутадиен, полихлоропрен, полизопрен ва уларнинг ўзаро қўшполимерланиб ҳосил қилган сополимерлари кўплаб ишлаб чиқарилади.

Саноат аҳамиятига эга бўлган полимерларнинг ҳаммаси занжирили полимерланиш реакцияси ёрдамида олинади. Бундай реакция билан олинган полимерларнинг молекуляр массаси бир неча минг ва баъзида миллионга teng бўлади. Макромолекуланинг ҳосил бўлиши дақиқанинг жуда кичик бир улушкига тенг вакт ичидан содир бўлади.

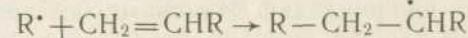
Бошқа кимёвий реакциялар каби полимерланиш реакцияси ҳам битта кимёвий боғнинг узилиши ва иккинчи янги боғнинг ҳосил бўлиши билан боради. Бунда боғнинг узилиши гетеролитик ёки гомолитик механизм бўйича содир бўлади. Биринчи ҳолатда ионлар ҳосил бўлса, иккинчи ҳолатда озод радикаллар ҳосил бўлади. Ионларнинг ҳосил бўлиши билан борадиган полимерланиш ионли полимерланиш реакцияси, озод радикаллар иштироқида борадиган реакциялар радикалли полимерланиш реакциялари дейилади. Демак, радикалли ва ионли полимерланиш реакциялари асосан макромолекуляр занжирнинг ҳосил бўлишидаги актив марказнинг табиатига қараб фарқланади.

РАДИКАЛЛИ ПОЛИМЕРЛАНИШ

Хар кандай занжирили полимерланиш реакцияси асосан уч боскичда боради:

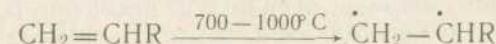
- 1) актив марказнинг пайдо бўлиши;
- 2) макромолекуляр занжирнинг ўсиши;
- 3) ўсиб бораётган занжирнинг узилиши.

1. Актив марказнинг пайдо бўлиши. Эркин радикалли полимерланиш реакцияси асосан иссиқлик, ёргулик, ультрабинафша, рентген ва радиацион нурлар, пероксид моддалар ҳамда азо- ва диазобирикмалар иштироқида боради. Шунингдек, радикални полимерланиш учламчи амин бромид комплекси иштироқида ва донор-акцептор механизм бўйича ҳам боради. Ионли полимерланиш реакцияси эса тузлар, ишкорий металлар ва уларнинг органик бирикмалари, жумладан: AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 , Na , K , Li , $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ва LiC_4H_9 лар иштироқида боради. Радикалли полимерланиш реакциясида актив марказ эркин радикал таъсирида вужудга келади. Эркин радикалларда озод электрон борлиги учун улар ҳар хил тўйинмаган бирикмалар мономерлар билан шиддатли реакцияга киришади ва натижада актив марказ ҳосил қиласи:



Реакцион занжирини бошлаб берувчи озод радикалларнинг ҳосил бўлиш усусларига қараб полимерланиш реакциялари термик, фотокимёвий, радиацион ва иницировчи бўлиши мумкин.

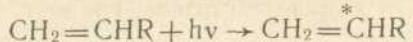
Термик полимерланиш реакциясида иссиқлик таъсирида актив марказ куйидагича ҳосил бўлади:



Натижада мономер молекуласи-бирадикалга айланиб, ўсиш реакцияси бирадикалнинг икки томонида давом этади:



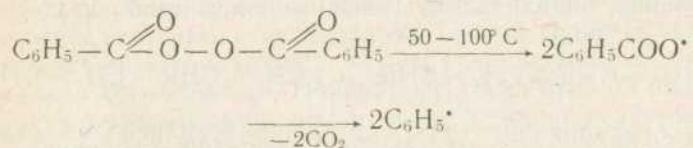
Бу реакциянинг тезлиги катта бўлмаганлиги учун амалда кам кўлланилади. Фотокимёвий полимерланишда мономер молекулаларига нур квант энергиясининг ютилиши натижада эркин радикал ҳосил бўлади. Олдин мономер молекуласи бир квант энергиясини ютиш билан галаёнланган ҳолатга ўтади:



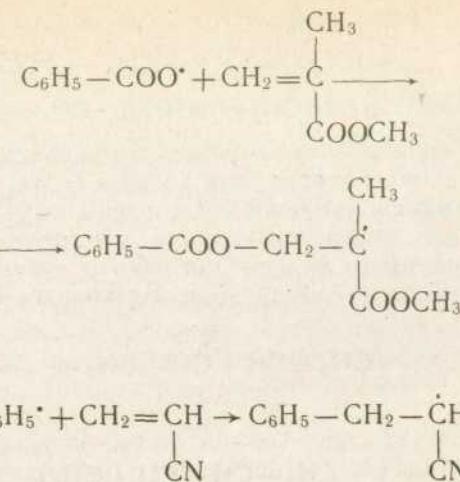
Бундай ғалаёнланган мономер молекуласининг иккитаси ўзаро тўқнашиб, бирадикални хосил килади:



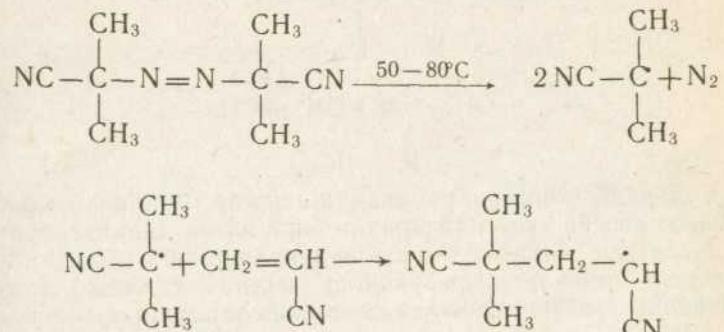
Радиацион полимерланиш мономер молекуласига α , β , γ ва рентген нурлари таъсирида хосил бўладиган эркин радикаллар иштироқида боради. Бу жараёnda макромолекулалар хосил бўлибгина колмай, балки бу полимерларнинг парчаланиши ҳам содир бўлади ва натижада чизиксемон полимер занжирлари ўрнига тармокланган ҳамда «тиклиганд» макромолекулалар вужудга келади. Хозирги вактда ишлаб чиқаришда ва кимё лабораторияларида кўпроқ инициаторлар ёрдамида борадиган полимерланиш реакцияларидан фойдаланилади. Инициаторларнинг моҳияти уларни осонлик билан ($60-100^{\circ}\text{C}$ да) парчаланиб, эркин радикаллар хосил килишидадир. Инициаторлар полимер молекулалари таркибидаги кимёвий боғлар оркали бирикади. Улар ўз молекуласида бекарор кимёвий боғ тутган бирикмалар ($\text{O}-\text{O}$, $\text{N}-\text{N}$, $\text{S}-\text{S}$, $-\text{O}-\text{N}$ ва бошталар) бўлиб, кичик энергия таъсирида парчаланиб, эркин радикални хосил киладилар. Инициаторлар сифатида органик пероксидлар ва гидропероксидлар, баъзи азо- ва диазобирикмалар, анорганик бирикмалардан натрий, калий ва аммоний персульфатлар ишлатилади. Полимерланиш реакциясини бошлаш учун инициатордан мономер оғирлигига нисбатан $0,1-1$ фонз микдорида олинади. Масалан, бензоил пероксид $50-100^{\circ}\text{C}$ да иккита бензоат радикалини хосил қилади:



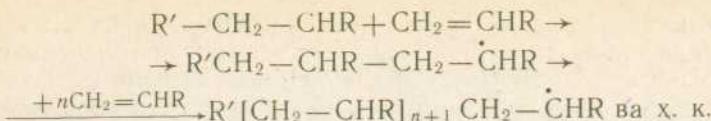
Хосил бўлган икката бензоат ва фенил радикаллари мономер молекуласи билан бирикиб, полимерланишнинг актив марказини хосил қиладилар:



ДАК — динитрилазонзомой кислотаси ҳам $50-80^{\circ}\text{C}$ да парчаланиб, ўзидан бир молекула азот ажратиб иккита эркин радикал хосил килади ва винил мономерлари полимерланиш реакциясини бошлаб беради:

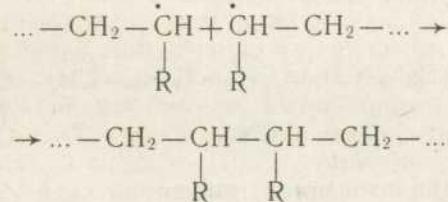


2. Занжирнинг ўсиши. Бу реакцияда мономер молекулалари ўзаро бир-бири билан боғланиб, ўсиб бораётган макромолекуланинг охирги ҳалкасида озод электрон сақланаб колади. Яъни, макромолекула занжирининг ўсиши жараёнида озод макродикал кўринишида колади:

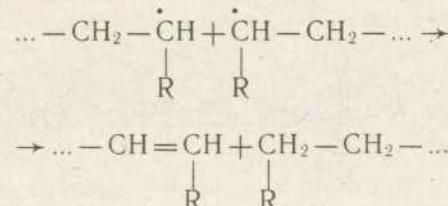


Бундай ғалаёнланган мономер молекуласининг иккитаси ўзаро тўқнашиб, бирадикални хосил қиласди:

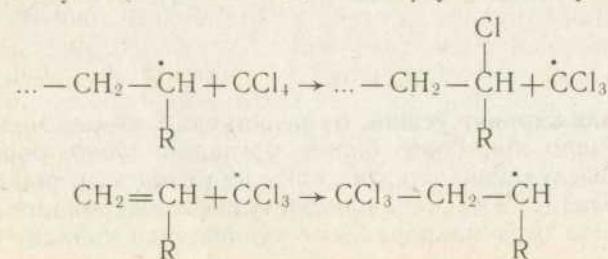
3. Занжирнинг узилиши. Бу жараён асосан макромолекуланинг охирги ҳалқасидаги эркин электроннинг йўқолиши билан боғликдир ва бу реакция иккита эркин радикалнинг ўзаро боғланиши билан тугайди. Бу ҳолатга рекомбинация дейилади:



Баъзда занжирнинг узилиши тўйинган ва тўйинмаган макромолекулаларнинг хосил бўлиши билан боради. Бу ҳолатга диспропорцияниш дейилади:



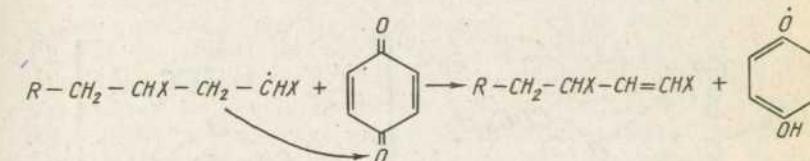
Булардан ташкари, радикалли занжирсимон полимерланышнинг асосий ҳусусиятларидан бири актив марказларнинг ёки ўсаётган макромолекула радикалларининг баъзи биримлар, масалан, эритувчилар билан тўқнашиб ўсиш марказини узатиш натижасида занжир узилиши мумкин:



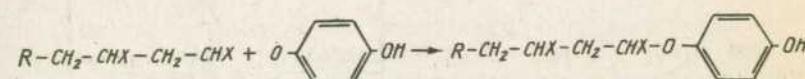
Бундай реакция занжирни узатиш реакцияси дейилади. Бундай жараёнда винилли мономер ва эритувчи карбон (IV)-хлориднинг ўзаро микдорий нисбатларини ўзгартириш билан ҳар хил молекуляр массали полимерларни олиш мумкин. Шунинг учун бундай моддаларни регуляторлар дейилади. Хозирги даврда полимерлар ишлаб чиқариш саноатида регуляторлар кўплаб ишлатилмокда.

Полимерланиш реакциясини тўхтатишда ва мономерларни саклашда стабиллаш, яъни ўз-ўзидан полимерланмаслиги мақсадида ишлатиладиган моддаларни ингибиторлар (стабилизаторлар) дейилади. Ингибитор сифатида хинонлар, пирагаллол, ароматик аминлар, нитробензол, пикрин, анорганик моддалардан — олтингурт, йод, мис, темир, хром оксидлари, ацетат тузлар ва бошқалар ишлатилади.

Ингибитор ўсиб бораётган полимер занжирдан битта водородни тортиб олиб, семихинонга айланади, занжирда эса кўш боғ хосил бўлади:



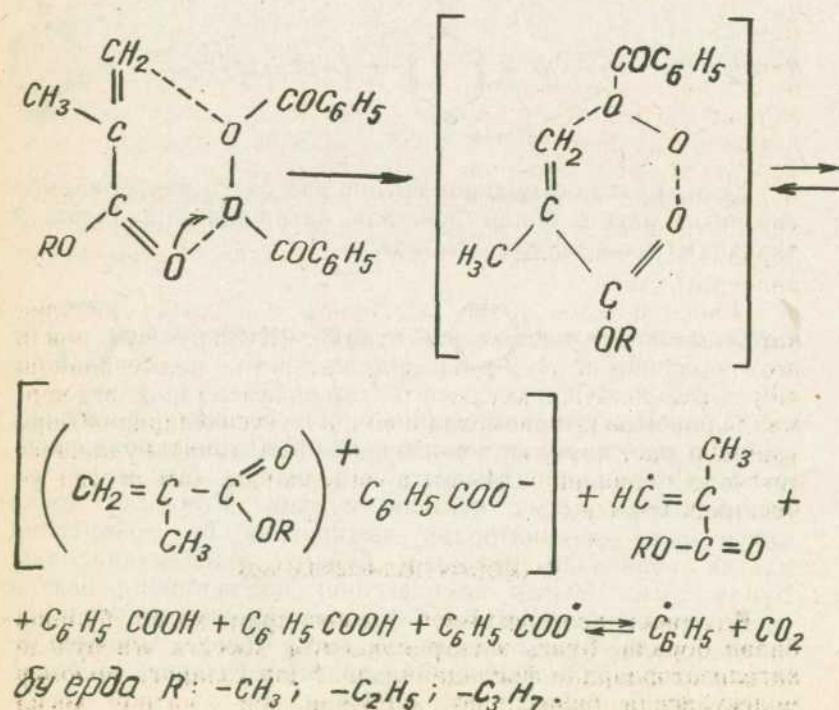
Хосил бўлган семихинон группа яна битта макрорадикал ёки актив марказ билан бирекади, натижада улар ўсишдан тўхтайди, яъни занжир узилади:



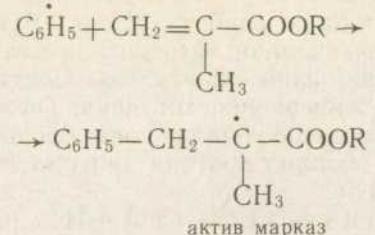
Таркибида гетероатоми (N, O, S ёки Cl) бўлган мономерлар ўзларининг юкори реакцияга кириш кобилиятлари билан амалий аҳамиятга эга бўлган бир неча хил полимерларни хосил қилиши мумкин. Комплекс хосил қилувчилар — инициаторлар иштирокида бу мономерлар одатда радикалли механизм бўйича полимерланадилар. Бунда хосил бўлган комплекснинг парчаланиши одатда электроннинг кўчиши билан боради ва радикаллар билан бир каторда катион радикаллар хам хосил бўлади. Полимерланыш жараёни ўз навбатида активловчи энергияни кам талаб қиласди ва паст температурада боради.

Етмишинчи йилларда М. А. Асқаров ва у бошчилик киладиган илмий ходимлар бу ишларни умумлаштириб, янги иницирлаш ва полимерланиш реакциялари механизмларини таклиф килдилар. Үша йилларда В. А. Кабанов ва у бошчилик киладиган илмий ходимлар параллел холда радикаллы полимерланиш реакциясига анорганик катионларни — комплекс хосил килувчиларни таъсирини ўргандилар.

Шундай килиб, етмишинчи йилларнинг охири ва саксонинчи йилларнинг бошларига келиб, янги илмий йўналишлар — полимерланиш реакциясини бошқариш билан боғланган комплексли-радикаллы полимерланиш хосил бўлди. Бу ишларни ривожлантириш борасида саксонинчи йилларда И. И. Исмоилов комплекс хосил килиш механизмини, яъни электронни кўчириш ва полимерланишини катион-радикаллари инициаторларининг пайдо бўлишини ҳар томонлама текширди. Мисол тарикасида метакрил кислота эфирларини ваベンзоил пероксидини бу механизм бўйича куйидаги кўринишда ифодалаш мумкин:



Кейин иницирлаш жараёни бошланади ва актив марказ хосил килади:



Хосил бўлган актив марказ полимер занжирининг узайишига олиб келади.

ИОНЛИ ЕКИ КАТАЛЕТИК ПОЛИМЕРЛАНИШ

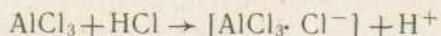
Мономерларни бу турдаги полимерланиш реакцияси катализаторлар иштирокида бориб, бунда ионлар актив марказ вазифасини ўтайди. Бундай ионлар асосан полимерланиш жараёнида ўсаётган занжирининг уч қисмida бўладилар. Улар ўзларининг мусбат ёки манфий зарядларини занжир бўйлаб узатиш орқали макромолекуланинг ўсишига имкон берадилар. Ионли полимерланиш радикаллы полимерланиш каби занжирли жараёндир. Лекин ионли полимерланишда макромолекуланинг ўсиши эркин радикал ҳисобига бормасдан, ионлар — катион ёки анион иштирокида боради. Шунга караб полимерланиш реакцияси катионли ёки анионли бўлади.

Ионли полимерланиш реакцияси ион хосил қилувчи катализаторлар иштирокида боради. Шунинг учун ионли полимерланиш реакциясини яна каталетик полимерланиш ҳам дейилади, бунда катализаторлар полимер таркибига кирмайдилар. Ионли полимерланишнинг хусусиятларидан бири уларнинг паст ҳароратда (-50 дан -70°C гача) жуда катта тезликда боришидир. Ионли полимерланиш ҳам асосан уч боскичда боради.

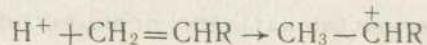
КАТИОНЛИ ПОЛИМЕРЛАНИШ

Катионли полимерланиш катионларни хосил бўлиши билан боради. Бунга электронакцептор хоссага эга бўлган катализаторлардан фойдаланилади. Улар ўзларига мономер молекуласини бириттириб, карбоний ион — катион хосил

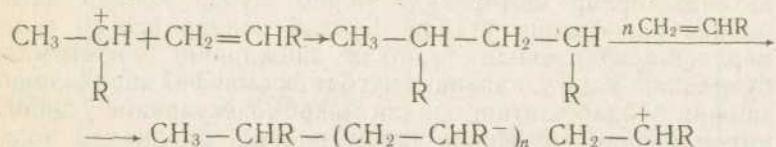
киладилар. Катионли полимерланиш кучли кислоталар ва Фридель — Крафтс катализаторлари (AlCl_3 , BF_3 , TiCl_4 ва бошқалар) иштирокида боради. Катионли полимерланиш асосан паст температурада олиб борилади. Бунинг учун баъзан мономернинг активланиш энергиясини камайтирувчи моддалар — сокатализаторлар ишлатилади. Сокатализаторлар сифатида сув ва минерал кислоталардан фойдаланиш мумкин. Бунда катализатор билан сокатализатор ўзаро реакцияга киришади, водород протони ажралиб чиқади:



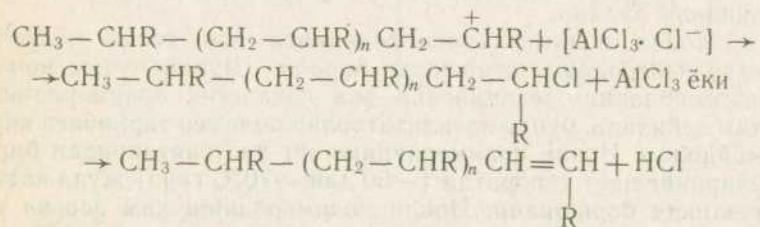
Протон мономер молекуласи билан бирикиб, катионли полимерланишнинг актив марказини, яъни карбоний ионини хосил қиласди:



Занжирнинг узайиши жараёни қуйидагича боради:



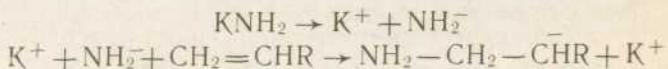
Занжирнинг узилиши ўсиб бораётган макромолекуладан катализаторни ёки кислотани ажралиб чиқиши билан боради:



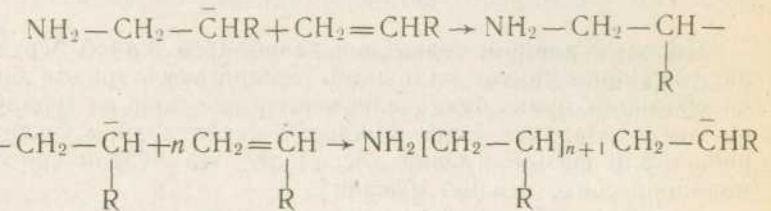
Бу реакцияда полимерланиш тезлиги катализатор концентрациясига тўғри пропорционалдир. Ўртача полимерланиш даражаси эса мономернинг концентрациясига тўғри пропорционал бўлиб, катализатор микдорига боғлик эмас: $v = k [K]$; $r = k [M]$, бу ерда $[K]$ — катализатор концентрацияси, $[M]$ — мономер концентрацияси.

АНИОНЛИ ПОЛИМЕРЛАНИШ

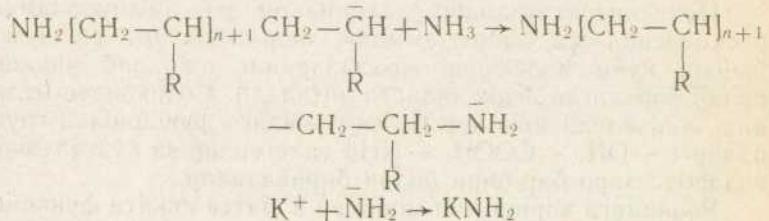
Анионли полимерланиш реакцияси карбанион хосил килиш билан боради. Катализаторлар сифатида электрондонор моддалар — асослар, ишқорий металлар, металлорганик бирикмалар, бутиллитий, бутилнатрий, трифенилметилнатрий, триэтилалюминий, металларининг аминлари (Na NH_2) ва юкори валентди металл оксидлари ишлатилади. Актив марказ хосил бўлишида катализатор ва мономер молекулалари ўзаро реакцияга киришиб, анион комплексини хосил қиласди:



Бу комплекс янги мономер билан бирикиб, ўзининг манфий зарядини шу мономер молекуласига узатади:



Занжирнинг узилиши амиак иштирокида бориши мумкин:

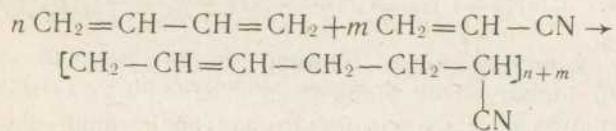


Анионли полимерларнинг тезлиги мономер концентрациясининг квадратига ва илдиз остидаги катализаторнинг концентрациясига тўғри пропорционаллиги исботланган:

$$v = k [M]^2 \sqrt{[K]}$$

СОПОЛИМЕРЛАНИШ РЕАКЦИЯСИ

Икки ва ундан кўп мономерларнинг биргаликда полимерланиши реакциясини *сополимерланиш реакцияси* дейилади ва хосил бўлган юкори молекулали бирикмани *сополимер* деб аталади. Бу усулда олингандай полимерларнинг физик-химёвий хоссаларини жуда кенг доирада ўзgartириш мумкин. Масалан, бутадиен билан акрилнитрилни полимерланишидан хосил бўлган сополимер — бутадиеннитрилли Каучук мойларга ва бензинга чидамлидир. Шунинг учун ундан мой ва эритувчиларни узатадиган темир, ҳамда шиша найларни бир-бирига улашда зичлагич сифатида фойдаланилади:

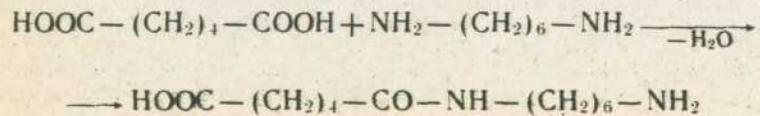


Сополимерланиш реакцияси талабларга жавоб берувчи полимерларни синтез қилишнинг асосий усулларидан бири хисобланади, чунки бунда мономерларнинг сони ва турларни ҳамда уларнинг ўзаро микдорий нисбатларини ўзgartириб, турли физик-химёвий хоссаларга эга бўлган сополимерларни синтез қилиш мумкин.

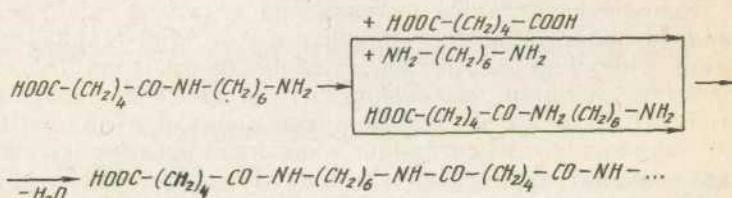
ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Поликонденсалтаниш реакциялари деб, полимерланиш реакциясида сув, спирт, аммиак, хлорид кислота ва шунга ўхшаш кўйи молекуляр моддаларнинг ажратиб чиқиши билан борадиган реакцияларга айтилади. Поликонденсалтаниш жараёнида мономер молекуласидаги функционал группалар ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$) галогенлар ва кўзғалувчан водород ўзаро бир-бiri билан бирикадилар.

Реакцияга киришувчи мономер албатта иккита функционал (бифункционал) группали бўлиши керак. Масалан:



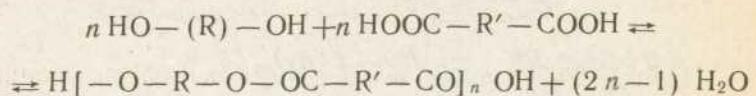
Хосил бўлган икки хил функционал группали оралиқ модда баркарор бўлиб, уни реакция мұхитидан ажратиб олиш мумкин. Поликонденсат молекуласининг ўсиши янги мономер молекулаларининг бирикиши хисобигагина эмас, балки тример, тетрамер ва полимер молекулаларининг ўзаро бирикиши оркали ҳам бориши мумкин:



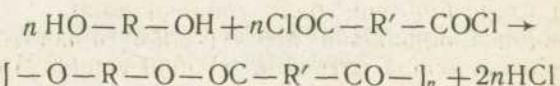
Реакция натижасида полиамид (полиамид — 6,6) хосил бўлади.

Бифункционал бирикмаларнинг поликонденсалтаниши натижасида фактат чизиксимон поликонденсалтлар хосил бўлади. Бундай жараён чизиксимон поликонденсалтаниш дейилади.

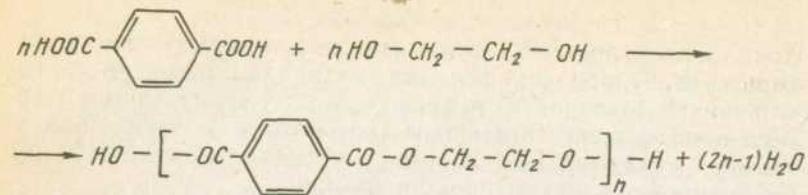
Икки ва кўп атомли спиртлар икки ва кўп асосли кислоталар билан поликонденсалтланиб, полиэфир хосил киласди. Масалан:



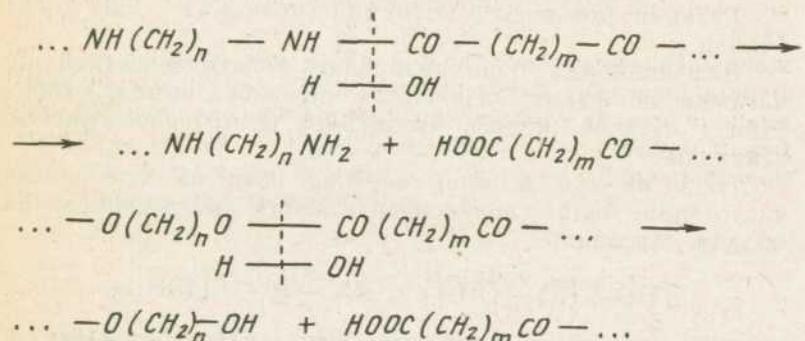
Полиэфирларни синтез қилишда дикарбон кислоталарнинг хлорангидридларидан фойдаланилса, реакция тезрок кетади:



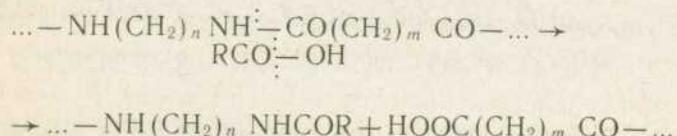
Чизикли поликонденсалтаниш натижасида олнадиган полиэфирлар тўқимачилик ва енгил саноатда жуда кўплаб ишлатилмоқда. Терефталъ кислотани этилен гликоль билан поликонденсалтаниши натижасида полиэтилентерефталат — лавсан толаси хосил бўлади:



Поликонденсалтаниш реакциясими тезлатиш максадида катализаторлар — органик минерал кислоталар (сирка, сут, бензой, хлорид ва сульфат кислоталар) ишлатилади. Бундай шароитда мономер, поликонденсат, оралик моддалар ва катализаторлар молекулалари актив холатда бўлади. Шунинг учун поликонденсалтаниш жараёнида реакция натижасида ажралиб чинадиган сув, аммиак, спирт, кислоталар иштирокида деструкция жараёни хам кетиши мумкин:

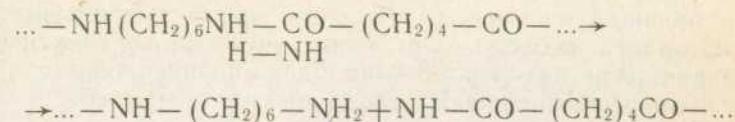


Агарда бифункционал мономер системасида монофункционал моддалар мавжуд бўлса, деструкция янада кучаяди. Полиамид ва полиэфирлар бир асосли карбон кислоталар таъсирида ацидолиз реакциясига учрайди:



Полиэфир полимерлари бир атомли спиртлар таъсирида алкоголизга учрайди:

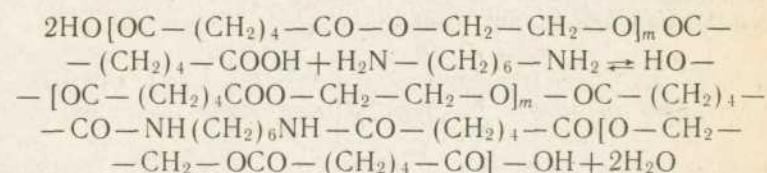
Полиамид макромолекулалари эса бирламчи амин таъсирида аминолизга учрайди:



Бундай деструкция реакциялари натижасида полимернинг молекуляр массаси камаяди.

СОПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШ РЕАКЦИЯСИ

Икки ва ундан кўп полифункционал бирикмаларни бирга поликонденсалашга сополиконденсаллаш реакцияси дейилади. Бу усулда ҳосил килинган макромолекулада реакцияга киришаётган барча компонентларни учратиш мумкин. Баъзинда мономер ҳалкалари макромолекулада маълум тартибда жойлашган сополиконденсат хам ҳосил килиши мумкин. Бунинг учун икки мономердан кўйи молекуляр гомополимер олинади, сўнгра улар учинчи мономер иштирокида бир-бири билан бириктирилади. Бундай жараён блок сополиконденсаллаш дейилади. Масалан:

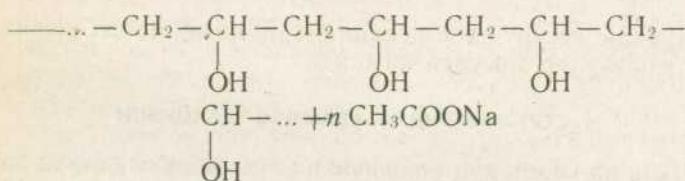


Ҳосил бўлган макромолекулаларда полиамид ва полиэфир блоклари маълум тартибда жойлашган бўлади.

ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР [ЮМБ] НИНГ КИМЁВИЙ ЎЗГАРИШЛАРИ

Макробирикмалар хам органик кимёдаги қўйи молекуляр моддалар каби ҳар хил кимёвий реакцияларга — ациллаш, нитроллаш, сульфоллаш, хлорлаш, алкиллаш ва бошка реакцияларга кириша олади. Натижада полимерларнинг физик-кимёвий хоссалари тубдан ўзгаради, бу эса ишлаб чиқариш талабларига жавоб берувчи янги тур полимерлар

хосил килади. Бундай полимерларни ўзгартириш реакцияси *полимерни модификациялаш* дейилади. Шу давргача алоҳида мономерлардан түғридан-түғри синтез килиб бўлмаган полимерлар кимёвий ўзгартиришлар ёрдамида муваффакиятили равишда олинмоқда. Масалан, винил спирти турғун бўлмаганилиги сабабли, уни олиш учун винил спиртини тўғридан-тўғри полимерлаб эмас, балки поливинилацетатни совунланиш реакциясидан фойдаланиб олиш мумкин:

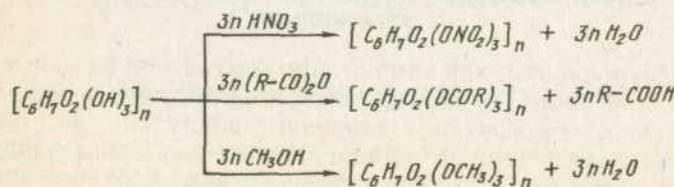


поливинил спирти (ПВС)

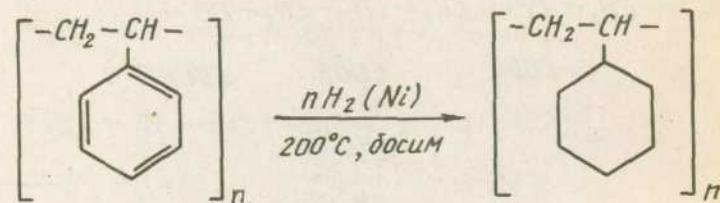
Полимерларнинг макромолекулалар занжирида борадиган реакциялар натижасида амалга оширилиш жараёнини полимеранологик ўзгаришлар дейилади. Бунда макромолекуланинг узунлиги, яъни ўртacha полимерланиш даражаси ўзгармайди, балки унинг кимёвий таркибигина ўзгаради. Демак, полимеранологик ўзгаришлар асосан занжирдаги элементар халкалар хисобига кетади ва ундан янги хил функционал группа хосил бўлади. Буни умумий килиб, куйидагича ифодалаш мумкин:



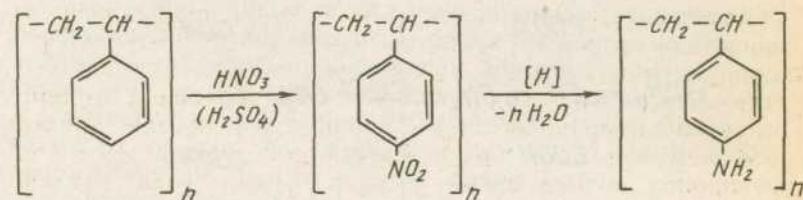
Табиий полимерлардан цељлюзани кимёвий ўзгартириш яхши ўрганилган. Цељлюзага баъзи реагентларни таъсир эттириб, унинг хар хил оддий ва мураккаб эфирларини, пластмассаларни сунъий толаларни, плёнка, локлар ва бошқа маҳсулотларни олиш мумкин:



Полимеранологик ўзгариш факат табиий полимерларга гина эмас, балки синтетик полимерларга ҳам тааллуклидир. Масалан, полистиролнинг катализитик кайтарилиши яхши ўрганилган:



Полистиролни поли *n*-аминостиролга айланишига асосланиб, анионалмашган смола олиш мумкин:



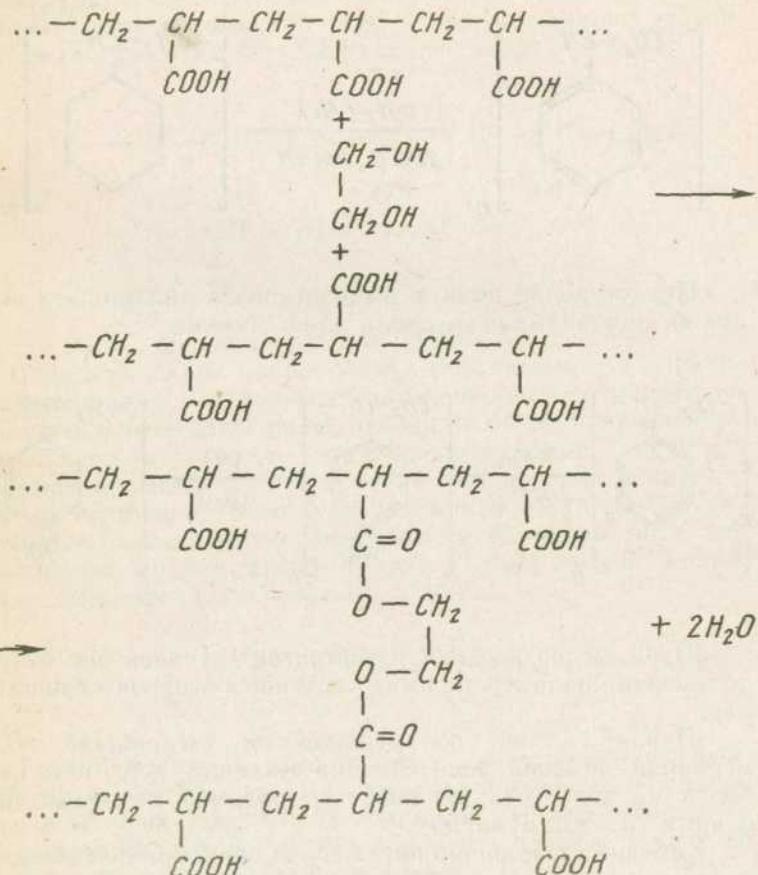
Шуннайтиш керакки, тўйинмаган группаси бор бўлган полимерлар полимеранологик ўзгаришга осонроқ киришадилар.

Шундай қилиб, полимеранологик ўзгаришлар полимерларни кимёвий модификация килишга кенг йўл очиб берди ва натижада кўплаб янги полимер материалларни олишга сазовор бўлинди.

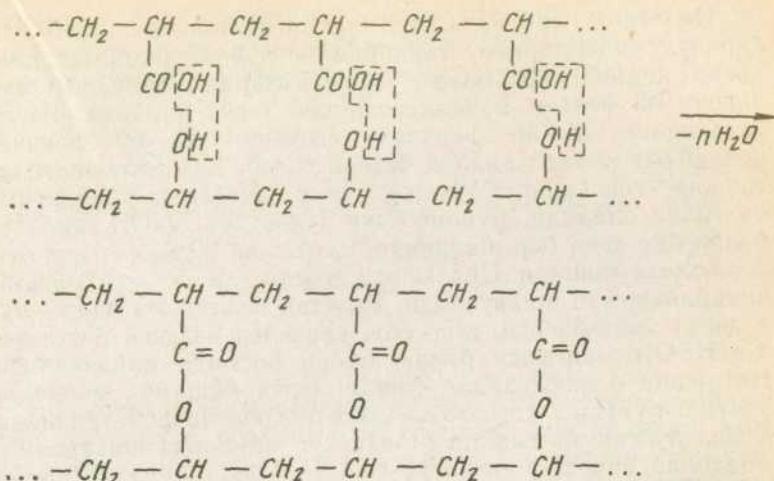
Кимёвий ўзгаришлар натижасида полимерлар молекуляр массасининг ортиши ёки камайиши билан борадиган реакциялар *макромолекуляр реакциялар* деб юритилади.

Полимерларнинг ўртacha молекуляр массасини ортиши мақсадида макромолекулалар хар хил бифункционал бирикмалар орқали ўзаро чокланади. Бундай реакцияларни макромолекулаларро реакциялар дейилади. Чокланган макромолекулалар полимерлар эримайдиган ва суюкланмайдиган ҳолатга ўтиб, унда янги физик-механик хоссалар пайдо бўлади. Бу усууда модификацияланган полимерлар асосан

каучуклар, лок ва бүек ишлаб чиқариш саноатида кенг ишлатилмокда. Масалан, полиакрил кислота гликоллар билан реакцияга киришиб, тұрсымон полимер хосил қилади:



Бундан ташқари, макромолекулалар функционал группаларнинг ўзаро таъсири натижасыда ҳам чокланиши мүмкін. Масалан, полиакрил кислота билан поливинил спирт ўзаро реакцияга киришганда макромолекулалар орасыда мураккаб эфир боғлари хосил бўлади.



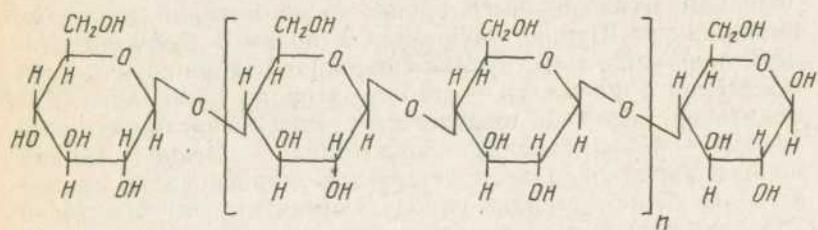
Бундай чокланиш асосан полимерларнинг концентранган эритмаларида иссиклик таъсирида боради ва натижада уларнинг эрувчанлиги анча камаяди. Бундай полимерлардан тайёрланган буюмларни ишлатишда ва полимераналогик ўзгаришлар давомида уларни аста-секинлик билан емирилиши содир бўлади. Бу жараён *полимерлар деструкцияси* дейилади. Бунда полимерларнинг физик-механик хоссалари ёмонлашади. Шунинг учун амалда полимер буюмлар олинайтганда уларга деструкцияланишнинг олдини олувчи қуйи молекуляр бирикмалар — стабилизаторлар қўшилади. Стабилизатор сифатида одатда паст молекуляр бирикмалар (фенил — β -нафтиламин) ишлатилади. Лекин табиий полимерларда бўладиган деструктив жараён катта ахамиятга эга бўлиб, улардан саноат ахамиятига эга бўладиган ҳар хил маҳсулотлар олиш мумкин. Масалан, пахта шелухасини гидролитик деструкцияга учратиб, ҳар хил спиртлар, фурфорол, ёғоч, сомон ва похол кабилардан (чикиндилар) ишлаб чиқаришда ишлатиладиган ҳар хил моносахаридлар ва бошқа маҳсулотлар олинмокда.

ТАБИИЙ ПОЛИМЕРЛАР

Табиатда кўплаб микдорда учрайдиган макромолекуляр бирикмаларга табиий полимерлар дейилади. Табиий органик полимерларга цељлюзоза, крахмал, ипак, жун ва бошқалар киради.

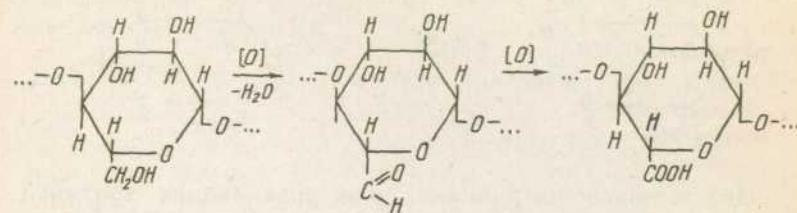
Целлюлоза табиатда кенг тарқалган полисахарид бўлиб, барча ўсимликларнинг таркибини — хужайра кобикларини хосил қиласди. Целлюлоза ўсимликларда гемицеллюлоза, лигнин ва пектин моддалар билан бирга учрайди. Пахта толасининг 92—96 фоизини, ёғочнинг 40—60 фоизини целлюлоза ташкил қиласди. Каноп толаси ҳам целлюлозадан ташкил топгандир. Шунинг учун энг тоза целлюлоза пахтадан олинади. Бунинг учун I фоизли NaOH эритмаси билан бир неча бор ишланади, натижада 99,85 фоизли тоза целлюлоза олинади. Целлюлоза асосан ҳар хил қофоз ишлаб чиқаришда кўп ишлатилади. Ёғочдан целлюлоза олиш учун у аввал майдаланади, сўнг ёғоч кипиклар кальций бисульфат $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ эритмаси билан юкори босимда қайнатилади. Натижада целлюлозадан бошқа барча қўшимча моддалар эритмага ўтади. Сўнг соғ ҳолдаги целлюлоза фильтранади. Хосил бўлган эритма таркибида кўп миқдорда шакарсизон моддалар, спирт ва лигносульфонат кальций бўлади. Бундай эритма сульфитли шелак дейилади. У этил спирти, органик кислоталар, кўп атомли спиртлар, антибиотиклар ва сульфит-ачиткили махсулотлар олишда хомашё сифатида ишлатилади.

Целлюлоза органик кимё нуктаи назаридан караганда кўп атомли спирт бўлиб, унинг макромолекуласи тузилиш формуласини куйидагича ифодалаш мумкин:

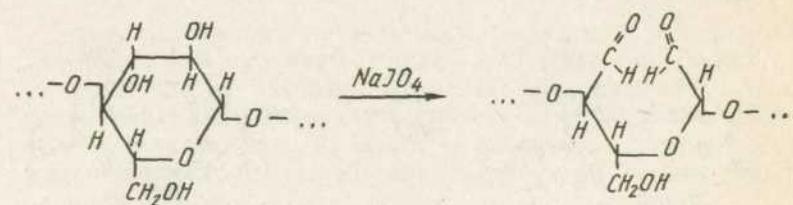


Целлюлоза молекулалари чизиксизмон тузилган бўлиб, макромолекулалари ўзаро 1,4-глюкозид боғлар билан бирриккан β -D-гидроглюкопираноза қолдикларидан иборат. Целлюлозанинг ҳар бир элементар ҳалкасида, яъни ангиоглюкопираноза қолдигида учта гидроксил группа бор бўлиб, олтинчи углерод атомидаги гидроксил группа бирламчи, колгани иккиламчи гидроксил группалардир. Шунинг учун целлюлозанинг формуласини куляй ҳолда куйидагича ёзиш мумкин $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$. Агар целлюлоза юмшок шаронтда, пероксидлар, гипохлорид, калий перманганат, азот

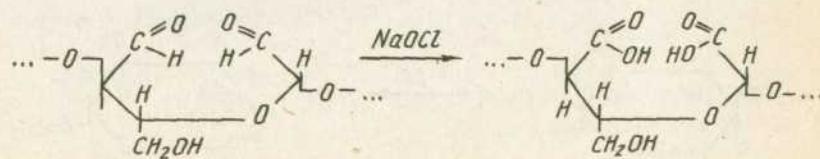
оксидлари билан қисман оксидланса, аввало целлюлоза макромолекуласининг бирламчи гидроксил группаси оксидланади. Натижада аввал альдегид, сўнг кислота хосил бўлади:



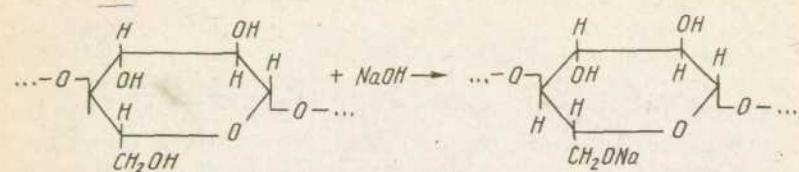
Бу монокарбоксилцеллюлоза ҳар хил металлар билан ўрин алмашиш реакциясига киришиб, медицинада кон тўхтатувчи дори сифатида ишлатиладиган металл иони бор бўлган целлюлоза хосил бўлади. Агар оксидланиш жараёни кучли оксидловчилар, яъни йодат кислота ёки унинг тузлари билан олиб борилса, аксидланиш иккиламчи гидроксил группаси хисобига бориб, целлюлоза диальдегид хосил бўлади ва натижада ангиоглюкоза ҳалкаси очилади:



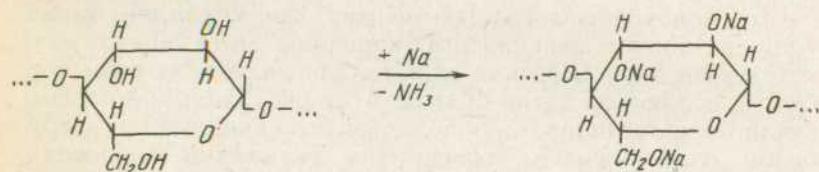
Реакция давомида целлюлоза диальдегид янга оксидланаб, целлюлозанинг дикарбоксилли хосилласини хосил қиласди.



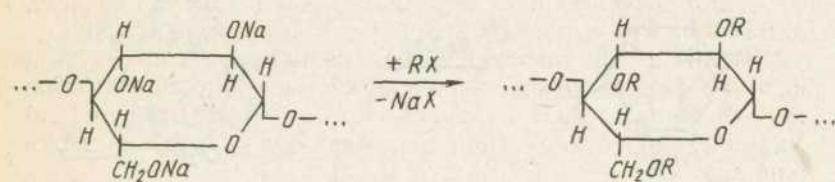
Агар целлюлозага ишкор эритмаси таъсир эттирилса, натижада целлюлоза алкоголяти хосил бўлади:



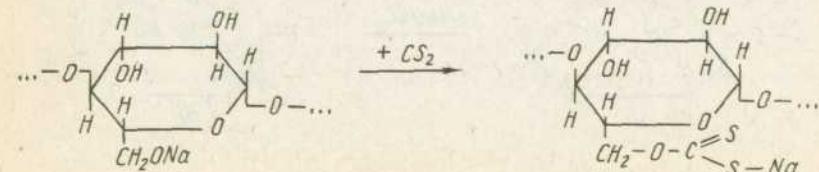
Целлюлозага натрийнинг суюқ аммиакдаги эритмаси таъсир эттирилса, целлюлоза триалкоголяти хосил бўлади:



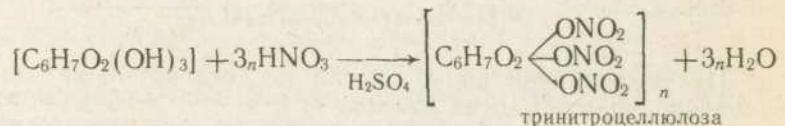
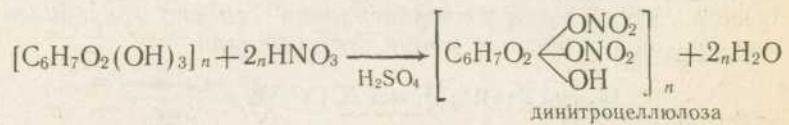
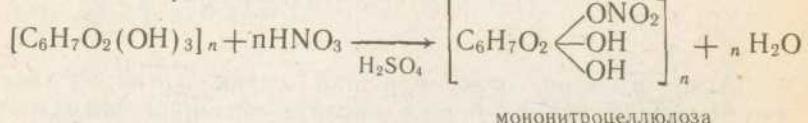
Агар мана шу триалкоголятга исталган алкилхлорид таъсир эттирилса, целлюлозанинг оддий эфирлари хосил бўлади:



Ишкорий целлюлозага углерод сульфид (дитиокарбон кислота ангидриди) ни таъсир эттириш йўли билан целлюлоза ксантоценатини хосил қилиш мумкин. У сунъий ипак (вискоза ипаги) ва юпка парда (целлофан) олишда оралик маҳсулот хисобланади:



Целлюлозанинг саноат ахамиятига эга бўлган мураккаб эфирларидан бирни унинг нитроэфирларидир. Улар целлюлозага нитрат ва сульфат кислота аралашмасини таъсир эттириб олинади. Нитроцеллюлозадан сунъий ипак, турли лаклар, тутунсиз порох (ўқ-дори) киноплёнка ва пластмассалар олинади:

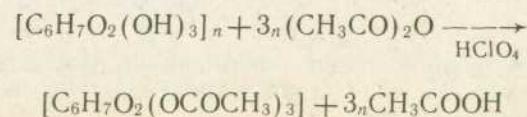


Худди шунга ўхшаш целлюлоза бошқа минерал кислоталар билан хам мураккаб эфирлар хосил қилиши мумкин.

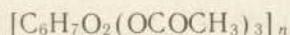
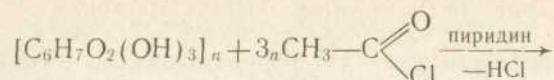
Моно- ва- ди- нитроцеллюлозалар аралашмасини коллоксилин дейилади. Коллоксилинни камфора ва спирт билан аралаштирилса, пластик масса — целлюлонд хосил бўлади. Ундан киноленталар ва тез курийдиган арzon эмаль олинади.

Тринитроцеллюлоза пироксилин деб юритилади ва у тутунсиз порох ишлаб чиқаришда ишлатилади.

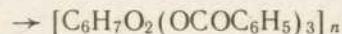
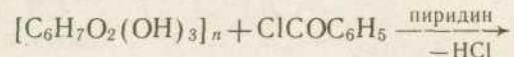
Целлюлозани сирка кислота ва унинг хлорангидриди ёки ангидриди билан берган мураккаб эфирлари, яъни ацитилцеллюлозалар барқарор полимерлар бўлиб, улардан тўқимачилик саноатида сунъий ацетат ипаги, лак, плёнка ва пластмассалар олинади:



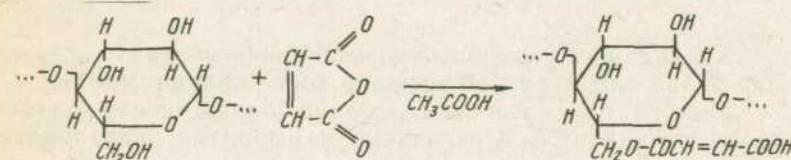
ёки



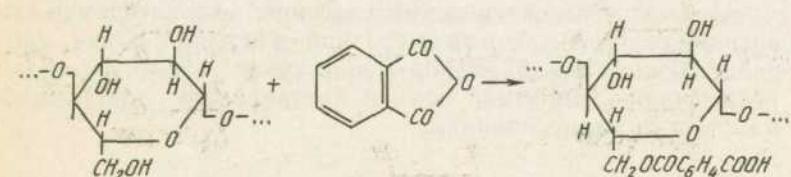
Агар реакция олиб боришда сирка ангидрид ёки ацетилхлорид ўрнига бошка кислота ангидрид ёки хлорангидриди ишлатилса, целлюлозанинг ўша кислота билан мураккаб эфирлари хосил бўлади. Масалан, целлюлозага бензой кислотанинг хлорангидриди таъсир эттирилса, целлюлозанинг бензоат эфири хосил бўлади:



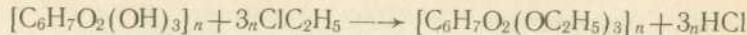
Целлюлоза икки ва уч асосли кислоталар билан ҳам мураккаб эфирлар хосил килади:



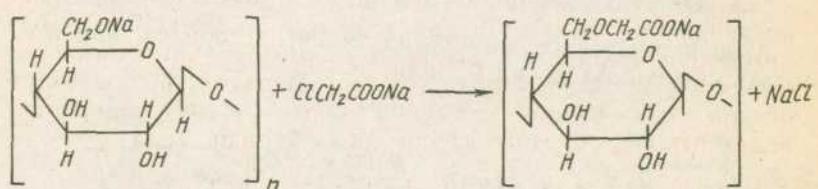
Фталянгидрид билан борадиган реакция ҳам худди шу схема бўйича боради:



Целлюлозанинг оддий эфирларидан триэфирцеллюлоза тўқимачилик ва бўёқчилик саноатида кўп ишлатилади. Ўқыйдагича олинади:



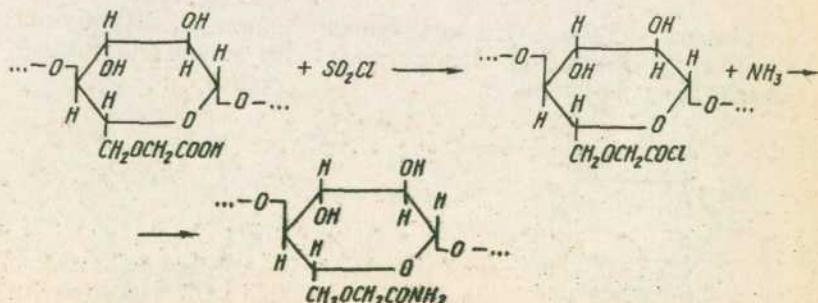
Целлюлозанинг энг аҳамиятли оддий эфирларидан бири карбоксиметилцеллюлозадир (КМЦ). Уни олиш учун алкоголят целлюлозага монохлор сирка кислотанинг натрийли тузи таъсир эттирилади:



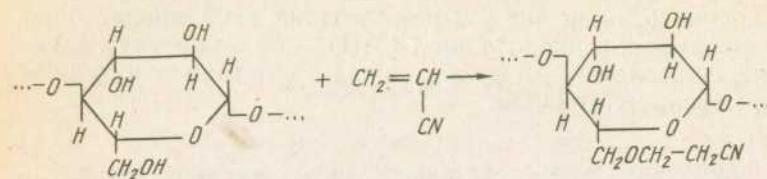
КМЦ — сиртактив модда бўлиб, дегергентларнинг ювиш хусусиятини ошириш максадида кўшилади.

КМЦ сувда эрийдиган полимер бўлганлиги учун тўқимачилик саноатида пахта толасининг заарланган жойини тузатишда бойитувчи восита сифатида ишлатилади.

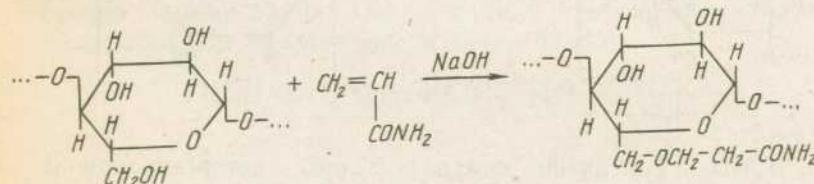
Карбоксиметилцеллюлоза ва унинг натрийли тузидан тўқимачилик саноатида (крахмал ўрнида) охорловчи ва кончиликда ерни пармалашда ишкаланиш кучини камайтирувчи воситалар сифатида фойдаланилади. Ўндан ташкари улар елим, синтетик совунлар, эмульгатор ва диспергаторлар сифатида ҳам ишлатилади. КМЦ да карбоксилил группаси бўлгани учун унга тионил хлорид таъсир эттириб, карбоксиметилцеллюлозанинг хлор ангидриди хосил килинди. Унга ўз навбатида амиак таъсир эттирилса, карбоксиметилцеллюлозанинг амиди хосил бўлади:



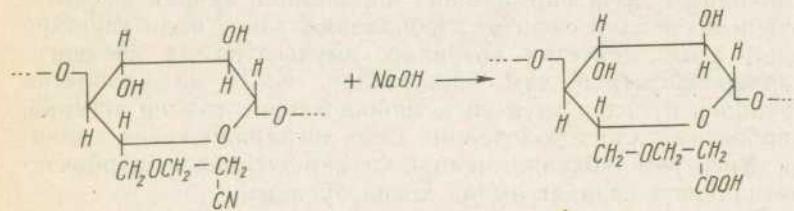
Агар целлюлозага ишкорий мухитда акрилнитрил таъсир эттирилса, цианэтилцеллюлоза хосил бўлади:



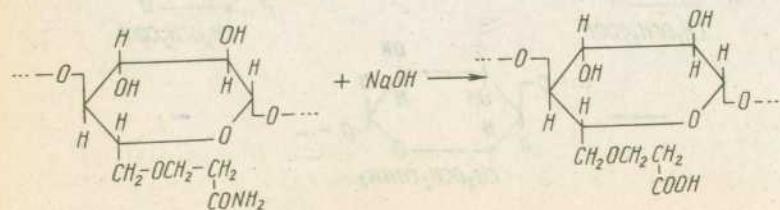
Агар целлюлозага акриламид таъсир эттирилса, карбамидэтилцеллюлоза хосил бўлади:



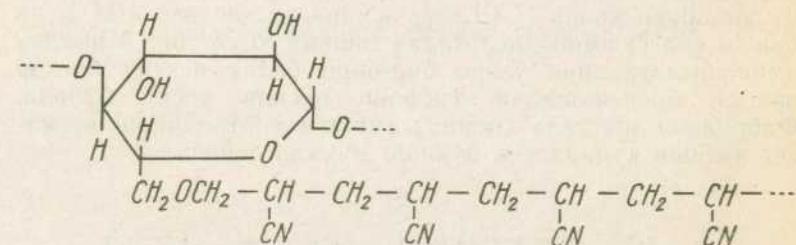
Целлюлозанинг оддий эфирлари ўз навбатида турли полимераналогик ўзгаришларга учрайди. Масалан, цианэтилцеллюлоза суюлтирилган ишкор эритмасида иситилса, циангрупга гидролизланниб, карбоксил группага айланади ва хосил бўлган



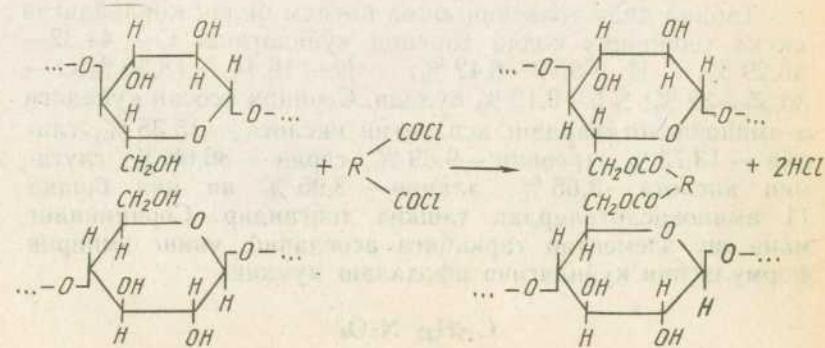
полимерни карбоксиэтилцеллюлоза дейилади. Карбамид этилцеллюлозани гидролизланганда хам карбоксиэтилцеллюлоза хосил бўлади:



Хозирги даврда целлюлозанинг оддий ва мураккаб эфирларидан ташкири янги-янги ҳосиллари олинмоқда. Булар ўзларининг хар хил хоссалари билан целлюлозага ўхшаса хам ионалмашиш, ёнмаслик, сув шиммаслик, гижимланмаслик, чиримаслик ва бошқа хоссаларга эга бўладилар. Бундай хоссалар целлюлозага хар хил гетеро ва карбозанжирли мономерларни пайвандлаш билан амалга оширилади. Масалан, акрил нитрил целлюлоза билан куйидаги тузилишга эга пайванд сополимер хосил килади:



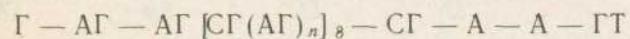
Бу сополимер хам целлюлоза, хам поликарилнитрил хоссага эга. У нур таъсирига чидамли, чиримайди ва осон бўялади. Агар целлюлозага иккита функционал группали модда таъсир эттирилса, целлюлозанинг тўрсимон тузилишдаги хосиласи вужудга келади. Масалан, целлюлозанинг дикарбон кислотанинг ангидриди ёки хлорангидриди таъсир килинса, макромолекулалар ўртасида мураккаб эфир боғлар хосил бўлиб, целлюлоза тўрсимон тузилишга эга бўлиб колади. Бу полимерлар юкори ҳароратга чидамли бўлиб, суюкланмайди ва суюкликларда эримайди:



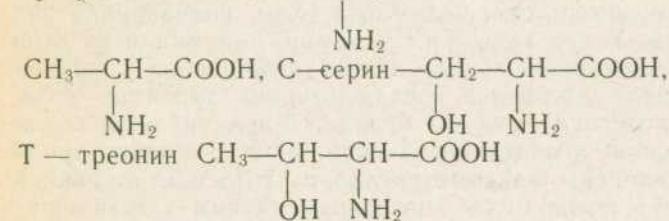
Табиий полимерлар ичида ипак толаси катта аҳамиятга эга бўлиб, ундан ҳар хил ипакли материаллар — хонатласлар, крепдишин, грепжаржет, жужун ва бошқа тўкимачилик матолари тўкилади.

Ипакнинг таркиби пилланинг сифатига ва навига караб, асосан 66,5—73,5 фоиз фибронидан ва 26,5—33,5 фоиз сериниң деган оксиллардан ташкил топгандир.

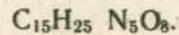
Фибриннинг таркиби куйидагича С — 48, О — 49,1%, Н — 6,4—6,5 %, N — 17,35—18,89 % O — 26,0—27,9 % бўлади. У асосан куйидаги α -аминокислоталардан-глицин 42,5 %, аланин 34,37 %, серин 15,98 %, тирозин 11,29 %. оз микдорда валин — 3,12 %, аспарагин кислота 2,34 % ва бошқа яна 11 аминокислотадан ташкил топгандир. Мана шу аминокислоталарни ўзаро бир-бiri билан пептид боғлар оркали боғланишидан фиброн оқсили ҳосил бўлади. Фибринни кристалл кисмида амино кислоталарнинг кетмакет келиши куйидагича бўлиши мумкин дейилади:



Бу ерда: Г — глицин — $\text{CH}_2\text{—COOH}$, А — аланин

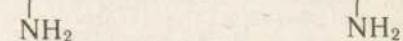


Табиий ипак толасини юпқа катлам билан қоплайдиган оқсил серинини содда таркиби куйидагича: С — 44,32—46,29 %, Н — 5,72—6,42 %; N — 16,44 — 18,30 %; O — 30,35—32 %; S 5—0,15 % бўлади. Серин асосан куйидаги α -аминокислоталардан: аспарагин кислота — 15,35 %, глицин — 13,73 %, треонин — 9,89 %, серин — 36,08 %, глутамин кислота — 3,65 %, аланин — 3,95 % ва яна бошқа 11 аминокислоталардан ташкил топгандир. Сериннинг мана шу элементар таркиби асосланиб, унинг эмпирик формуласини куйидагича ифодалаш мумкин;



Табиий толалардан яна бири жун бўлиб, у кўй, эчки, туя, қуён ва бошқа хайвонлардан олинади. Тўкимачилик саноатида асосан, кўй жуни ишлатилади.

Жун кимёвий тузилиши жиҳатидан оқсили бирикмаларга киради. Жун оқсили керотин деб аталади ва у цистеин — α -амино β -тиопропион кислота — $\text{CH}_2\text{SH—CHNH}_2\text{—COOH}$, цинтин — β,β -дитиоди — α -аминопропион кислота — $\text{HOOC—CH—CH}_2\overset{|}{\text{S}}\text{—S—CH}_2\overset{|}{\text{NH}_2}\text{—CH—COOH}$ ва



бошқа аминокислоталардан ташкил топган бўлади.

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР

- Т. И. Темникова. Органик химияни назарий асослари курси. «Химия» нашриёти. 1968 йил.
- О. С. Содиков, О. Й. Иўлдошев, В. С. Султонов. Органик химия. «Ўқитувчи» нашриёти. Тошкент 1971.
- В. В. Переялкин, С. А. Зонис. «Органик химия», Москва «Маориф» нашриёти 1977.
- А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трошенко. Органик химия. «Олий мактаб» нашриёти. М. 1987.
- С. П. Искандаров, А. А. Абдусаматов, Р. А. Шаймардинов. «Органик химия». «Ўқитувчи» нашриёти, Тошкент, 1979.
- А. И. Артеменко. Органик химия. Москва. «Олий мактаб» нашриёти. 1987.
- Терней А. Хозирги замон органик химия. 2 томли. М. «Мир» нашриёти. 1981.
- П. Сайкс. Органик химияда реакция механизмлари. Москва, «Химия» нашриёти. 1977.
- Дж. Бенкс. Органик бирикмаларни исмлаш. Москва «Химия» нашриёти. 1980 й.
- Г. Е. Кричевский, М. В. Корчагин, А. В. Сенахов. Тўқимачилик материлларининг химиявий технологияси. Москва, «Енгил саноат» нашриёти. 1985.
- Т. П. Веселовская, П. В. Мачинская, Н. М. Прожиимовская, В. П. Горбунова Ю. П. Смушкевич. Органик химия бўйича саволлар ва масалалар. Москва «Олий мактаб» нашриёти. 1988 й.
- Г. П. Андрианова, И. С. Шестакова, Д. А. Куциди, А. А. Касьянова. Сунъий чарм, чарм ва жун ишлаб чиқаришда юкори молекулии бирикмаларни химияси ва физикаси. Москва, «Енгил саноат ва майшият хизмат» (Легпромбытиздат) нашриёти, 1987.
- С. И. Искандаров, Б. Содиков. Органик химия назарий асослари. Тошкент, «Мехнат», 1987 й.
- П. Гордон. П. Грегори. Бўёкларни органик химияси. Инглизчадан таржима. Москва, «Мир», 1987.
- Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа. Макромолекулярные реакции, М., 1977.
- А. М. Шур. Высокомолекулярное соединения, З изд., М., 1981. З. А. Роговин, Химия целлюлоза, М., 1972.
- Целлюлоза и ее производные, под ред. Н. Байкиза и Л. Сегела, пер. с англ. Т. 1,2, М., 1974.
- М. Аскаров, Б. Ойхўжаев, А. Аловиддинов. Полимерлар химияси. Т. Ўқитувчи, 1981 й.
- Л. Юнусов, Физико-химические свойства натурального шелка в процессе переработки коконов. Изд. «Фан» Узбекской ССР, Т., 1978 г.
- О. Я. Нейланд. Органическая химия. Москва, «Высшая школа», 1990.
- М. А. Аскаров, О. М. Ериев, Н. Елгородов. Полимерлар физикаси ва химияси. Тошкент, «Ўқитувчи», 1993.

МУНДАРИЖА

Сўз боши	3
ОРГАНИК ҚИМЕ ФАНИ ВА УНИНГ РИВОЖЛАНИШ ТАРИХИ	
Органик қимёнинг халқ ҳўжалигидаги аҳамияти	5
Органик бирикмаларни синфларга ажратилиши (классификацияси)	7
I б о б. Ациклик (очик занжирили) бирикмалар	
Тўйинган углеводородлар (парафинлар ёки алканлар)	11
Тўйинмаган этилен каторидаги углеводородлар	32
Иккита қўшибогли (дисен) углеводородлар (алкадиенлар)	40
Ацетилен каторидаги тўйинмаган углеводородлар (алкинлар)	48
II б о б. Алифатик углеводородларнинг галогенли ҳосилалари	
Ди- ва полигалогенли тўйинган углеводородларнинг ҳосилалари	65
Тўйинмаган углеводородларнинг галогенли ҳосилалари	71
III б о б. Таркибида кислород атоми бўлган алифатик бирикмалар	
Спиртлар ёки алканоллар	75
Альдегид ва кетонлар	101
Карбон кислоталар ва уларнинг ҳосилалари	122
Тўйинган бир асосли карбон кислоталар	124
Бир асосли тўйинмаган кислоталар	136
Еглар. Мойлар. Мумлар	142
Икки асосли тўйинган ва тўйинмаган карбон кислоталар	144
Эфирлар	151
Оддий эфирлар	151
Мураккаб эфирлар	153
Нитробирикмалар	155
Аминобирикмалар	160
IV б о б. Араш функцияли бирикмалар	
Галогенли карбон кислоталар	163
Оксикислоталар	167
Органик бирикмаларнинг оптик ёки кўзгудаги изомерлари	173
Альдегидо ва кетокислоталар	177
Аминокислоталар	181
Оксиллар	188
Карбонсувлар	190

V б о б. Карбоциклик бирикмалар

Алициклик бирикмалар	210
----------------------	-----

VI б о б. Ароматик бирикмалар (аренлар)

Бир ҳалқали углеводородларнинг номенклатураси ва изомерияси	224
Ароматик углеводородларнинг олиниши	226
Ароматик углеводородлар ўринбосарларининг классификацияси	235
Ароматик углеводородларнинг галогенли сульфо- ва нитро- хосилалари	238
Ароматик углеводородларни алкиллаш ва ациллаш	248
Ароматик аминлар	250

VII б о б. Диазо- ва азобирикмалар

Ароматик диазобирикмалар	258
Азобирикмалар ва азобүёклар	263
Таркибида кислород атоми бўлган ароматик катор бирикмалари	268
Икки атомли феноллар	274
Уч атомли феноллар	277
Ароматик спиртлар	278
Ароматик альдегид ва кетонлар	280
Ароматик карбон кислоталар	285

VIII б о б. Кўп ҳалқали ароматик бирикмалар

Конденсирланмаган ароматик бирикмалар ва уларнинг ҳосилалари	294
Трифенилметан каторидаги бўёклар	297
Конденсирланган (туташ) бензол ҳалқали ароматик углеводородлар	301
Ароматик хусусиятга эга бўлган бензол ҳалкаси бўлмаган бирикмалар	308

IX б о б. Гетероциклик бирикмалар

Беш аъзоли битта гетероатомли тўйинмаган гетероциклик бирикмалар	309
Битта гетероатомли олти аъзоли гетероциклик бирикмалар	325

X б о б. Юкори молекуляр бирикмалар

Юкори молекуляр бирикмалар кимёсида асосий тушунчалар ва атамалар	332
Юкори молекуляр бирикмаларнинг классификацияси ва номенклатураси	338
Юкори молекуляр бирикмаларнинг айрим хусусиятлари	340
Юкори молекуляр бирикмаларни синтез қилиш усуллари	342
Радикалли полимерланиш	345
Ионли ёки катализитик полимерланиш	351
Сополимерланиш реакцияси	354
Юкори молекуляр бирикмалар (ЮМБ) нинг кимёвий ўзгаришлари	357
Табиии полимерлар	361
Фойдаланилган адабиётлар	372

22 ҳ-юниш
Х. М. У.
А. З. К.
Д. З.

Заир Сабиров

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Издательство «Ўзбекистон»—1999,
700129, Ташкент, Навои, 30.

Бадий мұхаррир О. Соібназаров
Кичик мұхаррир Ш. Соібназарова
Техник мұхаррир С. Собирова
Мусақиҳ М. Рахимбекова

Теришга берилди 12.09.95. Босишга рухсат этилди. 20.04.99. Бичими 84×108/32. Офсет босма усулида босилди. Шартли босма т. 19,74. Нашр т. 18,64. Нусхаси 1000. Буюртма № Д-679.

«Ўзбекистон» нашриёти, 700129, Тошкент, Навоий кўчаси, 30. Нашр № 123—94.

Ўзбекистон Республикаси Даъват матбуот кўмитасининг ижарадаги Тошкент матбаа комбинатида босилди. 700129, Тошкент, Навоий кўчаси, 30.

