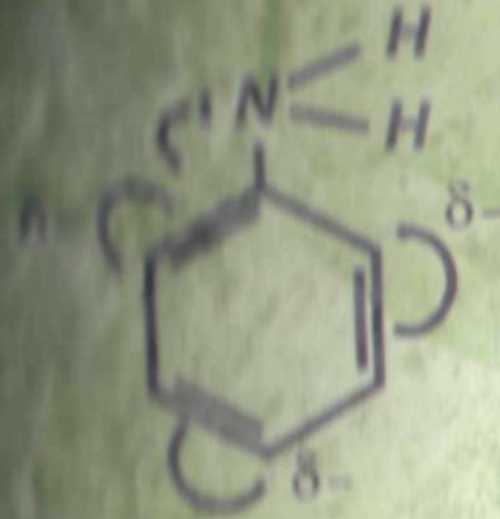


ЗАХАРОВ

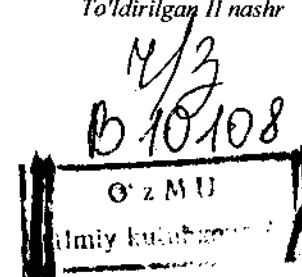
ОРГАНИК КИМЬО



92
28
Z. SOBIROV

ORGANIK KIMYO

*O'zbekiston Respublikasi Oliy
va o'rta maxsus ta'lim vazirligi oliy o'quv
yurtlarining kimyo-texnologiya ixtisosligi
bo'yicha ta'lim olayotgan talabalari uchun
o'quv qo'llanma sifatida tavsiya etgan
(bakalavrlar uchun).
To'ldirilgan II nashr*



TOSHKENT - "AL.OQACHI" - 2005

Аннотация

Mazkur kitobda organik birikmalarning tuzilishi haqida asosiy ma'lumotlar va ularning tuzilishini kimyoviy xossalari bog'liqligi keltirilgan. Kimyoviy reaksiya mexanizmlarini turlari va organik kimyo yutuqlarini amaliyotda foydalanishga ham ahamiyat berilgan.

Kitobning ikkinchi nashrida ba'zi bir boblar to'ldirilgan bo'lib, har qaysi bobdan so'ng talabani o'zini-o'zi tekshirish maqsadida savol va masalalar keltirilgan.

Аннотация

В данной книге приведены основные сведения строении органических веществ и связь их химическими свойствами, виды механизмов химической реакции. Также приведены значение использования достижений органической химии в практике.

Во второй переработанном издании книги некоторые главы дополнены и после каждой главы приведены вопросы и задачи для самопроверки знаний по органической химии студентов

Annotasion

Main information about the structure of organic combinations and their structure connection with reaction faculties are stated in this book. Types of mechanisms of chemical reactions are considered. Great attention is paid to practical application of organic chemistry achievements.

In the second publication of the book control questions and tasks are given after each chapter.

I nashr taqrizchilari: O'ZR FA akademigi, kimyo fanlari doktori,
professor M. A. ASQAROV va kimyo fanlari doktori,
professor E. X. TIMBEKOV
Muharrir – R. S. Toirova

O'quv qo'llanmaning II to'ldirilgan nashr taqrizchilari – Toshkent to'qimachilik va yengil sanoat instituti «Tolali materiallar va qog'oz kimyoviy tolalar texnologiyasi va dizayni» kafedra professori, t.f.d., M.Z. Abdulkarimova;
Toshkent kimyo texnologiya instituti «Organik kimyo» kafedrasini professori, k.f.d. Q. Axmerov

Mas'ul muharrir – O'zbekiston Milliy Universitet «Organik kimyo» kafedra mudiri, kimyo fanlari doktori, professor Q.N.Axmedov

© ZOIR SOBIROV, 2005
© "ALOQACH"

SO'Z BOSHI

O'zbekiston Respublikasi mustaqil bo'lgandan beri ta'lim sohasiga katta e'tibor berish boshlandi. «Kadrlar tayyorlash Milliy dasturi» va «Ta'lim to'g'risida»gi qonunlar qabul qilindi. Ushbu qonunlarni amalga oshirish maqsadida oliy talim tizimida yangi davlat standartlari tuzildi. Har bir oliy o'quv yurtida davlat standartida qo'yilgan talablarga mos keladigan fanlardan yangi o'quv dasturlari va rejalari tuzilib, amalda qo'llanilmoqda. Ammo, yangi dasturlarga mos ravishda zamon talablariga javob beradigan davlat tilida darsliklar va o'quv qo'llanmalarining deyarli kamligi bu sohada mutaxassis professor va o'qituvchilar tomonidan katta ishlar bajarish zarurligini talab etadi.

Ushbu «Organik kimyo»dan yozilgan o'quv qo'llanma yuqoridagi maqsadlarni amalga oshirishga qaratilgan dastlabki qadamlardan biri desak bo'ladi.

Mazkur o'quv qo'llanma O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi tomonidan oliy o'quv yurtlarining kimyo texnologiya ixtisosligi bo'yicha ta'lim olayotgan bakalavr talabalar uchun o'quv qo'llanma sifatida tavsiya etilgan.

Organik kimyo fani hozirgi vaqtda xalq xo'jaligining hamma sohalariga, shu jumladan, to'qimachilik, qog'oz va yengil sanoat tarmoqlariga ham kirib keldi. To'qimachilik, poligrafiya va yengil sanoat mahsulotlari hamda xom ashyolarining asosiy qismini organik birikmalar tashkil etadi. Masalan, paxta, jun, ipak, kimyoviy va sun'iy tolalar, to'qimachilik va poligrafiya materiallariga rang berish uchun ishlatiladigan turli xil bo'yoqlar, tabiiy hamda sun'iy charm va hokazolar ana shular jumlasidandir.

O'quv qo'llanmani ikkinchi to'ldirilgan nashrida oldingi nashridagi mavjud ba'zi bir kamchiliklar batafsil tuzatilgan bo'lib, yana har bir bobdan so'ng o'tilgan materiallarni talabalar qanday o'zlashtirilganligini tekshirish uchun 10 tadan savol va masalalar keltirilgan. Undan tashqari, o'quv qo'llanmaning oxirida tayanch iboralar ham berilgan.

O'quv qo'llanmada bayon etilgan ma'lumotlar «Organik kimyo» kursi bo'yicha mavjud dastur asosida yozilgan. Unda organik birikmalarning sinflarga ajratilishi, shuningdek, ularning gomologik qatori, izomeriyasi va nomenklaturasi bilan birga to'qimachilik va yengil sanoatda ishlatiladigan xom ashyoning kimyoviy tuzilishi va xossalari haqida ham so'z yuritilgan. Ayniqsa tabiiy, sun'iy va kimyoviy tolalarga,

turli bo'yoqlarga, yuqori molekularli birikmalarga, ularning to'qimachilik va yengil sanoatda ishlatilishiga alohida ahamiyat berilgan.

Mazkur o'quv qo'llanmani yozishda muallif o'zining Toshkent to'qimachilik va yengil sanoat instituti kimyo-texnologiya fakultetida «Organik kimyo» fanini o'qitish borasida to'plagan ko'p yillik tajribalariga tayangan.

Muallif mazkur kitob qo'lyozmasini I nashrini o'qib chiqib, o'zlarining qimmatli fikr va mulohazalarini bildirgan O'zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasining akademigi M.A. Asqarov, kimyo fanlari doktori, professor E.X. Timbekov, texnika fanlari doktori E.Z. Zokirov va O'zMU «Organik kimyo» kafedrasini mudiri, professor H.Y. Yo'ldoshevga chuqur minnatdorchilik izhor etadi.

O'quv qo'llanmani II to'ldirilgan nashrida mavjud bo'lgan kamchiliklarni bartaraf qilishda ko'maklashgan va amaliy maslahatlar berganligi uchun Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universitet «Organik kimyo» kafedra mudiri, kimyo fanlari doktori, professor, Nyu-York Akademiyasining a'zosi Q.N.Axmedovga muallif o'z minnatdorchiligini bildiradi.

O'quv qo'llanma kimyo-texnologiya ixtisosliklari bo'yicha ta'lim olayotgan talabalar uchun o'zbek tilida birinchi marta nashr etilayotganligi sababli unda ayrim kamchiliklar bo'lishi mumkin. Shuning uchun mazkur kitob haqidagi fikr va mulohazalaringizni quyidagi manzilgohga yuborishingizni so'raymiz: Toshkent 700100, Shohjahon ko'cha 5 uy, TTYESI

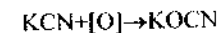
ORGANIK KIMYO FANI VA UNING RIVOJLANISH TARIXI

ORGANIK KIMYONING XALQ XO'JALIGIDAGI AHAMIYATI

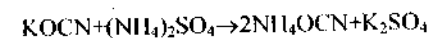
Tarkibida uglerod atomi bo'lgan birikmalarga organik birikmalar deyiladi va ularni o'rganadigan fanga «Organik kimyo» deb ataladi. Lekin tarkibida uglerod atomini saqlagan ba'zi bir oddiy organik moddalar (CO, CO₂, CS₂, sianid va karbonat kislotalarning tuzlari va boshqalar) ning xossalari anorganik birikmalarnikiga o'xshash bo'lgani uchun ular umumiy va anorganik kimyo kurslarida o'rganiladi. Shuning uchun ham organik kimyo fanini uglevodorodlar va ularning hosilalarini o'rganadigan fandır. Chunki, ularning tarkibida Mendeleyev davriy jadvalidagi barcha elementlar bor.

Organik birikmalar odamlarga qadimdan ma'lum bo'lib, ular o'simliklardan toza holda etil spirtini, sirka kislotani, ba'zi bir bo'yoqlarni ajratib olishni bilganlar. Keyinchalik odamlar sovun pishirish, matolarni bo'yash jarayonini va boshqalarni o'rganishni bilganlar. Lekin ajratib olingan organik moddalar aralashma holda bo'lgan. Organik moddalar faqat XVIII asrning oxiridagina sof holda, masalan, mochevina, vino, olma va limon kislotalari olingan.

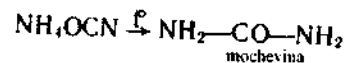
Atoqli shved kimyogari I.Ya. Berzelius (1779-1848) fanda «Vis vitalis» - «hayotiy kuch» nazariyasini ilgari surdi. U «o'simlik va hayvon organizmlarida hayot mavjud ekan, ularda moddalarning sintezi jonsiz tabiatdagiga qaraganda boshqacha bo'lib, qandaydir «hayotiy kuch» ning ta'sirida sodir bo'ladi», deydi. 1828 yilda Berzeliusning shogirdi nemis olimi F. Veler laboratoriya sharoitida jonli organizmlarning hayotiy mahsuloti bo'lgan mochevinani laboratoriya sharoitida sintez qilib olishga muvaffaq bo'ldi. Buning uchun u avval kaliy sianatni hosil qilgan:



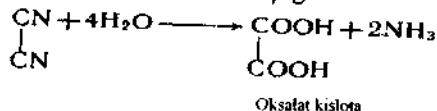
So'ngra kaliy sianatni ammoniy sulfat ta'sirida parchalab, ammoniy sianat hosil qilgan:



ammoniy sianatni qizdirib mochevina olgan:



Bundan tashqari, u laboratoriya sharoitida o'simliklar organizmida uchraydigan oksalat kislotani ham sintez qilgan:



Keyinchalik organik sintezning muvaffaqiyatlari «Vis-vitalis» nazariyasining tubdan noto'g'ri ekanligini isbotladi.

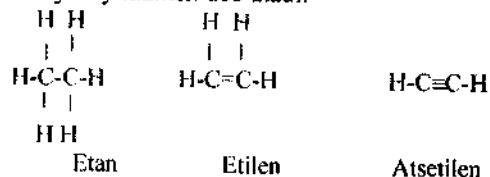
1842 yili rus kimyogari N.N. Zinin nitrobenzolni qaytarib, anilin oldi, 1845 yili nemis olimi Kolbe pista ko'mir, xlor, oltingugurt va suv yordamida sirka kislotasini va 1854 yil fransuz kimyogari Bertlo yog' va boshqa organik birikmalarni sintez qildilar.

1861 yilda rus olimi A.M. Butlerov oddiy chumoli aldegididan shakarsimon moddalarni sintez qildi. 1868 yilda Grebe va Libermanlar tabiiy bo'yoq - alizarinni sintez qildilar. Shu vaqtgacha bu bo'yoq maren o'simligi ildizidan olinar edi.

Shunday qilib, «hayotiy kuch» ta'sirisiz har xil anorganik va organik birikmalarni sintez qilib olish mumkinligi isbotlandi. Bu esa o'z navbatida organik kimyo fanining rivojlanishiga ijobiy ta'sir qildi. Ayniqsa, 1861 yil Qozon universiteti professori A.M. Butlerov tomonidan organik moddalar kimyoviy tuzilishi nazariyasining yaratilishi organik kimyo fanining ravnaq topishida olamshumul ahamiyat kasb etdi.

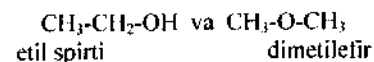
A.M. Butlerov yaratgan moddalarni kimyoviy tuzilish nazariyasi quyidagilardan iborat:

1. Organik birikmalarni molekulasidagi hamma atomlar bir-biri bilan ma'lum izchillikda bog'langan, bunda ularning bir-biri bilan birikishi uchun kimyoviy moyillikning muayyan qismi sarflanadi. Molekuladagi atomlarning birikish tartibi va bog'lanish harakatini Butlerov kimyoviy tuzilish deb atadi.



2. Moddalarning kimyoviy xossalari molekulaning tarkibiga va kimyoviy tuzilishga bog'liq.

3. Tarkibi va molekula og'irligi bir xil, ammo kimyoviy tuzilishi har xil bo'lgan birikmalar izomerlar deyiladi.



4. Reaksiyalarda molekulaning hamma qismi emas, ma'lum qismi o'zgarganligi tufayli moddaning kimyoviy o'zgarishini o'rganish yo'li bilan uning kimyoviy tuzilishini aniqlash mumkin.

5. Har xil atomlar va atom guruhining kimyoviy xossalari molekuladagi boshqa atomlar va atom guruhlarning bo'lishiga, ayniqsa bir-biri bilan bevosita bog'langan atomlar tasiriga qarab o'zgaradi.

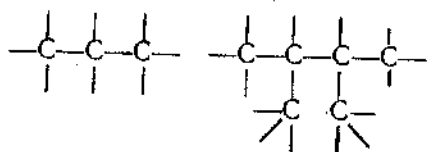
Bu nazariya shu sohada ilmiy tadqiqot ishlarining rivojlanishiga asos soldi. A.M. Butlerov organik birikmalar anorganik birikmalarga nisbatan beqaror ekanligini, uglerod atomi davriy sistemadagi boshqa elementlar bilan o'zaro bog'lanib, har xil birikmalar hosil qilishini, uglerod atomi bo'lgan ko'pchilik birikmalar bir xil empirik formulaga ega bo'lib, tuzilishi (qurilishi), fizik va kimyoviy xususiyatlari bilan farqlanishini isbotlab berdi va bu hodisani izomeriya deb atadi.

ORGANIK BIRIKMALARNING SINFLARGA AJRATILISHI (KLASSIFIKATSIYASI)

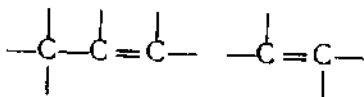
Uglevodorodlar klassifikatsiyaga asos qilib olingan, chunki boshqa organik birikmalar uglevodoroddagi bitta yoki bir nechta vodorod atomlari o'rniga boshqa guruhlarning almashinishidan hosil bo'lgan deb qaraladi. Organik birikmalarni uglerod zanjiriga qarab asosan quyidagi uchta katta qismga bo'lish mumkin:

I. Atsiklik (alifatik) yoki ochiq zanjirli birikmalar. Bunda uglerod atomlari o'zaro bir-biri bilan bog'lanib ochiq - to'g'ri yoki tarmoqlangan zanjir hosil qitadi. Bular ham o'z navbatida quyidagi guruhlarga bo'linadi:

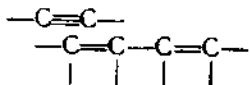
1) To'yingan ochiq zanjirli birikmalar. Masalan,



2) To'yinmagan ochiq zanjirli birikmalar: a) bitta qo'sh bog'li

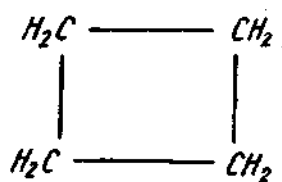


b) bitta uch bog'li
v) ikkita qo'sh bog'li

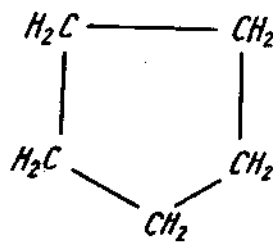


II. Karbosiklik birikmalar: uglerod atomlari o'zaro bir-biri bilan bog'lanib, yopiq zanjirni hosil qiladilar. Ular o'z navbatida ikkiga bo'linadi:

a) to'yingan karbosiklik birikmalar; bularga asosan sikloparafinlar kiradi:

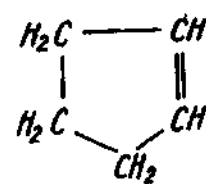


siklobutan

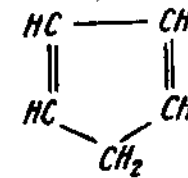


siklopentan

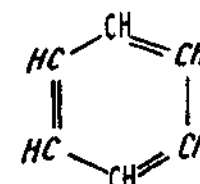
b) to'yinmagan alisiklik va aromatik birikmalar. Bular o'z navbatida bitta, ikkita va uchta qo'sh bog'li bo'lishi mumkin:



siklopenten



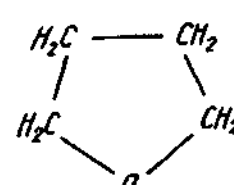
siklopentadien



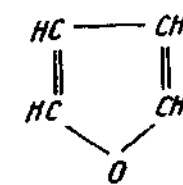
benzol

Uchta qo'sh bog'li karbosiklik birikmalarga aromatik birikmalar deyiladi. Ular o'ziga xos xususiyatga ega bo'lib, asosan oltita uglerod atomdan tashkil topgan siklik guruhlardan iboratdir.

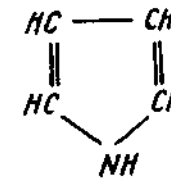
III. Geterosiklik birikmalar. Geterosiklik birikmalarning molekulasida ham yopiq zanjirli. Ularda yopiq zanjir (sikl) hosil qilishda ugleroddan boshqa atomlar - geteroatomlar ham qatnashadilar. Ko'pincha, geteroatom sifatida kislorod, azot, oltingugurt va boshqa atomlar qatnashadi. Bu xil birikmalar to'yingan va to'yinmagan bo'ladilar. Masalan:



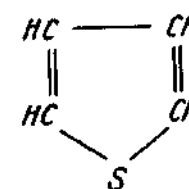
tetragidrofuran



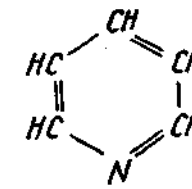
furan



pirrol



tiofen



piridin

Bulardan tashqari, har bir sinf birikmadagi bitta yoki bir nechta vodorod boshqa atomlarga yoki atomlar guruhiga, ya'ni funksional guruhga o'rin almasha, organik birikmalarning yana bir necha xil sinflari hosil bo'ladi. Uglevodorodlardan bitta vodorod atomi chiqarilsa, uglevodorod qoldig'i – radikali qoladi. Radikal «R» harfi bilan belgilanadi. Masalan:

Uglevodorodlar	$R-H$
Uglevodorod radikali	$R-$
Galogenli hosilalar	$R-X$
Spirtlar	$R-OH$
Aldegidlar	$R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$
Ketonlar	$R-C \begin{array}{l} \nearrow R \\ \searrow O \\ \parallel O \end{array}$
Kislotalar	$R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow OH \end{array}$
Oddiy efirlar	$R-O-R$
Murakkab efirlar	$R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O-R \end{array}$
Nitrobirikmalar	$R-NO_2$
Aminobirikmalar	$R-NH_2$
Sulfobirikmalar	$R-SO_3H$
Metallorganik birikmalar	$R-Me, R-Me-Hal$
A'zo - va diazobirikmalar	$Ar-N=N-Ar$ $Ar-N=N-X$

Har bir funksional guruh alohida sinf birikmani ifodalaydi. Agar organik birikmada ikkita va undan ko'p funksional guruh bo'lsa, ularni aralash funksional birikmalar deyiladi.

Endi har bir sinfga taalluqli organik birikmalarni alohida-alohida o'rganib chiqamiz. Bu maqsadda nazariy va aniqlangan ma'lumotlar quyidagi tartibda ko'rib chiqiladi:

- o'rganilayotgan sinf birikmaning ifodasi va umumiy formulasi;
- tuzilishi; v) nomenklaturasi va izomeriyasi; g) olinish usullari; d) fizik va kimyoviy xossalari; y) alohida vakillari va xalq xo'jaligida ishlatilishi.

I-BOB ASIKLIK (OCHIQ ZANJIRLI) BIRIKMALAR

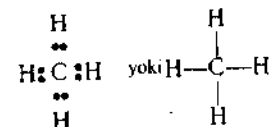
Organik kimyo fanini o'rganishni biz uglevodorodlardan boshlaymiz, chunki uglevodorodlar eng sodda birikmalar bo'lib, faqat uglerod va vodorod elementlaridan tashkil topgandir. Molekulalarda uglerod atomlarining vodorod atomlariga nisbati va uglerod-uglerod bog'lanishning tabiatiga va tuzilishiga qarab uglevodorodlar bir necha turga – ochiq zanjirli, yopiq zanjirli (karbosiklik), to'yingan, to'yinmagan va boshqalarga bo'linadi.

TO'YINGAN ASIKLIK UGLEVODORODLAR (PARAFINLAR YOKI ALKANLAR)

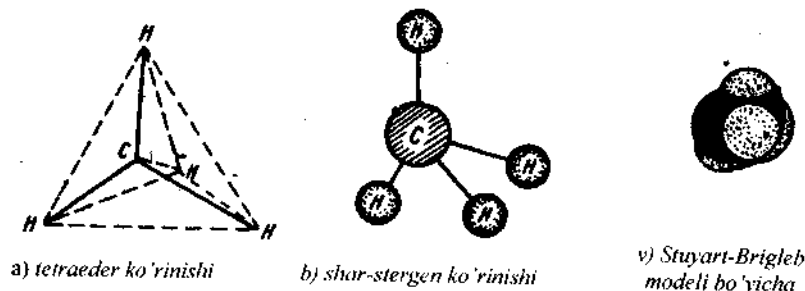
Uglerod atomlari o'zaro bir-biri bilan oddiy kovalent (σ -bog') bog' bilan bog'langan va qolgan valentliklari vodorod bilan to'yingan organik birikmalarga to'yingan uglevodorodlar – alkanlar deb aytiladi. To'yingan uglevodorodlarda uglerod atomlari birinchi valentlik holatda (sp^3 – gibrilangan holatda) bo'lib, uglerod zanjirini hosil qilishda sarf bo'lmagan valentlik birliklari vodorod atomlari bilan to'la to'yingan bo'ladi. Shuning uchun ham ularni to'yingan uglevodorodlar deyiladi.

To'yingan uglevodorodlarning birinchi va eng sodda vakili CH_4 – metandir. Shuning uchun ham bu uglevodorodlarni metan qatoridagi uglevodorodlar deb ham yuritiladi.

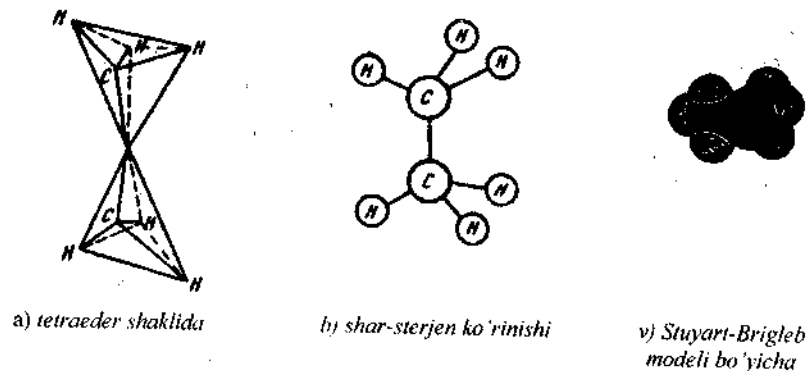
Metan molekulasining tuzilishini elektron (oktet) formulada quyidagicha ifodalash mumkin:



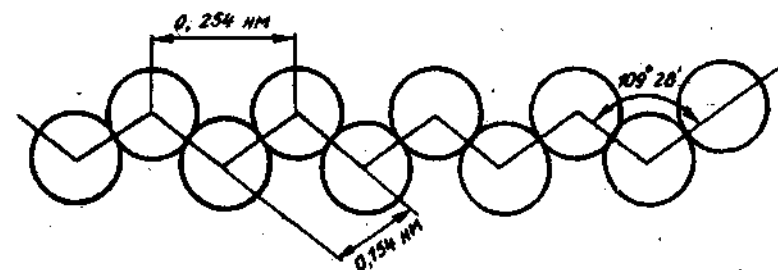
Oktet formulada molekula hosil qilishda ishtirok qiladigan atomlarning tashqi elektronlari ifodalangan. Bu juft elektronlar atomlar orasida kimyoviy bog'lanish hosil qiladi yoki bo'sh holatda qoladi. Uglarod atomining sp^3 gibridlanishida uning to'rtta elektron orbitalari o'zaro $109^{\circ}28'$ burchak ostida harakat qiladi. Metan va etan molekulasida atomlarning fazodagi joylanishi tetraedrik va shar sterjenli ko'rinishda (1,2-rasmlar) ifodalanadi. Styuart-Brigleb modelida bu burchak yaqqol ko'rinib turibdi, chunki model atomlarning kovalent va Van-der-Vals radiusining haqiqiy nisbatiga qarab tayyorlangan (3-rasm).



1-rasm. Metan molekulasining fazoviy tuzilish modeli

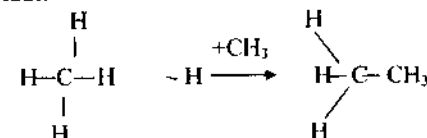


2-rasm. Etan molekulasining fazoviy tuzilish modeli

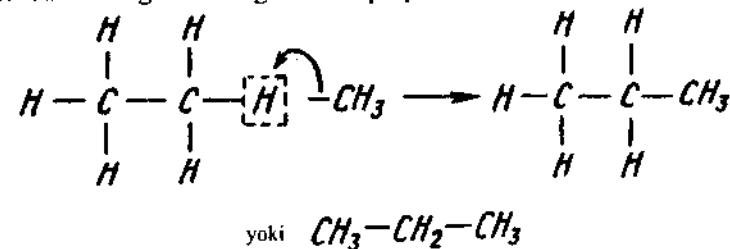


3-rasm. To'yingan uglevodorodlar zanjirining umumiy ko'rinishi

Agarda metan molekulasidagi bitta vodorodni metil - CH_3 - guruhga almashtirsak, to'yingan uglevodorodning keyingi vakili - etan hosil bo'ladi:



Etan molekulasini fazoviy tuzilishi quyidagicha ifodalanadi. Etan molekulasidagi bitta vodorod metil - CH_3 guruhga almashtirsa, to'yingan uglevodorodning navbatdagi vakili - propan hosil bo'ladi:



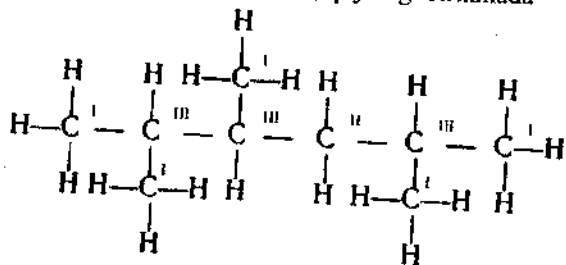
Shunday qilib, propan etandan, etan esa metandan CH_2 guruhga farqlanadi. Demak, har bir to'yingan uglevodorod vakiliga CH_2 guruh qo'shsak, keyingi vakil hosil bo'lar ekan. Bularni gomologlar va CH_2 - guruhni esa gomologik farq deyiladi. Ular o'z navbatida quyidagi gomologik qatorni hosil qiladilar. Umumiy formulasi - C_nH_{2n+2} .

CH_4 metan	C_6H_{14} geksan
C_2H_6 etan	C_7H_{16} geptan
C_3H_8 propan	C_8H_{18} oktan

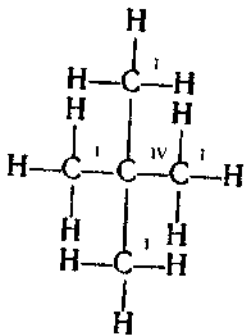
C_4H_{10} butan C_9H_{20} nonan
 C_5H_{12} pentan $C_{10}H_{22}$ dekan va h.k.

Demak, kimyoviy tuzilishi jihatidan o'xshash bo'lib, tarkibi bo'yicha bir-biridan bir yoki bir necha CH_2 guruhga farq qiladigan birikmalar gomologlar deyiladi (gomolog – grekcha so'z bo'lib, homus – bir xil, teng degan ma'noni bildiradi). Gomologik qator vakillarining fizik-kimyoviy xossalari uglevodorodlarning joylanishiga ko'ra o'zgarib boradi. Bu hol tabiatning umumiy qonuni – miqdorning sifatga o'tish qonuni uchun yaqqol misoldir.

Agar uglerod atomi birikmada o'zidan boshqa faqat bitta uglerod atomi bilan bog'langan bo'lsa, uni birlamchi uglerod atomi deyiladi. Shuningdek, ikkita uglerod atomi bilan bog'lansa ikkilamchi, uchta uglerod atomi bilan bog'lansa uchlamchi va nihoyat, to'rtta uglerod atomi bilan bog'lansa to'rtlamchi uglerod atomlari deyiladi. Ularni I, II, III va IV raqamlar bilan belgilanadi. Masalan, quyidagi birikmada



5 ta birlamchi, 1 ta ikkilamchi va 3 ta uchlamchi uglerod atomlari bor. Neopentanda esa 4 ta birlamchi va 1 ta to'rtlamchi uglerod atomlari bor:



Agar uglevodoroddan bitta yoki bir nechta vodorod atomini ajratib olsak, uglevodorod radikal hosil bo'ladi (radikal lotincha so'z bo'lib, radix – asos – negiz demakdir). Uglevodorod molekulasidan bitta vodorod atomi ajratib olinsa, bir valentli – birlamchi radikal hosil bo'ladi, shuningdek, ikkilamchi va uchlamchi radikallar mavjud. Masalan:

$-CH_3$ birlamchi radikal (metil),
 $-CH \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$ ikkilamchi radikal (izopropil),
 $-C(CH_3)_3$ uchlamchi radikal (uchlamchi butil),
 $>CH_2$ ikkilamchi radikal (metilen).

Bir valentli uglevodorod radikallarni alkillar deyiladi va qisqacha R yoki ALK harflari bilan belgilanadi. Bir valentli uglevodorod radikallarining umumiy formulasi C_nH_{2n+1} .

Erkin holda radikallarni ajratib olish mumkin emas, lekin murakkab uglevodorodlar va boshqa organik birikmalarga nom berishda radikallar haqidagi tushunchadan foydalanish mumkin. Radikallarning nomi tegishli to'yingan uglevodorodlar nomidagi «an» qo'shimchasi o'rniga «il» qo'shimchasini qo'shib o'qish bilan hosil qilinadi (1-jadval).

1-jadval

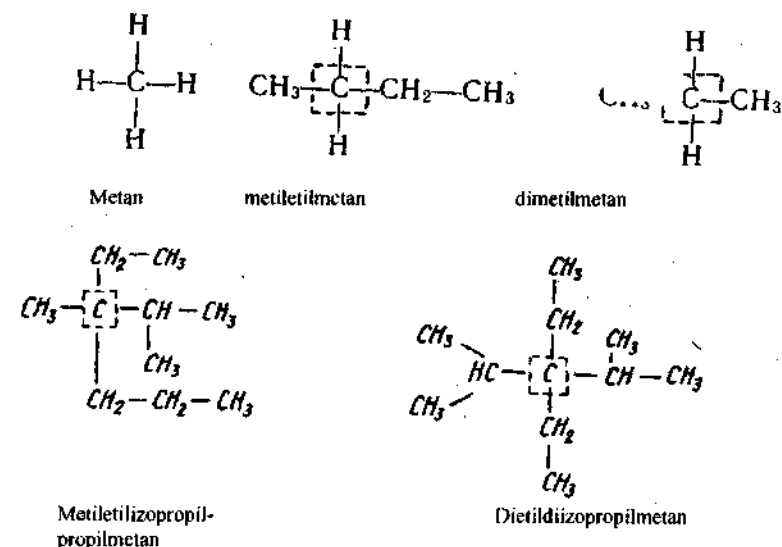
Radikal	Formula	Radikal	Formula
Metil	CH_3-	Propiliden	$CH_3-CH_2-CH<$
Metilen	$CH_2<$	Izopropil	$CH_3-\underset{ }{CH}-CH_3$
Metin	$CH<$	n-butil	$CH_3-(CH_2)_2-CH_2-$
		Izobutil (birlamchi izobutil)	$CH_3-\underset{ }{CH}-CH_2-$ CH_3
Etil	CH_3-CH_2-	Ikkilamchi butil	$CH_3-CH_2-\underset{ }{CH}-$ CH_3
Etiliden	$CH_3-CH<$	Uchlamchi butil	$(CH_3)_3C-$
Etilidin	$CH_3-C<$	n-pentil yoki n-amil	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$ CH_2-
Propil	$CH_3-CH_2-CH_2-$		

NOMENKLATURASI VA IZOMERIYASI

To'yingan uglevodorodlarning birinchi to'rtta vakili – metan, etan, propan va butan tasodifiy nom bilan atalgan bo'lib, qolgan gomologlari uglerod miqdorini grekcha son bilan raqamlanadi va «an» qo'shimchasi qo'shib o'qiladi. Masalan, beshta uglerodli uglevodorodni pentan, oltita uglerod atomli uglevodorodni geksan va hokazo.

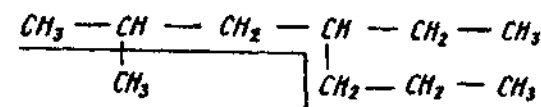
To'yingan uglevodorodlarni nomlashda, asosan ikkita nomenklaturadan – ratsional va sistematik nomenklaturadan foydalaniladi. Ratsional nomenklaturaga ko'ra, barcha to'yingan uglevodorodlarni metanning hosilasi deb, ya'ni metandagi bitta yoki bir nechta vodorod atomlarini uglevodorod radikaliga o'rin almashinishidan hosil bo'lgan birikma deb qaraladi.

Uglevodorod molekulasidagi eng kam vodorod atomi bilan bog'langan uglerod atomi metan deb qabul qilinadi. Uglevodorodni nomlashda radikallar nomiga metan so'zi qo'shib o'qiladi. Agarda radikallarning bir nechtasi bir xil bo'lsa, ularning nomlaridan oldin tegishli grek sonlari: di (ikki), tri (uch), tetra (to'rt), penta (besh) va hokazo qo'yilib o'qiladi:

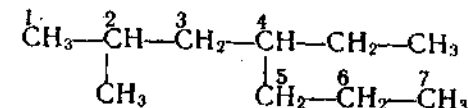


Tarmoqlangan yuqori molekularli to'yingan uglevodorodlarni bu usulda nomlash ancha qiyin. Shuning uchun ham hozirda organik birikmalar asosan sistematik nomenklatura lupak bo'yicha nomlanadi. Buning uchun quyidagi qoidaga rioya qilinadi:

1. Uglevodorod molekulasida eng uzun – asosiy zanjir tanlab olinadi:

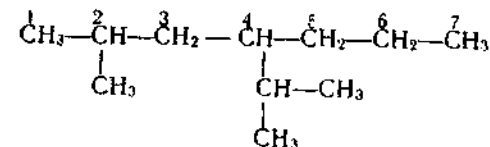


2. Asosiy zanjirdagi uglerod atomlari raqamlanadi. Raqamlash kam sonli uglerod atomiga ega bo'lgan radikal joylashgan tomondan boshlanadi:

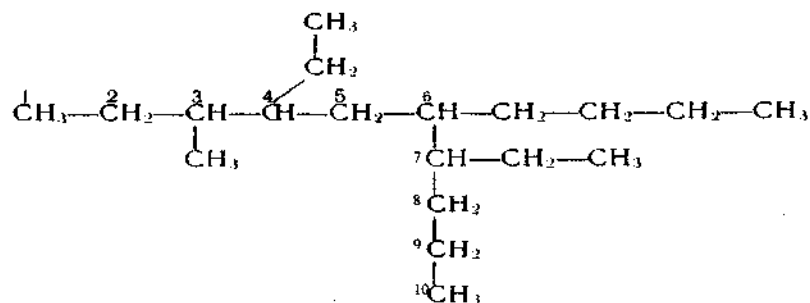


Agar uglevodorod zanjirining oxirgi uchidan teng uzoqlikda bir xil radikallar joylashgan bo'lsa, raqamlash tarmoqlanishlar soni ko'p bo'lgan tomondan boshlanadi.

3. Uglevodorod quyidagi tartibda nomlanadi. Dastlab, uglevodorod radikali bog'langan uglerod raqami, so'ngra radikal nomi va undan keyin bosh zanjirning nomi qo'shib o'qiladi. Yuqorida keltirilgan uglevodorodning nomi 2-metil – 4-etilgeptan deb o'qiladi. Agar yon radikallar ham tarmoqlangan bo'lsa, uning uglerod atomlari asosiy zanjirdan boshlab raqamlanadi. Bosh zanjirda biron-bir uglerod atomidan tarmoqlanish boshlansa, o'sha atomning raqamidan keyin radikal nomi qo'yilib o'qiladi. Masalan:



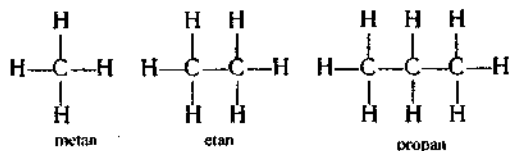
2-metil – 4-izopropilgeptan.



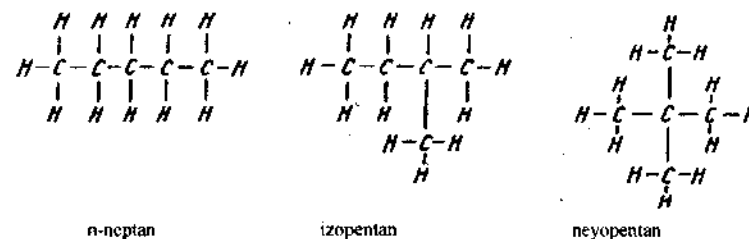
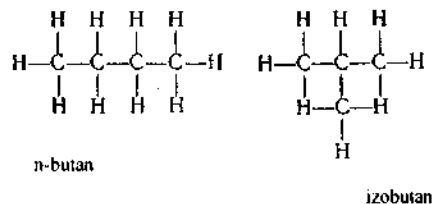
3-metil – 4,7-dietil – 6-butildekan.

Shunday qilib, to'yingan uglevodorodlarni sistematik nomenklaturaga ko'ra nomlash ancha qulaydir.

Izomeriyasi. Empirik formulasi yoki tarkibi bir xil bo'lib, tuzilish formulasi va fizik-kimyoviy xossalari har xil bo'lgan organik birikmalar izomer moddalar – izomerlar deyiladi. Metan, etan va propaning izomerlari yo'q.

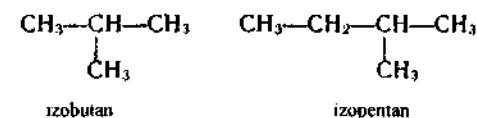


Lekin butan va undan keyin joylashgan uglevodorod gomologlarida uglerod atomlarining o'zaro bog'lanish tartibi boshqachadir. Masalan, uglerod atomlari – butanda ikki xil, pentanda esa uch xil tartibda bog'lanishi mumkin:



n-butan va *n*-pentanda uglerod atomlari o'zaro bir-biri bilan to'g'ri zanjirli hosil qilib bog'lanadi. Shuning uchun ularni normal birikmalar deyiladi va *n* harfi bilan belgilanadi. Normal birikmalarda uglerod atomlari o'zaro valentlik burchagi $109^{\circ}28'$ bo'lgan siniq chiziqli zanjirni hosil qiladilar.

Shoxchalangan – tarmoqlangan birikmalar izobirikmalar deyiladi va birikma nomi oldiga izo prefiksi qo'shib o'qiladi. Masalan, izobutan, izopentan va hokazo:



Butan va pentanning izomerlari bir-biridan uglerod zanjirining turlicha tuzilganligi bilan farq qiladi. Bunday izomeriya struktura – tuzilish izomeriyasi yoki uglerod skeleti izomeriyasi deyiladi. Uglevodorod molekulasidagi uglerod atomlari soni ortib borishi bilan ularning izomeriyalari soni ham keskin ortib boradi. 2-jadvalda ba'zi to'yingan uglevodorodlarning fizik xossalari va izomerlar soni berilgan.

Uglevodorodlarning izomerlar soni biron-bir umumiy formula yordamida hisoblab topilmaydi, ular faqat arifmetik usul bilan aniqlanishi mumkin.

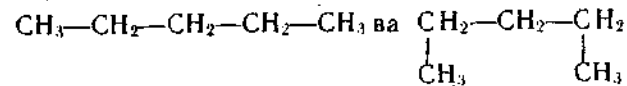
To'yingan uglevodorodlarning gomologik qatori izomerlarining tuzilish formulasini chiqarish uchun uzun zanjirdagi birinchi yoki oxirgi uglerod atomi «ajratib» olinib, istalgan boshqa uglerod atomiga bog'lanishi kerak. Boshqacha qilib aytganda uzun zanjirdagi uglerod atomlari sonini hamma vaqt bitta uglerod atomiga kamaytirib

2-jadval

To'yingan uglevodorodlarning izomerlar soni va fizik xossalari

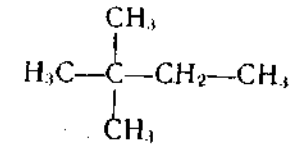
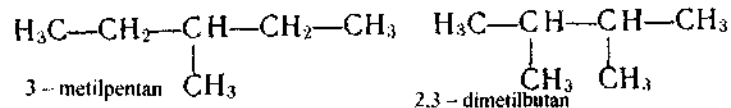
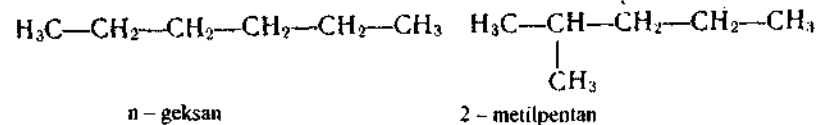
Noti	Formulasi	Izomerlar soni	Suyqlanish harorati °C	Qaynash harorati °C	Zichligi, g/sm ³
Metan	CH ₄	1	-182,5	-161,5	0,4150(-164°C da)
Etan	C ₂ H ₆	1	-182,8	-88,6	0,5610(-100°C)
Propan	C ₃ H ₈	1	-187,7	-42	0,5853(-44,5°C da)
Butan	C ₄ H ₁₀	2	-138,3	-0,5	0,60(0°C da)
Pentan	C ₅ H ₁₂	3	-129,7	+36,1	0,626(20°C da)
Geksan	C ₆ H ₁₄	5	-95,3	68,7	0,659
Geptan	C ₇ H ₁₆	9	-90,6	98,4	0,684
Oktan	C ₈ H ₁₈	18	-56,8	124,7	0,7025
Nonan	C ₉ H ₂₀	35	-53,7	150,8	0,7176
Dekan	C ₁₀ H ₂₂	75	-29,6	174	0,7300

borish kerak. Shuni esda tutish lozimki, zanjirni egib, bukib yangi izomer olib bo'lmaydi. Masalan:



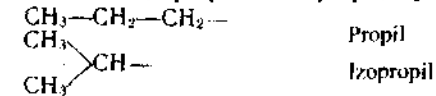
Har ikki holat ham *n*-pentanni ifodalaydi.

Yuqorida berilgan ma'lumotlardan foydalanib, geksanning beshta izomerini yozamiz:



2,2 - dimetilbutan

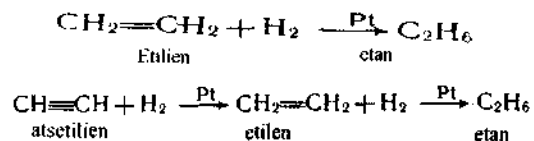
Uglevodorod radikallarining izomerlar soni uglevodorodlarnikiga nisbatan ancha ko'pdir. Masalan, propaning izomeri yo'q, propil radikalida esa ikkita izomer bor (*n*-propil va izo-propil, 2-jadvalga qarang):



TO'YINGAN UGLEVODORODLARNING TABIATDA UCHRASHI VA OLINISHI

To'yingan uglevodorodlar tabiatda juda keng tarqalgan bo'lib, tabiiy gaz, neft, toshko'mir, tog' mumi (azokrit) va boshqalar tarkibida uchraydi. Ba'zi to'yingan alkanlar o'simliklarda, yog'och va torf tarkibida ham mavjud. Buxoroda qazib chiqariladigan tabiiy gaz tarkibida metan va etan bor. Neftni qayta ishlash natijasida hosil bo'ladigan qo'shimcha - yo'ldosh gaz propan va butanga boy. *n*-geptan qarag'ay daraxtidan ajratib olingan, eykozan (C₂₀H₄₂) petrushka bargida, nonakazan (C₂₉H₆₀) esa karam bargida aniqlangan. Olma po'stida, asalari mumida va g'o'za bargida, guli va chanog'ida ham yuqori molekular massaga ega bo'lgan uglevodorodlar uchraydi. Tog' mumi - azokrit uglevodorodlarning tabiiy aralashmasidir. Azokrit tabiiy qattiq bitumning bir ko'rinishi bo'lib, asosan, yuqori molekular uglevodorodlardan tashkil topgandir. To'yingan uglevodorodlarni sof holda tabiiy manbalardan ajratib olish ancha qiyin, chunki ko'p mehnat talab qiladi. Shuning uchun ham alkanlar asosan sintetik usullar yordamida olinadi.

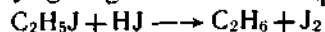
1. Katalizatorlar (Ni, Pt, Pd) ishtirokida to'yinmagan uglevodorodlarni vodorod bilan to'yintirib olish mumkin:



2. Galogenli uglevodorodlarni katalizator ishtirokida atomar vodorod bilan qaytarib olish mumkin:



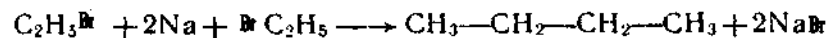
Hosil bo'lgan vodorod yodid keyingi galogenli uglevodorod bilan reaksiyaga kirishib, to'yingan uglevodorodni hosil qiladi:



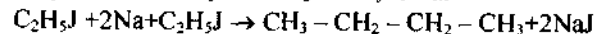
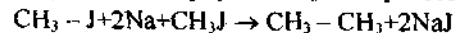
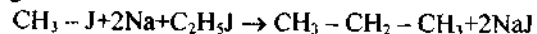
3. Organik kislotalarning bir valentli tuzlarini o'yuvchi ishqor bilan yoki natron ohagi bilan aralashtirib qizdirilsa, to'yingan uglevodorod hosil bo'ladi. Bunda dastlab olingan karbon kislota tuziga nisbatan bitta uglerod atomi kam bo'lgan alkan hosil bo'ladi:



4. Vyurs reaksiyasi (1870 y) bo'yicha galogenli uglevodorodlarga natriy metallini ta'sir ettirib, to'yingan uglevodorodlar olish mumkin. Bunda dastlabki birikmadagi uglerod atomlari soniga qaraganda ko'proq uglerod atomi bo'lgan uglevodorod hosil bo'ladi:

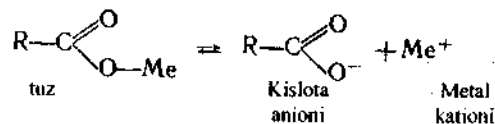


Agarda reaksiyaga kirishuvchi galogenalkan ikki xil bo'lsa, bunda uch xil to'yingan uglevodorod hosil bo'ladi. Masalan:



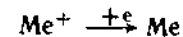
5. Kolbe reaksiyasi (1849 y) bo'yicha karbon kislotalarni metallar bilan hosil qilgan tuzlarini elektroliz qilib to'yingan uglevodorodlar olinan.

Organik kislotalarning tuzlari eritmada elektroliz natijasida quyidagi ionlarga parchalanadilar:

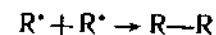
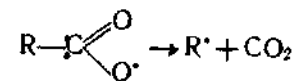
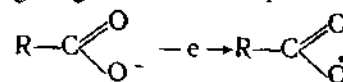


Metall ion katomda borib, o'ziga elektron biriktiradi va neytral

atomga aylanadi:



Kislota qoldig'i - anion anodga borib o'zidan elektron beradi va radikalga aylanadi, radikal esa o'z navbatida (beqaror bo'lganligi uchun) tezda CO₂ va uglevodorod radikaliga parchalanadi. Bu radikallarning ikkitasi birikib, to'yingan uglevodorod hosil qiladi:



To'yingan uglevodorodlar

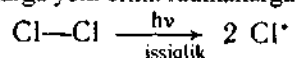
Fizik xossalari. To'yingan uglevodorodlarning fizik xossalari ularning molekular tarkibiga va tuzilishiga bog'liq bo'lib, gomologik qatorda ma'lum qonuniyat asosida o'zgarib boradi. 2-jadvalda keltirilgan ma'lumotlarga ko'ra, uglevodorodlarning molekular massasi ortishi bilan ularning suyuqlanishi va qaynash haroratlari, solishtirma og'irliklari ortib boradi. Gomologik qatorining to'rtta vakili - metan, etan, propan va butan gaz, pentandan oktadekangacha bo'lganlari suyuqlik, ulardan keyingi vakillar esa oddiy xona haroratida qattiq moddalardir. Bunda dialektika qonuni - miqdor o'zgarishining sifatga ta'siri yaqqol ko'rinib turibdi, ya'ni uglerod atomining soni ortishi organik birikmalarning xossasini o'zgarishiga uzviy bog'liqdir. To'yingan uglevodorodlarning uglerod zanjiridagi uglerod atomi soni bittaga ortishi bilan qaynash harorati ham o'zgaradi. Tarmoqlangan zanjirli uglevodorodlar izomerlarining qaynash haroratlari normal zanjirli izomerlarikidan pastroqdir, suyuqlanish haroratlari esa aksincha (tarmoqlangan uglevodorodlarniki yuqori)dir. Tarmoqlanish qancha ko'p bo'lsa, qaynash harorati shuncha past bo'ladi. Masalan, *n*-pentan 36°C da, izopentan esa 9,5°C da qaynaydi.

To'yingan uglevodorodlar qutbsiz birikmalar bo'lib, suvdan yengil, unda erimaydi, lekin organik erituvchilar (benzol, atseton, spirt va boshqalar)da yaxshi eriydilar. Shuningdek, suyuq to'yingan uglevodorodlar ko'pgina organik birikmalar uchun eng yaxshi erituvchi hisoblanadilar. To'yingan uglevodorodlar yonuvchan moddalardir. Metan, etan va yuqori molekularli uglevodorodlar hidsiz, lekin suyuq aikanlar, kerosin va benzin hidiga o'xshash hidga egadir.

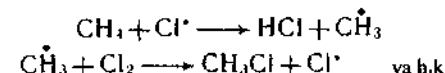
IQ-spektrda alkanlarning C – H bog‘lanishining valentlik tebranishi 3000-2850 sm^{-1} oralig‘da yotadi, ularning deformatsiyali to‘lqinlanishi 1470-1380 sm^{-1} oralig‘ida xos yutilish chiziqlari bo‘ladi. Alkanlar UF nurlanishni $\lambda < 200 \text{ nm}$ bo‘lgan to‘lqin uzunligini yutadi. Masalan, metan – 125 nm, etan – 135 nm da yutilish chizig‘iga ega.

Kimyoviy xossasi. To‘yingan uglevodorodlar oddiy sharoitda ancha passiv bo‘lib, kimyoviy reaksiyaga yomon kirishadi. Shuning uchun ularni parafinlar (lotincha parum – yomon, affinis – faolmas) deb ham yuritiladi. Chunki, to‘yingan uglevodorodlarning molekularida uglerod atomlari o‘zaro mustahkam σ – bog‘ bilan bog‘langan bo‘lib, uglerodning qolgan valentliklari vodorod bilan to‘yingan bo‘ladi. Shuning uchun to‘yingan uglevodorodlar birikish reaksiyasiga emas, balki almashinish reaksiyasiga kirishadi. Bu reaksiya asosan yuqori energiya ta‘sirida boradi. Yuqori energiyani qizdirish hisobiga va (UF) nur ta‘sirida hosil qilish mumkin. C – H bog‘lari turli xil bog‘lanish energiyasiga ega bo‘ladi. Masalan, birlamchi uglerod atomi uchun C – H 415–420 kJ/mol, ikkilamchi uglerod atomi uchun C – H 390 kJ/mol, uchlamchi uglerod atomi uchun C – H 370 kJ/mol energiya bilan bog‘langan bo‘ladi. Demak, to‘yingan uglevodorodga bironta reagent bilan ta‘sir qilsak, C – C bog‘ining uzilishi hisobiga reaksiya ketishi kerak edi, chunki C – C bog‘ining uzilish uchun ketadigan energiyasi ancha kamdir. Shunga qaramasdan almashinish reaksiyasi, asosan, C – H bog‘ining uzilishi hisobiga boradi. Chunki to‘yingan uglevodorodga bironta kimyoviy reagent ta‘sir ettirilsa, u avvalo C – H bog‘iga hujum qiladi va C – H bog‘idagi vodorod hisobiga almashinish reaksiyasi ketadi. Aynan shu reaksiyadan foydalanib, to‘yingan uglevodorodlarning bir nechta hosilalarini olish mumkin. Agar metanga quyosh nuri ostida xlor ta‘sir qilsak, metan molekulasidagi vodorod atomlarining birin-ketin xlor atomlariga almashinish natijasida metanning galogenli hosilalari hosil bo‘ladi. Bu reaksiya metallepsiya reaksiyasi deyiladi.

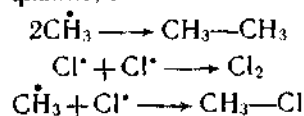
Oddiy sharoitda xlor molekulasida neytral holatda bo‘ladi. Lekin tashqaridan issiqlik yoki yorug‘lik energiyasi ta‘sir ettirilsa, neytral xlor molekulasida erkin radikalga yoki erkin radikalga parchalanadi:



Akademik N.N. Semyonovning ta‘rifiga ko‘ra, bunda yangi zarracha hosil bo‘ladi va reaksiya zanjirli mexanizm bo‘yicha boradi. Keyin zanjirning o‘ssishi erkin radikalning va alkan molekulasining o‘zaro ta‘siri ko‘rinishida davom etadi:

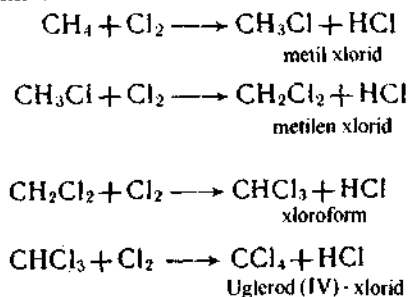


Keyinchalik reaksiya zanjirining uzilishi bilan, ya‘ni ikkita erkin radikal bir-biri bilan to‘qnashib, o‘zaro birikishi bilan tugaydi:

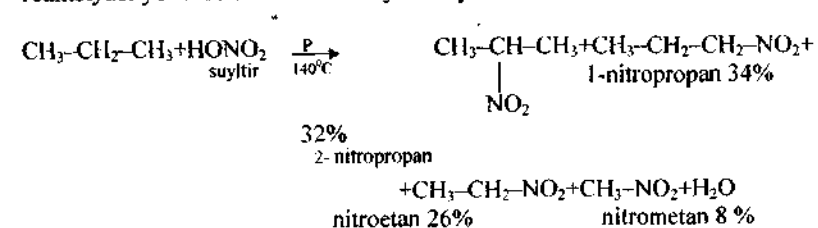


Alifatik radikallar juda qisqa vaqt ichida erkin holatda bo‘ladi. Bu vaqt sekundning mingdan bir ulushi bilan o‘lchanadi.

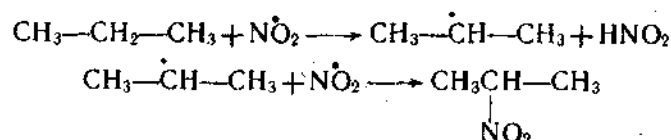
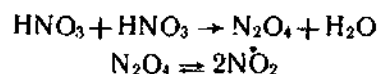
Shunday qilib, alkanlarga yorug‘lik ta‘sirida xlor ta‘sir ettirilsa, uglevodoroddagi barcha vodorod atomlari asta-sekin xlor bilan o‘rin almashinishi mumkin:



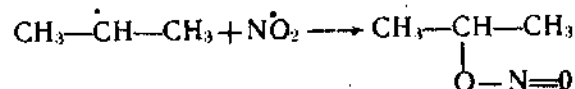
Nitrolanish reaksiyasi. Oddiy sharoitda to‘yingan uglevodorodlar konsentrlangan nitrat kislotasi bilan reaksiyaga kirishmaydi. Yuqori haroratda nitrat kislotasi kuchli oksidlovchiga aylanadi va alkanlarni oksidlaydi. Birinchi marotaba M.I. Konovalov (1888 y.) harorat ta‘sirida (140°) va bosim ostida to‘yingan uglevodorodlarga suyultirilgan nitrat kislotasi (12-14%) ta‘sir ettirganda dastlab uchlamchi, keyin ikkilamchi va nihoyat, birlamchi ugleroddagi vodorodlarni nitrat kislotasi qoldig‘i (NO_2) ga almashinishini aniqlagan. Shuning uchun ham bu reaksiyani nitrolanish reaksiyasi yoki Konovalov reaksiyasi deyiladi:



Nitrolanish reaksiyasi ham radikal mexanizmi bo'yicha boradi. Nitrolash agenti azot (II)-oksid (NO_2) suyultirilgan nitrat kislotada hamma vaqt bo'ladi va erkin radikal kabi tashabbuskor vazifasini bajaradi:

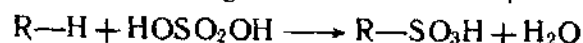


Nitrolash reaksiyasi nitrat kislotani bug'li holatida yaxshi boradi. To'yingan uglevodorodlarning nitrolanish reaksiyasida nitrobirikmadan tashqari nitrit kislotaga efiri ham hosil bo'lishi mumkin:



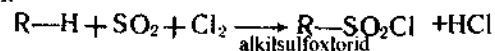
Sanoatda nitroalkanlardan sintetik smola, har xil bo'yoqlar, surkov moylari va boshqa sintezlar uchun xom ashyo sifatida foydalaniladi.

Sulfolash reaksiyasi. To'yingan uglevodorodlar oddiy sharoitda konsentrlangan sulfat kislotaga ($d=1,84 \text{ g/sm}^3$) bilan reaksiyaga kirishmaydi. Lekin sulfat kislotani biroz qizdirilsa, parafinlar bilan reaksiyaga kirishadi va ularning sulfobirikmalarini hosil qiladi:



Bu reaksiya ham uglevodoroddagi uchlamchi uglerodning vodorodi bilan osonroq ketadi.

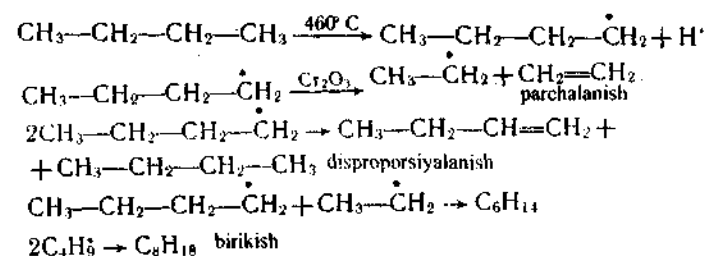
Sanoatda to'yingan uglevodorodlarning sulfobirikmalari sulfolash reaksiyasi bilan emas, balki sulfoxlorlash va sulfooksidlash reaksiyalari yordamida olinadi:



Bu ikkala reaksiya ham ultrabinafsha nur va katalizator yordamida boradi. Katalizator sifatida organik peroksid birikmalar ishlatiladi. 12-18-uglerod atomi bo'lgan uglevodorodlarning sulfobirikmalari sanoatda sirtfaol moddalar ishlab chiqarishda ishlatiladi. Alkanlarni sulfoxlorlash reaksiyasi 1939-1940 yillarda Germaniyada sovun o'rmini bosadigan yuvish vositalarini olishda ishlatilgan.

Parchalanish reaksiyasi. To'yingan uglevodorodlar yuqori haroratda parchalanadi. Bu jarayon piroliz yoki kreking deyiladi. Bunda uglevodorodlardagi C - C va C - H bog'lar uzilib, past molekuli to'yingan, to'yinmagan va aromatik uglevodorodlar hosil bo'ladi. Kreking jarayoni 450-500°C da borsa, piroliz 550-650°C va undan yuqori haroratda boradi.

To'yingan uglevodorodlarning parchalanish harorati ularning molekula massasiga va tuzilishiga bog'liqdir. Uglevodorodning molekular massasi qancha yuqori bo'lsa, yuqori haroratda uning parchalanishi shuncha oson boradi:

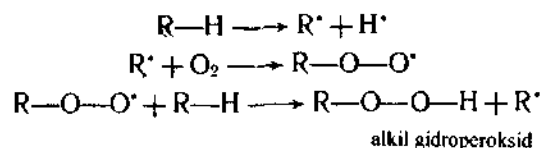


Molekular massasi kichik bo'lgan to'yingan va to'yinmagan uglevodorodlar sanoatda, asosan, neftni krekinglab olinadi. Metanni texnikada kreking usulida parchalab asetilen olinadi.

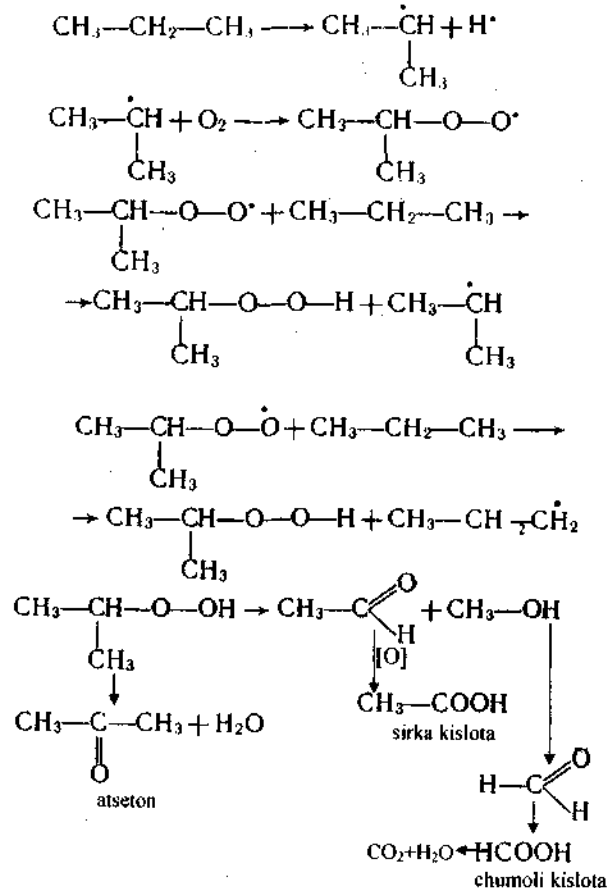
Oksidlanish reaksiyasi. To'yingan uglevodorodlar oddiy sharoitda havodagi kislorod bilan ham, kuchli oksidlovchilar bilan ham oksidlanmaydi. Faqat yuqori haroratda oksidlovchilar (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ta'sirida alkanlar oksidlanib, turli xil molekular massadagi organik kislotalarga va CO_2 gacha parchalanadilar. Bulardan tashqari, oksi - va ketokislotalar, spirtlar, aldegidlar va ketonlar ham hosil bo'ladi.

To'yingan uglevodorodlar havo kislorodi bilan yuqori haroratda qizdirilsa, natijada yonib CO_2 va H_2O hosil bo'ladi.

Oksidlanish reaksiyasi ham radikal mexanizm bo'yicha borib, avvalo to'yingan uglevodorodlarni qizdirish natijasida bitta vodorod ajralib chiqadi va erkin radikal hosil bo'ladi. Bu radikal molekular kislorod bilan bog'lanib, alkil gidroperoksid radikalini hosil qiladi, bu o'z navbatida ikkinchi molekula uglevodoroddan bitta vodorod atomini tortib olib, alkil gidroperoksidi va yangi uglevodorod radikalini hosil qiladi:



Alkil gidroperoksidning oksidlanish reaksiyasi sharoitga va radikalning tuzilishiga qarab, har xil borishi mumkin. Masalan:



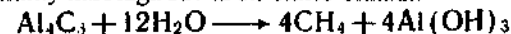
Xuddi mana shu usuldan foydalanib, sanoatda parafinlardan tarkibida C₁ dan C₂₀ gacha va bundan ham ko'p C atomi bo'lgan aldegid, keton, spirt va sintetik yog' kislotalar olinadi.

To'yingan uglevodorodlarning ayrim vakillari. Metan (CH₄) tabiiy gazning asosini (96-98 %) tashkil qiladi. U neftni qayta ishlash natijasida hosil bo'ladigan qo'shimcha gazlar va toshko'mirmi quruq haydash jarayonida hosil bo'ladigan gazlar tarkibida uchraydi. Buxoro tabiiy gazining tarkibida metan 98,1 % ni, etan 1,6 % ni, butan 0,03 % ni, karbonat angidridi 0,12 % ni, azot 0,1 % ni tashkil etadi va bokazo. Laboratoriya sharoitida metan quyidagi reaksiyalar asosida olinadi.

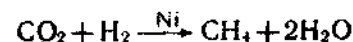
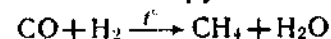
1. Natriy atsetatni natron ohagi yoki natriy ishqori bilan aralashtirib, qizdirib olinadi:



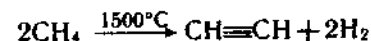
2. Aluminiy karbidga suv ta'sir ettirib olinadi:



3. Uglarod (II) - va uglarod (IV)-oksidni 250-400°C da nikel katalizatori ishtirokida vodorod bilan qaytarib olinadi:



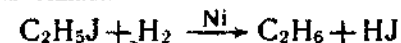
Metan xalq xo'jaligida asosan yoqilg'i sifatida ishlatiladi. Sanoatda metandan etilen va atsetilen olishda foydalaniladi:



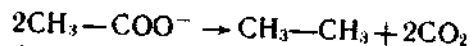
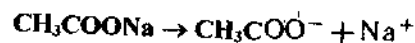
Ulardan esa o'z navbatida etil spirt, sirka kislota, sun'iy kauchuk va plastmassalar olinadi. Shuningdek, metandan xlorli erituvchilar (xloroform, uglarod (IV)-xlorid, freon suyuqligi), akrilnitril olishda foydalaniladi.

Metan rangsiz, hidsiz gaz. Yonganda juda katta issiqlik (8560 kkal/m³) chiqadi.

Etan (C₂H₆) tabiatda neft va neft bilan birga chiqadigan yo'ldosh gazlar tarkibida uchraydi. Laboratoriya sharoitida etan etil yodidni qaytarish yo'li bilan olinadi:

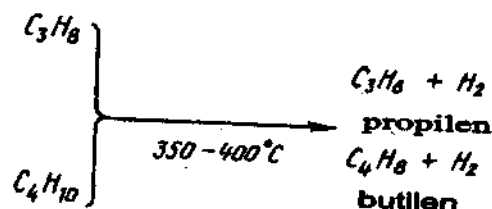


2. Natriy atsetat tuzini elektroliz qilib etan olish mumkin:



Etan rangsiz va hidsiz gaz bo'lib, suvda yomon eriydi, asosan etilen oksid, etilen glikol, etilbenzol, polietilen va boshqa birikmalarni olishda asosiy xom ashyo sifatida ishlatiladi.

Propan (C_3H_8) va butan (C_4H_{10}), asosan neftni krekingslash va uni qayta ishlashda hosil bo'ladigan qo'shimcha gaz tarkibida uchraydi. Bosim ostida suyuqlanadi va oson yopiq sistema va ballonlarda tashiladi. Asosan yoqilg'i sifatida va undan tashqari propil spirt, propilen, polipropilen, izopropil spirti va boshqa organik moddalarni sintez qilishda ishlatiladi:



To'yingan uglevodorodlarning keyingi vakillari asosan neft tarkibida uchraydi.

Neft asosan uglevodorodlarning aralashmasidan iborat moysimon suyuqlik bo'lib, tabiatda ko'pincha suv bilan aralashgan holda uchraydi.

Neft, Baku, G'arbiy Ukraina, Saxalin, G'arbiy Sibir, Ural, o'rta va Markaziy Osiyo va boshqa joylarda qazib olinadi. Baku va Ukraina neftlarining tarkibi to'yingan siklik (alisiklik) uglevodorodlarning aralashmasidan iborat. Ural neftlari tarkibida qisman aromatik uglevodorodlar ham uchraydi.

Neft qo'ng'ir rangli suyuqlik, uning solishtirma og'irligi 0,73-0,95 g/sm^3 , tarkibida «C» ko'pdir. Neftning elementar tarkibi quyidagicha bo'lishi mumkin: C=82-87 %, H=10-14 % va O, N, S miqdori 0,5-2 % gacha bo'ladi. Neft asosan har xil to'yingan, to'yinmagan, aromatik va siklik (C_5 va C_6) uglevodorodlardan (naftenlardan) tashkil topgandir. Unda yuqori molekulyar birikmalar - qotishmalar, naftenlar va smolalarning kondensatsiya mahsuloti ham bo'ladi. Benzinning sifatli yoki sifatli ekanligi uning oktan soni bilan, ya'ni detonatsiyaga turg'unligini bildiruvchi shartli ko'rsatkich bilan belgilanadi. Benzinning oktan soni izooktan (2,2,4-trimetilpentan)ning miqdoriga nisbatan aytiladi. Masalan, benzinda 76% izooktan va 24% n-oktan bo'lsa, uning

oktan soni 76 bo'ladi. Benzinni sifatini yaxshilash uchun, ya'ni uning detonatsion turg'unligini oshirish uchun benzina oz miqdorda antitetanatorlar-tetraetil qo'rg'oshin - $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ yoki marganes organik birikma $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5$ lar qo'shiladi. Bular benzinning oktan sonini keskin oshiradi. Lekin ular o'z navbatida zaharli moddalardir.

Savol va masalalar

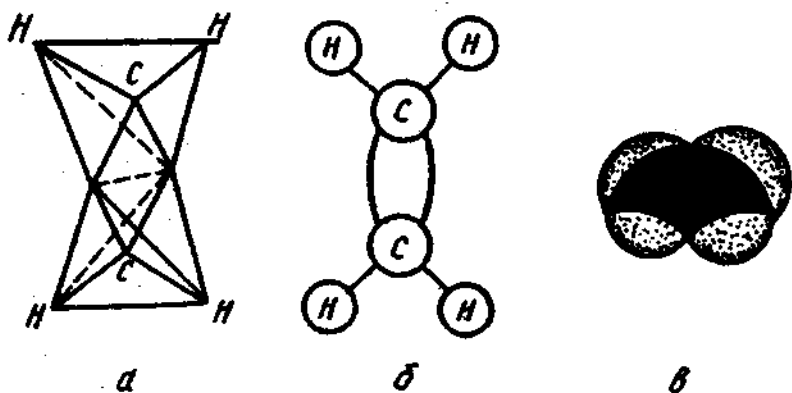
1. To'yingan uglevodorodlar deb qanday birikmalarga aytiladi?
2. A.M. Butlerov nazariyasining mohiyatini tushuntiring.
3. SP^3 gibridlanish nima?
4. Etanni tetraedrik ko'rinishini yozing. Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi uglerod atomi bo'lgan alkanlarga bittadan misol keltiring va ularni nomlang.
5. To'yingan uglevodorodlarning fizikaviy va kimyoviy xossalardan nimani bilasiz?
6. Neftni krekini qanday jarayon va oktan soni nima?
7. C_6H_{14} - alkanni hamma izomerlarini yozing va nomlang.
8. C_5H_{11} - radikalni hamma izomerlarini yozing va nomlang.
9. Vyurs reaksiyasidan foydalanib metandan butanni olish reaksiya tenglamalarini yozing.
10. 2 liter metan va 1 liter propan alohida-alohida kislorod ishtirokida to'la yonganda necha litrdan karbonat angidrid hosil bo'ladi. Reaksiya tenglamasini yozing.

TO'YINMAGAN ETILEN QATORIDAGI UGLEVODORODLAR (ALKENLAR)

Tarkibida ham σ -bog', ham π -bog' (ya'ni qo'sh bog') bo'lgan uglevodorodlarga to'yinmagan uglevodorod deb aytiladi. Ularning umumiy formulasi C_nH_{2n} . Demak, etilen qatoridagi uglevodorodlar to'yingan uglevodorodlarga nisbatan vodorod sonining ikkitaga kamligi bilan farq qilar ekan, shuning uchun ularni to'yinmagan uglevodorodlar deyiladi. To'yinmagan uglevodorodlar gomologik qatorga ega:

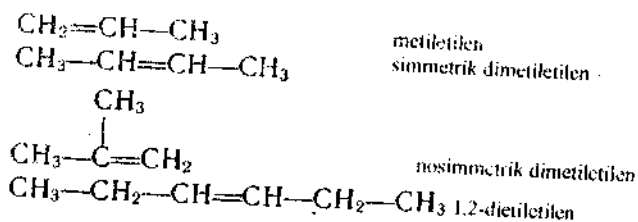
C_2H_4	etilen
C_3H_6	propilen
C_4H_8	butilen
C_5H_{10}	amilen va hokazo

4-rasmda ko'rsatilganidek, etilenda 5 ta σ va 1 ta π -bog' mavjud bo'lib, π -bog' σ -bog'ga perpendikular sathda joylashgan bo'ladi. Agar etilen qatoridagi uglevodorodga tashqaridan biron xil reagent ta'sir ettirilsa, u avvalo π -bog' bilan to'qnashib, uni uzadi. Chunki qo'sh bog' turgan C=C bog'i orasidagi masofa C-C ga qaraganda biroz qisqa, ya'ni 0,134 nm bo'lsa, π -bog'ning bog'lanish energiyasi σ -bog'nikiga nisbatan ancha kichik bo'ladi. Agar C-C bog'idagi σ -bog'ning bog'lanish energiyasi 350 kJ/mol bo'lsa, C=C bog'idagi π -bog'ning bog'lanish energiyasi 262,4 kJ/molni tashkil qiladi. Shuning uchun etilen qatoridagi uglevodorodlar asosan birikish, oksidlanish va polimerlanish reaksiyasiga oson kirishadi.

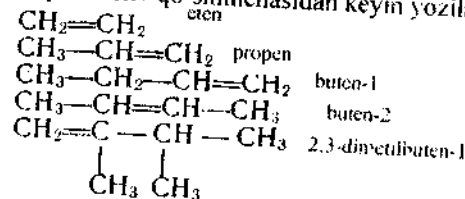


4-rasm. Etilen molekulasining fazoviy modellari: a-tetraedr shaklida, b-shar-sterjen ko'rinishida, v-Styuart-Brigleb modeli bo'yicha ko'rinishi.

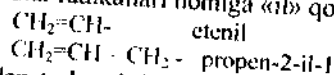
Nomenklaturasi. Etilen qatori uglevodorodlarini ratsional nomenklatura bo'yicha nomlanganida to'yingan uglevodorodlar nomidagi «an» qo'shimchasi o'rniga «ilen» qo'shimchasi qo'shib o'qiladi. Masalan, etan-etilen, propan-propilen va hokazo. Bundan tashqari, etilen qatoridagi uglevodorodlarni etilening hosilasi deb qaraladi:



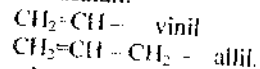
To'yinmagan uglevodorodlarni ratsional nomenklatura bo'yicha nomlash ancha qulay, ammo murakkab uglevodorodlarni bu usulda nomlash ancha qiyin. Shuning uchun ham murakkab uglevodorodlar sistematik nomenklatura bo'yicha nomlanadi. Sistematik nomenklatura bo'yicha nomlanganda to'yingan uglevodorod nomidagi «an» qo'shimchasi «en» bilan almashtiriladi va qo'sh bog' joylashgan uglerod atomi tartib raqami «en» qo'shimchasidan keyin yoziladi:



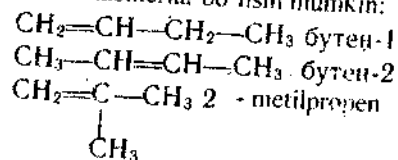
Sistematik nomenklatura bo'yicha nomlangan to'yinmagan uglevodorodlar radikallari nomiga «ib» qo'shimchasi qo'shib o'qiladi:



Bundan tashqari, bu radikallar tegishli spirtga mos keladigan nom bilan ataladi. Masalan:

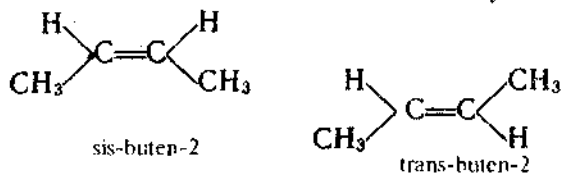


Izomeriyasi. Etilen qatori uglevodorodlarining izomerlari xuddi to'yingan uglevodorodlarnikiga o'xshashdir, ammo qo'sh bog'ning joylashishiga qarab izomerlar soni ko'proq bo'ladi. Eten va propenda izomer bo'lmaydi. Lekin buten va undan keyingi to'yinmagan uglevodorodlarda turli xil izomerlar bo'lishi mumkin:



C_5H_{10} — amilenda 5 ta izomer bo'lishi mumkin.

Bundan tashqari etilen qatoridagi uglevodorodlarda fazoviy izomerlar-sis va trans-izomerlar ham bo'lishi mumkin. Agar o'rinbosarlar qo'sh bog'ga nisbatan bir tomonda bo'lsa, bunday izomeri sis izomer, agarda o'rinbosarlar har tomonda bo'lsa, trans-izomer deyiladi. Masalan:

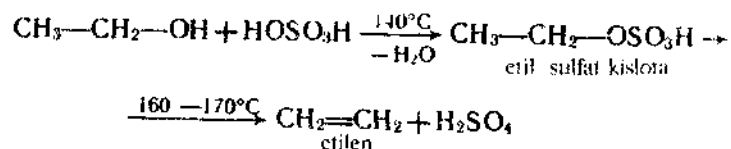


Bu izomerlar bir-biridan fizik va kimyoviy xossalari bilan farqlanadi.

Olinish usullari

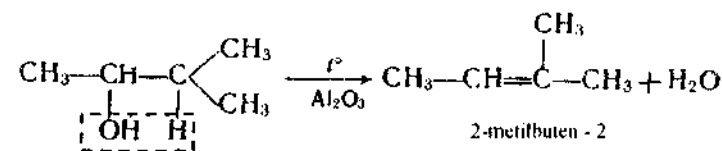
1. Etilen, propilen va butilen sanoatda neftni qayta ishlash natijasida hosil bo'ladigan gazlardan olinadi. Har xil polimer birikmalarni olishda ishlatiladigan etilen qatoridagi uglevodorodlar alkanlarni krekingslab olinadi.

2. Spirtlarni o'ziga suv tortib oluvchilar (H_2SO_4 , H_3PO_4 , $CuCl_2$, $ZnCl_2$) ishtirokida qizdirib, etilen qatoridagi uglevodorodlarni olish mumkin. Sulfat kislota ishtirokida spirtlarni degidratlab, ya'ni aralashmani $140^\circ C$ gacha qizdirilganda oldin etil sulfat murakkab efiri hosil bo'ladi. So'ngra reaksiya aralashma $160-170^\circ C$ gacha qizdirilganda, efir parchalanib yana sulfat kislota va to'yinmagan uglevodorod hosil bo'ladi:



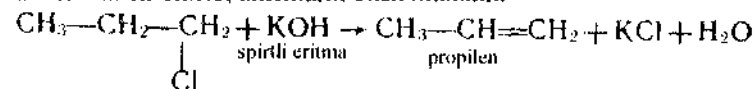
Bu holatga suyuq fazali degidratlanish deyiladi.

Bug' fazali holatda ham spirtlardan to'yinmagan uglevodorodlarni olish mumkin. Spirtlarning bug'larini Al_2O_3 katalizatorligida $350-400^\circ C$ da qizdirilsa, to'yinmagan uglevodorod hosil bo'ladi:

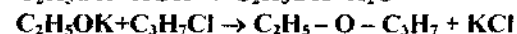
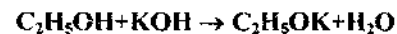


Degidratlanish reaksiyasi A.M. Zaytsev qoidasiga binoan uchlamchi yoki ikkilamchi uglerod atomidagi vodorod hisobiga osonroq boradi.

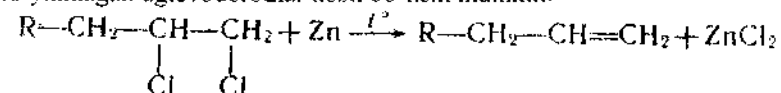
3. Monogalogenli uglevodorodlarga KOH yoki NaOHning spirtli eritmasini ta'sir ettirib, alkenlarni olish mumkin:



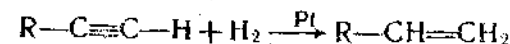
Lekin bunda alken bilan birga oddiy efir ham hosil bo'lishi mumkin.



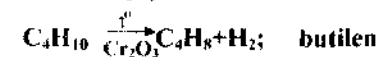
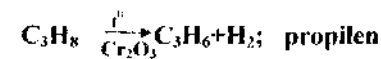
4. Yonma-yon turgan uglerod atomlarida ikkita galogen atomi bo'lgan digalogenli uglevodorodlar Zn yoki Mg lar ishtirokida qizdirilsa, to'yinmagan uglevodorodlar hosil bo'lishi mumkin:



5. Atsetilen qatoridagi uglevodorodlarga Ni, Pt, Pd katalizatorlari ishtirokida vodorod ta'sir ettirib, alkenlarni olish mumkin:



6. To'yingan uglevodorodlarni $300-400^\circ C$ da qizdirilsa va xrom oksididan o'tkazilsa, olefinlar hosil bo'ladi:



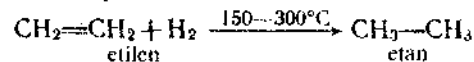
Fizik xossasi. Etilen, propilen va butilen oddiy sharoitda gaz. C_5H_{10} dan $C_{18}H_{38}$ gacha suyuqlik, undan yuqorilari esa parafinga o'xshash qattiq moddalardir. Ular suvda erimaydi, lekin organik erituvchilarda yaxshi eriydi, molekular massasi ortishi bilan ularning suyuqlanish, qaynash haroratlari va zichliklari ortib boradi. Etilen va propilen dudli alanga hosil

qilib yonadi. Bitta qo'sh bog'li olefinlardagi qo'sh bog' IQ-spektrda 1680–1640 cm^{-1} xarakterli yutish chizig'iga ega.

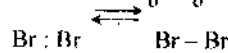
Kimyoviy xossasi. Kimyoviy xususiyati jihatidan to'yinmagan uglevdorodlar to'yingan uglevdorodlarga qaraganda ancha faol bo'lib, asosan kimyoviy reaksiyaga qo'sh bog' hisobiga, aniqrog'i qo'sh bog'dagi π -bog' hisobiga kirishadi. Chunki π -bog' birinchidan σ -bog'ga perpendikular joylashgan, ikkinchidan esa π -bog'ning bog'-energiyasi σ -bog'ning energiyasiga qaraganda ancha kamdir. Ya'ni C – C da bog' energiyasi 355 kJ/mol bo'lsa, C=C da bog' energiyasi 627,8 kJ/mol. Bunda π -bog'ning bog' energiyasi. $627,8-355=272,8$ kJ/molni tashkil qiladi. Demak, π -bog'ni uzish uchun ko'p energiya talab qilinmaydi. π -bog' uzilishi natijasida C – atomida hosil bo'lgan bo'sh valentliklar boshqa atom yoki guruh atomlarni biriktirishga sarf bo'ladi. Bunday birikish reaksiyasi asosan elektrofil tabiatiga (A_E) ega bo'lib, qo'sh bog' elektronlarni beruvchi donor vazifasini bajaradi. Shuning uchun etilen qatoridagi to'yinmagan uglevdorodlar asosan elektrofil birikish, oksidlanish va polimerlanish reaksiyalariga kirishadilar.

Birikish reaksiyasi

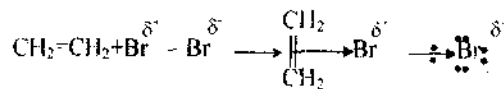
1. Alkenlar Ni metali katalizatorligida H_2 ni biriktirib, to'yingan uglevdorodlarni hosil qiladi:



2. Etilen va uning gomologlariga brom yoki bromli suv ta'sir ettirilsa, bromning rangi va dibromalkanlar hosil bo'ladi. Brom molekulasi elektronga boy uglerod-uglerod π -bog'ni ta'sirida qutblanadi:

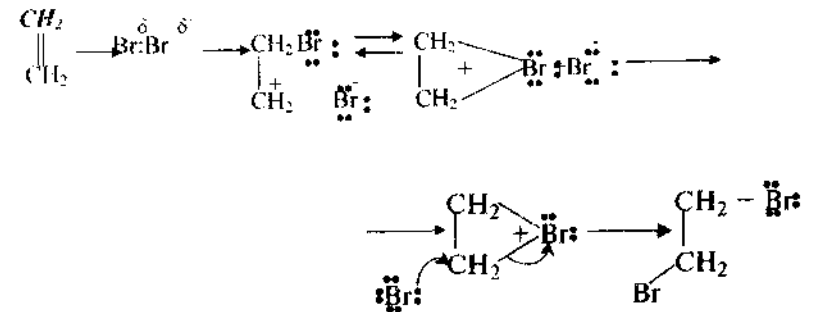


Bu molekula alkaning π -bog'i bilan ta'sirlashib, π -kompleksni hosil qiladi:



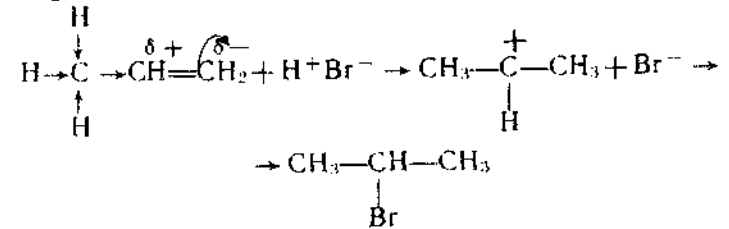
π -kompleks

Elektrofil brom π -bog'ning elektron juftini tortib olib, σ -kompleksini hosil qiladi. σ -kompleksga brom anioni teskari tomondan hujum qiladi

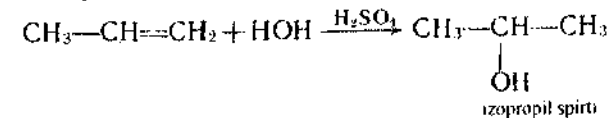


σ -kompleksga yoki hosil bo'lgan bromit ionga brom ioninni teskari tomondan hujum qiladi va natijada trans 1,2-dibrometan hosil bo'ladi. Bromli suvga alkenlarni ta'sir ettirsak bromli suvning rangi yo'qoladi. Bu qo'sh bog' uchun sifat reaksiyasi hisoblanadi.

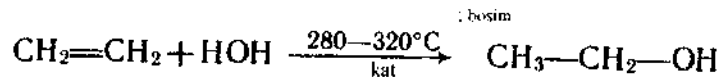
3. Alkenlar galogenvodorodlarni biriktirib, galogen-alkillarni hosil qiladilar. Bu reaksiya V.V. Markovnikov qoidasi bo'yicha boradi. Ya'ni, to'yinmagan uglevdorodlarga galogenvodorodlarni ta'sir ettirilsa, «H» vodorodi ko'p bo'lgan uglerodga, galogen esa vodorodi kam bo'lgan uglerodga birikadi:



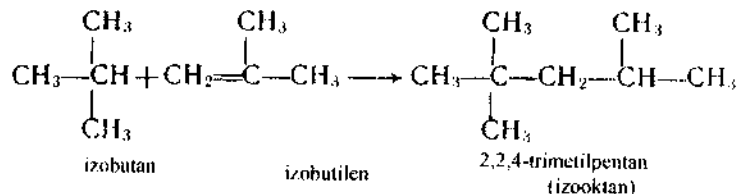
4. Alkenlarga katalizatorlar (koks. H_2SO_4 , $ZnCl_2$) ishtirokida suv ta'sir ettirilsa, spirt hosil bo'ladi:



Bundan tashqari, Al_2O_3 katalizatorligida alkenlarni to'g'ridan-to'g'ri gidratlab spirt olish mumkin:

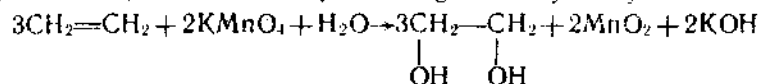


5. Alkanlarni alkenlar bilan alkillash reaksiyasi sanoatda katta ahamiyatga egadir. Bu reaksiya kons. H_2SO_4 ishtirokida boradi. Natijada motor yoqilg'isining muhim komponenti sifatida ishlatiladigan izooktan olinadi:



Oksidlanish reaksiyasi

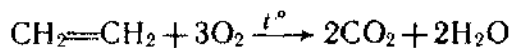
1. To'yinmagan uglevodorodlar – alkenlar ishqoriy muhitda katta permanganatning suyultirilgan eritmasi bilan oksidlanib, ikki atomli spirtni hosil qiladilar. Bu reaksiya E.E. Vagner reaksiyasi deyiladi:



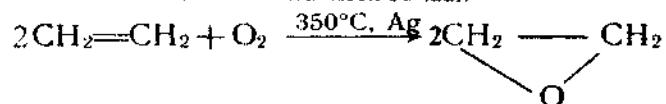
2. Agar E.E. Vagner reaksiyasi qizdirish bilan olib borilsa, reaksiya qo'sh bog'ning uzilishi hisobiga boradi:



3. Etilenni havodagi kislorod bilan yonish reaksiyasini quyidagi tenglama bilan ifodalash mumkin:

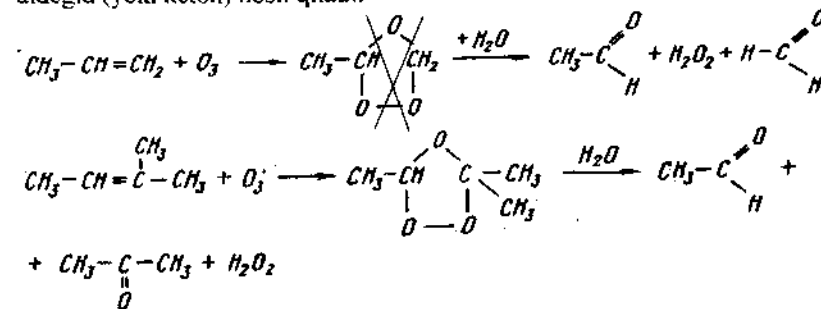


4. Agarda etilenni havodagi kislorod bilan kumush metalli ishtirokida oksidlasak, etilen oksidi hosil bo'ladi:



5. Ozonlanish reaksiyasi eng qiziq va juda ahamiyatli oksidlanish reaksiyasi hisoblanadi. Ya'ni alkenlarni O_3 bilan reaksiyalari to'yinmagan uglevodorodlarni parchalanishi bilan boradi va qo'sh bog'ning qaysi ugleroddan keyin kelganini aniqlab beradi. Bu reaksiyada dastlab ozonid

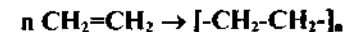
hosil bo'ladi, keyin ozonid suv ishtirokida parchalanib, peroksid va aldegid (yoki keton) hosil qiladi:



Reaksiya natijasida hosil bo'lgan vodorod peroksid aldegidlarni oksidlab qo'yimasligi uchun reaksiya qaytaruvchi moddalar (CH_3COOH va Zn) ishtirokida olib boriladi. Reaksiya natijasida ajralib chiqayotgan vodorod H_2O_2 ni suvgacha qaytaradi.

Polimerlanish reaksiyasi

Bir xil yoki ikki va undan ko'p vinilli kichik molekularli monomerlarni bog'lagichlar ishtirokida yoki ularning ishtirokisiz o'zaro bir-birlari bilan birikib, qo'shimcha mahsulotsiz yuqori molekularli (polimer birikmalarni) hosil qilish reaksiyalariga polimerlanish reaksiyasi deyiladi. Masalan:



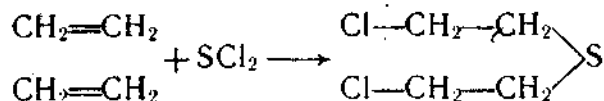
Bu haqda ma'lumot keyinroq batafsil keltiriladi.

Alkenlarning polimerlanish reaksiyasi birinchi bo'lib A.M. Butlerov tomonidan ochilgan. Bu reaksiyadan foydalanib, bir necha xil yuqori molekularli birikmalarni olish mumkin. Bunday mahsulotlar turli sohalarda, jumladan avtomobil sanoatida, to'qimachilik va yengil sanoatda, poligrafiya sanoatida, qishloq xo'jaligida, tibbiyotda va boshqa maqsadlarda ishlatiladi.

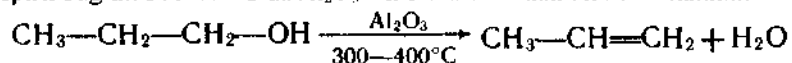
Ayrim vakillari

Etilen $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ rangsiz va hidsiz gaz bo'lib, asosan neftni krekning qilish jarayonida ajralib chiqadigan gazdan olinadi. Etilen tibbiyotda, qisman, narkoz sifatida, qishloq xo'jaligida xom mevalarni yetishtirishda,

kimyo sanoatida etil spirti, stiroi, polietilen va zaharli gaz iprit olishda ishlatiladi:



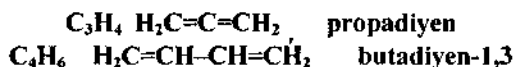
Propilen $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ - rangsiz gaz. Sanoatda neftni qayta ishlash natijasida hosil bo'ladigan gazdan olinadi. Laboratoriya sharoitida propil spirti bug'ini $300-400^\circ\text{C}$ da Al_2O_3 dan o'tkazish bilan olinishi mumkin:



U asosan aseton, glitserin, epixlorgidrin, izopropil spirti va boshqalarni olishda ishlatiladi.

DIYEN UGLEVODORODLAR (ALKADIYENLAR)

Tarkibida ikkita qo'sh bog' tutgan to'yinmagan uglevodorodlarni diyen uglevodorodlar deyiladi. Ularning umumiy formulasi $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Masalan:



KLASSIFIKATSIYASI, NOMENKLATURASI VA IZOMERIYASI

Diyen uglevodorodlar qo'sh bog'larning joylashgan o'rniga qarab uch turga bo'linadi:

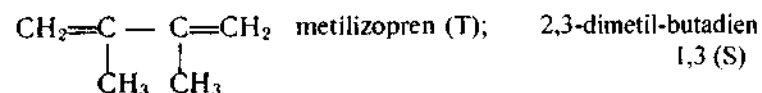
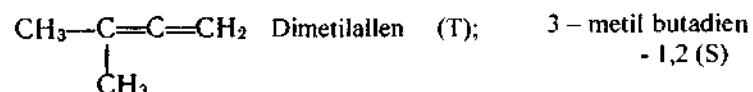
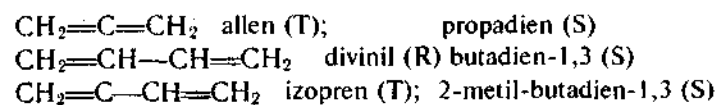
a) Qo'sh bog'lari yonma-yon joylashgan diyen uglevodorodlar kumulativ qo'sh bog'li diyenlar deyiladi. Masalan, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ propadiyen yoki allen.

b) Qo'sh va oddiy bog'lar ketma-ket joylashgan diyen uglevodorodlar konyugirlangan qo'sh bog'li diyenlar deyiladi. Masalan, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ butadiyen 1,3.

v) Qo'sh bog'lari bitta yoki bir nechta $-\text{CH}_2$ guruh bilan ajralgan diyen uglevodorodlar izolatsiyalangan (ajralgan) diyenlar deyiladi. Masalan, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ geksadiyen-1,5.

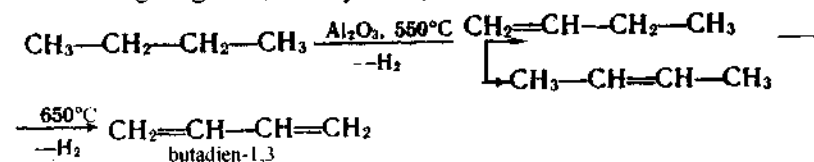
Diyen uglevodorodlar orasida eng ahamiyatlisi konyugirlangan

qo'sh bog'li diyen uglevodorodlardir, chunki ular polimerlanish reaksiyasiga kirishib, qimmatbaho polimer material - sintetik kauchukni beradi. Diyen uglevodorodlar asosan sistematik (S) nomenklatura bo'yicha nomlanadi, bunda to'yingan uglevodorod nomidagi oxirgi harf o'rniga «diyeni» qo'shimchasi qo'shib o'qiladi, masalan, propan - propadien va hokazo. Shuningdek, diyen uglevodorodlar ratsional (R) va trivial (T) nomlar bilan ham nomlanadi. Masalan:

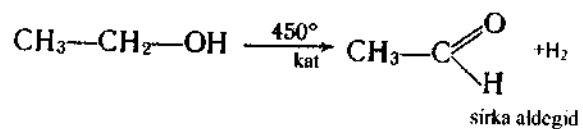


Olinish usullari

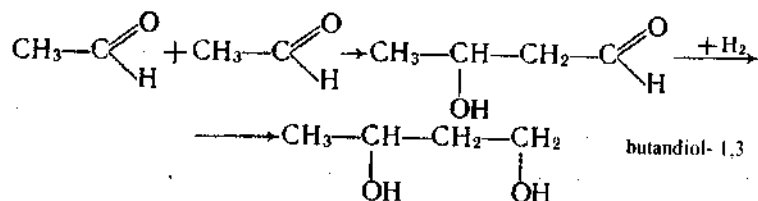
1. To'yingan uglevodorodni - butanni $550-650^\circ\text{C}$ da Al_2O_3 dan o'tkazib - degidrogenlab, butadiyen - 1,3 olish mumkin:



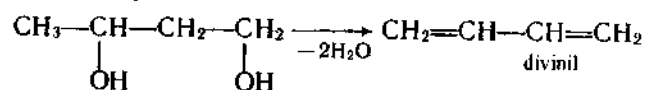
2. Akademik S.V. Lebedev (1927) usuli bo'yicha etil spirtini katalizatorlar (MgO , Al_2O_3 , ZnO) ishtirokida 450°C da qizdirib - degidratlab, butadiyen-1,3 sanoat miqyosida birinchi marotaba olingan. Bu usulda divinilni olish uch bosqichda boradi. Birinchi bosqich:



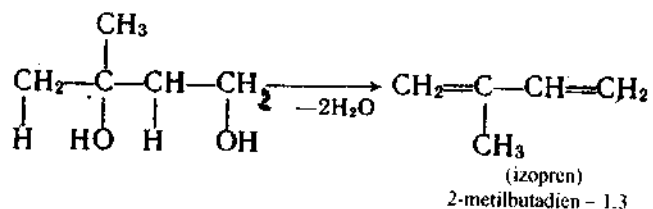
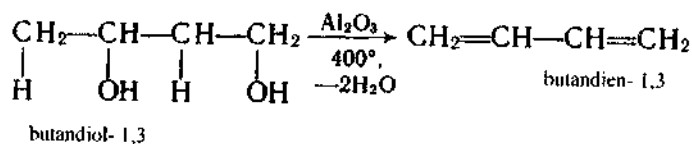
Ikkinchi bosqich:



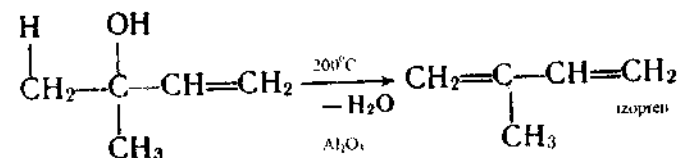
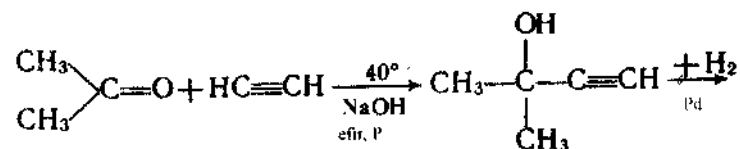
Uchinchi bosqich:



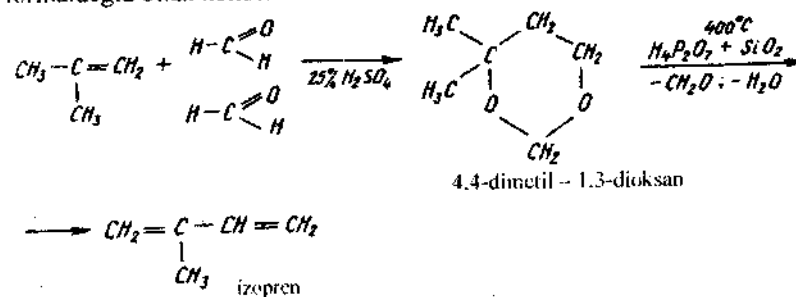
3. Glikollarni degidratlab, divinil va izopren olinadi:



4. A.E. Favorskiy usuli bo'yicha asetonga asetilen ta'sir ettirib, izopren olinadi:



5. Prins reaksiyasi bo'yicha izopren sanoat miqyosida izobutilenni formaldegid bilan kondensatlab olinadi:

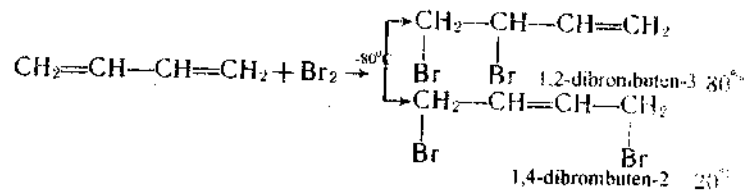


Fizik xossalari. Allen gazsimon modda bo'lib, minus 34,3°C da qaynaydi, butadiyen - 1,3 ham gazsimon modda minus 4,5°C da qaynaydi. Izopren +34,1°C da, diizopropenil esa +69,6°C da qaynaydigan suyuqlik. Divinilmetan ham suyuqlik bo'lib, 25,9°C da qaynaydi. Ularning solishtirma og'irliklari 0,62–0,72 oralg'ida bo'ladi.

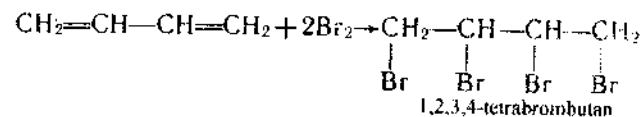
Ikkita ketma-ket qo'sh bog'li uglevodorodlarning IQ-spektriga qarasaq, 1650-1600 sm^{-1} oralg'ida nurni yutilish chizig'ining paydo bo'lganini ko'ramiz. Butadiyenning UB yutilishini 217 nm oralg'ida aniqlash mumkin.

Kimyoviy xossasi. Ikkita qo'sh bog'li ketma-ket joylashgan diyen uglevodorodlar sanoatda sun'iy kauchuk olishda ishlatiladi. Ular yonmayon kumulatsiyalangan va izolatsiyalangan (ajratilgan) ikkita qo'sh bog'li

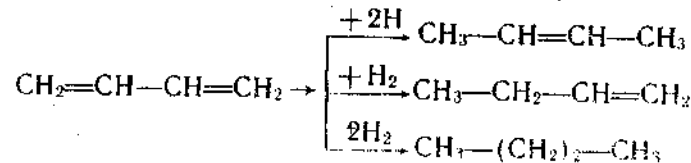
uglevodorodlardan o'zlarining kimyoviy reaksiyaga moyilligining yuqori bo'lishi bilan farqlanadi. Konyugirlangan diyen uglevodorodlar galogen, vodorodgalogen va vodorod bilan o'ziga xos birikish reaksiyasiga kirishadi. Agar butadiyen-1,3 ga brom ta'sir ettirsak birikish reaksiyasi faqat 1,2 yoki 3,4 holatda emas, balki 1,4 holatda ham borishi mumkin. Bu reagentlarning tabiatiga, miqdoriga va reaksiyani olib borish sharoitiga bog'liq:



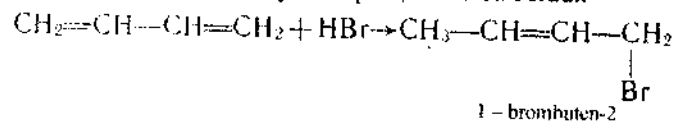
Agar brom miqdori ko'p bo'lsa, butadiyenning ikkita qo'sh bog'i uzilib, tetrabromli birikma hosil bo'ladi:



Agar butadiyen-1,3 ga atom holda chiqayotgan ($\text{Fe}+\text{HCl}$) vodorod bilan ta'sir qilsak, birikish reaksiyasi faqat 1,4-holatda boradi. Gaz holatidagi vodorod Ni katalizatorligida ta'sir ettirilsa, birikish reaksiyasi 1,2 holatda borib, butadiyen-1,3 buten va butangacha to'yinishi mumkin:

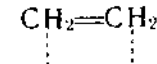


Butadiyen-1,3 ga peroksid birikmalar ishtirokida vodorod bromid ta'sir ettirilsa, birikish reaksiyasi faqat 1,4-holatda boradi:



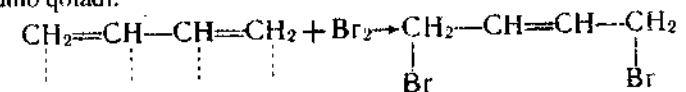
Qo'sh bog'lari ketma-ket joylashgan diyen uglevodorodlarning

reaksiyaga kirishish sababini nemis olimi Tile 1899 yilda quyidagicha tushuntiradi: qo'sh bog' bilan bog'langan har bir uglerod atomida ortiqcha (parsial) valentlik bo'ladi. Ya'ni:



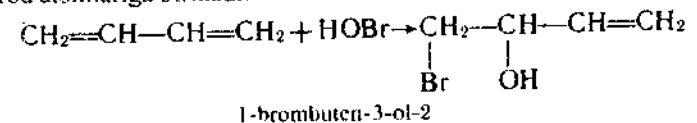
Bu parsial valentlik kuchli brom atomlarini o'ziga tortadi, uglerod atomlari orasidagi π -bog' uziladi va bo'shagan valentliklar brom bilan bog'lanadi.

Butadiyen-1,3 da ham xuddi shunday, ya'ni 2- va 3-uglerod atomlarining parsial va bo'shagan valentliklari o'zaro bog'lanib, yangi qo'sh bog' hosil qiladi va bularning har birida parsial valentlik yana saqlanib qoladi:

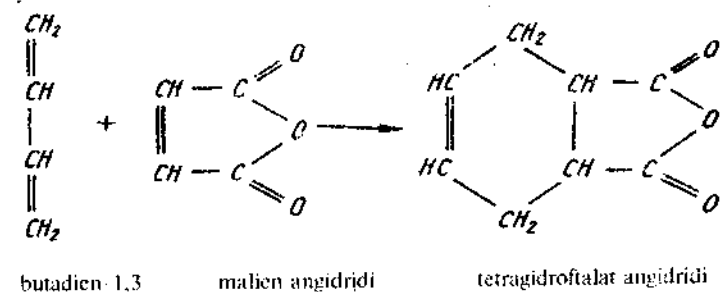


Shuni ham aytish kerakki, Tile nazariyasi umumiy xarakterga ega bo'lib, birikish reaksiyasi 1,2 holatda ham ketishi mumkin.

Gipogalogenid kislotalar va ularning efirlari asosan 1,2 holatdagi uglerod atomlariga birikadi:



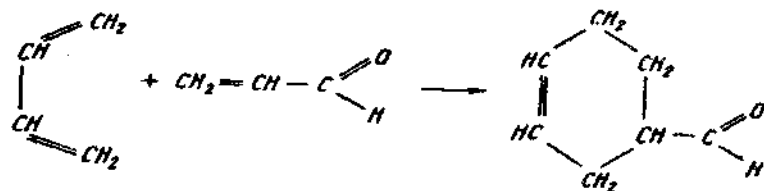
Konyugirlangan diyen uglevodorodlarga xos reaksiyalardan biri malein anhidridi va akril aldegid bilan boradigan kondensatsiya reaksiyalaridir:



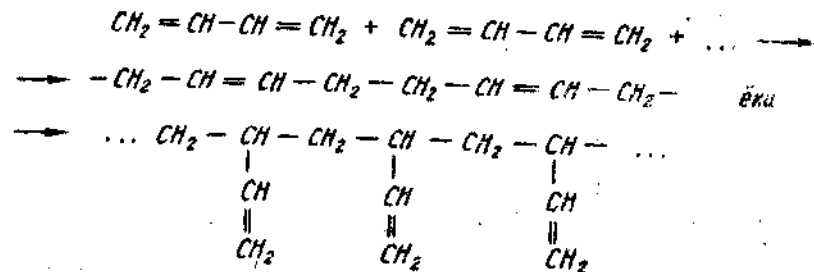
butadien-1,3

malein anhidridi

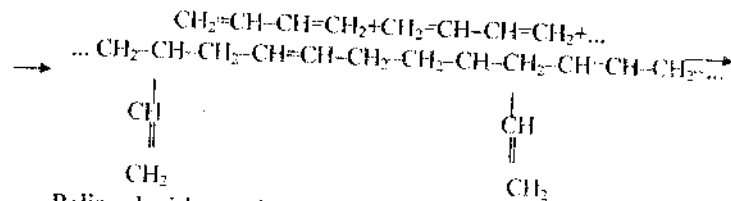
tetragidroftalat anhidridi



Bunday reaksiyalarni diyenli sintez yoki Dils-Alder reaksiyasi deyiladi. Bu reaksiyalar diyen uglevodorodlar uchun sifat va miqdor reaksiyasi hisoblanadi. Qo'sh bog'i ketma-ket joylashgan diyen uglevodorodlar polimerlanish reaksiyasiga kirishib, yuqori molekularli kauchukka o'xshash makromolekular birikmalarni (polibutadiyen, poliizopren, polixloropren va h.k.) hosil qiladi. Polimerlanish reaksiyasi ham 1,4 va 1,2-holatda boradi:

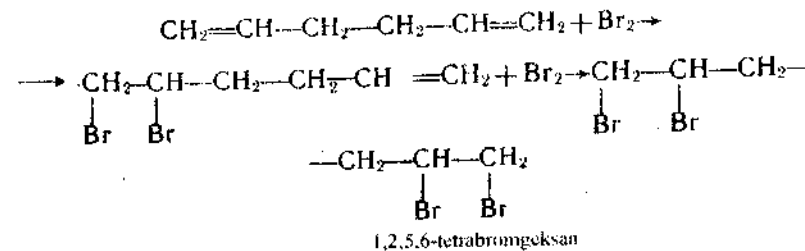


Bundan tashqari, yana bitta molekula 1,2 ikkinchisi esa 1,4-holatlarda polimerlanish reaksiyasiga ham kirishishi mumkin.



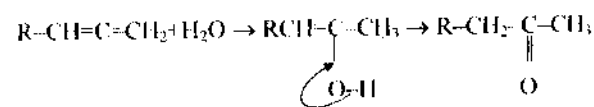
Polimerlanish reaksiyasi zanjirli bo'lib, katalizatorlar yoki bog'lagichlar ishtirokida boradi. Bu haqda keyingi boblarda batafsil ko'rib chiqamiz.

Yonma-yon (kumulatsiyalangan) va ajratilgan (izolatsiyalangan) diyenli uglevodorodlar kimyoviy reaksiyaga xuddi etilen qatoridagi uglevodorodlarga o'xshab kirishadi. Masalan, 1,5-geksadiyen oz miqdordagi brom bilan reaksiyaga kirishib, 1,2-dibrom geksin-5, ko'proq miqdordagi brom bilan reaksiyaga kirishganda esa 1, 2, 5, 6-tetrabrom geksan hosil bo'ladi:

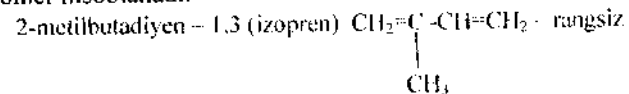


Ayrim vakillari

Propadien (allen) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ - rangsiz gaz, - 34,3°C da suyuqlanadi, - 135°C da esa qaynaydi, har xil ketonlarni olishda ishlatiladi.



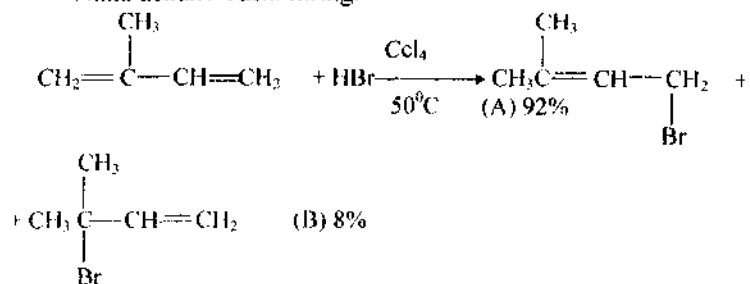
Butadiyen-1,3 (divinil) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ - rangsiz, yoqimsiz hidli gaz, - 4,5°C da suyuqlanadi. Sun'iy kauchuk, plastmassalar va boshqa xildagi organik birikmalarni sintez qilishda katta ahamiyatga ega bo'lgan monomer hisoblanadi:



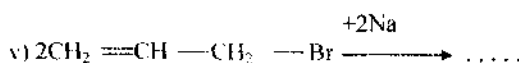
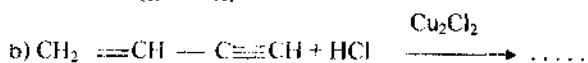
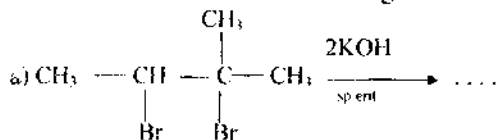
suyuqlik, +34,1°C da qaynaydi. Tabiiy kauchuk tarkibining asosini tashkil qiladi. Shuning uchun ham undan sintetik kauchuk (izoprenli kauchuk) olishda monomer sifatida foydalaniladi.

Savol va masalalar

1. Diyen uglevodorodlar deb qanday birikmalarga aytiladi?
2. Diyen uglevodorodlar qanday nomlanadi?
3. Konyugirlangan qo'sh bog'li uglevodorodni olinishiga ikkita misol keltiring.
4. Kumulatsiyalangan qo'sh bog'li uglevodorodga oz miqdorda xlor ta'sir qilsak qanday birikma hosil bo'ladi?
5. S.V. I. ebedev usuli bo'yicha divinil olish reaksiyasi tenglamasini yozing.
6. Quyidagi reaksiyada mahsulotni chiqishi 92% ni tashkil qiladi. Nima uchun? Tushintiring.



7. Quyidagi reaksiyalarni bajaring va hosil bo'lgan mahsulotlarni sistematik nomenklaturada nomlang.

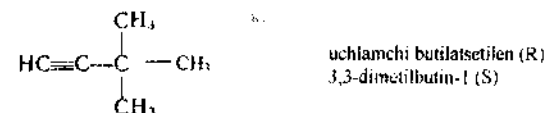
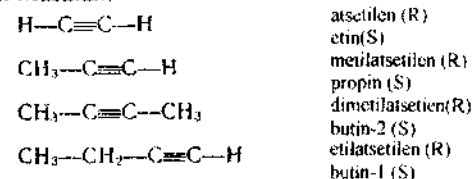


8. Pentadien 1, 4 ni ozonoliz reaksiya sxemasini yozing.
9. Izoprenni polimerlanish orqali sintetik kauchuk hosil qilish reaksiya tenglamasini yozing.
10. Butadien 1, 3 ni stiroil $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ bilan sopolimerlanish reaksiya tenglamasini yozing.

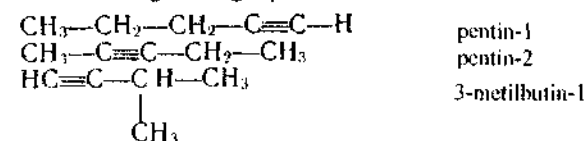
ATSETILEN QATORIDAGI UGLEVODORODLAR (ALKINLAR)

Tarkibida uch bog' tutgan uglevodorodlar atsetilen qatoridagi to'yinmagan uglevodorodlar yoki alkinlar deyiladi. Bu birikmalarning umumiy formulasi diyen uglevodorodlarikiga o'xshashdir $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Ular ham gomologik qatorga ega bo'lib, birinchi vakili atsetilendir $\text{CH}\equiv\text{CH}$ yoki C_2H_2 .

Nomenklaturasi. Ratsional nomenklaturaga ko'ra hamma atsetilen qatoridagi uglevodorodlarni atsetilening hosilalari deb qaraladi va radikallar nomiga atsetilen so'zi qo'shib o'qiladi. Sistematik nomenklaturaga ko'ra atsetilen qatoridagi uglevodorodlarni to'yingan uglevodorod deb qarab, ularning nomidagi «an» qo'shimchasi «in» qo'shimchasi bilan almashtiriladi va uch bog' qaysi ugleroddan so'ng boshlansa, shu uglerodning raqami qo'yib o'qiladi. Zanjirdagi uglerod atomini raqamlash uch bog' qaysi tomonga yaqin bo'lsa, shu tomondan boshlanadi. Masalan:

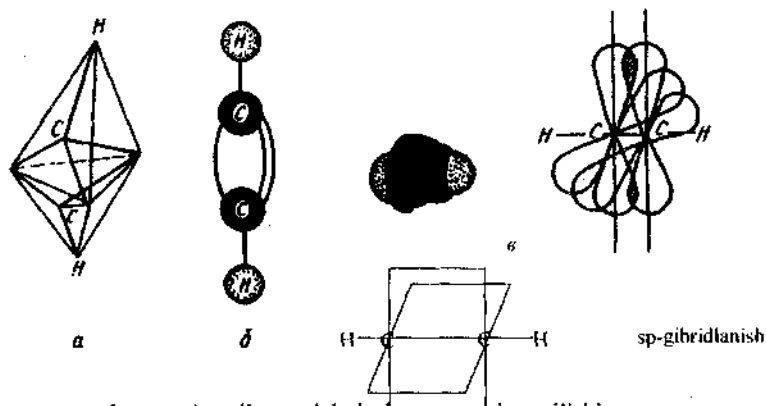


Izomeriyasi. Alkinlarning izomerlar uch bog'ning joylashgan o'rniga va uglerod sketining holatiga qarab har xil bo'ladi. Masalan:



Atsetilen molekulasidagi uch bog' bitta σ va ikkita π -bog'dan tashkil topgan bo'lib, undagi uglerod atomlari uchinchi valentlik holatda bo'ladi. Atsetilen molekulasidagi to'rtta atom bir chiziqda joylashgan

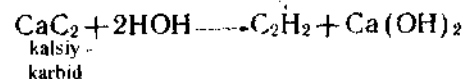
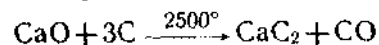
bo'lib, bitta sathda yotadi. Har bir uglerod atomida ortib qolgan ikkita P - elektronlar orbitalari bir-birini perpendikular tekislikda qoplaydi (5-rasm).



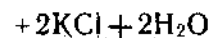
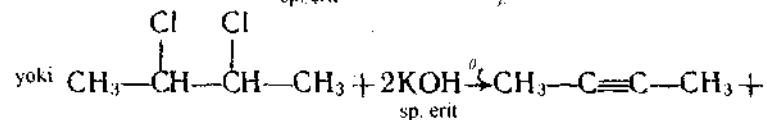
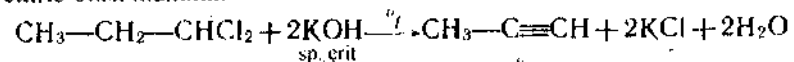
5-rasm. Atsetilen molekulasining tuzilishi: a - tetraedr shaklida, b - shar-sterjen ko'rinishi, v - Styuart-Brigleb modeli bo'yicha ko'rinishi.

Olinish usullari. Alkinlarni asosan quyidagi usullardan foydalanib olish mumkin.

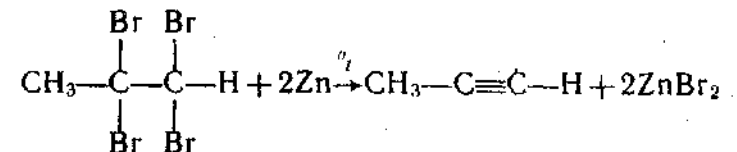
1. So'ndirilgan ohakni ko'mir bilan birga elektr pechkada 2500°C da qizdirib olingan kalsiy karbidga suv ta'sir ettirib olish mumkin:



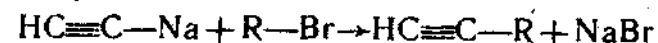
2. Ikkita galogenli uglevodorodga ishqorning spirtli eritmasini ta'sir ettirib olish mumkin:



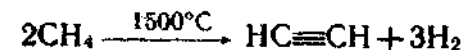
3. Tetragalogenli alkanlarga rux metalini ta'sir ettirib degalogenlab olish mumkin:



4. Atsetilenni alkilab atsetilenning gomologlarini olish mumkin. Buning uchun dastlab atsetilenning metalli hosilasi olinadi, so'ngra unga istalgan galogenalkan ta'sir ettiriladi:



5. To'yingan uglevodorodlarni krekninglab, atsetilenning gomologlarini olish mumkin:



Fizik xossasi. Atsetilen, metilatsetilen, dimetil- va etil- atsetilenlar oddiy sharoitda - gaz, C₅H₈ dan C₁₅H₂₈ gacha bo'lgan gomologlari suyuqlik, undan yuqorilari esa qattiq moddalardir. Ularning suyuqlanish va qaynash temperaturallari molekular massasi ortib borishi bilan ortib boradi. Alkinlar suvda erimaydi, lekin aromatik va boshqa organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

IQ - spektrda uchbog' 2300-2100 sm⁻¹ oralig'ida aniqlanadi. UB-spektrda ajratilgan uch bog'li atsetilen qatoridagi uglevodorodlarning yutilish chizig'i 170-190 nm oralig'ida bo'ladi.

Kimyoviy xossasi. Atsetilen qatori uglevodorodlarining kimyoviy xossasi haqida so'z yuritishdan oldin uch bog'ning xususiyati haqida biroz to'xtalib o'tish zarurdir.

Atsetilen uglerod atomlarining yadrolari orasidagi masofa 0,1203 nm bo'lib, etilen (0,133 nm) va etannikidan (0,154 nm) kichik hisoblanadi. Bundan tashqari, atsetilendagi uch bog'ning bog'lanish energiyasi 810 kJ/mol bo'lganda, etandagi bitta C-C bog'ning bog'lanish energiyasi 348 kJ/mol ga teng. Uchta yakkabog'ning bog'lanish energiyasi 1044 kJ/mol. Demak, atsetilendagi uch bog' uchta yakkabog'

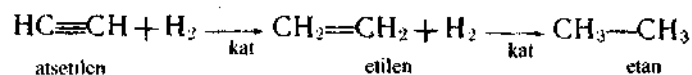
yig'indisidan tashkil topgan emas, unda bitta σ -bog', ikkita bir-biriga perpendikular joylashgan π -bog' bor.

Atsetilendagi C-H bog'larini hosil qilishda s elektronning hissasi katta bo'lib, bunda gibrid elektronlar yadroga ancha yaqin joylashadi. Shuning uchun bu elektronlar elektrofillar (galogenlar) ishtirokida boradigan kimyoviy reaksiyalarga qiyinroq kirishadi. Ikkinchidan, atsetilen molekulasidagi atomlar bir chiziqda (sathda) yotganligi uchun undagi uglerod yadrolariga nukleofil reagentlar (suv, spirt va boshqalar) osongina hujum qilishi mumkin. Atsetilendagi p-elektronlar orbitallari bir-birini etilendagiga nisbatan kuchliroq qoplagan. Shuning uchun atsetilendagi π -bog' etilendagiga nisbatan mustahkamdir. Demak, alkinlar elektrofil biriktirib olish reaksiyalariga etilen qatoridagi uglevodorodlarga qaraganda qiyinroq kirishadilar. Atsetilendagi C-H bog'lar alken va alkanlarga nisbatan ancha kuchli qutblangan bo'ladi va uglerod atomining elektrmanfiyligi oshib boradi, ya'ni uning kislotali xossasi ham biroz kuchliroq bo'ladi. Etanning dissotsilanish konstantasi $<10^{-40}$, etilenniki $\sim 10^{-40}$, atsetilenniki -10^{-22} ga teng.

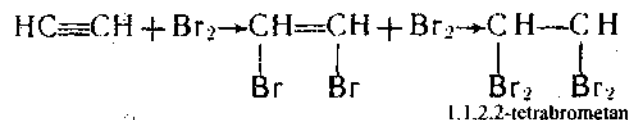
Atsetilen qatoridagi uglevodorodlar (alkinlar) birikish, almashinish, oksidlanish, polimerlanish va karbonil guruhli birikmalar bilan kondensatsiya reaksiyalariga kirishish qobiliyatiga egadir.

Birikish reaksiyasi

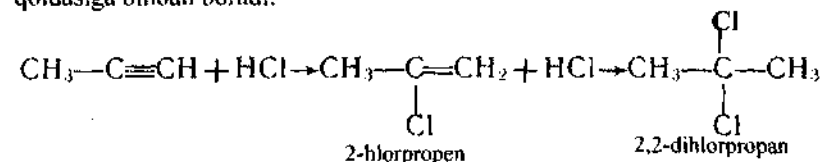
a) Hidrogenlash. Alkinlar Ni, Pt, Pd metallarni katalizatorligida vodorodni oson biriktirib oladi. Bunda oldin alkenlar, keyin alkanlar hosil bo'ladi:



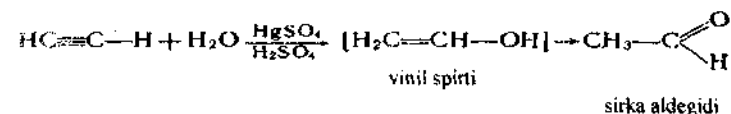
b) Galogenlash. Alkinlar ham alkenlarga o'xshab o'ziga galogenlarni biriktiradi. Bu reaksiya etilenga qaraganda biroz sekinroq boradi:



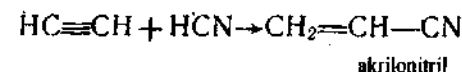
v) Galogenvodorodni biriktirish. Bu reaksiya Markovnikov qoidasiga binoan boradi:



g) Suvni biriktirish. Bu reaksiyani M.G. Kucherov (1881) reaksiyasi deyiladi. Atsetilen sulfat kislotasi yoki uning tuzi ishtirokida osonlik bilan suvni biriktiradi. Dastlab beqaror bo'lgan vinil spirti hosil bo'ladi, so'ngra tezda ichki atomlarni qayta guruhlanishi natijasida sirka aldegid hosil bo'ladi:

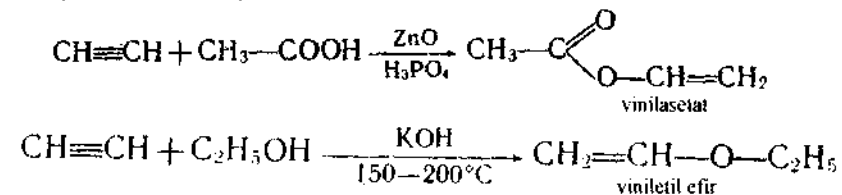


d) Vodorod sianidni biriktirish. Bu reaksiya katta ahamiyatga ega bo'lib, undan sanoatda akrilonitril monomerini olishda foydalaniladi:



Akrilonitril to'qimachilik sanoatida asosan sintetik tola - nitron tolasini olishda ishlatiladi. Bu tola mineral moylarga va benzina chidamlidir.

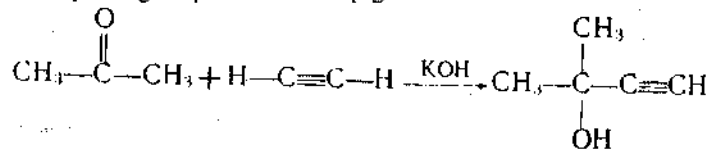
ye) Alkinlar organik kislotasi va spirtlarni biriktirib, murakkab va oddiy efirlarni hosil qiladilar:



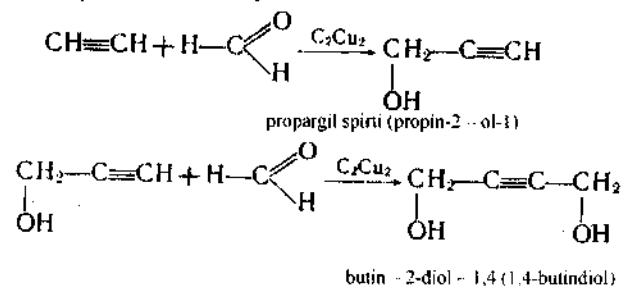
Vinilatsetat polivinilatsetat olish uchun monomer hisoblanadi.

Vinil efirlarni hosil qilishni birinchi bo'lib A.E. Favorskiy (1898 y.) o'rgangan. Shuningdek, A.E. Favorskiy (1900 y.) atsetilen bilan

aldegid va ketonlarni o'zaro kaliy ishqori katalizatorligida reaksiyaga kiritib, to'yinmagan spirtlarni hosil qilgan:



j) Reppe 1925 yilda sanoat miqyosida atsetilenni mis atsetilenid katalizatorligida formaldegid bilan biriktirib, ikki xil birikma – propargil va butindiol spirtlarini sintez qiladi:

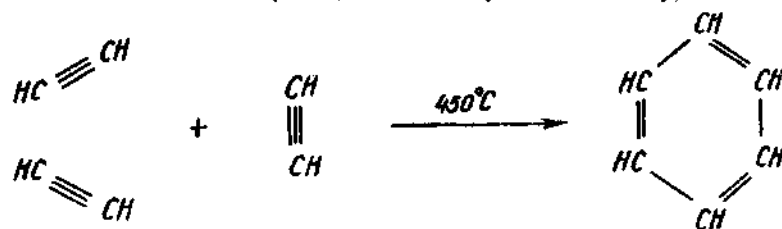


Propargil spirti glitserin olishda ishlatilsa, 2-butin diol-1,4 dan tetragidrofuran olinadi, undan esa o'z navbatida butadiyen-1,3 dan adipin kislotaga olish mumkin.

Polimerlanish reaksiyasi

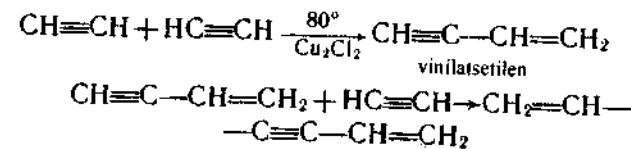
Atsetilen qatoridagi uglevodorodlar reaksiya sharoitlariga qarab polimerlanish reaksiyalariga kirishishlari mumkin.

a) atsetilenni 450°C da aktivlangan ko'mir ustidan o'tkazilsa, u trimerlanib benzol hosil qiladi (N.D. Zelinskiy B.A. Kazanskiy):

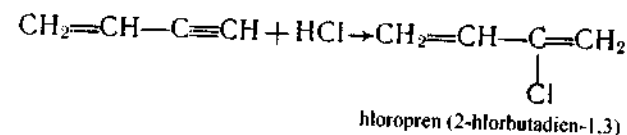
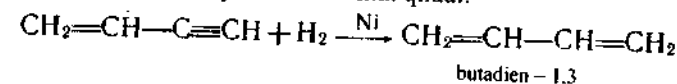


b) atsetilenni 80°C da Cu₂Cl₂ va NH₄Cl ning HCl dagi eritmasidan

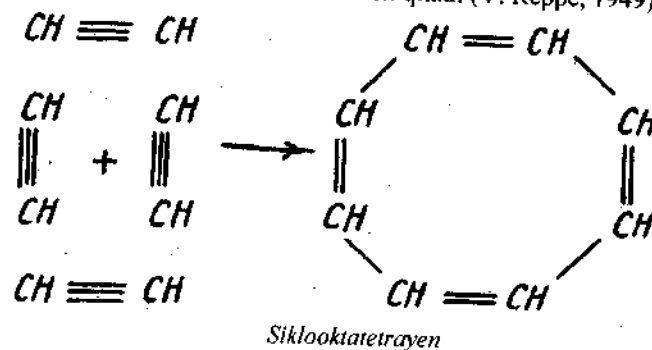
o'tkazilsa, oldin dimer-vinilatsetilen, so'ngra trimer-divinilatsetilen hosil bo'ladi:



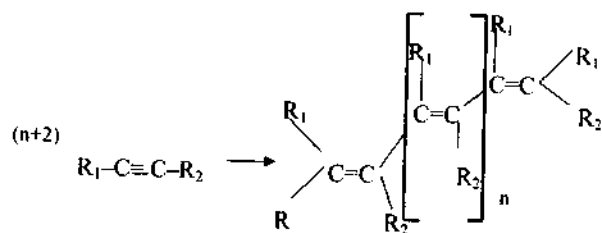
Vinilatsetilenga vodorod ta'sir ettirsak divinil, vodorod xlorid ta'sir ettirsak, xloroprenlar hosil bo'ladi. Bularning ikkalasi ham sun'iy kauchuk olishda xom ashyo bo'lib xizmat qiladi:



v) atsetilen 20 atm. bosimda nikel komplekslarini Ni(CN)₂ katalizatorligida polimerlanib, siklooktatetrayen va boshqa aromatik xususiyatga ega bo'lgan birikmalarni hosil qiladi (V. Reppe, 1949):

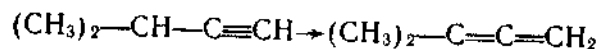
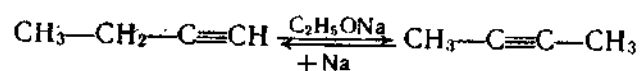


Atsetilen qatoridagi uglevodorodlar metallorganik katalizatorlar ishtirokida polimerlanadilar:



Izomerlanish reaksiyasi

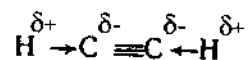
Atsetilen qatoridagi uglevodorodlar izomerlanish reaksiyalariga uchraydi, bunda molekuladagi uchbog' siljiydi yoki ikkita qo'shbg' hosil qiladi:



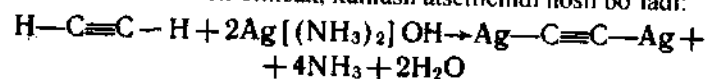
Izomerizatsiya jarayoni A.E. Favorskiy tomonidan kashf etilgan bo'lib, asosan, uglevodorodlar katalizator ishtirokida qizdirilganda sodir bo'ladi.

Almashinish reaksiyasi

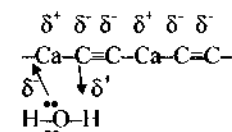
Atsetilendagi vodorodlar metallar (Na, Ag, Cu, Zn va boshqalar) bilan almashinib, atsetilenidlarni hosil qiladi. Buning asosiy sababi atsetilendagi uglerod atomining yuqori elektromanfiyligidadir:



Atsetilen suvga nisbatan kuchsiz «kislota», lekin ammiakka nisbatan kuchliroq hisoblanadi. Shuning uchun, atsetilenga kumush oksidining ammiakli eritmasini ta'sir ettirsak, kumush atsetilenidi hosil bo'ladi:

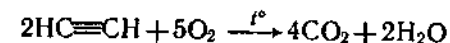
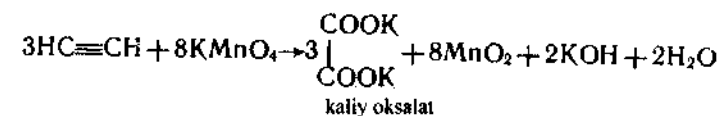


Ba'zan atsetilenidlar karbidlar deb ham yuritiladi. Masalan, kalsiy karbidining tuzilishi



Oksidlanish reaksiyasi

Atsetilen uglevodorodlar oson oksidlanadi. Kuchli oksidlovchilar ta'sirida reaksiya undagi uch bog'ning qisman yoki to'la uzilishi hisobiga boradi:

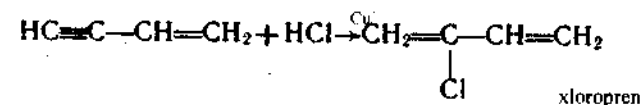


Atsetilen kislorodda yorug' alanga hosil qilib yonadi. Shuning uchun ilgarilari atsetilendan yorug'lik manbai sifatida ham foydalanilgan.

Ayrim vakillari

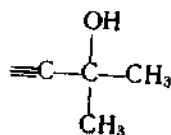
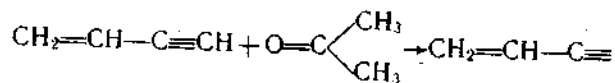
Atsetilen $HC \equiv CH$ – rangsiz gaz, $-81,8^{\circ}C$ da suyuqlanadi, bir oz hidli, havodagi kislorod bilan yonganda 1326 KJ/mol issiqlik beradi va temperatura $2800^{\circ}C$ ga yetadi. Shuning uchun atsetilening 30% ga yaqini avtogen payvandlashda va metallarni qirqishda ishlatiladi. Atsetilening qolgan 70% ni kimyo sanoatida har xil sintetik birikmalar (akrilonitril, etil spirti, sirka kislotasi, vinil xlorid va hokazo) olishda ishlatiladi.

Vinilatsetilen $CH_2=CH-C \equiv CH$ – gaz bo'lib, $+5^{\circ}C$ da qaynaydi. Vinilatsetilen vodorod xloridni o'ziga biriktirib, sintetik kauchuk sanoati uchun muhim monomer hisoblangan xloropren olinadi:



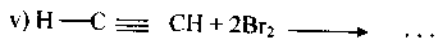
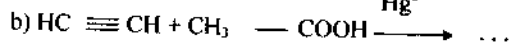
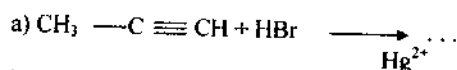
Vinilatsetilen ketonlar bilan reaksiyaga kirishib, to'yinmagan

spirtlarni hosil qilishi mumkin. Ular o'z navbatida boshqa organik birikmalarni sintez qilishda ishlatiladi:

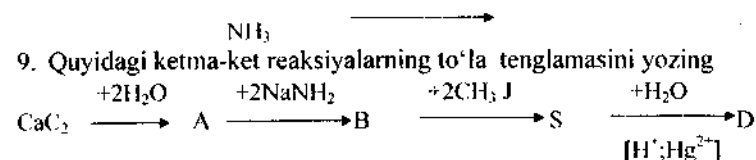
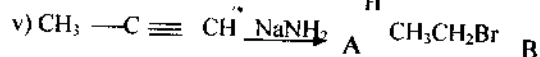
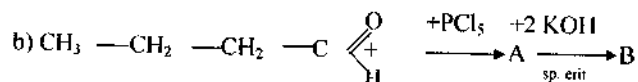
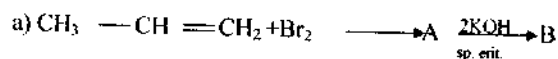


Savol va masalalar

1. Atsetilendagi uglerod atomlarining uchlamchi valentli holatini tushuntiring.
2. Atsetilendagi σ va π bog'larni tuzilishini tushuntiring?
3. Atsetilen uglevodorodlarini nomenklaturasi va izomeriyasi haqida nimalarni bilasiz?
4. Atsetilenni olinish usullariga ikkita misol keltiring.
5. Atsetilen va uning hosilalari sanoatda qayerlarda ishlatiladi?
6. Atsetilendan trixloretilen hosil qilish reaksiya tenglamasini yozing.
7. Quyidagi reaksiyalarni bajaring.



8. Quyidagi reaksiyalardan hosil bo'lgan alkinlarni nomlang.

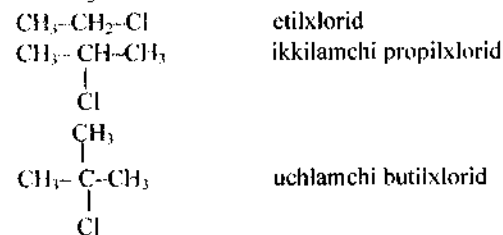


10. C₅H₈ ni tuzilish formulasini yozing, agarda u mis oksidini ammiakli eritmasi bilan qizil cho'kma bersa va kaliy permanganat bilan oksidlanganda izomoy kislotasini hosil qilsa.

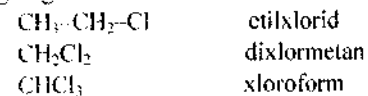
II BOB

ALIFATIK UGLEVODORODLARNING GALOGENLI HOSILALARI

Bitta galogenli to'yingan uglevodorodning hosilalari. Uglevodorod molekulasidagi bir yoki bir nechta vodorod atomlarining galogen (flor, xlor, brom, yod) atomlariga almashinishidan hosil bo'lgan birikmalarga galogenli uglevodorodlar deyiladi. Ularning umumiy formulasi C_nH_{2n+1}X (X-galogen). Galogenlarning zanjirda joylashgan o'rniga qarab hosilalar birlamchi RCH₂-X, ikkilamchi R₂CH-X va uchlamchi R₃C-X bo'ladi. Masalan:

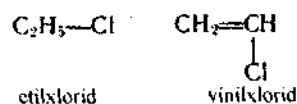


Uglevodorodlarning galogenli hosilalari molekuladagi galogen atomining soniga qarab monogalogenli, digalogenli va hokazo poligalogenli bo'lishi mumkin:



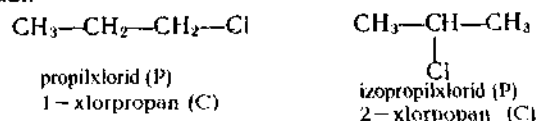
Radikallarning tuzilishiga qarab, galogenli uglevodorodlar to'yingan

va to'yingmagan bo'ladi:



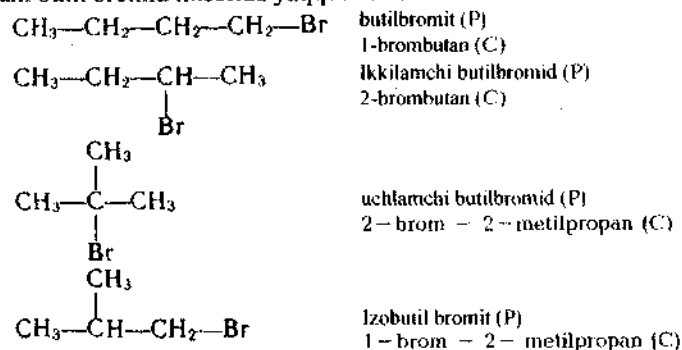
Nomenklaturasi va izomeriyasi

Bitta galogenli uglevodorodlar ratsional va sistematik nomenklatura bo'yicha nomlanadi. Ratsional nomenklaturada radikallar nomiga galogen nomi qo'shib o'qiladi. Sistematik nomenklaturada asosiy zanjirdagi galogen bog'langan uglerodga raqam qo'yib, galogen va uglevodorodning nomi o'qiladi:



Galogenli uglevodorodlarning izomerlar soni ularga to'g'ri keladigan uglevodorodlarning izomerlar sonidan ko'p bo'ladi, chunki ularning izomerlari, galogenlarning joylashgan o'rniga va uglevodorod zanjirining tuzilishiga qarab har xil bo'ladi.

Buni butil bromid misolida yaqqol ko'rishimiz mumkin:

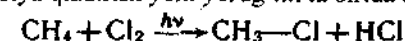


Demak, C₄H₉Br ni to'rtta izomeri mavjud ekan.

Olinish usullari

Bitta galogen almashgan uglevodorodlarni quyidagi reaksiyalardan foydalanib, olish mumkin.

1. To'yingan uglevodorodlarni to'g'ridan-to'g'ri galogenlab olish mumkin. Bu reaksiya qizdirish yoki yorug'lik ta'sirida boradi.



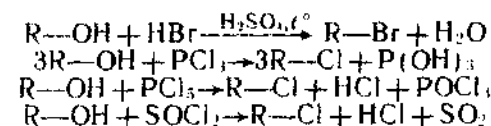
Reaksiyani davom ettirsak, uglevodoroddagi hamma vodorodlarni galogenga almashtirish mumkin.

Natijada di-, tri- va hokazo galogen almashgan uglevodorodlar olinadi. Xuddi shu reaksiyadan foydalanib, sanoatda xloroform CHCl₃ va uglerod (IV)-xlorid CCl₄ olinadi. Uglerod (IV)-xloridni yana uglerod sulfidga, surma (V)-xlorid katalizatorligida xlor ta'sir ettirib ham olish mumkin. Bular sanoatda va kimyo laboratoriyalarida erituvchi sifatida ishlatiladi:

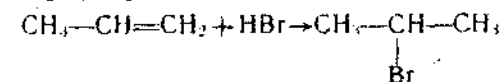


Reaksiyaga kirishish qobiliyatiga ko'ra galogenlarni quyidagi tartibda joylashtirish mumkin: F₂>Cl₂>Br₂>I₂.

2. Spirtlarga galogen vodorodlarni, fosfor (III)- va fosfor (VI)-xloridlarni hamda tionil xloridlarni ta'sir ettirib olish mumkin:

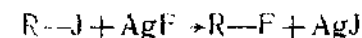


3. Alkenlarga galogen vodorodlarni biriktirib olish mumkin:



Bunda reaksiya Markovnikov qoidasiga muvofiq boradi.

4. Uglevodorodlarni fluorli hosilalarini olish uchun boshqa galogenli alkanlarni atsetonda eritib simob, kumush, kobalt va boshqa floridlar ta'sir ettiriladi:

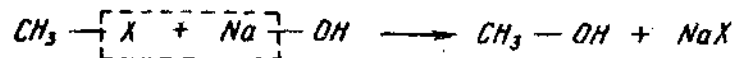


Fizik xossasi. Oddiy sharoitda metil, etil, propil va izopropil florid, metil va etilxlorid, shuningdek, metilbromid o'ziga xos hidli gazlardir, qoldiqanlari esa suyuqlikdir. Yuqori molekullari galogenalkanlar sariq rangli

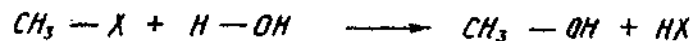
qattiq moddalardir. Gazsimon va suyuq galogenli birikmalar sof holda rangsiz bo'lib, chiroyli alanga berib yonadi, ularning ko'pchiligi narkotik ta'sirga ega.

Kimyoviy xossalari. Galogenalkanlar, asosan galogen hisobiga nukleofil o'rin olish reaksiyasiga kirishib, har xil organik birikmalarni sintez qilishda ishlatiladi. Nukleofil o'rin olish reaksiyasi asosan eritmada boradi, chunki eritmada C-X bog'ining uzilish energiyasi kamroqdir.

Nukleofil o'rin olish reaksiyasiga galogenalkanlardan ishqorning suvli eritmasini yoki suvning o'zini ko'proq miqdorda ta'sir ettirib, spirt olish reaksiyasini misol qilib keltirish mumkin:

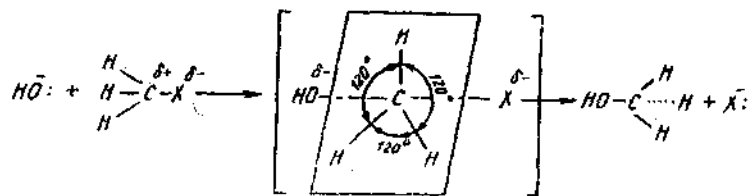


yoki



Bu reaksiyada manfiy zaryadli gidroksil guruh (nukleofil zarracha) galogenalkan molekulasining qisman musbat zaryadlangan uglerod tomoniga (brom joylashgan tomonga qarama-qarshi tomondan) hujum qiladi va natijada oraliq holat hosil bo'ladi.

Bunda uchta vodorod atomi (HO-C-X) bog' chizig'iga tik sathda yotadi:



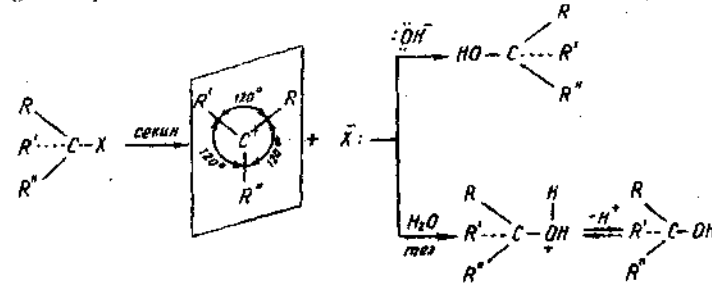
Oraliq holatda uglerod gidroksil bilan ham, galogen bilan ham qisman bog'langan bo'ladi, ya'ni C-OH to'la hosil bo'lmagan va C-X to'la uzilmagan bo'ladi. OH⁻ va X⁻ bir-biridan maksimal masofada joylashgan bo'ladi. Keyinchalik OH⁻ uglerod atomiga yaqinlashib, haqiqiy C-OH kovalent bog' hosil qiladi. Uglerod bilan galogen o'rtasidagi bog' esa to'liq uzilib, metil spirti hosil bo'ladi. Bu

reaksiyaning tezligi ikkala reagent (OH⁻ va R-X) ning konsentratsiyasiga bog'liqdir. Bu mexanizmga S_N2 - nukleofil bimolekular o'rin olish reaksiyasi mexanizmi deyiladi.

Etilbromidni gidrolizlanish reaksiyasi ham S_N2 mexanizm bo'yicha boradi, lekin uning tezligi nisbatan kichik bo'ladi.

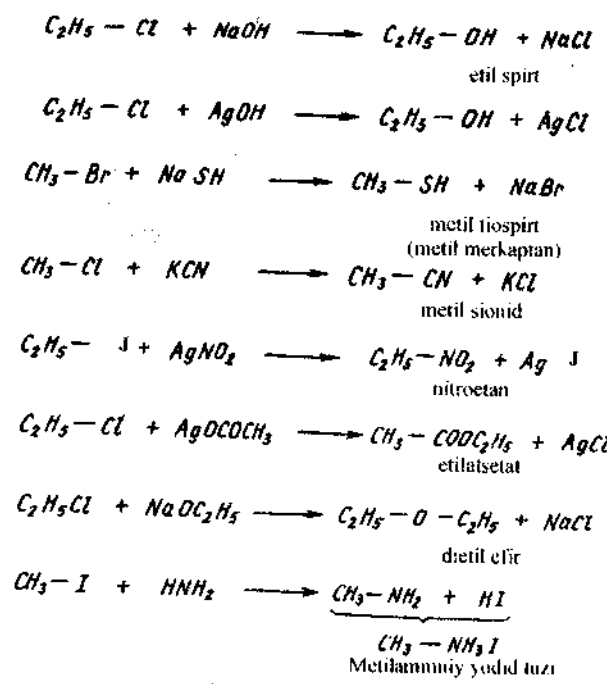
Uchlamchi galogenalkanlarning gidrolizlanishi S_N2 mexanizm bo'yicha bormaydi. Chunki ularda uchta alkil guruh galogenga qarama-qarshi bo'lgan tomonni to'sib, OH⁻ ning yaqinlashishini qiyinlashtiradi. Shuning uchun birinchi bosqichda uchlamchi galogenalkan uchlamchi karboniy kationiga va galogen anioniga

asta-sekin dissotsilanadi. Oraliq holatda C-Br bog' zaiflashadi va uglerod qisman musbat, brom esa qisman manfiy zaryadga ega bo'ladi:

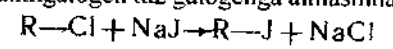


Bunda reaksiya tezligi faqat uchlamchi galogenalkaning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Bunday reaksiyani S_N1 - monomolekulyar nukleofil o'rin olish reaksiyasi deyiladi. Karboniy ionining hosil bo'lishi oraliq bosqichi S_N1 - o'rin olish reaksiyasining tezligini belgilaydi. Shuning uchun galogenalkanlarning reaksiyaga kirishish qobiliyati asosan karboniy ionlarining barqarorligiga bog'liq. Uchlamchi ugleroddagi radikallar qancha katta bo'lsa, karbokation ioni shuncha barqaror bo'ladi. S_N1 va S_N2 reaksiyalarning tezligiga erituvchining qutbliligiga ham bog'liq bo'ladi. Hosil bo'lgan ionlarning erituvchi (suv, spirt, aminlar) molekulalari tomonidan salvatlanishi S_N1 - reaksiyaning harakatlantiruvchi kuchi hisoblanadi. Erituvchining galogenalkanlarni salvatlantirish xususiyati ularni qutbliligiga bog'liqdir. Erituvchi qanchalik qutbli bo'lsa, galogenalkan molekulasining ionlanishi shuncha tez bo'ladi. Shunday qilib, erituvchini tanlab olish bilan nukleofil o'rin olish reaksiyasini xohlagan mexanizm bo'yicha olib borish mumkin.

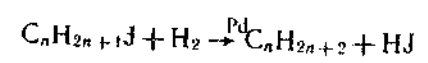
Quyida galogenalkanlardagi galogen atomining o'rin olish reaksiyasiga bir necha misollar keltiramiz:



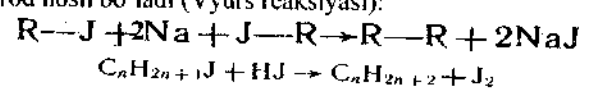
Alkilgalogenidlarga turli xil galogenli tuzlarning atseton eritmaları ta'sir ettirilganda, alkilgalogen tuz galogenga almashinadi:



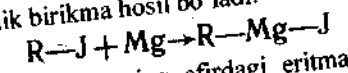
Bulardan tashqari, galogenalkanlar yana qaytarilish reaksiyasiga ham kirishadi:



Monogalogenalkanlarga natriy metali ta'sir ettirilsa, to'yingan uglevodorod hosil bo'ladi (Vyurs reaksiyasi):

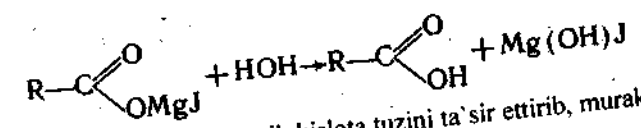
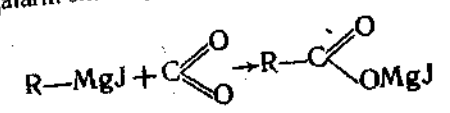


Galogenalkanlarning absolyut efirdagi eritmasiga magniy ta'sir ettirisa, magniyorganik birikma hosil bo'ladi:

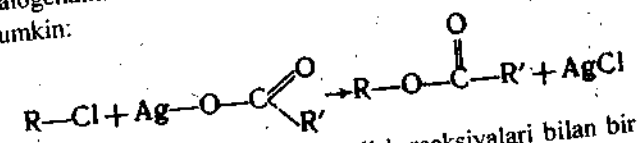


Magniy organik birikmaning efirdagi eritmasiga Grinyer reaktivi deyiladi. Bu reaktiv yordamida har xil organik birikmalar - kislotalar, spirtlar va boshqalarni sintez qilib olish mumkin.

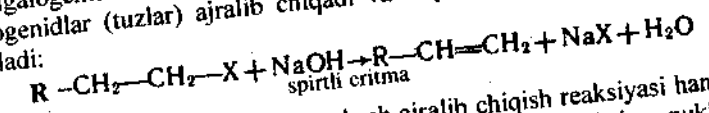
Masalan:



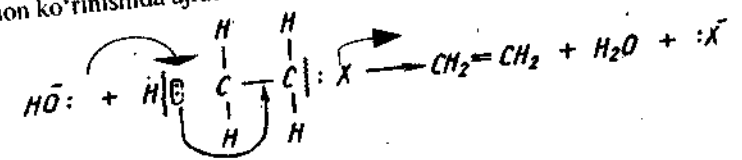
Galogenalkanlarga organik kislota tuzini ta'sir ettirib, murakkab efir olish mumkin:



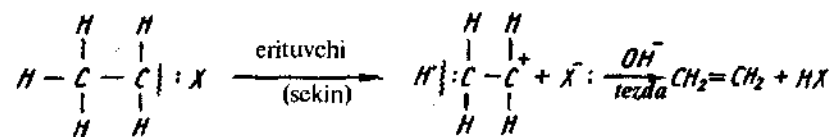
Galogenalkanlar nukleofil o'rin olish reaksiyalari bilan bir qatorda ko'pincha ajralib chiqish reaksiyalariga ham kirishadilar. Bunda bir molekula galogenalkandan birdaniga ikkita atom ajralib chiqadi. Masalan, alkilgalogenid molekulasidan (metil galogeniddan tashqari) metall galogenidlar (tuzlar) ajralib chiqadi va to'yinmagan uglevodorod hosil bo'ladi:



O'rin olish reaksiyasiga o'xshash ajralib chiqish reaksiyasi ham har xil mexanizm bo'yicha borishi mumkin. Ba'zida reaksiya nukleofil reagent (ishqor) ning hujumi bilan boradi. Bunda galogenalkan molekulasidan ajralayotgan proton reagent bilan bog'lanadi, galogen esa anion ko'rinishida ajralib chiqadi:



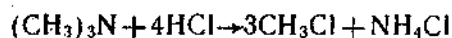
Vodorod ajralib chiqqach, qolgan juft elektron C-C da yangi bog' hosil qilishga o'tadi va natijada qo'sh bog' hosil bo'ladi. Bunday reaksiya mexanizmi E₂ bilan ifodalanadi. Reaksiya tezligi reagent bilan galogenalkanning konsentratsiyasiga bog'liq. Ajralib chiqish reaksiyasi oraliq mahsulot karbokation hosil qilish mexanizmi bilan ham borishi mumkin. Ya'ni:



Bunday reaksiya mexanizmi E1 bilan ifodalanadi va uning tezligi asosan galogenalkanning konsentratsiyasiga bog'liq. Bundan tashqari, ajralib chiqish reaksiyasining oson borishi uglevodorod radikalini tuzilishiga ham bog'liqdir.

Ayrim vakillari

Metilxlorid - CH₃Cl rangsiz gaz, suvda erimaydi, lekin organik erituvchilarda (spirtlar) yaxshi eriydi. Uni asosan metanni to'g'ridan-to'g'ri xlorlab olish mumkin. Undan tashqari, qand lavlagi turpini 300°C da quruq haydaganda ajralib chiqadigan trimetilaminga xlorid kislotaga ta'sir ettirib olish mumkin:

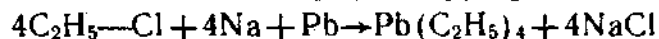


Metilxlorid kimyo laboratoriyalarida boshqa birikmalarga metil guruhini kiritishda (metillashda), tish jarrohligida og'riqni qoldirishda va muzlatgich agregatlarda muzlatgich agent sifatida ishlatiladi.

Metilbromid - CH₃Br gaz bo'lib, yog'ochni qayta ishlashda fumigant sifatida ishlatiladi.

Metilyodid - CH₃I o'ziga xos hidga ega bo'lgan og'ir suyuqlik bo'lib, yod osonlik bilan almashinish reaksiyasiga kirishgani sababli boshqa organik birikmalarni metillashda ishlatiladi.

Etilxlorid - C₂H₅Cl oson parlanadigan suyuqlik bo'lib, tetraetilqo'rg'oshinni olishda foydalaniladi. Benzinning oktan sonini oshirish uchun ishlatiladi. Tetraetilqo'rg'oshin quyidagicha olinadi:



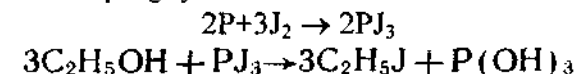
Etilxlorid tibbiyotda mahalliy narkoz sifatida ishlatiladi.

Etilbromid - C₂H₅Br 38°C da qaynaydigan suyuqlik, uni oddiy sharoitda etilsulfat kislotaga kaliy yoki natriy bromid ta'sir ettirib olish mumkin:



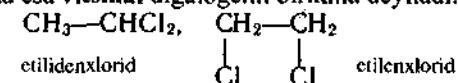
Etilbromid organik moddalarga etil guruhini kiritishda ishlatiladi. Bundan tashqari etilbromid benzinning oktan sonini oshiruvchi etil suyuqligi (tetraetilqo'rg'oshin bilan etilbromid aralashmasi)ni tayyorlashda asosiy komponent bo'lib xizmat qiladi. Etilbromid yana tish og'rig'ini to'xtatishda, mahalliy narkoz sifatida ham ishlatiladi.

Etilyodid - C₂H₅I 72°C da qaynaydigan o'ziga xos hidli og'ir suyuqlik. Uni etil spirtiga yod bilan fosfor ta'sir ettirib olinadi:



DI- VA POLIGALOGENLI TO'YINGAN UGLEVODORODLARNING HOSILALARI

To'yingan uglevodorod molekulasidagi ikkita va undan ko'p vodorod atomlarining galogenlarga almashinishidan hosil bo'lgan birikmalarga di- va poligalogenli hosilalar deyiladi. Agarda bitta uglerod atomidagi ikkita vodorod ikkita galogenaga o'rin almasha, **geminal** digalogenli birikma, ikkita yonma-yon uglerod atomidagi ikkita vodorod galogenaga olinganida esa **vitsinal** digalogenli birikma deyiladi. Masalan:



Di- va poligalogenli birikmalarni nomlashda, asosan radikallar nomiga to'g'ri keladigan galogen nomi qo'shib o'qiladi. Radikallar CH₂ < metilen; -CH₂-CH₂- etilen; CH₃-CH < etiliden deb nomlanadi. Masalan:

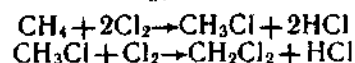
CH ₂ -Cl ₂	dixlorometan (C), metilenxlorid (T)
CH ₂ -Br ₂	dibrommetan (C), metilenbromid (T)
CH ₂ -I ₂	diyodmetan (C), metilenyodid (T)
CHCl ₃	trixlorometan (C), xloroform (T)
CCl ₄	tetraxlorometan (C), uglerod (IV)-xlorid (T)
CH ₃ -CHCl ₂	1,1-dixloroetan (C), etilidenxlorid (T)

CH ₂ Cl-CH ₂ -Cl	1,2-dixloretan (C), etilenxlorid (T)
CH ₂ Br-CH ₂ -CH ₂ Br	1,3-dibrompropan (C), trimetilen -bromid (T)
CCl ₃ -CCl ₃	geksaxloretan (C)

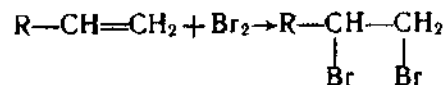
Olinish usullari

To'yingan di- va poligalogenli hosilalar asosan quyidagi usullardan foydalanib olinadi.

1. To'yingan uglevodorodlar yoki monogalogenli hosilalar yorug'lik ta'sirida galogenlanadi:

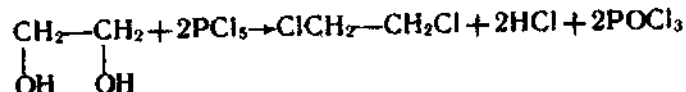
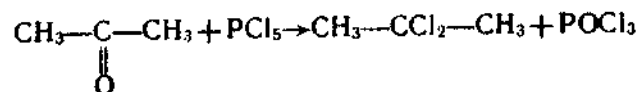
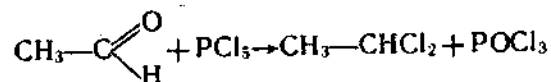


2. To'yingan uglevodorodlarga galogeni biriktirib olish mumkin:

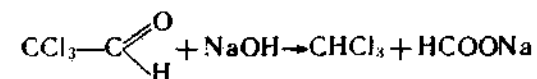
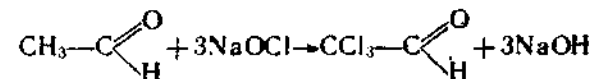
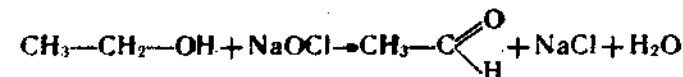


Bu usulda galogen yonma-yon turgan uglerod atomlariga bog'lanadi.

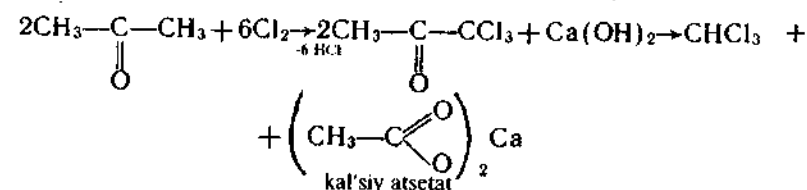
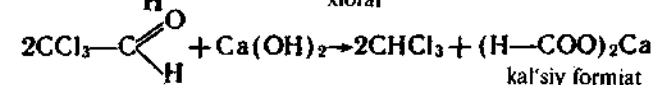
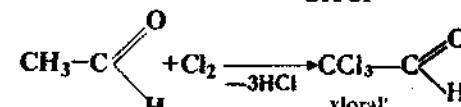
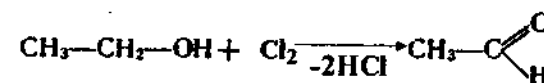
3. Aldegid, keton va ikki atomli spirtlarga fosfor V xlorid ta'sir ettirib olinadi:



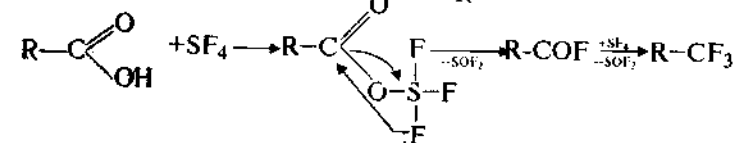
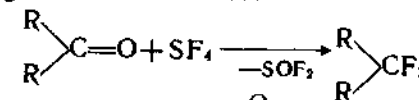
4. Sanoatda etil spirtiga yoki atsetonga xlorli ohak yoki natriy gipoxlorit ta'sir ettirib, poligalogenli hosila - xloroform olinadi:



Spirt yoki atsetonga xlor va ishqor ta'sir ettirib ham xloroform olish mumkin:

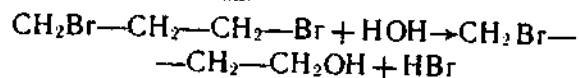


5. Di- va triflor hosilalami olish uchun aldegid, keton va kislotalarga tetraflor oltingugurt ta'sir ettirish kerak:

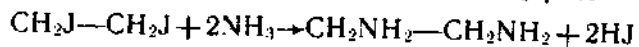
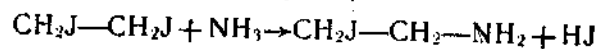
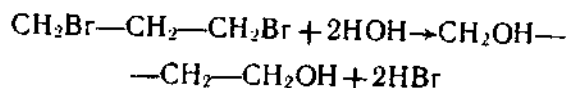


Fizik xossasi. Di- va poligalogenli hosilalar moysimon suyuqlik yoki qattiq moddalardir. Ular suvda erimaydilar, lekin spirtida, atsetonda va boshqa organik erituvchilarda yaxshi eriydilar.

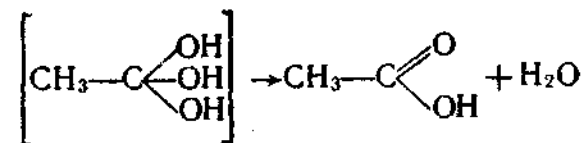
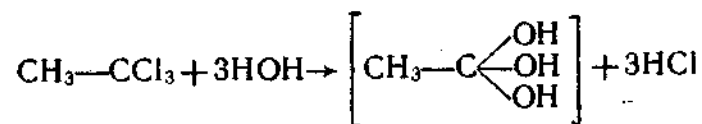
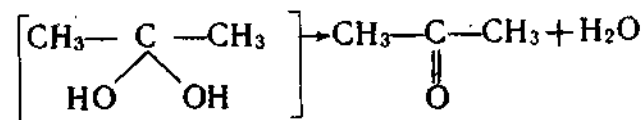
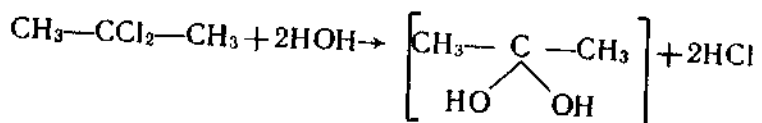
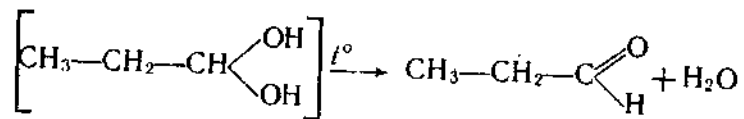
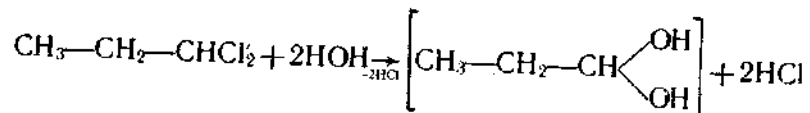
Kimyoviy xossasi. Di- va poligalogen almashgan uglevodorodlarning kimyoviy xossasi monogalogen hosilalarga o'xshash bo'lib, vitsinal birikmalarning galogen atomlari asta-sekin yoki birdaniga almashinishi mumkin. Masalan:



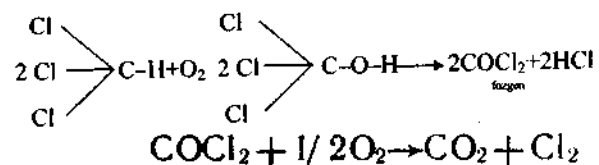
yoki



Geminal birikmalar kimyoviy reaksiyalarga kirishganda ularning galogen atomlari boshqa atom yoki atomlar guruhiga birdaniga almashinadi. Masalan, propilenxloridning gidrolizlanish reaksiyasini ko'rsak, bunda bitta uglerod atomida ikkita gidroksil guruh hosil bo'ladi. Bu birikma beqarorligi sababli biroz qizdirish natijasida aldegid va suvga parchalanadi:



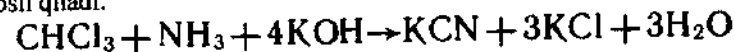
Ko'p galogenli hosilalardan xloroform havodagi kislorod va yorug'lik ta'sirida asta-sekin oksidlanib, zaharli gaz fosgenni hosil qiladi:



Xloroformdagi galogen atomlari osonlik bilan boshqa atom va guruh atomlariga almashinadi:



Xloroform o'yuvchi kaliy va ammiak ta'sirida sianit kislotasi hosil qiladi:



Ayrim vakillari

Etilenxlorid (1,2-dixloretan) $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ rangsiz zaharli suyuqlik bo'lib, $83,8^\circ\text{C}$ da qaynaydi, solishtirma og'irligi $1,26\text{g}/\text{sm}^3$. Dixloretan ko'pchilik organik erituvchilar bilan yaxshi aralashadi, u o'z navbatida

organik birikmalar (yog'lar, mumlar, smola, kauchuk va boshqalar)ni o'zida yaxshi eritadi. Shuning uchun dixloreten sanoatda asosan erituvchi sifatida ishlatiladi.

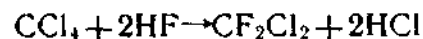
Metilen xlorid CH_2Cl_2 – rangsiz suyuqlik bo'lib, 42°C da qaynaydi, yonmaydi. Laboratoriya va sanoatda erituvchi sifatida ishlatiladi.

Difordixlormetan (freon-12) SF_2Cl_2 – oson suyuqlanuvchi gaz, turg'un birikma, yonmaydi, shuning uchun konditsionerlarda sovutuvchi reagent sifatida ishlatiladi.

Xloroform (trixlormetan) – CHCl_3 , rangsiz suyuqlik, $61,3^\circ\text{C}$ da qaynaydi, zichligi $1,498 \text{ g/sm}^3$ suvda erimaydi, spirt va efirda yaxshi eriydi. Xloroform smola, kauchuk, yog', alkaloid, sellulozaning ba'zi efiirlari va boshqa organik moddalar uchun erituvchi sifatida ishlatiladi.

Yodoform (triyodmetan) CHI_3 – o'tkir qo'lansa hidli kristall, 119°C da suyuqlanadi. Asosan tibbiyotda antiseptik modda sifatida qo'llaniladi.

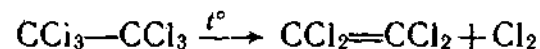
Uglerod (IV) – xlorid (tetraxlormetan) CCl_4 – yonmaydigan rangsiz suyuqlik, $76,5^\circ\text{C}$ da qaynaydi. Solishtirma og'irligi $1,58 \text{ g/sm}^3$. Yog'lar, moylar va smolalarni o'zida yaxshi eritadi. Oson yonadigan suyuqliklar alangasini o'chirishda ishlatiladi. Bundan tashqari, tetraxlormetan freon-12 sovutuvchi reagentlarni sintez qilishda xom ashyo sifatida keng qo'llaniladi:



Geksaxloreten CCl_6 – CCl_3 , $188,5^\circ\text{C}$ da suyuqlanmasdan bug'lanadigan, bosim ostida esa $187-188^\circ\text{C}$ da suyuqlanadigan kristall modda. Qishloq xo'jaligi zararkunandalarini yo'qotishda insektitsid modda sifatida va portlovchi moddalarni tayyorlashda ishlatiladi. Geksaxloreten olish uchun uglerod (IV)-xlorid aluminiy kukuni solingan va yuqori temperaturada qizdirilgan trubkadan o'tkazilishi kerak:



Geksaxloreten yuqori temperaturada qizdirilsa, xlor ajralib chiqib, tetraxloretilen hosil bo'ladi:



TO'YINMAGAN UGLEVODORODLARNING GALOGENLI HOSILALARI

To'yinmagan uglevodorodlar galogenli hosilalarining nomenklaturasi va izomeriyasi xuddi to'yingan uglevodorodlarning galogenli hosilalariga o'xshashdir. Bularda faqat qo'sh bog'ning

joylashgan o'rni, ya'ni qo'sh bog' boshlangan uglerod atomining va galogen atomi bog'langan uglerod atomining tartib raqami ko'rsatiladi. Masalan:

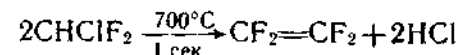
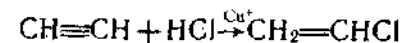
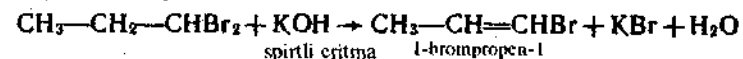
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	vinilxlorid (P), xloreten (C)
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	vinilidexlorid (P), 1,1-dixloreten (C)
$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	1,2-dixloreten (C)
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CHCl}$	1-xlorpropen-1 (C)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	allilxlorid (P), 3-xlorpropen-1 (C)
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$	4-brompenten-2 (C)
$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	tetraxloretilen (P) perxloretilen, tetraxloreten (C)
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{I}$	monoyodatsetilen (P), yodetin (C)

Etilenning galogenli hosilalarini bir valentli to'yinmagan radikal – vinil ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) bilan galogen birikshidan hosil bo'lgan deb qarash mumkin, ya'ni $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$, bu yerda X – galogen. To'yinmagan galogenli uglevodorodlarning ikkinchi vakili propilen galogenli hosilasini uch xil izomeriyasi bo'lishi mumkin.

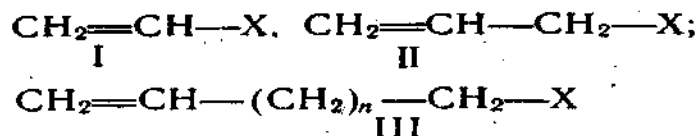
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CHCl}$	$\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}_2$
propilxlorid (1-xlorpropen-1)	izopropilxlorid (2-xlorpropen-1)	allilxlorid (3-xlorpropen-1)

Olinish usullari

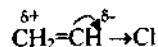
To'yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalarini quyidagi reaksiyalardan foydalanib, olish mumkin:



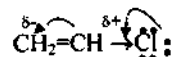
Kimyoviy xossasi. To'yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalari galogenning joylashgan o'rniga qarab uch xil – vinil, allil va ajratilgan turga bo'linadilar:



1-xil – galogen qo'sh bog' turgan uglerod atomiga bog'lanadi.
 2-xil – galogen qo'sh bog' yonidagi uglerod atomiga bog'lanadi.
 3-xil-galogen va qo'shbog' istalgan masofada joylashgan bo'ladi.
 Vinil turidan galogenalkenlardagi galogen atomi -I induksion ta'siri hisobiga qo'sh bog'ning π – elektronlari bulutini o'ziga tomon tortadi:



Bundan tashqari, galogen atomining +M – mezomer effekti qo'sh bog'ning π – elektronlari bilan ta'sirlashadi. Natijada vinilxloridni dipol momenti (1,44 μ) etilxloridnikidan (2,0 μ) kichik bo'ladi:

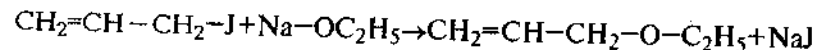
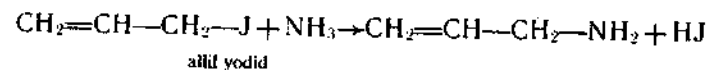


Buning hisobiga uglerod bilan galogen orasidagi masofa biroz qisqaradi (0,178 n.m.dan 0,172 n.m.gacha). Bular C-X bog'ida bog'lanishni oshiradi, uni qutblanishini kamaytiradi va kimyoviy reaksiyada galogen almashinish bormaydi $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}+\text{OH}^- \rightarrow$, galogen atomini reaksiyaga kirishish qobiliyatini pasaytiradi va nukleofil almashinish reaksiyasi bormaydi. Lekin, birikish reaksiyasi Markovnikov qoidasiga binoan boradi:



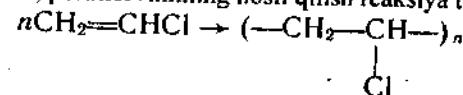
Buni quyidagicha tushuntirish mumkin. Ya'ni hosil bo'lishi mumkin bo'lgan karbokationlardan $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ yoki $\text{CH}_2-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ birinchisi ko'proq barqaror, chunki uning musbat zaryad qiymati galogen atomining juft elektronlari hisobiga kompensatsiyalanadi $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$:

Ikkinchi xil galogenli hosilalar, aksincha, galoid alkillarga nisbatan almashinish reaksiyalariga oson kirishadi. Masalan:



Uchinchi xil to'yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalaridagi galogen atomining xossasi kimyoviy nuqtayi nazardan galoid alkillardagi galogenning xossalaridan farq qilmaydi.

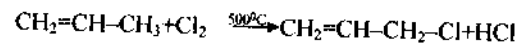
To'yinmagan galogenli hosilalar etilen qatoridagi uglevodorodlarga o'xshash elektrofil birikish, oksidlanish va boshqa xil reaksiyalarga kirishadilar. Bundan tashqari, birinchi xil to'yinmagan galogenli hosilalar polimerlanish reaksiyasiga oson kirishib, yuqori molekularli birikma hosil qiladilar. Masalan, polixlorvinilning hosil qilish reaksiya tenglamasi:



Ayrim vakillari

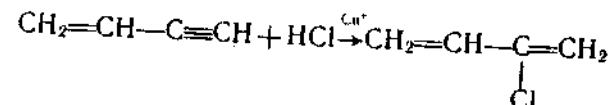
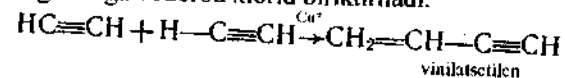
Vinilxlorid $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ – rangsiz gaz, oson polimerlanadi. Bu polimer izolatsiya materiallarini ishlab chiqarishda, patefon plastinkalar, suv o'tmaydigan plash va boshqa buyumlar tayyorlashda ishlatiladi.

Allilxlorid $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ rangsiz suyuqlik, 45°C da qaynaydi. Yuqori haroratda propilenni xlorlab olish mumkin:



Asosan allil spirt va sintetik glitserin olishda ishlatiladi.

Xloropren $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}_2$ 59°C da qaynaydigan suyuqlik bo'lib, sanoatda atsetilendan olinadi. Buning uchun oldin vinilatsetilen olinib, so'ngra unga vodorod xlorid biriktiriladi:

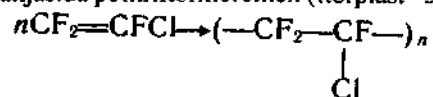


Xloropren oson polimerlanib, xloroprenli kauchuk hosil qiladi.

Trixloretilen $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ – zaharsiz, yonmaydigan suyuqlik, 87°C da qaynaydi, $d_4^{20} = 1,466$. Sanoatda erituvchi sifatida foydalaniladi. Ba'zan trixloretilen turli sintezlarda xom ashyo sifatida ham ishlatiladi.

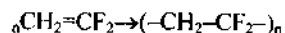
Tetraxloretilen (perxloretilen) $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ – zaharsiz suyuqlik, 120°C da qaynaydi, $d_4^{20} = 1,625$. Bu modda ham trixloretilenga o'xshash polimerlanish reaksiyasiga qiyin kirishadi.

Triflorxloretilen $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ – rangsiz gaz, -27°C da suyuqlanadi. Polimerlanishi natijasida politriflorxloretilen (florplast -3) hosil qiladi:



Politriflorxloretilenning viniliden florid bilan sopolimeri elastik bo'lib, forkauchuk guruhiga kiradi. Sanoatda politrifloretilendan konstruktorlik materiallarini zanglashdan saqlash maqsadida foydalaniladi.

Viniliden florid $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ – rangsiz gaz. Polimerlanish natijasida poliviniliden florid hosil qiladi:



Bu polimer issiqqa chidamli bo'lib o'zidan 150°C gacha bo'lgan issiqlikni o'tkazmaydi. Bundan tashqari, poliviniliden florid havoga va UB-nurlariga ham chidamlidir.

Tetraforetilen $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ – rangsiz gaz, minus $76,3^\circ\text{C}$ da suyuqlanadi. Tetraforetilen boshlagich ishtirokida polimerlanib, teflon polimerini hosil qiladi. Uning molekular massasi 50.000–200.000 bo'lishi mumkin. Bu polimer issiqqa, sovuqqa va kimyoviy reagentlarga o'ta chidamli, elektr tokini o'tkazmaydi. Shuning uchun teflon har xil buyumlar, qoplamalar, kimyoviy asboblari, izolatorlar va boshqalarni tayyorlashda ishlatiladi.

Savol va masalalar

1. Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi galogenli birikmalar deb qanday birikmalarga aytiladi? Misollar yozing.
2. Bir, ikki, uch va ko'p atomli galogenli birikmalarga ikkittadan misol keltiring.
3. To'yingan va to'yinmagan galogenli hosilalar deb qanday birikmalarga aytiladi?
4. Tarkibi $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ bo'lgan galogenli hosilani hamma izomerini yozing va nomlang.
5. Vitsinal va geminal galogenli birikmalarga misollar keltiring.
6. 2-xlorbutandan 2,2 – diyodbutanni qanday hosil qilish mumkin?
7. Atsetilendan vinilxlorid va trixloretilenni olish reaksiya tenglamalarini yozing.
8. Izobutil bromiddan uchlamchi butil spirti, uchlamchi butil atsetat va etil uchlamchi butil efirini qanday hosil qilish mumkin?
9. Tarkibi $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ bo'lgan birikmaning tuzilish formulasini yozing, agarda u KCN va AgOH bilan reaksiyaga kirishmaydi va vodorod bromid bilan 2,2 - dibrompropan hosil qiladi.
10. Quyidagi birikmalar: 1,2 dibrom 3-xlor propanni, 2,4 dixlor geksanni, propilendan olinish reaksiyalarini yozing.

III BOB

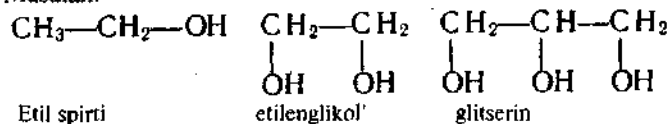
TARKIBIDA KISLOROD ATOMI BO'LGAN ALIFATIK BIRIKMALAR

Tarkibida kislorod atomi bo'lgan alifatik birikmalarga spirtlar, aldegid va ketonlar, karbon kislotalar, oddiy va murakkab efirlar kiradilar.

SPIRTLAR YOKI ALKANOLLAR

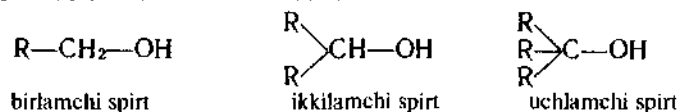
Uglevodorodlardagi bitta yoki bir nechta vodorod o'rniga «OH» – gidroksil guruhining almashinishidan hosil bo'lgan organik birikmalarga *spirtlar* deyiladi. Gidroksil guruhining soniga qarab spirtlar bir atomli, ikki atomli, uch atomli va hokazo ko'p atomli bo'lishlari mumkin.

Masalan:

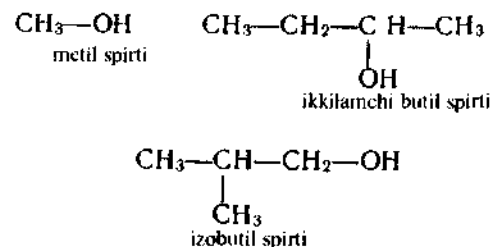


a) BIR ATOMLI TO'YINGAN SPIRTLAR

Bir atomli to'yingan spirtlarning umumiy formulasi $C_nH_{2n+1}OH$ yoki $R-OH$. Gidroksil guruhini qaysi uglerod atomiga boq'langanligiga qarab to'yingan bir atomli spirtlar ham birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi bo'lishlari mumkin. Masalan:

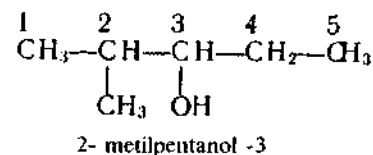
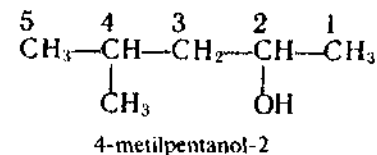


Nomenklaturasi. To'yingan bir atomli spirtlarni ratsional nomenklatura bo'yicha nomlaganda, uglevodorod radikallari nomiga spirt so'zi qo'shib o'qiladi. Masalan:

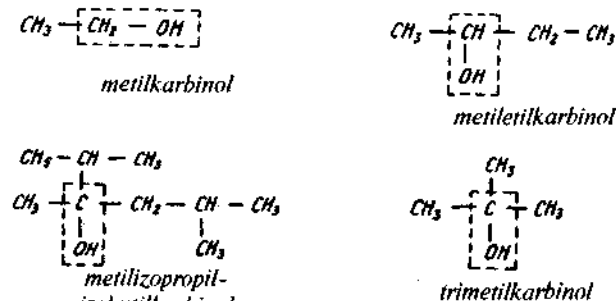


Sistematik nomenklaturaga ko'ra, spirtlarni nomlash uchun to'yingan uglevodorodning nomiga *-ol* qo'shimchasini qo'shib va gidroksil guruhi bog'langan uglerod atomining raqami qo'yib o'qiladi.

Raqamlash eng uzun zanjirdagi uglerod atomlari gidroksil guruhini joylashgan tomondan boshlanadi. Masalan:

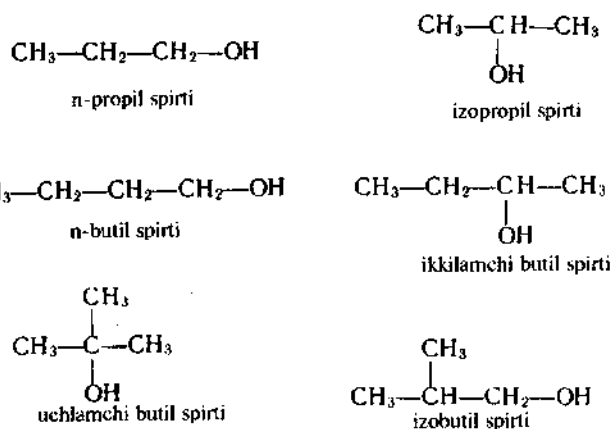


Ratsional nomenklatura bo'yicha to'yingan bir atomli spirtlarni metil spirtining hosilasi deb qaralib, karbinol deb nomlanadi:



Izomeriyasi. To'yingan bir atomli spirtlarning izomeriyasi gidroksil

guruhning joylashgan o'rniga qarab va uglevodorod radikalining tuzilishiga qarab har xil bo'lishi mumkin. Metil va etil spirtlarining izomerlari yo'q. Propil spirtida 2 ta, butil spirtida esa 4 ta izomer bo'lishi mumkin:



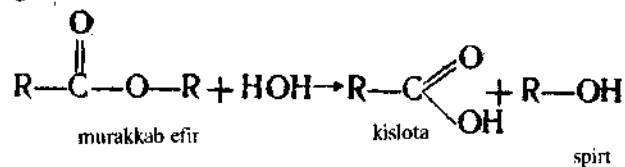
Spirtlarning molekular massasi ortib borishi bilan ularning izomerlar soni ham ortib boradi:

- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ da 8 ta izomer bo'lishi mumkin
- $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ da 17 ta izomer bo'lishi mumkin
- $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$ da 39 ta izomer bo'lishi mumkin
- $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$ da 507 ta izomer bo'lishi mumkin va hokazo.

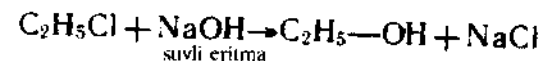
Olinish usullari. Bir atomli to'yingan spirtlar tabiatda asosan o'simliklarda, efir moylar tarkibida va muumlarda murakkab efir ko'rinishida uchraydi.

Sanoatda va kimyo laboratoriyalarda bir atomli to'yingan spirtlar asosan quyidagi usullardan foydalanib olinadi.

1. Har xil mevalar va muumlarda tarkibida uchraydigan murakkab efirlarni gidrolizlab, spirt va kislota olish mumkin:

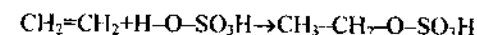


2. To'yingan uglevodorodlarning monogalogenli hosiltalarini ishqorning suvli eritmasi bilan gidroliz qilib olinadi:

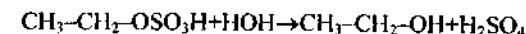


Xuddi shu usuldan foydalanib, istalgan birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirtlarni olish mumkin.

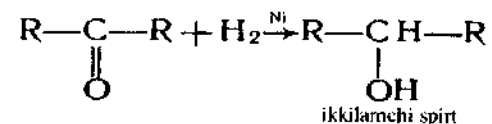
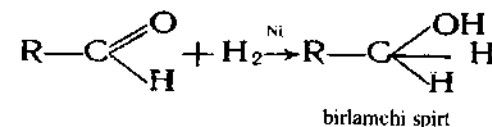
3. To'yingan uglevodorodlarga sulfat kislota katalizatorligida suv biriktirib olish mumkin. Bunda etilen oldin sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishib, etilsulfat kislotani hosil qiladi:



Hosil bo'lgan etilsulfat murakkab efiri suv bilan gidrolizlanib, yana sulfat kislota va spirt hosil bo'ladi:

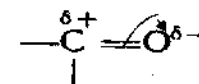


4. Aldegid va ketonlarni katalizatorlar ishtirokida vodorod bilan qaytarib olinadi:

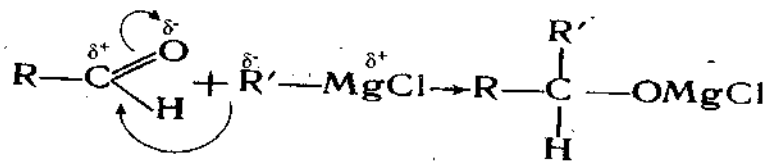


5. Aldegid, keton va murakkab efirlarga magniy-organik birikmalarni ta'sir ettirib, spirtlarni sintez qilish (Grinar reaksiyasi, 1902).

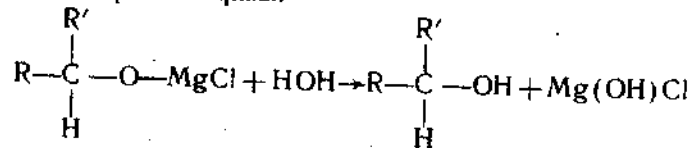
Aldegid, keton va murakkab efirlardagi karbonil guruhidagi elektron bulutlarning zichligi kislorod tomon siljigan bo'ladi, uni quyidagicha ifodalash mumkin:



Demak, uglerod atomida qisman musbat zaryad, kislorodga esa qisman manfiy zaryad paydo bo'ladi. Magniyorganik birikmalardagi radikal qoldig'i - R xuddi nukleofil zarracha kabi karbonil guruhidagi uglerod atomiga osongina birikadi:

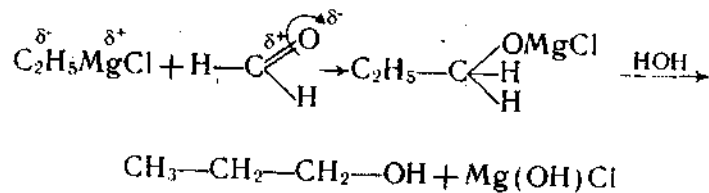


Hosil bo'lgan birikma - spirtni alkogolati tezda suv bilan gidrolizlanib, spirt hosil qiladi.

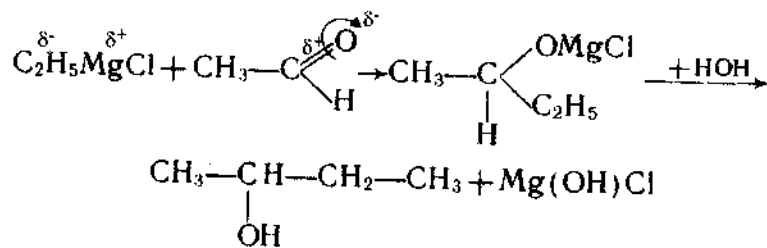


Grinyar reaktivi yordamida ayrim spirtlarning olinishini ko'rib chiqamiz.

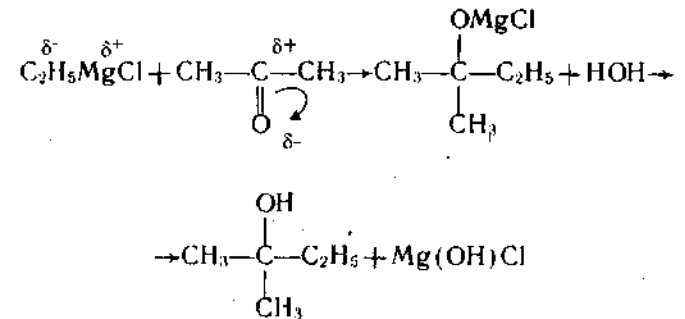
a) birlamchi spirtni faqat chumoli aldegidan sintez qilish mumkin:



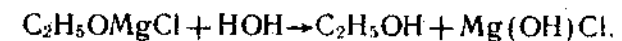
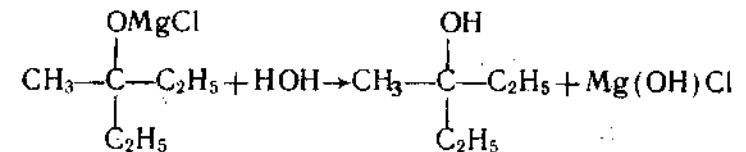
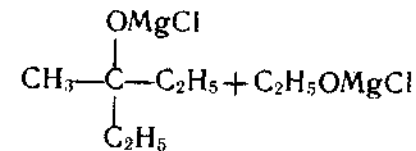
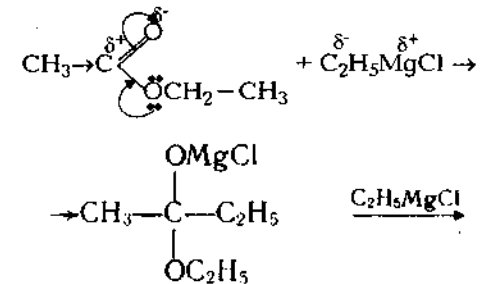
b) ikkilamchi spirtni aldegidan sintez qilish:



v) uchlamchi spirtni ketondan sintez qilish:

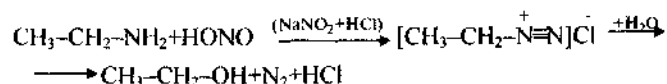


g) Murakkab efirlarga magniy organik birikmalarni ta'sir ettirib, keyin gidrolizlab uchlamchi spirtlarni hosil qilish mumkin:



6. Alifatik birlamchi aminobirikmalarga nitrit kislotaga ta'sir

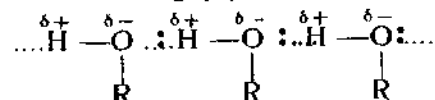
ettirilsa, beqaror alifatik diazobirikma hosil bo'ladi va oson parchalanadi, azot ajralib chiqadi. Hosil bo'lgan karbokation suv ta'sirida spirtga aylanadi.



Fizik xossasi. Bir atomli to'yingan spirtlardan C_1 dan C_{10} gacha oddiy sharoitda suyuqlik bo'lib, C_{11} dan yuqorilari qattiq moddalardir. C_1 dan C_3 gacha bo'lgan spirtlar suv bilan istalgan nisbatda aralashadi va o'ziga xos hidga ega bo'ladi.

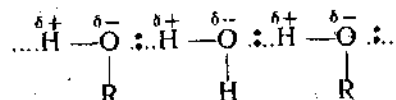
Spirtlarning qaynash harorati molekular massasi ortishi bilan ortib boradi. Normal spirtlar tarmoqlangan tuzilishdagi spirtlarga qaraganda yuqori haroratda qaynaydi. Bir xil uglerod atom soniga ega bo'lgan spirtlarning qaynash harorati uglevodorod yoki galogenli hositalarning qaynash haroratidan yuqori bo'ladi. Bu esa spirtlarda assotsiya hodisasi borligini bildiradi. Spirtlarning molekularlari o'zaro bir-biri bilan vodorod bog'lar yordamida bog'lanadi.

Vodorod bog'lar spirtning bitta molekulasidagi gidroksil guruhning vodorod atomi bilan ikkinchi molekuladagi kislorod atomining orasida juft elektronlari vujudga keladi. Bunday bog'lar kislorodning bog' hosil qilmagan juft elektronlari hisobiga paydo bo'ladi:



Vodorod bog'lanishlar spirtlarning fizik xossasiga ta'sir qiladi.

Spirtlar suyultirilganda vodorod boq'lanishi suv molekulasini bilan spirt molekulasini orasida hosil bo'ladi:

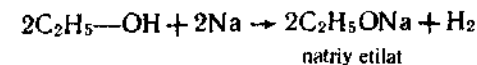


Bunda issiqlik ajralib chiqadi va umumiy hajmi biroz kamayadi. Masalan, 52 hajm spirtni 48 hajm suv bilan aralashsaksak, 100 hajm emas balki 96,3 hajmli spirt eritmasi hosil bo'ladi. Yuqori molekularli spirtlar suvda erimaydi, lekin organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

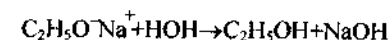
Erkin gidroksil guruhning valentli tebranishlari infra qizil spektrda 3670-3580 sm^{-1} oralig'ida xarakterli yutilish chiziq'ini beradi. Molekulalararo vodorod boq'lanishdagi hosil qilgan gidroksil guruh

tebranish to'lqinlarining chizig'i quyi sohada (3550-3450 sm^{-1}) ko'rinadi. Ichki molekular vodorod bog'lanish hosil qilgan spirtga esa (3200-2500 sm^{-1}) sohada yutilish to'lqinda ko'rinadi. Spirtlar ultrabinafsha nurni 150-200 nm oralig'ida yutadi.

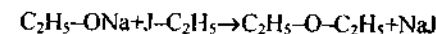
Kimyoviy xossalari. Bir atomli to'yingan spirtlar kimyoviy reaksiyaga asosan gidroksil guruhidagi vodorod va gidroksil guruhi hisobiga kirishadilar. Bundan OH guruh nechanchi uglerod bilan boq'langanligiga qarab xarakterlanadi. Spirtlarga ishqoriy metallar ta'sir ettirilganda reaksiya natijasida vodorod ajrarib chiqib, alkogolatlar hosil bo'ladi:



Alkogolatlar oq qattiq moddalar bo'lib, oson gidrolizlanadi:



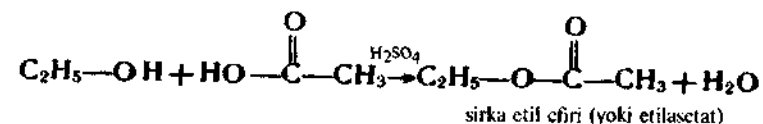
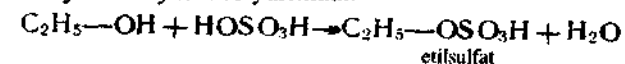
Alkogolatlar galogenalkanlar bilan reaksiyaga kirishib, oddiy eflarni hosil qiladi:



Yana oddiy eflarni olish uchun spirtlarning o'ziga suv tortib oluvchilar (konsentrlangan H_2SO_4 yoki H_3PO_4) bilan aralashtirib qizdirish kerak:

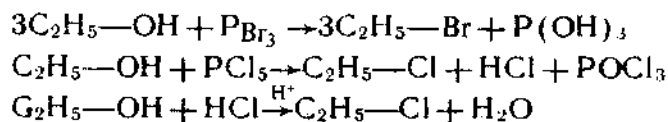


Spirtlarni mineral yoki organik kislotalar bilan aralashtirilsa, reaksiya natijasida murakkab efir hosil bo'ladi. Bunday reaksiya eterifikatsiya reaksiyasi deb yuritiladi:

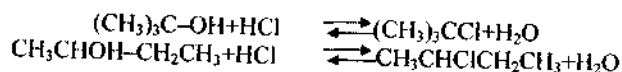


Murakkab efiga spirtning gidroksil guruhi vodorodning kislotaga qoldiq'iga - asilga almashinishidan hosil bo'lgan mahsulot deb qarash mumkin.

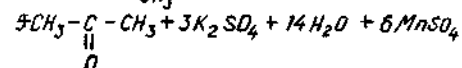
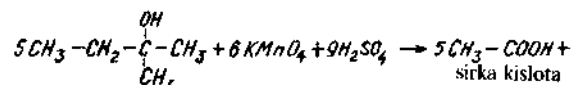
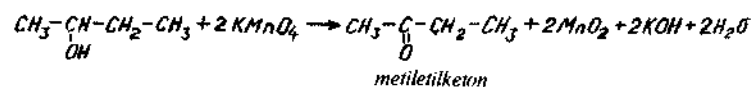
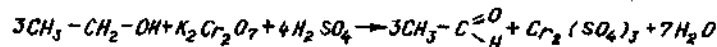
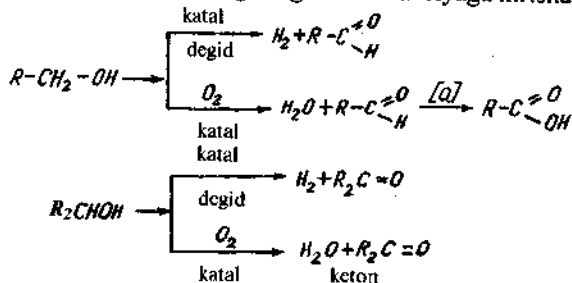
Agar spirtlarga fosforning galogenli birikmalarini yoki galogen kislotalar ta'sir ettirsak, OH- guruh hisobiga almashinish reaksiyasi ketadi:



Reaksiya ikkilamchi va uchlamchi spirtlar bilan osonroq ketadi.

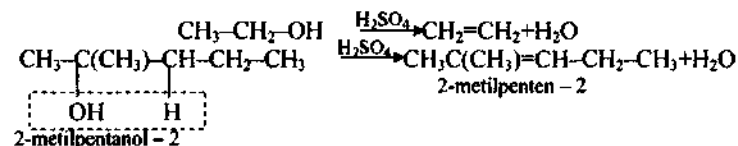


Spirtlar mis katalizatorligida havodagi kislorod bilan yoki $K_2Cr_2O_7$ va $KMnO_4$ bilan katalizatorlar ishtirokida $300-500^\circ C$ da qizdirilganda osonlikcha oksidlanadilar, natijada aldegid, keton va kislotalar hosil bo'ladi. Birlamchi va ikkilamchi, asosan uchlamchi spirtlar ancha qiyin oksidlanadilar. Bundan tashqari, spirtlar Cu, Ag, Ni, Co, Pt ustida $100-180^\circ C$ da qizdirilsa, degidrogenlash reaksiyaga kirishadi:



Spirtlar sulfat kislota bilan aralastirib qizdirilganda

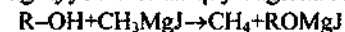
degidratlanadilar va natijada to'yinmagan etilen qatoridagi uglevodorodlar hosil bo'ladi:



Degidratlanish reaksiyasi uchlamchi, ikkilamchi va birlamchi spirtlar quyidagi qator bo'yicha boradi:



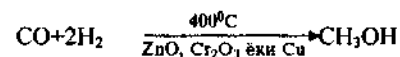
Spirtlar metilmagniyodid bilan quyidagicha reaksiyaga kirishadi:



Ajralib chiqqan CH_4 ning va spirtning miqdori aniqlanadi.

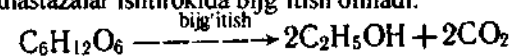
Ayrim vakillari

Metil spirti – metanol yoki yog'och spirti CH_3-OH – tiniq, rangsiz, o'ziga xos hidli, $64,5^\circ C$ qaynaydigan suyuqlik, yoq'ochni quruq haydab olinadi. Hozirgi vaqtda sun'iy usul bilan uglerod (II)-oksidni vodorod bilan aralastirib, rux, xrom oksidlari yoki misni katalizatorligida qizdirib olish mumkin:

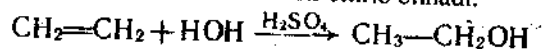


Metil spirti sanoatda chumoli aldegidi, polimer materiallari, lak va bo'yoqlarni eritishda erituvchi sifatida, bundan tashqari metillashda ham ishlatiladi. Metanol – zahardir. Shuning uchun u bilan ishlaganda nihoyatda ehtiyot bo'lish kerak. 1 ml metanol kishi ko'zini ko'r qiladi, undan ko'prog'i halokatga olib borishi mumkin.

Etil spirti – etanol – vino spirti C_2H_5OH – rangsiz, o'ziga xos hidli, $78^\circ C$ da qaynaydigan suyuqlik. Suv bilan istalgan nisbatda aralashadi. Spirt rektifikat spirt va eng toza spirt absolut spirt deyiladi. Etanol kimyo sanoatining ko'p tonnali mahsuloti bo'lib, asosan karbon suvlarni har xil fermentlar –diastazalar ishtirokida biyg'itish olinadi:

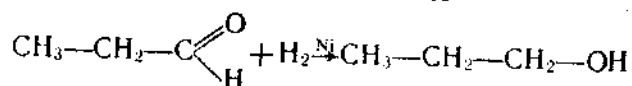
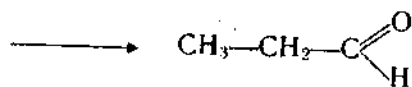
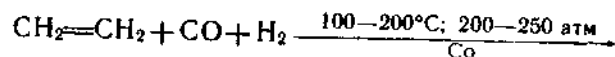


Hosil bo'lgan spirt vino spirti deyilib, asosan oziq-ovqat sanoatida ishlatiladi. Shuningdek, etil spirti sellulozani gidrolizlab olingan glukozadan ham olinishi mumkin. Bunday spirt gidroliz spirt deyiladi. Bu usul ancha qulay bo'lib, ko'p miqdorda oziq-ovqat xom ashyosini (kartoshka, buq'doy) iqtisod qilishga imkon beradi. Bundan tashqari, etil spirti etilenga kislota ishtirokida suv ta'sir ettirib olinadi:



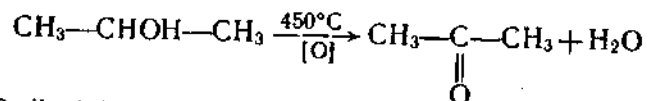
Etil spirti xalq xo'jaligining hamma sohalarida ishlatiladi. Chunki u to'qimachilik va yengil sanoat, tibbiyotda, parfumeriya sanoatida, sintetik kauchuk, bo'yoq va plastmassalarni olishda ishlatiladi.

n - propil spirti (propanol-1) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$. 97,2°Cda qaynaydigan suyuqlik bo'lib, svush moyidan olish mumkin. Undan tashqari, sintetik usul - oksosintez orqali, ya'ni etilenga to'g'ridan-to'g'ri uglerod (II)-oksidi va vodorod biriktirib olinadi:



n - propil spirti va uning murakkab efirlari asosan erituvchi sifatida ishlatiladi.

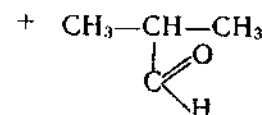
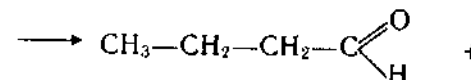
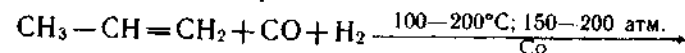
Izopropil spirti - (propanol-2) $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ 82,4°C da qaynaydigan suyuqlik. Suv bilan yaxshi aralashadi. Sanoatda asosan propilenni gidratatsiya qilib olinadi. Undan atseton olishda va erituvchi sifatida foydalaniladi:



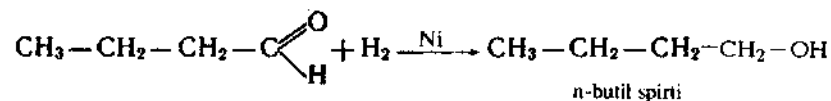
Butil spirti $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$. Uning to'rtta izomeri bo'lib, ularning hammasi olingan va tuzilish formulalari aniqlangan.

Normal butil spirti yoki butanol-1. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$. Suyuqlik bo'lib, 117,9°C da qaynaydi. *n* - butil spirti biokimyoviy usul bilan kraxmal, kletchatka va glukozaga fermentlar ta'sir ettirish bilan olinishi mumkin. Bundan tashqari, hozirda sanoatda propilenga uglerod

(II)-oksidi va vodorod hamda kobalt katalizatorligida, 150-200 atm. bosimi ostida 100-200°Cda qizdirib olinadi:

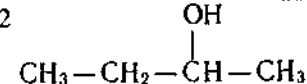


Hosil bo'lgan *n*-butanalni vodorod bilan gidrogenlanganda *n*-butil spirti hosil bo'ladi:

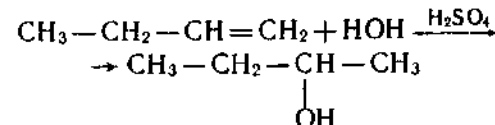


n-butil spirti va uning murakkab efirlari sanoatida lak va har xil smolalarni eritishda, moy aldegid va moy kislotasini olishda ishlatiladi.

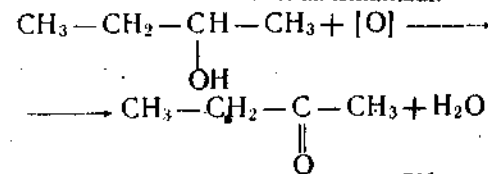
Ikkilamchi butil spirti yoki butanol-2



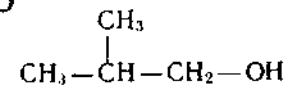
suvda kam eriydigan, 99,5°C da qaynaydigan suyuqlik bo'lib, butilenni suyuqlik bo'lib, butilenni sulfat kislota ishtirokida gidratlab olinadi:



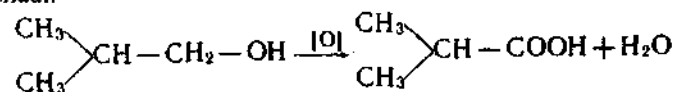
Bu spirt asosan metiletilketon olishda ishlatiladi:



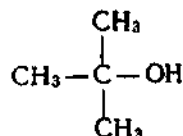
Izobutil spirti yoki 2-metilpropanol-1,



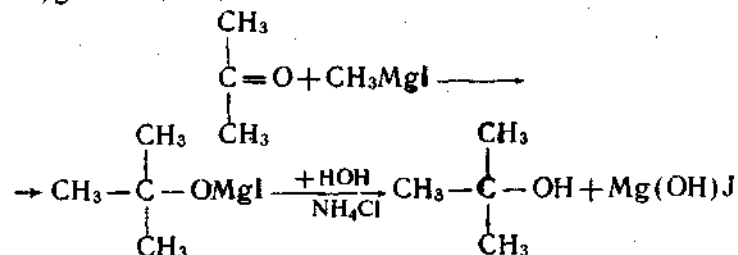
suvda kam eriydigan moysimon suyuqlik bo'lib, 109,1°Cda qaynaydi, svush moyi tarkibida uchraydi va uni qayta haydash bilan olinadi. Bu spirt asosan izobutilen, izomoy aldegidi va izomoy kislotasini olishda ishlatiladi:



Uchlamchi butil spirt (2-metilpropanol-2)
yoki trimetilkarbinal



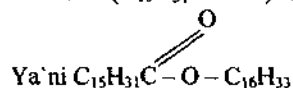
mog'or hidli qattiq modda bo'lib, 25,5°C da suyuqlanadi, 83°C da qaynaydi. Suvda yaxshi eriydi. Sanoatda atsetonga Grinar reaktivini ta'sir ettirib, gidrolizlab olinadi:



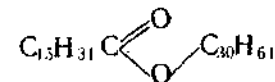
Bu spirt asosan organik birikmalarning molekulariga uchlamchi butil guruhini kiritishda ishlatiladi.

Yuqori molekuli spirtlar

Alifatik qatordagi yuqori molekuli spirtlarga uglerod atomi 10 tadan ortiq bo'lgan spirtlar kiradi. Ular tabiatda asosan mumlar va efir moylari tarkibida murakkab efir ko'rinishida uchraydi. Masalan, hasharotning miya qismidan olinadigan va tibbiyotda har xil malhamlarni tayyorlashda ishlatiladigan spermatset setil spirti (C₁₆H₃₃OH) bilan palmitin kislotasidan (C₁₅H₃₁COOH) tashkil topgan murakkab efirdir.

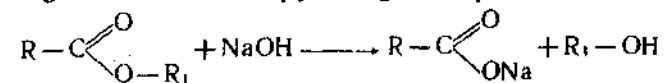


Asalari mumi esa palmitin kislotasi bilan meritsil spirti (C₃₀H₆₁OH) dan tashkil topgan murakkab efirdir:

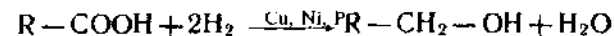


Olinish usullari:

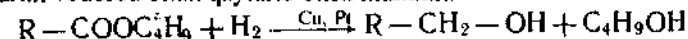
1). Yuqori molekuli spirtlar murakkab efirlar - mumlarni ishqorning suvli eritmasi bilan qaynatib, gidroliz qilib olinishi mumkin:



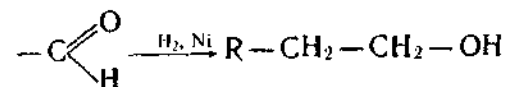
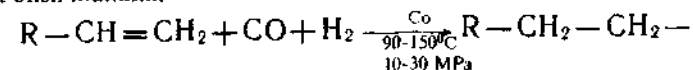
2. Yuqori molekuli yog' kislotalarni katalizatorlar (Cu yoki Cr, Pt, Ni) ishtirokida vodorod bilan bosim va temperatura ta'sirida qaytarib spirtlarni olish mumkin:



3. Yuqori molekuli yog' kislotalarning (C₁₀-C₂₀) murakkab efirlarini vodorod bilan qaytarib olish mumkin:



4. Okso-sintez orqali alkendan oldin aldegid, keyin uni gidrogenlab, spirt olish mumkin:



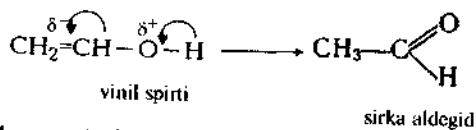
5. To'q'ridan-to'g'ri alkanlarni (C₈-C₂₅) oksidlab spirtlar olish mumkin. Bu usul ancha arzon bo'lib, har xil spirtlarning aralashmasi hosil bo'ladi, so'ng ular qaynash temperaturasiga qarab alohida-alohida ajratib olinadi.

Yuqori molekuli (yog' qatoridagi) spirtlarning ko'pchiligi, to'qimachilik sanoatida, charm ishlab chiqarishda va parfyumeriyada ishlatiladi.

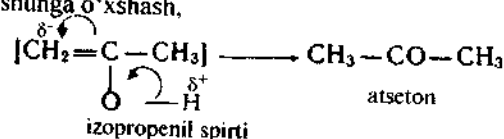
TO'YINMAGAN BIR ATOMLI SPIRTLAR

Tarkibida qo'sh boq', uch boq' va gidroksil guruhi bo'lgan organik birikmalarga *to'yinmagan spirtlar* deyiladi. To'yinmagan spirtlarda «OH guruh to'q'ridan-to'q'ri qo'sh boq' tutgan uglerod atomida yoki qo'sh

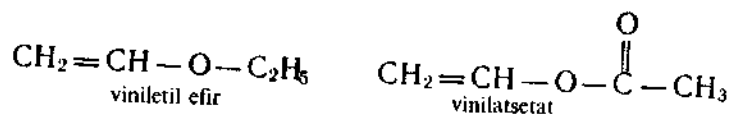
bog'dan uzoqroq turgan uglerod atomida bo'lishi mumkin. To'yinmagan bir atomli spirtlarning birinchi vakili-vinil spirti $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$ yoki etenoldir. Lekin etenol erkin holda uchramaydi. U beqaror bo'lib, tezda A.P. Eltikov qoidasiga binoan izomerizatsiyalanib, barqaror organik birikma-aldegidga aylanadi:



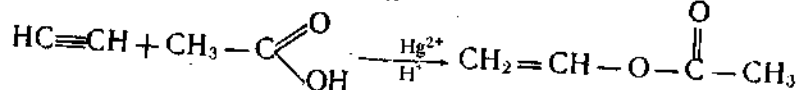
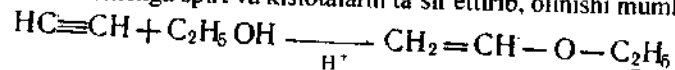
Xuddi shunga o'xshash,



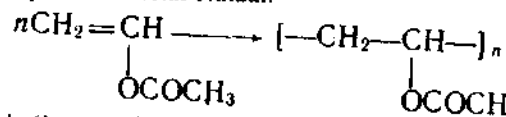
To'yinmagan spirtlarni aldegid va ketonlarning yenol ko'rinishi deb qarash mumkin. Shuning uchun ular beqaror bo'lib, barqaror holatga o'tishga harakat qiladilar. Agar to'yinmagan spirtning «OH» dagi vodorod atomini alkil radikaliga yoki kislota qoldig'ini atsilga almashirsak, unda hosil bo'lgan oddiy yoki murakkab efir anchagina barqaror birikmalar hisoblanadi:



Ular atsetilenga spirt va kislotalarni ta'sir ettirib, olinishi mumkin:

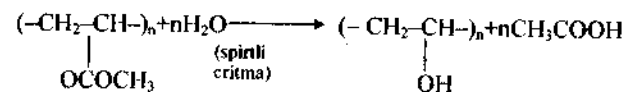


Bu to'yinmagan efilrilar monomer sifatida ishlatiladi, chunki ular oson polimerlanadilar va natijada polimer hosil bo'ladi. Masalan, vinilatsetatdan polivinilatsetat olinadi.



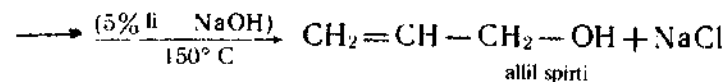
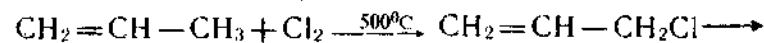
Hosil bo'lgan polimer gidrolizlansa, suvda eriydigan polimer

polivinil spirt (PVS) hosil bo'ladi:



PVS – xalq xo'jaligining turli sohaslarida, jumladan to'qimachilik sanoatida paxta va jundan ip yigirishda ishlatiladi.

Ikkinchi tur spirtlar barqaror bo'lib, ma'lum temperaturada qaynaydilar. Bularga misol tariqasida allil spirtini $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ keltirish mumkin. U o'tkir hidli suyuqlik bo'lib, $97,5^\circ\text{C}$ da qaynaydi. Allil spirtini propilendan allil xlorid yordamida olish mumkin:

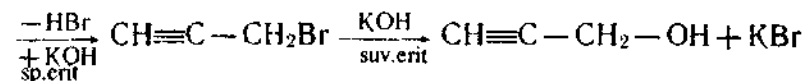
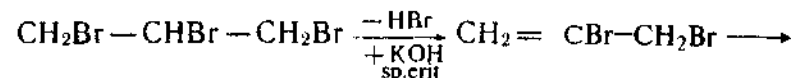


Allil spirti to'yinmagan uglevodorodlar va spirtlar kabi kimyoviy reaksiyalarga kirishadilar. Allil spirti sanoatda glisterin, akril aldegid, akril kislota, undan esa akrilonitril, poliakrilonitrillarni olishda ishlatiladi.

Uch bog'li to'yinmagan spirtga propargil spirti $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ misol bo'la oladi. Uni olish uchun atsetilenni chumoli aldegid bilan kondensatsiyaga uchratish kerak:



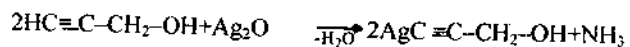
Laboratoriyada propargil spirtini 1,2,3-tribrompropandan olish mumkin:



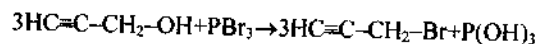
Propargil spirt 114°C da qaynaydigan qo'lansa hidli suyuqlik bo'lib, kimyoviy xususiyati jihatidan atsetilen qatoridagi uglevodorodlarga va

bir atomli spirtlarga o'xshaydi.

Agar unga kumush oksidining ammiakli eritmasi ta'sir qilinsa, kumush atsetilenid hosil bo'ladi. Bu portlovchi modda.



Propargil spirti fosfor(III)-bromid bilan esa propargil bromidni beradi:



Propargil spirti ko'pchilik organik birikmalarni sintez qilishda, allil spirti, glitserin va divinil olishda oraliq mahsulot bo'lib xizmat qiladi.

KO'P ATOMLI SPIRTLAR

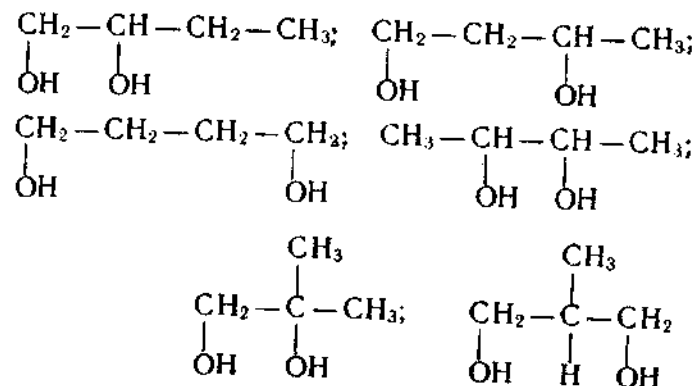
Tarkibida ikkita va undan ko'p gidroksil guruhi bo'lgan organik birikmalarga ko'p atomli spirtlar deyiladi.

IKKI ATOMLI SPIRTLAR (GLIKOLLAR)

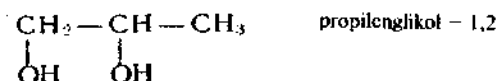
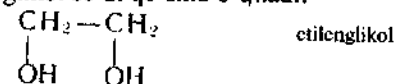
Tarkibidagi ikkita gidroksil guruhi bor spirtlarga diollar yoki glikollar deyiladi. Ularning umumiy formulasi $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$. Ikkita gidroksil guruh odatda bitta uglerod atomida joylasha olmaydi, ya'ni tezda bir molekula suv ajralishi hisobiga aldegid yoki keton hosil qiladilar. Lekin ularning efirlari – atsetallari turq'un birikmalardir.

Izomeriyasi va nomenklaturasi

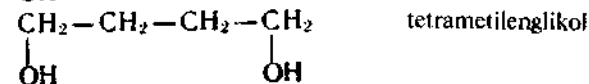
Ikki atomli spirtlarning izomeriyasi gidroksil guruhlarning joylashgan o'rniga qarab va uglevodorod skeletining tuzilishiga qarab har xil bo'lishi mumkin. $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_2$ ning quyidagi izomerlari bo'lishi mumkin:



Ikki atomli spirtlarni ratsional nomenklatura bo'yicha nomlaganda alken nomiga glikol so'zi qo'shib o'qiladi:



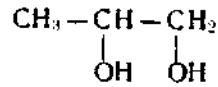
Agar gidroksil guruhlari bir-biridan uzoqroqda bo'lsa, ya'ni uglerod zanjirining ikki chetida joylashgan bo'lsa, u holda metilen guruhlarning soniga glikol so'zi qo'shib o'qiladi:



Sistematik nomenklaturaga ko'ra to'yingan uglevodorodlar nomiga «diol» qo'shimchasi qo'shib, gidroksil guruhlari turgan uglerod atomini tartib raqami qo'shib o'qiladi.

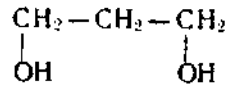
bir at

kumi



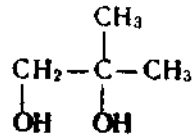
1,2 - propandiol

Prop:



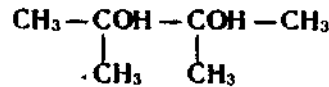
1,3 - propandiol

spirti



2-metil - 1,2- propandiol

biriki

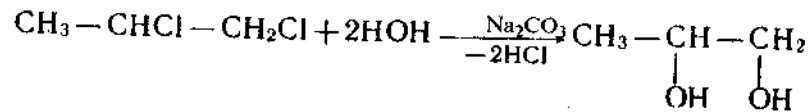


2,3-dimetil - 2,3-butandiol
pinakon

gliko
gidro
tezda
qilad

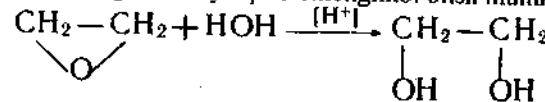
Olinish usullari

Glikollarni olishda ham bir atomli spirtlarni olish usullaridan foydalanish mumkin. Masalan, ikkita galogenli uglevodorodlar gidroliz qilinsa, glikollar hosil bo'ladi:

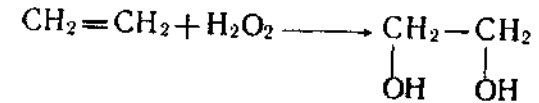
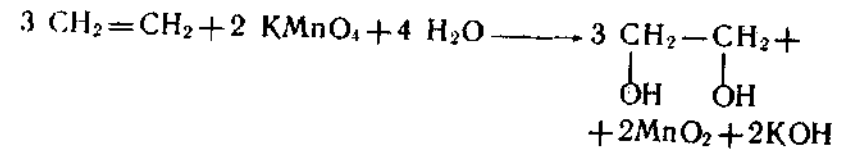


joyla
xil i
mum

Etilen oksidini gidratatsiya qilib etilenglikol olish mumkin:

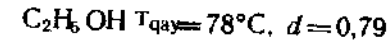


Vagner reaksiyasi bo'yicha alkenlarga suyultirilgan kaliy permanganat (margansovka) eritmasini yoki vodorod peroksid ta'sir ettirib ham glikol olish mumkin:

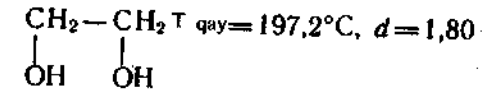


Fizik xossasi. Kichik molekular massaga ega bo'lgan glikollar quyuk suyuqlik, yuqori molekularlari esa kristall moddalardir. Glikollar suvda yaxshi eriydi, shirin mazaga ega. Ularning qaynash temperaturasi va solishtirma oq'irliliklari bir atomli spirtlarnikiga qaraganda ancha yuqoridir. Masalan:

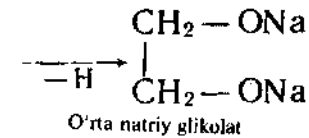
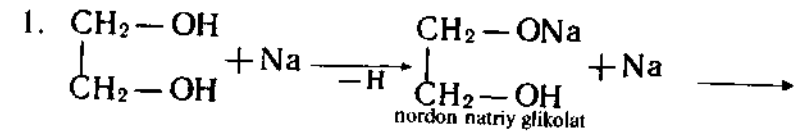
etil spirti



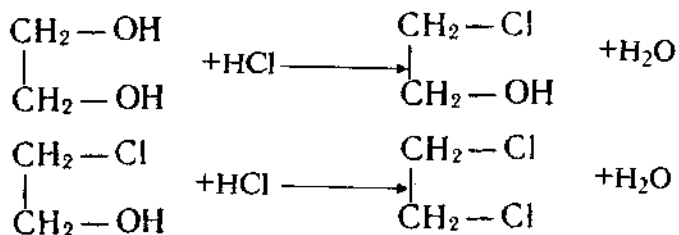
etilenglikol



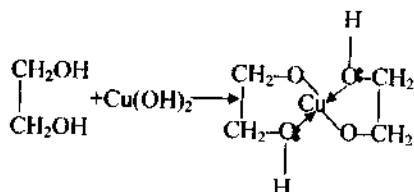
Kimyoviy xossasi. Glikollarning kimyoviy xususiyatlari bir atomli spirtlarnikiga o'xshash bo'lib, reaksiya bitta yoki ikkita gidroksil guruhi hisobiga borishi mumkin:



2. Ikki atomli spirtlardagi gidroksil guruhlarini galogenaga almashtirish mumkin:

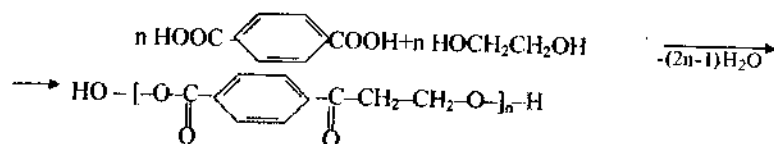


3. Ikki atomli spirtlar metallarning gidroksidlari bilan ham reaksiyaga kirishadilar. Masalan, etilenglikol mis gidroksidi bilan reaksiyaga kirishib, dastlab cho'kma beradi. U ikkinchi etilenglikol molekulasini bilan ta'sirlanib, ko'k rangli eritma hosil qiladi. Reaksiyani quyidagicha yozish mumkin:

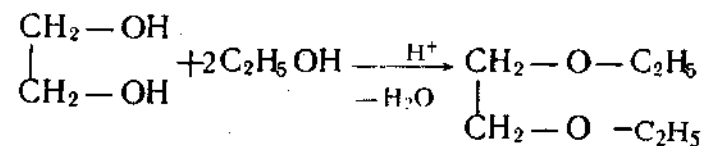


Bu reaksiya diollar uchun sifat reaksiya hisoblanadi.

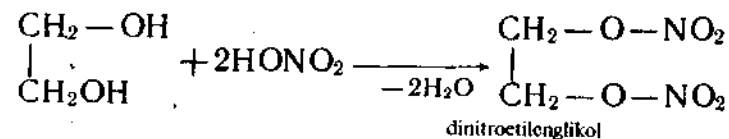
4. Etilenglikol ikki asosli tereftal kislota yoki uning dimetil efiri bilan reaksiyasiga kirishib, polietoksi-tereftalatni - kimyoviy tola «lavsan»ni hosil qiladi:



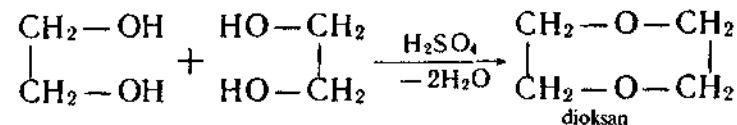
5. Glikollar spirtlar va kislotalar bilan reaksiyasiga kirishib, oddiy yoki murakkab efirlar hosil qiladi:



etilenglikolni o'rtadietil efiri

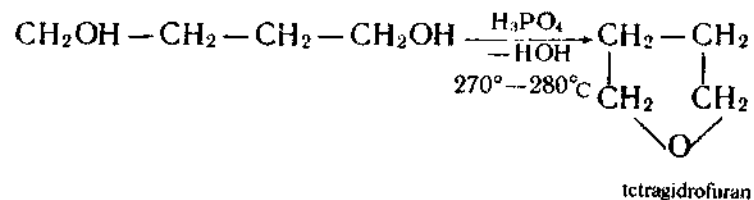
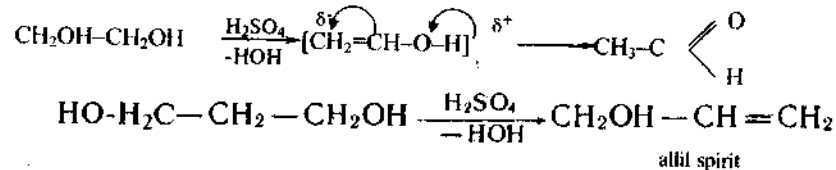


6. Etilenglikol sulfat kislota ishtirokida qizdirilsa, degidratlanib siklik oddiy efir dioksan hosil bo'ladi. Bu reaksiya A.YE. Favorskiy (1906 y.) tomonidan o'rganilgan:



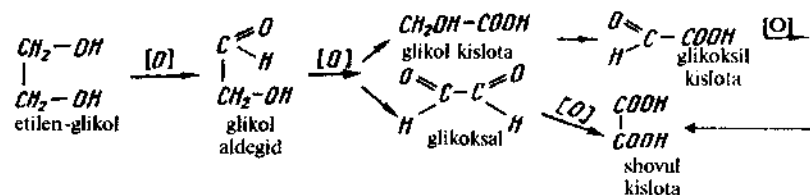
Dioksan 101°Cda qaynaydigan rangsiz suyuqlik, suv bilan aralashadi, asosan erituvchi sifatida ishlatiladi.

7. Bir molekula etilenglikoldan bir molekula suv tortib olinsa, reaksiya natijasida turli birikmalar hosil bo'ladi:

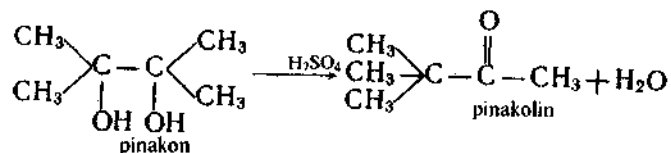


Tetragidrofuran 65°C da qaynaydigan suyuqlik bo'lib, tabiiy va sun'iy smolalarni, selluloza efirlarini eritishda, butadiyen-1,3 ni olishda ishlatiladi.

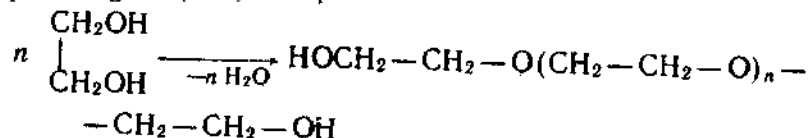
8. Glikollarni oksidlanish reaksiyasi ancha murakkab bo'lib, bosqichma-bosqich boradi va turli birikmalarni beradi:



9. Ikki atomli uchlamchi spirt-pinakon (2,3-dimetil-butandiol-2,3) sulfat kislotasi ishtirokida qayta guruhlanib, keton - pinakolinni hosil qiladi:



10. Etilenglikol polikondensatlanish reaksiyasiga kirishib, polietilenglikol (PEG) hosil qiladi:



PEG - suvda eriydigan polimer bo'lib, to'qimachilik sanoatida keng ishlatiladi.

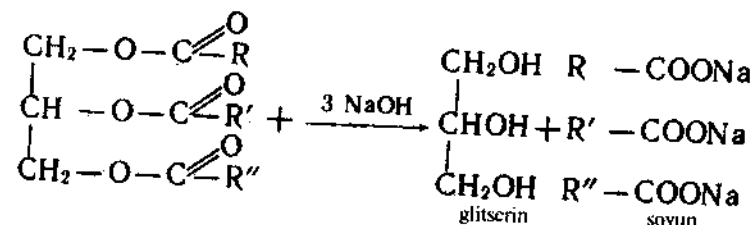
UCH ATOMLI SPIRTLAR (ALKANTRIOLLAR)

Tarkibidagi uchta gidroksil guruhi bo'lgan birikmalarga uch atomli spirtlar deyiladi. Ularning umumiy formulasi $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{OH})_3$. Uch atomli spirtlarning eng sodda vakili glitserindir (propantriol-1, 2, 3) $\text{HOCH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$

Olinish usullari:

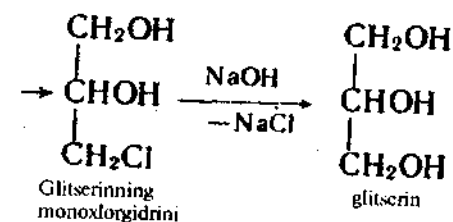
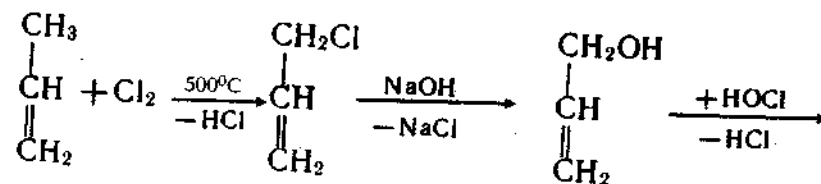
1. Sanoatda glitserin o'simlik va hayvon moylarini ishqoriy muhitda

gidrolizlab olinadi:

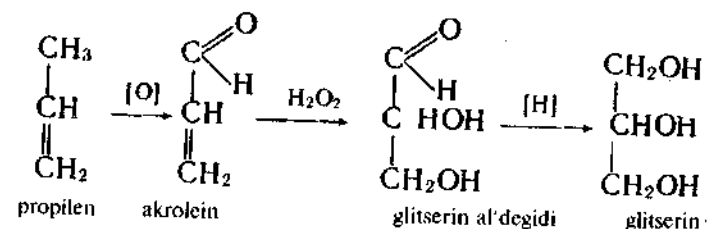


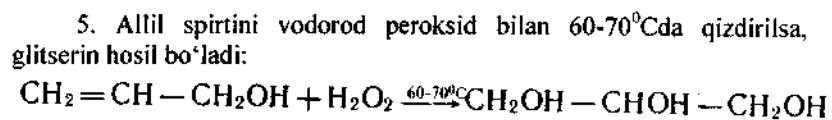
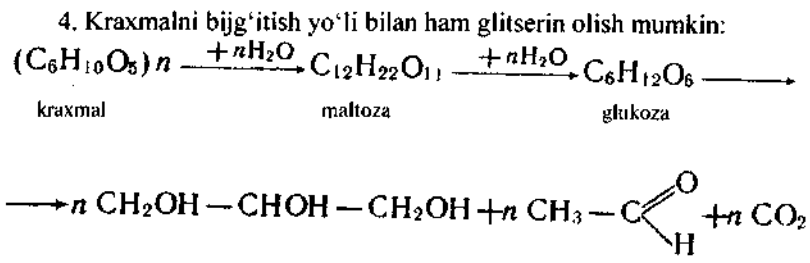
Bu yerda R, R', R'' C₁₇H₃₅, C₁₇H₃₁, C₁₇H₂₉ bo'lishi mumkin.

2. Glitserin propilendan quyidagi sxemaga ko'ra olinishi mumkin:



3. Propilenni mis (I)-oksidi katalizatorligida yuqori temperaturada oksidlab hosil bo'lgan akrolein H₂O₂ bilan reaksiyaga kiritib, uni qaytarib olinadi:

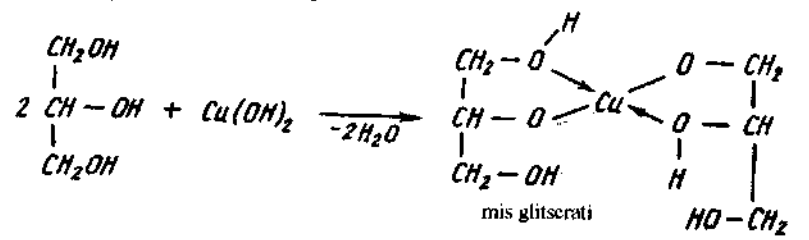




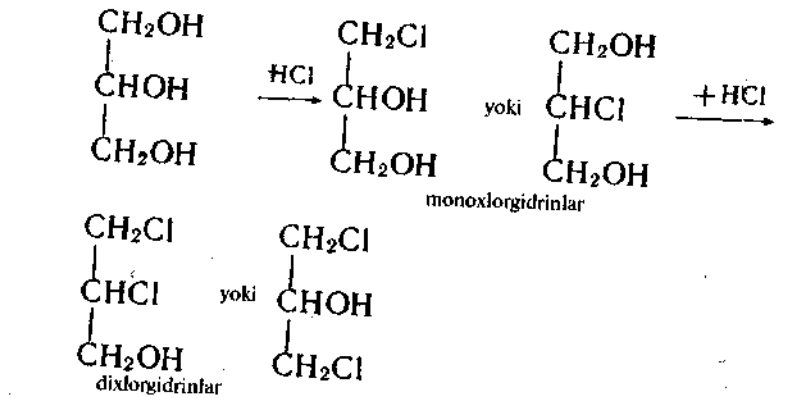
Fizik xossasi. Glitserin-neytral, moysimon, rangsiz suyuqlik, mazasi shirin, 290°C da qaynaydi, solishtirma og'irligi - 1,26 gigroskopik, suv bilan istalgan nisbatda aralashadi.

Kimyoviy xossasi. Glitserin kimyoviy xossasi jihatidan glikollarga va bir atomli spirtlarga o'xshashdir.

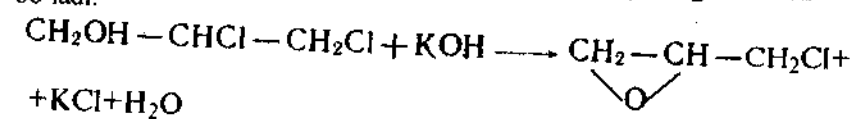
1. Ishqoriy metallar va og'ir metall oksidlari bilan reaksiyaga kirishib, glitseratlarni hosil qiladi:



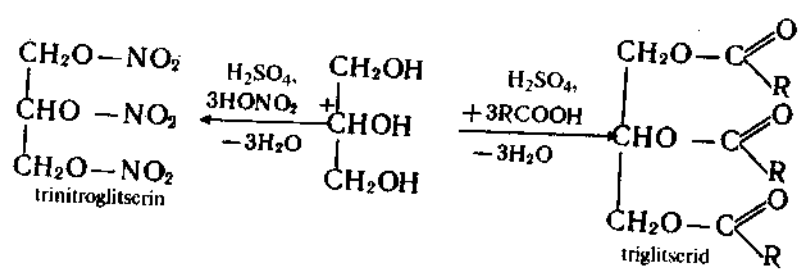
2. Glitseringa vodorod xlorid ta'sir ettirsak, mono-va dixlorgidrinlar hosil bo'ladi:



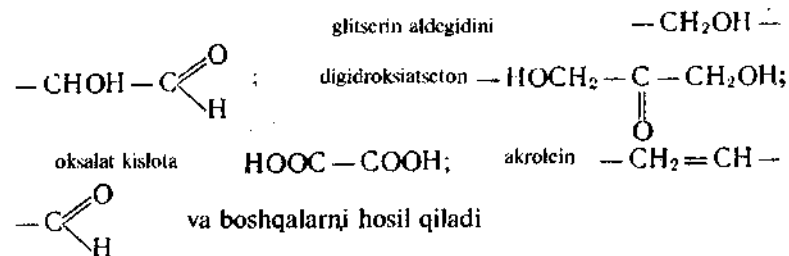
Agar dixlorgidringa o'yuvchi kaliy ta'sir ettirsak, epixlorgidrin hosil bo'ladi:



3. Glitserin organik va mineral kislotalar bilan murakkab efirlar hosil qiladi:



4. Glitserin oksidlovchilar ishtirokida oksidlanib, har xil birikmalarni:



KO'P ATOMLI SPIRTLARNING AYRIM VAKILLARI

Etilenglikol — etandiol—1,2 CH₂OH—CH₂OH rangsiz moysimon suyuqlik bo'lib, etil spirtiga qaraganda kislotali xossasi kuchliroqdir. Uning suvli eritmasi antifriz sifatida ishlatiladi. Antifriz radiatori yaxlatmaslik uchun 50%li suvli etilenglikol ishlatiladi. U -34°Cda yaxlaydi.

Gitserin — (propantriol—1, 2, 3) CH₂OH—CHOH—CH₂OH gigroskopik, moysimon suyuqlik. Asosan portlovchi moddalarni, antifriz va gliftal smolalar tayyorlashda, parfümeriya, to'qimachilik, poligrafiyada, charm ishlab chiqarishda va oziq-ovqat sanoatida ishlatiladi.

Savol va masalalar

1. Bir, ikki va uch atomli spirtlar deb qanday birikmalarga aytiladi? Ularga ikkitadan misol keltiring va nomlang.
2. Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirtlarga ikkitadan misollar keltiring va nomlang.
3. C₄H₉OH spirtini barcha izomerlarini yozing va ularni sistematik va ratsional nomenklaturada nomlang.
4. Tarkibida 5 ta uglerod atomi bo'lgan ikkilamchi barcha spirtlarni tuzilish formulasini yozing va «karbinol» nomenklaturada nomlang.
5. Quyidagi spirtning tuzilish formulasini yozing: 2-metil-penten-1-ol-3; 2,6-dimetiloktadien 2,6-ol-1.
6. Izobutil spirtini CH₃COOH, PCl₅, Na, H₂SO₄ lar bilan reaksiya tenglamalarini yozing.
7. Suyuq va qattiq yoq'larni tuzilish formulalarini va ularni NaOH

bilan sovunlanish reaksiya tenglamalarini yozing.

8. PVS nima va uni qanday olish mumkin?
9. Atstilendan metiletilkarbinol sintez qilish reaksiya tenglamasini yozing.
10. Propargil spirt CH≡C—CH₂OH ni H₂, HCl, izomoy kislota, PCl₅ va Na lar bilan reaksiya tenglamalarini yozing.

ALDEGID VA KETONLAR

Molekula tarkibida karbonil guruh >C=O tutgan uglevodorod hosilalariga *aldegid* va *ketonlar* yoki *oksobirikmalar* deyiladi. Agar karbonil guruhi bitta vodorod va bitta radikal bilan bog'langan bo'lsa, bunday birikmalar *aldegidlar* deyiladi va

umumiy R—C(=O)H formula bilan ifodalanadi. Faqat chumoli alde-

gidi bundan mustasnodir, chunki chumoli aldegidida karbonil

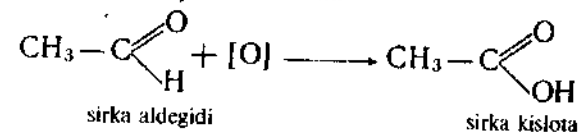
guruh ikkita vodorod bilan bog'langandir H—C(=O)H. Agar karbonil

guruhi ikkita bir xil yoki har xil radikallar bilan bog'langan bo'lsa, bunday birikmalarga *ketonlar* deyiladi va umumiy R—C(=O)R formula bilan ifodalanadi. Karbonil guruhiga bog'lan-

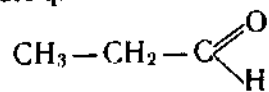
gan radikallarning tuzilishiga qarab aldegid va ketonlar ochiq va yopiq zanjirli, to'yingan va to'yinmagan bo'lishlari mumkin.

TO'YINGAN ALDEGID VA KETONLARNING NOMENKLATURASI VA IZOMERiyASI

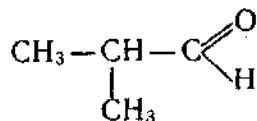
Tarixiy nomenklaturaga ko'ra, odatda aldegidlarni oksidlaganda qanday kislota hosil bo'lsa, shu kislota nomidagi «kislota» so'zi «aldegid» so'zi bilan almashtirib o'qiladi. Masalan:



Ratsional nomenklaturaga ko'ra aldegidlarga sirka aldegidining hosilasi deb qaraladi. Masalan:

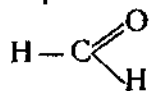


metilsirka aldegidi

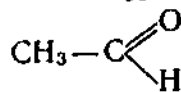


dimetilsirka aldegidi

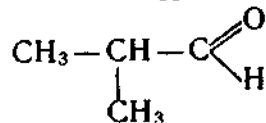
Sistematik nomenklatura bo'yicha nomlash uchun alkanlarning nomiga «al» qo'shimchasi qo'shib aytiladi. Masalan:



metanal

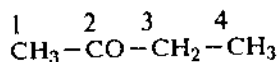


etanal

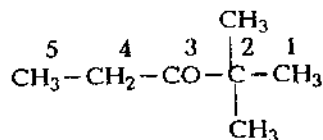


2-metilpropanal

Bunda uglerod atomlarini raqamlash aldegid guruhidan boshlanadi. Ketonlarni ratsional nomenklaturada nomlash uchun radikallar nomiga «keton» so'zi qo'shib aytiladi. Sistematik nomenklaturaga ko'ra to'yingan uglevdorodlarning nomiga «on» qo'shimcha qo'shiladi. Uglerod atomlarini raqamlash keton guruh chetga yaqin tomondan boshlanadi. Masalan:

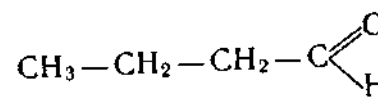


metiletiketon,
butanon-2

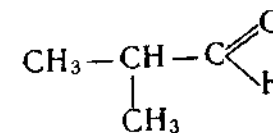


etiluchlamchibutiketon,
2,2-dimetilpentanon-3

Ba'zi ketonlar nomi tarixiy nom bilan ham yuritiladi, masalan, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ atseton, dimetilketon, propanon. Aldegid va ketonlarning izomerlari karbonil guruhiga bo'q'langan radikallarning tuzilishiga va ketonlarda keton guruhining joylashgan o'rniga qarab har xil bo'lishi mumkin. Masalan:

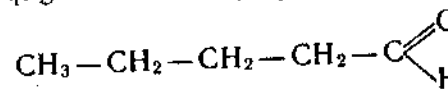


moy aldegidi
n-butanal

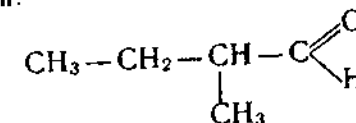


izomoy aldegidi
2-metilpropanal

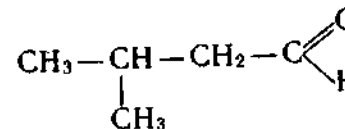
Valerian aldegidida to'rtta izomer bo'lib, ularning bittasi normal va qolgan uchasi tarmoqlangan zanjirga egadir:



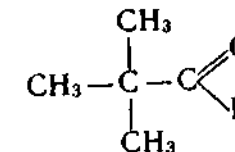
n-valerian aldegidi
pentanal



2-metilbutanal,
metiletilsirka aldegidi

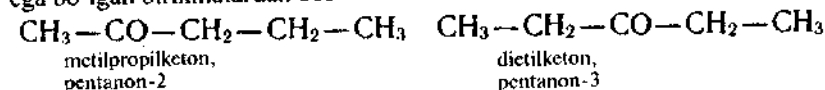


izovalerian aldegidi,
3-metilbutanal



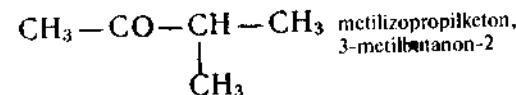
trimetilsirka aldegidi,
2,2-dimetilpropanal

Ketonlarda izomeriya hodisasi molekulasida beshta uglerod atomiga ega bo'lgan birikmalardan boshlanadi:



metilpropilketon,
pentanon-2

dietilketon,
pentanon-3

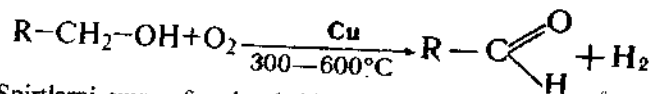


metilizopropilketon,
3-metilbutanon-2

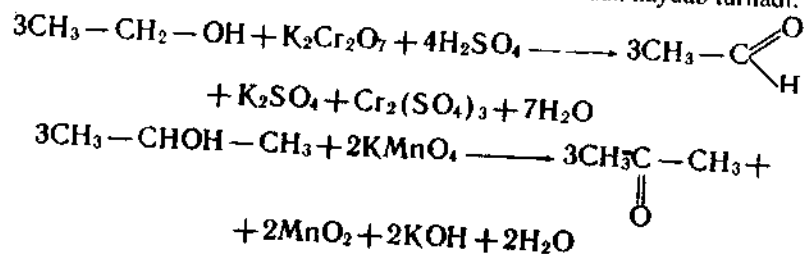
Olinish usullari

1. Spirtlarni oksidlab olish mumkin. Birlamchi spirtlarni

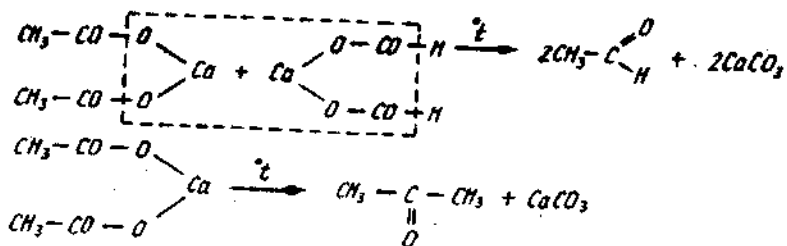
oksidlaganda aldegidlar hosil bo'ladi. Bu jarayon gaz va suyuq fazalarda olib boriladi. Gaz fazada oksidlashda spirt bug'ini havo bilan aralashtirib Cu yoki Zn katalizatorligida 300–600°C da qizdiriladi:



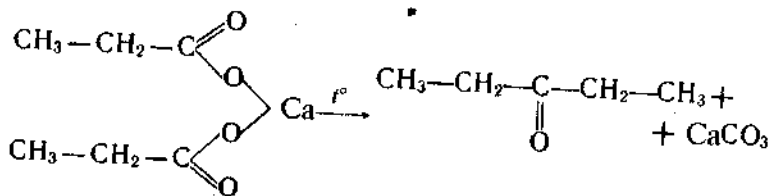
Spirtlarni suyuq fazada oksidlash maqsadida bixromat kaliy bilan sulfat kislotasi aralashmasi yoki permanganat kaliyning suvdagi eritmasidan foydalaniladi va hosil bo'lgan okso birikma aralashmadan haydab turiladi:



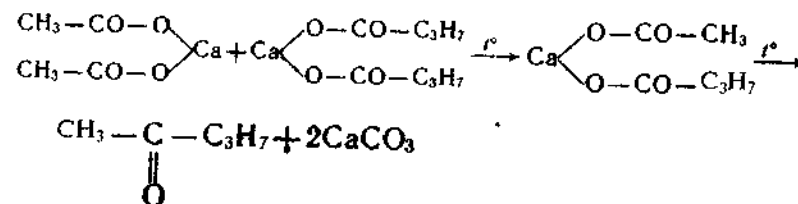
2. Aldegid va ketonlarni organik kislotalarning kalsiyli, bariyli yoki marganesli tuzlarini yuqori temperaturada qizdirib, piroliz qilib olish mumkin:



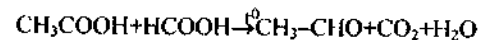
Bir xil kislotasi tuzlari piroliz qilinsa, molekulasida bir xil radikal tutgan keton hosil bo'ladi:



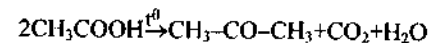
Ikki xil karbon kislotasi tuzlari aralashmasi qizdirilsa, uch xil keton hosil bo'lishi mumkin:



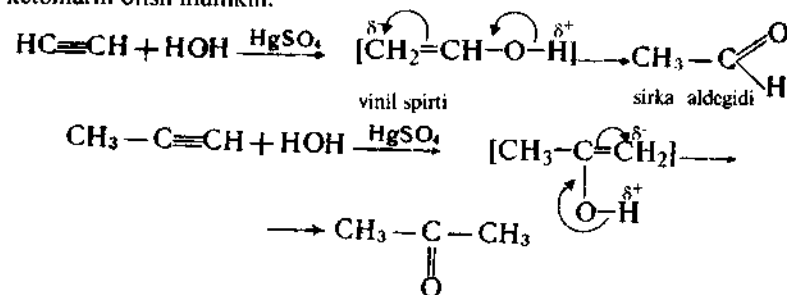
Kislotaning aralashmasi turli oksidlar ishtirokida 400–500°C qizdirilsa, aldegid hosil bo'ladi:



Bir xil kislotalar qizdirilsa, keton hosil bo'ladi:

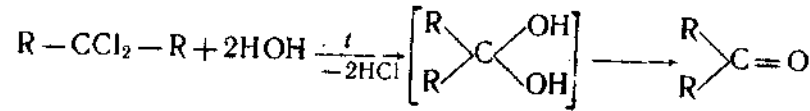
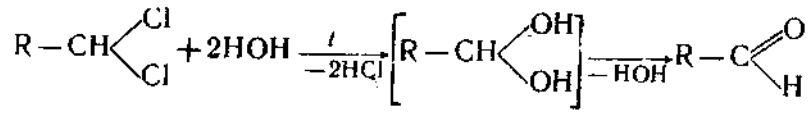


3. M.G. Kucherov reaksiyasi bo'yicha atsetilen va uning gomologlariga sulfat kislotasi ishtirokida suv ta'sir ettirib, aldegid va ketonlarni olish mumkin:

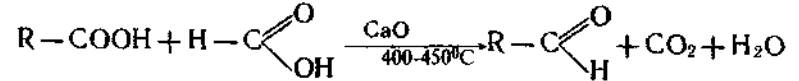


Bu reaksiyada hamma vaqt oraliq mahsulot to'yinmagan beqaror spirt hosil bo'ladi.

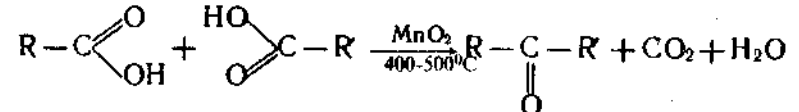
4. Ikkita galogenli uglevodorodlarni gidrolizlab ham aldegid va keton olish mumkin. Agarda geminal digalogen oxirgi uglerod atomida bo'lsa aldegid, agarda o'rtadagi uglerod atomida bo'lsa, keton hosil bo'ladi:



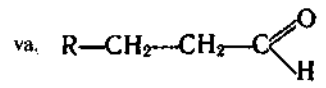
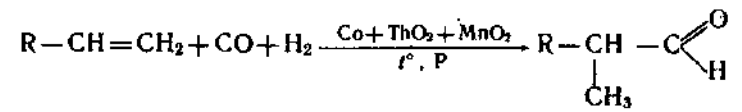
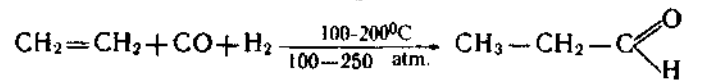
5. Chumoli kislota bilan boshqa karbon kislota bug'larini 400-450°C da CaO yoki MnO₂ katalizatorligida qizdirilsa, aldegidlar hosil bo'ladi:



Agar chumoli kislotadan boshqa karbon kislota olinsa, ketonlar hosil bo'ladi:



6. Sanoatda to'g'ridan-to'g'ri is gazi va vodorodni alkenlarga ta'sir ettirib, (Reppe, 1938 y), ma'lum bosim va temperaturada, nikel yoki kobalt metallari katalizatorligida aldegid va ketonlarni olish mumkin:



Bu reaksiya katta ahamiyatga ega bo'lib, undan yuqori molekularli spirtlarni olishda foydalanish mumkin, chunki shu usulda olingan aldegidlardan spirt olish mumkin:

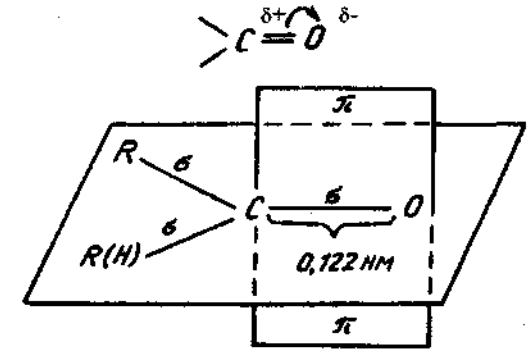
Fizik xossalari. Chumoli aldegid – o'tkir hidli gaz, suvda yaxshi eriydi, uning 40% li eritmasi formalin deyiladi. To'yingan aldegid va ketonlar rangsiz suyuqlik bo'lib, o'ziga xos hidga ega. Aldegid va

ketonlarning yuqori molekularli vakillari qattiq moddalardir. Ularning qaynash temperaturalari bularga to'g'ri keladigan birlamchi va ikkilamchi spirtlarning qaynash temperaturalaridan pastdir.

Aldegid va ketonlarning molekular massasi ortib borishi bilan ularning suvdagi eruvchanligi kamayib boradi. Aldegid va ketonlar organik erituvchilarda (spirt, efir va boshqalarda) yaxshi eriydilar.

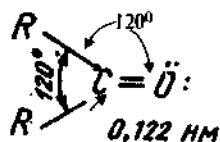
I+ - spektrda karbonil guruhning valentlik tebranishi aldegidlar uchun 1740-1720 sm⁻¹ oralig'ida, ketonlar uchun 1720-1705 sm⁻¹ oralig'ida intensiv yutilish chiziqlari (yo'l) bilan xarakterlanadi. Aldegid va ketonlarning UB-spektrida yutilish chizig'i 280 nm oralig'ida yotadi.

Kimyoviy xossalari. Aldegid va ketonlar kimyoviy reaksiyalarga moyil birikmalardir. Ularning yuqori reaksiyaga kirishish qobiliyati asosan tarkibidagi funksional-karbonil guruhning borligidandir. Karbonil guruhidagi qo'sh bog' xuddi alkenlardagi qo'sh bog'ga o'xshash bo'lib, σ va π-bog'lardan tashkil topgandir. Lekin uglerod-uglerod orasidagi qo'sh bog'ga nisbatan uglerod-kislorod oralig'idagi qo'sh bog' karbonil guruh kuchli qutblangan bo'ladi. Bunga sabab, kislorod atomining uglerodga nisbatan elektromanfiy element ekanligida. Natijada π-elektronlarning zichligi kislorod tomon siljigan bo'ladi:



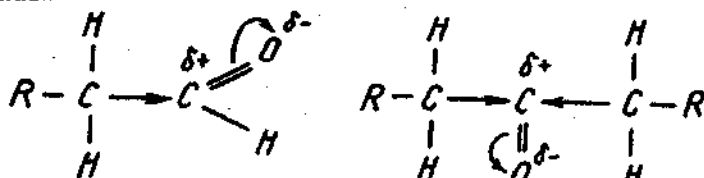
6-rasm. Karbonil guruhi tuzilishining sxematik ifodasi

Shunday qilib, karbonil guruhda uchta σ va bitta π-bog' mavjuddir. Bu bog'lar orasidagi burchak 120° ga yaqindir (6-rasm). Uglerod bilan kislorod orasidagi masofa 0,122 nm ga teng. Demak, bu bog' C-O bog'ga nisbatan qisqadir:

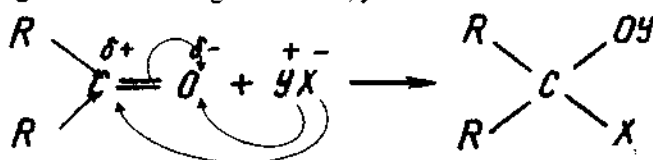


$>C=O$ bog' spirtlardagi $C-O$ bog'ga nisbatan kuchli qutblanishiga sabab $C=O$ bog'i $C=C$ bog'i singari oson qutblanadi, chunki u harakatchan π -elektronlarga ega. Bundan tashqari aldegid va ketonlarda elektromanfiy kislorod atomining mavjudligi elektronlarni $C-O$ bog'ining qutblanishga kuchli ta'sir qiladi.

Aldegid va ketonlardagi karbonil guruhining qutblanganligi molekuladagi qo'shni $C-C$ va $C-H$ bog'lari ta'sir qiladi, ya'ni qo'shni uglerod atomidagi vodorod atomlarining kimyoviy faolligini nisbatan oshiradi:



Qutblanish natijasida karbonil guruhning uglerod atomi elektrofil xossaga ega bo'lib, nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishadi. Kislorod atomi ham elektromanfiy zaryadga ega bo'lganligi uchun musbat qutblangan atomlarni o'ziga biriktiradi, ya'ni:

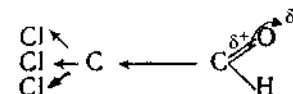


Shuning uchun aldegid va ketonlar kimyoviy reaksiyaga ancha faol kirishadilar, ular uchun nukleofil birikish, almashinish, polimerlanish, polikondensatsiyalanish reaksiyalari xarakterlidir.

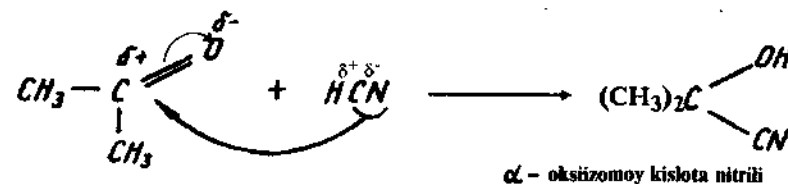
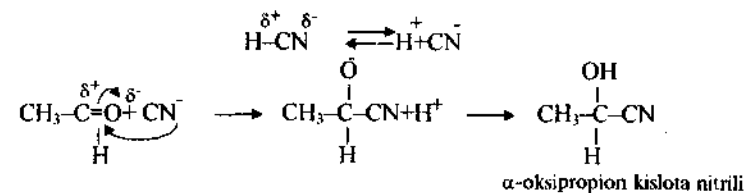
Birikish reaksiyasi

Aldegid va ketonlarning karbonil guruhidagi uglerod atomining musbat zaryadi qancha katta bo'lsa, ularning birikish reaksiyalariga kirishish qobiliyati shuncha kuchli bo'ladi. Sirka aldegidagi bitta atsetondagi ikkita metil radikalining +J ta'siri natijasida karbonil

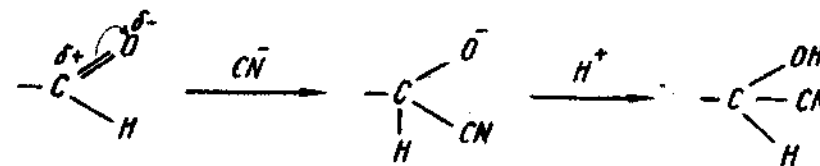
uglerodidagi musbat zaryadni qiymatini kamaytiradi. Shuning uchun chumoli aldegidiga qaraganda sirka aldegid va atseton birikish reaksiyasiga nisbatan sekin kirishadi. Lekin trixlorosirka aldegid ham ancha faolroqdir. Chunki $-CCl_3$ guruh karbonil uglerodidagi elektronlar bulutini o'ziga tortib, undagi musbat zaryadni qiymatini oshiradi. Bu o'z navbatida, aldegid va ketonlarni birikish reaksiyaga kirishishi qobiliyatini oshiradi:



1. Aldegid va ketonlarga sianid kislotani nukleofil sifatida birikib, oksinitrillar (siangidrinlar)ni hosil qiladi:

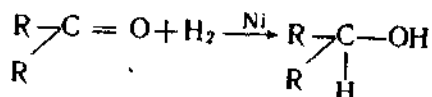
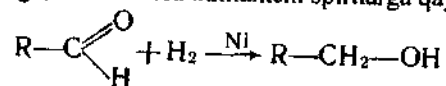


Bu reaksiyada oldin manfiy zaryadli sianid (CN) guruhi nukleofil sifatida birikadi, so'ngra kislorodga musbat zaryadli vodorod ioni birikadi:

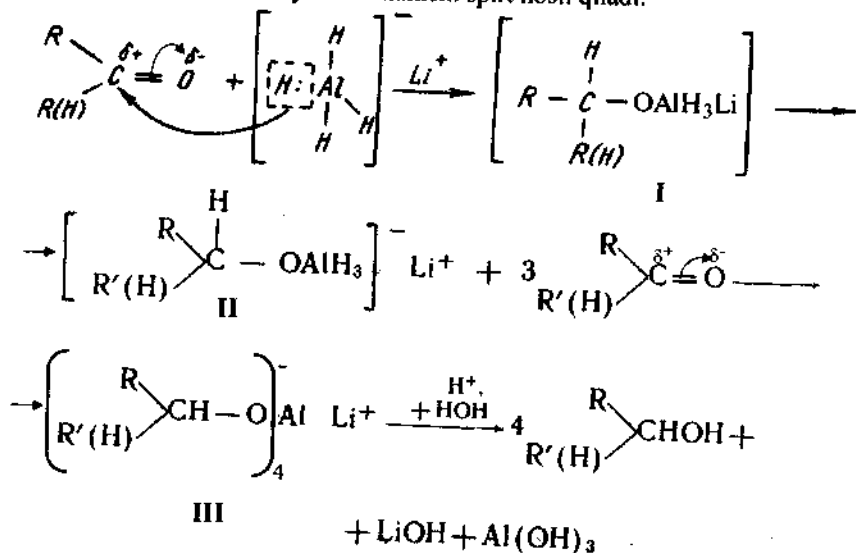


Hosil bo'lgan oksinitrillar asosan oksikislotalar, aminokislotalar va boshqalarni sintez qilishda ishlatiladi.

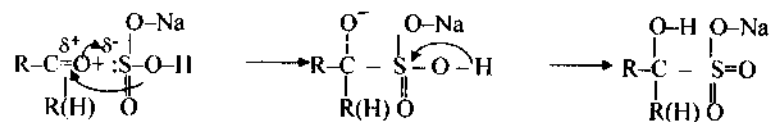
2. Karbonil guruh vodorod biriktirishi natijasida aldegidlar birlamchi spirtlarga, ketonlar esa ikkilamchi spirtlarga qaytariladi:



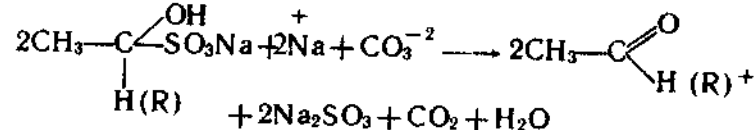
Qaytaruvchi reagent sifatida ko'pincha litaluminiygidrid ishlatiladi. Bu reagentning bir molekulasini to'rtta aldegid yoki ketonni spirtgacha qaytaradi. Reaksiya aldegid yoki ketonning karbonil uglerodiga litaluminiygidridni, gidrid ionini va alkogolat ionini (I) hosil qiladi, u o'z navbatida tezda neytral aluminiy gidrid AlH_3 ni biriktirib, yangi ionga (II) o'tadi. So'ngra bu ion o'z navbatida uch molekula aldegid yoki keton bilan reaksiyaga kirishib, alkogolat-ion (III) hosil qiladi. U suv bilan gidrolizlanib, birlamchi yoki ikkilamchi spirt hosil qiladi:



3. Natriy bisulfitning birikishi. Aldegid va ketonlar natriy bisulfit bilan reaksiyaga kirishib, kristall moddalarni hosil qiladilar:

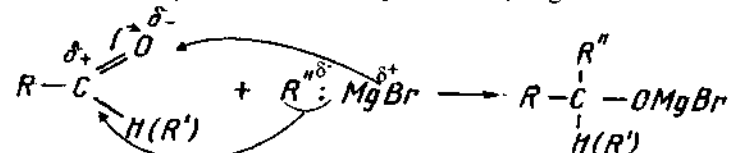


Aldegid va ketonlarni gidrosulfitli birikmalari suyultirilgan ishqor va kislotalar ta'sirida qizdirilsa, oson parchalanib, toza aldegid va ketonlarni hosil qiladi:

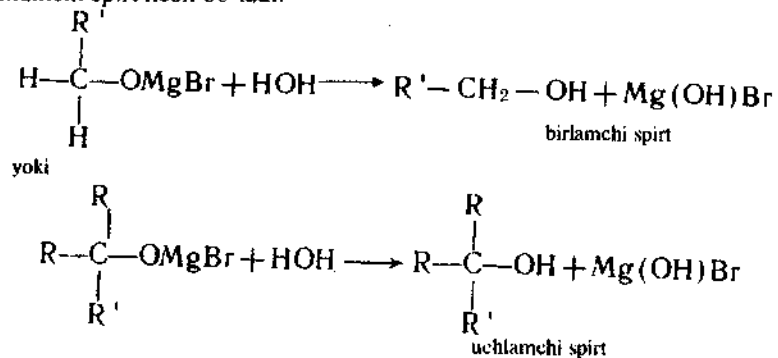


Shuning uchun bu reaksiyadan aralashmalar tarkibidan sof holdagi aldegid va ketonlarni ajratib olishda foydalaniladi.

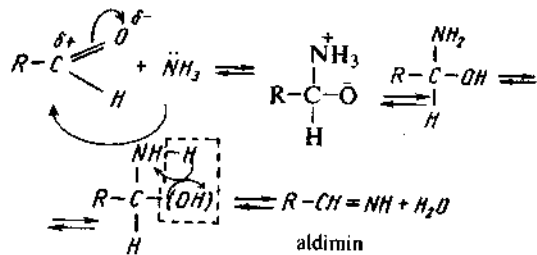
4. Magniyorganik birikma (Grinyar reaktivi)ning biriktirishi



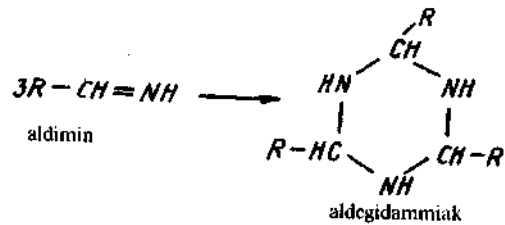
Magniy organik birikmaning juft elektronli radikali (R'') juda ham kuchli nukleofil hisoblanadi. Shuning uchun u oson birikadi va hosil bo'lgan birikma gidrolizlansa, tegishli birlamchi, ikkilamchi yoki uchlamchi spirt hosil bo'ladi:



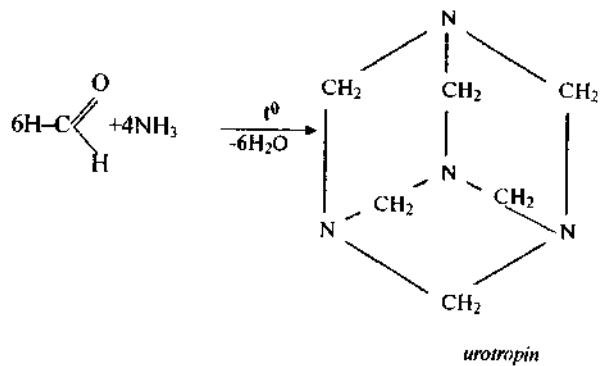
5. Ammiakni biriktirishi. Aldegidlar ammiakni osonroq biriktiradilar va bir molekula suv ajralib chiqishi natijasida, aldiminlar hosil bo'ladi:



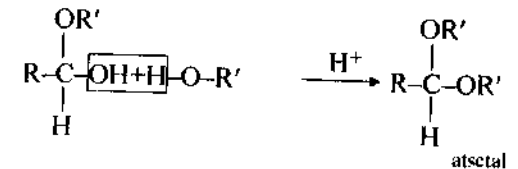
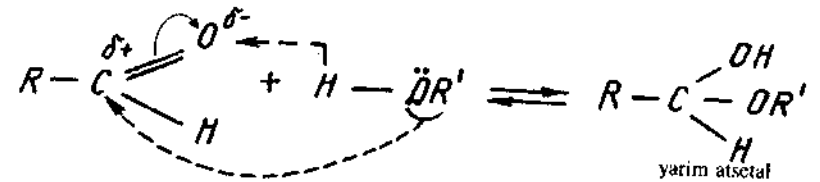
Aldiminlar oson polimerlanib, yopiq zanjirli birikmalar-aldegidammiaklarni hosil qiladi.



Ketonlar bunday reaksiyaga kirishmaydi.
Chumoli aldegid ammiak ta'sir ettirib biroz qizdirilsa, siklik birikma - urotropin (geksametilentetraamin) hosil bo'ladi:

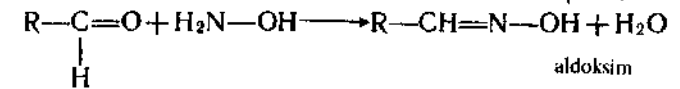


6. Spirtlarni birlashtirishi. Bu reaksiya natijasida yarim va to'la atsetallar hosil bo'ladi:

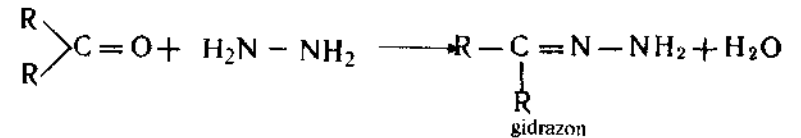
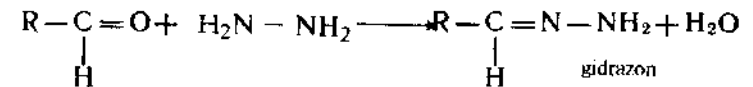


Ketonlar bunday sharoitda atsetallarni hosil qilmaydilar. Atsetallar suvda yomon eriydigan xushbo'y hidli, rangsiz suyuqliklardir. Ular ishg'orlar ta'sirida gidrolizlanmaydilar, lekin kislota ta'sirida juda oson gidrolizlanadi.

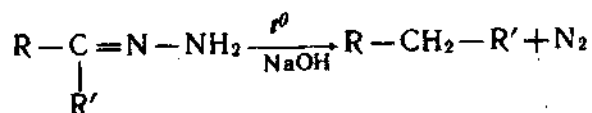
7. Oksim va gidrozonlarning hosil bo'lishi. Aldegid va ketonlar gidroksilamin bilan reaksiyaga kirishib, oksimlarni hosil qiladi:



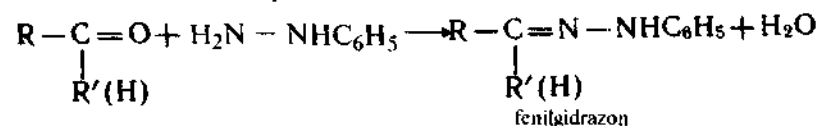
Aldegid va ketonlar gidrazin bilan o'zaro reaksiyaga kirishib, gidrazonlarni hosil qiladi:



Gidrazonlar ishqor ishtirokida qizdirilsa, erkin azot ajralib chiqib, to'yingan uglevodorod hosil bo'ladi (N.M. Kijner reaksiyasi):



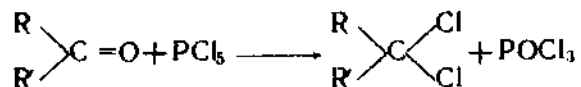
Aldegid va ketonlar fenilgidrazin bilan reaksiyaga kirishib, fenilgidrazonlarni hosil qiladi:



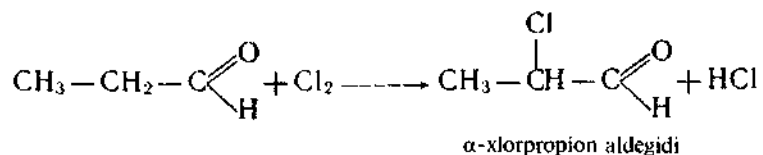
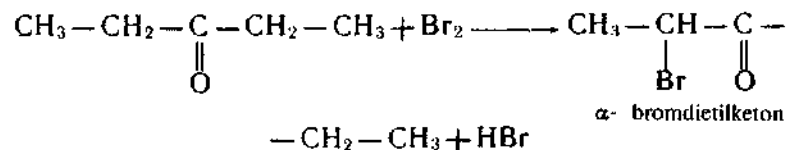
Oksim, gidrazin va gidrazonlarni hosil qilish reaksiyalari suyultirilgan kislota eritmalarida olib boriladi.

Almashinish reaksiyasi

Karbonil birikmalarga PCl_5 ta'sir ettirilsa, ularning tarkibidagi kislorod xlorga almashinib, ikkita galogenli geminal hosila hosil bo'ladi:

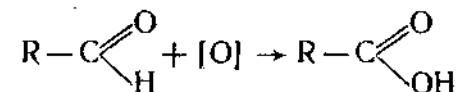


Aldegid va ketonlarga kislota yoki ishqor ishtirokida xlor yoki brom ta'sir ettirilsa, α -holatdagi vodorodlar osonlikcha galogenlarga o'rin almashinadi:

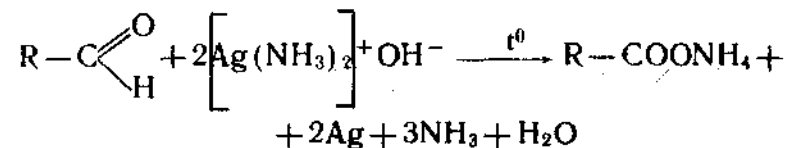


Oksidlanish reaksiyasi

Aldegidlar havo kislorodi, kumush oksidining ammiakli eritmasi ta'sirida oson oksidlanib, ularga to'q'ri keladigan karbon kislotalarni hosil qiladi:

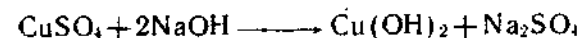


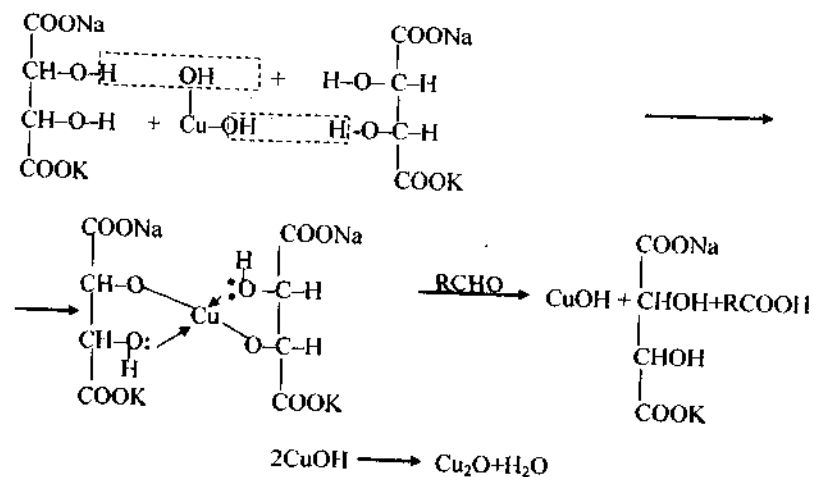
Aldegidlar kumush oksidining ammiakdagi eritmasi bilan oksidlanganda aldegid kislota gacha oksidlanib, kumush sof holda ajralib chiqadi va u o'z navbatida reaksiya olib borilayotgan probirkaning ichki devorlarini yupqa qatlam holda qoplaydi va natijada ko'zgu hosil qiladi. Shuning uchun ham faqat aldegidlarga xos bo'lgan bu reaksiya «kumush ko'zgu» reaksiyasi deyiladi.



Bu reaksiya juda sezgir bo'lib, oz miqdordagi aldegidlarni bor yoki yo'qligini aniqlashda foydalaniladi.

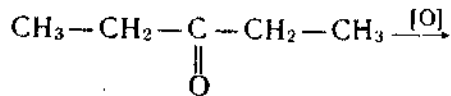
Aldegidlar feling suyuqligi bilan oson aniqlanadi. Buning uchun vino kislotasining natriy katiy (segnet) tuziga yangi tayyorlangan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ qo'shilsa, kompleks hosil bo'ladi:



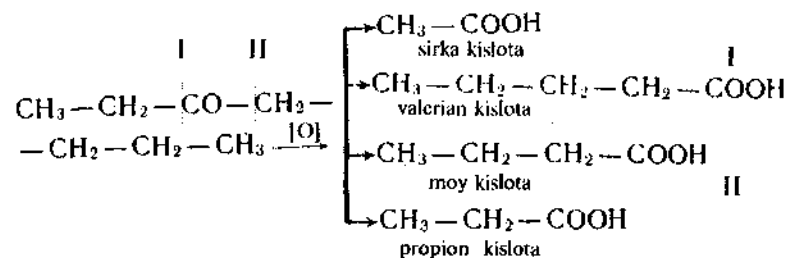


Unga aldegid qo'shilsa, qizil rangli Cu_2O cho'kadi.

Ketonlar kuchsiz oksidlovchilar va havo kislorodi bilan oksidlanmaydi. Lekin kuchli oksidlovchilar - kaliy permanganatning ishqor yoki kislotadagi eritmasi, nitrat va sulfat kislotalari va olti valentli xrom birikmalari bilan oksidlanishi mumkin. Bunda karbonil guruhning ikki yonidagi σ -bog' uzilib, ketonga nisbatan uglerod atomining soni kam bo'lgan organik kislotalarning aralashmasi hosil bo'ladi:



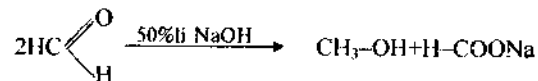
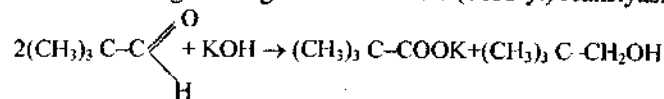
Agar keton guruhining ikki tomonidagi radikallar har xil bo'lsa, bunda to'rtta kislotaning aralashmasi hosil bo'ladi:



Ketonlarni bunday yo'nalishda oksidlanishi A.N. Popov tomonidan o'rganilganligi sababli Popov qoidasi bo'yicha oksidlanish reaksiyasi deyiladi.

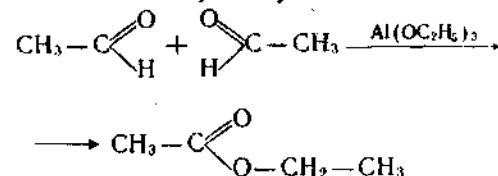
Aldegidlarning oksidlanishi-qaytarilish reaksiyasi. Kannissaro reaksiyasi.

Ayrim aldegidlar ishqorning konsentrlangan eritmasi ishtirokida oksidlanish-qaytarilish reaksiyasiga kirishib, spirt va karbon kislota tuzlarining aralashmasini hosil qiladi. Chumoli aldegid va α -holatda faol vodorod tutmagan aldegidlar Kannissaro (1853 y.) reaksiyasiga kirishadi:



Demak, bunda chumoli aldegidning bitta molekulasida spirtgacha qaytariladi, ikkinchi molekulasida esa chumoli kislotagacha oksidlanadi.

V.Ye. Tishshenko reaksiyasi. Ikki molekula alifatik aldegid etilat aluminiy ishtirokida kondensatsiya reaksiyasiga kirishib, murakkab efir hosil qilishga Tishshenko reaksiyasi deyiladi:

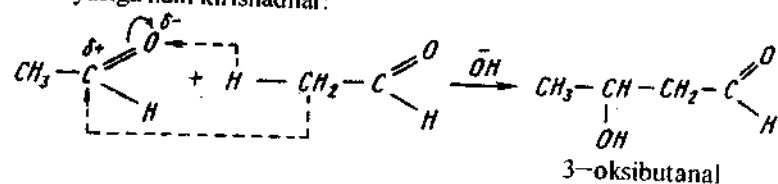


Bunda sirka aldegidining bir molekulasida sirka kislotasigacha oksidlanadi, ikkinchisi esa etil spirtigacha qaytariladi. Natijada, sirka etil efiri hosil bo'ladi.

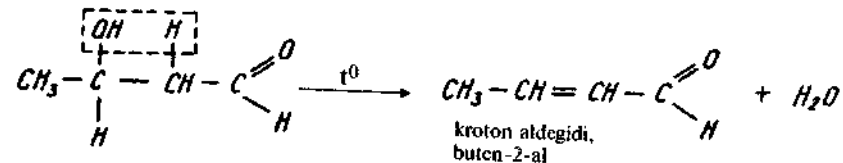
Ketonlar bunday reaksiyaga kirishmaydi.

Bundan tashqari, aldegidlar aldol va krotin kondensatsiya

reaksiyasiga ham kirishadilar:

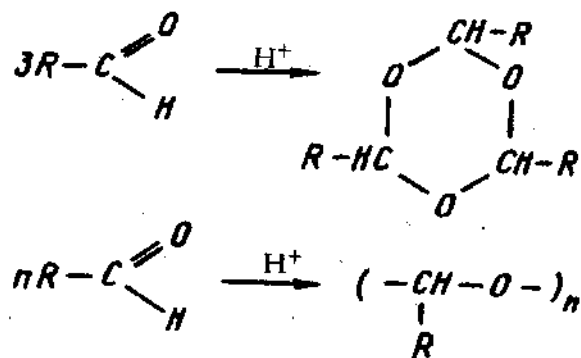


Hosil bo'lgan aldoldan suv ajralib chiqib, to'yinmagan kroton aldegid hosil bo'ladi:

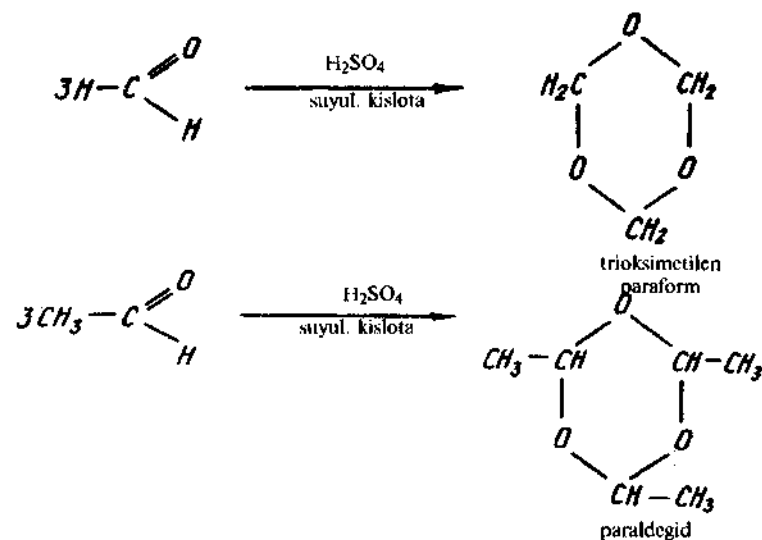


Shuning uchun bu kondensatsiya kroton kondensatsiya deyiladi. Kroton kondensatsiya reaksiyasiga ketonlar ham kirishadilar.

Polimerlanish reaksiyasi. Bunday reaksiyalar faqat aldegidlarga xos bo'lib, bunda mineral kislotalar ishtirokida polimerlanish reaksiyasi boradi, natijada siklik va chiziqsimon polimerlar hosil bo'ladi:

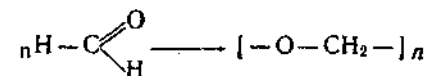


Masalan, chumoli va sirka aldegidlari yopiq zanjirli va chiziqsimon polimer moddalarni hosil qilish xususiyatiga ega:



Trioksimetilen kristall modda bo'lib, 63°C da suyuqlanadi, paraldegid esa 124,5°C da qaynaydigan suyuqlikdir.

Chumoli aldegid o'ziga xos katalizatorlar (temir karbonil) ishtirokida polimerlanib, yuqori molekularli birikmani-poliformaldegidni hosil qiladi:

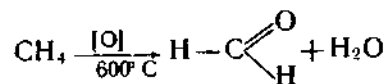


Agar $n=10-100$ bo'lsa, hosil bo'lgan birikmani paraform, $n=1000$ bo'lsa, poliformaldegid deyiladi. Ularni suvsiz muhitda absolut quruq chumoli aldegididan olinadi. Poliformaldegid 185°C da suyuqlanadigan qattiq modda bo'lib, sintetik tolalar va turli buyumlar (quvurlar, mashina detallari va hokazo) ni tayyorlashda ishlatiladi.

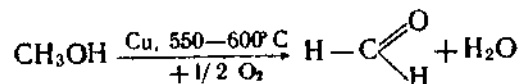
Ayrim vakillari

Chumoli aldegid (formaldegid) $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \text{H}$ o'ziga xos hidli,

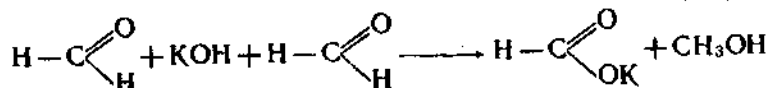
zaharli gaz, -21°C da qaynaydi, suvda yaxshi eriydi. Sanoatda chumoli aldegid metanni havo kislorodi bilan chala oksidlab olinadi:



Shuningdek, chumoli aldegidi metil spirtini katalitik degidratlab ham olinishi mumkin:

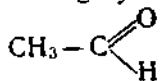


Konsentrlangan ishqorning suvli eritmasida chumoli aldegidi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasiga kirishadi, (Kannissaro reaksiyasi):

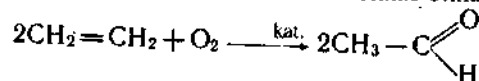


Chumoli aldegidining 40% li suvli eritmasi formalin deyiladi. Chumoli aldegid asosan polifenol formaldegid degan smola (bakelit), organik bo'yoqlar, portlovchi moddalar, har xil yopishtiradigan materiallar, ko'pchilik sanoatda ishlatiladigan laklar va tibbiyotda foydalaniladigan dezinfeksiyalovchi birikmalarni olishda ishlatiladi.

Sirka aldegidi (atsetaldegid yoki etanal)



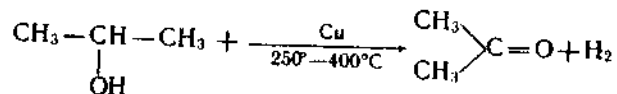
suyuqlik sanoatda, asosan Kucherov reaksiyasiga binoan atsetilenga suv ta'sir ettirib, etil spirtini oksidlab, palladiy va mis metallarini katalizatorligida etilenni havo kislorodi bilan oksidlab olinadi:



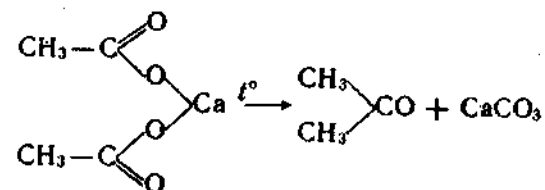
Sirka aldegidi sanoatda juda katta ahamiyatga ega bo'lib, sirka kislotasi, etil spirti, etilatsetat, butil spirti va boshqa ko'plab mahsulotlar olishda ishlatiladi.

Atseton (dimetil keton yoki propanon) $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$

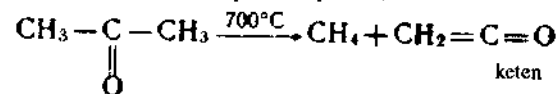
O'ziga xos hidli, $56,5^\circ\text{C}$ da qaynaydigan rangsiz suyuqlik. Suv bilan istalgan nisbatda aralashadi. U sanoatda izopropil spirtini oksidlab, yoki degidrogenlab olinadi:



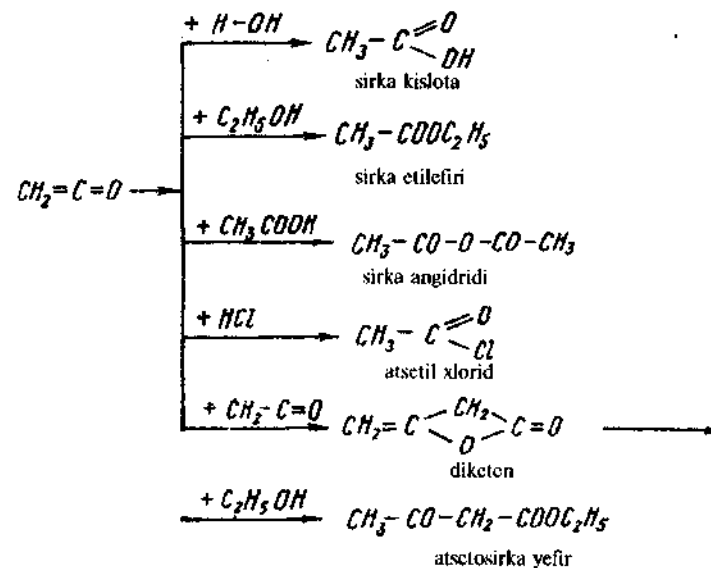
Shuningdek, kalsiy atsetatni quruq haydab ham olinishi mumkin.



Atseton asosan lak va bo'yoqlarning erituvchisi sifatida, atsetat ipak va kinoplyonkalar ishlab chiqarishda va hokazo maqsadlarda ishlatiladi. Sanoatda atseton $600-700^\circ\text{C}$ da piroliz qilinsa, keten hosil bo'ladi:

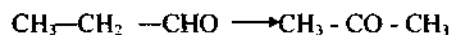
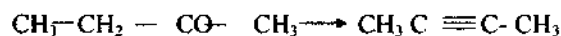


Keten o'tkir hidli, zaharli gaz, yuqori reaksiyaga kirishish qobiliyatiga ega, lekin ketonlarga xos ko'pgina reaksiyalarga (NH_2OH va $\text{NH}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ bilan) kirishmaydi. U suv, spirt, vodorod xlorid, karbon kislotalar bilan birikish reaksiyalariga juda aktiv kirishadi:



Savol va masalalar

1. Aldegid va ketonlar deb qanday birikmalarga aytiladi?
2. Aldegid va ketonlarni qanday reaksiyalar bilan bir- biridan farqlash mumkin?
3. Dialdegid va diketonlar deb qanday birikmalarga aytiladi?
4. Keto-yenol tautomeriya deb qanday hodisaga aytiladi? Misol keltiring.
5. Kumush ko'zgu reaksiyasiga qanday birikmalar kirishadi?
6. C_4H_8O ga to'g'ri keladigan aldegid va ketonlarni tuzilish formulasini yozing va ularni nomlang.
7. Quyidagi reaksiya tenglamalarini va reaksiya sharoitini yozing:
metan \rightarrow metanol \rightarrow formaldegid
8. Molekular formulasi $C_6H_{12}O$ bo'lgan ketonlarning hamma izomerlarini yozing va nomlang.
9. Quyidagi reaksiyalarni amalga oshiring:
 $CH_3-CH_2-CHO \rightarrow CH_3-C \equiv CH$
10. Quyidagi reaksiyalarni qanday olib borish mumkin?



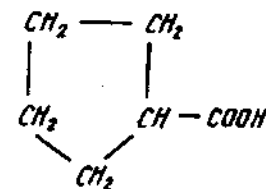
KARBON KISLOTALAR VA ULARNING HOSILALARI

Tarkibida bitta yoki bir nechta karboksil - $C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$ guruhi

bo'lgan organik birikmalarga *karbon kislotalar* deyiladi. Karbon kislotalarni uglevodorodlarning karboksilli hosilasi deb qaraladi. Karbon kislotalarning umumiy formulasi - $R-COOH$. Karbon kislotalar tuzilishi va karboksil guruhining soniga qarab, quyidagicha sinflanadilar:

1. Uglevodorod radikali zanjiriga qarab:

- a) to'yingan karbon kislotalar, masalan, CH_3COOH sirka kislota;
- b) to'yinmagan karbon kislotalar, masalan, $CH_2=CH-COOH$ akril kislota;
- v) siklik kislotalar, bularga aromatik, sikloparafinlar qatoridagi kislotalar kiradi. Masalan, C_6H_5COOH benzoy kislota:



siklopentan
kislota

2. Karboksil guruhining soniga qarab kislotalar:
 - a) bir asosli kislotalar CH_3-COOH sirka kislota
 - b) ikki asosli kislotalar $COOH$
 - COOH oksalat kislota
3. Radikaldagi vodorodlarni har xil funksional guruhlarga almashinishiga qarab kislotalar quyidagicha bo'ladi:
 - a) oksi- yoki gidroksikislotalar CH_2-COOH glikol kislota
 - OH
 - b) aminokislotalar CH_2-COOH aminosirka kislota
 - NH₂
 - v) aldegido va ketokislotalar $O=C-COOH$ glioksil kislota
 - H
 - g) galogenli kislotalar $CH_2-CH_2-CH-COOH$
 - Cl α - xlormoy kislota

Bulardan tashqari yana karbon kislotalar uglevodorod radikalidagi uglerod atomining soniga qarab quyi va yuqori molekularli kislotalarga bo'linadilar.

TO'YINGAN BIR ASOSLI KARBON KISLOTALAR

Ularning umumiy formulasi $C_nH_{2n+1}COOH$ bilan ifodalanadi. Karbon kislotalar ham gomologik qatorga ega:

HCOOH	chumoli kislota
CH_3-COOH	sirka kislota
CH_3-CH_2COOH	propion kislota
$CH_3-(CH_2)_2COOH$	moy kislota
$CH_3-(CH_2)_4-COOH$	kapron kislota
$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$	palmetin kislota
$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	stearin kislota va h.k.

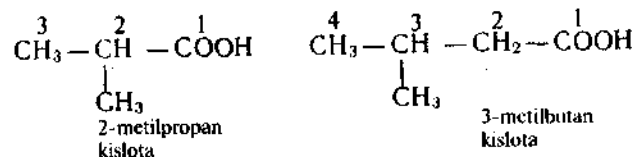
NOMENKLATURASI VA IZOMERIYASI

Bir asosli to'yingan karbon kislotalarni nomlashda kislotalar birinchi marotaba nimadan olingan bo'lsa, shu manbani nomi bilan ataladi. Masalan, tarixiy nomenklatura bo'yicha chumoli kislota chumolidan olingan, sirka kislota sirkadan, moy kislota sarig' moydan olinganligi uchun ular olingan mahsulotlarning nomi bilan nomlanadilar.

Bir asosli karbon kislotalarni ratsional nomenklaturaga ko'ra nomlashda barcha kislotalarni sirka kislotalaning hosilasi deb qaraladi. Masalan $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOH}$ α,α - dimetilsirka kislota.

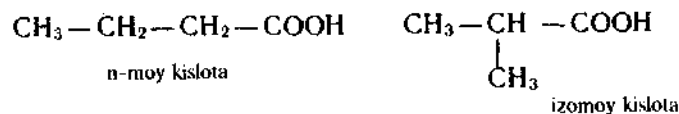


Sistematik nomenklaturaga ko'ra kislotalarni nomlash uchun tegishli uglevodorod nomiga kislota so'zini qo'shib hosil qilinadi. Bunda bosh zanjirdagi uglerod atomlarini raqamlash karboksil guruh bilan bog'langan uglerod atomidan boshlanadi. Masalan:

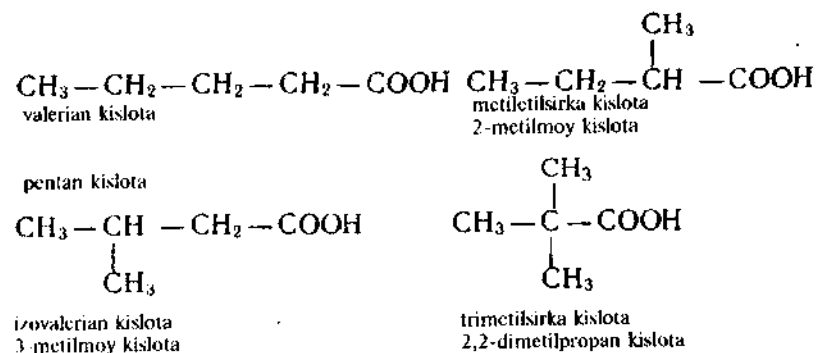


Karbon kislotalarning izomeriyalari xuddi aldegid va ketonlar kabi karboksil guruhi bog'langan uglevodorod radikalining tuzilishiga bog'liqdir.

Organik kislotalarning birinchi uch vakili chumoli HCOOH , sirka CH_3-COOH va propion $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$ kislotalarining izomerlari yo'q. Moy kislotadan hoshlab izomerlar mavjud.



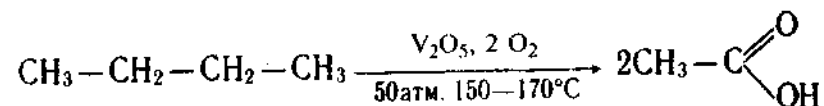
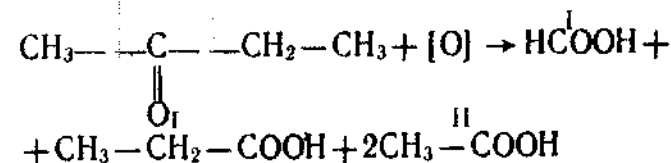
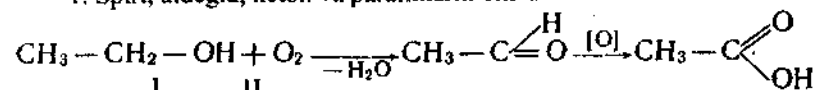
Valerian kislotalaning to'rtta izomeri bor bo'lib, ularning formulasi va nomlanishi quyidagicha:



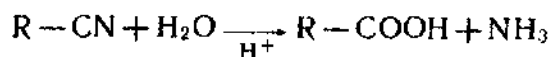
Olinish usullari

Karbon kislotalar tabiatda sof holda va murakkab efirlar ko'rinishida uchraydilar. Masalan, sof holda chumoli kislotasi qichitqi o'tda va chumolida, sirka kislotasi sirkada uchraydi. Yog' va mumlar tarkibida murakkab efir holida bo'ladi.

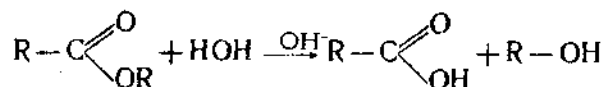
Kimyoviy usullar yordamida quyidagicha olinishi mumkin.
1. Spirt, aldegid, keton va parafinlarni oksidlab olinadi:



2. Kislotali yoki ishqoriy muhitda kislota nitrillarini gidroliz qilib olish mumkin:

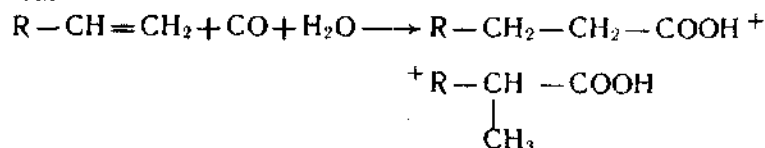


3. Tabiatda uchraydigan murakkab efirlarni gidrolizlab olish mumkin:

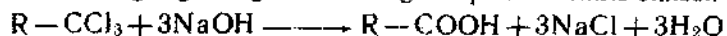


Xuddi shu usuldan foydalanib, yog'lardan yuqori molekulyar yog' kislotalarni — palmitin, stearin, olein va boshqa kislotalar olinadi.

4. Oksosintez, ya'ni to'yinmagan uglevodorodlarga kislotalar — (H_2SO_4 va H_3PO_4) yoki $Ni(CO)_4$ — tetrakarbonil nikel katalizatorligida karbon (II)- oksidi va suv bug'i ta'sir ettirilib, har xil kislotalarni olish mumkin:



5. Uchta galogenli uglevodorodlarga ishqor ta'sir ettirib olinadi:



Fizik xossalari. Chumoli, sirka va propion kislotalar o'tkir hidli rangsiz suyuqlik bo'lib, suv bilan istalgan nisbatda aralashadilar. Moy kislotalardan (C_4) kaprin (C_9) kislotalarigacha qo'lansa hidli moysimon suyuqlik bo'lib, suv bilan yomon aralashadilar. C_{10} dan boshlab keyingi vakillari qattiq kristall moddalar, suvda erimaydilar, lekin organik erituvchilarda yaxshi eriydilar. Ba'zi bir asosli to'yingan organik kislotalarning fizik xossalari 3- jadvalda keltirilgan.

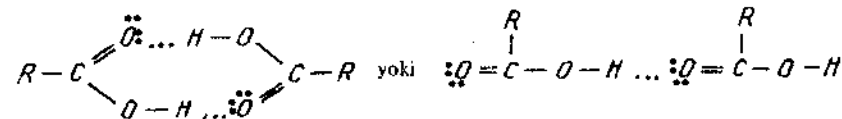
3-jadval

Ba'zi bir asosli to'yingan organik kislotalarning fizik xossasi

Kislotalar	Formulalar	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	So'lish-tirma oq'irligi d	Konstanta ko'rsatkichi, pKa
Chumoli	CHOOH	8,4	100,7	1,2200	3,75
Sirka	CH ₃ -COOH	16,6	118,5	1,0490	4,75
Propion	CH ₃ -CH ₂ -COOH	-22,4	141	0,9920	4,87
Moy	CH ₃ -(CH ₂) _n -COOH	-7,9	163,5	0,9590	4,81

Izomoy	CH ₃ -CH(CH ₃)-COOH	-47	154,5	0,9490	4,84
Valerian	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	-34,5	187	0,9420	4,82
Izovalerian	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -COOH	-37,6	176,7	0,9370	4,77
Metiletil- sirka	C ₂ H ₅ CH(CH ₃)COOH	0	177	0,930	-
Trimetil- sirka	(CH ₃) ₃ CHCOOH	35,5	163	0,9050	5,05
Kapron	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	-1,5	205,3	0,9290	4,88
Enant	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	-10	223,5	0,910	4,9
Kapril	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	16	237,5	0,9100	4,9
Pilargon	CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH	12,5	254	0,9060	4,96
Kaprin	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	31,5	270	0,8890	-
Palmitin	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	62,6	271,5	0,849	-
Stearin	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	69,4	291	0,848	-

Bir asosli, to'yingan, normal tuzilishga ega bo'lgan kislotalarning qaynash temperaturasi izoholatdagiga qaraganda yuqori bo'ladi. Masalan, *n*-valerian kislota CH₃-(CH₂)₄-COOH 187°C da qaynaydi, izovalerian kislota (CH₃)₂CH-CH₂-COOH 176,7°C da qaynaydi. Karbon kislotalarning suyuqlanish va qaynash temperaturalarini uglerod atomlarining soni bir xil bo'lgan spirtlarga qaraganda ancha yuqoriroqdir. Bunga asosiy sabab kislota molekularining o'zaro assotsiyalanganligi, ya'ni spirtlarga qaraganda kislotalarda kuchli vodorod boq'lanishning hosil bo'lganligidir. Natijada, halqasimon yoki chiziqli tuzilishga ega bo'ladi:



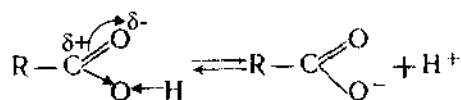
Kislotalarda vodorod bog'lanishning energiyasi 29,3 KJ/mol bo'lsa, spirtlarda bu energiya 12,5--21 kJ/mol ga tengdir.

Karbon kislotalar uchun eng xarakterli assotsiatsiya bu halqa tuzilishdagi dimer turidir. Dimer tuzilish kislotalarni har qanday agregat holatida ham saqlanib qoladi. Faqat yuqori temperatura (250°C dan yuqori) ta'sirida assotsiatlar alohida-alohida molekullarga aylanishi mumkin.

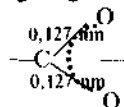
Infraqizil (IR) spektrda karboksil guruhning dimeri uchun 1720—1700 cm^{-1} oralig'ida keng va intensiv tebranish chiziqlar holida ko'rinadi. Molekulalar orasidagi kuchli vodorod bog'lanish hisobiga keng chiziqli

yutilish 3320—2500 cm^{-1} oralig'ida sodir bo'ladi. Bu esa assotsilangan gidroksil guruhi uchun xarakterlidir. Ultrabinafha spektrda karbon kislotalar — 200 nm chiziqli yutilishga ega.

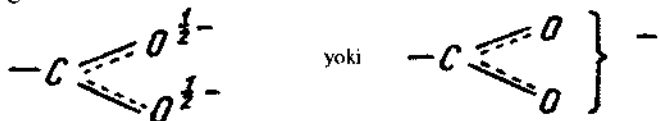
Kimyoviy xossalari. Karbon kislotalarning kimyoviy xossasi karboksil guruh atomlari elektron bulut zichligining siljishiga bog'liq bo'lib, uni quyidagicha tushuntirish mumkin. Karboksil guruhida elektron bulut zichligi elektromanfiy atomga, ya'ni karbonidagi kislorodga siljigan bo'ladi. Natijada vodorod atomining proton ko'rinishida ajralib chiqishi osonlashadi, ya'ni kislotali dissotsiatsiya jarayoni sodir bo'ladi:



Rentgenstruktur analiz karboksilat — ionidagi ikkala kislorod ugleroddan bir xil masofada joylashganligini aniqladi:

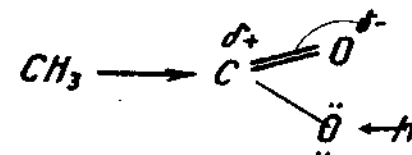


Shunga ko'ra elektron zichligini bir xilda taqsimlanishini quyidagicha ifodalash mumkin:



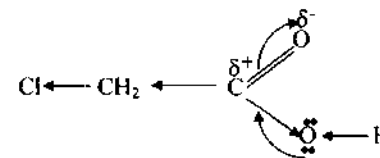
Karbon kislotalarning kuchli yoki kuchsiz kislota ekanligi konstanta ko'rsatkichi — pKa bilan ifodalanadi. $\text{pKa} = -\lg \text{Ka}$ bu yerda Ka — kislotali dissotsiatsiya ko'rsatkichi. pKa qanchalik kichik bo'lsa, kislota shuncha kuchli bo'ladi. Ba'zi bir organik kislotalarning pKa qiymati quyida berilgan.

Karbon kislotalarning kuchi karboksil guruhi bilan bog'langan atom yoki atomlar guruhiga bog'liqdir. Alkil radikal +J ta'sirga ega bo'lganligi uchun karboksildagi uglerod atomining musbat zaryadini qiymati qisman kamaytiradi, natijada



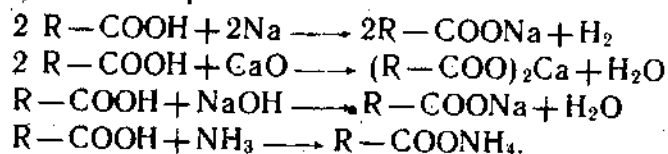
gidroksil guruhdan elektronlarning zichligi kislorod tomonga siljishini qisman kamaytiradi, bu o'z navbatida kislotalik xossasini kamaytiradi.

Agar radikalidagi vodorod elektromanfiy zaryadga ega bo'lgan galogenga o'rin almasha, bu holda galogening soniga va joylashgan o'rniga qarab kislotali kuch har xil bo'ladi:

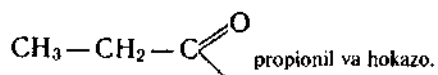
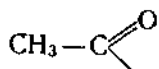
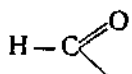
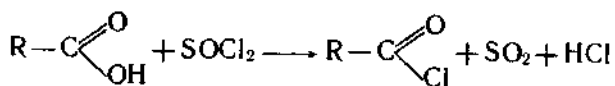
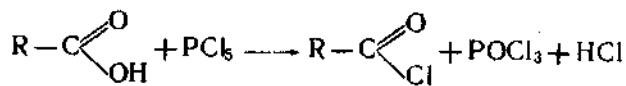


	pKa
H - COOH	3,75
CH ₃ - COOH	4,75
CH ₂ - COOH	2,86
 Cl	
Cl ₂ CH - COOH	1,20
Cl ₃ C - COOH	0,65
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	4,82
CH ₃ -CH ₂ -CH-COOH	2,84
 Cl	
CH ₃ -CH-CH ₂ -COOH	4,06
 Cl	
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	4,52
 Cl	

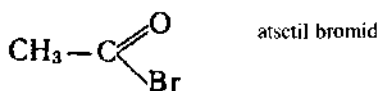
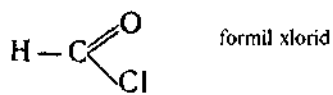
Shunday qilib, karbon kislotalar ham mineral kislotalarga o'xshash metallar va ularning oksidlari bilan, asoslar bilan o'zaro reaksiyaga kirishib, tuzlarni hosil qiladilar:



Organik kislotalarga fosforning galogenli birikmalarini yoki tionil xlorid ta'sir qilinsa, kislotaldagi gidroksil — OH guruh galogenga o'rin almashib, kislota galogenangidridlarni hosil qiladi:

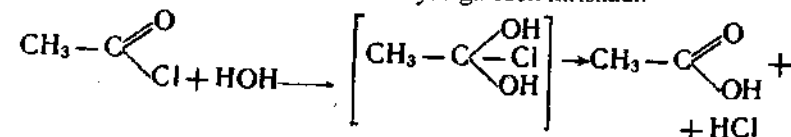


Galogenangidridlar quyidagicha nomlanadi:

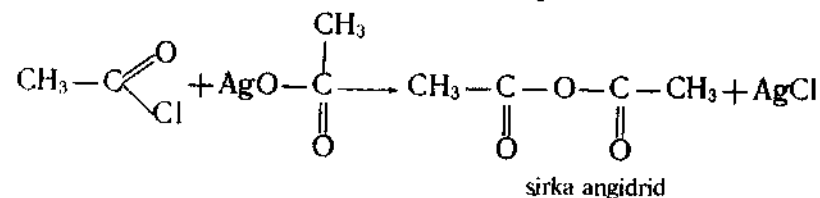
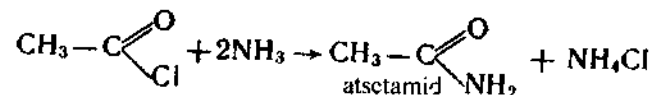
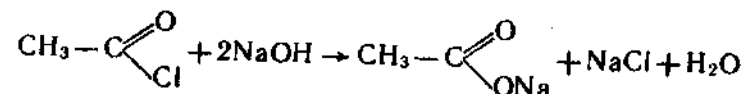


Karbon kislotalarning galogenangidridlari havoda tutaydigan

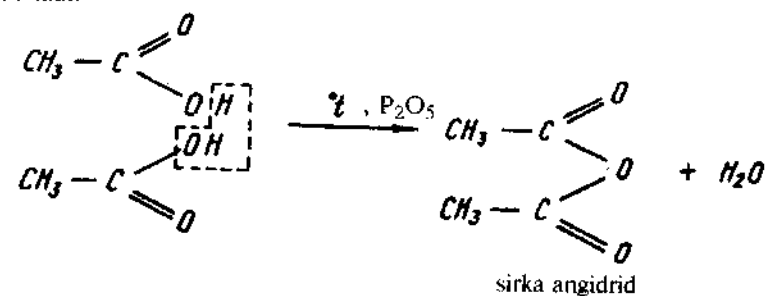
suyuqlik bo'lib, qarorsizdirlar. Atsil guruh bilan bog'langan galogen juda harakatchan bo'lib, almashinish reaksiyasiga oson kirishadi:



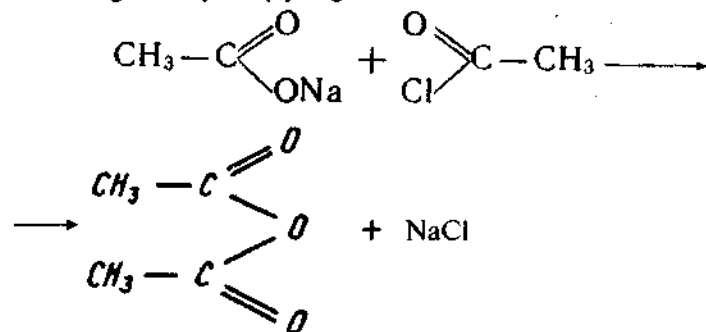
Galogenangidridlarning faolligidan foydalanib, organik birikmalarga atsil guruhi kiritishda foydalaniladi. Kislota qoldig'ining birona birikmaning tarkibiga kiritilishi «atsillash» reaksiyasi deyiladi. Bu reaksiyalarning hammasi nukleofil almashinish mexanizmi bo'yicha boradi:



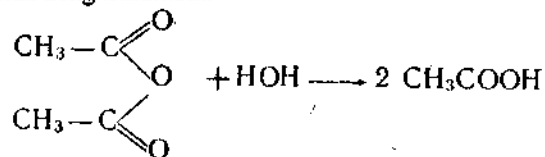
Agar ikki molekula kislotalardan suv tortib oluvchilar (P_2O_5) ishtirokida bir molekula suv tortib olinsa, shu kislotalning anhidridi hosil bo'ladi:



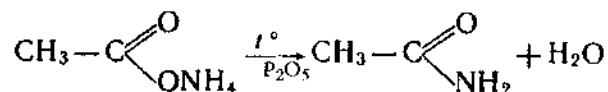
Angidridni yana quyidagicha olish mumkin:



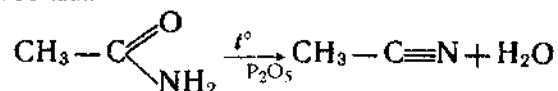
Kislota angidridlari ham kislota xlorangidridiga o'xshash faol bo'lib, atsilashda ishlatiladi. Masalan, sirka angidridi sellulozadan asetat ipagini olishda keng ishlatiladi:



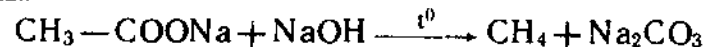
Organik kislotalarning ammoniyli tuzlari P_2O_5 ishtirokida qizdirilsa, kislota amidi hosil bo'ladi:



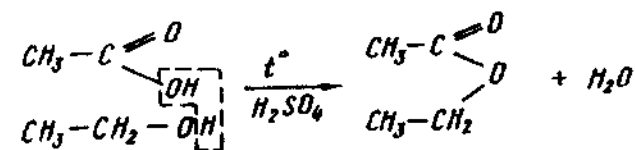
Kislota amidi suv tortib oluvchilar ishtirokida qizdirilsa, kislota nitrili hosil bo'ladi:



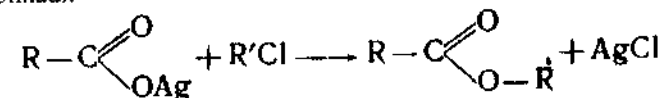
Kislota tuzlariga ishqor ta'sir ettirib, qizdirilsa quyidagicha reaksiya ketadi:



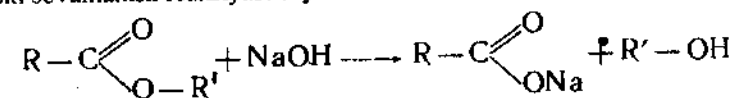
Agar bir molekula kislota bilan bir molekula spirtni sulfat kislota ishtirokida reaksiyaga kiritilsa natijada murakkab efir hosil bo'ladi. Bu reaksiya eterifikatsiya reaksiyasi deyiladi:



Murakkab effirlar kislota tuzlariga galogenalkanlarni ta'sir ettirib ham olinadi:

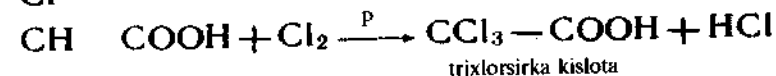
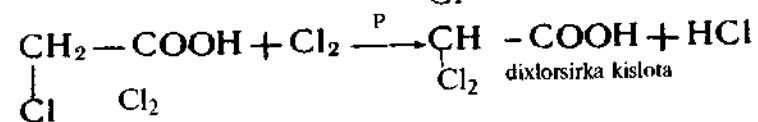
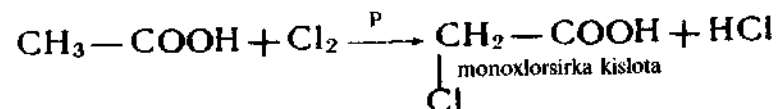


Eterifikatsiya reaksiyasiga teskari boradigan reaksiyaga gidroliz yoki sovunlanish reaksiyasi deyiladi.



Eterifikatsiya reaksiyasida spirtlarning reaksiya kirishish qobiliyati birlamchi spirtidan uchlamchisiga tomon pasayib boradi.

Karbon kislotalar radikalidagi bitta yoki bir nechta vodorod atomlarini fosfor ta'sirida galogenlarga almashinishidan hosil bo'lgan birikmalarga kislotalarning galogenli hosilalari deyiladi:

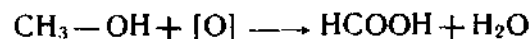


Ayrim vakillari

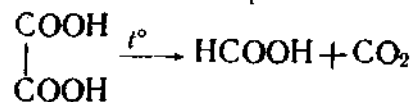
Chumoli kislota HCOOH rangsiz, o'tkir hidli suyuqlik, suv bilan istalgan nisbatda aralashadi. U birinchi marotaba chumolidan ajratib olingan, shuning uchun chumoli kislota deb yuritiladi.

Kimyoviy usulda laboratoriya sharoitida quyidagicha olish mumkin:

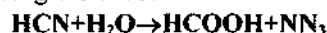
1. Metil spirtini oksidlab:



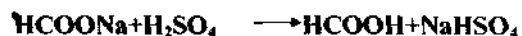
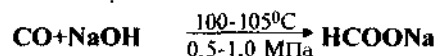
2. Oksalat kislotasini qizdirib



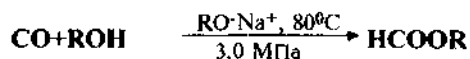
3. Sianid kislotani gidrolizlab:



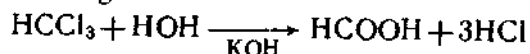
4. Sanoatda natriy gidroksidini uglerod oksidi bilan bosim ostida qizdirib, chumoli kislotaning natriyli tuzi hosil qilinadi, so'ngra unga kislota ta'sir ettirib, chumoli kislota olinadi:



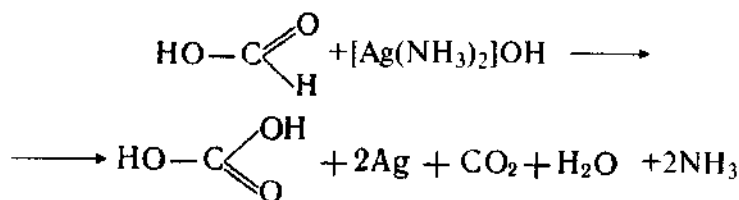
Uglerod oksidi va spirtlar alkoksidlar ta'sirida chumoli kislotaning murakkab efirlari hosil bo'ladi:



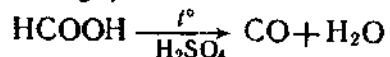
5. Xloroformni gidrolizlab olish mumkin:



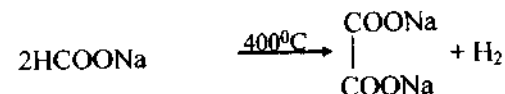
Chumoli kislota ham aldegidga, ham kislotaga xos reaksiyaga kirishadi. U kuchli qaytaruvchidir:



Chumoli kislota konsentrlangan sulfat kislota bilan qizdirilsa, uglerod (II) -oksid va suvga parchalanadi:



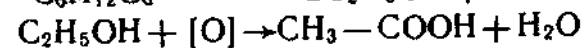
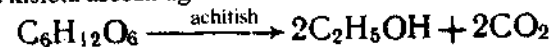
Chumoli kislotaning natriyli tuzi 400°C gacha qizdirilsa, shavel kislotasining tuzi hosil bo'ladi:



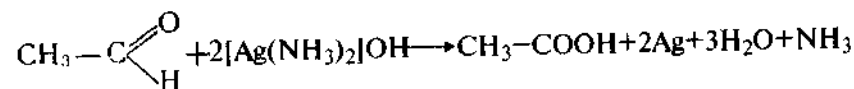
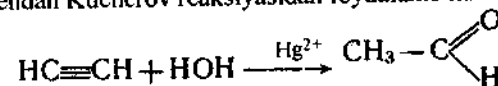
Chumoli kislotasi to'qimachilik sanoatida materiallarni bo'yashda, gul bosishda protrava (matolar rangini mustahkamlovchi) sifatida, ko'nchilikda teri oshlashda, tibbiyotda, har xil polimerlarni olishda va organik sintezda ishlatiladi.

Sirka kislota — CH_3-COOH Oddiy sharoitda rangsiz, o'tkir hidli suyuqlik. Suvsiz toza sirka kislota 16,6°C da muzga o'xshab ketadi. Shuning uchun uni muz sirka kislota ham deyiladi. 70—80% suvli eritmasini sirka essensiyasi, 3—5% ligini esa oshxona sirkasi deyiladi.

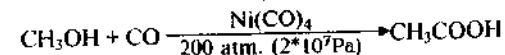
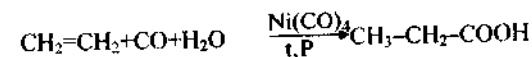
Sirka kislota asosan uglevodlarni achitib olinadi:



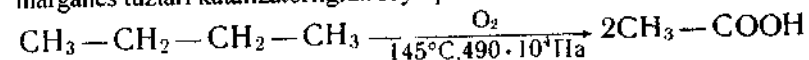
Atsetilendan Kucherov reaksiyasidan foydalanib ham olinadi:



Sirka kislota oksosintez usuli bo'yicha ham sintez qilinadi:



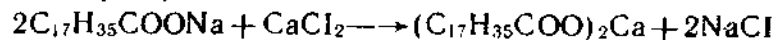
Sanoatda sirka kislota neftdan olinadigan uglevodrodlarni marganes tuzlari katalizatorligida suyuq fazada oksidlab olinadi:



Sirka kislotaning ko'p valentli tuzlari to'qimachilik sanoatida matolarni bo'yashda va gul bosishda xurush sifatida ishlatiladi. Sirka kislota kimyo sanoatida atsetat ipagi olishda, bo'yoqlar, murakkab efirlar, atseton, har xil tuzlar, xlorosirka kislota, sirka angidrid va hokazolarni olishda ishlatiladi.

Palmetin — $C_{15}H_{31}COOH$ va stearin — $C_{17}H_{35}COOH$ kislotalar. Bu kislotalar kristall modda bo'lib, $62,9^{\circ}C$ va $69,4^{\circ}C$ da suyuqlanadilar. Suvda erimaydilar, lekin benzin, benzol, spirt, atseton va boshqa organik erituvchilarda yaxshi eriydilar.

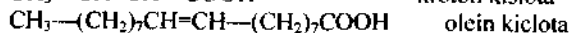
Bu kislotalarning ikki valentli tuzlari (Ca^{++} va Mg^{++}) suvda erimaydi. Shuning uchun Ca^{++} va Mg^{++} ionlari ko'p bo'lgan suvlarda sovun ko'pirmaydi:



Shu kislotalarning gliserin bilan hosil qilgan murakkab efiriga yog'lar deyiladi. Shuning uchun sanoatda bu kislotalar yog'lardan olinadi.

BIR ASOSLI TO'YINMAGAN KISLOTALAR

To'yinmagan bir asosli kislotalar bitta, ikkita yoki uchta qo'sh bogli va bitta uch bogli bo'lishlari mumkin. Bitta qo'sh boq'li kislotalarning umumiy formulasi $C_nH_{2n-1}COOH$, masalan:

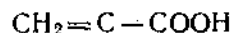


Izomeriyasi. Bir asosli to'yinmagan kislotalarning izomeri xuddi to'yinmagan etilen qatoridagi uglevodorodlarnikiga o'xshash bo'lib, akril $CH_2=CH-COOH$ kislota izomer yo'q. Lekin, to'rtta uglerodli to'yinmagan kislota uchta izomeri bor.



vinilsirka kislota

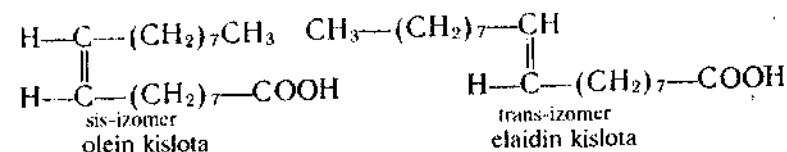
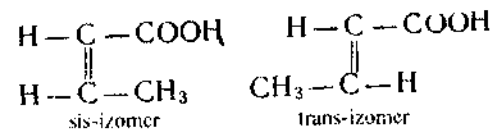
kroton kislota



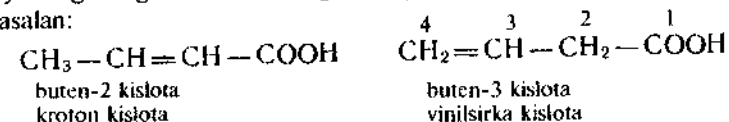
CH₃

metakril kislota

Kroton kislota va unga o'xshash qo'sh bog'li o'rtada joylashgan kislotalarda ikki xil fazoviy izomer bo'lishi mumkin:



Nomenklaturasi. To'yinmagan kislotalar ko'pincha trivial nomenklatura bo'yicha nomlanadi. Sistematik nomenklaturaga ko'ra to'yinmagan uglevodorodlarning nomiga kislota so'zi qo'shib o'qiladi. Masalan:

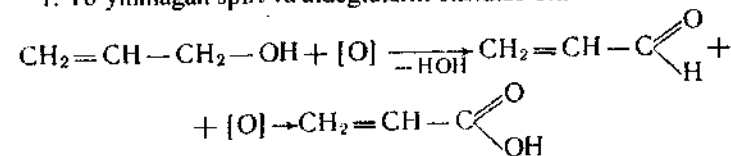


Olinish usullari

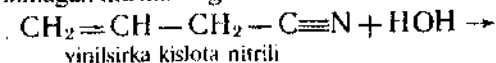
Bitta qo'sh bog'li to'yinmagan kislotalarni asosan to'yinmagan uglevodorodlarga karboksil guruhini kiritish orqali va to'yinmagan kislotalar hosilasi tarkibiga qo'sh bog' kiritish orqali olish mumkin.

Masalan:

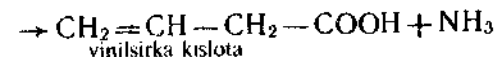
1. To'yinmagan spirt va aldegidlarni oksidlab olinadi:



2. To'yinmagan nitrillarni gidrolizlab olish mumkin:

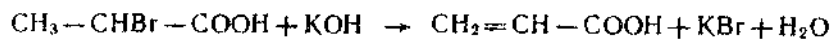


vinilsirka kislota nitrili



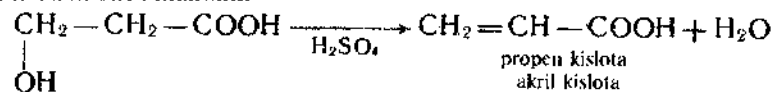
vinilsirka kislota

3. To'yinmagan kislotalarning galogenli hosilalaridan galogen vodorodni tortib olish bilan hosil qilish mumkin:



2-bromopropan kislota spirtli eritma akril kislota

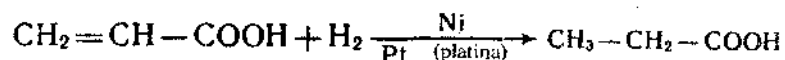
4. Oksikislotalardan suv tortib olish bilan ham to'yinmagan kislotalarni olish mumkin:



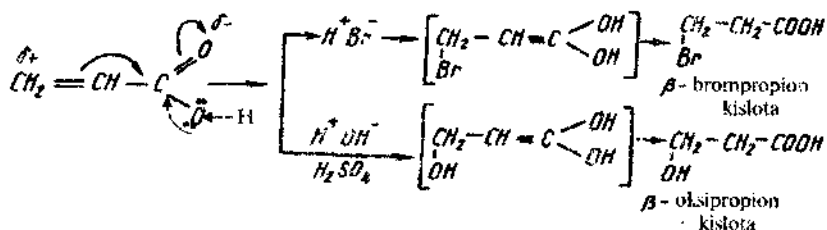
Fizik xossalari. Ko'pchilik to'yinmagan bir asosli kislotalar suyuq bo'lib, suvda yaxshi eriydi, o'tkir hidga ega, yuqori molekulari esa moysimon va kristall holda bo'ladi.

Kimyoviy xossalari. To'yinmagan kislotalar to'yingan kislotalarga o'xshash kimyoviy reaksiyaga kirishadi, ya'ni ular tuzlar, anhidridlar, galogenangidridlar, amidlar, murakkab efirlar va boshqalarni hosil qiladi. Undan tashqari to'yinmagan kislotalar birikish, oksidlanish va polimerlanish reaksiyalariga kirishadi. Ular ham karboksil guruhi hisobiga, ham qo'sh bog' hisobiga reaksiyaga kirishadilar.

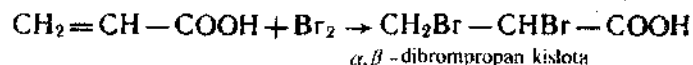
1. Vodorodni biriktirish:



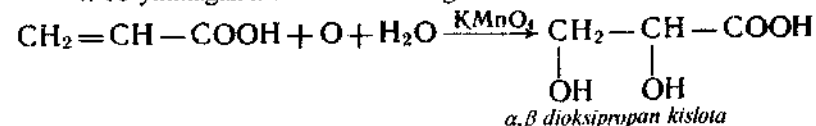
2. To'yinmagan kislotaga vodorod bromid yoki suv ta'sir qilsak, reaksiya Markovnikov qoidasiga teskari ravishda boradi:



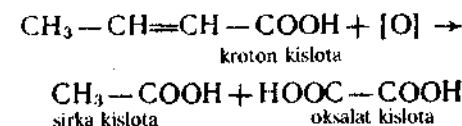
3. Eng xarakterli reaksiyalardan biri bromni biriktirish reaksiyasidir:



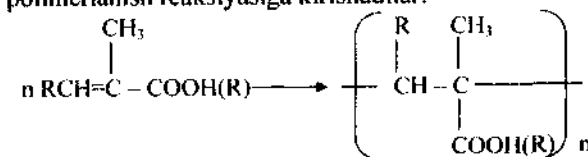
4. To'yinmagan kislotalar alkenlarga o'xshash oson oksidlanadilar:



Agar oksidlashni kuchli oksidlovchilar ishtirokida olib borsak, bog'ning uzilishi hisobiga ikkita kislota — bir asosli va ikki asosli kislota hosil bo'ladi:



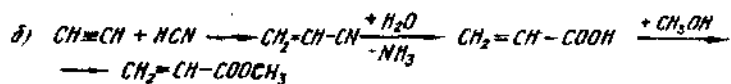
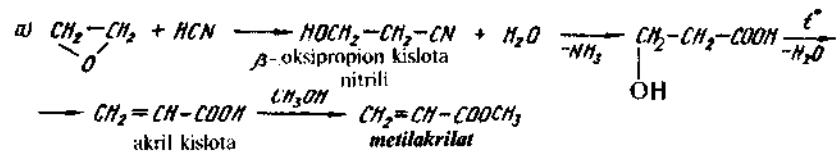
5. To'yinmagan kislotalar va ularning efirlari, nitrillari qo'sh bog' hisobiga polimerlanish reaksiyasiga kirishadilar:



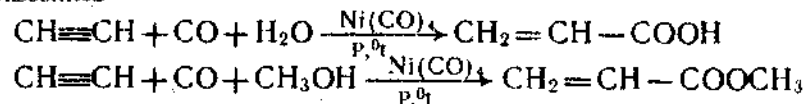
Ayrim vakillari

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ akril kislota o'tkir hidli suyuqlik, 140°C da qaynaydi. Uning efirlari sanoatda asosan sinmaydigan oyna olishda ishlatiladi.

Sanoatda akril kislota va uning metil efirini quyidagi reaksiyalardan foydalanib olish mumkin:

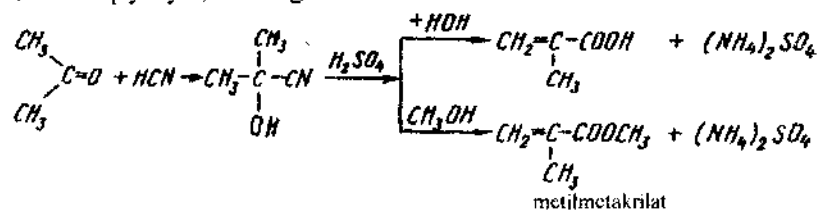


v) oksosintez

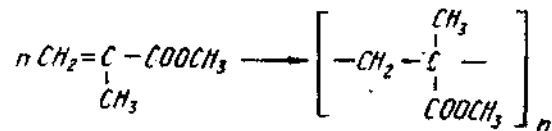


Metakril kislota $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COOH}$ o'tkir hidli suyuqlik.

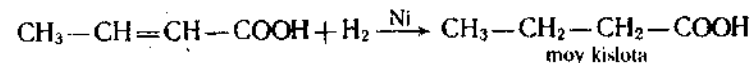
160°C da qaynaydi, atsetonga sianid kislota ta'sir ettirib olinadi:



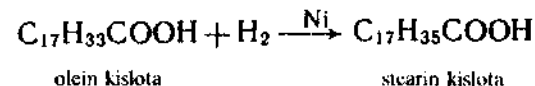
Metakril kislota va uning metil efiri oson polimerlanadi va natijada, polimetilmetakrilat hosil bo'ladi. Undan organik oyna olinadi:



Kroton kislota — $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ —kristall modda bo'lib, uni ikki xili mavjuddir: kroton kislota (trans-shakli $T_{\text{suyuq}}=72^\circ\text{C}$) va izokroton kislota (sis-shakli $T_{\text{suyuq}}=172^\circ\text{C}$). Sis shakli beqaror bo'lib, osonlikcha trans holatga o'tadi ($\text{pK}_a=4,70$). Ikkalasini ham gidrogenlasak, moy kislotalari hosil bo'ladi:



Olein kislota $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ ikki xil fazoviy ko'rinishda bo'ladi, sis-izomeri +14°C da suyuqlanadi, trans-izomeri elaidin kislota deyilib, +52°C da suyuqlanadi. Olein kislota tabiatda asosan o'simlik moylari—zaytun moyida 75—85%, bodom moyida 77%, paxta moyida 30—35% bo'ladi. Olein kislotalarni vodorod bilan to'yintirsak, yuqori molekullari yog' kislotalari — stearin kislotalari hosil bo'ladi:



Olein kislotalarning murakkab efirlari lak va bo'yoq ishlab chiqarishda ishlatiladi. Uning Na va K li tuzlari sovun deyiladi.

Linol kislota $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ 5°C da suyuqlanadi, 230°C 15 mm c.u.da qaynaydi. Glitserin bilan murakkab efirlar holida o'simlik moylari tarkibida uchraydi. Linol kislotalarning murakkab efirlari lak, bo'yoq va emallar ishlab chiqarishda ishlatiladi. Chunki, linol kislota havodagi kislorod bilan yengil oksidlanadi va tiniq plyonka hosil qiladi.

Linolen kislota (oktatriyen — 9, 12, 15 kislotalari)

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ rangsiz moysimon suyuqlik, 11°C da suyuqlanadi.

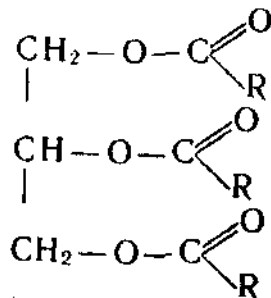
Glitserin bilan hosil qilgan murakkab efirlari zig'ir moyida uchraydi. Ular ham lak va bo'yoq olishda ishlatiladi.

Eleostearin kislota

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ —sis-shaklining suyuqlanish harorati 48-49°C, trans-shakliniki esa 71°C dir. Asosan tabiatda tung yog'i tarkibida 80—85% miqdorida triglitserid ko'rinishida uchraydi.

YOG'LAR, MOYLAR, MUMLAR

Yuqori molekullari karbon kislotalar bilan uch atomli spirt glitserinini o'zaro eterifikatsiyasidan hosil bo'lgan murakkab efiriga yog' va moylar deyiladi, umumiy formulasi quyidagicha:



Yog' va moylar tarkibida asosan yuqori molekullari yog' kislotalardan palmitin — $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, stearin — $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, araxin — $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOH}$, olein — $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, linol — $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$, linolen $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ va boshqalar uchraydilar.

Tarkibida 50—70% to'yinmagan kislotalardan tashkil topgan yog'larga moylar deyiladi. Masalan, paxta moyi, kungaboqar moyi, zig'ir, bodom, makkajo'xori, kokos va boshqa moylar.

Paxta moyida olein kislotalardan tashkil topgan triglitserid 30—35% ni, linol kislotalardan tashkil topgan triglitserid esa 40—45% ni tashkil qiladi.

Hayvon yog'lari asosan to'yingan palmitin va stearin kislota qoldig'idan tashkil topgan.

Mol yog'ida palmitin kislota 27—29% ni, stearin kislota 24—29% ni tashkil etadi. Qo'y yog'i tarkibida palmitin kislota 25—27%, stearin kislota 25—31%, olein kislota 36—43% miqdorda bo'ladi.

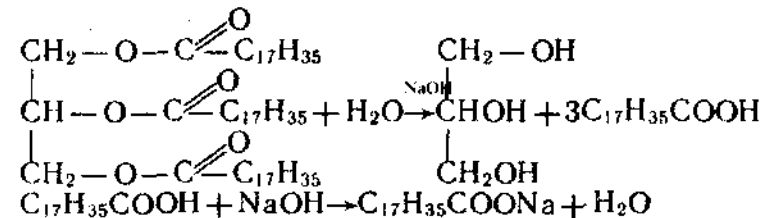
Yog' va moylar asosan o'simliklarni urug'i va hayvonlar organizmida uchraydi. Masalan, sigir sutida 4% gacha, echki sutida 4,8—5%, kiyik sutida 17%, bug'doyda 1,5%, sulida — 2%, arpada 6%, jo'xorida 6,5%, kungaboqarda 25—40%, paxta chigitida 18—25%, yeryong'oqda 50—55% yog' bo'ladi.

1gr organik birikma (organizmda) oksidlanganda (parchalanganda) quyidagi miqdorda issiqlik ajralib chiqadi:

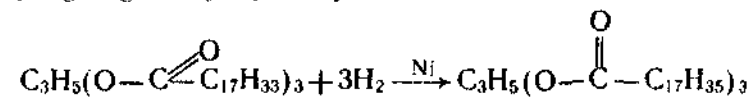
yog' — 39,71 kJ
oqsil (go'sht) — 20,9 kJ
uglevodlar — 16,72 kJ.

Yog' va moylar suvda erimaydilar, lekin benzolda, atsetonda, xloroformda, spirtida va boshqa organik erituvchilarda yaxshi eriydilar. Toza yog' va moylar hidsiz, rangsiz va mazasiz bo'ladi.

Yog'lar ishqoriy muhitda qizdirilsa gidrolizlanib, glitserin va yog' kislotalarga parchalanadi:



Suyuq moylarni H_2 bilan to'yintirib, qattiq yog' olish mumkin. Bu jarayon *gidrogenlash jarayoni* deyiladi.

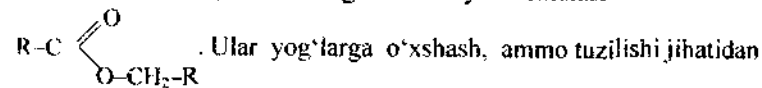


Yog' va moylarni to'yingan yoki to'yinmaganligi «yod soniga» qarab aniqlanadi. 100 gr yog'ga birikkan yod miqdori yod soni deb aytiladi. Bunda J_2 asosan yog' kislotasidagi qo'sh bog' hisobiga birikadi. Quyida yog'larning «yod soni» keltirilgan:

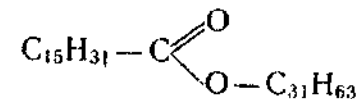
Sariq moyda « J_2 soni» — 26 dan 38 gacha
Mol yog'ida « J_2 soni» — 38 dan 46 gacha
Paxta moyida « J_2 soni» — 100,5 dan 120 gacha
Kungaboqar moyida « J_2 soni» — 127 dan 136 gacha
Zig'ir yog'ida « J_2 soni» — 170 dan 205 gacha.

«Yod soni» qanchalik yuqori bo'lsa, yog' va moy tarkibida to'yinmagan kislotalar shuncha ko'p bo'ladi.

Mumlar yuqori molekullari karbon kislotalar bilan yuqori molekullari bir atomli spirtlarning eterifikatsiyasidan hosil bo'lgan murakkab efir, ularning umumiy formulasi



farq qiladilar. Mumlar tarkibida «C» atomlari soni 16 dan 30 gacha bo'lishi mumkin. Masalan, asalari mumi — palmitin kislotalarining miritsil efiri bo'lib, quyidagi tuzilishga ega:



Ishqoriy muhitda mumlar ham gidrolizlanib, spirt va kislota tuzlarini hosil qiladi:

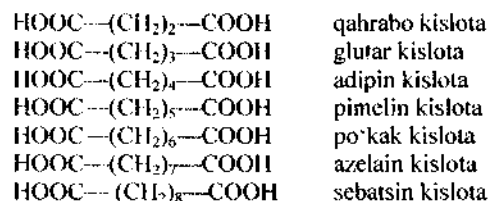
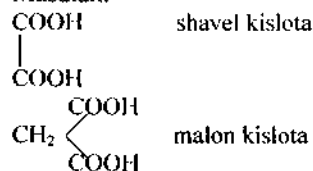


Palma daraxti yaprog'idan olinadigan mum ham o'simlik mumlari jumlasidandir.

IKKI ASOSLI TO'YINGAN VA TO'YINMAGAN KARBON KISLOTALAR

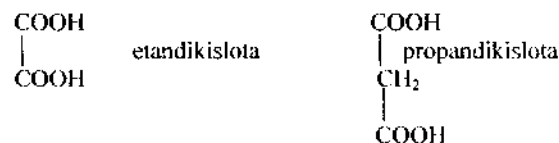
Bularda ikkita karboksil guruh bo'lib, umumiy formulasi $C_nH_{2n}(COOH)_2$

Masalan:



Bu kislotalar trivial nomenklatura bo'yicha nomlanadi.

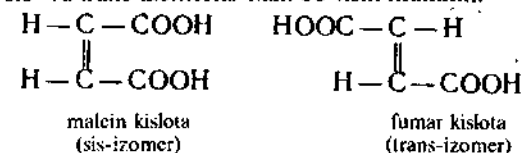
Sistematik nomenklaturaga ko'ra to'yingan uglevodorodlar nomiga «dikislota» so'zi qo'shib o'qiladi. Masalan:



$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ etilen - 1,2-dikarbon kislota yoki buten - 2-dikislota.

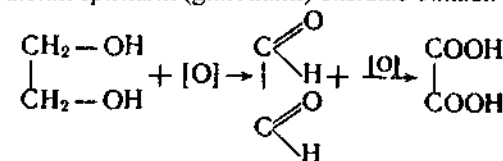
To'yingan dikarbon kislotalarning izomerlari karboksil guruhi bog'langan uglevodorod zanjirining tuzilishiga qarab, to'yingan

dikarbon kislotalarning izomerlari esa qo'sh bog'ning joylashgan o'rniga qarab har xil bo'ladi. Bundan tashqari, to'yingan ikki asosli kislotalarda sis- va trans izomerlar ham bo'lishi mumkin:

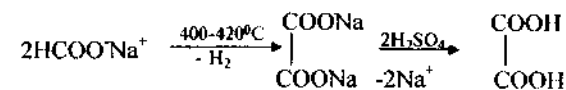


Olinish usullari

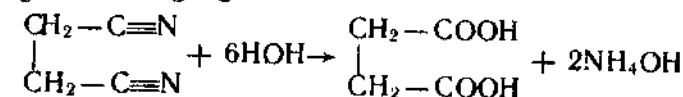
1. Ikki atomli spirtlarni (glikollarni) oksidlab olinadi:



2. Chumoli kislotaning natriyli tuzini qizdirib, gidrolizlab olish mumkin:

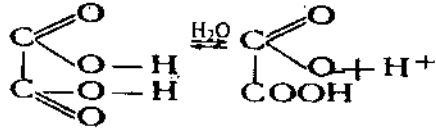


3. Dinitrillarni gidrolizlab, dikarbon kislotalarni olish mumkin. Buning uchun oldin galogenli birikmadan dinitril olinadi:

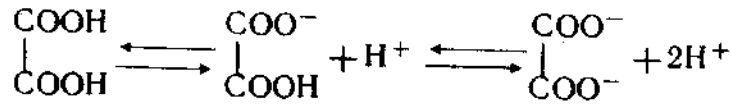


Fizik xossasi. Ikki asosli kislotalarning hammasi qattiq kristall modda bo'lib, suvda yaxshi eriydi. Molekular massasi ortishi bilan ularning suvdagi eruvchanligi kamayadi. Ularning suyuqlanish temperaturasi 100°C dan yuqori, faqat glutar kislota $97,5^\circ\text{C}$ da suyuqlanadi.

Kimyoviy xossasi. Karbon kislotalarda ikkita karboksil guruh bo'lganligi uchun, ular o'zaro bir-biriga ta'sir ko'rsatib, kislotali xususiyatni namoyon etadi:



Ikki asosli kislotalar uchun pog'onali dissotsiatsiya xarakterlidir:

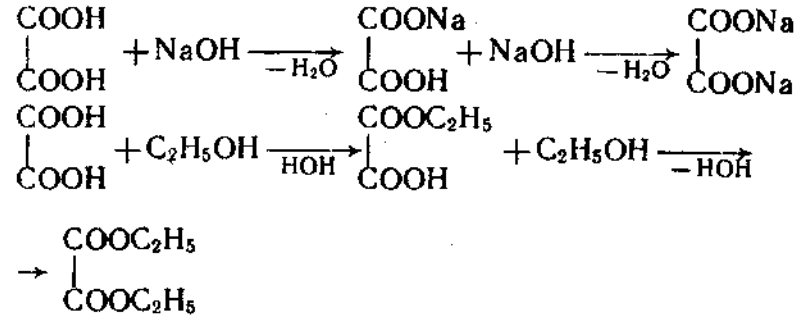
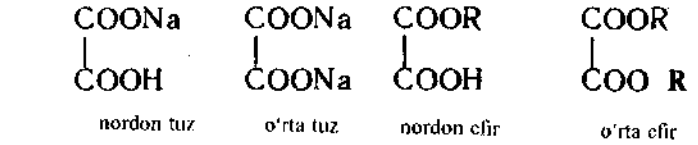


Birinchi holatda dissotsiatsiya ko'rsatgichi ikkinchisiga qaraganda yuqoriroq. Ba'zi bir dikarbon kislotalarning pKa (H₂O) qiymati quyidagicha:

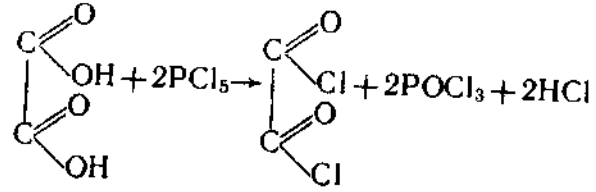
Kislotalar	pKa, 1	pKa, 2	pKa,2 - pKa,1
Oksalat	1,27	4,27	3,0
Malon	2,86	5,70	2,84
Qahrabo	4,21	5,64	1,43
Glutar	4,34	5,27	0,93
Adipin	4,41	5,28	0,87

Demak, dikarbon kislotalar ichida eng kuchli kislota oksalat kislota ekan.

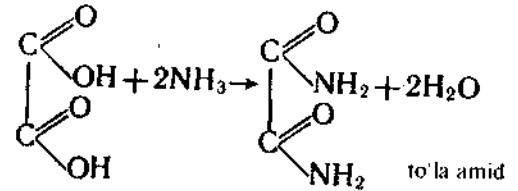
Bularda ikkita karboksil guruh bo'lganligi uchun nordon va o'rta tuz, nordon va to'la efirlar hosil qiladilar:



Bir asosli kislotalarga o'xshab xlorangidrid, amid va shunga o'xshash birikmalarni hosil qiladi:

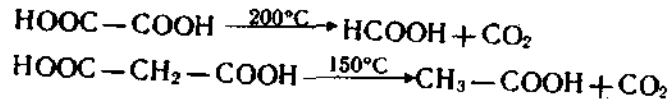


oksalat kislotaning xlorangidridi

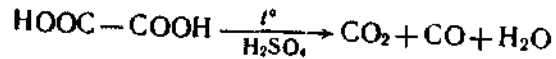


to'la amid

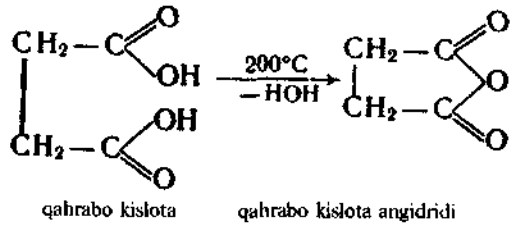
Dikarbon kislotalarni qizdirganda karboksil guruhining o'zaro joylashganligiga qarab har xil mahsulotlar hosil bo'ladi. Oksalat va malon kislotalar qizdirilganda chumoli va sirka kislota hosil bo'ladi:



Oksalat kislotani konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida qizdirsak, u uglerod oksidi, uglerod dioksid va suvga parchalanadi:

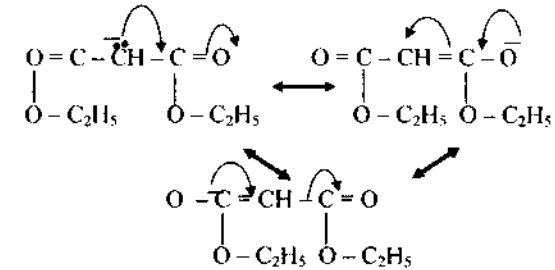
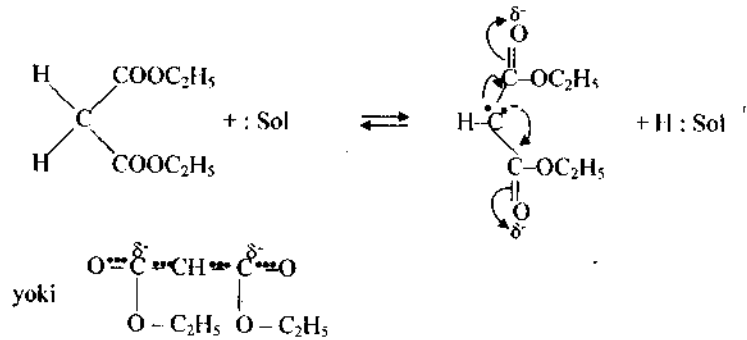


Qahrabo va glutar kislotalarni qizdirsak, yopiq zanjirli besh va olti a'zoli angidridlar hosil bo'ladi:

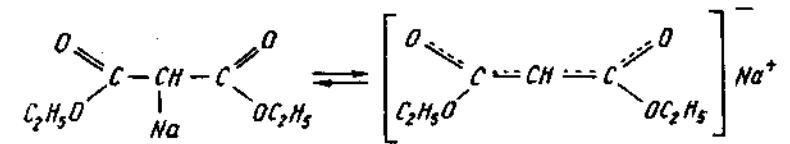
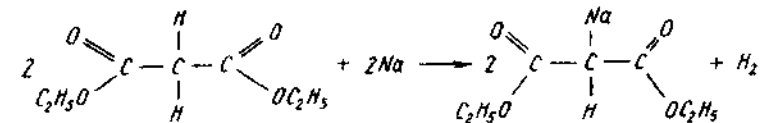


Malon kislotaning murakkab dietil efiridagi metilen guruhdagi vodorodlar ikkita karboksil guruhining orasida joylashganligi uchun ancha harakatchan bo'ladi (pKa=13,5):

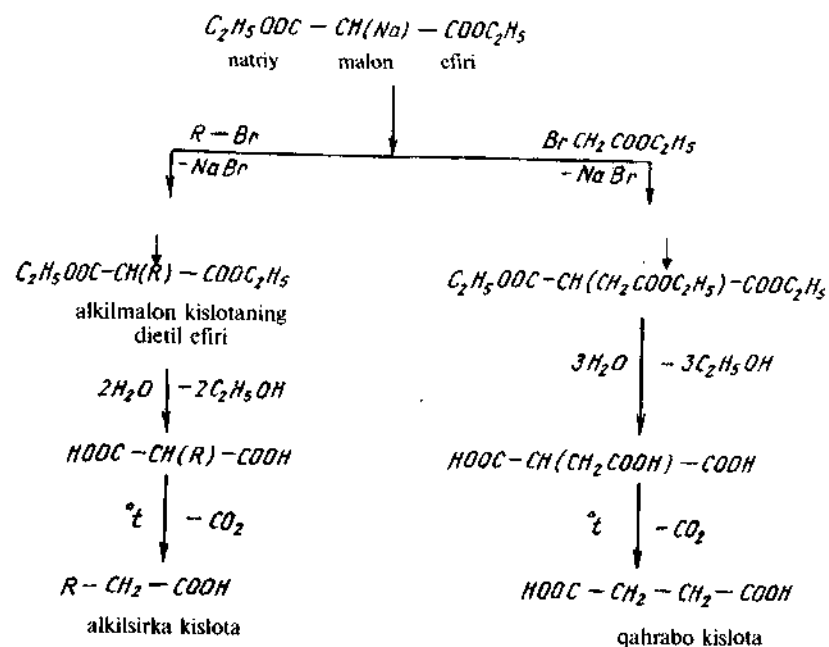
Uning molekulasida faol metilen guruhiga ega bo'lganligi sababli C-H kislota xossasini namoyon etadi va erituvchi ta'sirida barqaror karbanion hosil qiladi:



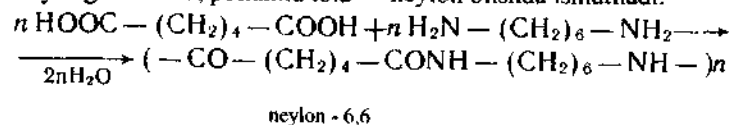
Shuning uchun bu efirga Na metali yoki natriy etilat ta'sir ettirsak, uning natriy malon efiri hosil bo'ladi:



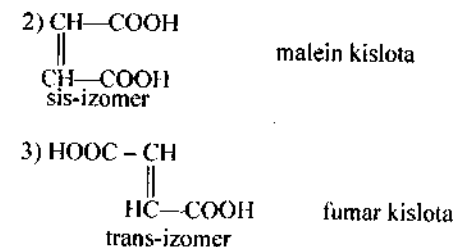
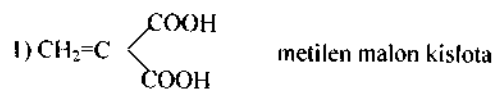
Natriy malon efirga galogenalkanlarni yoki galogen kislotalarning efirlarini ta'sir ettirib, keyin gidrolizlansa va dekarboksillansa bir yoki ikki asosli karbon kislotalarni olish mumkin. Bu reaksiyalar organik kislotalarni natriy malon efiri orqali sintez qilish deyiladi:



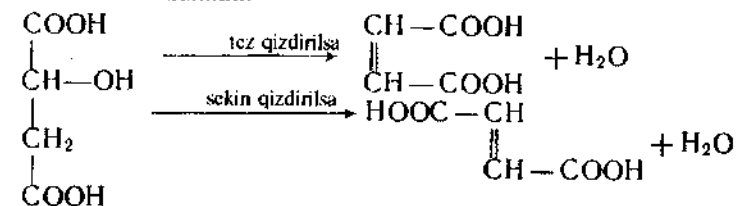
Ikki asosli karbon kislotalar ichida eng ahamiyatlisi adipin kislota. U qattiq kristall modda bo'lib, 153°C da eriydi, asosan geksametilendiamin $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$ bilan polikondensatsiya reaksiyasiga kirishib, poliamid tola — neylon olishda ishlatiladi:



To'yinmagan ikki asosli karbon kislotalar ichida eng ahamiyatlisi butendikislota bo'lib, uning 3 ta izomeri bor:

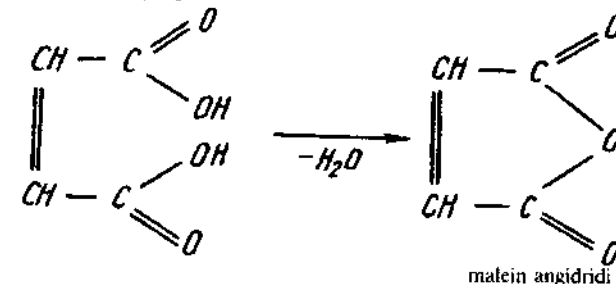


Bu kislotalardan faqat fumar kislota o'simliklar tarkibida uchraydi. O'zida qand moddasini ushlagan moddalarni achitib olish mumkin. Malein kislota tabiatda uchramaydi. Lekin bu ikkala kislota olma kislotalardan olish mumkin:

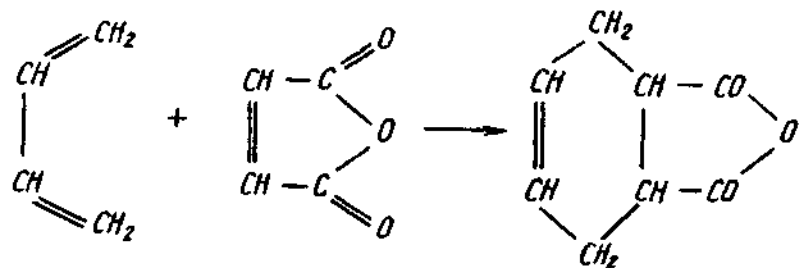


Sis- va trans-izomerlar butendikislotalar uchun xos bo'lib, uning kimyoviy xususiyatiga ham ta'sir ko'rsatadi.

Masalan, malein kislota anhidrid hosil qiladi, lekin fumar kislota anhidrid hosil qilmaydi. Malein kislota 130°C da suyuqlansa, fumar kislota 288°C da suyuqlanadi:



Malein anhidridi ancha faol birikma bo'lib, diyen uglevodorodlar bilan reaksiyaga kirishadi va buni diyenli sintez deyiladi:

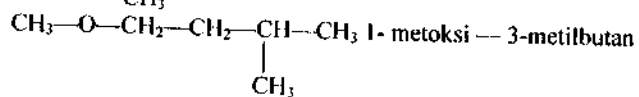
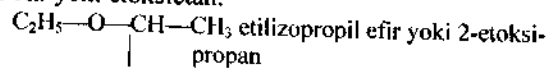


Malein anhidridi ignasimon kristall modda bo'lib, 52,6°C da eriydi, epoksid polimerlarning qattiqligini oshirishda, boshqa polimerlar va dorivor moddalar olishda ishlatiladi.

ODDIY EFIRLAR

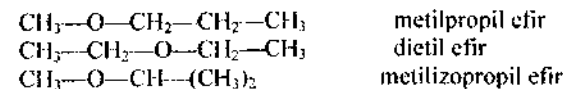
Uglevodorod radikalari o'zaro bir-biri bilan kislorod atomi orqali boq'langan organik birikmalar *oddiy efirlar* deyiladi. Ularning umumiy formulasi R—O—R yoki R—O—R'. Masalan, CH₃—O—CH₃ dimetil efir.

Nomenklaturasi va izomeriyasi. Ratsional nomenklaturaga ko'ra oddiy efirlar uglevodorod radikalari nomiga efir so'zi qo'shib aytiladi. Sistematik nomenklaturaga ko'ra esa oddiy efirlar R—O—radikali nomiga R' radikalga to'g'ri keladigan uglevodorod nomi qo'shib aytiladi. Masalan, CH₃—O—CH₃ dimetil efir yoki metoksimetan; CH₃—O—CH₂—CH₃ metiletil efir yoki metoksi-etan, CH₃—CH₂—O—CH₂—CH₃ dietil efir yoki etoksietan.



Agar oddiy efirdagi radikal bir xil bo'lsa, unda «di» qo'shimchasi tushirib qoldiriladi. Masalan, C₂H₅—O—C₂H₅ etil efir.

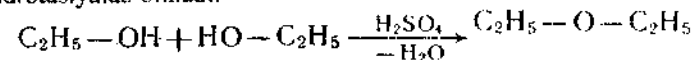
Oddiy efirlarning izomerlari kislorod bilan boq'langan radikalning izomeriga bog'liqdir:



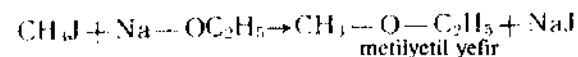
Olinish usullari

Oddiy efirlar tabiatda uchramaydi. Ularni faqat sun'iy yo'l bilan olish mumkin.

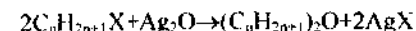
1. Spirtlarni konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida degidrotasiyalab olinadi:



2. Galogenalkanlarga alkogolatlarni (Vilyamson usuli) ta'sir ettirib olinadi:



3. Galogenalkanlarga kumush oksid ta'sir ettirilganda ham osonlik bilan oddiy efir hosil bo'ladi:



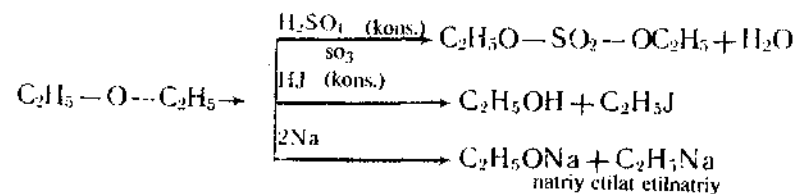
Fizik xossasi. Dimetil va metiletil efirlar oddiy sharoitda gaz bo'lib, qolganlari rangsiz suyuqlikdir. Ularning qaynash temperaturasi molekular massasi teng bo'lgan spirtlamikidan past bo'ladi:

Masalan,	qaynash temperaturasi, °C
Metil spirti CH ₃ OH	64,3
Etil spirti C ₂ H ₅ OH	78,3
Dimetil efir (CH ₃) ₂ O	-24
Butil spirti C ₄ H ₉ OH	117,7
Dietil efir (C ₂ H ₅) ₂ O	35,6

Bunga asosiy sabab, oddiy efirlarning molekularlari o'zaro assotsilamaganligidir. Ya'ni ularda vodorod bog'larining yo'qligidir.

Kimyoviy xossasi. Oddiy efirlar kimyoviy xususiyati jihatidan barqaror moddalar bo'lib, suv bilan gidrolizlanmaydi. Shuning uchun ular asosan erituvchi sifatida ishlatiladi. Sovuq haroratda oddiy efirlar natriy metalli, PCI₃ va suyultirilgan mineral kislotalar bilan reaksiyaga kirishmaydi. Lekin konsentrlangan kislotalar (H₂SO₄, HJ) bilan

reaksiyaga kirishib parchalanadilar. Na metali esa qizdirganda oddiy efirlarni ikkiga parchalaydi:



Ayrim vakillari

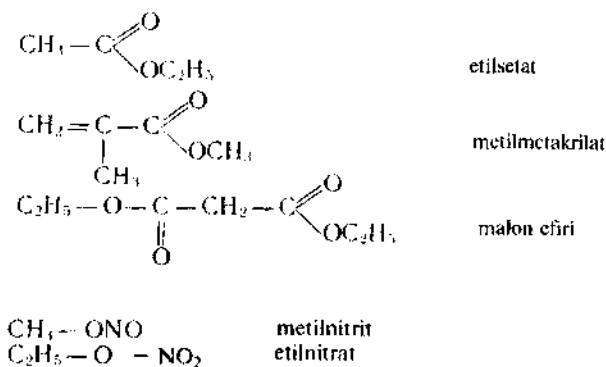
Oddiy efirlar ichida eng ahamiyatli dietil efir $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ bo'lib, uni etil efir, oltingugurt efiri, tibbiyot efiri yoki oddiygina qilib, «efir» deb yuritiladi. Bu efir o'ta qo'zg'aluvchan, oson alanganuvchan suyuqlik bo'lib, o'ziga xos o'tkir hidga ega. $35,6^\circ\text{C}$ da qaynaydi. Uning bug'i havodan 2,5 marta og'ir bo'lib, havo bilan portlovchi aralashma hosil qiladi. Shuning uchun u bilan ishlashda juda ehtiyot bo'lish va texnika xavfsizlik qoidasiga rioya qilish zarur.

Dietil efir yog', moy, mumlar va boshqa organik birikmalarni o'zida yaxshi eritadi. U tutunsiz porox, sun'iy ipak ishlab chiqarishda, magniy organik birikmalarni olishda va tibbiyotda narkoz sifatida ishlatiladi.

Diizopropil efir $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ suyuqlik bo'lib, $67,5^\circ\text{C}$ da qaynaydi. Asosan avtomobil yoqitg'isiga antidetanator modda sifatida qo'shiladi.

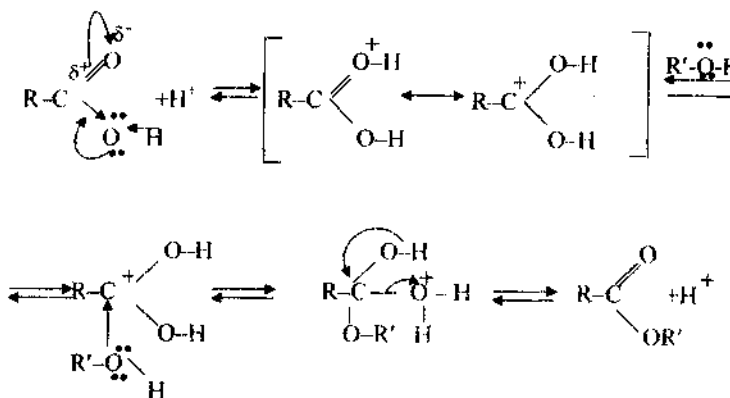
MURAKKAB EFIRLAR

Murakkab efirlarni kislotalardagi bitta vodorod o'miga uglevodorod radikali almashgan deb qarash mumkin. Yoki murakkab efirlar deb spirtlar bilan kislotalarning o'zaro eterifikatsiya reaksiyasidan hosil bo'lgan organik birikmalarga aytiladi. Murakkab efirlar quyidagi va yuqori molekulyar, to'yingan va to'yinmagan bir va ko'p asosli, organik va anorganik kislotalardan, shuningdek, bir yoki ko'p atomli spirtlardan tashkil topgan bo'lishi mumkin.



Olinish usullari

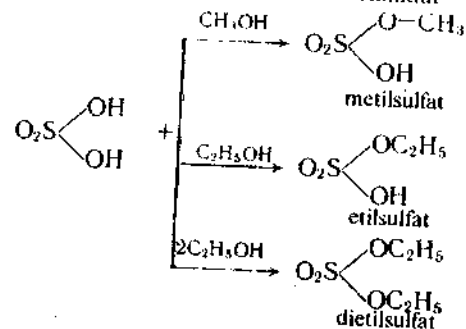
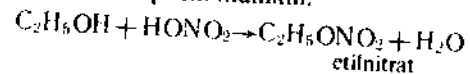
1. Kislotalarga katalizatorlar (H_2SO_4) ishtirokida spirtlarni ta'sir ettirib, murakkab efirlar olish mumkin. Reaksiya quyidagi mexanizm bo'yicha boradi:



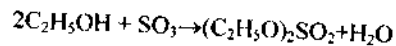
Eterifikatsiya reaksiyasi qaytar reaksiya bo'lib, uning tezligi spirt va kislotalarning tuzilishiga bog'liqdir.

Bir xil kislotalarni birlamchi spirt bilan eterifikatsiya reaksiyasi tezligi ikkilamchi spirt bilan boradigan reaksiya tezligidan ikki marta va uchlamchi spirt bilan boradigan reaksiya tezligidan bir necha marotaba yuqoridir. Bir xil spirt bilan kislotalarning eterifikatsiya reaksiyasi tezligi quyidagicha:

$R-CH_2-COOH > R_2CH-COOH > R_3C-COOH$
 Spirtlar faqat organik karbon kislotalar bilan murakkab efir hosil qilmasdan, balki mineral kislotalar bilan ham eterifikatsiya reaksiyasiga kirishib, murakkab efir hosil qilishi mumkin:

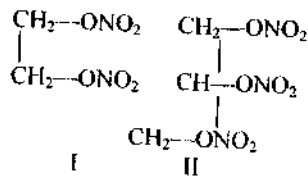


Metil va etilsulfatlar nordon efir deyiladi. O'rta efir olish uchun konsentrlangan sulfat kislotaga mo'l miqdorda spirt ta'sir ettirish kerak:

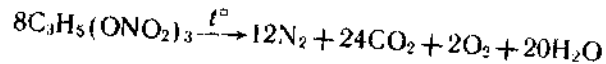


Sulfat kislotalarining murakkab efirlari asosan alkilash reaksiyasida ishlatiladi.

Nitrat kislotalarining murakkab efirlaridan dinitroetilen glikol (I) va trinitroglitserin (II) katta amaliy ahamiyatga ega:



Trinitroglitserin moysimon suyuqlik bo'lib, zichligi-1,596 ga teng. Suvda erimaydi, organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Nitroglitserin kuchli portlovchi modda bo'lib, portlaganda parchalanadi va katta hajmni egallaydigan gazlar hosil bo'ladi:

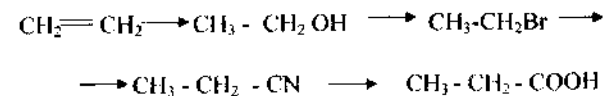


Shuning uchun, nitroglitserin asosan dinamit va portlovchi jelatina tayyorlashda ishlatiladi.

Organik kislotalarning eng ahamiyatli murakkab efirlari yog'lar va moylardir. Bularni yana triglitseridlar deb ham yuritiladi. Bular haqida yuqorida batafsil to'xtalib o'tdik.

Savol va masalalar

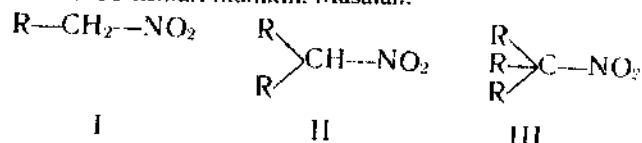
1. Karbon kislotalar deb qanday organik birikmalarga aytiladi?
2. Bir va ikki asosli kislotalar deb qanday birikmalarga aytiladi, ularga beshtadan misol keltiring.
3. To'yingan va to'yinmagan kislotalar deb qanday birikmalarga aytiladi va ularga beshtadan misol keltiring.
4. To'yingan va to'yinmagan kislotalarda qanday izomerlari bo'lishi mumkin, ularga misollar keltiring va nomlang.
5. Galogenkarbon kislotalar karbon kislotalarga nisbatan kuchli hisoblanadilar. Buni tushintiring?
6. Tarkibi $C_3H_6O_2$ bo'lgan kislotalarning hamma izomerlarini tuzilish formulalarini yozing va nomlang.
7. Quyidagi qator reaksiyalarni bajaring, amalga oshirish uchun zarur bo'lgan reagentlarni va reaksiya tenglamalarini yozing.



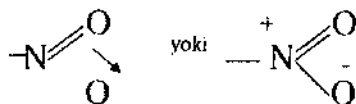
8. Izomoy kislotalarining ikki valentli metall bilan tuzini, xlorangidridini, amidini, murakkab efirini va angidridini olinish reaksiya tenglamalarini yozing.
9. Natriymalon efiri yordamida qahrabo kislotalarini qanday hosil qilish mumkin?
10. Trioleinatni suvli ishqor bilan gidrolizlanish reaksiya tenglamasini yozing. Qattiq va suyuq sovun deb qanday birikmalarga aytiladi, misollar keltiring.

NITROBIRIKMALAR

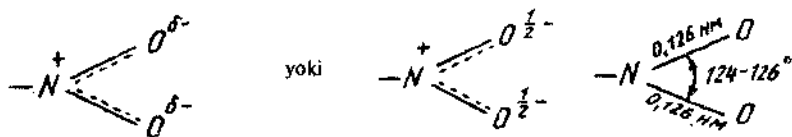
Uglevodorodlardagi bitta yoki bir nechta vodorod o'rniga nitro guruh — NO₂ ning almashinishidan hosil bo'lgan birikmalarga nitrobirikmalar deyiladi. Ular ham birlamchi /I/, ikkilamchi /II/ va uchlamchi /III/ bo'lishlari mumkin. Masalan:



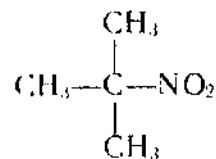
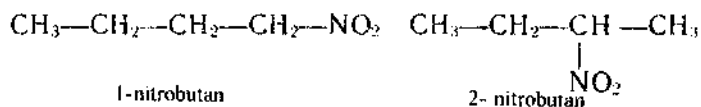
Guruhi azot bilan birikkan kislorod atomining biri qo'sh bog' bilan ikkinchisi esa yarim qutblangan (semipolyar) bog' bilan bog'langandir, ya'ni:



Tekshirishlar shuni ko'rsatdiki, ikkala kislorod azot atomiga nisbatan bir xil masofada joylashgan va manfiy zaryadlar ikkala kislorod atomiga teng taqsimlangan ekan. Demak, nitroguruhning tuzilishini quyidagicha ifodalash mumkin:



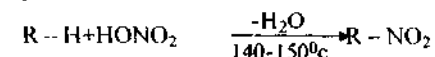
Nitrobirikmalarni nomlash uchun uglevodorod nomiga nitro qo'shimchasi qo'shiladi:



uchlamchi nitrobutan yoki
2-metil - 2 - nitropropan

Olinish usullari

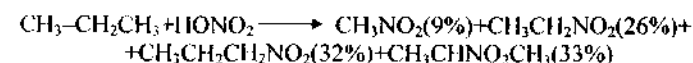
I. M.I. Konovalov reaksiyasi bo'yicha suyuq fazada to'yingan uglevodorodlarga 10-25% suyultirilgan nitrat kislota ta'sir ettirib, kavsharlangan ampulada - 140-150°C da olib boriladi:



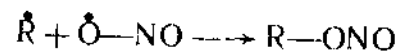
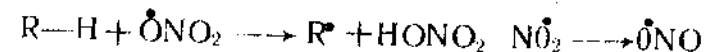
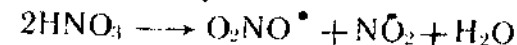
To'yingan uglevodorodlarni gaz fazada nitrallash X.Gess (1930) tomonidan amalga oshirilgan. Alkan bilan azot kislotaning pari maxsus reaktorlarda 420-480°C da 0,2-2 sek. atrofida olib boriladi va reaksiya aralashmasi sovutiladi. Metan nitrolansa, nitrometan hosil bo'ladi.



Ammo etan, propan, butanlar nitrolansa, nitrobirikmalarning aralashmasi hosil bo'ladi:

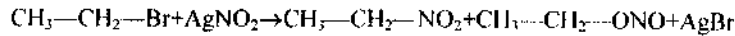


Reaksiya natijasida nitrobirikma bilan bir qatorda alkil nitrit RO-NO ham hosil bo'ladi. Chunki, to'g'ridan-to'g'ri nitrolash reaksiyasi radikal mexanizmi bo'yicha boradi:

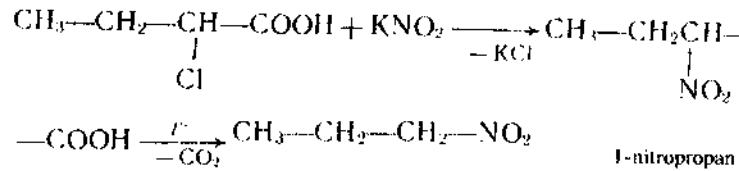


2. To'yingan uglevodorodlarning galogenli hosilalariga kumush

nitrit ta'sir ettirib nitroalkanlar va alkilnitritlar olish mumkin (V. Meyer usuli, 1872y):



3. Galoidli karbon kislotalarga nitrit kislota tuzlarini ta'sir ettirib, so'ng dekarboksillab olish mumkin:

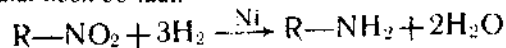


Fizik xossalari. Nitroalkanlar yuqori temperaturada qaynaydigan rangsiz yoki biroz sariq rangli suyuqlik, suvda yomon eriydi.

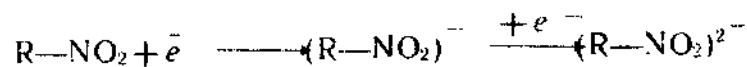
Nitrometan 101,2°C da qaynasa, nitroetan 114,1°C da qaynaydi. Nitrobirikmalarni identifikatsiya qilishda I⁺-spektr to'liqidan foydalanish mumkin. I⁺-spektrida NO₂ guruhga xos simmetrik va antisimmetrik tebranishlar 1370 va 1550 sm⁻¹ sohada maksimum yutilish chiziqlariga ega bo'ladi.

Kimyoviy xossalari. Nitrobirikmalar kimyoviy reaksiyaga asosan nitroguruh va α-holatdagi uglerod atomidagi vodorod hisobiga boradi.

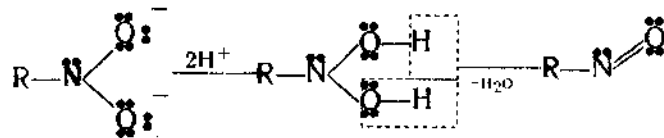
1. Nitrobirikmalar vodorod bilan qaytarilganda, birlamchi aminobirikmalar hosil bo'ladi:



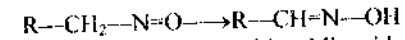
Bu reaksiya kislotali muhitda qaytaruvchilar (metall va kislota) ishtirokida bosqichma-bosqich boradi. Avvalo nitroguruh o'ziga ikkita elektron qabul qilib olib, turg'un bo'lmagan anionni hosil qiladi:



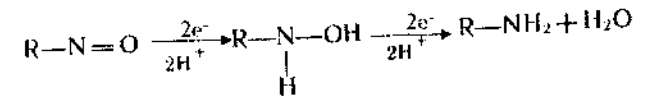
Bu dianion proton ta'sirida nitrozobirikmani hosil qiladi.



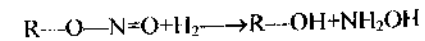
Ba'zi holatlarda nitrozobirikma oksim ko'rinishga ham o'tishi mumkin:



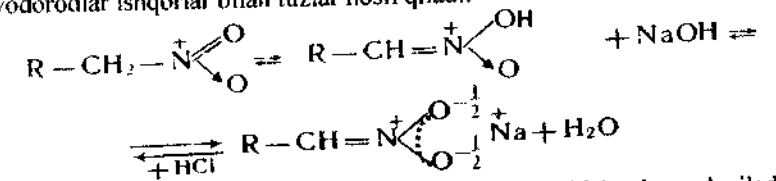
Nitrozobirikma qaytarilish jarayonida oldin gidroksil amin, so'ngra alkilamin hosil qiladi:



Nitrobirikmalarning izomerlari — alkilnitritlar qaytarilganda spirt va gidroksilamin hosil bo'ladi:

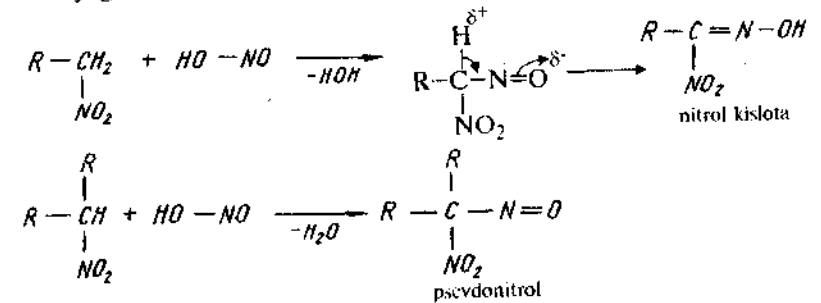


2. Birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalardagi α-holatdagi vodorodlar ishqorlar bilan tuzlar hosil qiladi:



Shuning uchun nitrobirikmalarni psevdokislotalar deyiladi. pKa=4—5 ga teng.

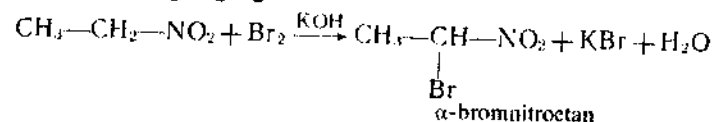
3. Birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalar nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishib, nitrol kislota va psevdonitrol hosil qiladi:



Uchlamchi nitrobirikmalar nitrit kislota bilan reaksiyaga

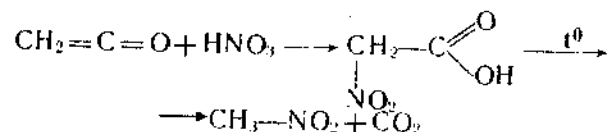
kirishmaydi.

4. Birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalarni galogenlaganda α -holatdagi vodorod galogenga o'rin almashinadi:



Ayrim vakillari

Nitrometan $\text{CH}_3\text{---NO}_2$ rangsiz suyuqlik. $101,2^\circ\text{C}$ da qaynaydi. Erituvchi sifatida ishlatiladi. Ketenga konsentrlangan nitrat kislota ta'sir ettirib olinadi.



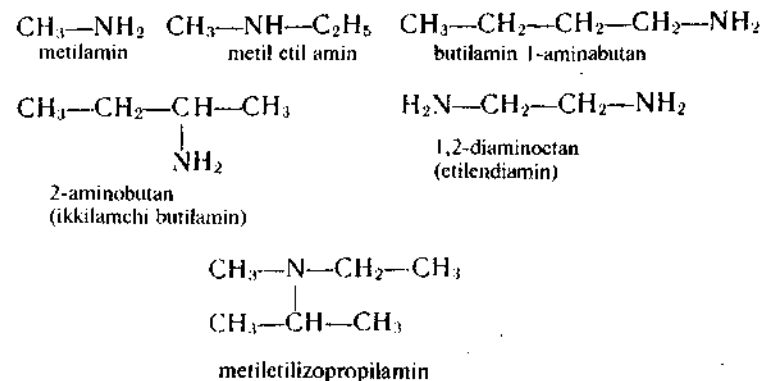
Nitrometanni xlorlaganda trixlornitrometan hosil bo'ladi. Bu organik sintezda va don omborlaridagi kemiruvchi zararkunandalarni yo'qotishda ishlatiladi.

Nitroetan $\text{C}_2\text{H}_5\text{---NO}_2$ suyuqlik 114°C da qaynaydi, erituvchi sifatida ishlatiladi.

AMINOBIRIKMALAR

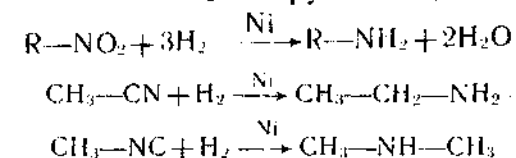
Ammiakdagi bitta yoki bir nechta vodorod o'rniga uglevodorod radikalining almashinishidan hosil bo'lgan organik birikmalarga *aminobirikmalar* deyiladi. Ammiakdagi vodorodni uglevodorod radikaliga almashinishiga qarab birlamchi R---NH_2 ikkilamchi R_2NH va uchlamchi R_3N bo'lishi mumkin. Aminobirikmalar tarkibidagi $>\text{NH}_2$ guruhini *amino*, $>\text{NH}$ guruhi *imino* guruh deyiladi.

Agar aminobirikmalar tarkibida ikkita ---NH_2 guruhi bo'lsa *diaminlar* deyiladi. Aminlarning izomerlari molekuladagi uglevodorod radikallarining tuzilishiga va aminoguruhning zanjirda joylashgan o'rniga qarab har xil bo'ladi. Masalan:

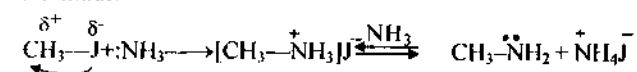


Olinish usullari

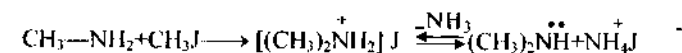
1. Aminobirikmalar katalizatorlar (Pt, Pd, Ni) ishtirokida nitril, izonitril va nitrobirikmalarni H_2 bilan qaytarib olinadi:



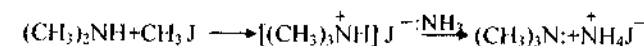
2. Aminobirikmalar uglevodorodlarni galogenli birikmalariga NH_3 ta'sir ettirib olinadi:



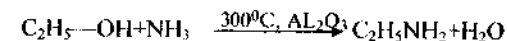
Ikkilamchi aminobirikmalarni olish uchun birlamchi aminobirikmalarga yana galogenli birikmalar ta'sir ettiriladi:



Reaksiyani davom ettirsak, uchlamchi aminobirikma olish mumkin:

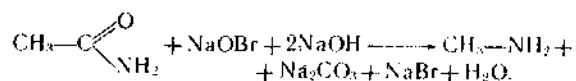


3. Spirtlarga ammiak ta'sir ettirib olinadi:



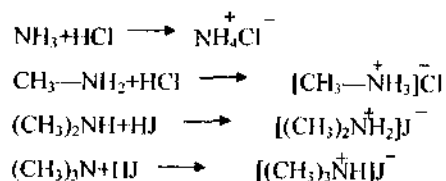


4. Goffman reaksiyasi (1882 y.) bo'yicha kislota amidlariga bromid tuzlarining ishqordagi eritmasini ta'sir ettirib qizdirilsa, aminlar hosil bo'ladi:

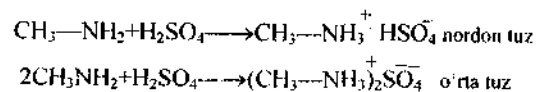


Fizik xossalari. Metilamin, dimetilamin va trimetilaminlar o'tkir hidli gazlar, suvda yaxshi eriydilar. Aminlarning o'rta a'zolari suyuqlik, yuqori molekullilari esa suvda erimaydigan qattiq moddalardir.

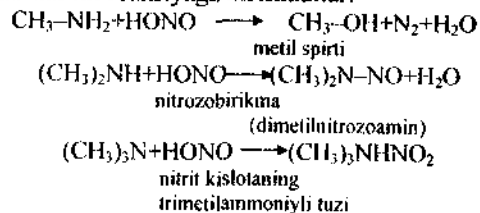
Kimyoviy xossalari. Aminobirikmalar ammiak kabi kislotalar bilan reaksiyaga kirishib, tuzlar hosil qiladilar:



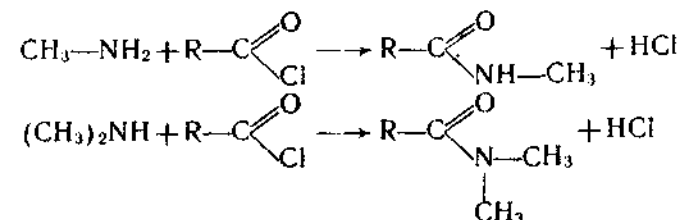
Aminlar ikki asosli kislotalar bilan birikib, nordon va o'rta tuzlarni hosil qiladi:



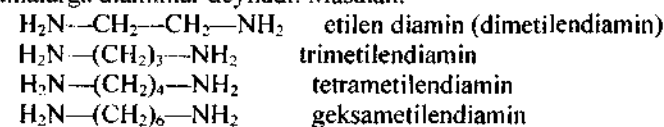
Aminlarga nitrit kislota ta'sir ettirsak, birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlar har xil reaksiyaga kirishadilar:



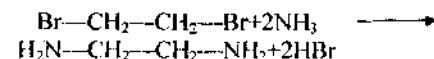
Birlamchi va ikkilamchi aminlarga kislota xlorangidridi ta'sir ettirilsa, atsillash reaksiyasi ketadi:



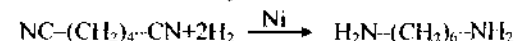
Diaminlar. Tarkibida ikkita amino guruhi bo'lgan organik birikmalarga diaminlar deyiladi. Masalan:



Bularni olish uchun monoaminlarning olinishi usullaridan foydalaniladi. Ya'ni ikkita galogenli uglevodorodga ammiak ta'sir ettirib olish mumkin:

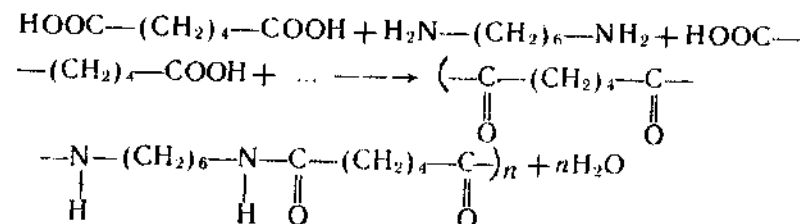


Dinitrillarni vodorod bilan to'yintirib olinadi:



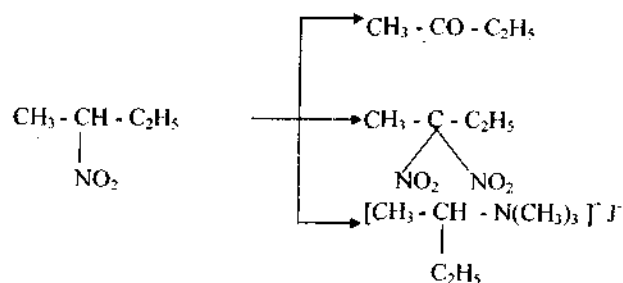
Diaminlardan etilendiamin (1,2-diaminoetan) 116,5°C da qaynaydigan suyuqlik. Undan asosan sirt faol moddalar olishda foydalaniladi.

Geksametilendiamin — kristall modda bo'lib, 42°C da suyuqlanadi. U adipin kislota bilan polikondensatsiya reaksiyaga kirishib, poliamid tolani—nylon-6,6 ni hosil qiladi:



Savol va masalalar

1. Oddiy va murakkab efirlar deb qanday birikmalarga aytiladi, ularning farqini tushintiring.
2. Dietil efiri izomerini yozing va nomlang.
3. Trinitroglitserinni olinish reaksiya tenglamasini yozing.
4. Nitrobirikmalarni alkilnitritdan qanday reaksiya yordamida farqlash mumkin?
5. Nitril va izonitrillarni olinish va qaytarilish reaksiya tenglamalarini yozing?
6. Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminobirikmalarni farqlaydigan kimyoviy reaksiya tenglamalarini yozing.
7. Izobutil spirtidan trimetilsirka kislota amidini qanday hosil qilinadi?
8. Tarkibi $C_4H_9O_2N$ bo'lgan birikmaning izomerlarini yozing va ulardan qaysi biri KOH bilan reaksiyaga kirishmaydi?
9. C_4H_9N formulaga to'g'ri keladigan aminobirikma izomerlarini yozing va ularni nomlang.
10. Quyidagi o'zgarishlarning reaksiya tenglamalarini yozing:



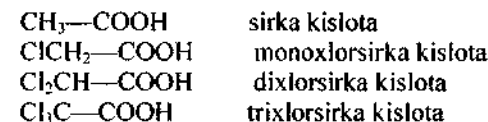
IV BOB

ARALASH FUNKSIYALI BIRIKMALAR

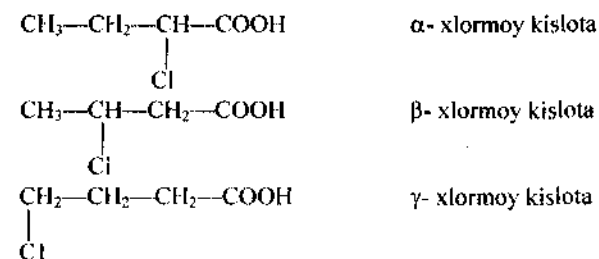
Tarkibida ikkita va undan ko'p funksional guruhi bo'lgan organik birikmalarga *aralash funksiyali birikmalar* deyiladi. Bunday birikmalarga galogenli kislotalar, oksikislotalar, aminokislotalar, aldegido- va ketokislotalar, uglevodlar kiradilar.

GALOGENLI KARBON KISLOTALAR

Organik kislotalarning uglevodorod radikalidagi bitta yoki bir nechta vodorodi o'rniga galogen almashtirish natijasida kislotalarning galogenli hosilalari hosil bo'ladi. Masalan:

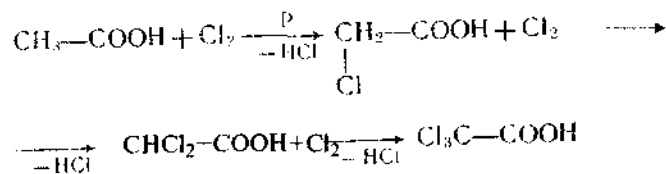


Organik kislotalarda galogenlarni karboksil ($-\text{COOH}$) guruhga nisbatan joylashganiga qarab α , β , γ va hokazo bo'lishlari mumkin.

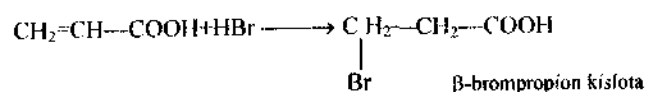


Olinish usullari

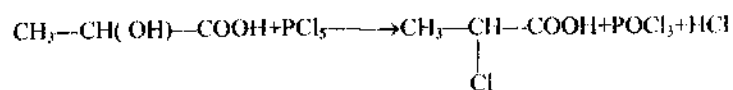
1. Organik kislotalarga fosfor ishtirokida to'g'ridan-to'g'ri galogen ta'sir ettirib, olish mumkin:



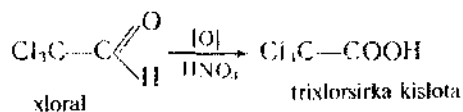
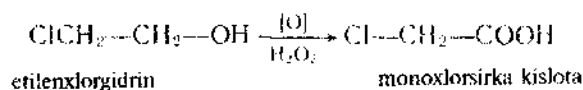
2. To'yinmagan kislotalarga HCl yoki HBr ta'sir qilib olish mumkin. Bunda birikish reaksiyasi Markovnikov qoidasiga teskari boradi:



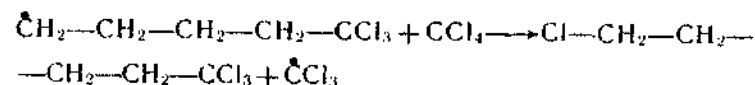
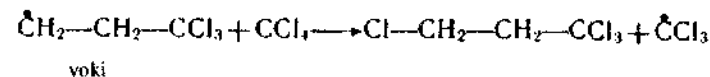
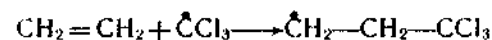
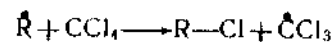
3. Oksikislotalarga PCl_5 , PCl_3 yoki COCl_2 lar ta'sir ettirib ham galogenli kislotalar olinadi:



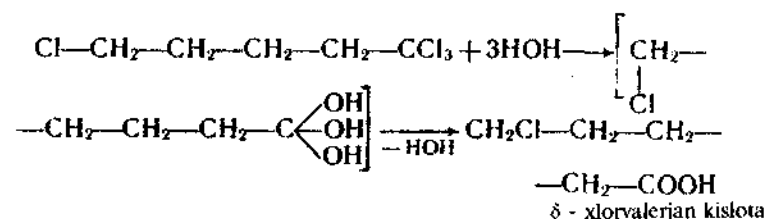
4. Galogenli spirtlarni oksidlab karboksil guruhini hosil qilish bilan ham galogenli kislota olish mumkin:



5. Telomerizatsiya reaksiyasidan foydalanib ham galogenli kislotalar olish mumkin. Ya'ni boshlagichlar ta'sirida qo'sh bog'li birikmalarni oligomer olishda zanjirni CCl_4 ishtirokida uzilishi bilan boradigan reaksiyasiga aytiladi. Bu reaksiya quyidagicha boradi:

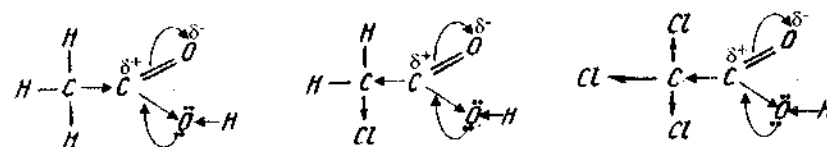


Hosil bo'lgan birikmalarni suv bilan gidrolizga uchratsak, galogenli kislota hosil bo'ladi:



Fizik xossalari. Galogenli kislotalarning ko'pchiligi qattiq kristall moddalar bo'lib, suvda yaxshi eriydi. Eritmasi kislotali reaksiya beradi. Galogenkislotalar oddiy karbon kislotalarga qaraganda kuchli kislota hisoblanadilar.

Galogen atomining induksion ta'siri $\text{J} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$ qatorida kuchayib boradi, galogen karboksil guruhidan uzoqlashgani sari induksion ta'sir kamayib borar ekan. Ammo, bu qatorda kislotalik xossasi ortadi:

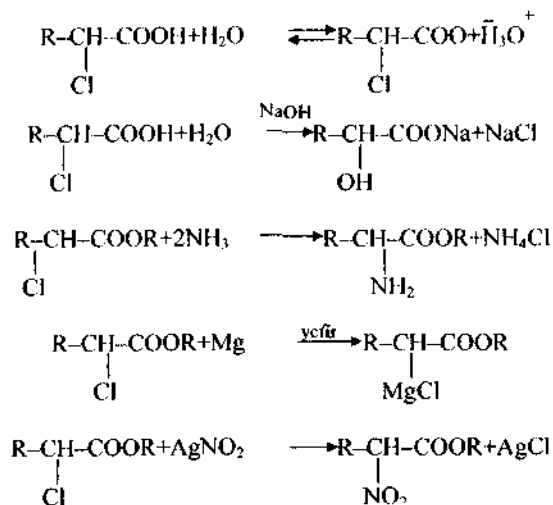


Kimyoviy xossalari.

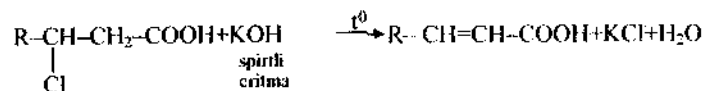
Galogenli kislotalar karboksil guruhi hisobiga xuddi karbon kislotalarga o'xshash hamma reaksiyalarga kirishadi.

α -galogenkislotalardagi galogen almashinish reaksiyasiga oson

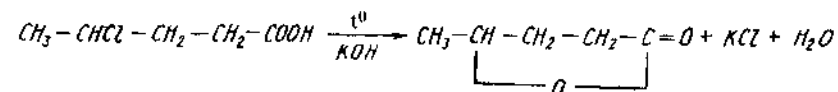
kirishadi, chunki bu kislotalarda karboksil guruh ta'sir etadi va uni harakatchanligini oshiradi:



β -galogenkislotalardagi galogen deyarli boshqa atomlarga o'rin almashmaydi. Ularga ishqorning spirtli eritmasini ta'sir ettirib qizdirilsa, to'yinmagan kislotalar hosil bo'ladi:



γ -va undan keyingi galogenkislotalar qizdirilganda ichki murakkab efir, lakton hosil bo'ladi:



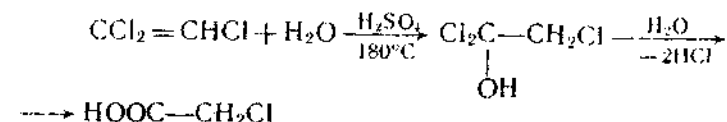
Laktonlar ancha beqaror bo'lib, suv ta'sirida oksikislotalarga aylanadi.

Ayrim vakillari

Monoxlorsirka kislota $-\text{ClCH}_2-\text{COOH}$, rangsiz kristall modda,

61°C da suyuqlanadi, suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

Sanoatda xlorsirka kislota sirka kislotani fosfor xlorid ishtirokida xlorlab olinadi. Shuningdek, uni trixloretilenga 90% li H_2SO_4 ishtirokida 180°C da suv ta'sir ettirib, olish mumkin:



Xlorsirka kislota asosan bo'yoqlar, gerbitsidlar va ionitlarni olishda dastlabki mahsulot sifatida ishlatiladi.

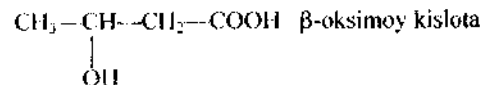
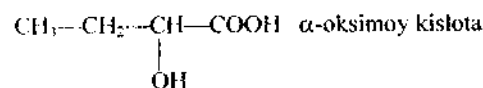
Dixlorsirka kislota $\text{CHCl}_2-\text{COOH}$ 194°C da qaynaydigan suyuqlik.

Trixlorsirka kislota CCl_3-COOH 52°C da suyuqlanadigan kristall modda bo'lib, gerbitsid olishda va turli dori-darmonlar tayyorlashda ishlatiladi.

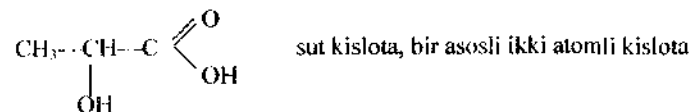
OKSIKISLOTALAR

Tarkibida gidroksil $-\text{OH}$ va karboksil $-\text{COOH}$ guruhlariga bo'lgan organik birikmalarga oksikislotalar deyiladi. Bularni yana spirtokislotalar deb ham yuritiladi. Masalan, $\text{HOCH}_2-\text{COOH}$ oksisirka kislota yoki glikol kislota.

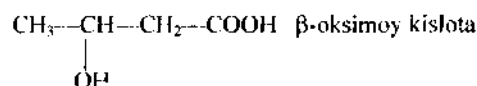
Oksikislotalar ham galogenkislotalarga o'xshash OH guruhning joylashganligiga qarab α , β , γ va hokazo bo'ladilar:



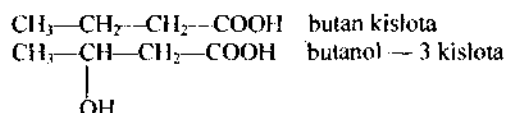
Oksikislotalar karboksil guruhini COOH soniga qarab bir, ikki va hokazo asosli bo'ladilar. Undan tashqari gidroksil OH guruhining soniga qarab ikki, uch va ko'p atomli bo'ladilar. Gidroksil guruhining sonini hisoblaganda karboksil guruhdagi gidroksil guruh ham hisobga olinadi:



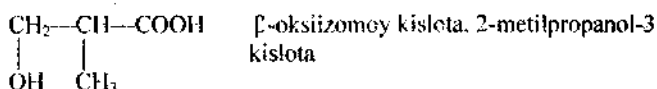
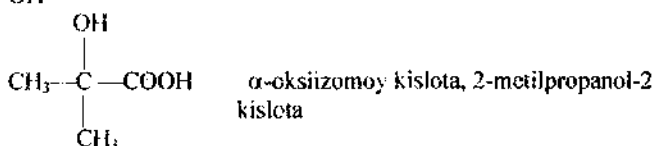
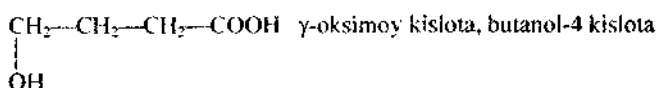
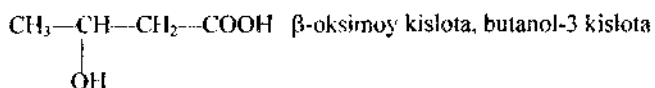
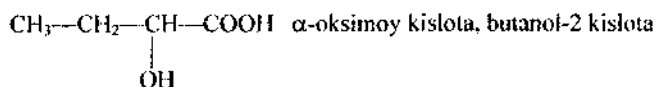
Nomenklaturasi. Oksikislotalar asosan tasodifiy nomenklatura bo'yicha nomlanadilar, masalan, sut kislota, olma kislota, limon kislota va hokazo. Rastional nomenklaturaga ko'ra oksikislotalar nomiga «oksi» so'zi qo'shib o'qiladi va gidroksil guruhi o'rni grek harfi bilan belgilanadi:



Sistematik nomenklaturaga ko'ra kislota nomiga qaysi uglerodda «OH» guruhining joylashganligiga qarab «ol» qo'shimchasi qo'shiladi va shu uglerodning raqami qo'yib o'qiladi:



Oksikislotalarning izomerlari undagi «OH» guruhning joylashgan o'rniga qarab va uglevodorod zanjirining tuzilishiga qarab har xil bo'lishi mumkin:

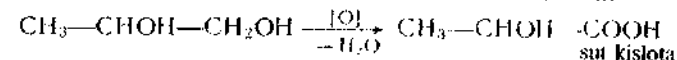


Bulardan tashqari, oksikislotalarda asimmetrik uglerod atomi bo'lgani uchun, yana optik izomerlar ham mavjud bo'lib, bular haqida keyinroq to'xtalamiz.

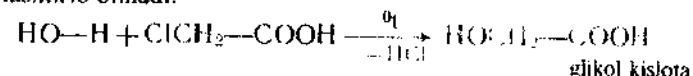
Olinish usullari

Oksikislotalar tabiatda keng tarqalgan bo'lib, olma va limon kislotalar olmada, limonda, tamaki bargida, paxta bargida uchraydi. Ularni sintetik usullar bo'yicha quyidagi reaksiyalardan foydalanib, olish mumkin.

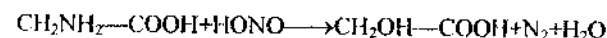
1. Glikollarni asta-sekinlik bilan oksidlab olish mumkin:



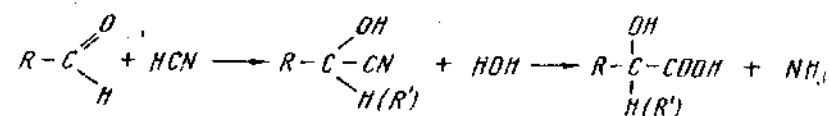
2. α -galogenkislotalarni gidrolizlab, galogenni OH guruhga almashtirib olinadi:



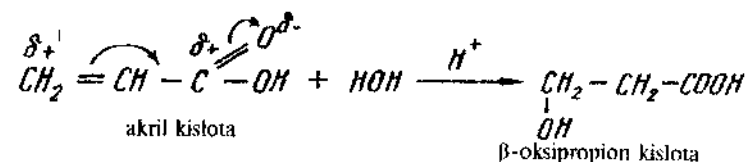
3. α -aminokislotalarga nitrit kislota ta'sir ettirilsa, α -oksikislota hosil bo'ladi:



4. Aldegid va ketonlarga HCN ta'sir ettirib, gidrolizlab olish mumkin:

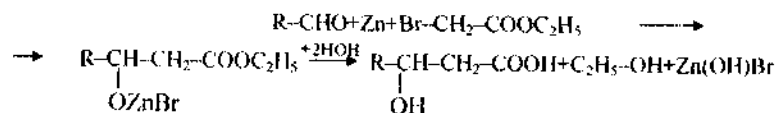


5. To'yinmagan kislotalarga suvni biriktirib, olish mumkin:



6. S.N. Reformastkiy kashf etgan reaksiyasidan foydalanib, oksobirikmalarga (aldegid va ketonlarga) rux metalini galoidkislota efilrlaridan hosil bo'lgan rux-organik birikmani gidrolizlab, β -

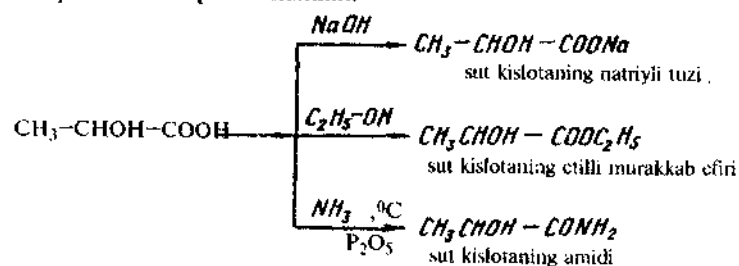
oksikislotalar olish mumkin:



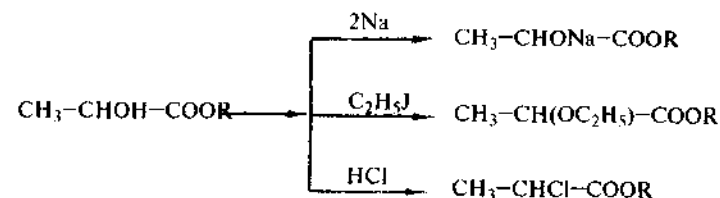
Fizik xossalari. Oksikislotalarning birinchi vakillari siropsimon yoki kristall moddalardir, suvda yaxshi eriydilar. Ikki asosli oksikislotalar kristall modda bo'lib, suvdagi eruvchanligi unga to'g'ri keladigan bir asosli kislotanikidan yuqoridir. Oksikislotalarning kislotali xususiyati o'ziga mos keladigan organik kislotalardan kuchlidir:

Karbon kislotalar	pKa	oksikislotalar	pKa
CH ₃ -CH ₂ -COOH	4,87	CH ₃ -CH(OH)-COOH	3,85
HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH	4,17	HO-CH ₂ -CH ₂ -COOH	4,51
		HOOC-CH ₂ -CHOH-COOH	3,42
		HOOC-CHOH-CHOH-COOH	2,98

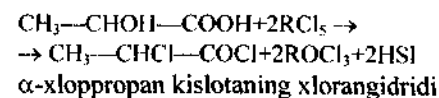
Kimyoviy xossalari. Oksikislotalarning kimyoviy xossalari ulardagi OH va COOH guruhlari bilan ifodalanadi. Ya'ni, tarkibida karboksil gurur bo'lganligi uchun tuz, murakkab efir, amidlar va boshqalarni hosil qilishi mumkin:



Spirtlarga o'xshab kimyoviy reaksiyaga kirishganda alkogolat, oddiy efir, galogenkislotalarni hosil qiladi:

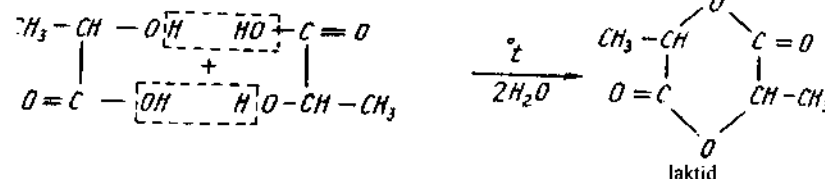


Agar sut kislotaga PCl₅ ta'sir qilsak, ikkita gidroksil guruh galogenga o'rin almashadi:

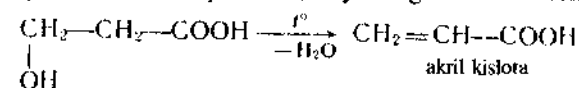


α-xloppropan kislotalning xlorangidridi

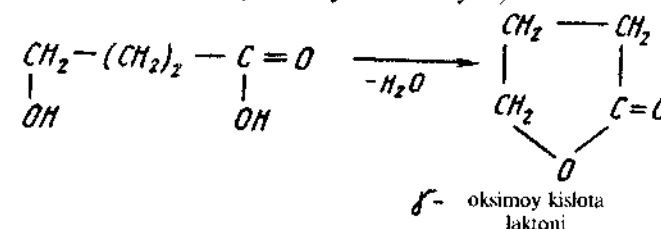
Agar α-oksikislotalni suyultirilgan H₂SO₄ ishtirokida qizdirsak, eaksiya natijasida yopiq zanjirli murakkab efir laktidlar hosil bo'ladi:



Agar β-oksikislotalar qizdirilsa, to'yinmagan kislota hosil bo'ladi:



Agar γ va undan keyingi oksikislotalar qizdirilsa, ichki murakkab efir laktonlar hosil bo'ladi (A.M.Zaytsev reaksiyasi)



Demak, qizdirish natijasida hosil bo'lgan mahsulotga qarab, α, β

yoki γ -oksisiklotalarni ajratish mumkin.

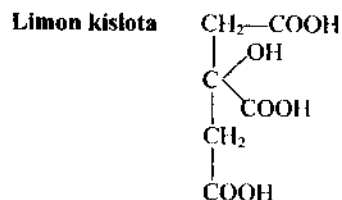
Ayrim vakillari

Oksisirka kislota $\text{CH}_2\text{OH}-\text{COOH}$ yoki glikol kislota $79-80^\circ\text{C}$ da suyuqlanadigan, suvda yaxshi eriydigan kristall modda, shirin mazaga ega. G'ora mevalar tarkibida uchraydi. Kimyo sanoatida sintezda ishlatiladi.

Sut kislota $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{COOH}$ yoki α -oksiopropion kislota. Birinchi marotaba nemis olimi K. Sheyele tomonidan (1780) ajratib olingan, kristall modda, $25-26^\circ\text{C}$ da suyuqlanadi. Sut kislota uglevodlarni maxsus fermentlar yordamida achitib olinadi. Sut kislota oziq-ovqat sanoatida, to'qimachilik va charm tayyorlash sanoatida ishlatiladi.

Olma kislota $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{COOH}$ yoki α -oksiqahrabo kislota Bu kislota tabiatda pishmagan olma tarkibida va uzumda uchraydi, kristall modda, 100°C da suyuqlanadi, suvda va spirtida yaxshi eriydi.

Vino kislota $\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$ yoki dioksiqahrabo kislota kristall modda, 170°C da suyuqlanadi. Suvda yaxshi eriydi.



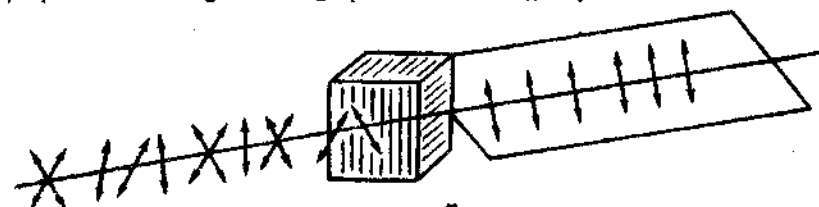
4 atomli 3 asosli kislota bo'lib, suv bilan bergan kristallogidрати 100°C da eriydi. Toza quruq limon kislota 153°C da suyuqlanadi. Asosan limon kislota tibbiyotda oziq-ovqat va to'qimachilik sanoatida gazmollarni bo'yashda ishlatiladi.

ORGANIK BIRIKMALARNING OPTIK YOKI KO'ZGUDAGI IZOMERLARI

Ba'zi bir organik birikmalar yoki ularning eritmaları qutblangan nur tekisligini ma'lum burchakka burish xususiyatiga egadir. Bunday moddalarni optik faol moddalar deyiladi. Organik moddalarning qutblanish tekisligini ma'lum burchakka burish xususiyati optik faollik

deyiladi.

Har xil tekislikda harakatlanadigan oddiy yorug'lik nurini island shpati kristallaridan yasalgan maxsus Nikol prizmasidan o'tkazilganda nur qutblanadi (7-rasm). Qutblangan nurning tebranma harakat tekisligiga perpendikular bo'lgan tekisligi qutblanish tekisligi deyiladi:



7-rasm.

Ba'zi organik birikmalardan qutblangan nur o'tkazilsa, o'tgan nur tekisligi dastlabki qutblanish tekisligiga nisbatan muayyan α -burchakni o'ngga yoki chapga buradi. Bunday birikmalar ikkita optik izomer ko'rinishida mavjud bo'ladi, qutblanish tekisligini o'ngga buradigan moddalar formulasining nomi oldiga (+) yoki *d* belgi, chapga buradigan moddalar formulasining nomi oldiga (-) yoki *l* belgi qo'yiladi. Bunday izomerlarni *antipodlar* yoki *etantiomerlar* deyiladi. Bir xil miqdordagi chap va o'ngga buradigan izomerlar aralashmasiga *rasemat* deyiladi va ular optik faolmas bo'ladi. Organik birikmalarning optik faolligini polyarimetr asbobida aniqlash mumkin. *d*-burchagining kattaligi yoki kichikligi quyidagi omillarga bog'liqdir. Bu omillar moddaning tabiatiga, tushayotgan nurning uzunligiga, nur o'tayotgan suyuqlikning konsentratsiyasiga, qatlamiga va temperaturasiga bog'liqdir. Shuning uchun «*d*» burchak aniqlanayotganda aniq sharoitlarni ko'zda tutish kerak. Buning uchun solishtirma burilish burchagi qabul qilingan. Moddaning konsentratsiyasi 1 g/ml va qalinligi 1 dm ga teng bo'lgan eritmasining burilish burchagi solishtirma *burish burchagi* (α) deyiladi. Ya'ni

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

bu yerda:

α — modda qutblanish tekisligining burilishi,

C — eritmaning konsentratsiyasi,

l — nayning uzunligi.

Moddalarning optik faolligi molekulaning asimmetrik tuzilishiga bog'liqdir, ya'ni ulardagi asimmetrik markazga bog'liqdir. Moddalarning

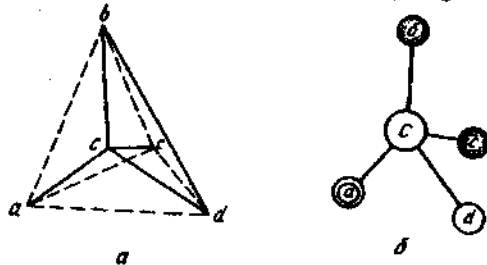
optik xususiyatlarini o'rganib turib, ularning tuzilishini o'rganish mumkin.

Agar «C» atomining to'rtta valentligi 4 xil atom yoki guruhi guruh atomlari bilan bog'langan bo'lsa, bunday uglerod atomini *asimmetrik uglerod atomi* deyiladi va uni * bilan belgilanadi. Molekuladagi asimmetrik uglerod atomining soniga (n) qarab, optik izomerlarning sonini (N) quyidagi Vant-Goff formulasi bilan aniqlash mumkin:

$$N=2^n$$

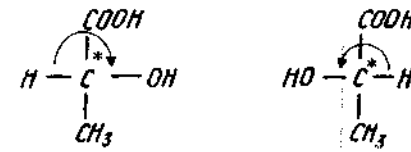
1874 yilda Gollandiya olimi Vant-Goff va Fransiya olimi Le-Bellar bir-biridan bexabar holda organik birikmadagi molekulaning asimmetrik uglerod atomidagi to'rtta atom yoki atomlar guruhi bir tekislikda yotmasligini, fazoda ular turlicha joylashganligini va tetraedrik ko'rinishda bo'lishligini aniqladilar (8-rasm).

Tarkibida bitta asimmetrik uglerod atomi bo'lgan istalgan organik birikma ikki fazoviy ko'rinishda bo'ladi, ulardagi atom yoki atomlar guruhi bir xil bo'lsa ham, asimmetrik uglerod atomiga nisbatan joylashishi har xil bo'ladi, ya'ni bir-birini qoplay olmaydi. Ikkinchi so'z bilan aytganda birinchi izomer ikkinchisining ko'zgidagi aksidir.



8-rasm. Asimmetrik uglerod atomining modeli: a-tetraedrik shaklida, b-shar-sterjenli ko'rinishi.

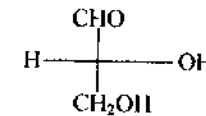
Optik faol moddalarni ifodalashda odatda E. Fisher tomonidan taklif qilingan proyeksiyon formuladan foydalaniladi:



$d (-)$ sut kislota ko'zgu $l (+)$ sut kislota

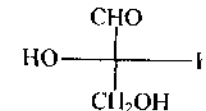
Sut kislotaning fazoviy tuzilishi bilan qolgan moddalarni taqqoslab, ularning proyeksiyon formulalarini yozish mumkin. Ammo, sut kislotalari l va d qatoriga mansub bo'lsa ham, d sut kislota chapga (-) va l sut kislota o'ngga (+) buradi.

1906 yilda Razanov va Vol degan olimlar standart sifatida glitserin aldegidlarini qabul qilishgan. Quyidagi ko'rinishdagi glitserin aldegidiga $d(+)$ glitserin aldegid



$d(+)$ glitserin aldegid

Buning qarshisiga esa $l(-)$ glitserin aldegid deb qabul qilingan.

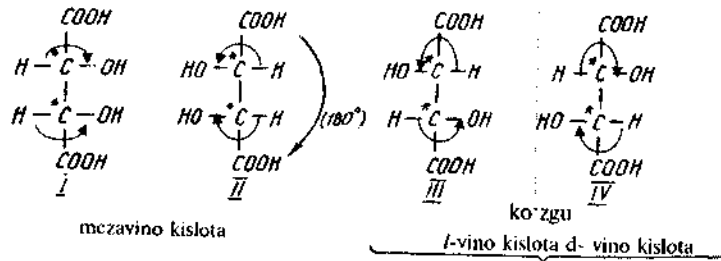


$l(-)$ glitserin aldegid

Ko'p organik moddalar optik izomerlardan tashqari optik faol bo'lmagan izomeriga ham ega bo'ladi. Teng miqdordagi o'ng va chapga buruvchi antipodlardan tashkil topgan optik faol bo'lmagan birikmalar ratsmik birikmalar yoki qisqacha *rasemattlar* deb ataladi. Agar organik birikmada ikkita asimmetrik uglerod atomi bo'lsa, bunda optik izomerlar soni 4 bo'lishi mumkin:

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

Masalan, vino kislota quyidagi 4 ta stereo-izomerga ega:

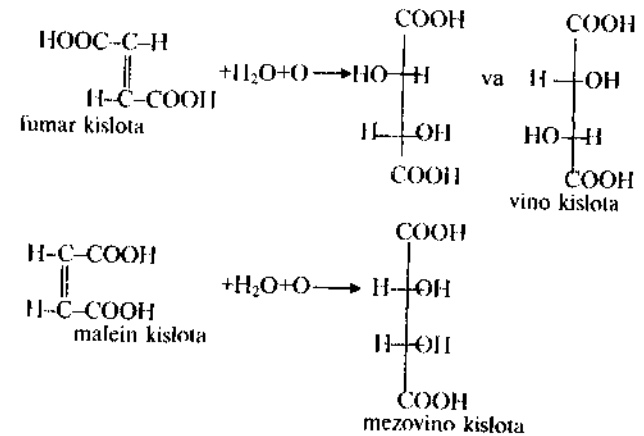


I va II tuzilishdagi izomer bir xil bo'lib, biri ikkinchisini varaq sathiga nisbatan tik sathni 180°ga burilishidan hosil bo'lgan. Shuning uchun ikkala izomer ham bitta kislota bo'lib, mezovino kislota deyiladi. III va IV tuzilishdagi *d* va *l* izomerlar bir-birining ko'zgidagi aksidir, ya'ni ular o'zaro optik antipodlardir, ularni uzum kislota deyiladi. Shunday qilib, vino kislotalarning 4 ta emas, 3 ta izomeri bo'lishi mumkin.

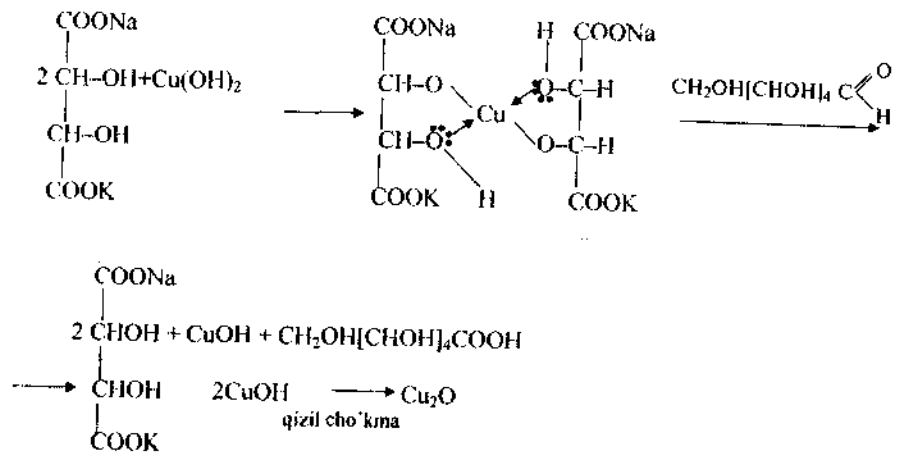
I bilan II izomer bitta rasemat aralashmani bermaydi lekin III bilan IV izomer bitta rasematni beradi.

Mezoizomerlardagi asimmetrik markazlar qutblangan nurni qarama-qarshi tomonga burib, ular o'zaro bu nurni to'g'ri o'tkazib yuboradi. Odatda mezoizomerlarni optik faol izomerlarga ajratib bo'lmaydi. Rasematik aralashmani optik faol izomerlarga ajratish mumkin. Optik faol izomerlar ba'zi bir fizik xossalari bilan farqlanadilar. *d* - vino kislota 170°C da suyuqlanadi, burish burchagi $[\alpha]_D^{20} = +12^\circ$ ga teng. *l* - vino kislota ham 170°C da suyuqlanadi, ammo burish burchagi $[\alpha]_D^{20} = -12^\circ$ ga teng. *d,l* - vino kislota (uzum kislota) 206°C da suyuqlanadi $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$. Sof mezovino kislota 140°C da suyuqlanadi.

l va *d* izomerli kislotalar rasemat holda tabiatda uchraydi. Bularni osonlik bilan ajratib, optik faol izomerlarni olish mumkin. Rasemat suvda kam eriydi, 204—206°C suyuqlanadi va buni uzum kislota deyiladi. Izomerlarni olishda shu reaksiyaga kirishayotgan modda qanday tuzilishda bo'lishiga qarab, o'sha xildagi kislota hosil bo'ladi. Masalan, fumar kislotani suyultirilgan $KMnO_4$ bilan oksidlasak, vino kislota hosil bo'ladi. Malein kislotani oksidlasak, mezovino kislota hosil bo'ladi:

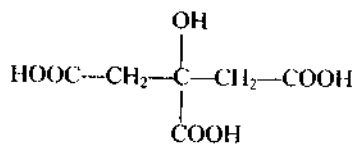


Vino kislotalarning K va Na li tuzi segnet tuzi deyiladi. Shu tuzga ishqoriy muhitda CuSO_4 eritmasi ta'sir ettirilsa, Feling suyuqligi hosil bo'ladi va u organik birikmalarda aldegid guruhni aniqlashda ishlatiladi:



Mis oksidining miqdoriga qarab tekshirilayotgan birikmada qancha miqdorda glukoza borligini aniqlash mumkin.

Limon kislota — uch asosli, to'rt atomli oksikislota bo'lib, 153°C da suyuqlanadi:



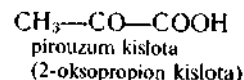
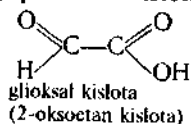
Bu kislota limon tarkibida 6—7 % va tamaki bargida 10 % gacha bo'ladi. Sanoatda limon kislota, limon va tamakini bijg'itib olinadi. Bu kislota oziq-ovqat va to'qimachilik sanoatida, shuningdek tibbiyotda ishlatiladi.

ALDEGIDO- VA KETOKISLOTALAR

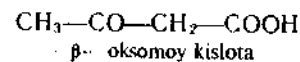
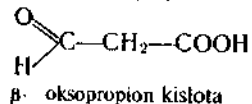
Tarkibida karboksil ($-\text{COOH}$) va karbonil ($-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array} > \text{C}=\text{O}$)

guruhlariga bo'lgan birikmalarga aldegido- va ketokislotalar deyiladi.

Eng sodda vakil sifatida aldegidokislotalarga glioksal kislotalari va ketokislotalarga pirouzum kislotalari keltirish mumkin:

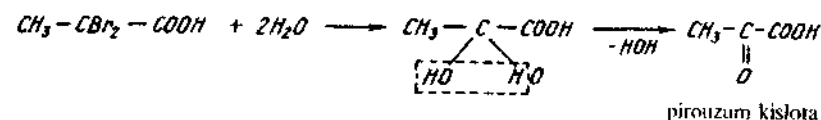
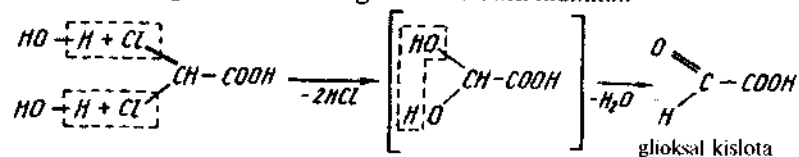


Karboksil va karbonil guruhlarini o'zaro bir-biriga nisbatan joylanishiga qarab α , β , γ va hokazo oksokislotalar bo'lishi mumkin:

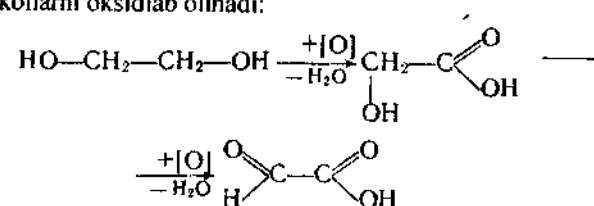


Olinish usullari

1. Ikkita galoidli kislotalarni gidrolizlab olish mumkin:

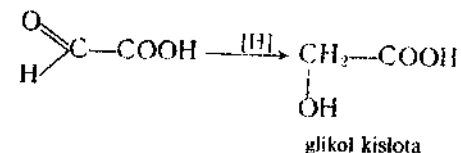
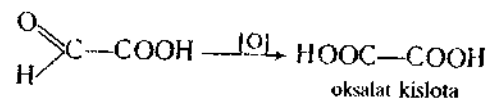


2. Glikollarni oksidlab olinadi:

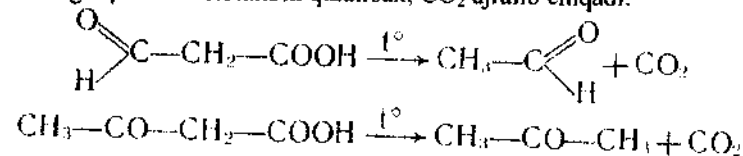


Fizik xossalari. Ko'pchilik oksokislotalar siropga o'xshash suyuqlik bo'lib, suvda yaxshi eriydilar. Ularning qaynash temperaturasi yuqori, masalan, α -ketokroton kislota 165°C da qaynaydi. Aldegido va ketokislotalar kuchli kislota xossalariga ega ($K_a=3,2 \cdot 10^3$).

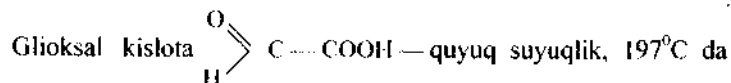
Kimyoviy xossalari. Aldegido- va ketokislotalar aldegid, keton va kislota xossalariga ega bo'lib, ular tuzlar, murakkab efirlar, amidlar, oksimlar, siangidrinlar va boshqa birikmalarni hosil qiladilar. Aldegidokislotalar qaytarilganda spirtokislotalarga, oksidlanganda ikki asosli karbon kislotalarga o'tadilar:



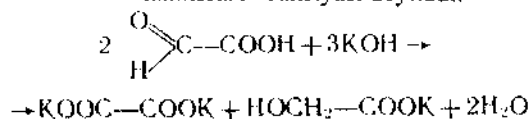
Agar β -oksokislotalarni qizdirsak, CO_2 ajralib chiqadi:



Ayrim vakillari



qaynaydi, u α -aldegidokislotalarning birdan-bir vakilidir, g'ora mevalarda uchraydi. U ishqor bilan qizdirilganda glikol va oksalat kislota tuzlariga aylanadi. Buni Kannissaro reaksiyasi deyiladi:

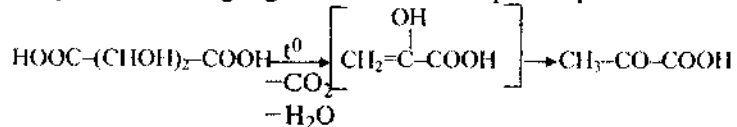


oksalat kislotalning
kaliyli o'ra tuzi

glikol kislotalning
kaliyli nordon tuzi

Pirouzum kislota $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{COOH}$ — ketokislotalning birinchi

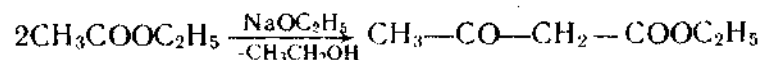
vakili. Suyuqlik, 165°C da qaynaydi, suv bilan yaxshi aralashadi, sirka hidiga o'xshash hidga ega. U uzum kislotalni piroliz qilib olinadi:



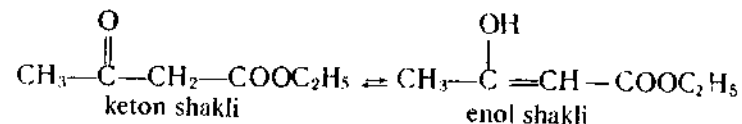
Pirouzum kislota tabiatda keng tarqalgan bo'lib, organizmda modda almashinishida katta ahamiyatga ega. Bu kislota ancha kuchli kislota hisoblanadi: $\text{pK}_a=0,25$.

Atsetosirka kislota $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{COOH}$ quyuq suyuqlik suvda yaxshi eriydi, biroz qizdirilsa, atseton va CO_2 ga parchalanadi. Uning etil efiri — atsetosirka efir deb yuritiladi.

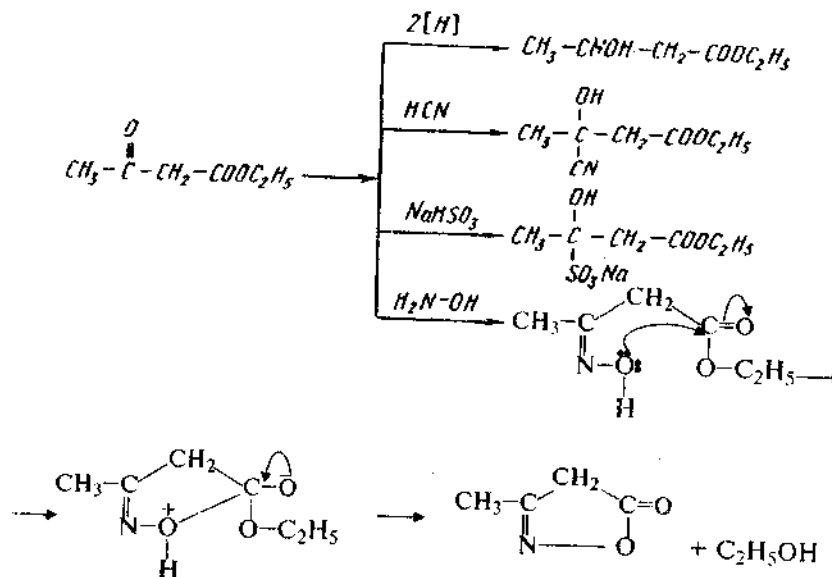
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ — xushbo'y hidli suyuqlik, suvda erimaydi, 181°C da qaynaydi, uni yana Klayzen murakkab efir kondensatsiyasi reaksiyasidan foydalanib olinadi:

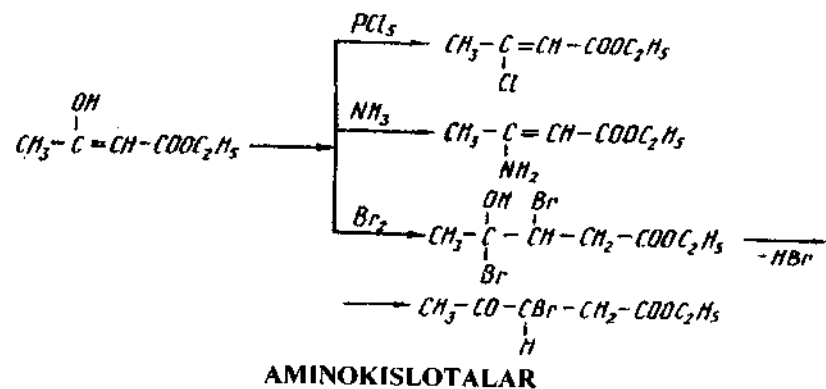


Atsetosirka efir ikki xil tautometr shaklda, ya'ni keton va yenol ko'rinishda bo'ladi:



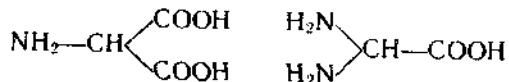
Oddiy sharoitda, uy haroratida atsetosirka efirida 92,3 % keton va 7,7% yenol shakllar bo'ladi. Kimyoviy reaksiyaga ham ketonga o'xshab, ham yenolga o'xshab kirishadi, ya'ni ikki xil xossani o'zida namoyon qiladi.





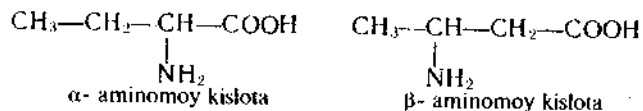
Bir vaqtning o'zida molekula tarkibida amino — NH₂ va karboksil — COOH guruhleri bo'lgan organik birikmalarga *aminokislotalar* deyiladi. Aminokislotalning eng birinchi va sodda vakili aminosirka kislota — glisindir NH₂—CH₂—COOH.

Amino- va karboksil guruhlarining soniga qarab monoamino-dikarbon kislotalar, diaminokarbon kislotalar va boshqa aminokislotalar bo'lishi mumkin:

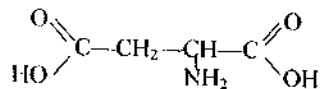


Aminokislota molekularida bulardan tashqari gidroksil OH va tiol — SH guruhleri ham bo'ladi.

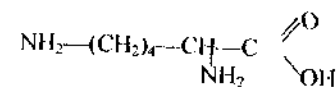
Amino guruhni karboksil guruhiga nisbatan joylashgan o'rniga qarab α, β, γ va hokazo izomerlar bo'lishi mumkin:



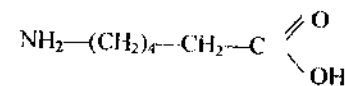
Quyida oqsillar tarkibida uchraydigan 23 ta aminokislotalning ba'zilarini keltiramiz:



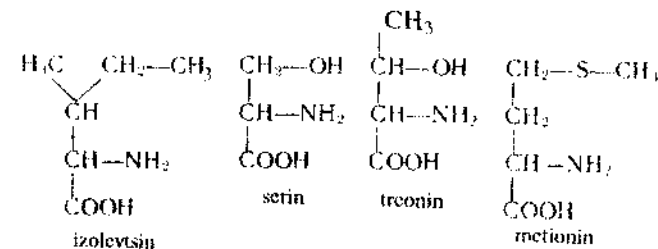
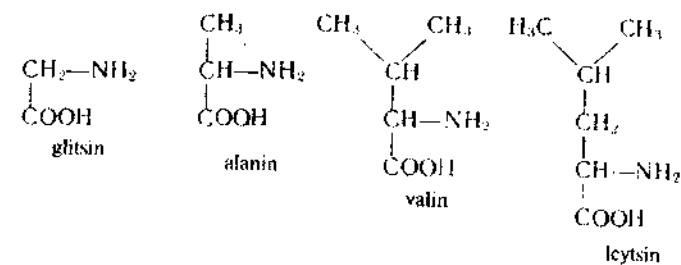
Aminoyantar kislota



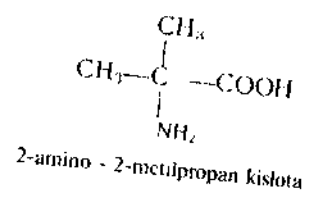
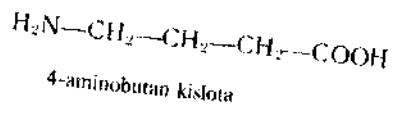
Lizin



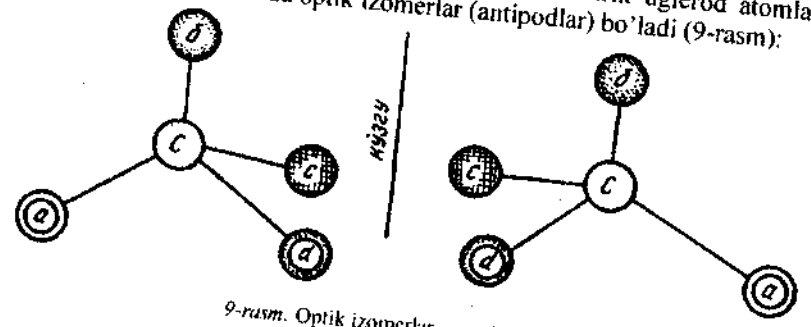
ω - amino kapron kislota



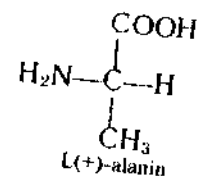
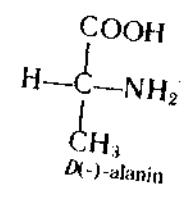
Aminokislotalar trivial — tasodifiy nomlar bilan ataladi. Masalan, aminosirka kislotalani glikol yoki glitsin, α-aminopropion kislotalani alanin va hokazo deb nomlanadi. Sistematik nomenklaturaga ko'ra, amino guruhi turgan uglerod raqamidan so'ng «amino» so'ziga kislota nomi qo'shib o'qiladi. Masalan:



Tabiiy aminokislotalarning tarkibida asimmetrik uglerod atomlari bo'lganligi uchun ularda optik izomerlar (antipodlar) bo'ladi (9-rasm):



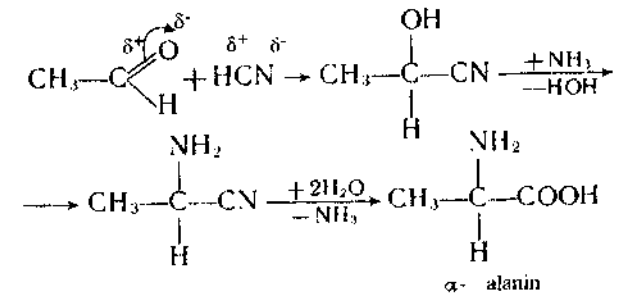
9-rasm. Optik izomerlar - antipodlar.



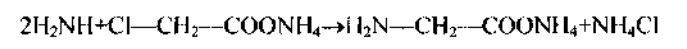
Oqsillar tarkibidagi hamma aminokislotalar L-qatoriga kiradilar.

Olinish usullari

1. Aminokislotalar oqsillarni gidrolizlab olinadi. Natijada, ko'proq α -aminokislota hosil bo'ladi.
2. Aldegid va ketonlarga HCN va ammiak ta'sir ettirib, hosil bo'lgan birikmalarni gidrolizlab, α -aminokislota olish mumkin:

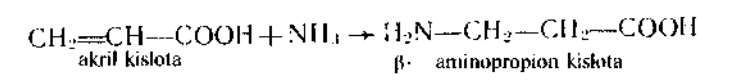


3. Galogenli kislotalarning tuziga ammiak ta'sir ettirib olinadi:

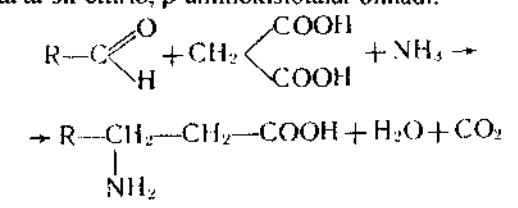


Bu reaksiya ko'p miqdordagi ammiak bilan olib boriladi.

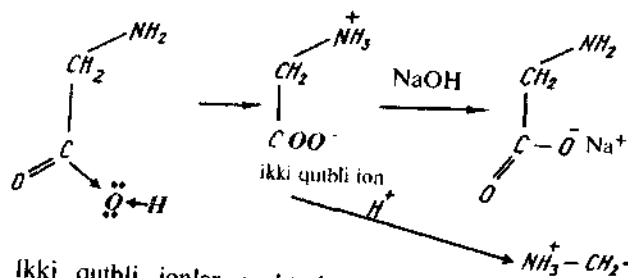
4. To'yinmagan kislotalarga ammiakni ta'sir qilinsa, reaksiya Markovnikov qoidasiga teskari ravishda boradi:



5. V.M. Rodionov usuli bo'yicha aldegidlarga ammiak ishtirokida malon kislota ta'sir ettirib, β -aminokislotalar olinadi:

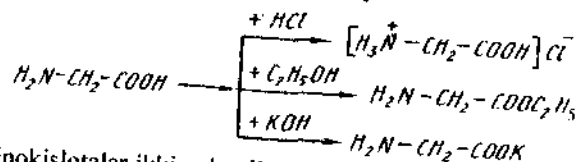


Fizik xossalari. Aminokislotalar qattiq kristall moddalar bo'lib, suvda yaxshi eriydi, spirtida yomon, efirda umuman erimaydi. Ularning suvdagi eritmasi neytral muhitni beradi (pH=6,8), chunki asosiy xossaga ega bo'lgan amino $-\text{NH}_2$ guruhi kislotali xossaga ega bo'lgan karboksil $-\text{COOH}$ guruhi bilan o'zaro ichki ion bog'lanish orqali tuz hosil qiladi. Agar u ichki tuzga kislota yoki ishqor ta'sir ettirilsa, quyidagi reaksiya boradi:

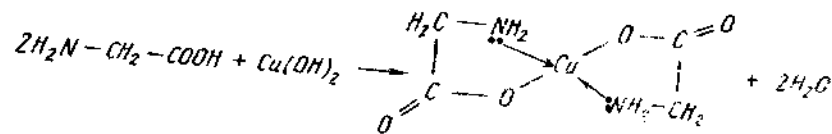


Ikki qutbli ionlar spektral analiz yordamida oson aniqlanadi. Infraqizil spektrda bunday karboksil guruh 1650 cm^{-1} va aminoguruh $3320-3360 \text{ cm}^{-1}$ xarakterli yutilish chiziqlariga ega bo'ladi. Ikki xil ionga ega bo'lgan aminokislotalarda karboksil guruhi 1745 cm^{-1} va aminoguruhi $3200-3440 \text{ cm}^{-1}$ yutilish chiziqlariga ega bo'ladi.

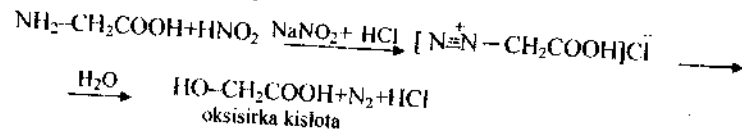
Kimyoviy xossalari. Aminokislotalar ham kislotalarga, ham aminlarga o'xshash xossalarni o'zida namoyon qiladi. Spirtlar bilan murakkab efir, kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi:



Aminokislotalar ikki valentli misning gidroksidi bilan zangori rangli kristall (ichki) kompleks tuz hosil qiladi. Bunda mis azot atomlari bilan yarim qutbli koordinatsion bog' hosil qiladi. Bunday kompleks tuzlar xelatlar deyiladi:

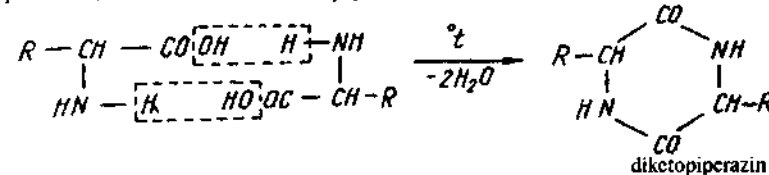


Aminokislotalar nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishib, oksikislotalarni hosil qiladi:

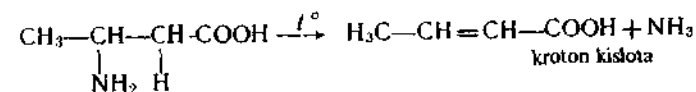


α , β , γ va boshqa aminokislotalar qizdirish ta'sirida har xil

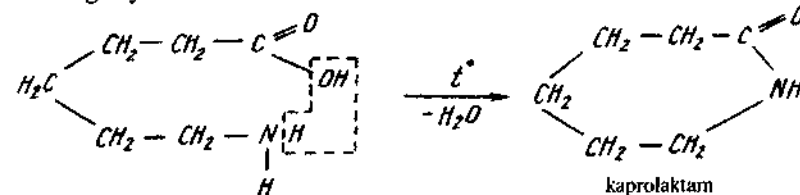
kimyoviy o'zgarishlarga uchraydi. Masalan, α -aminokislotalarni qizdirilsa, siklik birikma diketopiperazin hosil bo'ladi:



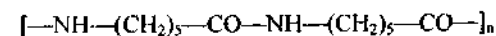
β -aminokislotalarni qizdirilsa, ammiak ajralib chiqib, to'yinmagan kislota hosil bo'ladi:



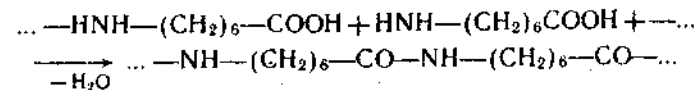
γ , δ va ϵ — aminokislotalarni qizdirilsa, ular bir molekula suvni yo'qotib, laktamga aylanadi:



Kaprolaktam polimerlash reaksiyasiga uchratilsa yoki ϵ -aminokaron kislotani polikondensatsiyaga uchratilsa, yuqori molekullari birikma — poliamid-6 hosil bo'ladi, undan o'z navbatida kapron tolasi olinadi:



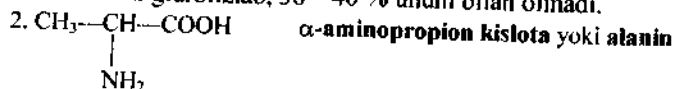
Shunday reaksiyadan foydalanib, ω — amino-enant kislotasidan enant tolasi olinadi:



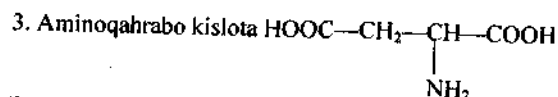
Bu polimerlarda ham xuddi tabiiy polimerlardagiga o'xshash —CO—NH— peptid bog'lar orqali bog'langan bo'ladi.

Ayrim vakillari

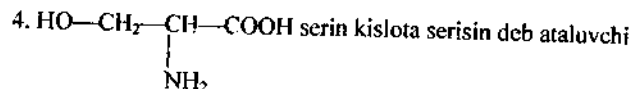
1. $\text{NH}_2\text{---CH}_2\text{---COOH}$ — aminosirka kislota — glisin shirin mazali kristall, suvda yaxshi eriydi, 240°C da parchalanib, suyuqlanadi. Uni ipak oqsili — seritsinni gidrolizlab, 36—40 % unum bilan olinadi.



Bu qattiq kristall modda bo'lib, 290°C da parchalanib suyuqlanadi. Tabiatda juda keng tarqalgan bo'lib, o'simlik va hayvonlar organizmida modda almashinuvida katta ro'l o'ynaydi. Alanin ipak fibroinini gidrolizlaganda ko'p miqdorda hosil bo'ladi.



kristall modda bo'lib, asosan oqsillarni gidrolizlaganda hosil bo'ladi.



ipak yelimini gidrolizlaganda va oz miqdorda boshqa oqsil moddalarni gidrolizlaganda hosil bo'ladi.

OQSILLAR

Asosan α -aminokislota qoldig'idan tashkil topgan, yuqori molekularli tabiiy birikmalar — biopolimerlarga oqsillar deyiladi. Oqsillar jonli organizmlar va o'simlik tarkibining asosidir. Odam organizmining hujayralarini oqsillar tashkil qiladi. Oqsillar qon, sut, go'sht, teri, soch, mollarning shoxi va junida bo'ladi. Oqsillar tarkibida asosan quyidagi 5 element bo'ladi:

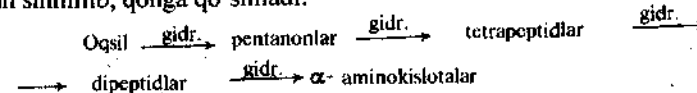
C=50,6—52 %; N=15—18%; O=21,5—24%;
H=6,5—7,7 %; S=0,5—2,0 %

Fosfor elementi juda kam miqdorni tashkil etadi. Ba'zi oqsillarda juda ham kam miqdorda Fe ham bo'ladi. Turli elementlar oqsillar tarkibida taxminan bir xil miqdorda bo'lishiga qaramasdan ularning

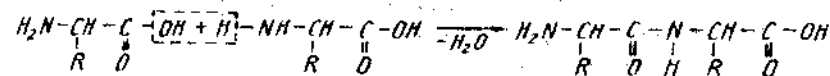
tuzilishi juda murakkab bo'ladi. Ularning molekulyar massalari ham juda katta farq qiladi. 5000 dan bir necha milliongacha bo'lishi mumkin.

Tuxum oqidagi oqsilning molekulyar massasi 45000; qondagi albuminning molekulyar massasi 61500, γ -globuliniki esa 153000 ga teng. Oqsillarning molekular massalari va tuzilishlari har xil bo'lishiga qaramay, ularning xarakterli reaksiyalari bir xildir. Masalan, har qanday oqsilga HNO_3 ta'sir ettirilsa, oqsilning rangi sarg'ayadi. Agar oqsil eritmasiga ishqoriy muhitda CuSO_4 eritmasini ta'sir ettirilsa, binafsha rang hosil bo'ladi. Bu reaksiya biuret reaksiyasi deyiladi. Hamma oqsillar gidrolizga uchrab, aminokislotalargacha parchalanadi.

Demak, oqsillar aminokislotalarning o'zaro qo'shilishidan tashkil topgan ekan. Organizmda oqsillar ma'lum fermentlar ta'sirida gidrolizga uchrab, oqsilga nisbatan molekular massasi ancha kichik bo'lgan polipeptidlar (pentonlar)ga bo'linadilar. Bular esa yana gidrolizga uchrab tetra, tri va dipeptidlarni hosil qiladi. Bular yana gidrolizga uchrab, aminokislotalarni hosil qiladilar. Aminokislotalar organizmda osonlik bilan shimilib, qonga qo'shiladi:



Oqsillar tarkibiga taxminan 23 xil α -aminokislota qoldiqlarining o'zaro peptid bog'lari ---CO---NH--- orqali bog'langan makromolekulyar birikma ekanligi aniqlangan. Har bir peptid bog' ikki aminokislotalarning o'zaro kondensatlanish reaksiyasi natijasida hosil bo'ladi, deb qarash mumkin:



Ikki aminokislotalarning kondensatlanish reaksiyasidan hosil bo'ladigan birikma dipeptid deyiladi. Xuddi shu yo'l bilan bir qancha aminokislotalar yoki hosil bo'lgan peptidlarni bir qanchasi (100 dan ortiq) birikib, yuqori molekularli polipeptidlarni hosil qiladi.

Oqsillar tarkibiy tuzilishiga qarab ikkiga bo'linadi:

a) oddiy oqsillar — proteinlar, b) murakkab oqsillar — proteidlar.

Proteinlar — sodda oqsillar bo'lib, faqat aminokislota qoldig'idan tashkil topgan bo'ladilar.

Proteidlar — murakkab oqsillar bo'lib, unda aminokislotalardan

tashqari yana fosfat kislota, glukoza, geterosiklik birikmalar va boshqalar bo'ladilar. Oqsillar molekulasining shakliga ko'ra ikkita katta guruhga: totali yoki fibrillar oqsillar va globulyar oqsillarga bo'linadi.

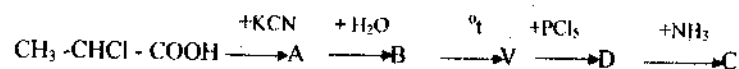
Fibrillar oqsillarning molekulalari uzun, ipsimon shaklda bo'ladi. Bunga jundagi kerotin misol bo'la oladi.

Globulyar oqsillarning molekulalari sharsimon shaklda bo'lali. Albuminlar, globulinlar va proteidlar globulyar oqsillardir. Oqsillarning tuzilishi va xossalari olimlardan A.M.Danilevskiy, N.D.Zelinskiy, N.I.Gavrilov, chet el olimlaridan E. Fisher, M. Bergman va boshqalar o'rganganlar.

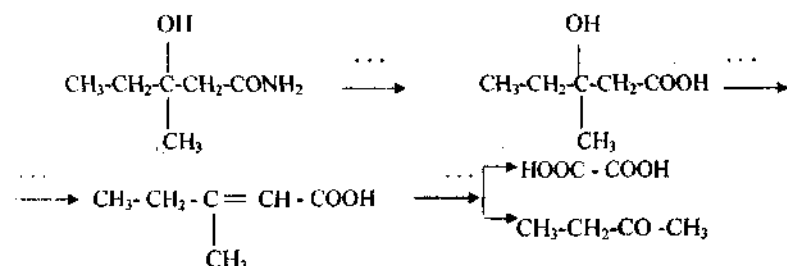
Oqsillar asosan oziq-ovqat sanoatida, tibbiyotda, to'qimachilik va yengil sanoatda keng ishlatiladi. Sanoat mahsulotlaridan jun, tabiiy ipak, chirm, duradgorlik va poyafzallar yelimi, jelatinalar oqsil moddalar hisoblanadilar.

Savol va masalalar

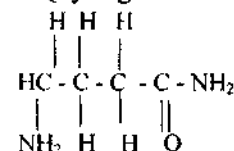
- Galogen, oksi- va aminokislotalar deb qanday birikmalarga aytiladi?
- α , β , γ galogen, oksi- va aminokislotalarga misol keltiring va ularni qizdirganda qanday organik birikmalar hosil bo'lishini tushuntiring?
- Aldegidokislotalarga ikkita misol keltiring va ularni O_2 va H_2 bilan reaksiya tenglamalarini yozing.
- Ketokislotalarga ikkita misol keltiring va ularni $NaOH$ va PCl_5 bilan reaksiya tenglamalarini yozing.
- Oqsillar deb qanday birikmalarga aytiladi? Di-, tri- va polipeptidlarni qanday hosil qilish mumkin?
- Quyidagi reaksiyalarni bajaring:



- Quyidagi reaksiyalarni qanday reagentlar yordamida amalga oshirish mumkin:



8. Quyidagi birikmani nomlang:



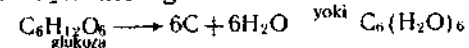
9. α -aminopropion kislotani tripeptidini hosil bo'lish reaksiya tenglamasini yozing.

10. γ -aminovalerian kislotani laktamini qanday hosil qilish mumkin?

UGLEVODLAR

Tarkibida ham karbonil, ham gidroksil guruhlari bo'lgan organik birikmalarga uglevodlar deyiladi. Boshqacha qilib aytganda, uglevodlarni ko'p atomli aldegid- yoki ketospirtlar deyish mumkin.

Uglevodlar tabiatda juda ko'p tarqalgan bo'lib, tirik organizm hayotida muhim rol o'ynaydi. Ular o'simliklar tarkibida 80% va hayvonlarda 20% miqdorda bo'lishi mumkin. Bularni uglevodlar deyilishiga sabab, ularning tarkibidagi H_2 va O_2 ning bir-biriga nisbati suvdagi H_2 bilan O_2 ni nisbatiga o'xshashdir. Masalan:



Shunga asosan uglevodlarning umumiy formulasini $C_n(H_2O)_m$ bilan ifodalash mumkin.

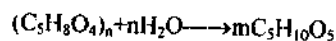
Uglevodlar quyidagicha sinflanadilar:

- Oddiy uglevodlar yoki monosaxaridlar—monozalar. Masalan: $C_6H_{12}O_6$ —glyukoza.
- Murakkab uglevodlar yoki polisaxaridlar—poliozalar. Bular o'z navbatida yana ikkiga bo'linadi: a) shakarga o'xshash polisaxaridlar,

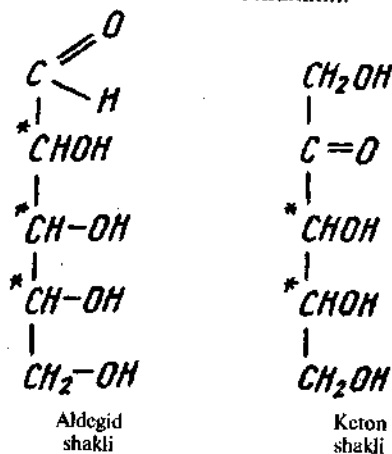
masalan, lavlagi shakari $C_{12}H_{22}O_{11}$ —saxaroza; b) shakarga o'xshamagan polisaxaridlar, masalan, kraxmal, kletchatka, selluloza ($C_6H_{10}O_5$)_n.

MONOSAXARIDLAR YOKI MONOZALAR

Monosaxaridlarning umumiy formulasi $C_nH_{2n}O_n$. Ular o'z navbatida C atomining soniga qarab tetroza — $C_4H_8O_4$, pentoza — $C_5H_{10}O_5$, geksoza — $C_6H_{12}O_6$ va hokazo bo'ladilar. Monosaxaridlar tarkibidagi karbonil guruhiga qarab, aldozalar va ketozalarga bo'linadilar. Monozalar gidrolizlanib, yana boshqa mayda monozalarni hosil qilmaydilar. Monozalar ichida eng ahamiyatlisi pentoza va geksozadir. Pentoza o'simliklarda pentozanlar shaklida uchraydi ($C_5H_8O_4$)_n. Pentozanlarni gidrolizga uchratib, pentozalar olinadi:



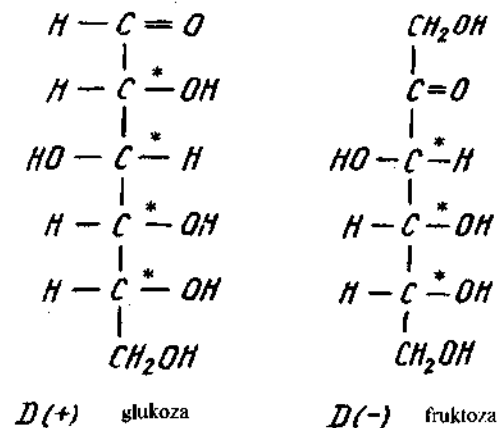
Pentozalar ikki xil shaklda bo'lishi mumkin:



Bular bir-biridan kumush ko'zgu reaksiyasi orqali ajratiladi. Pentozalarda 2—3 ta asimmetrik uglerod atomi bo'lgani uchun ular bir nechta optik izomerlarga ega. Pentozanlar va pentozalar mevalar (o'rik, olma, shaftoli, olcha va boshqalar)da uchraydi. Bu mevalarning siroplarini qizdirib turib sovitilsa, jigar kabi qotib qoladi. Ularning bu xususiyatidan foydalanib, konditer sanoatida marmelad, jem va povidlo tayyorlanadi.

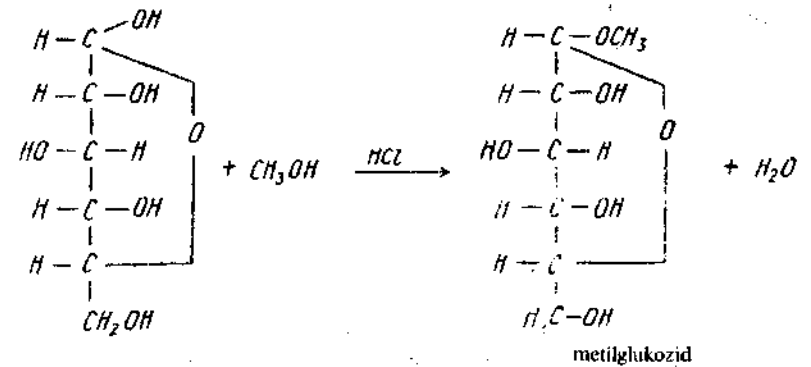
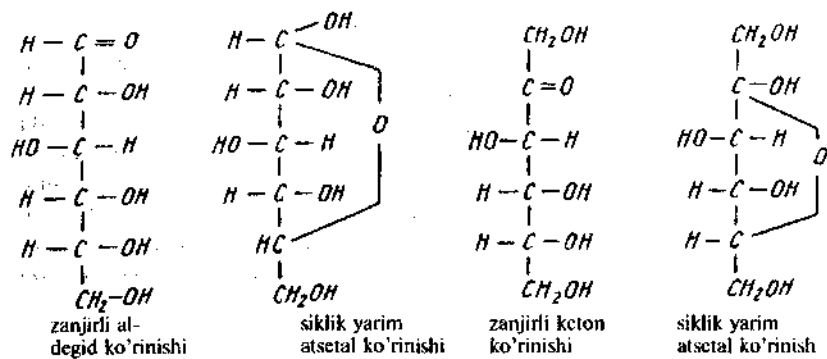
Geksozalar

Geksozalar ichida eng ahamiyatlisi glyukoza (uzum shakari) va fruktoza (meva shakari)dir. Glukozani aldegeksoza va fruktozani ketogeksoza ham deyiladi, chunki glukozada tarkibida aldegid, fruktozada esa keton guruhlari bor. Bular bir-biriga izomer hisoblanadilar, chunki ularning emperik formulasi bir xil, ya'ni $C_6H_{12}O_6$. Monozalarning izomerlarini ifodalashda E. Fisherning proyeksiyon formulasidan foydalaniladi. Bu usul monozalarda uglerod zanjiriga nisbatan vodorod va gidroksil guruhlarning fazoviy holatlarini ko'rsatadi. Glukoza va fruktoza molekulari quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

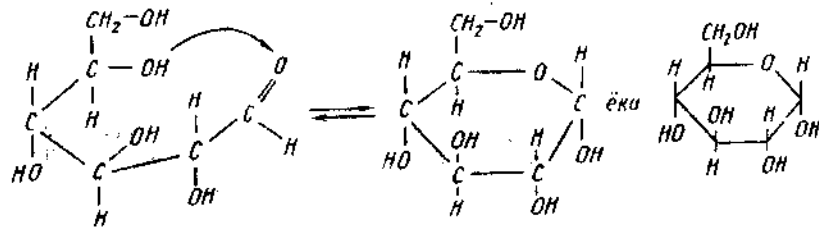


Glukoza — aldegidospirt, fruktoza esa ketospirt ekan. Lekin monosaxaridlar faqat ochiq zanjirli bo'lmasdan, balki yopiq—siklik ko'rinishda ham bo'lishi mumkin. Bu ikki ko'rinishlar tautometr izomerlar bo'lib, suvli eritmada o'z-o'zidan bir-biriga o'tib turadi. Birinchi shaklni aldegid yoki keton guruhlari bo'lgani uchun ochiq yoki zanjirli deyiladi. Ikkinchi shaklni siklik yoki yarimastetal deyiladi, chunki ularda ozod aldegid va keton guruhi yo'q:

Monosaxaridlarning siklik formulasi beshinchi uglerod atomidagi gidroksil guruhidagi, vodorodning birinchi (glukozada) va

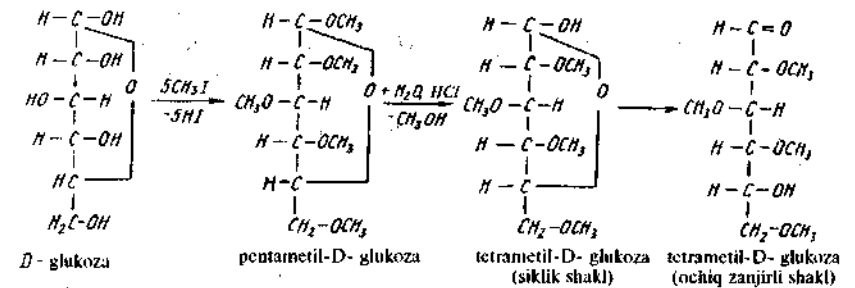


ikkinchi (fruktozada) uglerod atomidagi karbonil guruh kislorodiga birikishidan hosil bo'ladi. Natijada, glukoza molekulasida birinchi uglerod bilan beshinchi uglerod kislorod ko'prigi orqali bog'langan bo'ladi. Bunga asosiy sabab zanjirli monoza tuzilishida beshinchi uglerodagi OH guruh karbonil guruhdagi kislorodga eng yaqin holatda joylashgan ekan. Monosaxaridlarning siklik tuzilishini birinchi bo'lib 1871 yilda rus kimyogari A.A. Kolli taklif qilgan. Keyinchalik ingliz olimlari U. Xeuroks glukozani quyidagi olti a'zoli perspektiv formulada ifoda qildi:



Halqalanish natijasida birinchi uglerodda (C₁) hosil bo'lgan gidroksil guruhini yarim atsetalli yoki glukozid gidroksili deyiladi. Fruktozada glukozid gidroksili ikkinchi uglerod (C₂) atomida bo'ladi. Glukozid gidroksili guruh boshqa gidroksil guruhlarga qaraganda ancha faol bo'lib, reaksiyaga tezroq kirishadi. Metil spirti bilan reaksiyaga kirishib, metilglukozidni hosil qiladi.

Agarda glukozaga kumush oksidi ishtirokida metilyodid ta'sir qilinsa, pentametil -D-glukoza hosil bo'ladi. Agar u kislotali muhitda gidrolizlansa, 2, 3, 4, 6-tetrametil -D-glukoza hosil bo'ladi. Agar tetrametil -D-glyukoza kislotali muhitda gidroliz qilinsa, bitta ya'ni glukozid gidroksil guruhidan metil guruhi gidrolizga uchraydi. U ëritmada ikki xil tautomer shaklda bo'ladi:



Shunday qilib, tetrametil -D-glukoza aldegid guruhiga oson o'ta oladigan glukozid gidroksili guruhi bo'lganligi uchun u aldegidlarga xos reaksiyaga kirisha oladi.

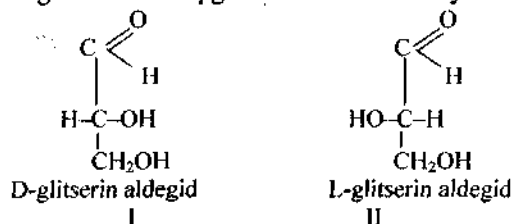
MONOSAXARIDLARNING STEREOIZOMERIYASI

Monosaxaridlar molekulasida bir nechta asimmetrik uglerod atomi bo'lganligi uchun ularda bir nechta stereoizomer bo'lishi mumkin.

Ularning proyeksiyon formulalarini qaysi biri polyarlangan nurni o'ngga buruvchi va qaysi biri chapga buruvchi izomer ekanligini aniq

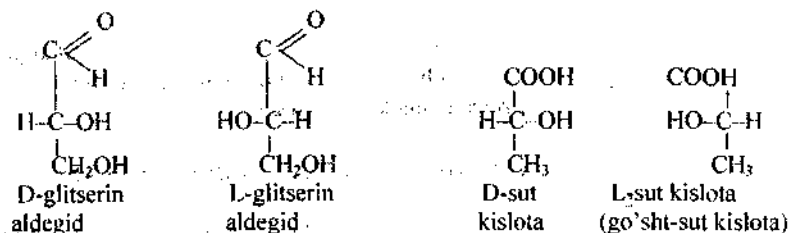
aytib berish qiyin, ammo ba'zi taqqoslashlar natijasida ularni aniqlab olish imkoniyati bor.

Taqqoslovchi modda sifatida glitserin aldegidning konfiguratsion formulalar taklif etilgan. Chunki, unda asimmetrik uglerod atomi mavjud bo'lib, xiral birikmadir, u optik faoldir. Glitserin aldegidagi asimmetrik uglerodga birikkan vodorod va gidroksilning I shaklda birikishi D harfi bilan belgilanadi va o'ngga buruvchi izomer deyiladi; II shakldagisi esa L harfi bilan belgilanadi va chapga buruvchi izomer deyiladi:



Boshqa moddalar (uglevodlar, α -gidroksilkarbon kislotalar, α -aminokarbon kislotalar) glitserin aldegid bilan taqqoslanganda D yoki L ga o'xshash qatomi tashkil etadi. Bu qator ba'zan sterik qator ham deyiladi.

Shuni aytish kerakki, hamma vaqt ham D-qatoridagi moddalar o'ngga, L-qatoridagi moddalar chapga buravermaydi, chunki burish faqat atomlar va atom guruhlarining umumiy joylashishiga emas, balki qaysi guruhning asimmetrik markaz bilan bog'langanligiga bog'liq. Masalan, vodorod va gidroksil guruhlarning asimmetrik uglerod atomiga nisbatan qanday joylashishiga qaraganda D-sut kislota D-glitserin aldegidga o'xshaydi, ammo D-glitserin aldegid o'ngga (+), D-sut kislota esa chapga (-) buradi. L-glitserin aldegid va L-sut kislota ham H va OH larning bir xil joylashganligiga qaramay, qutblanish tekisligini qarama-qarshi tomonga buradi.

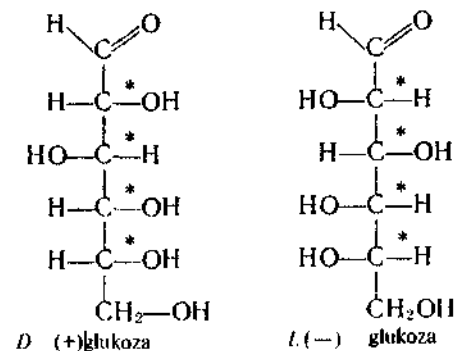


Demak, biror optik faol moddaning konfiguratsiyasini belgilashda

faqatgina D-yoki L-harflardangina foydalanilmasdan, balki uning o'ngga yoki chapga burishini ifodalovchi (+) yoki (-) ishoralar ham ishlatiladi.

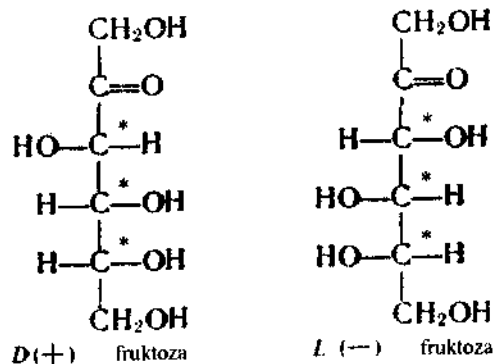
Yuqorida aytilganidek, ko'zgu izomerlar o'zaro teng, ammo biri o'ngga va ikkinchisi chapga burganligidan, ular ko'pincha optik antipodlar deyiladi.

Masalan, ochiq zanjirli aldegeksozoda 4 ta asimmetrik uglerod atomi bo'lganligi uchun, qoidaga binoan $N=2^n=2^4=16$ ta optik izomer bo'lishi mumkin. Bu 16 ta stereoizomer 8 juft antipodni hosil qiladi. Bulardan 8 tasi D-qatorga va yana 8 tasi L-qatorga mansubdir. Masalan, D-glukozaga L-glukoza antipod to'g'ri keladi, ular faqat bir-biridan vodorod bilan gidroksil guruhlarni o'zaro joylashishiga qarab farq qiladilar:

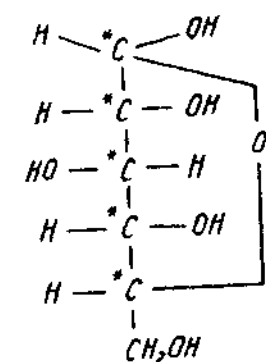


Glukozadan boshqa yana 7 xil aldegeksozalar mavjuddir, bular – D(+) galaktoza, D(+) mannoza, D(+) altoza, D(+) alloza, D(+) guloza, D(+) idoza va D(+) talozalardir.

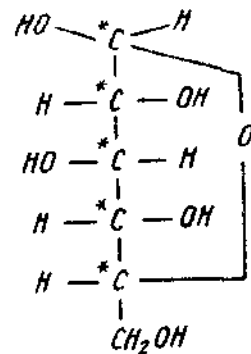
Hozirgi vaqtda aldegeksozani 16 ta izomerlari tabiiy manbalardan va sintetik usullar yordamida olingan. Ketogeksozaning ochiq zanjirli shaklida 3 ta asimmetrik uglerod atomi bo'lganligi uchun $N=2^3=8$ ta stereoizomeri bo'lishi mumkin. Ularda 4 ta stereoizomer L-qatorga va 4 tasi D-qatorga mansubdir. Tabiiy fruktoza va uning optik izomeri bo'lmish L-fruktoza quyidagi ko'rinishga egadir:



Fruktozadan tashqari, yana uchta ketogeksoza mavjuddir. Bular — sarboza, tagatoza va psikozalar bo'lib, ular vodorod va gidroksil guruhlarning joylanishiga qarab fruktozadan farqlanadilar. Geksozaning siklik (yarimatsetal) shaklida asimmetrik uglerod atomlarining soni bittaga ortadi va stereoisomerlar esa ikki barobar ko'payadi. $N=2^5=32$. Bu izomerlarning yarmisi boshqalaridan birinchi ugleroddagi yarimatsetal gidroksil va vodorodlarni yopiq zanjir sathiga nisbatan joylashishi bilan farqlanadilar. Bularni α -va β -shakllar yoki anomerlar deyiladi. α va β shakldagi izomerlar optik antipotlar emas, ular diastereo-izomerlardir.

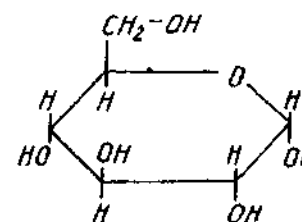


α -D-glukoza
(α -D-glukonopiranoza)

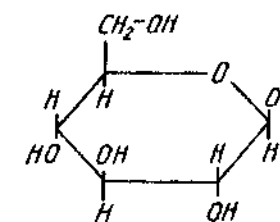


β -D-glukoza
(β -D-glukonopiranoza)

D-glukoza α - va β - shaklning perspektiv formulasi quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

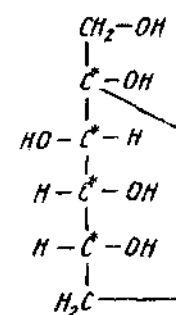


α -D-glukoza
(α -D-glukonopiranoza)

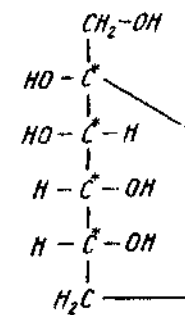


β -D-glukoza
(β -D-glukonopiranoza)

Xuddi shunga o'xshash D-fruktozada ham 16 ta stereoisomer bor. Shuni aytish kerakki, fruktozada glukozid gidroksidi ikkinchi uglerod atomida hosil bo'ladi:

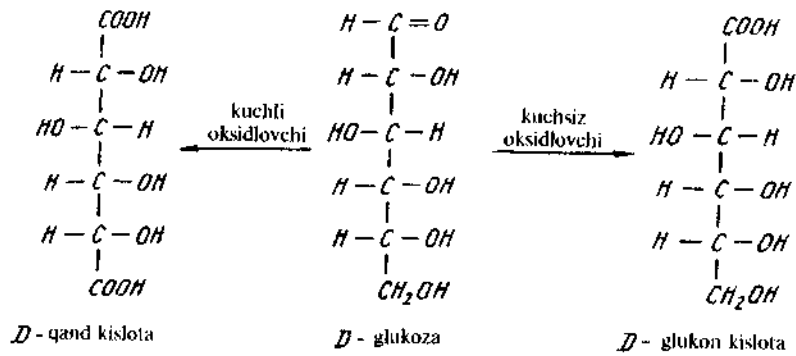


α -D-fruktoza
(piranoz ko'rinishi)

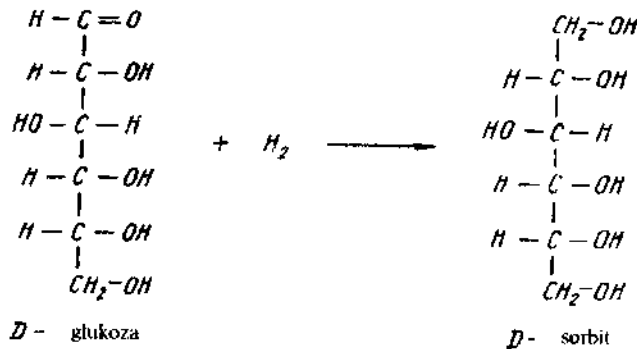


β -D-fruktoza
(piranoz ko'rinishi)

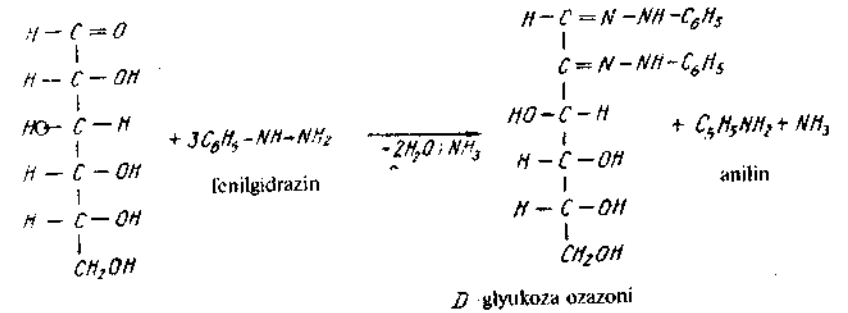
D-fruktoza α - va β - shaklning perspektiv formulalari quyidagi ko'rinishga ega:



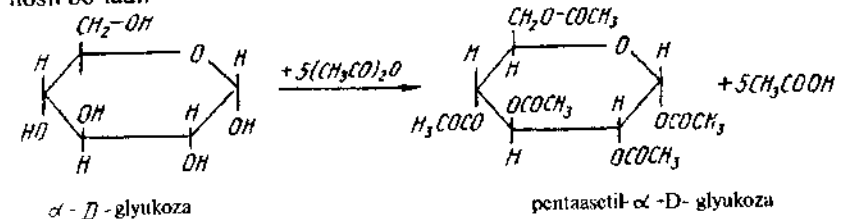
2. D-glukoza vodorod bilan qaytarilsa, olti atomli spirt D-sorbit hosil bo'ladi:



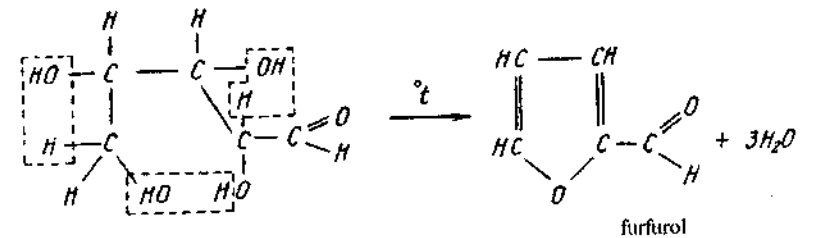
3. D-glukozani ko'p miqdordagi fenilgidrazin bilan qizdirilsa, D-glukozaning ozazoni hosil bo'ladi:



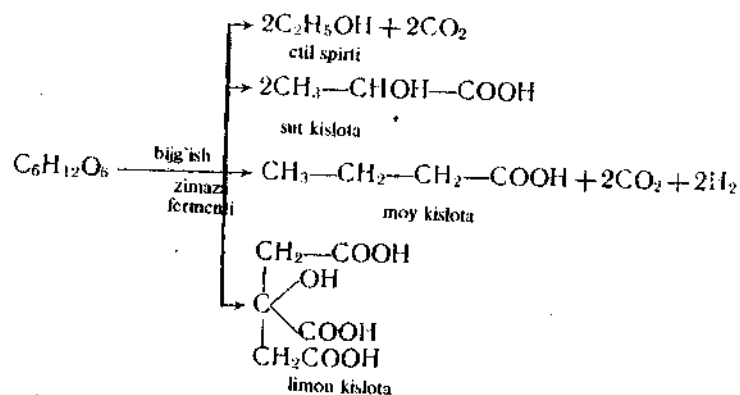
4. Xalqali shakldagi monosaxaridlarga sirka kislotasi angidridini ta'sir ettirib qizdirilsa, asillash reaksiyasi boradi, natijada pentaasetil geksosa hosil bo'ladi:



5. Pentozalar suyultirilgan kislotaga ta'sirida qizdirilsa 3 molekula suv ajratib chiqarib, furfurolga aylanadi:



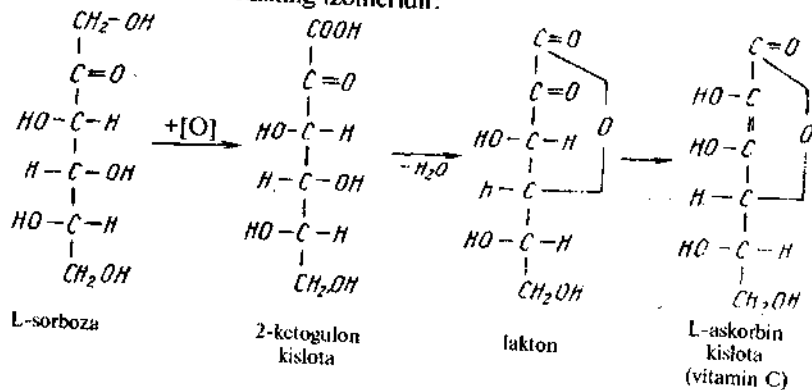
6. Monosaxaridlarga xos eng ahamiyatli reaksiyalardan biri ularning mikroorganizmlar chiqaradigan fermentlar ishtirokida bijg'ishidir. Masalan, glyukoza shunday sharoitda bijg'ishi natijasida etil spirti, sut kislotasi, moy va limon kislotalari hosil bo'ladi:



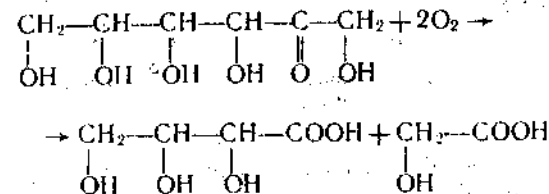
Ayrim vakillari. *D*-glukoza (uzum shakari) kristall modda, suvda yaxshi eriydi, suvsiz glukoza 146°C da suyuqlanadi. *D*-glukoza erkin holda mevalarda, di- va polisaxaridlar tarkibida uchraydi. Shuningdek, fruktoza bilan birga asal tarkibida bo'ladi. Shirinligi qandga nisbatan ikki hissa kam. Kumush ko'zgu reaksiyasini beradi, Feling suyuqligini qaytaradi. Glukoza sanoatda suyultirilgan sulfat kislova ishtirokida kraxmaldan olinadi.

D-fruktoza (meva shakari) kristall modda bo'lib, 102—104°C da suyuqlanadi, suvda yaxshi eriydi. Tabiatda barcha meva mahsulotlari tarkibida glyukoza bilan birga uchraydi. Fruktoza glukozaga nisbatan ancha shirindir. *D*-fruktoza keton guruhiga ega bo'lganligi uchun kumush ko'zgu reaksiyasini bermaydi, Feling suyuqligini qaytarmaydi.

l-sorboza fruktozaning izomeridir:



L-askorbin kislova — kristall modda, 192°C da suyuqlanadi. *L*-askorbin kislova inson va hayvon organizmi uchun juda zarur moddadir. Agar organizmda askorbin kislova (vitamin C) yetishmasa, kishi singa kasalligiga duchor bo'ladi. Odam organizmi bir sutkada 30—50 mg vitaminC o'zlashtirishi kerak. *D*-fruktoza kuchli oksidlovchilar ishtirokida oksidlansa, trioksimoy kislova va glikol kislova hosil bo'ladi:



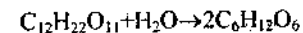
Bu reaksiya fruktoza molekulasi zanjirida keton guruhning borligini ko'rsatadi.

D-Manoza. Shirin mazali kristall modda, suvda yaxshi eriydi, 132°C da suyuqlanadi. Tabiatda polisaxarid holida uchraydi.

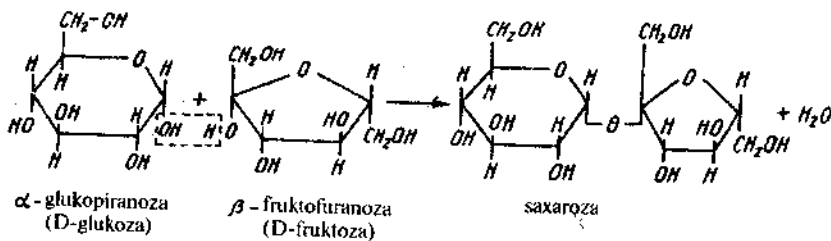
D-galaktoza. Shirin mazali kristall modda, 165°C da suyuqlanadi, nisbatan suvda yaxshi eriydi. Tabiatda di- va polisaxarid ko'rinishda uchraydi. Laktozani gidroliz qilib, *D*-galaktoza olish mumkin.

OLIGOSAXARIDLAR. DISAXARIDLAR YOKI BIOZALAR

Molekulasi 2 tadan 6 tagacha monosaxarid qoldig'idan tashkil topgan uglevodlarga *oligosaxaridlar* deyiladi. Gidrolizlanganda hosil bo'ladigan monosaxaridlar soniga qarab, oligosaxaridlar disaxaridlarga, trisaxaridlarga va hokazolarga bo'linadilar. Bularning orasida eng ahamiyatlisi, bu tabiiy moddalar — disaxaridlar (biozalar)dir. Disaxaridlar gidrolizlanganda ikkita bir xil yoki har xil monosaxaridga parchalanishi mumkin:



Masalan, saxaroza *D*-glukoza bilan *D*-fruktozadan, maltoza 2 molekula *D*-glukozadan, laktoza glukoza bilan galaktozadan tashkil topgandir:

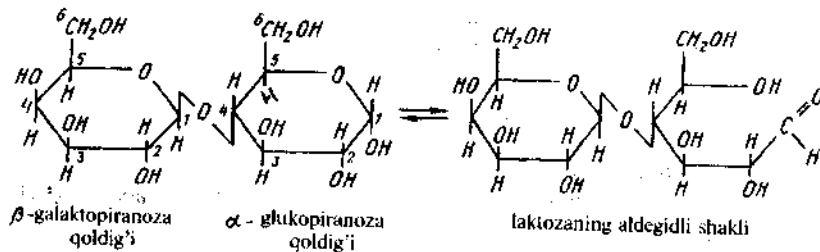


Demak, saxarozaning hosil bo'lishida *D*-glukoza molekulasini bilan *D*-fruktoza molekulasini tarkibidagi glukozid gidroksillaridan suvning ajralib chiqishi natijasida hosil bo'ladi, ya'ni glukozid-glukozid bog' hosil bo'ladi.

Saxaroza rangsiz kristall modda bo'lib, asosan qand lavlagida 16—27 % va shakar qamishda 14—20 % miqdorda bo'ladi. Saxaroza eng kerakli ozuqa bo'lib, inson hayotida katta ahamiyatga ega. Bu konditer sanoatida, qandolatchilikda va kundalik turmushda keng ishlatiladi.

Saxaroza qaytarilmaydigan disaxarid bo'lib, Feling suyuqligini qaytarmaydi. Uning eritmasi qutblanish tekisligini o'ngga buradi. Suvdagi eritmasining solishtirma buruvchanligi $[\alpha] = 65,5^{\circ}$ ga teng.

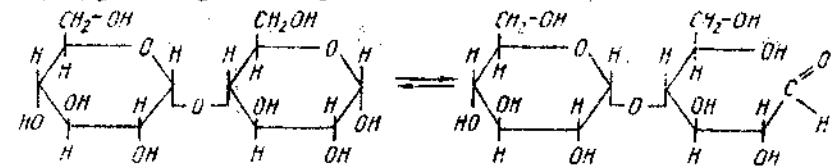
Laktoza — sut shakari, asosan sut tarkibida 4—5 % va ona sutida 5,5—8,4 % miqdorda bo'ladi, saxarozaga nisbatan shirasi kamroq, nurni o'ng tomonga buradi. Laktoza gidrolizlanganda α -*D*-glukoza bilan β -*D*-galaktozaga parchalanadi. Laktozada glukozid gidroksili mavjud bo'lib, u ikki xil tautomer ko'rinishda bo'ladi:



Shunday qilib, laktoza qaytariladigan disaxarid bo'lib, β (1,4)-glukozid-glukozid tipida bog'langan bo'ladi.

Maltoza solod shakari, arpa donini o'stirganda (solodda) hosil bo'ladigan fermentlar ishtirokida kraxmalni gidrolizlaganda maltoza hosil bo'ladi. Shuning uchun maltozani solod shakari deyiladi. Maltoza gidrolizlanganda ikki molekula glukozaga parchalanadi. U qaytaruvchi

disaxaridlar guruhiga kirib, ikkita siklik α -*D*-glukoza qoldig'ining o'zaro α -(1,4) glukozid-glikozid bog'lanishda bo'lgan birikmasidir:



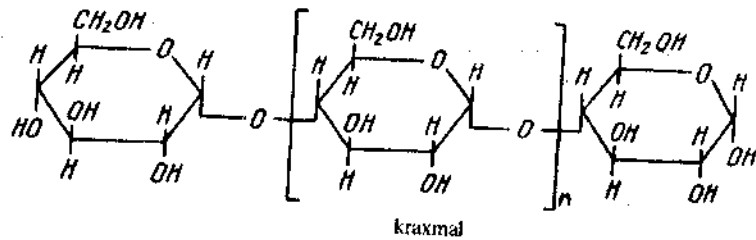
Maltozaning suvdagi eritmasi qutblanganda nurning qutblanish tekisligini o'ngga buradi. Uning shirasi shakarga nisbatan ancha kam.

SHAKARGA O'XSHAMAGAN POLISAXARIDLAR YOKI YUQORI MOLEKULALI UGLEVOGLAR

Shakarga o'xshamagan polisaxaridlar tabiiy yuqori molekulyar moddalar bo'lib, asosan ko'p sonli monosaxarid molekulasining kondensatsiyasidan hosil bo'lgan mahsulotdir. Ularning umumiy formulasi $(C_6H_{10}O_5)_n$ bo'lib, molekulyar massasi 20000—1000000 bo'lishi mumkin. Kraxmal va selluloza (klechatka) polisaxaridlarga yaqqol misoldir.

Polisaxaridlarning gidrolizi natijasida α -glyukoza hosil bo'ladi. Demak, polisaxaridlar glukozaning molekulasini yig'indisidan tashkil topgan ekan. Polisaxaridlar, asosan o'simliklar tarkibida bo'ladi. Ba'zi bir polisaxaridlar esa o'simlikning asosini tashkil qiladi.

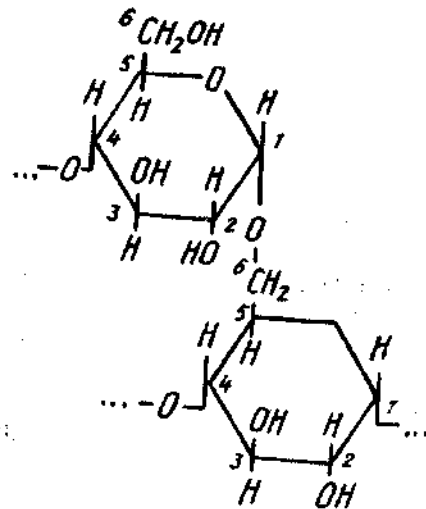
Kraxmal. Tabiatda ko'p tarqalgan tabiiy polimer modda bo'lib, boshqoqli don o'simliklar tarkibidagi — asosiy ozuqa modda hisoblanadi. Sanoatda kraxmal asosan kartoshkadan olinadi. Kraxmal guruch tarkibida 82 %, jo'xorida 70 %, bug'doyda 75 % va kartoshkada 24 % miqdorida bo'lishi mumkin. Kraxmal asosan ikkita polisaxarid — amiloza (20—30 foiz) va amilopektin (70—80 foiz) dan tashkil topgandir. Bu polisaxaridlar α -*D* glukozaning qoldig'ining o'zaro 1,4—glukozid - glikozid bog'lanishidan hosil bo'lgan yuqori molekulyar birikmalardir.



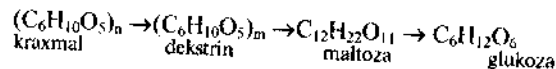
Bu polisaxaridlar kimyoviy tuzilishi jihatidan bir-biriga o'xshash bo'lsa ham, lekin molekular massasi har xildir. Amilozaning molekular massasi 32000 dan 162000 gacha, amilopektiniki esa 100000 dan 1000000 gacha bo'lishi mumkin.

Amilopektin suvda bo'kishi natijasida, kolloid eritma—kleyster hosil qiladi.

Amilopektin—shoxchаланган polisaxarid bo'lib, uning tarkibida glyukoza qoldig'i 600—6000 ni tashkil etadi. Unda harxil 20—30 glyukoza qoldig'idan so'ng shoxchalanish 1,6 bog'lanishda hosil bo'ladi:



Kraxmalni mineral kislotalar ishtirokida qizdirib, gidrolizga uchratilsa, quyidagi birikmalar hosil bo'ladi:



Kraxmal qaytaruvchanlik xossasiga ega emas, ya'ni Feling suyuqligini rangini o'zgartirmaydi, kumush ko'zgu reaksiyasini bermaydi. Kraxmal yod eritmasi ta'sirida ko'k rangga bo'yaladi.

Dekstrin kraxmalga qaraganda nisbatan murakkab bo'lmagan polisaxarid. U amilopektinning chala gidrolizlanishidan hosil bo'ladi. Dekstrin qaytaruvchi polisaxariddir. Uni olish uchun kraxmalni 180—200°C da qizdirish kerak. Non yopayotganda un tarkibidagi suvda erimaydigan kraxmal odam organizmida yaxshi hazm bo'ladigan, suvda eruvchan dekstringa aylanadi.

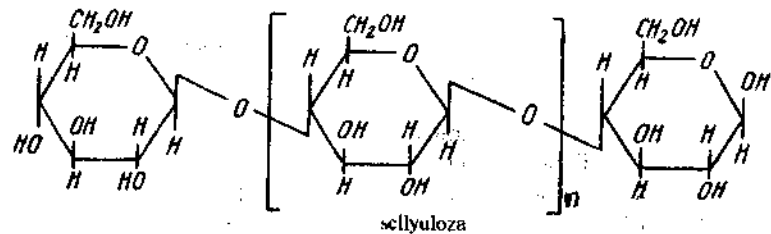
Kraxmal bebaho oziq-ovqat mahsulotidir. Sanoatda uni gidrolizlab, glyukoza olinadi. Kraxmal to'qimachilik sanoatida paxta tolasidan olingan iplarni shlixtalashda, ya'ni ipni pishiq va silliq qilish uchun shimdirilgan ohoriy modda sifatida ishlatiladi. Kraxmal etil spirti, atseton, n-butil spirti va boshqa organik birikmalarni olishda asosiy xom ashyo hisoblanadi. Undan tashqari, kraxmaldan dekstrin va kley mahsulotini olishda ham foydalaniladi.

Selluloza ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n yoki kletchatka ham kraxmalga o'xshab tabiiy, yuqori molekulyar polisaxarid bo'lib, barcha o'simliklar tarkibiga kiradi va ularning asosini hosil qiladi.

Paxta tolasining 92—96 % ini, daraxtlarning 40—60 % ini selluloza tashkil qiladi. Daraxtda sellulozadan tashqari yana boshqa moddalar — lignin, gemiselluloza, pentozanlar, pektin moddalar, smolalar va yog'lar ham bo'ladi. Eng toza selluloza paxtadan olinadi. Buning uchun paxta tolasini bir necha marotaba 1 % li NaOH eritmasi bilan ishlanadi, natijada 99,85 % li toza selluloza olinadi. Sellulozani yog'ochdan olish uchun, yog'och qipig'ini kalsiy bisulfit $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ eritmasida 160—180°C da, 6—8 atmosfera bosimida qizdiriladi, natijada, sellulozadan boshqa barcha moddalar erib ketadi, ya'ni selluloza ajralib qoladi. Bu sellulozadan har xil qog'ozlar, sintetik tolalar va boshqa bir qator organik birikmalar olinadi.

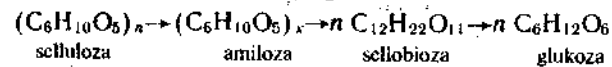
Selluloza β -D-glyukoza qoldig'idan tashkil topgan polisaxarid bo'lib, β -(1,4)-glyukozid-glyukozid bog'lanishda bo'ladi. Sellulozaning tuzilishi uning kraxmalga nisbatan fizik va kimyoviy xossalari bilan tubdan farqlanishiga olib keladi. Uning molekular massasi 100000 dan 1000000 gacha bo'lishi mumkin, undagi β -D-glyukoza qoldig'ining soni 600—6000.

Sellulozani makromolekular zanjiri, chiziqli tuzilishga ega:

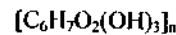


Selluloza kimyoviy xossasiga ko'ra inert, mazasiz, hidsiz, tolasimon modda bo'lib, suvda, spirtida, efirda, atsetonda, suyultirilgan kislotada erimaydi, lekin Shveytser reaktivida — mis oksidining ammiakli eritmasi $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{OH})_2$ da, konsentrlangan mineral kislotalarda — 42 % li HCl, 74 % li H_2SO_4 eritmasida va 100 % li H_3PO_4 da yaxshi eriydi.

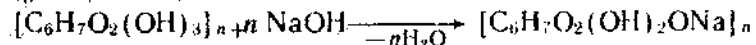
Selluloza kislotalarda eritilganda gidrolizga uchrab, asta-sekin parchalanib, oxirgi mahsulot sifatida glukoza hosil bo'ladi:



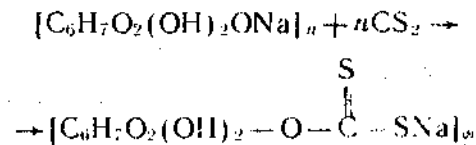
Sellulozaning kimyoviy xossasi uning har bir *D*-glukoza qoldig'idagi uchta OH guruhi bilan belgilanadi. Shuning uchun sellulozaning formulasini quyidagi qulay ko'rinishda yozish mumkin:



Selluloza konsentrlangan ishqor eritmasi bilan qayta ishlansa, alkogolat selluloza hosil bo'ladi:

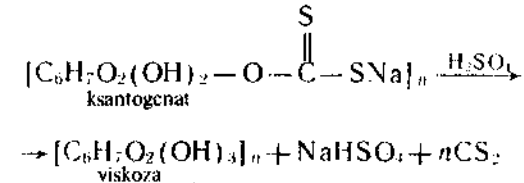


Bu birikma ksantogenat selluloza olishda oraliq mahsulot bo'lib hisoblanadi. Ya'ni unga uglerod sulfid ta'sir ettirilganda selluloza ksantogenati hosil bo'ladi:

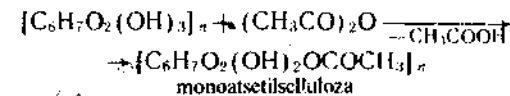


Selluloza ksantogenatining suyultirilgan ishqoriy eritmasini, fileradan o'tkazib, sulfat kislotali vannaga tushirilsa, viskoza ipagi hosil bo'ladi.

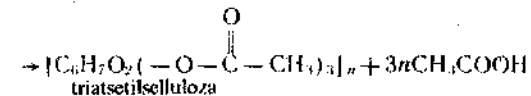
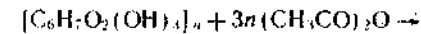
Agarda viskozani glitserin ishtirokida uzun tor teshikdan o'tkazilsa, tiniq plyonka — sellofan hosil bo'ladi:



Selluloza organik va mineral kislotalar bilan eterifikatsiya reaksiyasiga kirishib, murakkab efirlarni hosil qiladi. Sirka kislotasi yoki uning angidridi bilan mono, di- va triasetilsellulozani hosil qiladi:

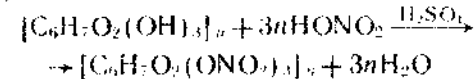


Bularning ichida di- va triasetilselluloza sun'iy ipak — atsetat ipagi olish uchun ishlatiladi:



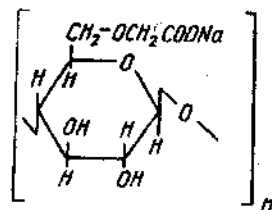
Atsetat ipagini olish uchun atsetilselluloza atsetonda eritiladi va bu eritmani filera orqali issiq shamol esib turgan xonadan o'tkaziladi. Natijada atseton uchib ketadi va sun'iy ipak hosil bo'ladi. Plastifikator qo'shilgan atsetilsellulozalar plastmassa ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Sellulozaga nitrat kislotasi bilan sulfat kislotasi aralashmasi ta'sir ettirilsa, mono, di- va trinitroselluloza hosil bo'ladi:



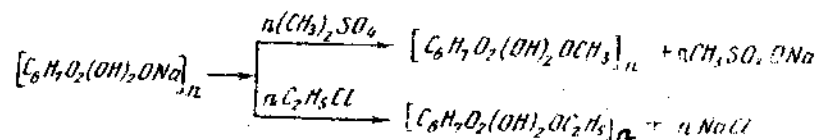
To'la nitrolangan selluloza — kletchatka piroksilin deyiladi va u portlovchi modda hisoblanadi. Chala nitrolangan kletchatkani kolloksilin deyiladi, u nitrolak olishda ishlatiladi. Kolloksilinni spirt bilan kamfora aralashmasida eritilsa (spirtni uchirib yuborgandan so'ng), elastik massa — selluloid hosil bo'ladi. Selluloid kinolentalar, fotoplyonkalar va tez quridikgan emal ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Ishqoriy sellulozani monoxlorsirka kislotasi bilan reaksiyaga kiritilsa, suvda eriydigan selluloza efiri — karboksimetilselluloza (KMS) hosil bo'ladi:



KMS sirt-faol modda bo'lib, sun'iy sovunlarga — detergentlarga yuvish-xossasini oshirish maqsadida qo'shiladi. KMS asosida tayyorlangan kompozitsiya (glitserin va OP — 10 bilan birga) to'qimachilik sanoatida ip yigirish jarayonida paxta tolasini boyitishda, ya'ni zararlangan tolalarni davolashda ishlatiladi.

Sellulozaning oddiy efirlari — metil, etil va butilselluloza ko'p ishlatiladi. Bularni olish uchun ishqoriy sellulozaga alkilsulfat yoki galogenalkillar ta'sir ettiriladi:



Bu oddiy efirlar asosan lak va emal ishlab chiqarishda va gul qog'ozlarni yopishtirishda ishlatiladi.

Savol va masalalar

1. Qanday birikmalarni uglevodlar deyiladi? Glukozani furktozadan farqi nimada tushuntirib bering?
2. Aldotetroza, aldopentoza va ketogeksozalarning tuzilish formulasini yozing.
3. Glukozani H_2 , O_2 , HCN va NH_2OH bilan o'zaro reaksiyaga kirishganda qanday mahsulotlar hosil bo'ladi?
4. Aldopentozadan ketogeksozani qanday hosil qilish mumkin?

5. Saxarozani gidrolizlaganda qanday monosaxaridlar hosil bo'ladi?
6. Kraxmalning tuzilishi sellulozadan nimasi bilan farqlanadi?
7. α - etilglukozidni hosil qilish reaksiya tenglamasini yozing.
8. Piroksilin va kalloksilin haqida ma'lumot bering.
9. Diatsetilselluloza va karboksimetilselluloza (KMS)ni olish reaksiya tenglamasini yozing.
10. Nitrosellulozani olinish reaksiya tenglamasini yozing.

V B O B

KARBOSIKLIK BIRIKMALAR

Organik birikmalar faqat ochiq zanjirli bo'lmay, balki yopiq zanjirli - siklik ham bo'ladi. Siklik birikmalar ikkiga bo'linadi — karbosiklik va geterosiklik birikmalar. Karbosiklik birikmalarda «C» atomlari o'zaro bir-biri bilan halqa hosil qilib bog'langan bo'ladi va ular ikkiga bo'linadi:

1. Alisiklik birikmalar
2. Aromatik birikmalar.

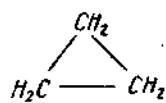
ALISIKLIK BIRIKMALAR

Molekulasi uglerod atomlaridan tuzilgan — sikldan iborat bo'lgan uglevodorodlar *alisiklik birikmalar* deb ataladi. Alisiklik birikmalar to'yingan va to'yinmagan bo'ladi. To'yingan alisiklik uglevodorodlar xossalari parafinlarnikiga o'xshash bo'lganligi uchun, ularni sikloparafinlar deb ham yuritiladi. Bundan tashqari, bu uglevodorodlar neft tarkibida bo'lganligi uchun, ularni yana naftenlar deyiladi. Ular uglerod atomining soniga qarab uch a'zoli, to'rt a'zoli, besh a'zoli va hokazo bo'lishi mumkin.

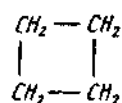
Nomenklaturasi va izomeriyasi. Ratsional nomenklaturaga ko'ra alisiklik birikma nechta ($-\text{CH}_2-$) metilen guruhidan tashkil topgan bo'lsa, shuni soni bilan nomlanadi.

Alisiklik uglevodorodlar sistematik nomenklaturaga ko'ra tegishli to'yingan uglevodorodlar nomi oldiga «siklo» so'zini qo'shib o'qishdan hosil bo'ladi.

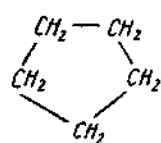
Masalan:



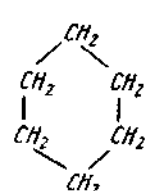
trimetilen (P)
siklopropan (C)



tetrametilen (P)
siklobutan (C)



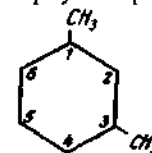
pentametilen (P)
siklopentan (C)



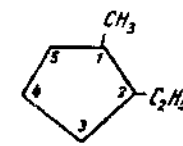
geksametilen (P)
siklogeksan (C)

Agarda halqada yon zanjirlar bo'lsa, u vaqtda halqadagi uglerod atomlari raqamlanadi, bunda shu narsaga e'tibor berish kerakki, yon

zanjirlar bilan bog'langan halqadagi uglerod atomlarining raqamlar yig'indisi eng kam bo'lishi kerak va yon zanjirga bog'langan uglerod atomining raqami qo'yib o'qiladi:



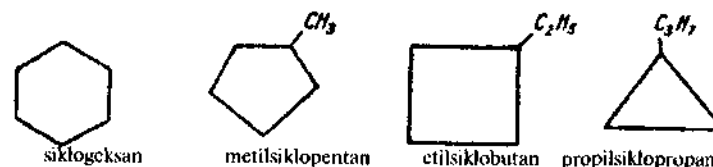
1,3-dimetil-
siklogeksan



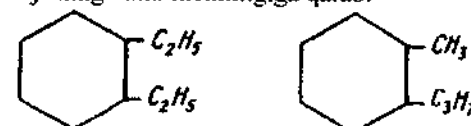
1-metil-2-etil
siklopentan

Alisiklik uglevodorodlar quyidagi izomeriya xillariga ega.

1) halqani katta-kichikligiga qarab: C_6H_{12} uchun quyidagi izomerlar bo'lishi mumkin:



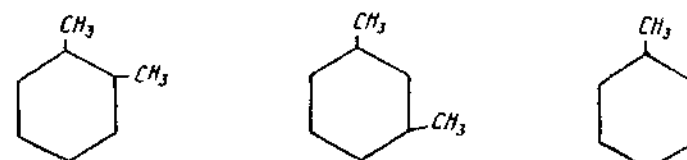
2) Yon zanjirning katta-kichikligiga qarab:



1,2-dietilsiklogeksan

1-metil-2-propilsiklogeksan

3) Halqada yon zanjir guruhlarning bir-biriga nisbatan joylashishiga qarab:

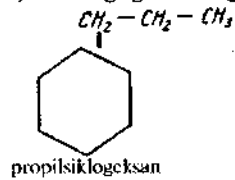


1,2-dimetilsiklogeksan

1,3 dimetilsiklogeksan

1,4 dimetilsiklogeksan

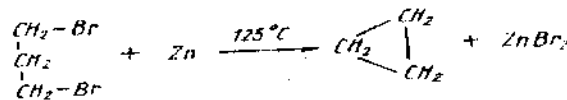
4) Yondagi guruhning tuzilishiga qarab:



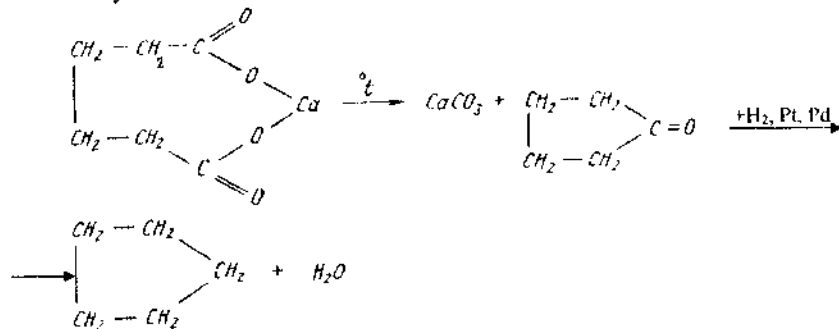
SIKLOPARAFINLARNING TABIATDA UCHRASHI VA OLINISHI

Ba'zi sikloalkantar — siklopentan, siklogeksan va ularning gomologlari tabiatda asosan neft tarkibida uchraydi. Ayniqsa, bu uglevodorodlar Boku nefti tarkibida juda ko'pdir. Shuning uchun rus kimyogari V.V. Markovnikov bu uglevodorodlarni naftenlar deb atagan. Sanoatda naftenlar asosan neftdan olinadi. Kimyoviy usul bilan quyidagicha olinadi:

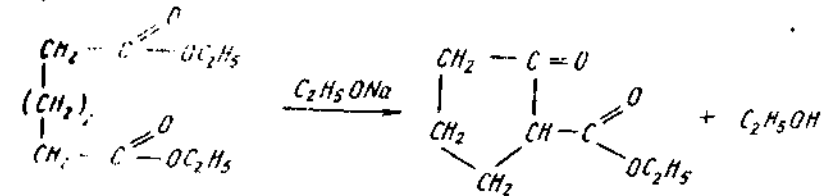
1. G.G. Gustavson usuli bo'yicha digalogenli uglevodorodlardan yopiq zanjirli (siklik) uglevodorod olish mumkin, ya'ni 1,3-dibrompropanga rux kukunini spirtli eritmada ta'sir ettirib, siklopropan olish mumkin:



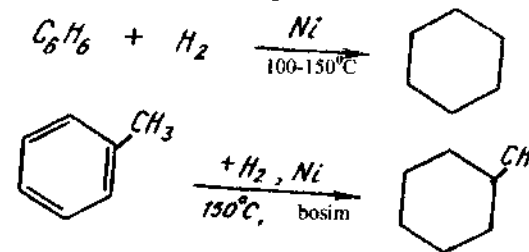
2. Ikki asosli kislotalarning kalsiyli tuzini quruq haydab va vodorod bilan to'yintirib olish mumkin:



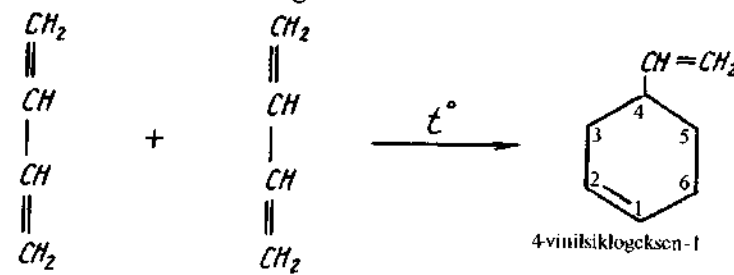
3. Adipin kislotalning murakkab efiriga Na alkogolat ta'sir ettirib, siklik birikmalarning har xil hosilalari olingan. Bu usul Dikman usuli deyiladi:



4. N.D. Zelinskiy benzol va uning gomologlarini maydalangan Ni katalizatorligida H₂ bilan qaytarib olgan:



5. S.V. Lebedev yuqori haroratda butadiendan ba'zi bir to'yinmagan siklik uglevodorodlarni olgan:

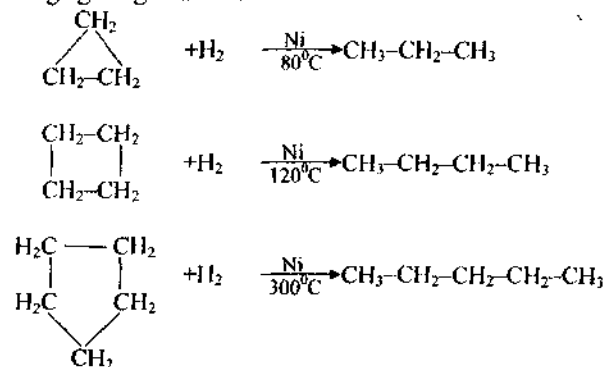


Fizik va kimyoviy xossalari

Yopiq zanjirli uglevodorodlarning qaynash va erish haroratlari ochiq zanjirli uglevodorodlarnikiga qaraganda yuqori bo'ladi.

Siklopropan va siklobutan oddiy sharoitda rangsiz gazlardir, qolganlari suyuqlik, ularning yuqori vakillari qattiq moddalardir. 3—4

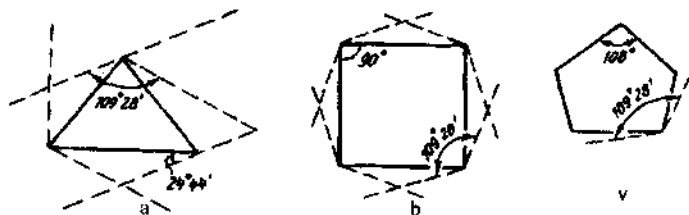
a'zoli siklik uglevodorodlar beqaror, 5—6 a'zolari esa ancha barqarordir. Siklopropan va siklobutan to'yinmagan alifatik uglevodorodlar kabi birikish reaksiyalariga kirishishga moyilroqdir. Masalan, siklopropan 80°C da, siklobutan 120°C da Ni katalizatorligida C—C bog'ining uzilishi hisobiga gidrogenlanadi:



Sikllarning barqarorligini birinchi marotaba 1885 yilda Adolf Bayer o'zining «Kuchlanish nazariyasi» bilan quyidagicha tushuntiradi:

1. Sikldagi uglerod atomlari bir tekislikda yotadi.
2. Atomlar orasidagi valentlik burchagi $109^\circ 28'$ ga teng.
3. Sikl hosil qilganda valentliklarning yo'nalishi qancha katta burchakka og'sa, sikl shuncha beqaror bo'ladi.

Teng yonli uchburchakning har qaysi burchagi 60° . Demak, uch a'zoli sikl hosil qilishda og'ish burchagi $\frac{109^\circ 28' - 60^\circ}{2} = 24^\circ 44'$ ga teng bo'ladi (10-rasm).



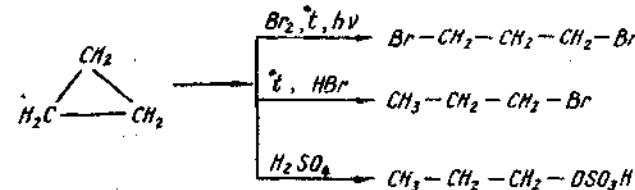
10-rasm. Bayer gipotezasiga ko'ra turli uglevodorodlarning fazoviy modellari:
a — siklopropan, b — siklobutan, v — siklopentan

To'g'ri to'rt burchakning har qaysi burchagi 90° . Demak, to'rt a'zoli halqa hosil bo'lganda, og'ish burchagi $\frac{109^\circ 28' - 90^\circ}{2} = 9^\circ 44'$ ga teng bo'ladi (10, b-rasm).

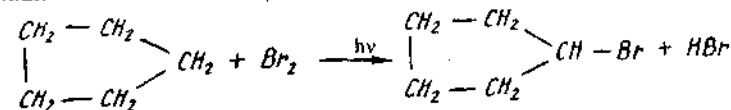
Muntazam besh a'zoli burchakning burchaklari 108° ga teng. Besh a'zoli sikllarda og'ish burchagi $\frac{109^\circ 28' - 108^\circ}{2} = 0^\circ 44'$ ga teng bo'ladi (10, v-rasm).

Demak, Bayer nazariyasiga ko'ra besh a'zoli sikl eng barqaror hisoblanar ekan.

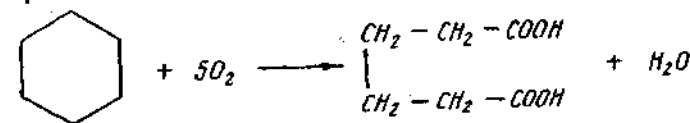
Agar bu sikllarga kuchli kislotalar, galogenlar va galogenvodorodlar ta'sir ettirsak, zanjir uzilishi hisobiga birikish reaksiyasi ketadi:



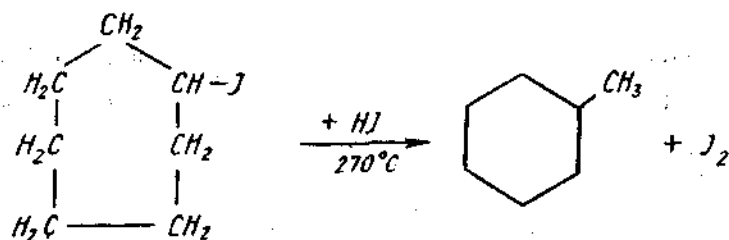
Siklopentan va undan yuqori molekular og'irlikdagi yopiq zanjirli uglevodorodlarga brom ta'sir ettirsak, natijada almashinish reaksiyasi ketadi:



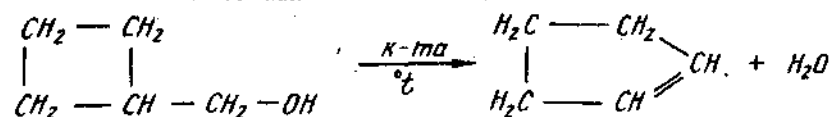
Sikloalkanlar nisbatan oson oksidlanadi va ikki asosli kislotalarni hosil qiladi:



Yuqori haroratda siklik birikmalarning galogenli birikmasiga HI ta'sir ettirib qizdirsak, 6 yoki 7 a'zoli siklik birikma o'rniga izomerlanish hisobiga 5 yoki 6 a'zoli siklik birikma hosil bo'ladi:



Bu qaytarishda ketadigan izomerizatsiya reaksiyasi V.V. Markovnikov va N.D. Zelinskiy tomonidan ochilgan. Xuddi shunga o'xshash 6 a'zolikni 5 a'zolikka aylantirish mumkin. Bunday reaksiyani N.D. Zelinskiy va N.M. Kijner to'liq o'rganganlar, 4—5 a'zoli siklik birikmalarning spirtli hosilatlarini kislotali muhitda qizdirsak, 5—6 a'zoli siklik birikma hosil bo'ladi.



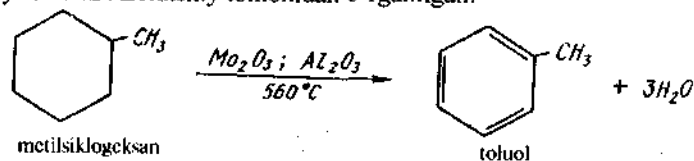
Bu izomerizatsiya reaksiya YA.N. Demyanov tomonidan to'liq o'rganilgan.

Ayrim vakillari. Siklopropan C_3H_6 —gazsimon modda, $-34^\circ C$ da qaynaydi, tibbiyotda og'riqni qoldiruvchi dori sifatida ishlatiladi.

Siklobutan C_4H_8 —gaz, $-13^\circ C$ da qaynaydi, siklopentan C_5H_{10} —rangsiz suyuqlik $49^\circ C$ da qaynaydi, asosan erituvchi sifatida ishlatiladi.

Siklogeksan C_6H_{12} —suyuqlik, $81^\circ C$ da qaynaydi, erituvchi sifatida ishlatiladi, asosan neft tarkibida uchraydi.

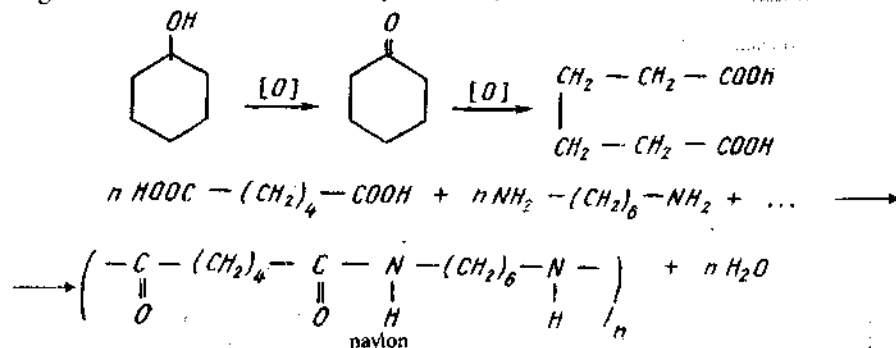
Siklogeksan va uning gomologlari yuqori haroratda, katalizatorlar ishtirokida qizdirilsa, aromatik uglevodorodlar hosil bo'ladi. Bu reaksiya 1911 yilda N.D. Zelinskiy tomonidan o'rganilgan:



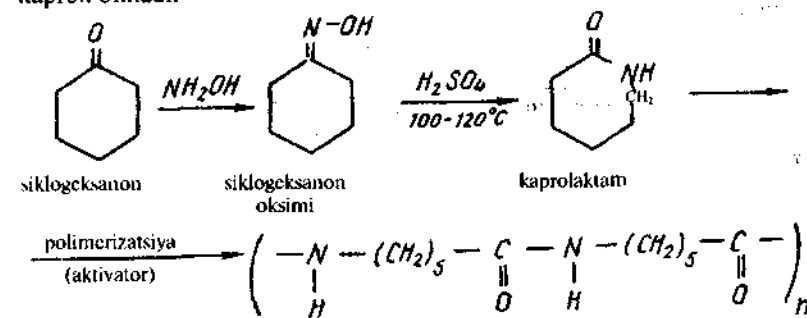
Katalizator sifatida maydalangan platina va palladiyni ham ishlatish mumkin. Bu usul katalitik degidrogenlash deyiladi.

Siklogeksanol $C_6H_{11}OH$ — gigroskopik kristall bo'lib, $25,1^\circ C$ da, suyuqlanadi va $161^\circ C$ da qaynaydi. Oksidlanish natijasida oldin

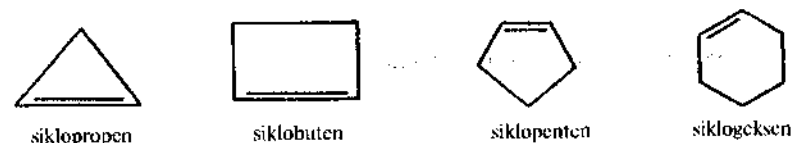
siklogeksanon, so'ng adipin kislota hosil bo'ladi. Uni o'z navbatida geksametilendiamin bilan reaksiyasidan naylon tola olish mumkin:



Siklogeksanon $C_6H_{10}O$ —kristall modda bo'lib, $155^\circ C$ da suyuqlanadi. Undan quyidagi reaksiyalar yordamida poliamid tola — kapron olinadi:



Siklik uglevodorodlar ham ochiq zanjirli uglevodorodlar kabi bitta, ikkita, uchta va hokazo qo'sh bog'li bo'lishlari mumkin. Bitta qo'sh bog'li sikloalkenlarning umumiy formulasi C_nH_{2n-2}



Ikki qo'sh bog'li siklik birikmalarning umumiy formulasi C_nH_{2n-4} .



siklobutadien-1,3



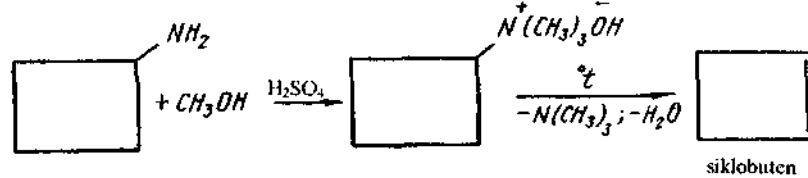
siklopentadien-1,3



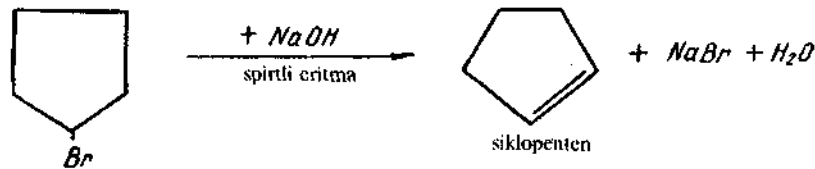
siklogeksadien-1,4

Sikloalkenlarni olinish usullari

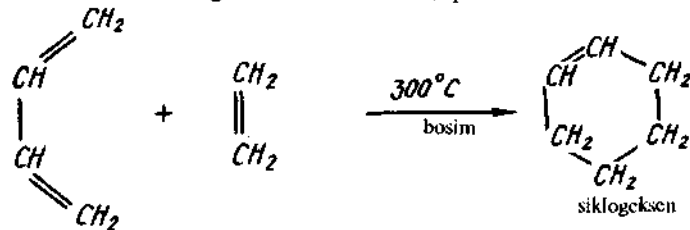
1. Aminociklobutanni to'la metillab, qizdirib olinadi:



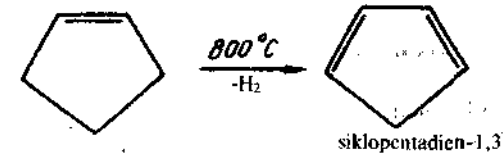
2. Monobromsiklopentanga ishqorning spirtli eritmasini ta'sir ettirib olish mumkin:



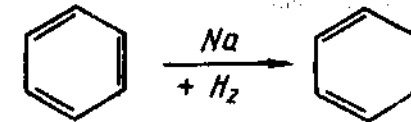
3. Butadien-1,3 ga etilen ta'sir ettirib, qizdirib olinadi:



4. Siklopentenni piroliz qilib siklopentadien olinadi:



5. Siklogeksadien benzolning suyuq ammiakda natriy metalli ishtirokida qaytarib sintez qilinadi:



To'yinmagan siklik birikmalarning qaynash harorati to'yingan birikmalarnikiga o'xshashdir:

	$T_g^{\circ}C$		$T_g^{\circ}C$
siklopentan	49,2	siklogeksan	81
siklopenten	44,0	siklogeksen	83
siklopentadien	42,5	siklogeksadien-1,3,	83-84
		siklogeksadien-1,4,	81-82

Sikloalkenlar kimyoviy reaksiyaga ochiq alkenlar kabi (birikish reaksiyasiga) kirishadi:



Savol va masalalar

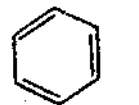
1. Sikloparafinlar qanday nomlanadi?
2. C_6H_{12} ni hamma siklik izomerlarini yozing va ularni nomlang.
3. N.D.Zelinskiy reaksiyasi bo'yicha siklogeksandan benzolni qanday olish mumkin?
4. A.Bayerning kuchlanish nazariyasini tushuntiring.
5. Benzoldan adipin kislotani qanday olish mumkin?

VI BOB

AROMATIK BIRIKMALAR (ARENLAR)

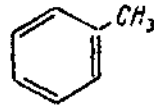
Tarkibida benzol halqasi bo'lgan barcha karbosiklik birikmalar *aromatik birikmalar* deyiladi. Ular o'zlariga xos fizik va kimyoviy xossaga egadirlar. Aromatik uglevodorodlar tuzilishi jihatidan 3 ta katta guruhga bo'linadi.

1. Bir yadroli aromatik uglevodorodlar:



yoki C_6H_6 ;

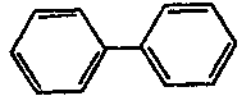
benzol



yoki $C_6H_5-CH_3$

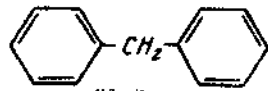
toluol

2. Ikki, uch va hokazo ko'p yadroli aromatik uglevodorodlar:



yoki $C_6H_5-C_6H_5$

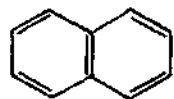
difenil



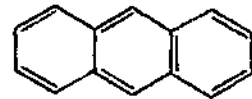
yoki $C_6H_5-CH_2-C_6H_5$

difenilmetan

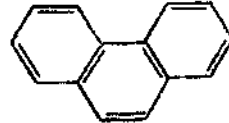
3. Kondensirlangan yadroli aromatik uglevodorodlar:



naftalin



antrasen



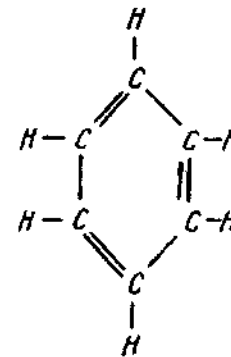
fenantrén

Bu uglevodorodlar tarkibidagi bitta yoki bir nechta H o'rniga funksional guruhlarning almashishidan aromatik aldegidlar, ketonlar, kislotalar va hokazolar hosil bo'ladi:

a) *Bir halqali aromatik uglevodorodlar*

Ularning umumiy formulasi C_nH_{2n-6} . Masalan, benzol — C_6H_6 , toluol — $C_6H_5CH_3$, ksilol — $C_6H_4(CH_3)_2$, etilbenzol — $C_6H_5C_2H_5$ va

hokazo. Benzol aromatik birikmalarning birinchi vakili bo'lib, uni 1825 yilda Faradey koks gazidan ajratib olgan. Benzolni 1833 yilda Mitcherlix benzoy kislotani mo'l ohak ishtirokida quruq haydab olgan; uning tuzilishi esa 1865 yildan boshlab Kekule taklifi bo'yicha quyidagi formula ifodalana boshladi:



yoki qisqartirilib



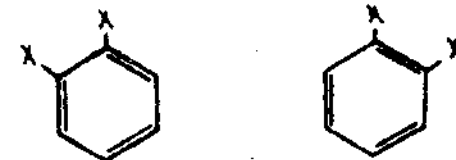
Kekule benzolni tuzilishi to'g'risida quyidagi fikrlarni aytadi:

- 1) benzol halqasi — yopiq zanjir ko'rinishda bo'ladi;
- 2) benzol halqasi juda mustahkam bo'ladi;
- 3) benzol halqasida uchta ketma-ket joylashgan qo'sh bog' bor;
- 4) benzoldagi 6 ta «H» atomi bir xil qiymatga ega.

Kekulening fikricha, benzol — siklogeksatrien - 1,3,5 ko'rinishda bo'lib, unga ikkita tuzilish formulasi muvofiq keladi. Bu strukturalarda bir-biriga o'tib turish holati kuzatiladi, ya'ni ossillatsiya sodir bo'ladi, deydi:



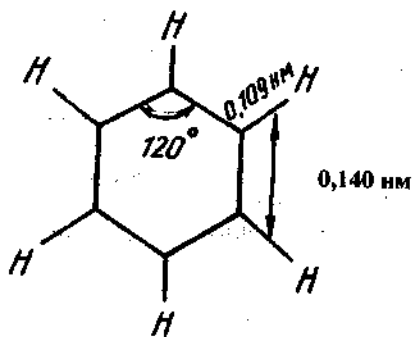
Kekule formulasiga binoan benzolda quyidagi ikkita *o*-izomer bo'lishi kerak:



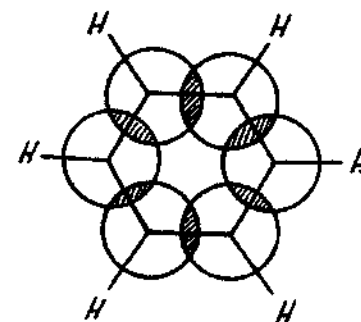
Lekin hozirda faqat bitta θ -izomer ma'lum. Shunday qilib, Kekule benzol molekulasining tuzilish formulasini to'g'ri ifodalashiga qaramay, uning birikish, oksidlanish reaksiyalariga juda qiyinlik bilan kirishishini va uglerod atomlari orasidagi masofani bir xil bo'lishini tushuntira olmadi.

Hozirgi zamon tushunchasiga ko'ra benzol molekulasida yassi oltiburchakli bo'lib, tomonlari bir xil uzunlik (0,140 nm) ga tengdir. Bu uzunlik to'yingan uglevodorodlardagi bog' uzunligi (0,154 nm) bilan alkenlardagi qo'sh bog' bilan bog'langan uglerod—uglerod bog'i uzunligi (0,134 nm) o'rtasidagi oraliq masofadir.

Benzol halqasi termodinamik jihatdan juda mustahkam molekula. Siklogeksenni siklogeksangacha qaytarilsa, 120 kJ/mol issiqlik ajralib chiqadi. Agar benzoldagi uchta qo'sh bog'lar bo'lganda edi, qaytarishda $120 \times 3 = 360$ kJ/mol issiqlik ajrab chiqishi kerak. Ammo, benzolni gidrogenlanganda 210 kJ/mol issiqlik energiyasi ajrab chiqadi. Bularning farqi $360 - 210 = 150$ kJ/molga teng. Bu benzolning barqarorlik energiyasi yoki rezonans energiyasi deyiladi. Benzolda C va H atomlari bitta sathda yotadi:



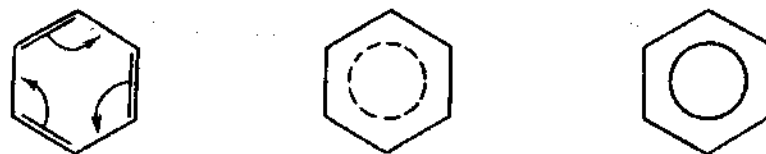
Benzol molekulasidagi barcha uglerod atomlari sp^2 gibridlanish holatida bo'ladi. Demak, uglerod atomlari bir-biri bilan sp^2 gibrid orbitalar orqali bog'langan:



11-расм.

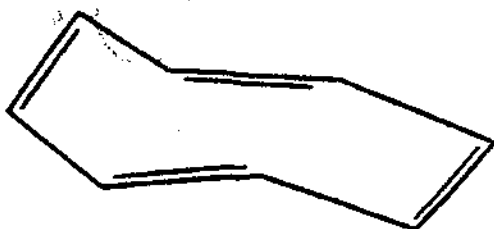
Benzoldagi uglerod atomlari ikkinchi valentlik sp^2 holatda bo'ladi. Natijada gibridlangan orbitalar oddiy σ -bog' (ikkita C—C va bitta C—H bog'i) hosil qiladilar, to'rtinchi gibridlanmagan $2p$ orbital ikkita qo'shni uglerod atomidagi $2p$ orbitalarni qoplaydi. Bu esa molekulada 6π -elektronlarni delokallashtirishiga olib keladi va natijada 6 ta elektronlar yadroga tortilib, molekuladagi bog'larni mustahkamlaydi va molekulani barqaror qiladi.

Shunday qilib, benzol molekulasidagi π -bog'lar elektron bulutlarining delokallashtirish natijasida molekuladagi oltita uglerod atomining kimyoviy faolligini bir xilda bo'lishligiga sabab bo'ladi va benzol molekulasida π -elektronlar zichligini bir xilda ifodalash uchun quyidagi formulalar tavsiya qilinadi:



Aromatik birikmalarning barqaror bo'lishi uchun faqat elektron bulutlarni delokalizatsiya bo'lishi kifoya qilmaydi, buning uchun molekulada aniq sondagi elektronlar bo'lishi kerak. Ularning soni $(4n+2)$ ga teng bo'lishi kerak. Bunda, masalan, $n=0,1,2,3$ hokazo bo'lganida π -elektronlar soni 2,6,10,14 bo'lishi mumkin. Masalan, benzol oltita π -elektronga ega, $n=1$ bo'lganda ana shu olti songa Xukkel soni deyiladi.

Naftalinda $n=2$, demak, π - elektronlar soni 10 ga teng bo'ladi. Shuning uchun naftalin ham aromatik xususiyatga ega. Xuddi shunga o'xshash heterosiklik birikmalar ham aromatik xossani namoyon qiladilar. Lekin benzolga o'xshash siklik tuzilishga ega bo'lgan va o'zida 8 ta π -elektron tutgan siklooktatetraenda aromatik xususiyat yo'q. Chunki, bu birikma yassi tuzilishga ega emas.

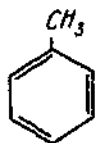


U to'yinmagan uglevodorodlarga o'xshab birikish va oksidlanish reaksiyalariga kirishadi. Chunki, siklooktatetraendagi uglerod atomlari benzol uglerodlariga o'xshab bir tekislikda yotmaydi. Shuning uchun unda aromatik xususiyat yo'q.

BIR HALQALI AROMATIK UGLEVODORODLARNING NOMENKLATURASI VA IZOMERIYASI

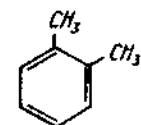
Benzol gomologlarining umumiy formulasi C_nH_{2n-6} bilan ifodalanadi. Benzol molekulasidagi oltita vodorod bir xil qiymatga ega bo'lganligi uchun xohlagan bitta vodorodni biron-bir atom yoki guruh atomlariga almashtirsak, faqat bitta birikma hosil bo'ladi. Shuning uchun bitta vodorod almashgan benzolda bitta izomer bo'ladi.

Masalan, monometil almashgan benzol hosilasini toluol (metil benzol) deyiladi:

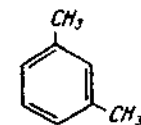


Benzol molekulasida ikkita vodorod almashinishidan uch xil (orto-, meta-, para-) izomerlar hosil bo'ladi. Agarda benzol halqasidagi 1 va 2 ugleroddagi vodorodlar, ya'ni yonma-yon turgan vodorodlar biron atom yoki atomlar guruhiga o'rin almashgan bo'lsa, *orto* izomer deyiladi va

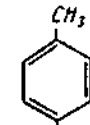
«o» harfi bilan belgilanadi. Masalan, *o*-ksilol. Agarda benzol halqasidagi 1 va 3 ugleroddagi vodorodlar biron atom yoki atomlar guruhiga o'rin almashsa, ularni meta izomer deyiladi va «m» harfi bilan belgilanadi, masalan, *m*-ksilol. Agar benzol halqasida 1 va 4 ugleroddagi vodorodlar, ya'ni bir-biriga qarama-qarshi turgan vodorodlar biron atom yoki atomlar guruhiga o'rin almashsa, *para* izomer deyiladi va «p» harfi bilan belgilanadi, masalan, *p*-ksilol:



o-dimetilbenzol
(*o*-ksilol)



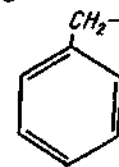
m-dimetilbenzol
(*m*-ksilol)



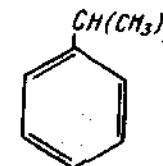
p-dimetilbenzol
(*p*-ksilol)

Ba'zan orto, meta va para so'zlari o'rniga raqamlar bilan ham ifodalash mumkin, ya'ni 1,2- dimetilbenzol, 1,3- dimetilbenzol, 1,4- dimetilbenzol.

O'rinbosarlarni normal yoki izo-holatda bo'lishiga qarab ham aromatik uglevodorodlar har xil bo'lishi mumkin:



n-propilbenzol



izoprilbenzol

Benzol gomologlarining ba'zilarini tasodifiy tarixiy nom bilan ham nomlanadi. Masalan, vinilbenzolni stirol — $C_6H_5CH=CH_2$, metilbenzolni toluol — $C_6H_5-CH_3$, dimetilbenzolni ksilol — $C_6H_4(CH_3)_2$, izopropilbenzolni kumol — $C_6H_5CH(CH_3)_2$ va hokazo.

Aromatik radikallar, arillar deyilib, Ar bilan belgilanadi.

Masalan:

C_6H_5 —fenil; $C_6H_5CH_2$ —benzil,

$CH_3-C_6H_4-$ tollil; $C_6H_5-CH=$ benziliden;

$C_6H_4=$ fenilen va hokazo.

AROMATIK UGLEVDORODLARINING OLINISHI

Benzol va uning gomologlari asosan toshko'mir va neftdan olinadi. Toshko'mirni 1000—1200°C da quruq haydash natijasida bir necha xil mahsulotlar — koks, koks gazi, ammiakli suv va toshko'mir smolasi hosil bo'ladi. Koks — metallurgiya sanoatida ishlatiladigan yoqilg'idir.

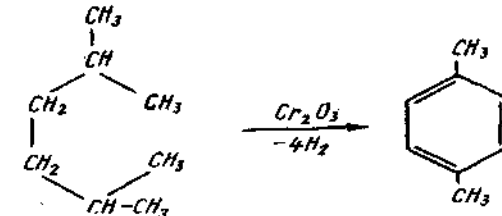
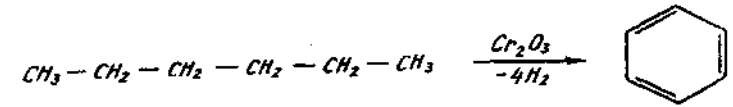
Koks gazi — gazga o'xshash mahsulotlar aralashmasi bo'lib, undan smola, ammiak va yengil moylar olinadi. Bu moylarni 60% ini benzol, toluol va boshqa uglevdorodlar tashkil qiladi. Hozirgi davrda benzolning 90% i yengil moylardan olinadi. Toshko'mir smolasi toshko'mirning atigi 3% ni tashkil etadi, undan 120 xilga yaqin mahsulotlar (fenol, naftalin, antrasen, piridin, tiofen va boshqalar) olinadi.

Toshko'mir smolasini 170°C gacha qizdirilsa benzol, toluol, ksilol va boshqa yengil moylar haydash olinadi. 170—230°C gacha qizdirilsa og'ir moy—krezol, ksifenol, naftalin, xinolinlar haydaladi. 270—340°C gacha qizdirsak, antrasen moylar ajratib olinadi. Undan antrasen, fenantren va boshqa ko'p halqali uglevdorodlar olinadi. Eng oxirida qolgan qattiq qoldig'ini pek deyiladi.

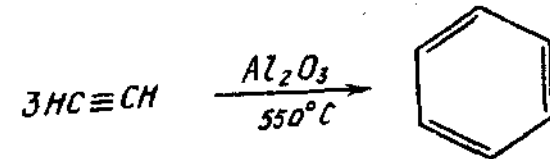
Pek asosan yog'och materiallarni — shpallar va boshqalarga shimdirishda ishlatiladi, chunki u yog'ochni chirishdan saqlaydi.

Aromatik uglevdorodlarning ikkinchi manbagi neftdir. Neftning o'rta va yuqori haroratda hosil qilingan fraksiyalari tarkibida aromatik uglevdorodlar taxminan 30% gacha miqdorda bo'ladi. Ba'zida ularning miqdori 60% ni tashkil etishi ham mumkin. Ularni asosan haydash yoki piroliz qilish va katalitik krekinglash yo'li bilan olinadi. Bulardan tashqari, aromatik uglevdorodlarni yana quyidagi sintetik usullar orqali olish mumkin:

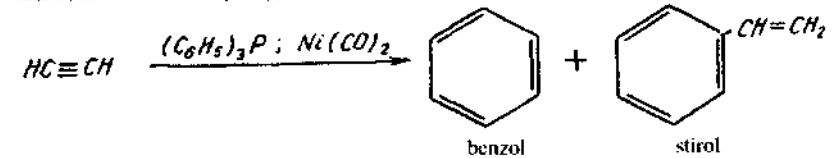
1. Neftning yengil fraksiyalarini yuqori haroratda aromatizatsiya qilib olinadi:



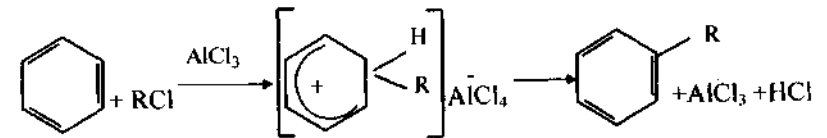
2. Atsetilen qatoridagi uglevdorodlarni aromatizatsiya qilib olinadi. 1876 yili M. Bertlo atsetilenni qizdirilgan naychadan o'tkazib benzol olgan:



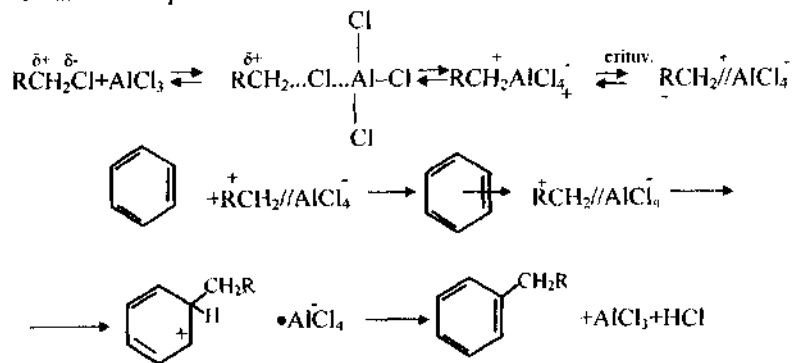
1927 yilga kelib N.D. Zelinskiy shu usul bilan ko'proq miqdorda benzol olishga muvaffaq bo'lgan. 1948 yili V. Reppe katalizator sifatida karbonil nikelni $\text{Ni}(\text{CO})_2$ ishlatib benzol va uning gomologlarini olgan:



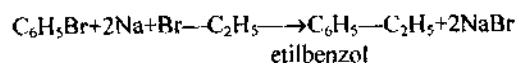
3. SH.Fridel—J.Krafts (1877y) reaksiyasi bo'yicha katalizatorlar ishtirokida benzolga galoidbirikmalarni ta'sir ettirib, uning gomologlarini olish mumkin. Katalizator sifatida AlCl_3 , AlBr_3 , SbCl_4 , ZnCl_2 lar ishlatiladi:



Reaksiyaning birinchi bosqichida galoidalkil katalizator ishtirokida ionlarni hosil qiladi:

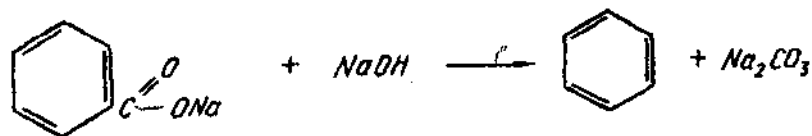


4. Vyurts-Fittig reaksiyasi. Brombenzol va etilbromid aralashmasiga natriy metalli ta'sir ettirilganda benzolning gomologlari hosil bo'ladi:



Bu reaksiyaga xlorli birikmalarga nisbatan bromli va yodli birikmalar osonroq kirishadi.

5. Aromatik karbon kislotalarning tuzlarini o'yuvchi ishqorlar bilan qizdirilsa, dekarboksillanish natijasida aromatik uglevodorodlar hosil bo'ladi:



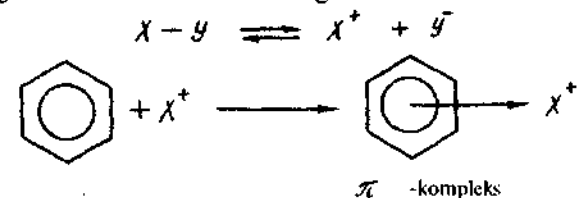
Fizik xossalari. Benzol va uning gomologlari suyuqlik, maxsus hidli, ba'zilar qattiq moddalardir. Molekular massasi ortib borishi bilan qaynash haroratlari ham ortib boradi. *O*-izomerlarining qaynash harorati *p*- va *m*-izomerlarinikiga qaraganda yuqoridir. Ularning solishtirma og'irligi suvnikidan yengil, suvda erimaydilar, lekin organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

UB-spektrda aromatik uglevodorodlarning yutilish chizig'i 180—

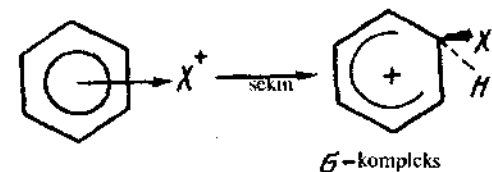
300 nm oralig'ida bo'ladi. C—C bog'larining valent tebranishlar 1600-1500 sm^{-1} da kuzatiladi. Aromatik halqaning =C—H bog'larining valent tebranishlar yuqori chastotasi 3100-3000 sm^{-1} sohada kuzatiladi.

Kimyoviy xossasi. Aromatik uglevodorodlar, asosan almashinish va ba'zida birikish reaksiyalariga kirishadilar. Bu reaksiyalar asosan elektrofil almashinish (S_E) reaksiyalaridir. Bularga galogenlanish, nitrolanish, sulfolanish, alkillash va atsillash reaksiyalari kiradi. Aromatik uglevodorodlardagi elektrofil almashinish reaksiyasi mexanizmi etilen qatori uglevodorodlari elektrofil birikish reaksiyasi mexanizmiga o'xshashdir. Har ikki holatda ham reaksiya ionli mexanizmida, uch bosqichda boradi.

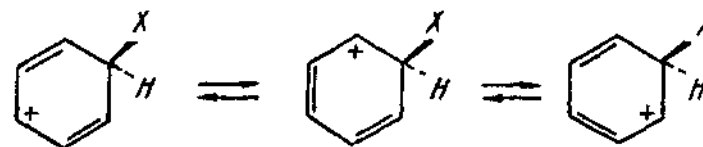
Reaksiyaning birinchi bosqichida benzoldagi qo'zgaluvchan π -elektronlar hujum qilayotgan musbat zaryadli zarracha bilan tezda π -kompleks hosil qiladi. Bunda hujum qilayotgan musbat zaryadli zarracha benzoldagi oltita π -elektronlar bilan bog'lanadi:



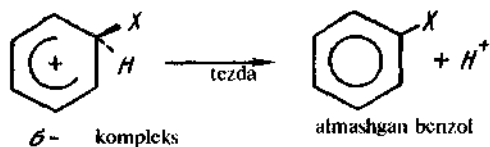
Ikkinchi bosqichda π -kompleks σ -kompleksga o'tadi. Bunda sistemadagi oltita π -elektronning ikkitasi C—X kovalent bog' hosil qilish uchun ajralib chiqadi. Qolgan to'rtta π -elektron benzoldagi beshta uglerod atomlari orasida bo'linadi:



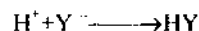
Hosil bo'lgan σ -kompleksning rezonans formulalarini quyidagicha ifodalash mumkin:



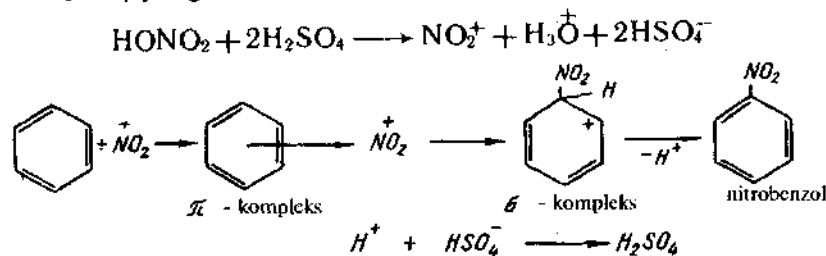
σ -kompleks oraliq mahsulot bo'lib, aromatik xususiyatga ega bo'lmagan karbkationdir. Chunki, ulardagi oltita ugleroddan bittasi to'yingan bo'lib, sp^3 gibridlanish holatida, qolgan beshta uglerod atomlari sp^2 gibridlangan holatidadir. To'yingan uglerod atomidagi X va H atomlari benzol halqasiga nisbatan perpendikular tekislikda joylashgan bo'ladi. σ -kompleks tezda o'zidan protonni ajratib chiqarib yana aromatik tuzilish holatiga o'tadi:



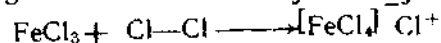
Bunda uglerod sp^3 gibridlangan holatdan sp^2 holatga o'tadi. Bu elektrofil almashinish reaksiyasida uchinchi bosqich hisoblanadi. Ajralib chiqayotgan proton reaksiya aralashmadagi Y^- anion bilan bog'lanadi:



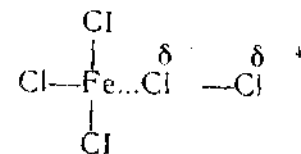
Cl_2 , Br_2 , HNO_3 , H_2SO_4 , $HOCl$, $HOBr$ va boshqalar benzol bilan elektrofil o'rin almashinish reaksiyasiga kirishadilar. Masalan, benzolni nitrolash reaksiyasi quyidagi mexanizmida boradi:



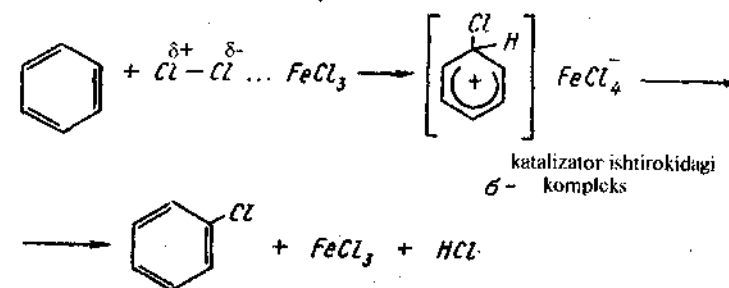
Benzol va uning gomologlariga katalizatorlar ($AlCl_3$, $FeCl_3$, $AlBr_3$) ishtirokida galogen ta'sir ettirilsa, dastlab bitta, keyin ikkita va hokazo hamma vodorodlar galogenga o'rin almashinishi mumkin. Bunda oldin katalizator galogen bilan o'zaro ta'siri natijasida ion juftini hosil qiladi:



Ammo bunda erkin Cl^+ ioni hosil bo'lmaydi, ya'ni faqat katalizator xlorini qutblayli. Natijada xlor molekulasidagi ikkinchi xlor atomi musbat zaryadga ega bo'ladi, uning elektrofilligi ortadi:

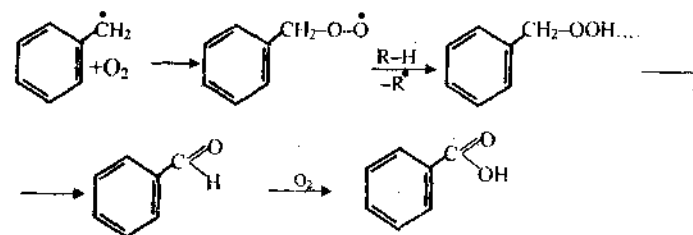


Elektrofil zarracha aromatik yadro bilan ta'sirlashadi:

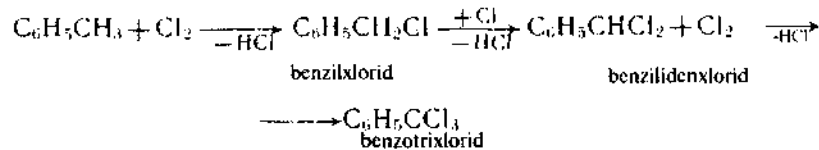


Benzil gomologlari yon zanjiri hisobiga boradigan reaksiyalar radikal mexanizmida boradi. Nur yoki harorat ta'sirida faol radikallar hosil bo'ladi. Radikal esa yon zanjirdagi alkil guruh vodorodi o'rnini oladi. Galogenlash, suyultirilgan kislotalar bilan nitrolash oksidlash reaksiyalari radikal mexanizmida boradi. Masalan, toluolni xlorlash reaksiyasi misol bo'ladi.

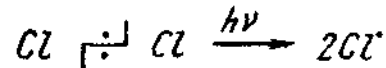
Benzil radikali kislorod bilan oson ta'sirlanadi va natijada gidroperoksid va ulardan aldegid va kislotalar hosil bo'ladi.



Toluol yoki boshqa alkilbenzollarga yorug'lik ta'sirida galogen ta'sir ettirsak, yon zanjir radikalidagi vodorod hisobiga almashinish reaksiyasi boradi:



Reaksiya radikal almashinish mexanizmi bo'yicha boradi, ya'ni yorug'lik nuri ta'sirida xlor molekulasini ikkita xlor radikalini hosil qiladi:



Bu erkin radikal toluol molekulasidagi bitta vodorodni o'ziga birlashtirib, benzil radikalini hosil qiladi:

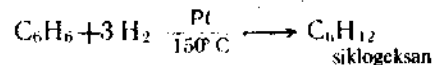


Benzil radikali esa o'z navbatida xlor molekulasini bilan o'zaro ta'sirlashib, benzilxlorid va xlor radikalini hosil qiladi:

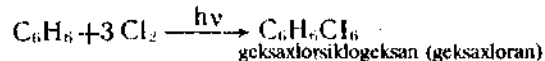


Bu reaksiya davom etib, radikalidagi barcha vodorod atomlari galogenga almashinishi mumkin.

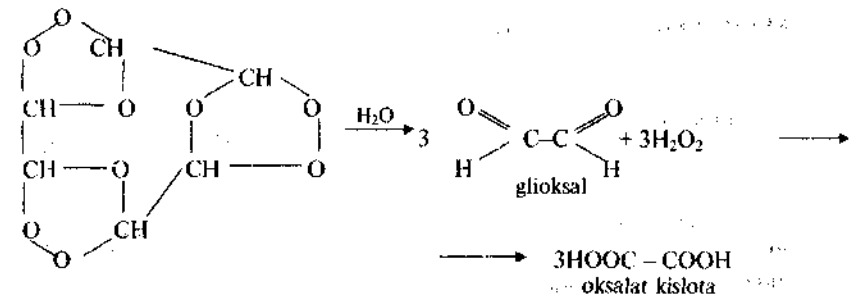
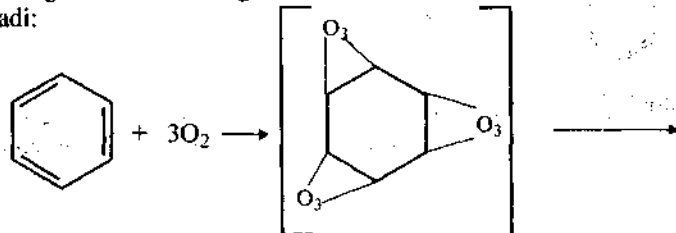
Aromatik uglevodorodlar birikish reaksiyasiga ancha qiyin kirishadilar. Masalan, vodorod bilan gidrogenlash reaksiyasi:



Benzol xalqasiga xlorning birikishi nur ta'sirida boradi:



Benzol va uning gomologlari ozon molekulasini birlashtiradi va portlovchi modda triozonidni beradi. Triozonid suv bilan gidrolizga uchrab glioksal va uning ham oksidlanishidan oksalat kislotasi hosil bo'ladi:



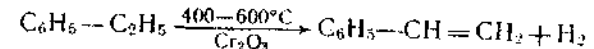
Yuqoridagi reaksiyalarda uch molekula reagentni birlashtirishi benzolni to'yinmaganligidan dalolat beradi.

Ayrim vakillari. Benzol — C₆H₆ o'ziga xos hidli, rangsiz suyuqlik 80,1°C da qaynaydi, suvda kam eriydi. Benzol har xil kimyoviy mahsulotlarni — nitrobenzol, xlorbenzol, anilin, fenol va stiroli ishlab chiqarishda asosiy xom ashyo hisoblanadi. Asosan erituvchi sifatida ishlatiladi.

Toluol (metilbenzol) C₆H₅—CH₃ — o'ziga xos hidli rangsiz suyuqlik, 110°C qaynaydi, suvdan yengil. Toluol asosan kaprolaktam tolasini olishda, bo'yoqlar dorivor va portlovchi moddalar tayyorlashda ishlatiladi.

Ksilol-(dimetilbenzol) — C₆H₄(CH₃)₂. o,m va p izomerlari 138,4-144,4°C qaynaydi. Texnik ksilol ularning aralashmasidan iboratdir. o-kislol ftal anhidridni va p-ksilol tereftal kislotani olishda ishlatiladi. Bu moddalardan esa sintetik tola —lavsan tayyorlanadi.

Etilbenzol C₆H₅ — C₂H₅ rangsiz suyuqlik, asosan stiroli olishda ishlatiladi:



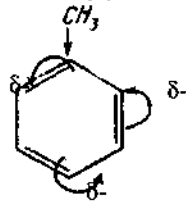
Vinilbenzol-stiroli C₆H₅—CH=CH₂ —suvda erimaydigan o'ziga xos hidli, rangsiz suyuqlik, yaxshi polimerlanadi. Uni polimerizatsiyaga uchratib, molekular massasi 20000—200000 bo'lgan polistiroli — tiniq polimer plastmassa olinadi. Stiroli bilan divinil aralashmasini polimerizatsiyaga uchratib, sintetik kauchuk-butadienstiroli olinadi.

AROMATIK UGLEVDORODLARDA O'RINBOSARLARINING TA'SIRI

O'RINBOSARLARINING YO'NALTIRUVCHI TA'SIRI HAQIDA TUSHUNCHA

Benzol molekulasidagi π -elektronlar bulutining zichligi barcha uglerod atomlari orasida bir xil taqsimlangan bo'ladi. Agarda benzol halqasida bitta o'rinbosar bo'lsa, π -elektronning buluti zichligini bir xil taqsimlanishi buziladi. Buning natijasida benzol halqasi nisbatan qutblanadi va hujum qiladigan reagent benzol halqasining bironta holatiga borib almashadi. Demak, benzol halqasidagi uglerod atomlarini reaksiyaga kirishish qobiliyati faqat hujum qilayotgan reagentning tabiatiga emas, balki benzol halqasidagi o'rinbosarlarning turiga va holatiga ham bog'liq bo'ladi. O'rinbosarlarning turiga qarab keyingi hujum qilayotgan reagent (atom yoki guruh atomlar) ma'lum holatda vodorod atomi o'rniga almashadi. Buni oriyentatsiya qoidasi deyiladi. Hamma o'rinbosarlarni ikki turga bo'lish mumkin.

1. Birinchi tur o'rinbosarlar (oriyentatorlar)ga OH, OR, OCOR, SH, NH₂, NHR, NR₂, R va galogenlar kiradi. Bu o'rinbosarlar benzol halqasi elektron bulut zichligini halqa tomon siljitadilar, ya'ni ular elektronodonor xossasiga egadir. Ular benzol halqasiga elektrofil reagentlarning hujumini kirishini osonlashtirib, orto va para holatlarga yo'naltiradilar, benzol halqasini faollashtiradilar. Toluol molekulasida elektronlar buluti zichligi metil guruhning +J induksion ta'sirida quyidagicha taqsimlanadi:



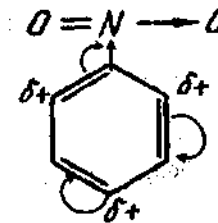
Ya'ni, metil guruhining musbat induktiv ta'sir tufayli benzol yadrosida orto- va para holatlarda elektronlar bulutining zichligi ortadi.

2. Ikkinchi tur o'rinbosarlar (oriyentatorlar)ga NO₂, SO₃H,

$C\equiv N$, $-C\begin{matrix} O \\ // \\ H \end{matrix}$, COR, COOH, COORlar kiradi. Bu o'rinbosarlar

benzol halqasi elektron buluti zichligini o'z tomoniga tortadilar, ya'ni ular

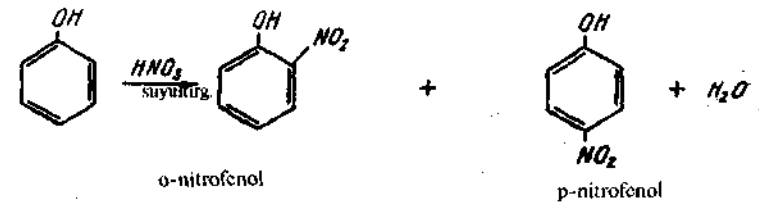
elektronoakseptor xususiyatiga egadirlar. Ular benzol halqasining faolligini kamaytiradilar va elektrofil reagentlarning kirishini qiyinlashtiradilar, keyingi kirayotgan o'rinbosarlarni esa faqat meta-holatga yo'naltiradilar. Nitrobenzol molekulasidagi nitroguruh halqada elektron zichligining tortilishi natijasida unga nisbatan orto- va para holatlarda elektron buluti zichligini kamaytiradi:



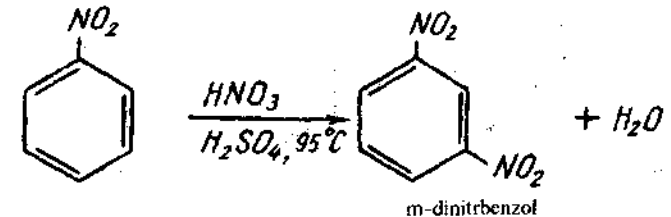
Demak, benzol halqasida vodorod almashinishi ma'lum qoida asosida borar ekan. Reaksiyaning borishi hujum qilayotgan reagentga va o'rinbosarlarga bog'liq.

Quyida shunday reaksiyalarning ba'zilarini ko'rib chiqamiz.

a) o'rinbosarlar birinchi turga mansub va reagent elektrofil bo'lsa:



b) o'rinbosarlar ikkinchi turga mansub va reagent elektrofil bo'lsa:



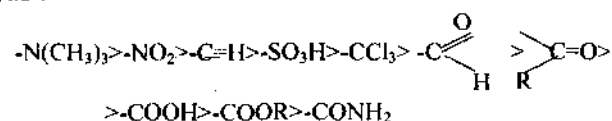
O'rinbosarlarni yo'naltirish (oriyentatsiya) xususiyatiga qarab

quyidagi qatorda joylashtirish mumkin:

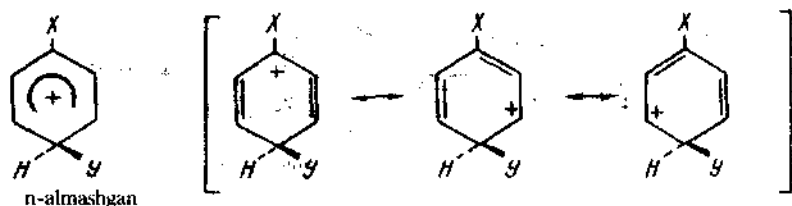
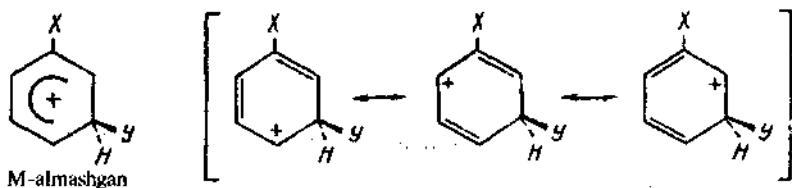
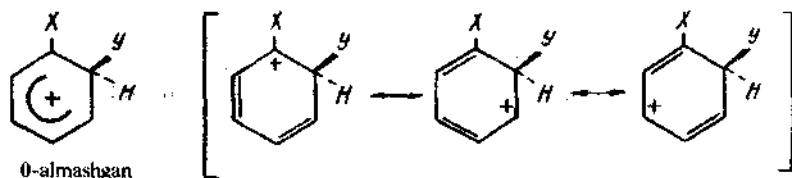
I. tur o'rinbosarlarning faollashtirish qatorini kamayish qatori:



II. tur o'rinbosarlarning *m*-holatga yo'naltiruvchi faolligi quyidagi qatorda kamayadi:



Bitta vodorod almashgan benzolning elektrofil reagent bilan o'zaro ta'siri natijasida quyidagi tuzilishdagi σ -komplekslarni hosil qilishi va ularning rezonans formulalari:



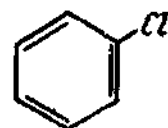
Agarda benzol halqasidagi X — birinchi guruh o'rinbosarlari bo'lsa, unda yangi hujum qilayotgan elektrofilning orto- va para holatlarda almashinishi qulaydir. Chunki bunda σ -kompleks ancha turg'un bo'ladi.

Agarda benzol halqasidagi X — ikkinchi guruh o'rinbosarlari bo'lsa, unda yangi guruh — U faqat *meta* — holatda almashadi. Chunki, bunda elektron zichligi nisbatan kam siljigan bo'ladi.

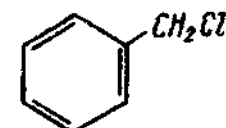
AROMATIK UGLEVODORODLARNING GALOGENLI, SULFO- VA NITRO HOSILALARI

a) Galogenli hosilalar

Aromatik yadroda yoki yon zanjirda bitta yoki bir nechta galogen bo'lgan organik birikmalarga *aromatik uglevodorodlarning galogenli hosilalari* deyiladi:



xlorbenzol

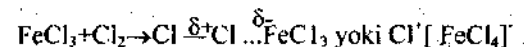


benzixlorid

Olinish usullari

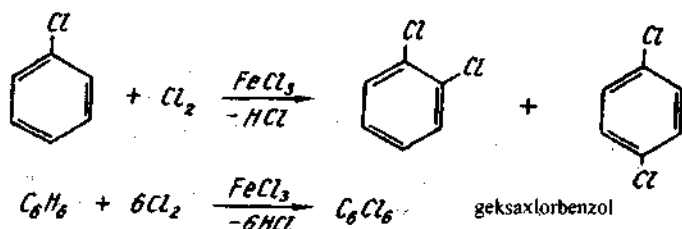
Reaksiya sharoitiga qarab, galogen yadrodagi vodorodga yoki yon zanjirdagi vodorodga almashinishi mumkin. Agarda reaksiyani katalizatorlar (FeCl_3 , AlCl_3 , SbCl_5) ishtirokida olib borilsa, bunda yadroda elektrofil almashinishi reaksiyasi boradi.

Reaksiya jarayonida oldin galogenlar katalizatorlar bilan o'zaro ta'sirlashib, FeCl_4^- va Cl^+ ionlarini hosil qiladilar:

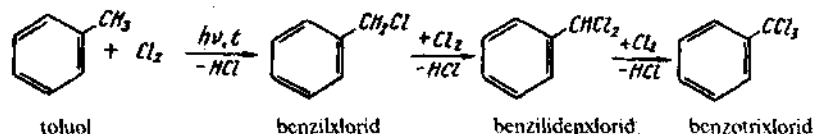


So'ngra galogenlanish reaksiyasi yuqorida ko'rsatilgan mexanizm bo'yicha boradi.

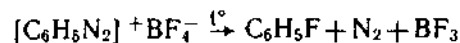
Agar reaksiyani davom ettirsak, galogen (birinchi tur o'rinbosar bo'lganligi uchun) o'ziga nisbatan orta va para holatlarda almashinadi, keyinchalik qolgan vodorod atomlari ham galogenga almashinishi mumkin:



Galogenlash reaksiyasi yorug'lik ta'sirida olib borilsa, reaksiya yon zanjirdagi vodorod hisobiga boradi. Toluol yoki boshqa alkilbenzollar yorug'lik va harorat ta'sirida xlorlansa, galogenlash faqat alkil guruh vodorodlari hisobiga boradi. Reaksiya radikal mexanizm bo'yicha boradi:

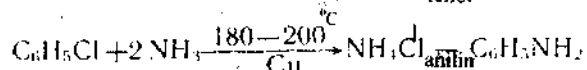
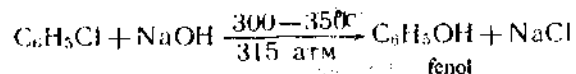


Aromatik bromli va florli birikmalarini diazobirikmalardan olish mumkin:



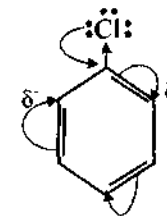
Fizik xossalari. Galogenli aromatik birikmalar yuqori haroratda qaynaydigan suyuqlik, suvda erimaydi, organik erituvchilarda eriydi. Ularning F, Cl, Br va J li hosilalarining qaynash harorati F dan J ga tomon oshib boradi. Masalan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ — 85°C da, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ — 132°C ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ — 156°C va $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ — 189°C da qaynaydi.

Kimyoviy xossalari. Aromatik galogenli birikmalar kimyoviy reaksiyalarga alifatik galogenli hosilalariga nisbatan ancha passiv bo'lib, faqat qizdirish, bosim natijasida va katalizator ishtirokida almashinish reaksiyasiga kirishishi mumkin:



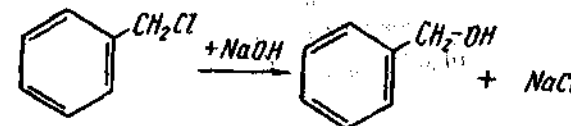
Galogen benzol halqasida joylashgan bo'lsa, uning faol emasligini

shunday tushuntirish mumkin. Agar galogen benzol halqasida bevosita bog'langan bo'lsa, u nukleofil almashinish reaksiyalariga yomon kirishadi. Galogen atomi kuchli elektromanfiy element bo'lganligi uchun -J - induksion ta'sirga ega va undan tashqari galogenning juftlangan elektronlari xalqaning π -elektronlari bilan ta'sirlashgan.

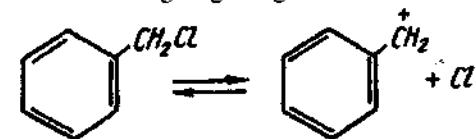


Shuning natijasida C-Cl orasidagi masofa qisqaradi va u nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga qiyin kirishadi.

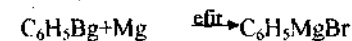
Galogen yon zanjirda joylashgan benzol gomologlari, ya'ni arilalkil galogenidlar nukleofil almashinish reaksiyasiga oson kirishadilar:



Bunda galogenning qo'zg'aluvchanligini galogen ajralib chiqqandan so'ng qolgan karbokationning turg'unligi bilan tushuntirish mumkin:



Aromatik uglevodorodlarning bromli va yodli hosilalari magniy metali bilan metallorganik birikma — Grinyar reaktivini hosil qiladi:

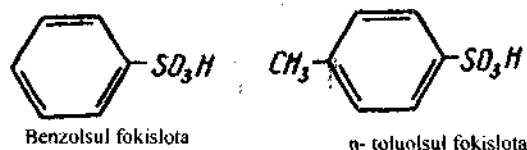


Grinyar reaktivi ko'pgina organik birikmalarni sintez qilishda ishlatiladi. Xlorbenzol har xil organik birikmalar (fenol, bo'yoq va

boshqalar) ni sintez qilishda, benzilxlorid esa benzil spirtini va benzoy kislotasining murakkab efirlarini olishda ishlatiladi;

b) aromatik qatordagi sulfokislotalar

Benzol halqasidagi bitta yoki bir nechta vodorod atomlarining sulfoguruhga ($-\text{SO}_3\text{H}$) almashinishidan hosil bo'lgan organik birikmalarga *aromatik sulfobirikmalar* deb aytiladi. Shuningdek, sulfobirikmalarni sulfokislotalar deb ham yuritiladi. Masalan:



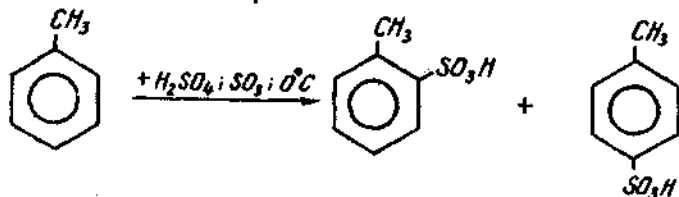
Aromatik sulfobirikmalarda sulfoguruhdagi oltingugurt atomi halqadagi uglerod atomi bilan bevosita bog'langan bo'ladi.

Olinishi

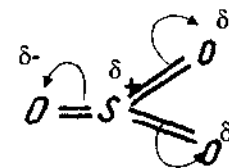
Aromatik uglevodorodlarning sulfolash reaksiyasi konsentrlangan sulfat kislota (94—96 % li) ishtirokida 120—160°C da qizdirib yoki oleum va 5 foiz SO_3 aralashmasi ta'sirida olib boriladi. Sulfolash reaksiyasi tipik elektrofil almashinish reaksiyasidir:



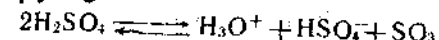
Benzolga qaraganda toluolni sulfolash nisbatan oson boradi va toluolsulfokislotalarni hosil qiladi:



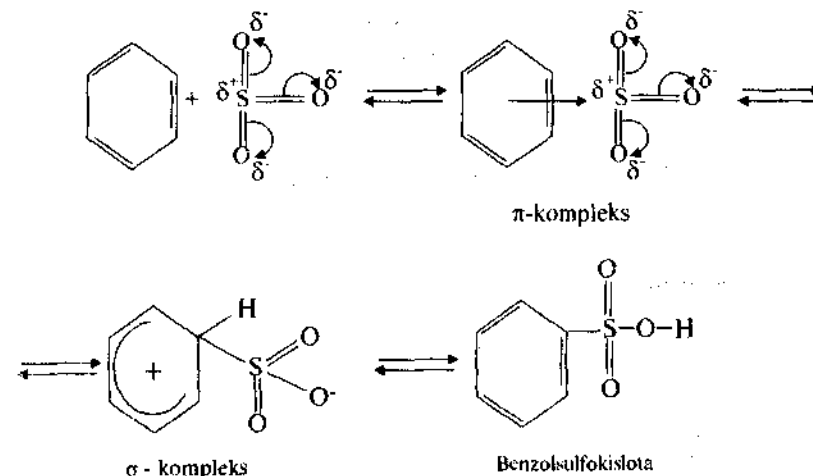
Sulfolash reaksiyasida hujum qiluvchi, ya'ni sulfolovchi agent oltingugurt angidridi SO_3 dir. Bu molekulada oltingugurt atomi nisbatan musbat zaryadlangan bo'ladi:



SO_3 guruh quyidagicha hosil bo'ladi:



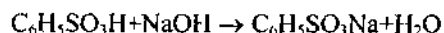
SO_3 kuchli elektrofil xossaga ega bo'lib, undagi oltingugurt atomi aromatik halqadagi π -elektronlar sistemasiga hujum qiladi va natijada σ -kompleks hosil bo'ladi:



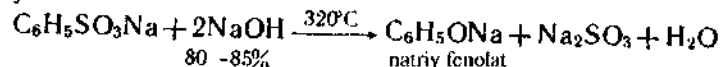
Sulfolash reaksiyasini davom ettirsak, di- va tri- sulfo birikmalar hosil bo'ladi (sulfo guruhlar o'zaro meta holatda joylashadi).

Fizik xossalari. Aromatik sulfobirikmalar kristall modda bo'lib, suvda yaxshi eriydilar. Organik erituvchilarda erimaydilar, gigroskopik, ochiq havoda suyuqlanadi.

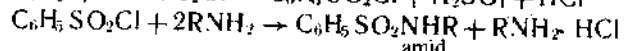
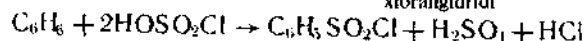
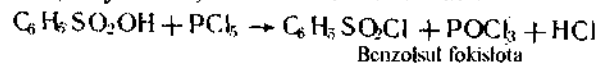
Kimyoviy xossalari. Aromatik sulfokislotalar kuchli kislota hisoblanadilar. $\text{pK}_a \approx 0,4$. Ular ishqorlar bilan reaksiyaga kirishib, tuz hosil qiladilar:



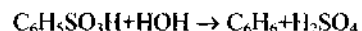
Hosil bo'lgan tuzni ishqor ishtirokida yuqori haroratda qizdirilsa, natriy fenolat hosil bo'ladi:



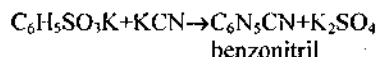
Aromatik sulfokislotalardan karbon kislotalar kabi to'g'ridan-to'g'ri amidlar, efirlar na boshqa hosilalar olib bo'lmaydi. Shuning uchun oldin aromatik sulfokislotalarning xlorangidridi olinadi. So'ngra undan quyidagi reaksiyalardan foydalanib, amidlar va efirlar olinadi:



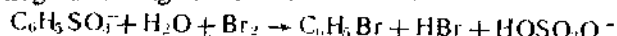
Aromatik sulfokislotalar gidrolizlanish reaksiyasiga kirishadilar:



Sulfokislotalardan nitrillar olish mumkin:



Sulfoguruh bromga o'rin almashinishi mumkin:

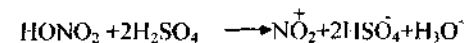


Benzolsulfokislota— $C_6H_5SO_3H$ kristall modda, suvda yaxshi eriydi, benzolda esa yomon eriydi. Suvsiz benzolsulfokislota $171-172^\circ C$ da suyuqlanadi. Asosan fenol olishda ishlatiladi.

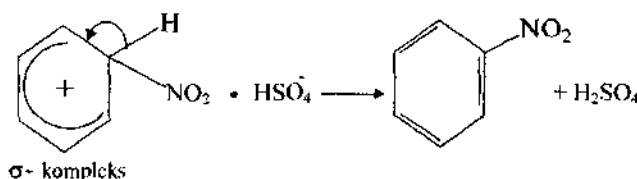
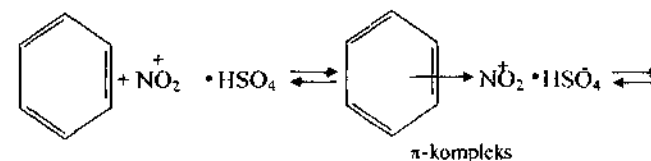
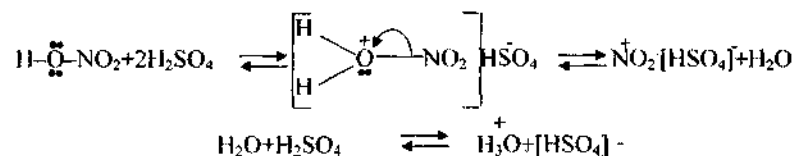
v) aromatik qatordagi nitrobirikmalar

Benzol halqasida bitta yoki bir nechta vodorodning nitro— NO_2 guruh almashinishidan hosil bo'lgan birikmalarga aromatik uglevodorodlarning nitrobirikmalari deb aytiladi. Nitroguruh benzol yadrosi bilan bog'langan holatda va yon zanjirda joylashgan bo'lishi mumkin. Nitrolash reaksiyasi nitrolovchi agent konsentrlangan nitrat va sulfat kislotalar aralashmasidan hosil bo'ladigan nitroniy kationidir

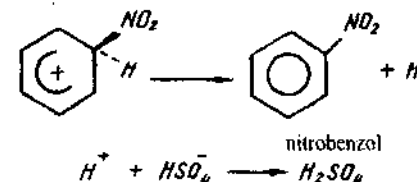
(NO_2^+) :



Nitrolash elektrofil almashinish reaksiyasidir. Nitroniy kationining aromatik yadroga hujumi natijasida oldin π -kompleks hosil bo'ladi, so'ngra u σ -kompleksga o'tadi:

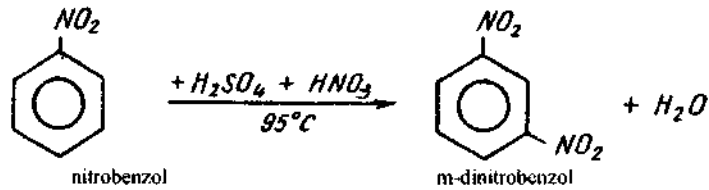


σ -kompleksda nitroguruh bitta uglerod atomi bilan kovalent bog' orqali bog'langan bo'ladi. Keyin undan tezda proton ajralib chiqib, barqaror reaksiya hosiloti -- nitrobenzol hosil bo'ladi:



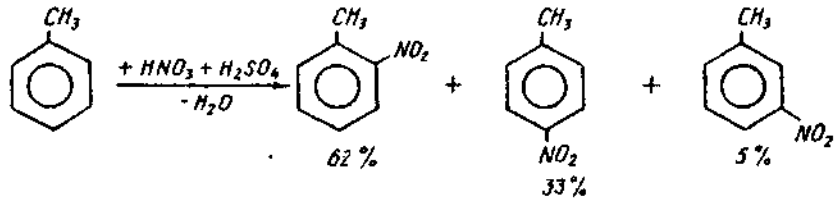
Sulfat kislota katalizator vazifasini bajaradi va nitroniy ionini hosil qilishda sababchi bo'ladi (bu maqsadda odatda 90 %li sulfat kislota ishlatiladi). Nitroguruh ikkinchi tur o'rinbosar bo'lgani uchun ikkinchi

nitroguruhni kiritish ancha qiyin sharoitda amalga oshadi (tutovchi HNO₃ va konts. H₂SO₄) va nitro guruh meta holatga borib o'rin almashinadi:

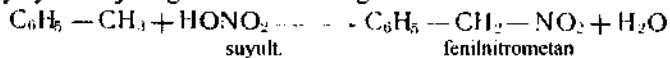


I tur o'rinbosarlar nitrolanishni osonlashtirsa,

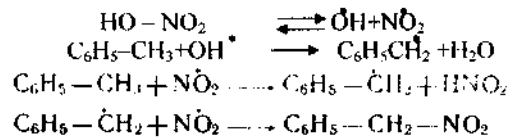
II tur o'rinbosarlar nitrolash reaksiyani qiyinlashtiradi. Toluolni nitrolash reaksiyasi benzolnikiga nisbatan 24 marotaba tez boradi:



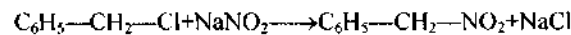
Toluolga 100–150°C da suyultirilgan nitrat kislotaga ta'sir ettirilsa, reaksiya yon zanjirdagi vodorod hisobiga boradi:



Bu reaksiya radikal mexanizm bo'yicha boradi va NO₂ radikali nitrolash agenti bo'lib hisoblanadi:



Benzilxloridga natriy nitrit ta'sir ettirib, fenilnitrometan olish mumkin:



Fizik xossalari. Aromatik mononitrobirikmalar o'ziga xos hidli suyuqlik yoki qattiq moddalardir. Nitrobenzol — achchiq danak hidiga o'xshash hidga ega, zaharli, suvda erimaydi, lekin o'zi yaxshi erituvchidir.

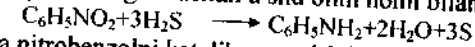
4-jadvalda ba'zi bir aromatik nitrobirikmalarning fizik xossalari keltirilgan

Aromatik nitrobirikmalarning fizik xossalari 4-jadval

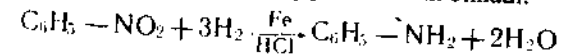
Nomi	Formulasi	Harorati, °C		Zichligi, D ₄ ²⁰
		Suyuqlanish	qaynash	
Nitrobenzol	C ₆ H ₅ NO ₂	5,7	210,9	1,203
o-Dinitrobenzol	C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	118	319	1,565 17°C
m-Dinitrobenzol	C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	89,6	302,8	1,566 30°C
p-Dinitrobenzol	C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	173-174	299	1,625

Kimyoviy xossalari. Aromatik nitrobirikmalarning kimyoviy xossasi NO₂ guruhi va benzol halqasi bilan ifodalanadi.

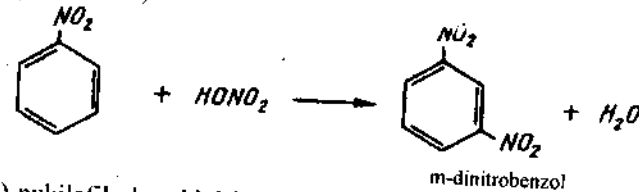
1. *Qaytarilish reaksiyasi.* Bu reaksiya 1842 yili N.N. Zinin tomonidan amalga oshirilgani uchun u shu olim nomi bilan yuritiladi:



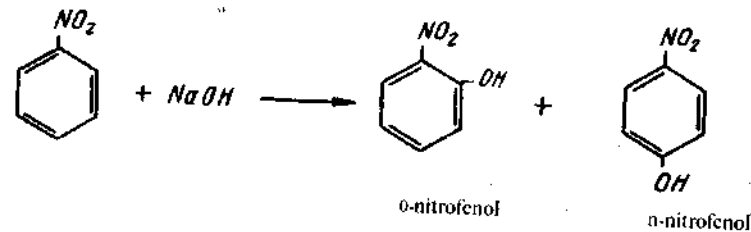
Sanoatda nitrobenzolni katalik qaytarish bilan olinadi:



2. *Almashinish reaksiyasi:* a) elektrofil almashinish reaksiyasida nitroguruh yangi o'rinbosarning yadrogaga kelishini qiyinlashtiradi (m-holatga yo'naltiradi):

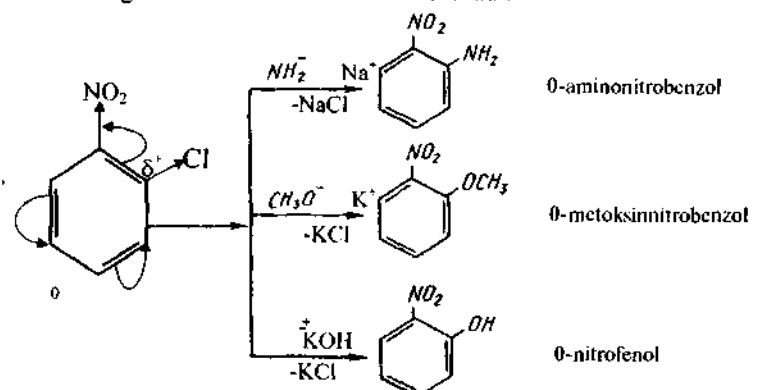


b) nukleofil almashinish reaksiyasida nitroguruh yangi o'rinbosarni orto- va para holatga kelishini osonlashtiradi:

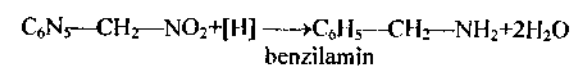


Agar benzol halqasidagi xlor atomi nitroguruhga nisbatan o- yoki

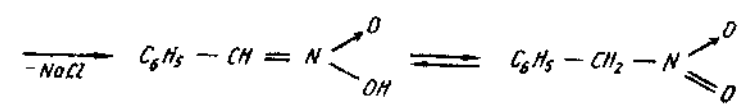
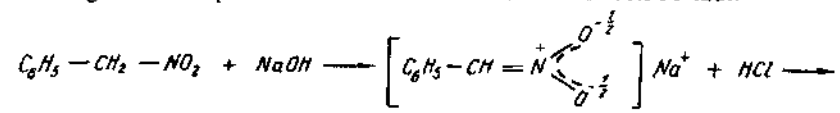
p- holatlarda joylashgan bo'lsa, galogen juda harakatchan bo'ladi va nukleofil agentlar bilan oson o'rin almashinadi:



Nitroguruh yon zanjirida joylashgan aromatik alifatik nitrobirikmalar vodorod bilan qaytarilganida amino-birikmalar hosil bo'ladi:

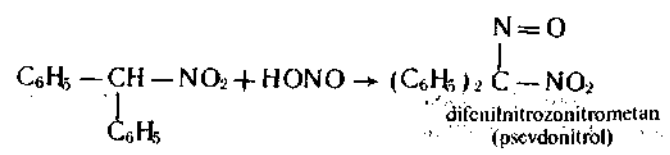
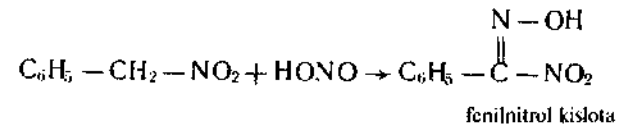


Nitroguruh kuchli elektromanfiy bo'lgani uchun fenilnitrometandagi α -holatdagi vodorod ancha qo'zg'aluvchadir. Shuning uchun ishqor ta'sirida *asi* — nitrobirikma tuzi hosil bo'ladi:



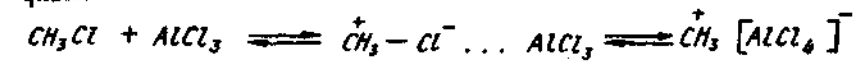
asi-shakli

Nitrobenzolda bunday *asi*-shakli bo'lmaydi. Harakatchan vodorodi bo'lgan birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalar nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishib, nitroza nitrobirikmalar hosil qiladi:

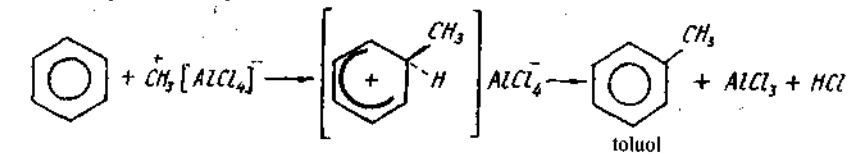


AROMATIK UGLEVODORODLARNI ALKILLASH VA ATSILLASH

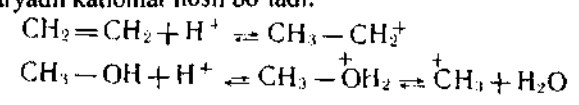
Alkillash va atsillash reaksiyasida aromatik yadroga to'g'ridan-to'g'ri alkil va atsil guruhini kiritish mumkin (Fridel—Krafs reaksiyasi). Bunda aromatik uglevodorodga galogenalkanni AlX_3 katalizatorligida ta'sir ettirib olinadi. Reaksiyaning birinchi bosqichida katalizator galogenalkan bilan reaksiyaga kirishib, musbat zaryadli kompleks hosil qiladi:



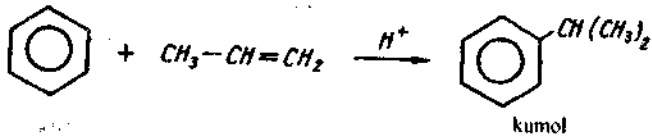
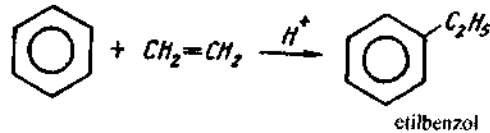
Hosil bo'lgan kompleks benzolga elektrofil sifatida hujum qiladi va σ -kompleks hosil qiladi. Reaksiya so'ngida hosil bo'lgan karboniy ioni o'zidan proton chiqarib, turg'un holatga o'tadi:



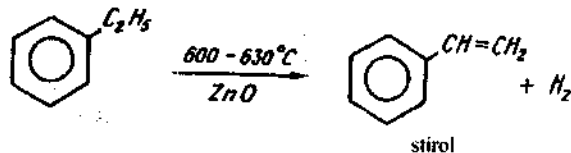
Katalizator sifatida $AlCl_3$ dan tashqari $FeCl_3$, BF_3 , $AlBr_3$, $SbCl_5$, $ZnCl_2$ larni ham ishlatish mumkin. Agar alkillovchi agent sifatida galogen alkil o'rnida alkenlar yoki spirtlar ishlatilsa, yuqorida ko'rsatilgandek musbat zaryadli kationlar hosil bo'ladi:



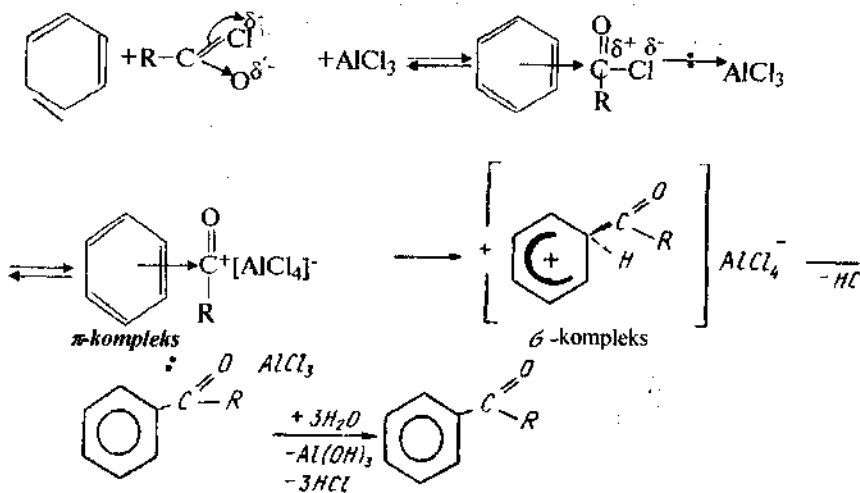
Xuddi shu reaksiyalardan foydalanib etilbenzol, izopropilbenzol va hokazolarni olish mumkin:



Etilbenzol stirol olishda asosiy xomashyo hisoblanadi:



Stirol, asosan sintetik kauchuk va plastmassa olishda ishlatiladi. Atsillash reaksiyasida atsillovchi agent sifatida organik kislotalarning angidridlari (yoki xlorangidridlari) ishlatiladi, katalizator sifatida esa AlCl_3 dan foydalaniladi.

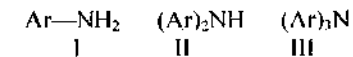


260.

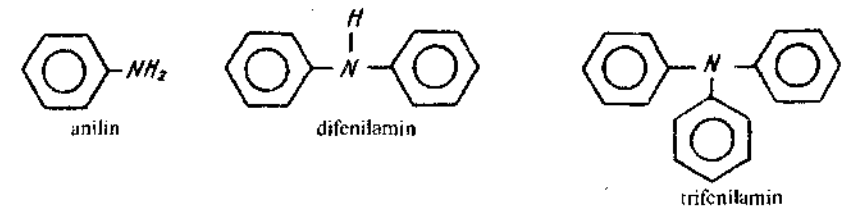
Katalizator ishtirokida kislota angidridi yoki xlorangidridi oldin $[\text{R}-\text{CO}]^+\text{AlCl}_4^-$ — π -kompleks hosil bo'ladi, so'ng u benzol bilan o'zaro ta'sirlashadi.

AROMATIK AMINLAR

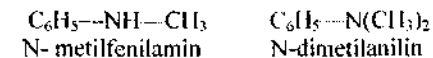
Ammiak tarkibidagi bitta yoki bir nechta vodorod o'rniga aromatik radikalning almashinishidan hosil bo'lgan organik birikmalarga aromatik aminobirikmalar deb aytiladi. Bularning birinchi vakili anilindir $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Aromatik aminlar ham alifatik aminlarga o'xshash birlamchi (I), ikkilamchi (II) va uchlamchi (III) aminobirikmalar hosil qilishi mumkin:



Bu birikmalardagi azot atomi benzol halqasi bilan to'g'ridan-to'g'ri bog'langan bo'ladi:

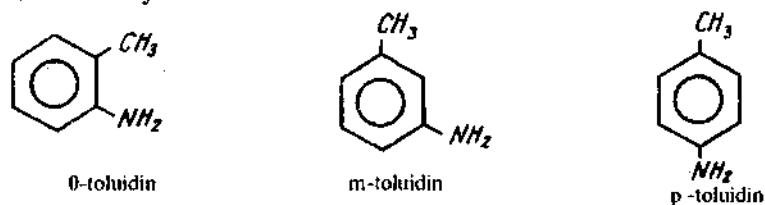


Bundan tashqari, azot atomi aromatik radikal bilan bir qatorda bitta yoki ikkita alifatik radikal bilan bog'lanib, ikkilamchi va uchlamchi aminlarni ham hosil qilishi mumkin, bularni alkilaromatik aminlar deyiladi. Masalan:

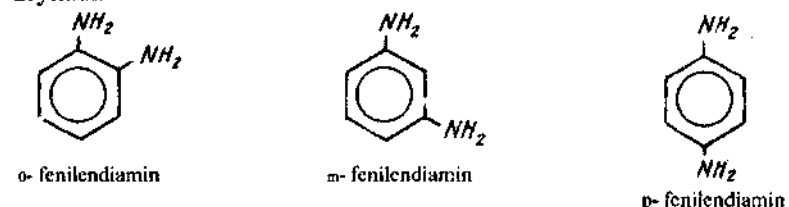


Aromatik aminlarni nomi tasodifiy nom bilan, ya'ni ularning birinchi vakili anilin bo'lganligi uchun boshqa aromatik aminlarning nomi uning nomidan hosil qilinadi. Anilin so'zi indigo bo'yog'i so'zidan kelib chiqqan. Anilin birinchi marta indigoni (ispan tilida anil deyiladi) quruq haydab olingan (nitroanilin, bromanilin, N-metilalanilin). Ba'zi aminlar, odatda empirik nom bilan ataladi. Masalan, benzol halqasida bitta metil

guruhi bo'lgan anilinlarni toluidinlar, ikkita metil guruh saqlaganlari esa ksilidinlar deyiladi:

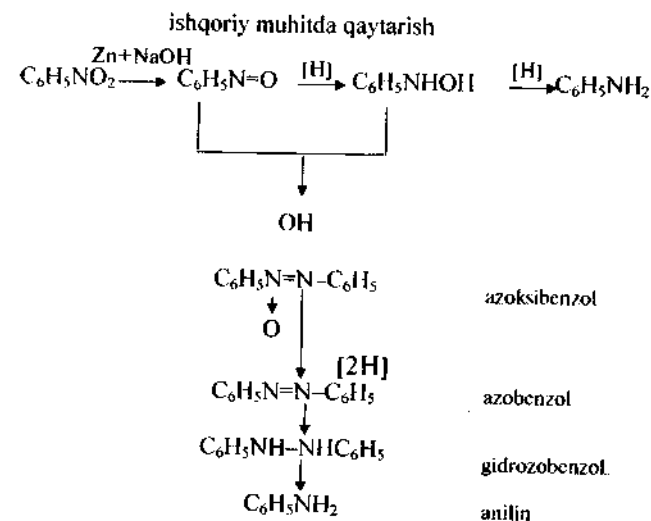
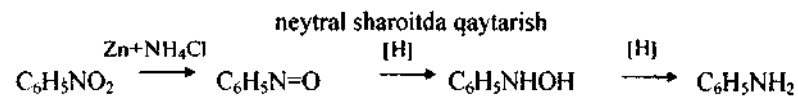
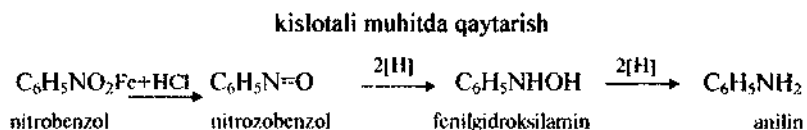


Ikki aminoguruhi bo'lgan aromatik aminlarni fenilendiaminlar deyiladi:

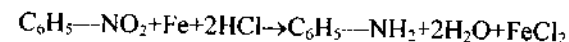


Olinish usullari

1. Aromatik nitrobirikmalarni vodorod bilan qaytarib, aminobirikmalar olinadi. Qaytar reaksiya neytral, ishqoriy va kislotali muhitda olib boriladi. Bu reaksiyaning qanday sharoitda olib borilishiga qarab har xil oraliq mahsulotlar olish mumkin:

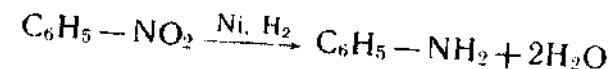


Mana shu oraliq mahsulotlarning istalganini qaytaruvchi tanlash bilan ajratib olish mumkin. Ko'pincha aromatik nitrobirikmalarni aminobirikmalargacha qaytarish uchun HCl va metallar (Fe, Zn, Sn) ishlatiladi:

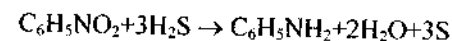


Bu yerda temir kukuni xlorid kislotasi bilan reaksiyaga kirishib, FeCl₂ va 2H hosil qiladi. Ajralib chiqayotgan vodorod -- NO₂ guruhini -- NH₂ gacha qaytaradi.

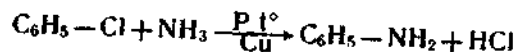
2. Aminlar ko'pincha nitrobirikmalarni vodorod ishtirokida katalitik qaytarish yo'li bilan olinadi:



3. Nitrobenzolni N.N. Zinin usuli bo'yicha vodorod sulfid bilan qaytarib olinadi:

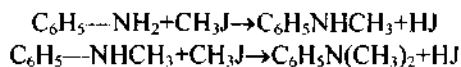


4. Galogenli aromatik birikmalarga ammiak ta'sir ettirib olinadi:

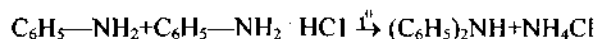


Bu nukleofil almashinish reaksiyasi bo'lib, yuqori harorat va bosimda, mis yoki uning birikmalari katalizatorligida olib boriladi.

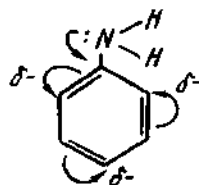
5. Ikkilamchi va uchlamchi arilalifatik aminlar tegishli aromatik aminlarni galoidalkillar bilan aralashtirib olinadi:



6. Difenilamin anilin va uning xloridratini yuqori haroratda qizdirish bilan olinadi:



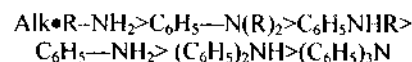
Fizik va kimyoviy xossalari. Aromatik aminobirikmalar yuqori haroratda qaynaydigan qo'lansa hidli suyuqlik yoki qattiq moddalar, ular suvda kam miqdorda eriydi. Aminoguruhlar soni ortishi bilan ularning suvdagi eruvchanligi ortadi. Aromatik aminobirikmalar alifatik aminlarga nisbatan ancha kuchsiz asos bo'lib hisoblanadi. Shuning uchun anilin karbonat va sianid kislotalar bilan tuz hosil qilmaydi. Chunki, azot



atomining umumlashmagan elektron jufti benzol halqasining π -elektronlari bilan o'zaro ta'sirlashib, benzol yadrosi elektron buluti zichligini oshiradi va azotda elektron zichligi kamayadi.

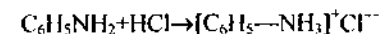
natijada, uning asos xossalari kuchsizlanadi:

Aminlarni asos xossasining kamayishiga ko'ra, quyidagi qatorga joylashtirish mumkin:

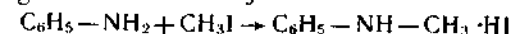


Shunday qilib, ammiakda qancha vodorod atomi radikallar bilan

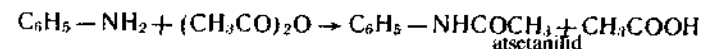
o'rin almashgan bo'lsa, ularning asos xossasi shunchalik kamayadi. Masalan, trifenilamin, umuman asos xossaga ega emas. Anilin kuchli kislota HCl bilan tuz beradi:



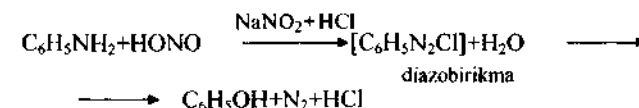
Aromatik aminlar alifatik aminlarga o'xshash alkilash va atsillash reaksiyasiga kirishadilar va natijada alkilli va atsilli hosilalar hosil bo'ladi:



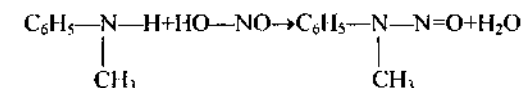
Metilanilining vodorod yodli tuzi



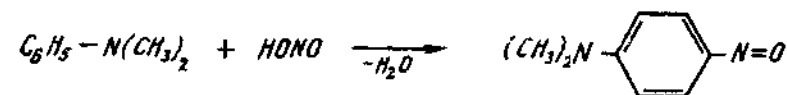
Atsetanilid neytral modda. Amidlar ba'zi aromatik aminlarni sof holda ajratib olishda va aminlarning ba'zi hosilalarini olishda oraliq modda sifatida ishlatiladi. Aromatik aminlar birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi bo'lishiga qarab nitrit kislota bilan har xil reaksiyaga kirishadilar. Birlamchi aminlar fenol hosil qiladilar:



Ikkilamchi aminlar alifatik aminlarga o'xshab nitrozobirikma hosil qiladilar:



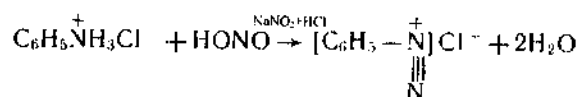
Uchlamchi aminlar nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishib *p*-nitrozobirikma hosil qiladi. Bunda nitrozo ($-\text{N}=\text{O}$) guruhi benzol halqasi bilan bog'lanadi:



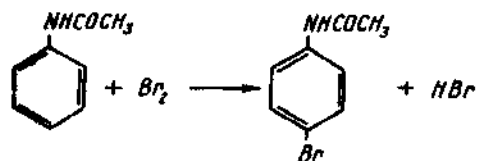
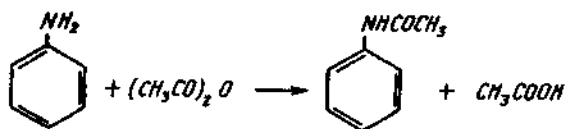
Alifatik uchlamchi aminobirikmalar nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishmaydilar. Aromatik aminlar alifatik aminlarga qaraganda oson

oksidlanadilar. Kuchli oksidlovchilar— NaOCl, CrO₃ va boshqalar bilan anilin oksidlanganda azotdagi umumlashmagan elektron juftining bittasi uzilib, kation radikal hosil qiladi. So'ngra anilin «qora anilinga», ya'ni qora rangli bo'yoqqa aylanadi. Polimerlar va gazmollarni bo'yashda ishlatiladigan qora bo'yoq «qora anilin bo'yog'i»dir.

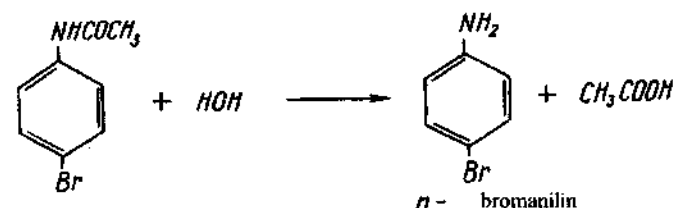
Birlamchi aromat aminlarning tuziga natriy nitrit ta'sir ettirilsa, diazoniyl tuzlari hosil bo'ladi:



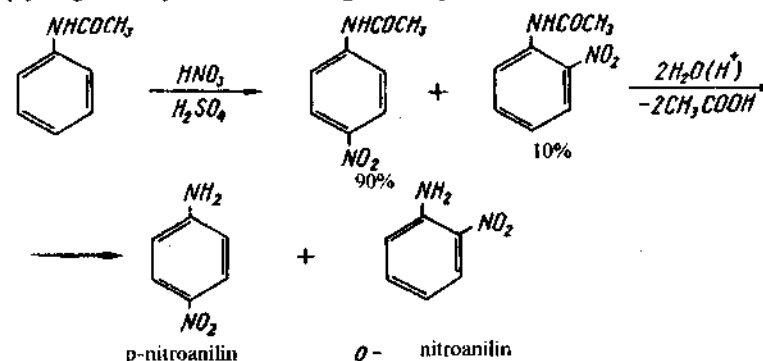
Aromatik aminlar elektrofil almashinish reaksiyaga oson kirishadi. Aminoguruh birinchi guruh o'rinbosari bo'lganligi uchun navbatdagi o'rinbosarlarni orto va para holatlarga yo'naltiradi. Aromatik aminlarni galogenlashda aralashma hosil qiladi va oksidlanish sodir bo'ladi. Shuning uchun ularning atsilhosilalari galogenlanadi. Buning uchun oldin aminoguruh atsilash yo'li bilan muhofaza qilinadi, so'ngra galogenlanadi:



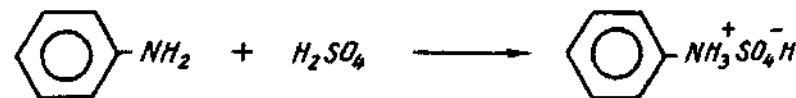
Atsetanilid biomolekulasida atsetil guruhining hajmi katta bo'lganligi uchun bromlash fazoviy jihatdan qulay bo'lgan p-holatga hujum qiladi va p-bromatsetanilid hosil bo'ladi. So'ngra, hosil bo'lgan mahsulotni gidroliz qilib, p-bromanilin olinadi:



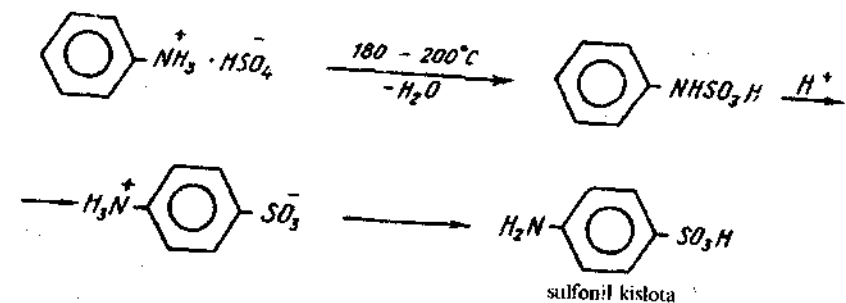
Aromatik aminlarni nitrolash mumkin emas, ular nitrat kislota ta'sirida oksidlanadilar va tuz beradilar. Bu tuz nitrolansa, p-nitroaminobirikma hosil bo'ladi. O- va n-nitroaminobirikma olish uchun, yuqoridagi kabi aminoguruh asilash bilan himoya qilinadi va atsetoaminoguruhga aylantiriladi. Hosil bo'lgan birikma nitrolansa, quyidagi reaksiya boradi va uni gidroliz qilib nitroaminobirikma olinadi:



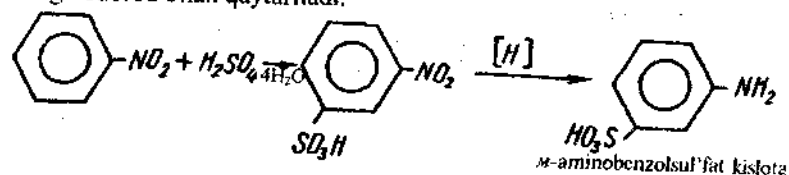
Anilinga sulfat kislota ta'sir ettirilsa, dastlab anilinning sulfat kislotali tuzi hosil bo'ladi:



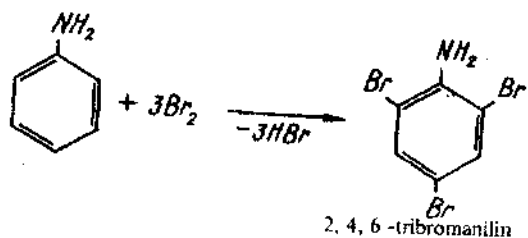
Hosil bo'lgan tuz yuqori haroratda qizdirilganda sulfoguruhi benzol yadrosi bilan bog'lanadi, natijada p-aminobenzolsulfokislota (sulfanii kislota) hosil bo'ladi:



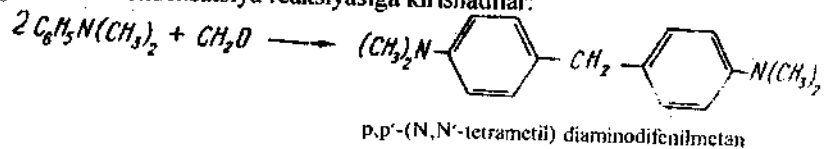
m-aminobenzosulfokislota olish uchun oldin nitrobenzol sulfolanadi, so'ng vodorod bilan qaytariladi:



Anilinni bromlash yoki xlorlash shunchalik tez boradiki, bunda unga hatto bromli yoki xlorli suv ta'sir ettirilsa ham 2, 4, 6-tribromanilin hosil bo'ladi:



Ikkilamchi va uchlamchi aromatik aminlar chumoli aldegid bilan juda oson kondensatsiya reaksiyasiga kirishadilar:



Ayrim vakillari: Anilin (fenilamin) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$ —182°C da

qaynaydigan, rangsiz, suvda yomon eriydigan, moysimon suyuqlik. Uni suv bug'i bilan haydab tozalaniladi. Ochiq havoda turganida qorayib qoladi. Anilin eng muhim kimyoviy mahsulot bo'lib, undan anilin bo'yoqlarini olishda, har xil dorilarni tayyorlashda va vulkanizatsiya jarayonini tezlatishda foydalaniladi.

N, N'-dimetilamin — $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ — 194°C da qaynaydigan suyuqlik, malahit ko'ki bo'yog'ini olishda, portlovchi moddalar tayyorlashda ishlatiladi.

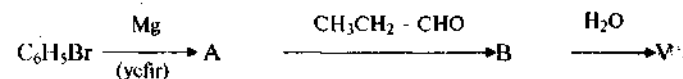
Toluidinlar $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ —*o*, *m*, *p*- izomerlar. *p*- Toluidin — kristall modda bo'lib, 45°C da suyuqlanadi, qolgan izomerlari suyuqlik. Ulardan asosan bo'yoqlar olishda foydalaniladi.

Difenilamin ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ —53,5°C da suyuqlanadigan kristall modda, suvda erimaydi, spirtida, efirda, benzolda yaxshi eriydi. Bo'yoq ishlab chiqarishda va o'q-dorilarning turg'unligini oshiruvchi modda sifatida ishlatiladi.

Sulfanil kislota $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ — kristall modda, 290°C da suyuqlanadi, bunda amino guruh sulfokislota qoldig'i bilan neytrallanib, ichki tuz $\text{H}_3\text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$ hosil qiladi. Uning $\text{pK}_a=3,2$. Sulfonil kislota anilin bo'yog'ini olishda va sulfoamid preparatlar — oq streptosid, norsulfazol, sulfodimezin, etazol va hokazolarni olishda ishlatiladi.

Savol va masalalar

1. Tarkibi C_9H_{12} bo'lgan aromatik uglevodorodlarni hamma izomerini yozing va nomlang.
2. Trietilbenzolning izomerlarini yozing va ularni nomlang.
3. Metandan benzolni qanday hosil qilish mumkin?
4. Quyidagi reaksiya sxemasini qanday bajarish mumkin?



5. π va σ komplekslar haqida tushuncha bering?
6. Benzoldan *m*-nitroanilinni qanday olinadi?
7. I va II tur o'rinbosarlariga misollar keltiring?

8. Sulfonil kislotaga HCl, NaOH, CH₃Cl, HNO₂ larni alohida-alohida ta'sir reaksiya tenglamalarini yozing.

9. o - nitrotoluol va p - etilnitrobenzollarni tuzilish formulasini yozing.

10. Benzoldan atsetanilid, p - nitroanilinini qanday olinadi?

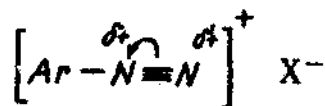
VII BOB DIAZO- VA AZOBIRIKMALAR AROMATIK DIAZOBIRIKMALAR

Tarkibida azoguruh (—N=N—) bo'lgan va undagi bitta azot atomi aromatik radikal, ikkinchisi kuchli kislota qoldig'i yoki boshqa guruh bilan bog'langan organik birikmalarga diazobirikmalar deb aytiladi. Aromatik diazobirikmalar ichida eng ahamiyatlisi — bu diazoniyl tuzlaridir. Masalan, fenildiazoniyl xlorid tuzi: [C₆H₅N₂]⁺Cl⁻

Diazoniyl tuzlari quyidagi ikki xil ko'rinishda bo'lishi mumkin:



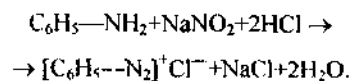
Diazobirikmaning tuz ko'rinishidagi diazokationning tuzilishi quyidagicha bo'ladi:



Musbat zaryad ikkala azot atomiga tegishli bo'lib, aromatik radikal bilan bog'langan azotda zaryad miqdori ko'proq bo'ladi: δ⁺ > δ⁺.

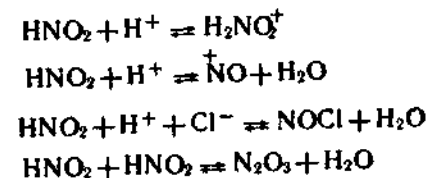
Birlamchi aromatik aminlardan diazoniyl tuzlarining hosil bo'lishi reaksiyasiga *diazotirlash* deyiladi.

Diazoniyl tuzini olish uchun aromatik birlamchi aminlarning mineral kislota bilan hosil qilgan tuzlariga nitrit kislota yoki uning tuzlari ta'sir ettiriladi:

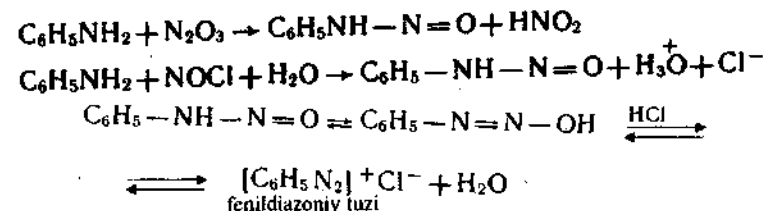


Bu reaksiyani 1858 yilda P. Griss ochgan. Diazotirlash reaksiyasi 0—5°C da olib boriladi, chunki diazoniyl tuzi xona haroratida va undan yuqorida parchalanadi.

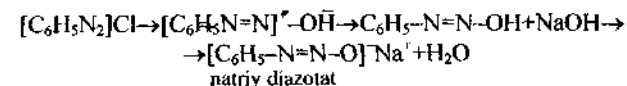
Diazotirlash reaksiyasining mexanizmini quyidagicha tushuntirish mumkin. Nitrit kislotaning suvdagi eritmasi xlorid kislota ishtirokida quyidagi diazotirlovchi agentlar (H₂NO₂⁺, N₂O₃, NO, NOCl) ni hosil qiladi:



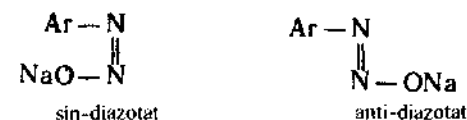
By agentlarning qaysi biri diazotirlash reaksiyasida ishtirok etishi kislota konsentratsiyasiga va aminlarning asosli xossasiga bog'liq. N₂O₃ va NOCl ishtirokida sodir bo'ladigan diazotirlash reaksiyasi quyidagicha boradi:



Diazoniyl tuzlariga ishqor ta'sir qilinsa, diazogidrat hosil bo'ladi:



Diazotatlar ikki xil stereozomer shaklida bo'ladilar. Avval diazoniyl asosining diazotatidan beqarorroq sin-diazotatlar hosil bo'ladi, so'ng ular konsentrlangan ishqor ta'sirida ancha barqaror anti-diazotatlarga aylanadi:



Diazoniyl tuzlari beqaror moddalar bo'lib, reaksiyaga oson

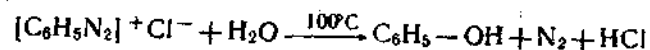
kirishadilar va ular yordamida bir necha xil organik birikmalarni sintez qilish mumkin.

Aromatik diazobirikmalar asosan quyidagi reaksiyalarga kirishadilar:

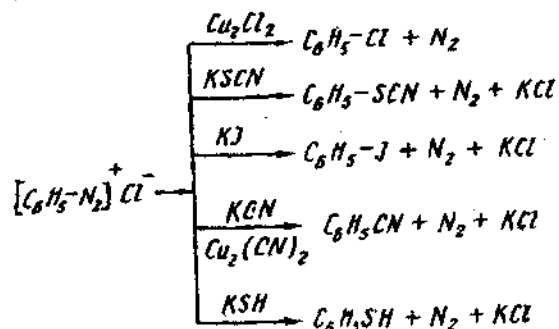
1. Azot ajralib chiqishi bilan boradigan reaksiyalar.
2. Azot ajralib chiqmaydigan reaksiyalar.

I. Azot ajralib chiqishi bilan boradigan reaksiyalar

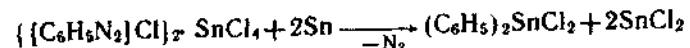
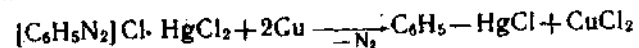
1) Diazoniy tuzlarini suv ishtirokida qizdirilsa, fenollar hosil bo'ladi:



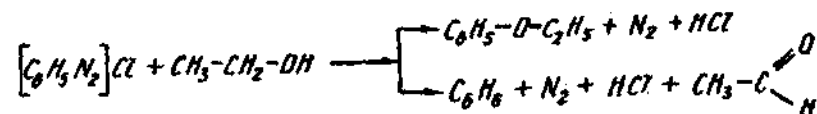
2) Gatterman Zandmeyer reaksiyasi bo'yicha mis kukuni katalizatorligida diazoguruhini galogenlarga, CN, SCN, NO₂ va boshqa guruhlarga (kislotali muhitda) almashtirish mumkin:



3) A.N. Nesmeyanov reaksiyasi. Bunda diazoniyning qo'sh tuzlariga metall kukunlari ta'sir ettirib, metallorganik birikmalar hosil qilinadi:

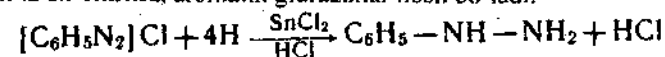


4) Diazoniy tuzlari qaytaruvchilar ta'sirida diazogurihi vodorodga almashtirishi mumkin:



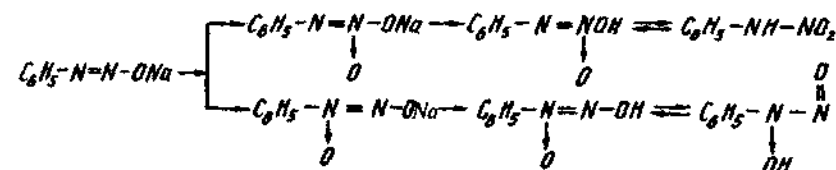
II. Azot ajralmasdan boradigan reaksiyalar

1. **Qaytarilish reaksiyasi.** Diazobirikmalarga qo'rg'oshin xloridning xlorid kislotadagi eritmasi yoki sirka kislotaga solingan rux kukuni ta'sir ettirilsa, aromatik gidrazinlar hosil bo'ladi:

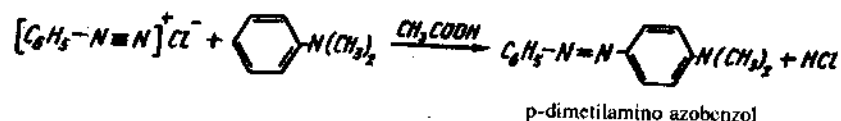
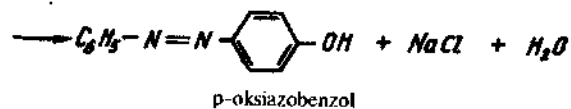


Ishlab chiqarishda fenilgidrazin shu reaksiya asosida olinadi.

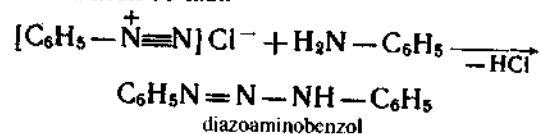
2. **Oksidlanish reaksiyasi.** Ishqoriy diazotatlar vodorod peroksid yordamida oksidlantirilsa, N— nitroaminlar va nitrozogidrosilaminlar hosil bo'ladi:



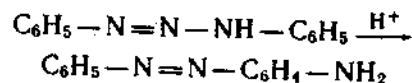
3. **Azobirikish reaksiyasi.** Diazoniy tuzlariga kuchsiz ishqoriy muhitda fenollar yoki kuchsiz kislotali muhitda uchlamchi aromatik aminlar ta'sir ettirilsa, Ar—N₂ qoldiq aromatik amin yoki fenolning aromatik halqasiga birikadi va oksiazobirikma yoki aminoazobirikma hosil bo'ladi. Bu reaksiyani azobirikish reaksiyasi deyiladi:



Bu reaksiyalar ham elektrofil almashinish reaksiyasiga kiradi. Bunda hujum qiluvchi faol diazokation $Ar-N \equiv N^+$ hisoblanadi. U aromatik yadrodagi amin yoki gidroksil guruhlar ta'sirida para-holatdagi vodorod atomigagina almashinadi. Kuchli kislotali muhitda azobirikish sodir bo'lmaydi, chunki aminoguruh ammoniy guruhga aylanadi va bu guruh aromatik halqadagi vodorodni passiv qilib qo'yadi. Fenollar bilan azobirikish reaksiyasini kuchsiz ishqoriy muhitda olib borilishiga sabab, fenolga nisbatan fenolat ionining ancha faol bo'lishidir. Diazoniy tuzlariga kuchsiz kislota yoki neytral muhitda birlamchi yoki ikkilamchi aromatik aminlar ta'sir ettirilsa, azoguruh aromatik halqadagi vodorod bilan emas, balki aminoguruhdagi vodorod bilan o'rin almashadi, natijada diazoaminobirikma hosil bo'ladi.



Diazoaminobenzol suvda erimaydigan sariq kristall modda, qizdirsa parchalanib ketadi. Agarda bu moddaga chumoli kislota ta'sir ettirilsa, molekullararo ichki qayta guruhlanish sodir bo'lib, *p*-aminoazobenzol hosil bo'ladi:

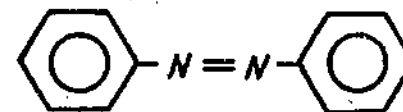


Azobirikish reaksiyasiga faqat aromatik aminlar va fenollargina emas, balki naftol, naftalin va bir qancha geterosiklik birikmalarning

hosilari ham kirishadi. Azobirikish reaksiyasi natijasida hosil bo'ladigan birikmalar to'qimachilik va yengil sanoatda bo'yoq sifatida juda keng ishlatiladi.

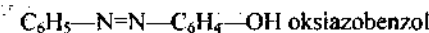
AZOBIRIKMALAR VA AZOBO'YOQLAR

Ikkita aromatik radikalning o'zaro azoguruh $-N=N-$ orqali bog'langan organik birikmalariga aromatik azobirikmalar deb aytiladi. Aromatik azobirikmalarni eng sodda vakili azobenzoldir:



Aromatik azobirikmalarni nomlashda tashkil etuvchining biri nomiga *azo* so'zini qo'shib aytish bilan ikkinchi tashkil etuvchining nomi aytiladi. Masalan: $C_6H_5-N=N-C_6H_4-CH_3$ toluolazobenzol yoki *p*-metilazobenzol, $CH_3C_6H_4-N=N-C_6H_4-NH_2$ toluolaminoazobenzol.

Agar ikkita tashkil etuvchi bir xil aromatik uglevodoroddan iborat bo'lsa, bu uglevodorodni nomi bir marta aytiladi:



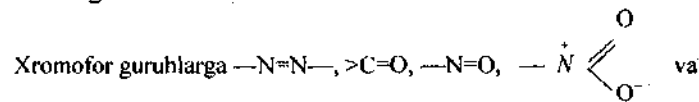
Bu ko'pchilik azobo'yoqlarning asosini tashkil qiladi. Azobenzol qizg'ish rangli birikmadir. Azobo'yoqlar tarkibidagi $-N=N-$ azoguruh hisobiga rangli bo'ladi. Azoguruhning soniga qarab azobo'yoqlar monoazobo'yoqlar, bisazobo'yoqlar, tris- azobo'yoqlar va poliazobo'yoqlarga bo'linadi.

Azobo'yoq tarkibidagi diazotirlangan aminobirikma bo'yoqning diazo tashkil etuvchisi, diazobirikma bilan qo'shilgan amin yoki fenol bo'yoqning azo tashkil etuvchisi deb ataladi. Azobo'yoqlar asosan sanoat markasi bilan nomlanadi. Masalan, to'g'ri qora-3, kislotali qizil-3 C va hokazo.

Aminoazobirikmalar kislotalar bilan reaksiyaga kirishib, barqaror tuzlar hosil qiladilar, oksiazobirikmalar esa ham fenol, ham kuchsiz asos xossaga egadirlar. Aminoazobirikmalar ishqoriy bo'yoqlar sinfiga mansubdir, lekin ularning sulfokislotalari va oksisulfokislotalari kislotali bo'yoqlar sinfiga kiradilar.

Azobo'yoqlar vodorod bilan qaytarilsa, ularning rangi o'chadi,

natijada gidroazobirikmalar (azobo'yoqlarning leykoasoslari) hosil bo'ladi. Bu birikmalar havodagi kislorod bilan oson oksidlanib, qaytadan azobo'yoqqa aylanib qolishi mumkin. Har xil diazo va azo tashkil etuvchilardan foydalanib, turli xil rangdagi bo'yoqlar (azobo'yoqlar) ni olish mumkin. Barcha azobo'yoqlarda Vitt nazariyasiga ko'ra auksoxrom va xromofor guruhlar bo'lishi shart.



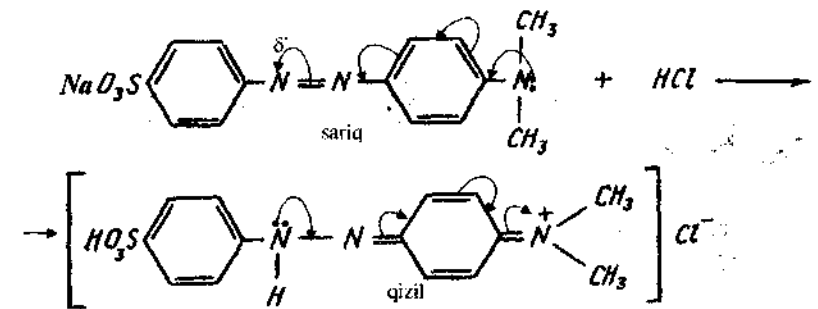
chiqaruvchi, ya'ni rang tashuvchi hisoblanadilar. Bularning orasida azoguruh ($-N=N-$) eng kuchli hisoblanadi.

Xromofor guruhga konyugirlangan qo'sh bog'li atsilik va karbosiklik tuzilishga ega bo'lgan moddalar kiradi. Masalan, difenilgeksadekaoktaen $C_6H_5-(CH=CH)_8-C_6H_5$ qizil rangli birikmadir.

Auksoxrom guruhga $-OH$; $-NH_2$; $-NHR$; $-NR_2$; $-COOH$; $-SO_3H$

va boshqalar kiradilar. Bular bo'yoqlarning rangini kuchaytiradilar, asos yoki kislota xossaga ega. Demak, azobo'yoq molekulasida asos va kislota xususiyatiga ega bo'lgan guruhlar bor. Agar azobo'yoq molekulasida asos xossasiga ega bo'lgan auksoxrom guruhlar ko'proq bo'lsa, bu bo'yoqni asosli azobo'yoq, kislota xossali auksoxrom guruhlar ko'proq bo'lsa, kislotali azobo'yoq deyiladi.

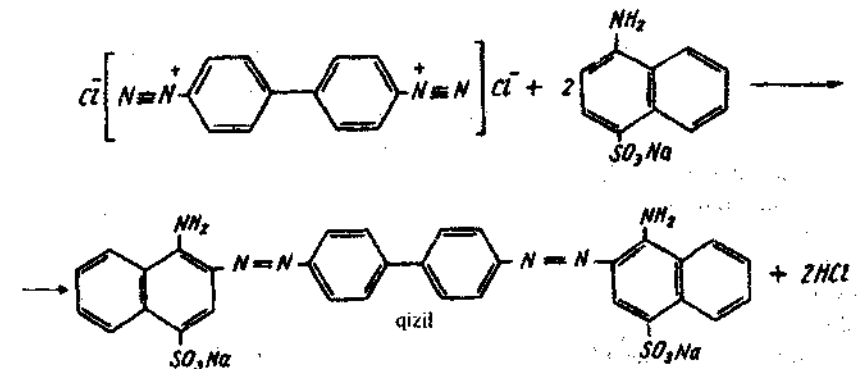
Azobo'yoqlarni rangi muhitning kislotali yoki ishqoriy bo'lishiga qarab o'zgarib turadi. Masalan, metiloranj ishqoriy va neytral muhitda sariq rang bersa, kislotali muhitda pushti-qizil rangga kiradi. Shuning uchun u indikator sifatida ishlatiladi. Metiloranj rangining o'zgarishiga kislotali muhitda vodorod ionining azoguruh qo'sh bog'iga birikishi, qo'sh bog'lar o'zgarishi natijasida esa bitta benzol halqasining xinoid tuzilishiga ega bo'lib qolishi sabab bo'ladi:



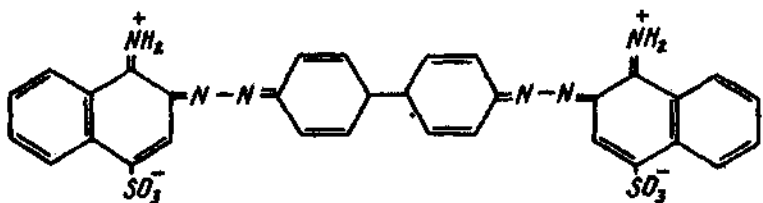
Bunda $pH=3,1-4,4$ oraliqda bo'ladi.

Shunday qilib, rang o'zgaranda bitta xromofor guruh — azoguruh ($-N=N-$) yo'qoladi, lekin ikkinchi xromofor guruh — xinoid halqasi paydo bo'ladi. Bu qaytar reaksiya bo'lib, qizil metiloranjga ishqor qo'shilsa, yana sariq metiloranj hosil bo'ladi. Shuningdek, metiloranjni geliantin ham deyiladi.

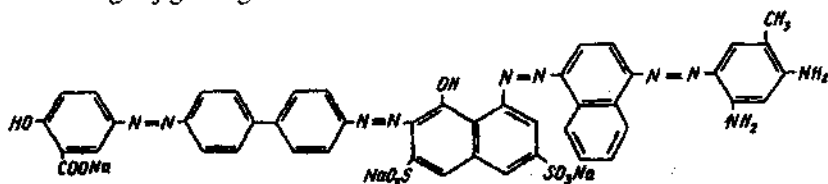
Monoazobo'yoqlarga aminoazobenzol $C_6H_5-N=N-C_6H_4-NH_2$ metil qizili $HOOC-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$ misol bo'la oladi. Bis-azobo'yoqlarga kongo qizili misol bo'la oladi, bu ham indikatordir. Bu bo'yoqni olish uchun diazotirlangan benzidninga naftion kislota ta'sir ettiriladi:



Bu bo'yoq kislotali muhitda xinoid tuzilishga o'tib ko'karadi:



Poliazoboyoqlarga misol tariqasida to'qimachilik sanoatida ishlatiladigan jigarrang 3CX ni keltirish mumkin:

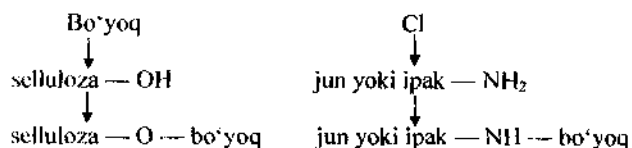


Azoboyoqlarni to'g'ridan-to'g'ri tolalarning o'zida sintez qilish mumkin. Bunda hosil bo'ladigan boyoq tola bilan juda mustahkam bog'langan bo'ladi. Diazotirlash va azobiriktirish jarayonlari sovitish bilan olib boriladi, shuning uchun bunday boyashni muzli boyash deyiladi.

Azoboyoqlar ipli gazlamalarni, jun, ipak, polimerlarni, sun'iy va sintetik tolalarni boyashda, boshqa boyoqlarga pigment sifatida qo'shishda ishlatiladi. Ba'zan boyoq tola bilan kimyoviy bog' hosil qiladi. Materialni to'g'ridan-to'g'ri boyoq eritmasiga botirib olish bilan boyash ham mumkin. Bunday boyoqlarni to'g'ri boyoqlar deyiladi. Tabiiy ipak va jun tolalari kislotali boyoqlar bilan to'g'ridan-to'g'ri boyaladi. Paxta tolasini to'g'ridan-to'g'ri boyash uchun u avval tannin bilan qayta ishlanadi, so'ng boyaladi. Bu boyoqlar kislotali to'g'ri boyoqlar deyiladi. Masalan, kongo qizili. Ba'zi holatlarda matoning boyog'ini mustahkamlovchi moddalar (protravalar) ishtirokida olib boriladi. Mustahkamlovchi moddalar boyash jarayonida ham material bilan, ham boyoq bilan bog' hosil qiladi. Bunday moddalar sifatida alyuminiy atsetat, temir xlorid, temir, xrom va qo'rg'oshin oksidlari ishlatiladi. Bir xil boyoq bilan turli mustahkamlovchilar ishtirokida matolarni har xil rangga boyash mumkin. Ba'zan tolalarni boyashda kub boyoqlar ham ishlatiladi. Bunda boyoq oldin qaytarilib, suvda eriydigan holatga keltiriladi, so'ng matoga shimdiriladi, keyin tola eritmadan olinib, ochiq havoda quritiladi. Natijada tolaga shimdirilgan boyoq havodagi

kislorod bilan oksidlanib, tola sirtida erimaydigan holatga o'tadi va rang hosil bo'ladi. Bunday boyash jarayoniga kub boyash deyiladi.

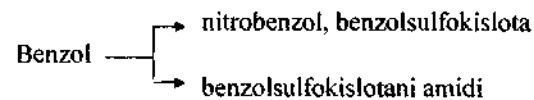
Boyoqlarga qo'yiladigan asosiy talab shuki, ular boyaladigan materiallar bilan mustahkam kovalent bog' hosil qilish xossasiga ega bo'lishi kerak. Bu boyoqlar faol boyoqlar deyilib, ulardagi harakatchang xlor atomi mato (paxta, jun va ipak tolalari)dagi faol markazlar — OH, — NH₂ va boshqa guruhlar bilan reaksiyaga kirishadi va kovalent bog' hosil bo'ladi.



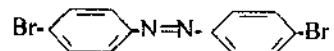
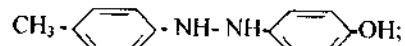
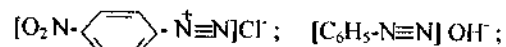
Faol boyoqlar bilan boyalgan materiallarning rangi ancha mustahkam bo'lib, yorug'likka, yuvishga va boshqa ta'sirlarga ancha chidamli bo'ladilar.

Savol va masalalar

1. Aromatik birikmalar deb qanday birikmalarga aytiladi?
2. Benzolning tuzilishi haqida tushuncha bering.
3. I va II tur o'rinbosarlariga misollar keltiring va orientatsiyasi qoidasini tushuntiring.
4. C₈H₁₀ — aromatik uglevodorodni hamma izomerini yozing va nomlang.
5. Quyidagi o'zgartirishni qanday bajarish mumkin?

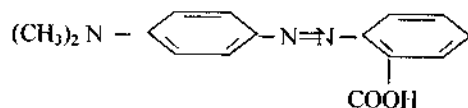
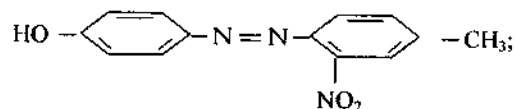


6. Anilindan n — amino — N, N' — dietilanilinni sintez qilish reaksiya tenglamasini yozing.
7. Diazobirikmalar deb qanday organik birikmalarga aytiladi va quyidagi birikmalarni nomlang:



8. Diazotirlovchi agentlarni hosil bo'lish reaksiya tenglamasini yozing va bittasi bilan anilinni diazotirlash reaksiya tenglamasini yozing.

9. Quyidagi azobo'yoqlar qaysi azo- va diazo- tashkil qiluvchilardan hosil bo'lgan:



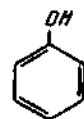
10. Auksoxrom va xromofor guruhlari deb qanday guruhlarga aytiladi? Misollar yozing. Benzoldan metiloranjni sintez qilish reaksiya tenglamasini yozing.

TARKIBIDA KISLOROD ATOMI BO'LGAN AROMATIK QATOR BIRIKMALARI

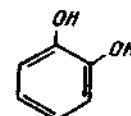
Tarkibida gidroksil guruhi bo'lgan aromatik oksibirikmalarga fenollar va aromatik spirtlar kiradilar. Gidroksil guruh benzol halqasiga bevosita bog'langan bo'lsa fenollar, agarda yon zanjirda bo'lsa, aromatik spirtlar deyiladi. Masalan, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$ fenol, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH}$ benzil spirti.

BIR ATOMLI FENOLLAR.

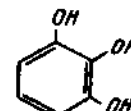
Gidroksil guruh soniga qarab, fenollar bir atomli, ikki atomli, uch atomli va hokazo bo'ladilar:



fenol
(oksibenzol)

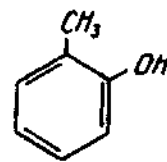


pirokatexin
(1,2-dioxybenzol)

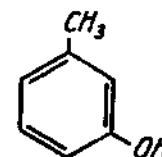


pirogallol
(1,2,3-trioxybenzol)

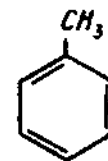
Fenollar asosan empirik nom bilan nomlanadi. Masalan: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$ fenol (yoki oksibenzol), $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ krezol. Krezolning uchta izomeri bor:



o-krezol

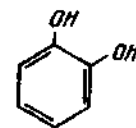


m-krezol

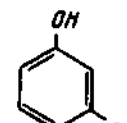


p-krezol

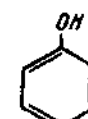
Ikki va uch atomli fenollarda ham uchta izomer bo'lishi mumkin.



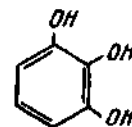
pirokatexin
(1,2-dioxybenzol)



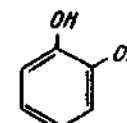
rezorsin
(1,3-dioxybenzol)



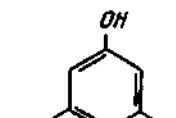
gidroxinon
(1,4-dioxybenzol)



pirogallol
(1,2,3-trioxybenzol)



oksigidroxinon
(1,2,4-trioxybenzol)

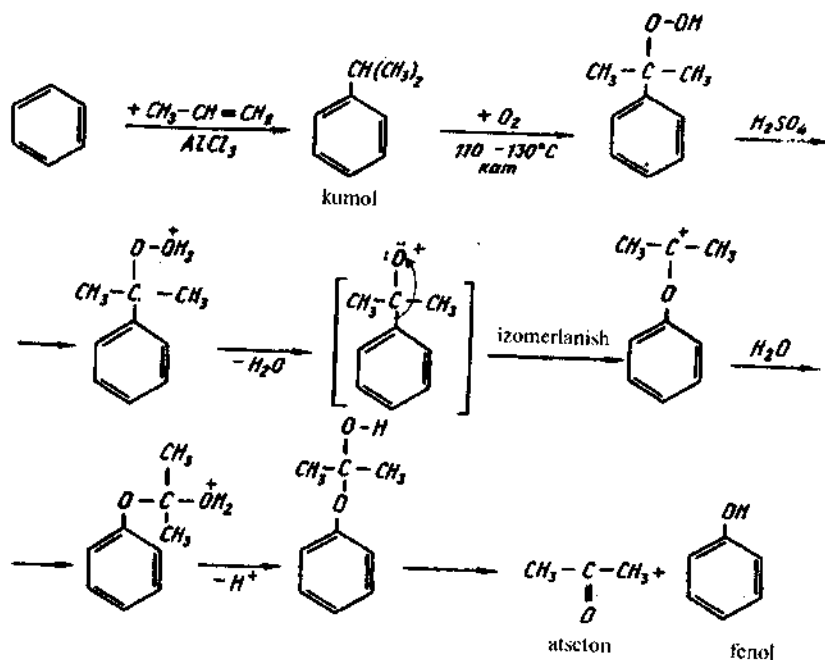


flogoglyusin
(1,3,5-trioxybenzol)

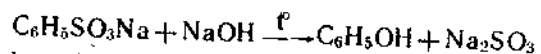
Olinish usullari

Fenol va uning gomologi — krezol toshko'mir smolasidan olinadi. Lekin fenolni asosan sun'iy usullardan foydalanib olish mumkin.

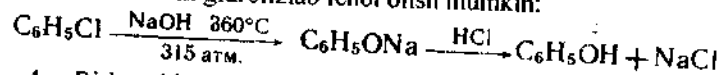
1. Izopropilbenzol (kumol)ni oksidlab olish mumkin. Buning uchun boshlang'ich xom ashyo sifatida benzol va propilen bilan alkillash reaksiya $AlCl_3$ ishtirokida olib boriladi, natijada izopropilbenzol olinadi. Uni oksidlanish jarayoni quyidagi sxema bo'yicha boradi:



2. Aromatik sulfokislotalarning tuzlarini ishqorlar solib qizdirish orqali olish mumkin:

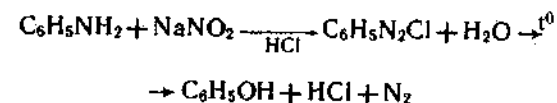


3. Xlorbenzolni gidrolizlab fenol olish mumkin:

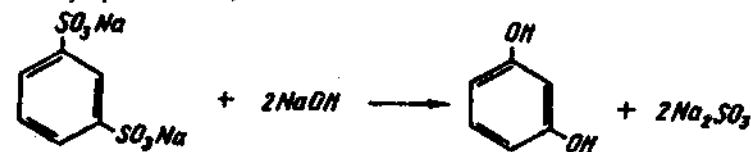


4. Birlamchi aromatik aminobirikmalarni diazotirib, so'ng

gidrolizlansa, fenol hosil bo'ladi:



5. Ikki va uch atomli fenollarni ham yuqoridagi usullardan foydalanib olish mumkin. Masalan, disulfokislotalarning tuzlarini ishqor bilan suyuqlantirish orqali rezorsin olish mumkin:



Fizik xossalari. Bir atomli fenollar o'ziga xos hidli kristall moddalar bo'lib, suvda yomon eriydilar, spirt, efir va benzolda yaxshi eriydi. OH guruh soni ortishi bilan ularning suvda eruvchanligi ortib boradi. Fenollar antiseptik xususiyatga ega, teriga tomsa kuydiradi. Ular asosan suv bug'i yordamida qayta haydab tozalanadi.

Kimyoviy xossalari. Fenollarning kimyoviy xossalari ulardagi OH guruh va benzol halqasi bilan belgilanadi. Fenol gidroksilidagi kislorodning umumlashmagan elektron jufti benzol halqasining π -elektronlari bilan ta'sirda bo'ladi. Natijada gidroksilidagi vodorod atomi proton ko'rinishida ajralib chiqib, fenolyat-ionini hosil qiladi:

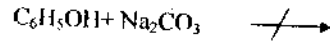


Demak, fenol kuchli kislotali xususiyatga ega ekan. Uning $pK_a=10$ teng. Shuning uchun fenolni karbol kislota deb ham yuritiladi. Fenolning kislotali xossasi undagi o'rinbosarlarning turiga ham bog'liqdir. Agarda yadroda kuchli elektronoakseptor o'rinbosarlar bo'lsa, fenol gidroksilning kislotalilik kuchi yana ham ortadi. Masalan, trinitrofenol (pikrin kislota)ning kislotalilik kuchi xlorid kislotanikiga tenglashadi, ya'ni uning $pK_a=0.4$ ga teng. Shuning uchun fenol ishqor bilan reaksiyaga kirishib,

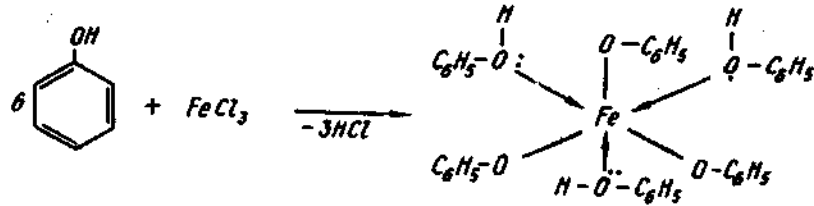
tuzlar—fenolatlar hosil qiladi:



Fenol kislotaga xossasiga ega bo'lgani bilan natriy karbonatdan CO_2 siqib chiqara olmaydi:



Fenollar temir xlorid bilan kompleks birikma hosil qilib, binafsha rangni beradi. Bu fenollarga xos reaksiyasidir:

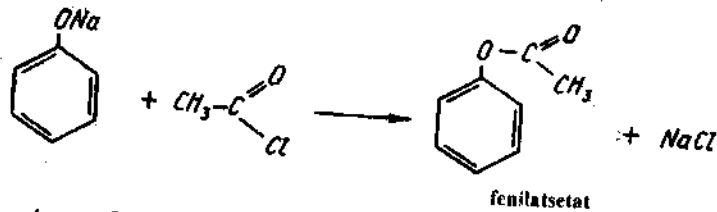


Fenolda I guruh o'rinbosari OH bo'lgani uchun benzolga nisbatan ancha faol reaksiyaga kirishadi:



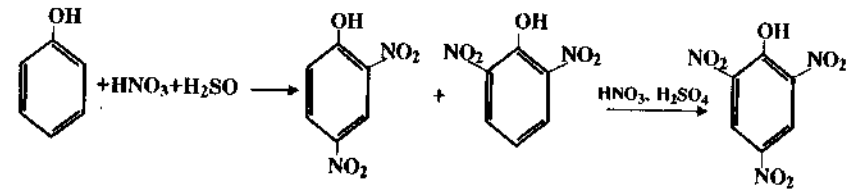
2,4,6-tribromfenol

Fenolning murakkab efirlari ham ma'lum. Ularni olish uchun fenolyatlarga organik kislotalarning anhidridlari yoki xloranidridlari ta'sir ettiriladi:

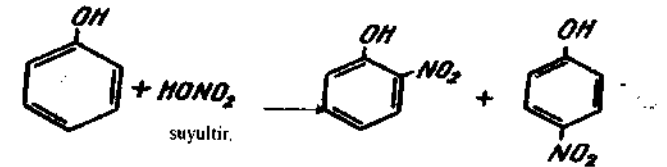


Agar fenolga konsentrlangan nitrat kislotani sulfat kislotaga

ishtirokida ta'sir ettirilsa, 2,4,6-trinitrofenol — pikrin kislotaga hosil bo'ladi:

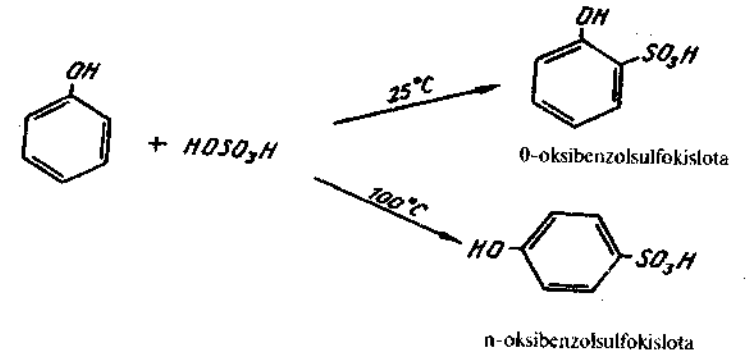


Agar fenolga suyultirilgan HNO_3 ta'sir ettirilsa, o- va n-nitrofenollar hosil bo'ladi:

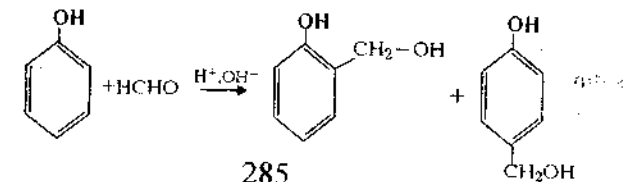


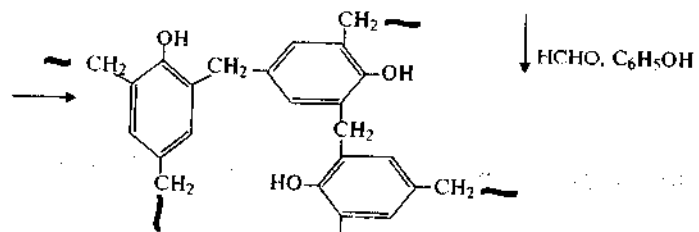
2,4,6-trinitrofenol kristall modda bo'lib, 120°C da suyuqlanadi, asosan mudofaa maqsadlarida ishlatiladi.

Fenolga sulfat kislotaga ta'sir ettirilsa, temperaturaga qarab o- yoki n-oksibenzolsulfokislotaga hosil bo'ladi:

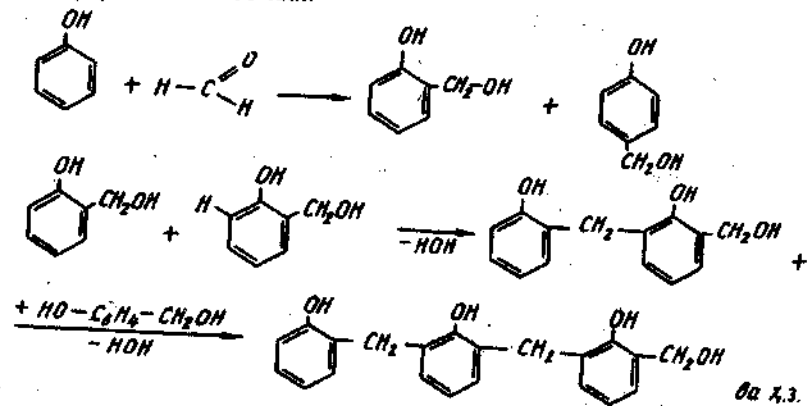


Fenolga xos reaksiyalardan biri polifenolformaldegid — bakelit smolasining olinishi reaksiyasidir. Fenol va formaldegid ishqoriy yoki kislotali sharoitda yuqori molekular moddani hosil qiladi:

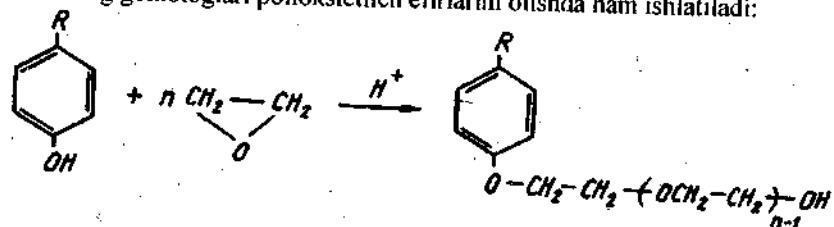




Oddiy haroratda molekullarning o'zaro reaksiyaga kirishishi chiziqli yo'nalishda bo'ladi:

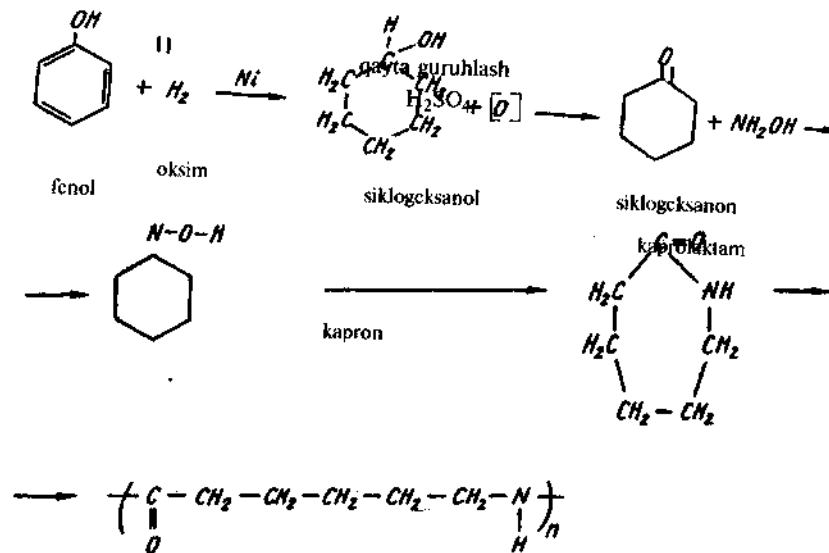


Bu issiqqa chidamli polimerni hosil qilish uchun fenol va chumoli aldegid 7:6 nisbatda olinadi. Bu polimer, asosan izolator sifatida ishlatiladi. Fenolning gomologlari polioksietilen efirlarini olishda ham ishlatiladi:

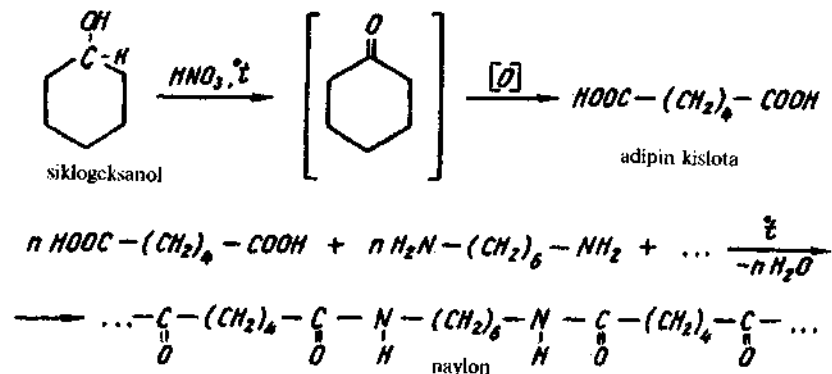


Bu efirlar sirt-faol modda xossalriga ega bo'lib, asosan OP-4, OP-7, OP-10, OP-20 ko'rinishlari ma'lumdir. Bu yerda 4, 7, 10 raqamlari etilen oksidning mollar sonini bildiradi. OP-7, OP-10 lar to'qimachilik sanoatida keng qo'llaniladi.

Fenol kimyo sanoatida sun'iy tola — kapron olishda ham ishlatiladi:

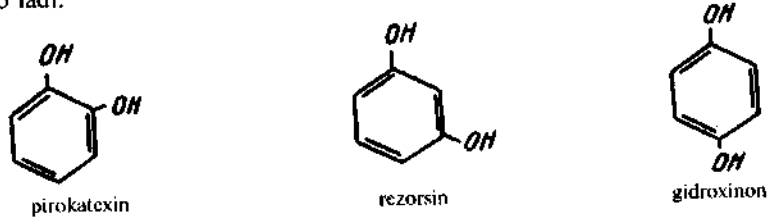


Naylon tolasini olish uchun siklogeksanolni oksidlab, adipin kislota hosil qilinadi. Keyin bu kislota geksametilendiamin bilan polikondensatsiyalash reaksiyasiga kiritiladi:



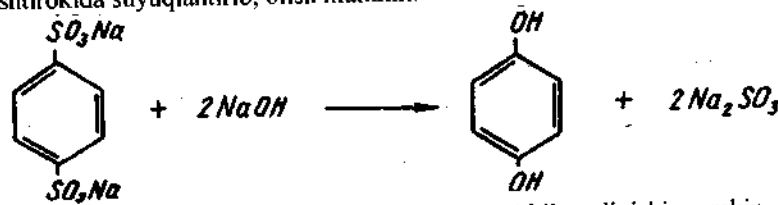
IKKI ATOMLI FENOLLAR

Ikki atomli fenollar dioksimbenzollar deyiladi. Ular gidroksil guruhining joylashishiga qarab orto, meta va para izomerlariga ega bo'ladi:



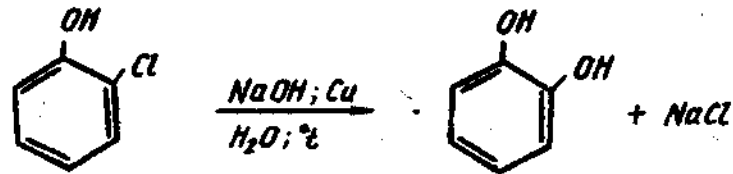
Olinishi

Ikki atomli fenollarni benzolsulfokislotalarning tuzlarini ishqorlar ishtirokida suyuqlantirib, olish mumkin:

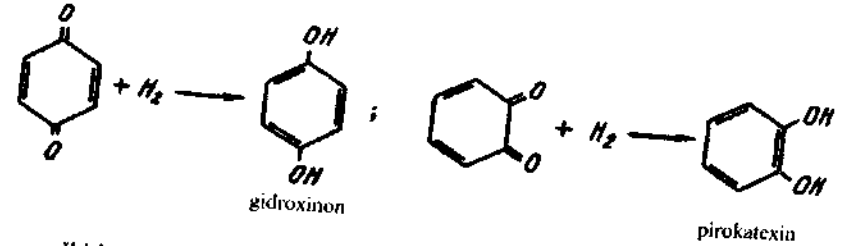


Orto va meta izomerlar ham xuddi shu usul bilan olinishi mumkin.

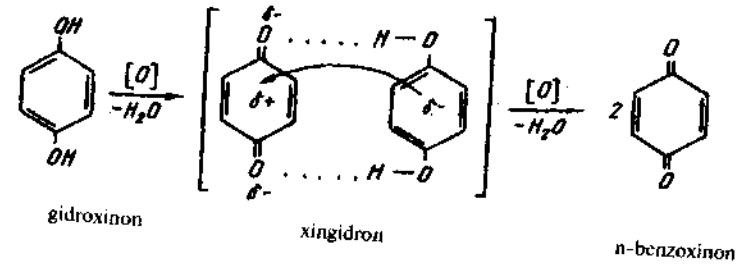
Orto xlorfenolga yuqori temperaturada mis tuzlari ishtirokida ishqor ta'sir ettirib, ham ikki atomli fenol olish mumkin:



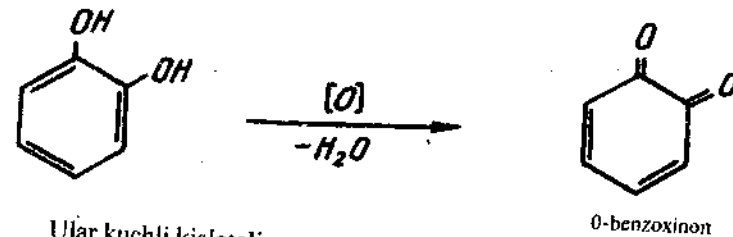
Shuningdek, ular benzoxinonlarni vodorod bilan qisman qaytarib ham olinishi mumkin:

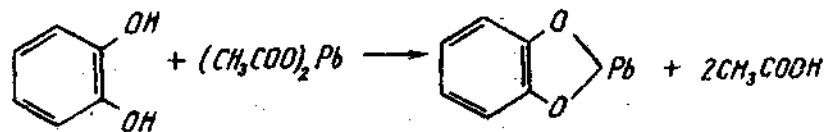


Ikki atomli fenollar qattiq kristall moddalar bo'lib, suvda yaxshi eriydilar, bir atomli fenollarga nisbatan ancha kuchli kislotali xossaga ega. Oson oksidlanadi va kuchli qaytaruvchi hisoblanadi. Gidroxinon oksidlanganda *p*-benzoxinon (yoki sodda xinon) ga aylanadi. Bu oksidlanish reaksiyasi oraliq mahsulot — xingidron, ya'ni benzoxinonni gidroxinon bilan hosil qilgan kompleks (π -kompleks)ning hosil bo'lishi bilan boradi:

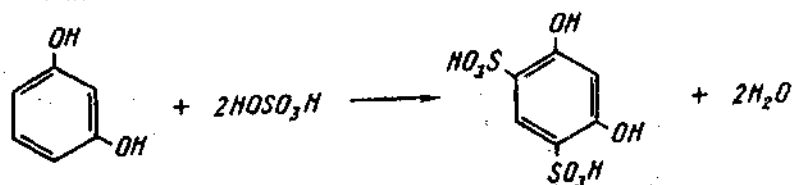


Pirokatexin oksidlanganda *o*-benzoxinon hosil bo'ladi:





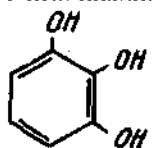
Rezorsin vodorodi hisobiga almashinish reaksiyasiga ham oson kirishadi:



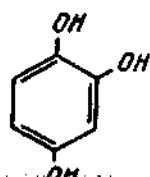
1,3-dioksi-4-6-disulfobenzol

UCH ATOMLI FENOLLAR

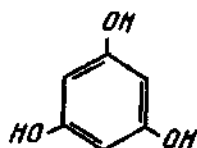
Gidroksil guruhining joylashgan o'rniga qarab har xil izomerlari bo'lishi mumkin:



piragallol

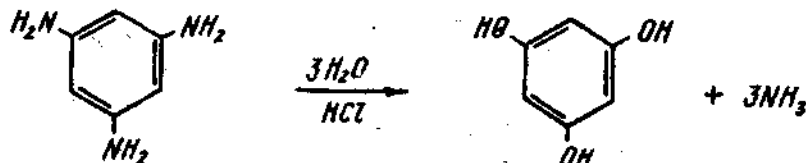


oksigidroxinon

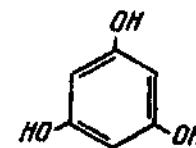


floroglyusin

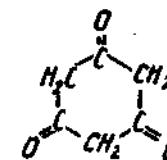
Floroglutsin sim — triaminbenzolni kislotali muhitda qizdirish bilan suv ta'sir ettirib olinadi:



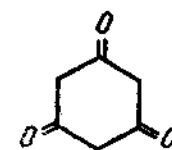
Floroglutsin ikki xil tautomer ko'rinishda bo'lishi mumkin:



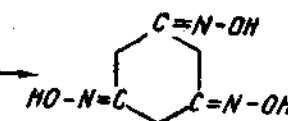
enol



keton

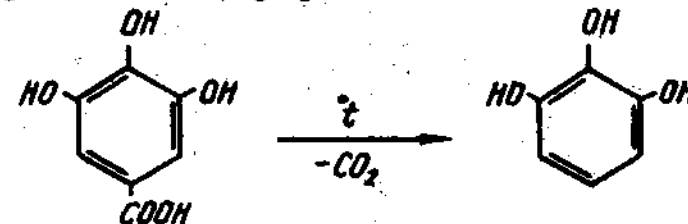


+ 3NH₂OH



siklogeksantrioksim

Piragallol tabiatda uchraydigan gal kislotasini dekarboksillab olinadi:



Ayrim vakillari

Fenol — C₆H₅—OH, kristall modda, 43°C da suyuqlanadi, havoda ochiq turganida rangi o'zgaradi. Suv bilan kristallgidrat hosil qiladi. Teriga tushsa, uni kuydiradi. Fenolorganik sintezda juda katta ahamiyatga ega. Undan har xil bo'yoqlar olishda, polimerlar, plastmassalar, dorivor preparatlar va portlovchi moddalarni tayyorlashda foydalaniladi.

Pirokatexin (1, 2- dioksibenzol) kristall modda, 104°C da suyuqlanadi, o'simliklar tarkibida uchraydi. U organik sintezda dastlabki mahsulot va suratkashlikda proyavitel (ochiltirgich) sifatida ishlatiladi.

Rezorsin — (1,3- dioksi-benzol) kristall modda, 118°C da suyuqlanadi. Asosan suratkashlikda proyavitel sifatida ishlatiladi.

Gidraxinon (1,4-dioksibenzol) kristall modda, 170°C da

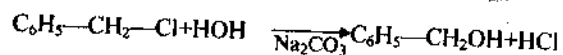
suyuqlanadi. Tabiatda o'simliklar tarkibida uchraydi. U ham suratkashlikda proyavitel sifatida ishlatiladi.

Piragallo (1,2,3-trioksibenzol) kristall modda, 132°C da suyuqlanadi. Havodagi va gazlar aralashmasidagi kislorod miqdorini aniqlashda piragalloning ishqoriy eritmasi ishlatiladi. Bunday ishqoriy eritma havoda ochiq turgan vaqtida kislorodni yutib, turli xil moddalar hosil qiladi, natijada tezda qorayib qoladi. Undan tashqari, piragallo tibbiyotda va bo'yoq sanoatida ishlatiladi.

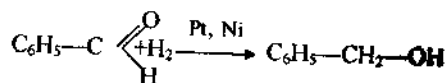
Pikrin kislota (2, 4, 6-trinitrofenol) sariq rangli kristall modda, 122°C da suyuqlanadi. Kuchli kislota xossasiga ega, pKa=0,38, kuchli portlovchi.

AROMATIK SPIRTLAR

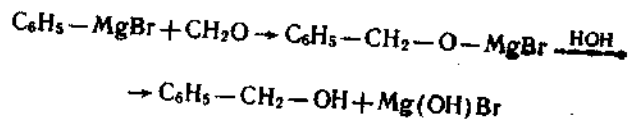
Aromatik spirtlarda gidroksil guruh yon zanjirda joylashgan bo'ladi. Ularning birinchi vakili benzil spirtidir: C₆H₅-CH₂-OH. Bu spirt α-spirt ham deyiladi, chunki OH guruh benzol halqasiga nisbatan α-holatda joylashgan bo'ladi. β-spirtga misol tariqasida β-feniletill spirti C₆H₅-CH₂-CH₂-OHni keltirish mumkin. Uni sistematik nomenklaturada 2-feniletanol ham deyiladi. Sanoatda benzil spirti aromatik galogenli hosilalarni gidrolizlab olinadi:



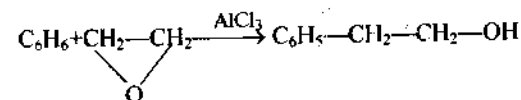
Benzil spirti benzaldegidni qaytarib olinadi:



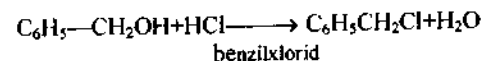
Grinar reaktivining formaldegid bilan reaksiyasi natijasida hosil bo'lgan mahsulotni gidrolizlab, aromatik spirt olish mumkin:



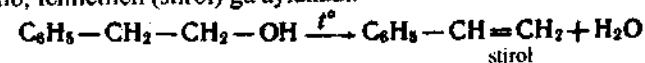
Sanoatda benzol va etilenoksididan katalizator yordamida β-feniletill spirti olinadi:



Aromatik spirtlar suyuq yoki kristall holatda bo'lib, tabiatda asosan efir moylari tarkibida uchraydi. Kimyoviy xossasi jihatidan ochiq zanjirli spirtlarga o'xshash. Benzil spirtiga xlorid kislota ta'sir ettirilsa, OH guruh galogenga almashinadi:



β-aromatik spirtlar qizdirish natijasida o'zidan bir molekula suvni yo'qotib, feniletill (stiro) ga aylanadi:

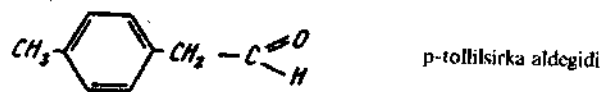
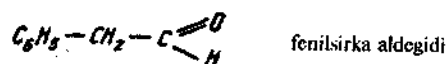
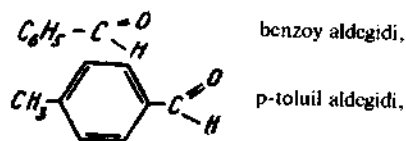


Benzil spirti suyuqlik, 206°C da qaynaydi, uning efirlari atir va upa-elik tayyorlashda ishlatiladi.

β-feniletill spirti suyuqlik, 219°C da qaynaydi, atir va upa-elik ishlab chiqarishda hidlarning turg'unligini oshirishda ishlatiladi.

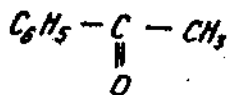
AROMATIK ALDEGID VA KETONLAR

Benzol halqasida yoki yon zanjirida aldegid $\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ guruhi bo'lgan organik birikmalar aromatik aldegidlar deyiladi. Masalan:

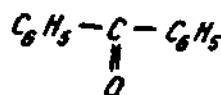


Karbonil guruhi aromatik radikal va alifatik radikal yoki ikkita aromatik radikal bilan bog'langan organik birikmalarga aromatik ketonlar deyiladi.

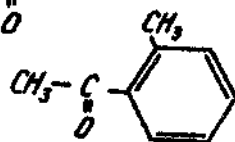
metilfenilketon yoki atsetofenon



difenilketon yoki benzofenon



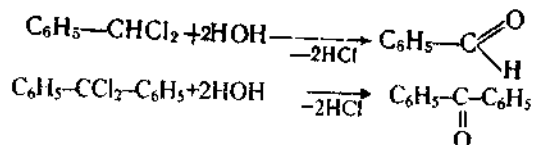
metilortotolilketon



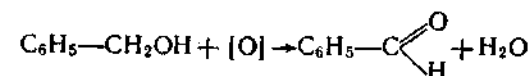
Olinish usullari

Aromatik aldegid va ketonlarni quyidagi reaksiyalardan foydalanib olish mumkin:

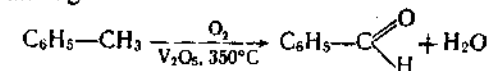
1. Aromatik digalogenli hosilalarni gidrolizlab olinadi:



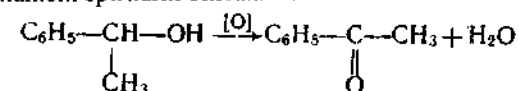
2. Aromatik spirtlarni oksidlab olinadi:



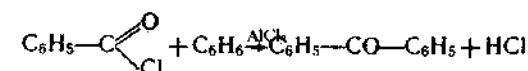
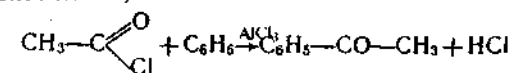
3. Aromatik uglevodorodlarni selektiv oksidlab olinadi:



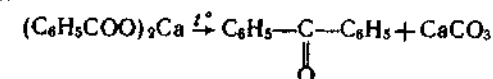
4. Ikkilamchi spirtlarni oksidlab aromatik keton olinadi:



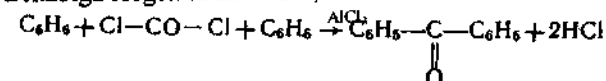
5. Aromatik ketonlarni Fridel-Krafts reaksiyasidan foydalanib yoki karbon kislotalarni xlorangidridi bilan aromatik birikmalarni $AlCl_3$ ishtirokida kondensatlab, olish mumkin:



6. Aromatik kislotalarning ikki valentli tuzlarini piroliz qilib keton olish mumkin:



7. Benzolga fosgen ta'sir ettirib, keton olinadi.

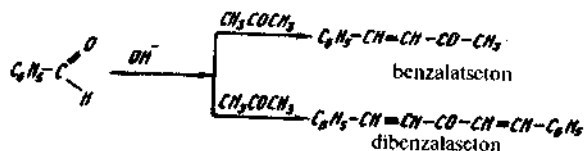
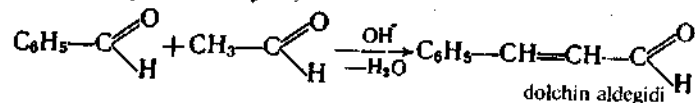


Fizik xossalari. Aromatik aldegidlar suvda kam eriydigan, achchiq bodom hidli suyuqlikdir. Aldegid guruh benzol halqasidan uzoqlashgan sari uning hidi o'tkirlashadi.

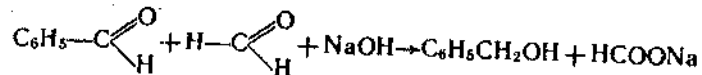
Aromatik ketonlar suyuq yoki qattiq moddalar, suvda erimaydi, juda xushbo'y hidga ega.

Kimyoviy xossalari. 1. Aromatik aldegidlar o'zining faolligi bo'yicha alifatik aldegidlarga o'xshash bo'lib, oksidlanish, birikish, almashinish reaksiyalariga kirishadilar, lekin aldol kondensatsiyalanish reaksiyasiga kirishmaydilar. Chunki ularda aldegid guruhi metil yoki

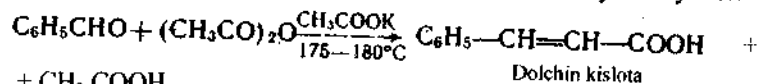
metilen guruhi bilan bog'lanmagan. Shunga qaramay, aromatik aldegidlar alifatik qatoridagi aldegid va ketonlar bilan kondensatsiya reaksiyasiga kirishadilar (Klayzen reaksiyasi).



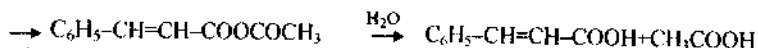
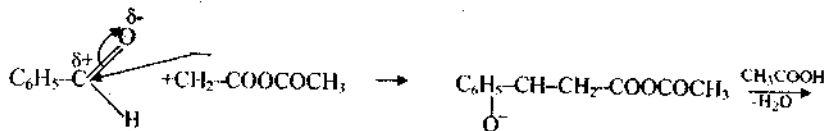
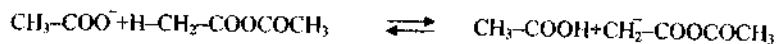
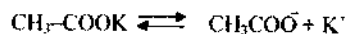
2. Aromatik aldegidlar Kannissaro reaksiyasiga kirishadilar. Ya'ni ularga ishqor solib qizdirilsa, oksidlanish va qaytarilish reaksiyasi borib, spirt va kislotani hosil bo'ladi.



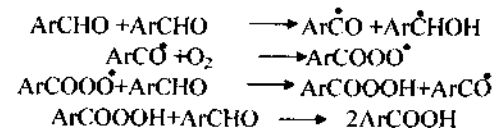
3. Aromatik aldegidlar kislotani angidridi bilan reaksiyaga kirishib, to'yinmagan kislotani hosil qiladilar. Buni Perkin reaksiyasi deyiladi:



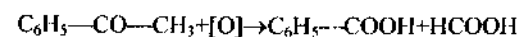
Perkin reaksiyasining mexanizmi quyidagicha:



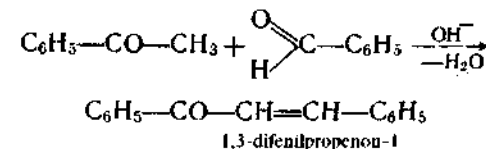
4. Aromatik aldegidlar turishi bilan havodagi kislorod bilan oson oksidlanadi. Oksidlanishni metall tuzlari tezlashtiradi. Oksidlanish zanjirli radikal xarakterga ega.



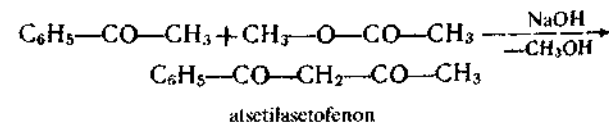
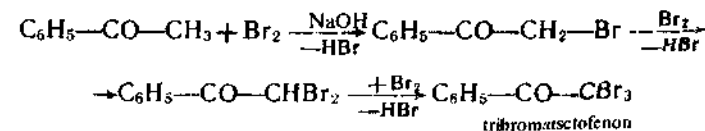
5. Alifatik aromatik ketonlar ham ochiq havoda xuddi shunday oson oksidlanadilar:



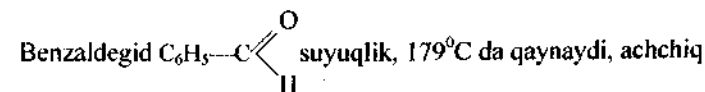
6. Aromatik aldegidlar va aromatik ketonlar Klayzen reaksiyasiga kirishib, α , β -to'yinmagan ketonlarni hosil qiladi:



7. Arilalifatik ketonlarda karbonil guruhi yonida turgan metil radikal vodorodi ancha qo'zg'aluvchan bo'lgani uchun ular oson galogenlanadi, oksidlanadi, kondensatlanadi va hokazo:



Ayrim vakillari



danak ta'miga ega, hidli. Asosan bo'yoq ishlab chiqarishda va organik moddalar sintezida ishlatiladi.

Dolchin aldegidi $C_6H_5-CH=CH-\overset{O}{\parallel}C-H$ suyuqlik, $152^{\circ}C$ da

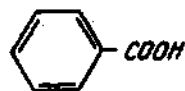
qaynaydi, atir va upa-elik tayyorlashda ishlatiladi.

Atsetofenon — $C_6H_5-COCH_3$, $20^{\circ}C$ da suyuqlanadi, $202^{\circ}C$ da qaynaydi, suvda erimaydi, ko'zni achishtiradi, atir va upa-elik tayyorlashda ishlatiladi.

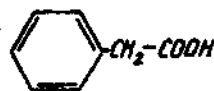
Benzofenon $C_6H_5-CO-C_6H_5$ kristall modda bo'lib, atir va upa-elik tayyorlashda ishlatiladi.

AROMATIK KARBON KISLOTALAR

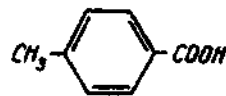
Aromatik uglevodorodlar vodorodlarini karboksil ($-COOH$) guruhiga almashgan organik birikmalarga aromatik kislotalar deb aytiladi. Karboksil guruhni soniga qarab aromatik kislotalar bir, ikki va h.k. ko'p asosli bo'lishi mumkin.



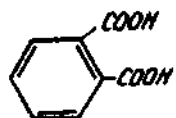
benzoy kislota



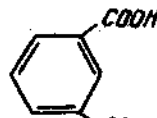
fenilsirka kislota



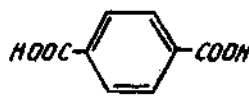
p-toluol kislota



ftal kislota



izoftal kislota

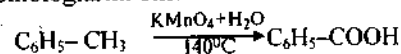


tereftal kislota

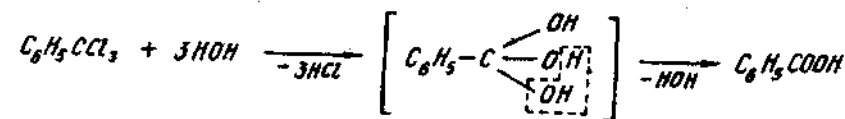
Olinish usullari

Bir asosli aromatik kislotalar ham alifatik karbon kislotalarni olish usullaridan foydalanib olinadi:

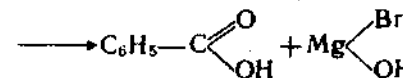
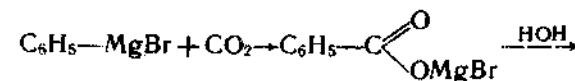
1. Benzol gomologlarini oksidlab olinadi.



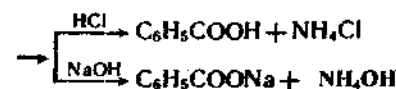
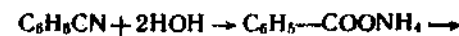
2. Benzotrikloridni gidrolizlab olinadi:



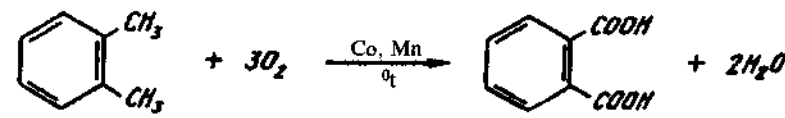
3. Magniyorganik birikmalarga karbonat angidridini ta'sir ettirib, gidrolizlab olish mumkin:



4. Aromatik nitrillarni gidrolizlab olinadi:

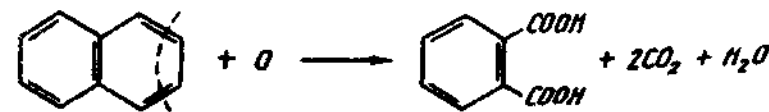


5. Ikki asosli kislotani olish uchun ksitollarni oksidlash kerak:



ftal kislota

6. Naftalinni oksidlab ham ftal kislotani olish mumkin:

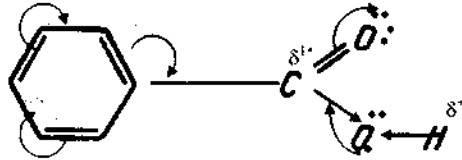


ftal kislotasi

Fizik xossalari. Aromatik karbon kislotalar kristall modda bo'lib, sovuq suvda yomon eriydi, lekin issiq suvda, efirda, spirtida yaxshi eriydi. Ularning suyuqlanish va qaynash temperaturalari alifatik kislotalarnikidan

yuqori. Benzoy kislotada suv bug'ini yordamida haydaladi.

Aromatik kislotalar alifatik kislotalarga qaraganda kuchli hisoblanadi. Buning sababi, benzoy kislotadagi benzol halqasi elektrofil tabiatiga ega bo'lganligi uchun elektron benzol halqasi tomon siljigan bo'ladi:



Natijada karboksil guruhidagi H atomi oson dissotsilanadi va hosil bo'lgan aromatik kislotada anion elektronoakseptor bo'lgan fenil radikali ta'sirida ancha turg'unroq bo'ladi. Benzol halqasidagi o'rinbosarlar benzoy kislotaning kuchiga katta ta'sir ko'rsatadi. Agar benzoy kislotada para yoki meta holatdagi vodorod birinchi tur o'rinbosarlarga almashgan bo'lsa, u holda kislotada kuchi kamayadi, orto holatda almashgan bo'lsa, kuchi ortadi. Agarda benzol halqasida ikkinchi tur o'rinbosarlar bo'lsa, kislotada kuchi meta va orto holatda ortadi, para holatda esa kamayadi, $K_a = 6 \cdot 10^{-5}$.

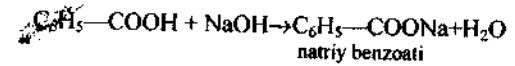
5-jadval

Benzoy kislotada hosilalarning kislotada konstantalari

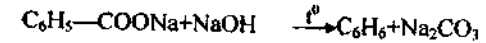
O'rinbosarlar	Dissotsiatsiya konstantasi, $K_a = 10^{-5}$		
	<i>o</i> - izomer	<i>m</i> - izomer	<i>p</i> - izomer
CH ₃	12,4	5,4	3,3
N ₂	670	32	3,6
Cl	120	16,1	10,3
NH ₂	1,6	1,9	1,4

Kimyoviy xossalari. Aromatik kislotalar kimyoviy reaksiyalarga, asosan karboksil guruhidagi H va OH hisobiga va benzol halqasidagi H hisobiga kirishib, har xil tuzlarni, anhidridlar, xlorangidridlar, amidlar va boshqa hosilalarni hosil qiladilar.

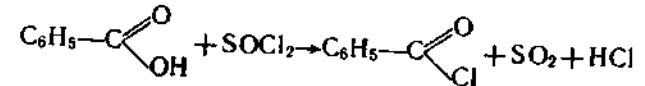
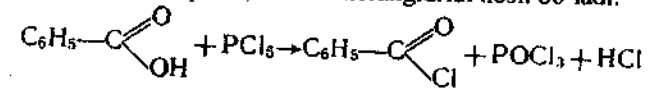
1. Tuz hosil qilish reaksiyasi. Aromatik kislotalar ishqor yoki asoslar bilan reaksiyaga kirishib, tuzlar hosil qiladilar:



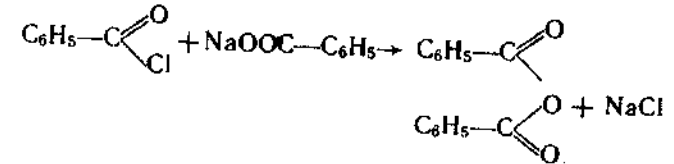
Hosil bo'lgan tuzni natriy ishqori bilan qizdirsak, benzol hosil bo'ladi:



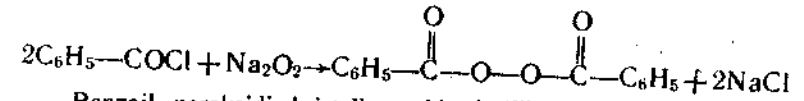
2. Xlorangidrid va anhidridning hosil bo'lishi. Aromatik kislotalarga PCl₅ yoki SOCl₂ ta'sir qilsak, kislotada xlorangidridi hosil bo'ladi:



Xlorangidridlar aromatik kislotada tuzlari bilan o'zaro ta'sir ettirilsa, kislotada anhidridi hosil bo'ladi:

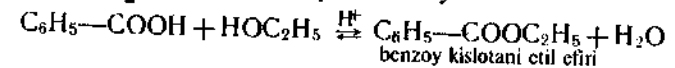


Benzoil xloridga natriy peroksid ta'sir ettirilganda benzoil peroksidi hosil bo'ladi.



Benzoil peroksidi kristall modda bo'lib, asosan polimerlanish reaksiyasida boshlagichdir, ya'ni polimerlanish reaksiyasini boshlab beruvchi sifatida ishlatiladi.

3. Murakkab efirlarni hosil qilish reaksiyasi.

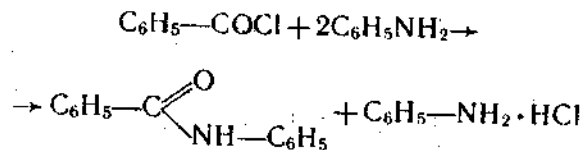


Agarda benzoy kislotada orto holatdagi H biron-bir o'rinbosarga almashgan bo'lsa, eterifikatsiya reaksiyasi tezligini birmuncha kamaytiradi. Ikkala orto holat band bo'lsa, eterifikatsiya reaksiyasi mutlaqo ketmaydi. Chunki bunda fazoviy qiyinchilik sodir bo'ladi, ya'ni

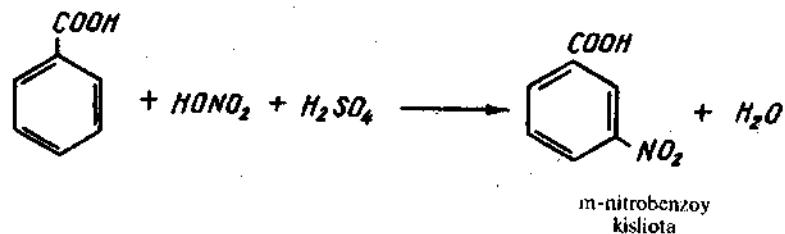
ikki yonda turgan o'rinbosarlar karboksil guruhga reagent molekulasini yaqinlashtirmaydi, natijada eterifikatsiya reaksiyasi ketmaydi.

4. Amidlarni hosil qilish.

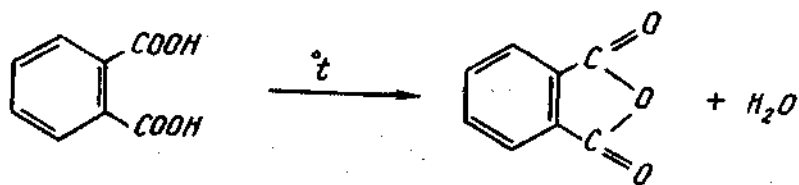
Amidlarni olish uchun aromatik kislotalarga yoki xlorangidridlarga aminobirikmalar ta'sir ettiriladi:



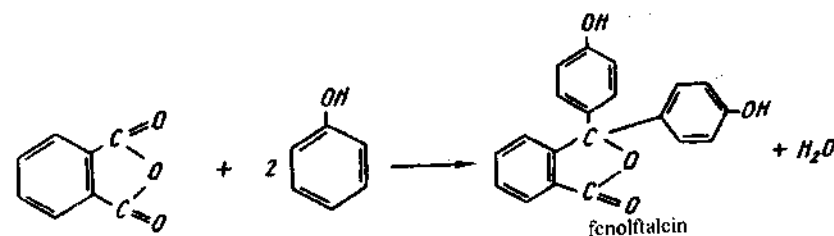
5. Agar aromatik kislotalarga nitrolovchi aralashma ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) ta'sir ettirilsa, meta-nitrobenzoy kislota hosil bo'ladi:



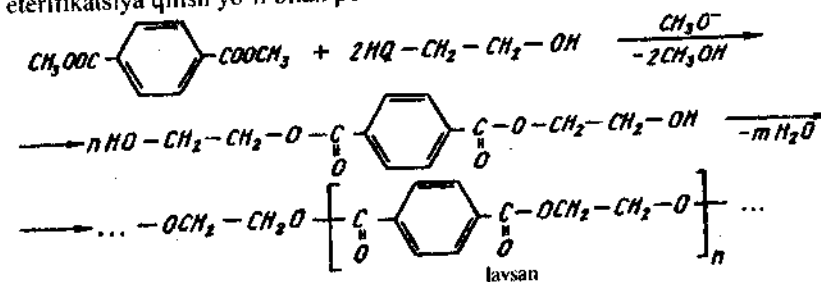
6. Ikki asosli aromatik kislotalardan o-ftal kislotani qizdirsak, ftal angidridi hosil bo'ladi:



Ftal angidridi ignasimon kristall bo'lib, 132°C da suyuqlanadi. Izoftal va tereftal kislotalar bunday angidrid hosil qilmaydi. Ftal angidrid fenol bilan kondensatsiyalanish reaksiyasiga kirishib, fenolftalein hosil qiladi:



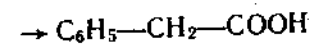
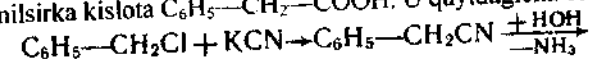
Tereftal kislota etilenglikol bilan reaksiyasi natijasida polietir sun'iy tola — lavsan hosil qiladi. Buning uchun dimetiltereftalatni qayta eterifikatsiya qilish yo'li bilan polietiltereftalat—lavsan olinadi:



Ayrim vakillari

Benzoy kislota $\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}$ oq kristall modda, $121,5^\circ\text{C}$ da suyuqlanadi. Sovuq suvda kam eriydi, issiq suvda, spirtida va efirda juda yaxshi eriydi. U asosan bo'yoq ishlab chiqarishda va oziq-ovqat mahsulotlarini konservalashda ishlatiladi.

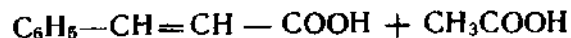
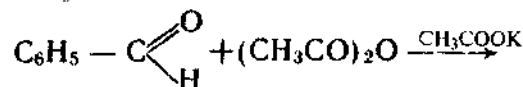
Fenilsirka kislota $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—COOH}$. U quyidagicha olinadi:



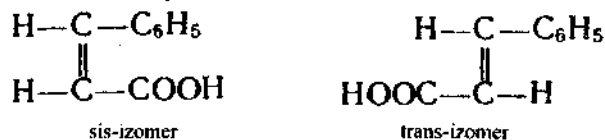
Fenilsirka kislota kristall modda bo'lib, 78°C da suyuqlanadi, benzoy kislota nisbatan kuchsizroq. Bu kislota va uning efilari atir-upa tayyorlash sanoatida ishlatiladi.

Dolchin kislota $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH—COOH}$ to'yinmagan bir asosli kislota bo'lib, efir holida efir moylari, smolalar va balzam tarkibida

uchraydi. Sanoatda dolchin kislota benzilidenatseton — $C_6H_5-CH=CH-COCH_3$ ni oksidlab olinadi:



Mazkur kislolaning *sis* va *trans*-izomerlari bo'ladi: u

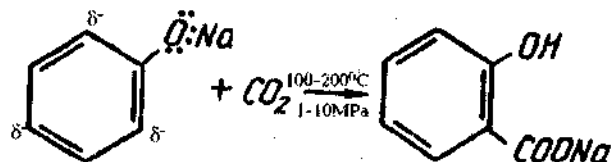


Sis — dolchin kislota 133°C da, *trans*-dolchin kislota 57°C da suyuqlanadigan kristall moddalar. Ularning metil va fenil efirlari xushbo'y hidli moddalar sifatida ishlatiladi.

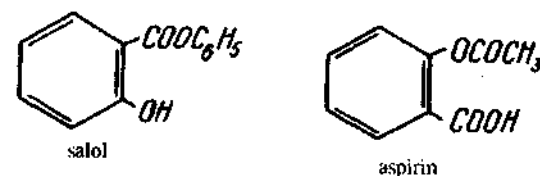
Salitsil kislota *o*-oksibenzoy kislota — $HO-C_6H_4-COOH$. Salitsil kislota tabiatda majnun tol bargida va ildizida uchraydi.

Tol daraxtining lotincha nomi *Salix* deb ataladi. Shuning uchun salitsil kislotani majnun tol kislota deb ham yuritish mumkin. Sanoatda salitsil kislota natriy fenolatni karbonat angidrid bilan avtoklavda 1-10 MPa bosimda qizdirib (100-200°C) olinadi:

Hosil bo'lgan tuzga xlorid kislota ta'sir ettirilsa, salitsil kislota hosil bo'ladi. Salitsil kislota — *o*-oksibenzoy kislota kristall modda bo'lib, 159°C da suyuqlanadi.

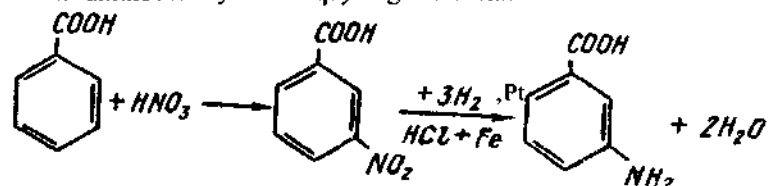


U benzoil kislotadan ancha kuchli, uning kislota konstantasi $K_a = 1,05 \cdot 10^{-3}$ ga teng. $FeCl_3$ bilan salitsil kislota fenol guruh hisobiga siyohrangga bo'yaladi. U organik sintezda, anilin bo'yog'ini olish sanoatida va tibbiyotda har xil dorilar (*salol* va *aspirin*) tayyorlashda ishlatiladi:



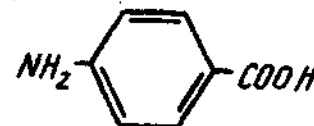
Antranil kislota — *o*-aminobenzoy kislota $NH_2-C_6H_4-COOH$ — kristall modda, 145°C da suyuqlanadi. Asosan har xil bo'yog'larni olishda va organik sintezda ishlatiladi. Undan indigo bo'yog'i olinadi.

m-aminobenzoy kislota quyidagicha olinadi:

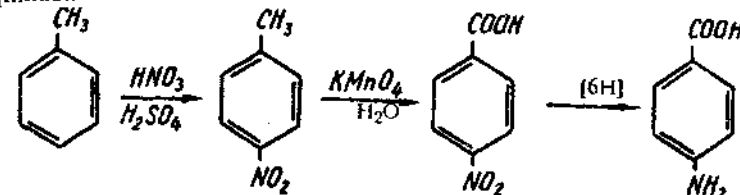


Asosan bo'yog' olish sanoatida ishlatiladi.

p-Aminobenzoy kislota



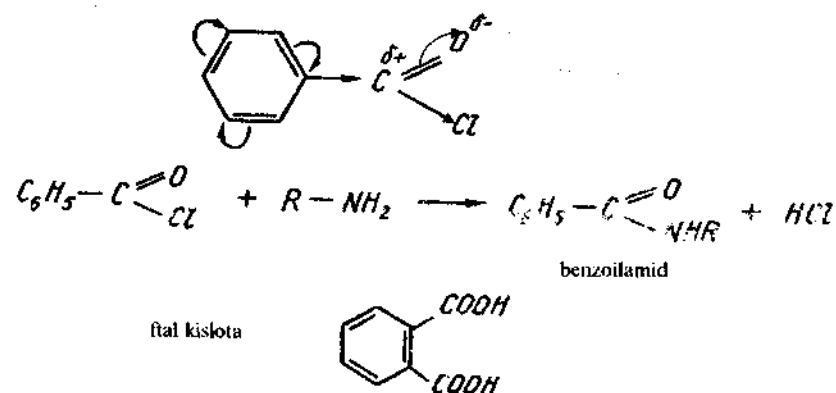
rangsiz kristall modda. Uni quyidagi reaksiya yordamida toluoldan sintez qilinadi:



p-Aminobenzoy kislota asosida tibbiyotda foydalaniladigan anestezin $H_2N-C_6H_4-COOC_2H_5$ (*p*-aminobenzoy kislotaning etil efiri), novokain $NH_2-C_6H_4-COOCH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2 HCl$ (*p*-aminobenzoy kislotaning dietilaminoetil efirining xlorid kislotali tuzi) larni sintez qilishda ishlatiladi.

Benzoilxlorid $C_6H_5-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown Cl \end{array}$ suyuqlik, 197°C da qaynaydi.

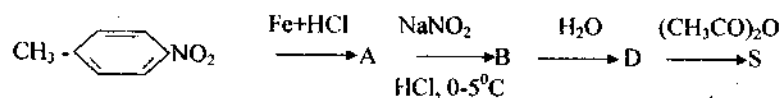
Atsilovchi agent sifatida ishlatiladi. Benzoilxlorid alifatik kislotalarning xlorangidridlariga nisbatan kimyoviy reaksiyaga kuchsizroq kirishadi. Bunga asosiy sabab benzol halqasidagi π -elektronlar bulut zichligini uglerod tomon siljishi natijasida uglerodning musbat zaryadlanishi bo'lsa kerak:



rangsiz kristall modda, 220°C da suyuqlanadi, suvda kam eriydi. Uning angidridi va murakkab efirlari kimyo sanoatida keng qo'llaniladi. Tereftal kislota HOOC-C₆H₄-COOH—kristall modda, 300°C da quruq haydaladi. Kavsharlangan kapilyarda 300°C da suyuqlanadi. Suvda va organik erituvchilarda kam eriydi.

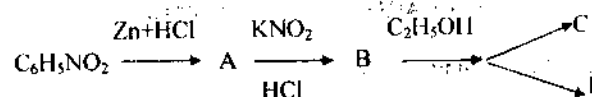
Savol va masalalar

1. C₇H₈O tarkibga to'g'ri keladigan hamma fenollarni tuzilish formulasini yozing.
2. Quyidagi o'zgarishni qanday bajarish mumkin:

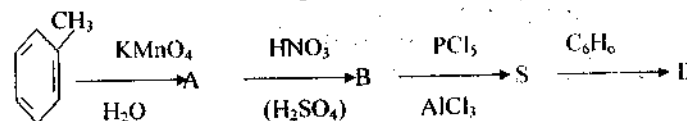


3. Aromatik spirtlarni fenollardan qanday farqi bor? Ularni NaOH bilan reaksiyasini yozing.
4. Quyidagi o'zgarishni amalga oshiring va oraliq mahsulotlarni

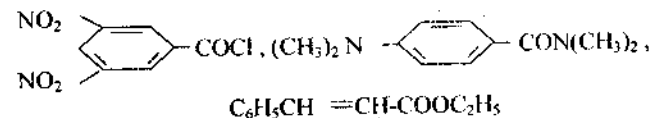
nomlang:



5. C₈H₈O tarkibga to'g'ri keladigan aromatik aldegid va ketonlarni hamma izomerlarini yozing va nomlang.
6. Quyidagi reaksiya tenglamasini qanday bajarish mumkin? Oraliq mahsulotlarni nomlang:



7. Tarkibi C₈H₈O₂ bo'lgan bir asosli va C₈H₆O₄ bo'lgan ikki asosli aromatik kislotalarni hamma izomerini yozing va nomlang.
8. Quyidagi birikmalarni nomlang.



9. Ftal angidridini quyidagi birikmalar: fenol, C₂H₅OH, NH₃, NaOH bilan reaksiya tenglamasini yozing.
10. Antranil kislota ketma-ket oldin NaOH, HCl, C₂H₅OH, NaNO₂(HCl) 0°C, keyin dimetilnilin bilan reaksiya tenglamalarini yozing.

VIII BOB

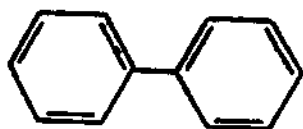
KO'P HALQALI AROMATIK BIRIKMALAR

Tarkibida ikki va undan ko'p benzol halqasi bo'lgan organik birikmalarga *ko'p halqali aromatik birikmalar* deyiladi. Benzol halqasining o'zaro bog'lanishiga qarab ko'p halqali aromatik birikmalar ikkiga bo'linadilar — kondensirlanmagan va kondensirlangan benzol halqali birikmalar.

KONDENSIRLANMAGAN AROMATIK BIRIKMALAR VA ULARNING HOSILALARI

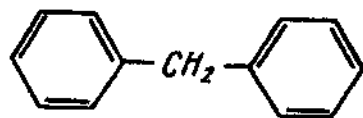
Kondensirlanmagan ko'p halqali aromatik birikmalar ikkiga bo'linadi:

1. Benzol halqalari bir-biri bilan to'g'ridan-to'g'ri bog'langan bo'ladi. Masalan:

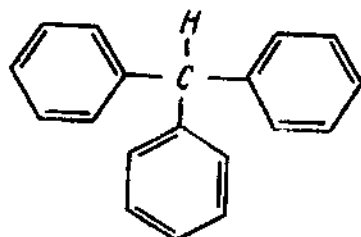


difenil

2. Benzol halqalari bir-biri bilan uglerod atomlari orqali bog'langan bo'ladi. Masalan:

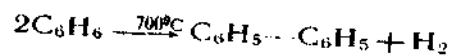


difenilmetan

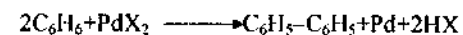


trifenilmetan

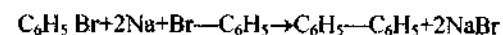
Difenil Bertlo (1867 y.) bo'yicha benzolni 700°C da piroliz qilib olinishi mumkin:



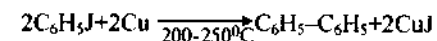
Palladiy tuzlari ishtirokida benzol dimerizatsiyaga uchratiladi.



A. Vyurs — R. Fittig (1863 y.) reaksiyasiga binoan galogenli aromatik uglevodorodlarga Na ta'sir ettirib olish mumkin:



Ayniqsa, Ulman reaksiyasi bo'yicha olish yaxshi natija beradi:



Difenil — rangsiz kristall modda, suvda erimaydi, spirt va efirda yaxshi eriydi, 70°C da suyuqlanadi.

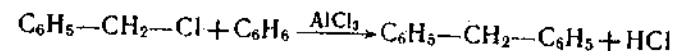
Difenilning hosilalaridan eng ahamiyatlisi *n, n'*-diaminodifenilbenzidin bo'lib, uni olish uchun nitrobenzolni gidrazobenzolga qaytarib, keyin uni kislotali muhitda qizdirib, izomerlanishga uchratiladi:



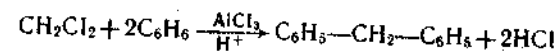
benzidin

Benzidin kongo qizili va boshqa bo'yoqlarni sintez qilishda ishlatiladi. Benzidin 122°C da suyuqlanadigan kristall modda.

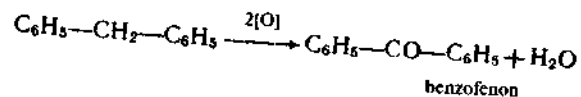
Difenilmetan (Fridel — Krafs reaksiyasidan foydalanib) benzolga benzilxlorid ta'sir ettirib olinishi mumkin:



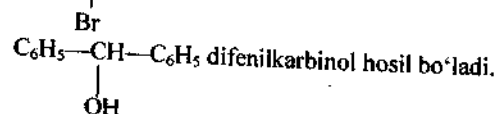
Shuningdek, dixlormetanga benzol ta'sir ettirib ham olish mumkin:



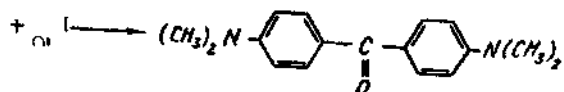
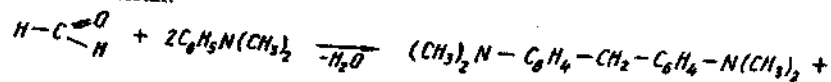
Difenilmetan qattiq kristall modda, 26—27°C da suyuqlanadi, hidi apelsinnikiga o'xshash, kimyoviy xossasi jihatidan ancha faol bo'lib, metilen guruhidagi vodorod hisobiga oson oksidlanadi:



Benzofenon 49°C da suyuqlanadigan rombik prizma shaklidagi kristall modda. Difenilmetan bromlanganda difenilbrommetan $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{Br})-\text{C}_6\text{H}_5$, uni gidrolizlash natijasida

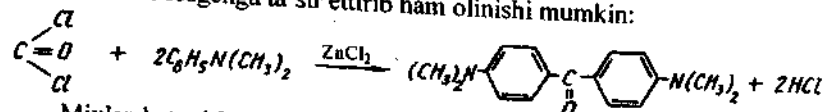


Difenilmetanning hosilalaridan Mixler ketoni katta ahamiyatga ega. Uni olish uchun chumoli aldegidiga ikki molekula dimetilaniilin ta'sir ettirib hosil bo'lgan p, p', N, N' - tetrametildiaminodifenilmetanni oksidlash kerak:

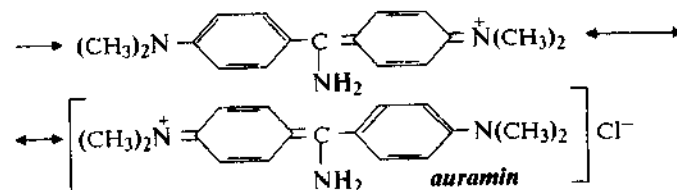
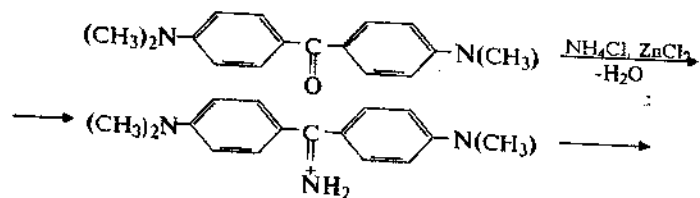


(Mixler ketoni) p,p', N,N'-tetrametildiaminobenzofenon

(Mixler ketoni) p, p', N, N' — tetrametildiaminobenzofenon dimetilaniilinni fosgenga ta'sir ettirib ham olinishi mumkin:

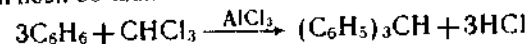


Mixler ketoni har xil bo'yoqlarni sintez qilishda ishlatiladi. Mixler ketoniga NH_4Cl , ZnCl_2 ta'sir ettirilsa, quyidagi reaksiya boradi va auramin O bo'yog'i hosil bo'ladi:

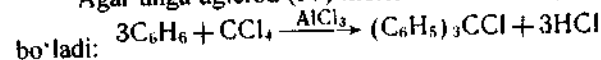


Trifenilmetan quyidagi reaksiyalar asosida olinishi mumkin.

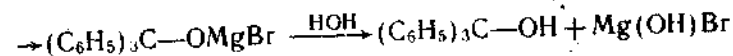
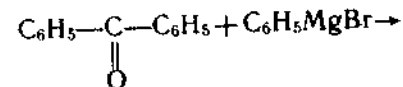
Benzolga AlCl_3 ishtirokida xloroform ta'sir ettirilganda trifenilmetan hosil bo'ladi:



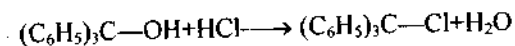
Agar unga uglerod (IV)-xlorid ta'sir ettirsak, trifenilxlorometan hosil bo'ladi:



Trifenilxlorometanni benzofenon va fenilmagniybromiddan Grinyar reaksiyasi yordamida trifenilkarbinoldan olish mumkin:



Trifenilkarbinolga HCl ta'sir ettirilsa, uning gidroksil guruhi xlorga almashtiriladi:



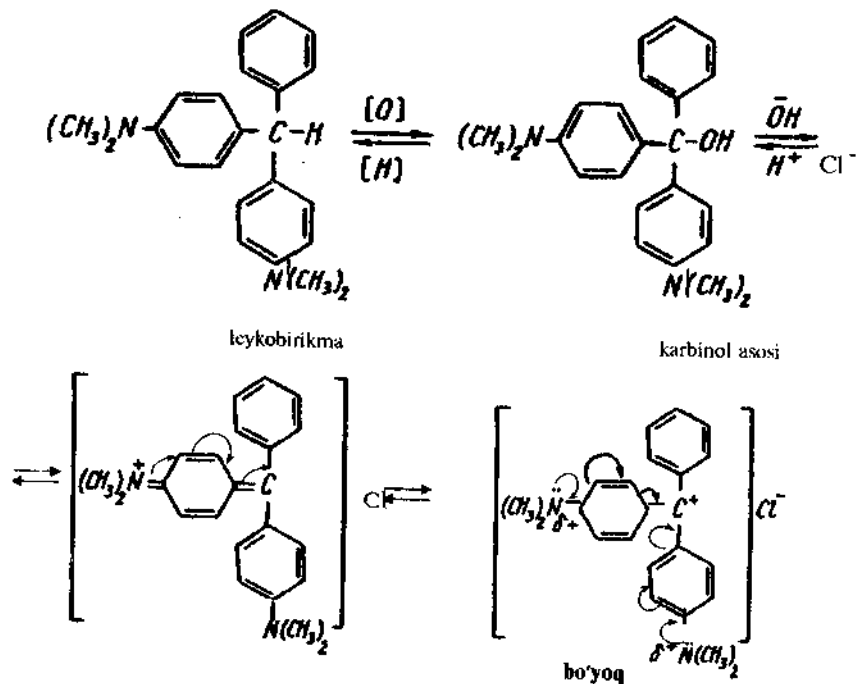
Trifenilmetan 92°C da suyuqlanadigan kristall modda. Suvda erimaydi, organik erituvchilarda oson eriydi.

Trifenilmetan, trifenilxlorometan va trifenilkarbinolning bir-biriga osongina aylanishidan trifenilmetan bo'yoqlar sintez qilishda foydalaniladi.

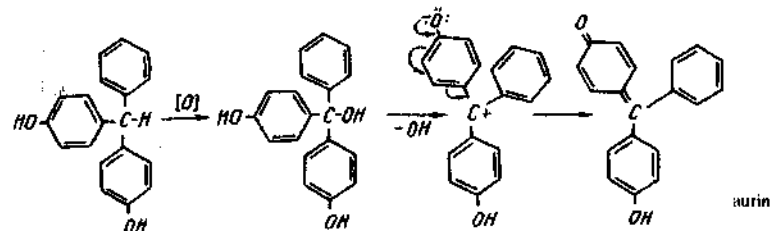
TRIFENILMETAN QATORIDAGI BO'YOQLAR

Bu bo'yoqlar benzol halqasida amino- va oksiguruhli bo'lgan trifenilmetan hosilalaridan olinadi.

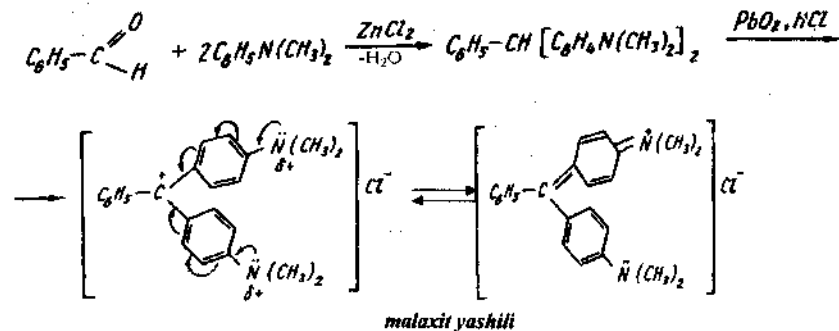
Amino- va oksitritfenilmetanlar rangsiz moddalar bo'lib, ularni bo'yoqlarning leykobirikmalari deyiladi. N, N'-dimetildiaminotrifenilmetan oksidlanganda rangsiz karbinol olinadi. U kislotaga bilan rangli tuz (Malaxit yashili) hosil qiladi:



Bu reaksiyada yonma-yon joylashgan musbat zaryadli ionlar bo'yoq tashuvchilar bo'lib hisoblanadi. Agarda aminoguruh olib tashlansa, rang yo'qoladi. Xuddi shunga o'xshash, dioksitritfenilmetan oksidlanganda, bo'yoq bo'la oladigan karbinol hosil bo'ladi. U xinson shakliga o'tadi va aurin bo'yog'i hosil bo'ladi.

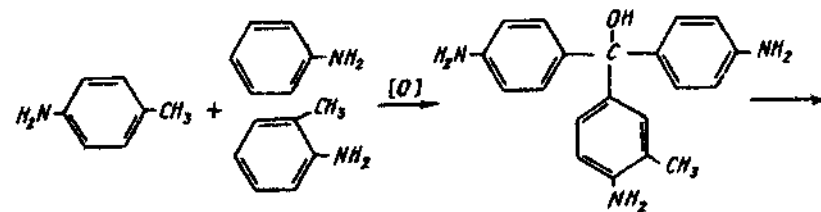


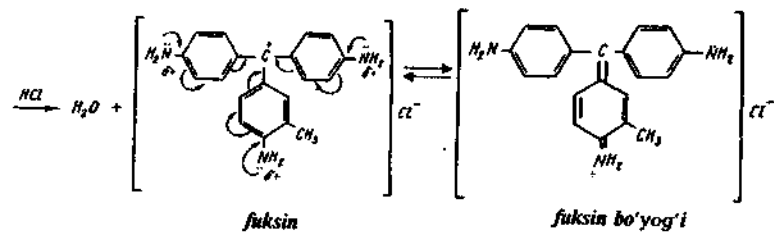
Bu guruhdagi bo'yoqlar ichida eng ahamiyatlisi va soddarog'i malaxit yashilidir. U quyidagi sxema bo'yicha olinadi:



Malaxit yashili paxta (protrava sifatida tannin ishlatiladi), ipak va junni yashil rangga bo'yyadi.

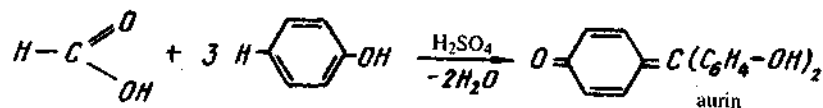
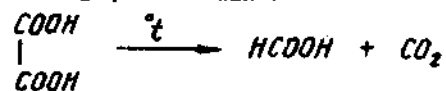
Trifenilmetan qatoridagi sanoat bo'yoqlaridan hisoblangan bo'yoq fuksindir:



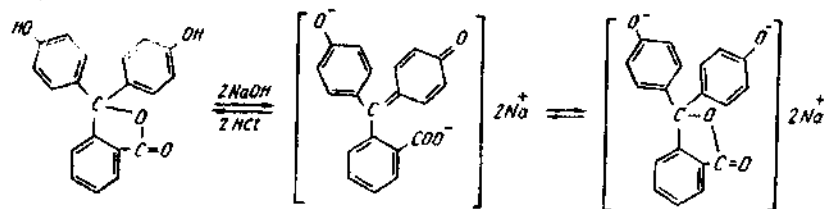


Fuksin qizil kristall modda, suvda va spirtda yaxshi eriydi. U bilan shoyi, jun va ip gazlamalarni qizil rangga bo'yash mumkin. Kislorodli trifenilmetan qatoridagi bo'yoqlar ichida eng ahamiyatlisi — aurin, fenolftalein va rodaminlardir.

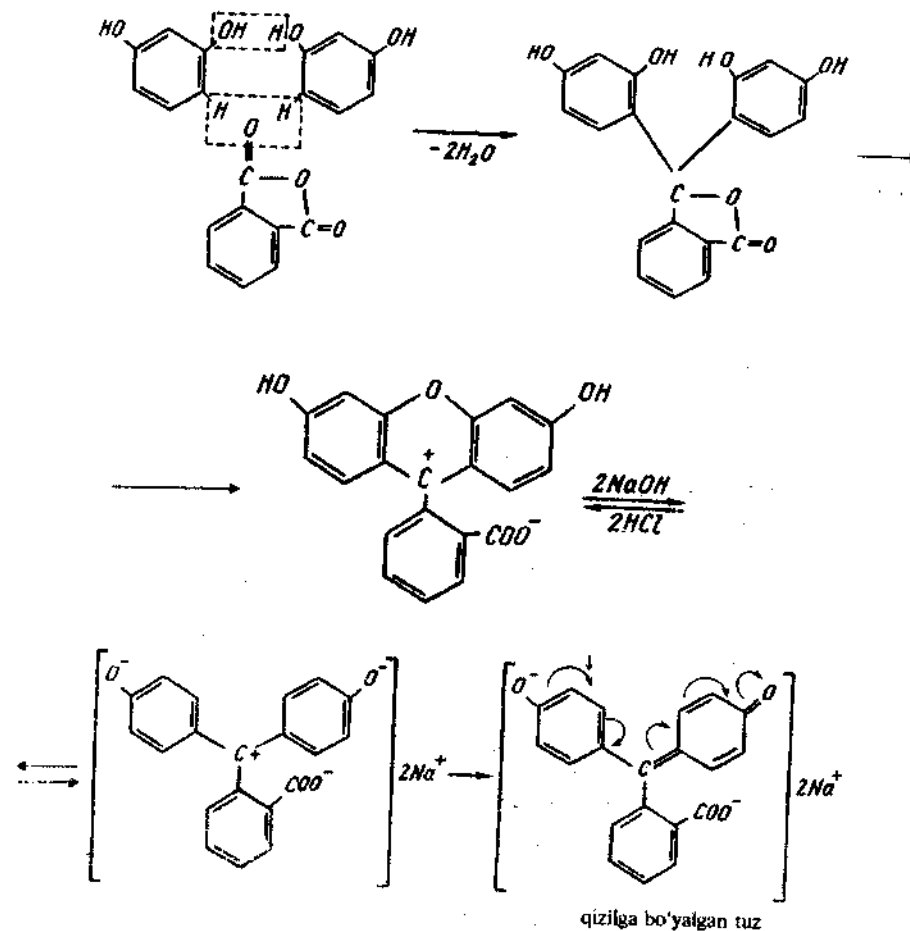
Aurinni shovul kislotasiga sulfat kislota ishtirokida fenol ta'sir ettirib olish mumkin. Shovul kislota sintez jarayonida chumoli kislotaga va CO₂ga parchalanadi:



Fenolftalein kislotali muhitda rangsiz, lekin ishqoriy muhitda pushti rangga bo'yaladi:

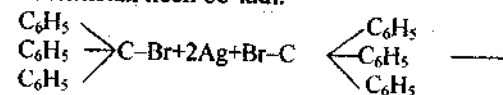


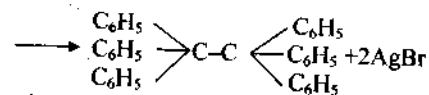
Fluoressein — rezorsin bilan ftal anhidridining kondensatsiyasidan hosil bo'ladi:



Uning suvdagi ishqoriy eritmasi juda suyultirilganda (1:4·10⁷) ham sariq-yashil tovlanuvchan rang (fluoressensiyalanadi) beradi.

Agar trifenilmetanning galogenli birikmalariga Zn yoki Ag kukumi ta'sir ettirilsa, geksafeniletan hosil bo'ladi:

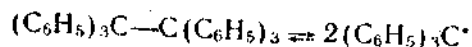




Ammo keyingi davrda geksafeniletanni tuzilishi aniqlandi va 1-difenilmetilen - 4-trifenil-2,5-siklogeksadiyen formulasi taklif etildi.



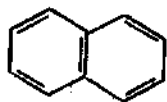
Geksafeniletan, hatto erituvchilar ta'sirida erkin trifenilmetil radikalini hosil qiladi:



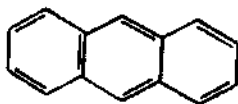
Hosil bo'lgai erkin radikal polimerlanish reaksiyasida boshlagich sifatida ishlatiladi.

KONDENSIRLANGAN HALQALI AROMATIK BIRIKMALAR

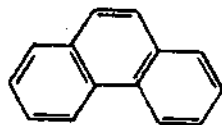
Kondensirlangan benzo[halqali aromatik uglevodorodlar ichida eng ahamiyatli — naftalin, antratsen va fenantrenlardir:



naftalin



antratsen



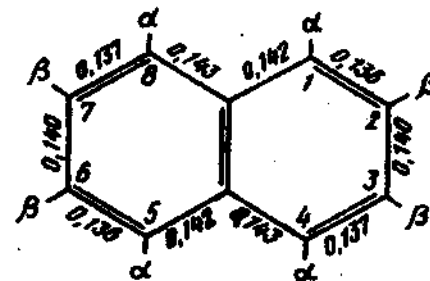
fenantren

NAFTALIN

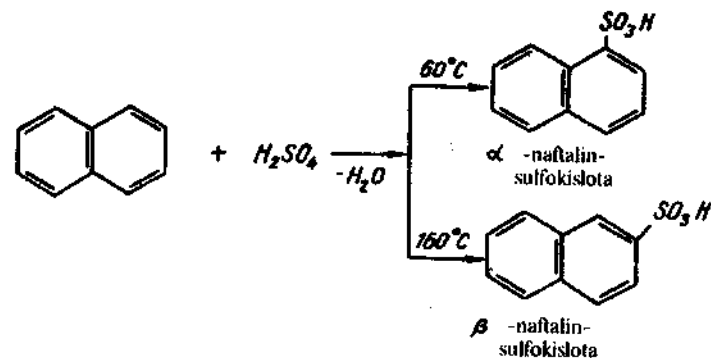
Naftalin toshko'mir smolasining asosiy qismini tashkil qiladi. U 80°C da suyuqlanadigan, 218°C da qaynaydigan oq kristall modda bo'lib, suvda erimaydi, sublimatsiyalanadi. Naftalin, asosan toshko'mir smolasidan 170—230°C da haydab olinadi. Hozirgi vaqtda naftalin neftni katalitik kreking qilib olinadi. Bunda 30 foizgacha metilnaftalin hosil bo'ladi:



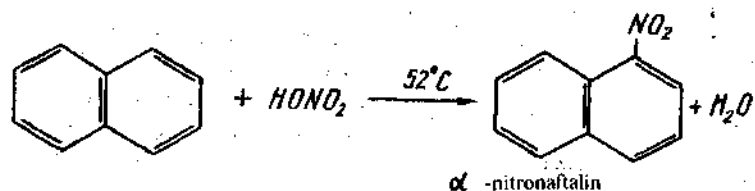
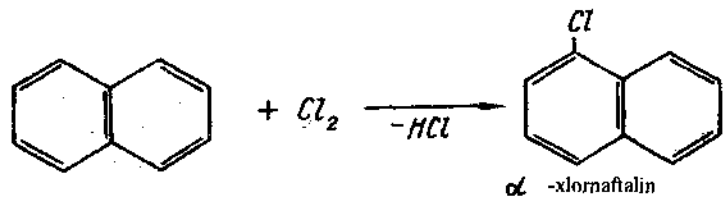
Tuzilishi va izomeriyasi. Naftalin molekulasida ikkita benzo[halqasining o'zaro bir-biri bilan orto holatda kondensirlashishidan hosil bo'lgan birikmadir. Hozirgi zamon tushunchasiga asosan naftalin molekulasida yassi sathga ega bo'lib, undagi π-elektronlar zichligi benzoldagi kabi bir xilda emas. Buni C—C bog'lar uzunligidan (nona mikronda—nm) ko'rishimiz mumkin.



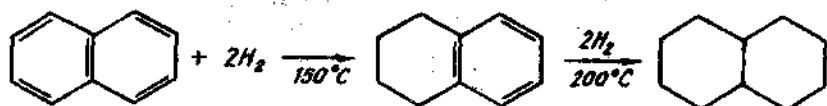
1, 4, 5, 8 holatlarni α-holatlar va 2, 3, 6, 7 holatlarni β-holatlar deyiladi. Demak, naftalinga biron-bir modda ta'sir ettirilsa, reaksiya sharoitiga qarab bitta vodorodi almashgan ikki xil izomer hosil bo'ladi:



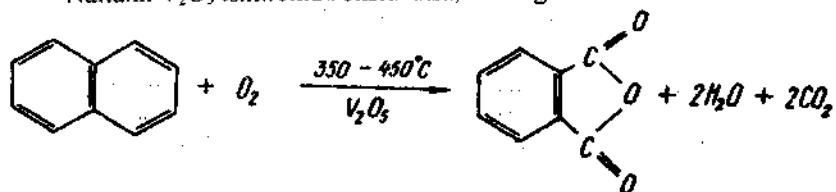
Naftalin elektrofil almashinish reaksiyasiga ham kirishadi:



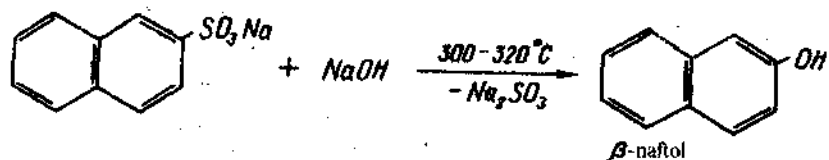
Katalitik gidrogenlash natijasida naftalindan tetralin va dekalin hosil bo'ladi. Ular erituvchi sifatida ishlatiladi:



Naftalin V_2O_5 ishtirokida oksidlansa, ftal angidridi hosil bo'ladi:

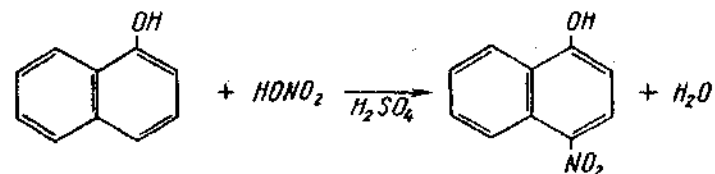


Naftalinsulfokislota ishqor bilan qizdirilsa, fenolga o'xshash α - va β -naftollar hosil bo'ladi:

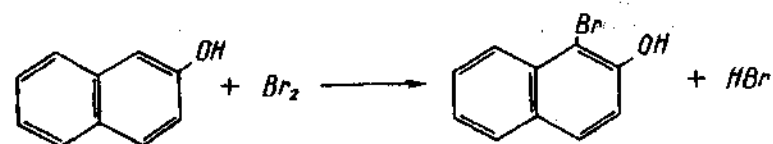


Naftolning kimyoviy xossasi fenolnikiga o'xshash, lekin unda OH guruh ta'sirida yadroning vodorodlari oson reaksiyaga kirishadi. α -holatda almashgan naftolga biror modda ta'sir ettirsak, hujum qilayotgan

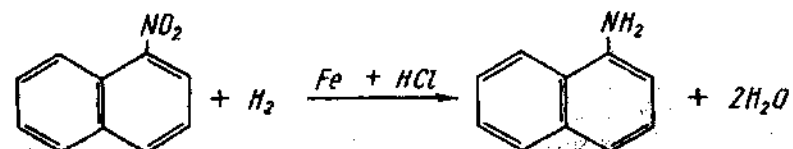
reagent 4-holatga borib almashadi:



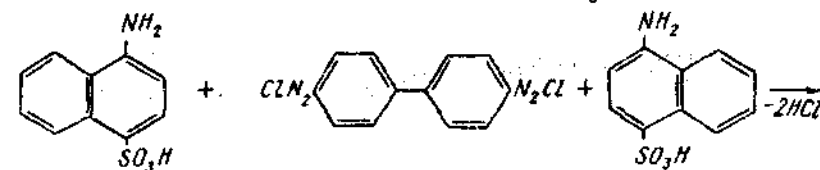
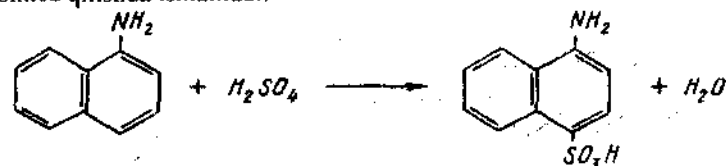
Agar β -naftol brom bilan elektrofil almashinish reaksiyasi qo'yilsa, u faqat α -holatga borib almashadi:

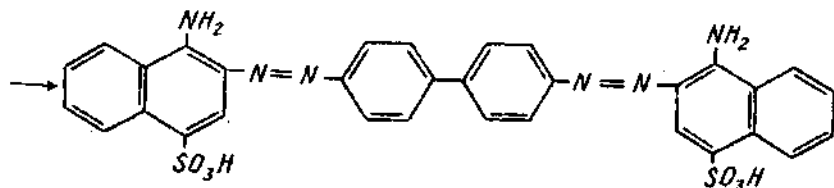


α -Nitronaftalinni H bilan qaytarsak, α -aminonaftalin (α -naftilamin) hosil bo'ladi:



α -Naftilaminni sulfolasak (naftion kislota) 4-aminonaftalinsulfokislota hosil bo'ladi. U asosan qizil kongo indikator va boshqa azobo'yoqlarni sintez qilishda ishlatiladi:

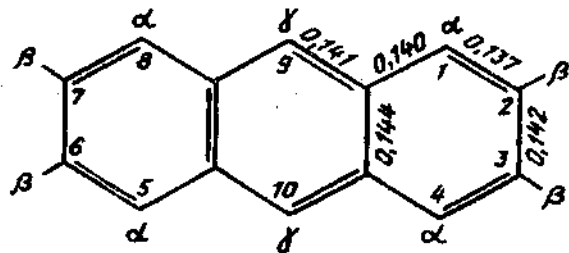




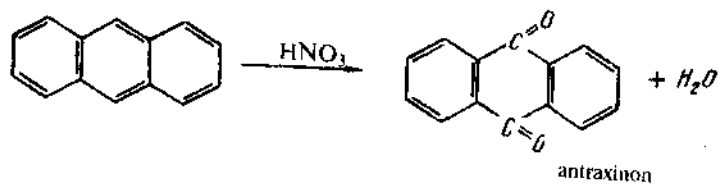
kongo qizil

ANTRATSEN VA UNING HOSILALARI

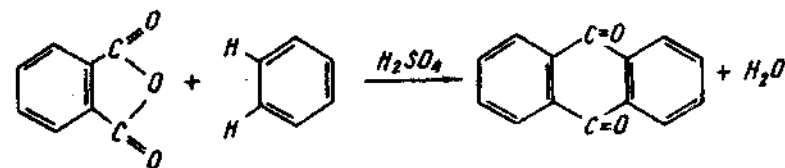
Antratsen — bitta sathda yotuvchi uchta kondensirlangan benzol halqasidan tashkil topgan birikmadir.



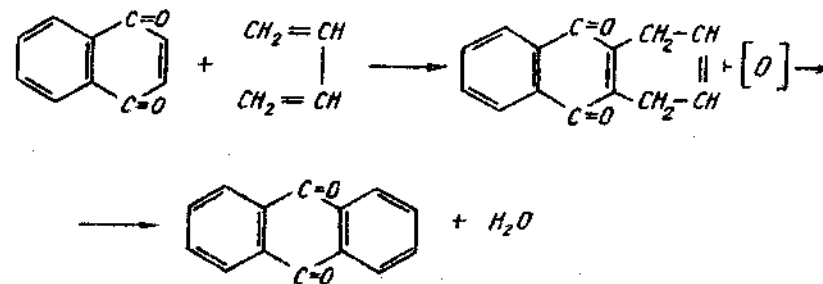
Undagi 1, 4, 5 va 8 holatlarni α-holatlar, 2, 3, 6, 7 holatlarni β-holatlar va 9,10 holatlarni γ-holatlar deyiladi. Antratsen kristali modda bo'lib, 213°C da suyuqlanadi. U asosan toshko'mir smolasidan olinadi. Antratsen va uning birikmalari kimyo sanoatida ishlatiladi. Oksidlovchilar ta'sirida antratsenni oksidlasak, antraxinon hosil bo'ladi:



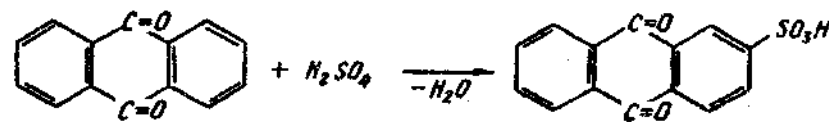
Benzolga ftal angidridni ta'sir ettirib ham antraxinon olinadi:



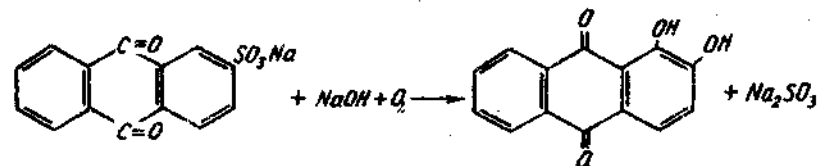
Bundan tashqari, antraxinonni Dils-Alder reaksiyasi bo'yicha naftaxinonga butadiyen ta'sir ettirib, so'ngra oksidlab olish mumkin:



Antraxinon hidsiz sariq kristall modda bo'lib, 277°C da suyuqlanadi, 382°C da qaynaydi, uchmaydi. U suyultirilgan H2SO4 ta'sirida hatto 250°C da ham sekin sulfolanadi. Sulfolash 35—40% li oleum ishtirokida 140°C da olib borilganda β-antraxinon sulfokislota hosil bo'ladi:



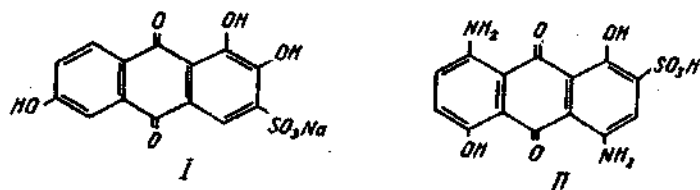
Bu kislota natriyli tuziga ishqor ta'sir ettirib oksidlansa, alizarin olinadi:



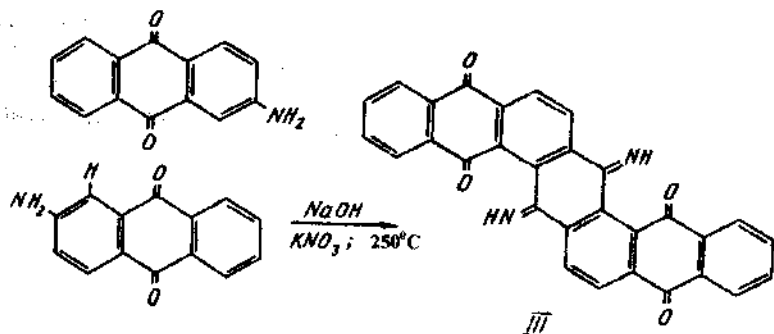
Alizarin — eng ko'p tarqalgan dioksiantraxinon bo'yoqlaridan

biridir. U jun va paxta tolalarini bo'yashda, chit hamda surpga gul bosishda, shuningdek bo'yoqchilikda foydalaniladigan pigmentlarni tayyorlashda ishlatiladi. Alizarin protravali bo'yoq hisoblanadi. Ya'ni, har xil protrava ishtirokida har xil rang beradi. Masalan, matolarni alyuminiyli protravada ochiq-qizil rangga, xromli protravada jigarrangga va temirli protravada binafsha rangga bo'yaydi.

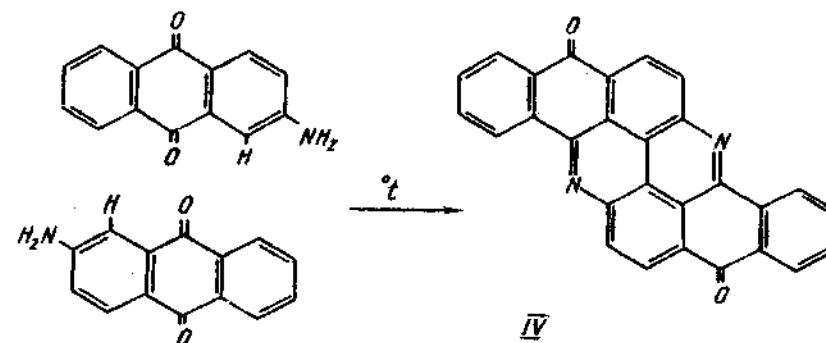
Alizarinni oksi- va aminohosilalarining sulfokislotalari kislotali antraxinon bo'yoqlar deyiladi, ular rangining to'qligi va barqarorligi bilan ba'zi bo'yoqlardan afzal turadi. Bularga kislotali alizarin qizili (I) va kislotali antraxinon ko'ki (II) yaqqol misol bo'la oladi:



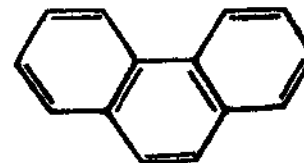
Aminoantraxinon hosilalaridan eng ahamiyatlisi antroxinon bo'yoqlari — indantren va flavantrendir. 2-aminoantraxinon o'yuvchi kaliy nitrat ishtirokida 250°C da qizdirib suyuqlantirilsa, ko'k kub bo'yoq — indantren (III) hosil bo'ladi:



Agar bu aralashma yana ham yuqori temperaturada suyuqlantirilsa, sariq kub bo'yoq flavantren (IV) hosil bo'ladi:



Kondensirlangan aromatik uglevodorod vakillaridan biri fenantrendir. Uni ham asosan toshko'mir smolasidan olinadi. U kristall modda 100°C da suyuqlanadi:

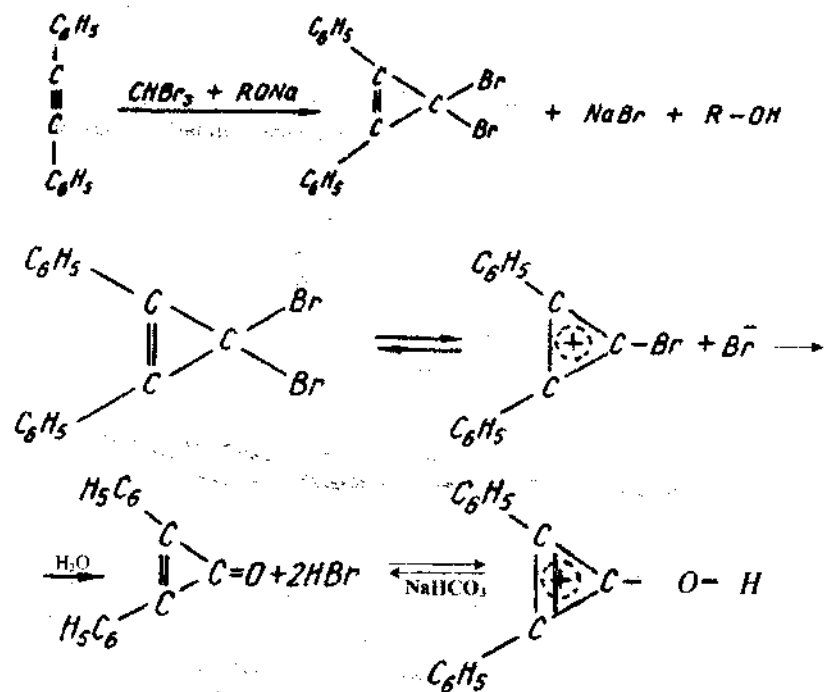


AROMATIK XUSUSIYATGA EGA BO'LGAN BENZOL HALQASI BO'LMAGAN BIRIKMALAR

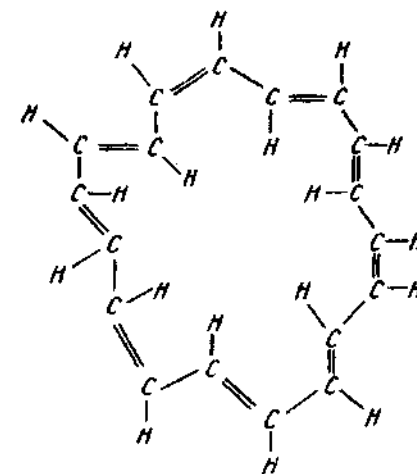
Biz shu vaqtgacha 6 π -elektronli turg'un tuzilish — aromatik birikmalar bilan tanishdik. Lekin 1931 yilda G. Xukkel kvantemexanik hisoblarga asoslanib, yopiq zanjirli qo'sh bog'li birikmalar faqat 6 π -elektronli birikmada bo'lmasdan, balki 2, 10, 14 va boshqa π -elektronli birikmalarda ham bo'lishligini ko'rsatdi. Uning qoidasi bo'yicha π -elektronlar soni $4p+2$ (p — nol yoki istalgan butun son) bo'lgan hamma halqalar aromatik turg'un bo'la oladi. Xukkel qoidasiga asoslanib, eng sodda aromatik tuzilish 2 π -elektronli bo'lgan uch a'zoli siklopropenil kationidir:



H'ozirgi vaqtda bu aromatik sistemaning bir necha hosilalari va tuzlari olingan. Bunga D.N. Kursanov va M.YE. Velninar tomonidan sintez qilingan difenilsiklopropenon siklopropenil tuzilishga misol bo'la oladi. U quyidagicha sintez qilinadi:



Aromatik tuzilishga yana 18π -elektron saqlagan siklookta-dekanonen ($4p+2$; bu yerda $p=4$) ni misol qilib ko'rsatish mumkin:

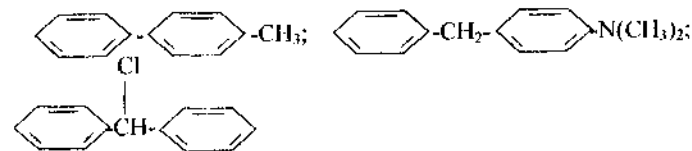


Bu birikma annulen deyilib, yassi tuzilishga ega. Qizdirishga ancha turg'un (230°C gacha qarorli).

Bu xususiyat geterosiklik birikmalarda ayniqsa yaqqol ko'rinadi.

Savol va masalalar

1. Quyidagi birikmalarni tuzilish formulasini yozing: bifenil, simm-difeniletan, trifenilmetan, geksafenil-etan.
2. Quyidagi birikmalarni nomlang.



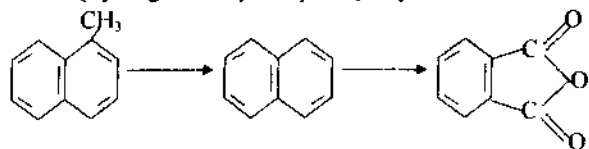
3. Quyidagi birikmalarni nomlang:
(C_6H_5)₃COH; (C_6H_5)₃CCl
4. Naftalinda α - va β - holatdagi vodorodlarini ko'rsating va izohlang.
5. Difenilmetan va difeniletanni quyidagi reagentlar – HNO_3 (H_2SO_4); Br_2 (CCl_4 , yorug'lik) va KMnO_4 (suv) bilan reaksiya tenglamalarini yozing.

6. Quyidagi birikmalarni tuzilish formulasini yozing:

β - naftaliamin, 1,8 – dinitronaftalin, alizarin.

7. Naftalindan 4-brom-1-nitronaftalinni va 5-brom - 1-nitronaftalinni sintez qilish reaksiya tenglamasini yozing.

8. Quyidagi reaksiyani qanday bajarish mumkin?

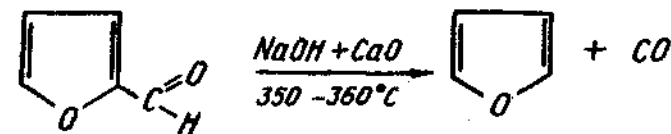
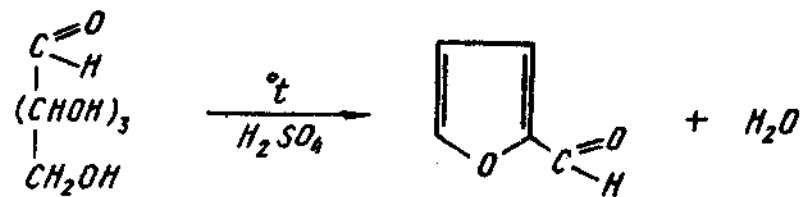


Hosil bo'lgan birikmalarni nomlang.

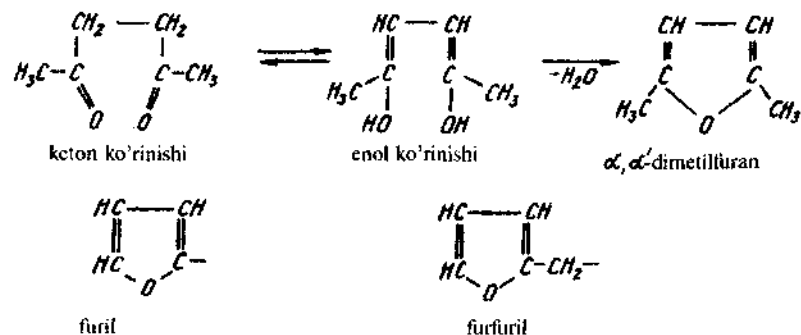
9. 2-naftalin sulfokislota quyidagi reagentlar bilan reaksiya tenglamalarini yozing.

a) NaOH(H₂O); b) 2NaOH(qizdirib); v) PCl₅, °t

10. Antrasendan qanday qilib antroxinon ko'kini sintez qilish mumkin?

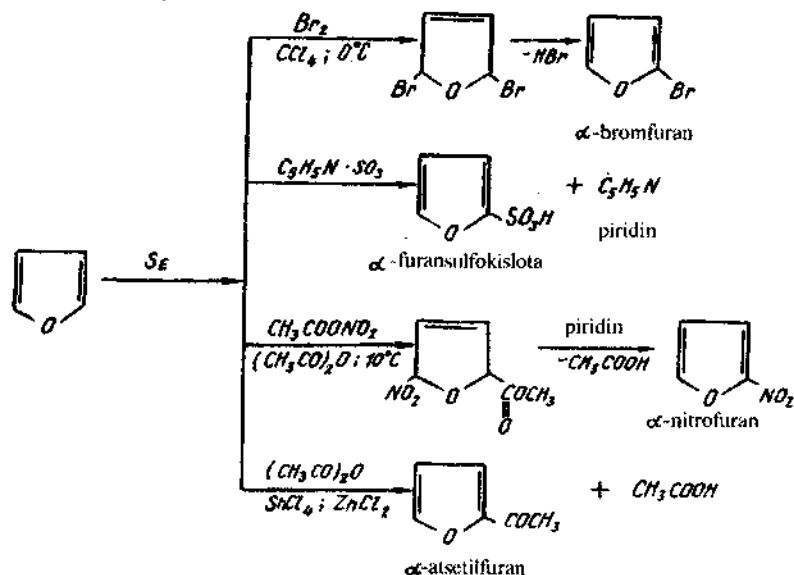


3. Furanning gomologlari tegishli 1,4-diketonlarni degidratlab olinadi. Bunda suv tortib oluvchi sifatida ZnCl₂, P₂O₅ ishlatiladi:



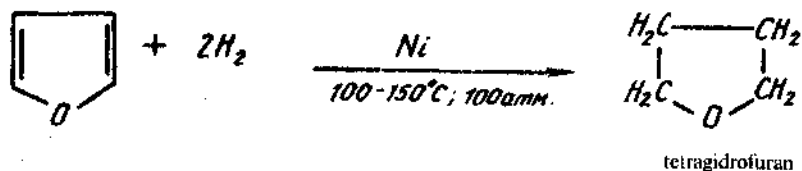
Kimyoviy xossalari. Furanning aromatik xususiyati pirrol va tiofenga qaraganda ancha sust darajada ifodalanadi. Bunga asosiy sabab, kislorod atomini azot va oltingugurt atomlariga qaraganda kuchli elektromanfiyligida bo'lib, bu o'z navbatida furan halqasida π-elektronlarning bir xilda taqsimlanishiga to'sqinlik qiladi. Shunga qaramay furanda elektrofil almashinish reaksiyasi benzol, tiofen va pirrolga qaraganda ancha oson ketadi. Bunga sabab, furandagi α- va α'-

holatdagi uglerod atomlarida π -elektronlar bulutini zichligi ancha yuqori bo'ladi. Shuning uchun furanning galogenlanish, nitrovanish, sulfolanish, atsillash reaksiyalari oson boradi.



Nukleofil reagentlar bilan furan reaksiyaga kirishmaydi.

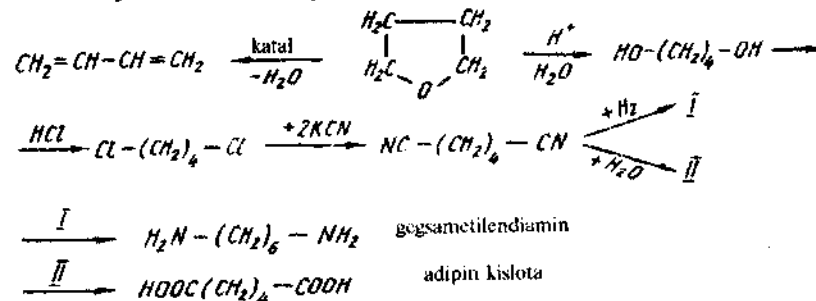
Furan qo'sh bog' hisobiga nisbatan ancha qulay gidrogenlanish reaksiyasiga kirishadi va natijada tetragidrofuran hosil bo'ladi:



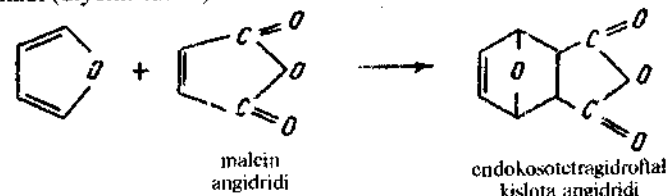
Tetragidrofuran ochiq zanjirli alifatik oddiy efir xossalriga ega bo'lib, inert erituvchi sifatida ishlatiladi. U aromatik xossaga ega emas.

Tetragidrofuran divinil va tetrametilenglikol olishda ishlatiladi. Tetrametilenglikoldan adipin kislota va geksametilendiamin olinib,

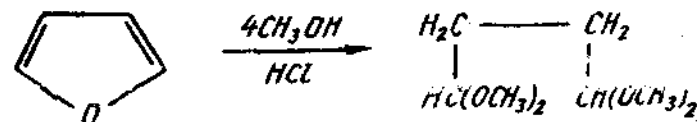
ulardan naylon tolasi sintez qilinadi.



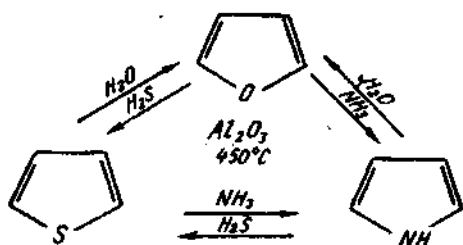
Furan butadiyenga o'xshab malein anhidridi bilan 1,4-holatda yengil birikadi (diyenni sintez):



Furan vodorod xloridga to'yintirilgan metil spirti bilan reaksiyaga kirishganida halqasi ochilib, qahrabo aldegidining to'la atsetali hosil bo'ladi:

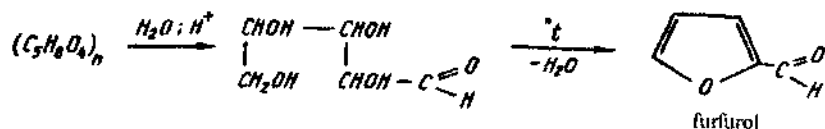


Furan bug'i vodorod sulfid yoki ammiak bilan aralashtirilib, $450^\circ C$ da alyuminiy oksid ishtirokida qizdirilsa furan, tiofen va pirrol bir-biriga aylanib turadi. Buni Yu.K. Yuryev reaksiyasi deyiladi:

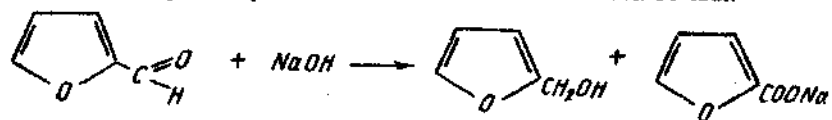


Furanning eng ahamiyatli birikmalaridan biri furfuroidir. U 162°C da qaynaydigan suyuqlik, hidi yangi yopilgan non hidini eslatadi, suvda biroz eriydi, havoda tursa qorayib smolaga aylanadi.

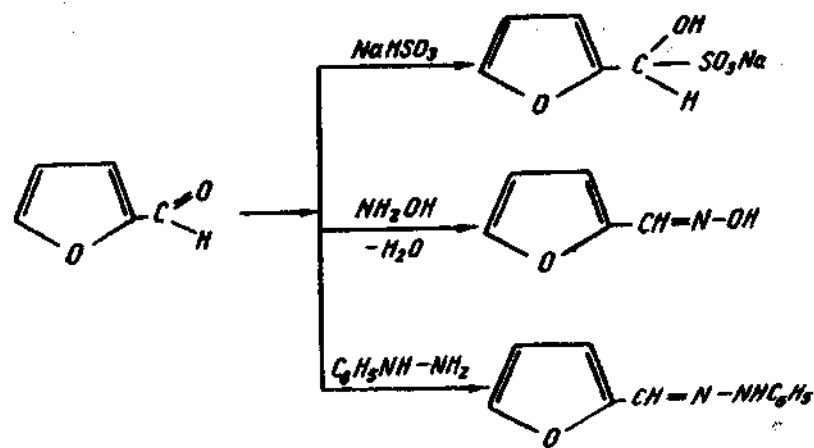
Sanoatda furfurol tarkibida pentozan bo'lgan chiqindilarni — makkajo'xori so'tasi, somon, yog'och, kepak, kungaboqar po'chog'i va boshqalarni mineral kislotalar ishtirokida gidrolizga uchratib olinadi:



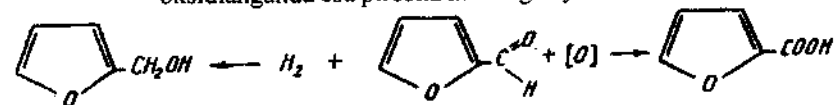
Furfurol konsentrlangan ishqorlar ta'sirida Kannissaro reaksiyasiga kirishib, furul spirti va pirosliz kislota tuzi aralashmasi hosil bo'ladi:



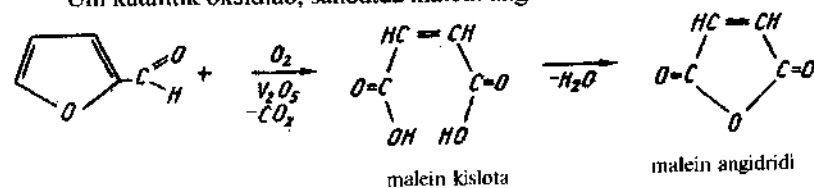
Furfurol oddiy aldegidlarga o'xshab natriy bisulfitni biriktiradi, shuningdek, oksim, gidrazon va fenilgidrazonni hosil qiladi:



Furfurol aromatik aldegidlar kabi qaytarilganda furil spirtga, oksidlanganda esa pirosliz kislota aylanadi:

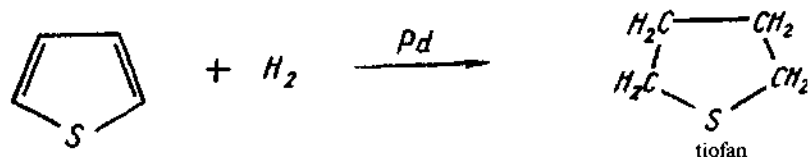


Uni katalitik oksidlab, sanoatda malein anhidridi olinadi:

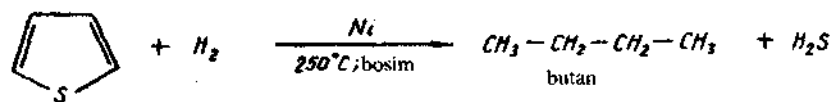


Furfurol benzolga o'xshash nitrolash, xlorlash va boshqa elektrofil o'rin olish reaksiyalariga kirishadi:

Tiofen palladiy ishtirokida 2-4 atm bosimda vodorod bilan gidrogenlanib, tetragidrotiofen (tiofan) ni hosil qiladi:

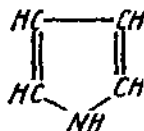


Tiofen nikel katalizatorligida, kichik bosimda 250°C da qizdirilsa, zanjir uzilib butan hosil bo'ladi:



Xuddi shu usuldan foydalanib, neft oltingurtdan tozalanadi.

PIRROL VA UNING HOSILALARI



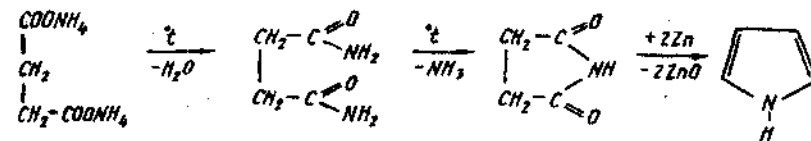
Pirrol – rangsiz, suvda erimaydigangan, 130°C da qaynaydigan suyuqlik. Havoda turishi bilan tezda oksidlanib, qorayib qoladi. Pirrol bug'i xlorid kislota shimdirilgan archa cho'pini qizil rangga bo'yagani uchun unga pirrol (*pir* – grekcha so'z bo'lib, *olov* demakdir) deb nom berilgan. Uni toshko'mir smolasidan va suyakni quruq haydab olish mumkin. Kimyoviy usulda quyidagi reaksiyalardan foydalanib olinadi:

1. Atsetilenga 350-400°C da ammiak ta'sir ettirib olinadi:

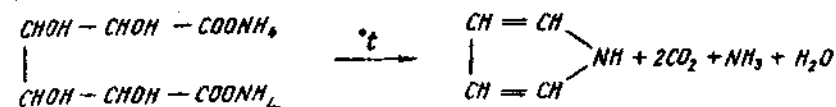


2. Pirrol qahrabo kislotaning ammoniyli tuzini qizdirib olinishi

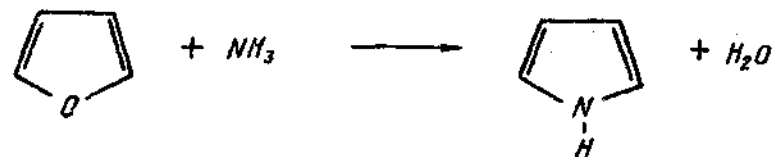
mumkin:



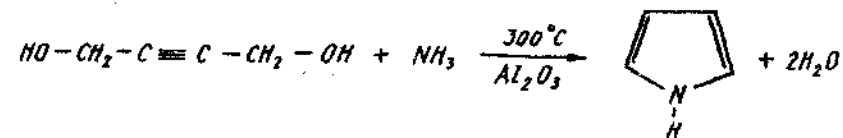
3. Sliz kislotaning ammoniyli tuzi glitserin ishtirokida 200°C da qizdirilsa, pirrol hosil bo'ladi:



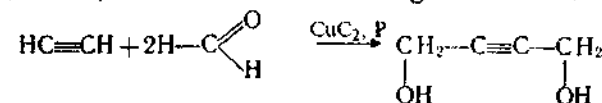
4. Sanoatda pirrol Yuryev usuli bo'yicha furan va tiofenga 450°C da ammiak bug'i ishtirokida hamda aluminiy oksidi katalizatorligida qizdirib olinadi:



5. Butindiol-1,4 ga aluminiy oksidi katalizatorligida ammiak ta'sir ettirib, qizdirib olinadi:



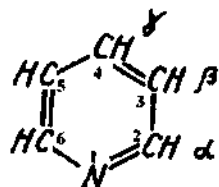
Butindiol-1,4 asetilen bilan chumoli aldegididan olinadi:



Kimyoviy xossasi. Pirrol tuzilishidan ikkilamchi aminobirikmaga o'xshash bo'lsada, juda ham kuchsiz asos xossasini namoyon qiladi. Bunga sabab, halqadagi π-elektronlarning umumiy tartibini hosil qilishda

BITTA GETEROATOMLI OLTI A'ZOLI GETEROHALQALI BIRIKMALAR

Bularning ichida eng ahamiyatlisi piridin C_5H_5N bo'lib, o'ziga xos qo'lansa hidli, $115,6^{\circ}C$ da qaynaydigan suyuqlik. Suvda va ko'pchilik organik erituvchilarda yaxshi eriydi va quyidagi tuzilish formulasiga ega:



Uglerod bilan uglerod orasidagi masofalar bir xil bo'lib, $0,139$ nm ga teng. Uglerod bilan azot atomi orasidagi masofa esa $0,137$ nm ga teng. Valentlik burchagi bir xil 120° ga teng.

Piridin va uning gomologlari asosan toshko'mir smolasidan va suyak moyidan olinadi. Toshko'mir smolasida piridinning miqdori taxminan $0,1\%$ ni tashkil qiladi.

Piridin sintetik usulda quyidagi reaksiyalar asosida olinishi mumkin:

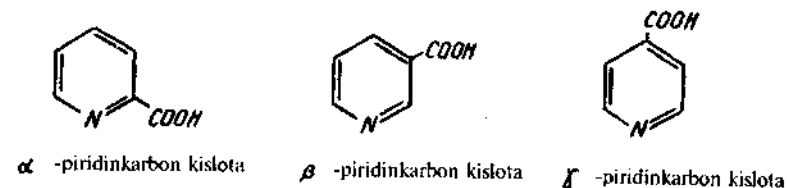
1. Atsetilen bilan sianid kislota qizdirilgan naydan o'tkaziladi:



2. Sirka aldegidini ammiak bilan kondensatsiyalab, α -metilpiridin olinadi:

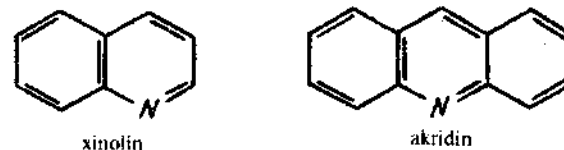


3. Akroleinni ammiak bilan kondensatsiyalab, piridinning hosilasi olinadi:



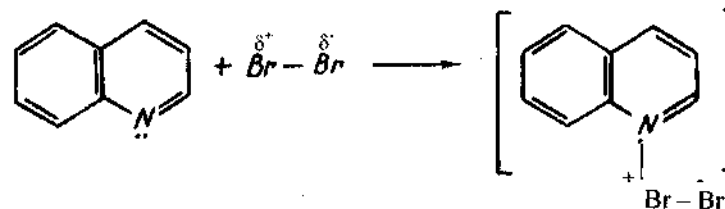
Bu kislotalar amfoter xossaga ega bo'lib, aromatik kislotalarga o'xshash efirlar, amidlar, galogenangidridlar hosil qiladilar.

Piridin bilan benzolni kondensirlanishi natijasida hosil bo'lgan birikma xinolin va akridindir:



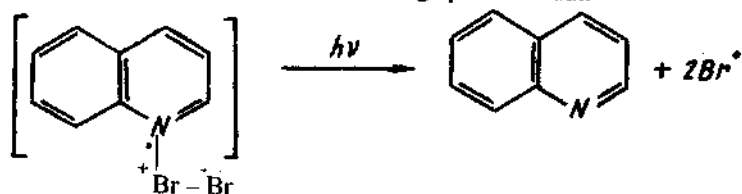
Bular ham tabiatda asosan alkaloidlar tarkibida uchraydi. Ular toshko'mir smolasidan olinishi mumkin. Xinolin $238^{\circ}C$ da qaynaydigan o'ziga xos o'tkir hidli suyuqlik, kuchsiz asos xossasiga ega.

Xinolin zaryad ko'chishi bilan donor-akseptor kompleks hosil qilishda uchlamchi amin sifatida ishlatiladi. Uning brom bilan kompleks hosil qilishni yozish mumkin. Ya'ni bunda azot atomidagi erkin juft elektronlar donor vazifasini o'taydi va akseptor hisoblangan bromga berib, kompleks hosil qiladi:



Xinolin-brom kompleksi monoxromatik yorug'lik ta'sirida (λ -

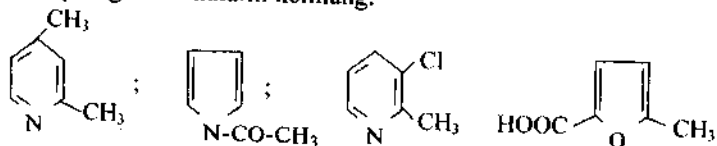
300—410 nm) xinolning va ozod brom radikaliga parchalanadi:



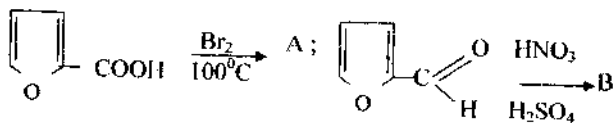
Hosil bo'lgan brom radikal polimerlanish reaksiyasida boshlagich vazifasini bajaradi.

Savol va masalalar

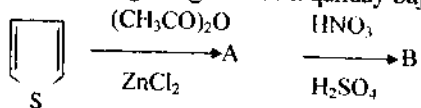
1. Qanday birikmalarni geterosiklik birikmalar deyiladi?
2. Quyidagi birikmalarni tuzilish formulasini yozing:
 - a) α -metilfuran; b) 5-nitrofurfuroil; v) N-metilpirrol;
 - g) α -atsetiltiofen
3. Quyidagi birikmalarni nomlang:



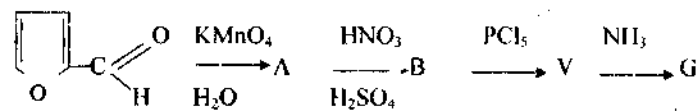
4. Tarkibi C_6H_8S bo'lgan tiofen gomologlarini hamma izomerini yozing.
5. Quyidagi reaksiyalarni bajaring:



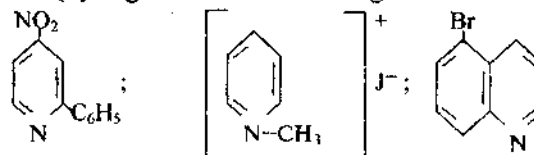
6. Quyidagi o'zgarishlarni qanday bajarish mumkin?



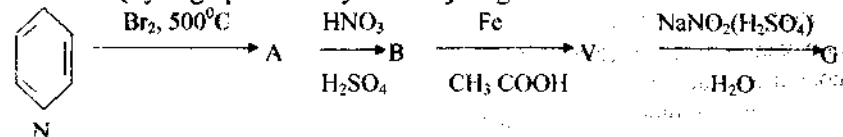
7. Quyidagi reaksiyalarni amalga oshiring:



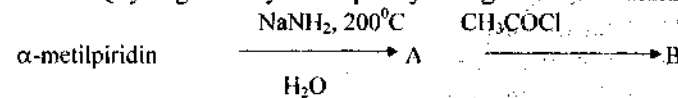
8. Quyidagi birikmalarni nomlang.



9. Quyidagi qator reaksiyalarni bajaring:



10. Quyidagi reaksiyalarni qanday amalga oshirish mumkin?



X BOB YUQORI MOLEKULALI BIRIKMALAR

Polimerlanish reaksiyasi XIX asrda ba'zi organik moddalar (stirol, formaldegid va boshqalar)ni ajratib olishda smola (katron) hosil bo'lish jarayoni sifatida ifodalangan edi. Faqat XX asrning 30-yillarida akademik N. N. Semyonov va ingliz olimi S. Xinshevlud yaratgan zanjirli jarayonlar nazariyasi asosida bu reaksiyaning mexanizmini nazariy jihatdan tushuntirish mumkin bo'ldi. U. Karozers makromolekulalardagi kimyoviy bog'lanishning tabiatini tasdiqlashda katta hissa qo'shdi. Keyinchalik polimerlar kimyosini rivojlantirishda chet el olimlari qatorida Rossiya kimyogarlaridan V.A. Kargin, P.P. Shorigin, V.V. Korshak, o'zbek olimlaridan H.U. Usmonov, M.A. Asqarov, A.A. Yo'lbayev, O'N. Musayev, A. Aloviddinov, I.I. Ismoilov va boshqalar polimerlar kimyosini rivojlantirishda ko'plab ilmiy tadqiqotlar qildilar va o'nlab monografiyalar yaratdilar.

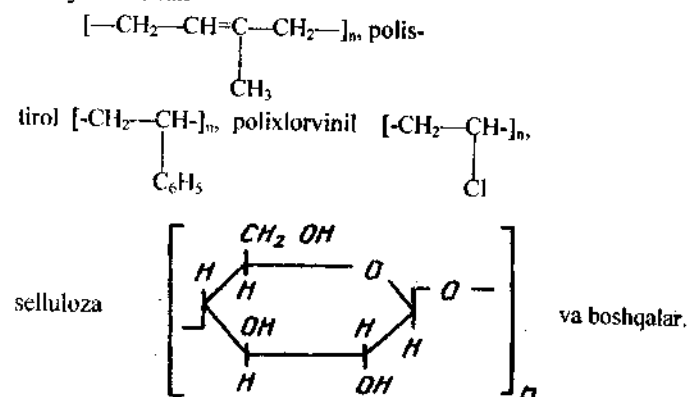
Yuqori molekular birikmalar kimyosi ancha murakkab bo'lib, o'z ichiga ko'pchilik sohalar — organik sintez, fizik-kimyoviy va biologik tadqiqotlar, texnologik va muhandislik jarayonlari va boshqalarni mujassamlantiradi. Shuning uchun kimyoning bu sohasi juda ham tez rivojlanib ketdi. Natijada yangi-yangi polimer materiallar: plastmassalar, sun'iy tolalar va kauchuklar, laklar, bo'yoqlar, charm va plyonkalar ishlab chiqarish paydo bo'ldi, ularning miqdori kundan-kunga ko'payib bordi. Hozir sintetik polimerlardan polietilen, polivinilxlorid, polistirol, stereoregular tuzilishli sintetik kauchuklar va sintetik tola (kapron, naylon, lavsan) lar katta ahamiyatga ega bo'lmoqda, chunki ularsiz hozirgi turmushimizni tasavvur qilish mumkin emas. Shuning uchun bizning asrimiz polimerlar asri deb qabul qilingan. Bunga sabab, xalq xo'jaligining barcha sohasida polimerlar va ulardan tayyorlangan sanoat mahsulotlari juda ko'plab ishlatilmoqda.

Sintetik polimerlar tabiiylariga qaraganda ancha ko'p tarqalgan. Shunga qaramay sanoatda va turmushda eng ko'p ishlatiladigan ommabop tabiiy polimer sellulozadir. Uning xossalari va makromolekulasi tuzilishining o'ziga xostligi ma'lum darajada qog'oz va ip gazlama xossalari belgilaydi. Selluloza turli kimyoviy reagentlar ta'sirida sun'iy tolalar va tutunsiz poroxga aylanishi mumkin.

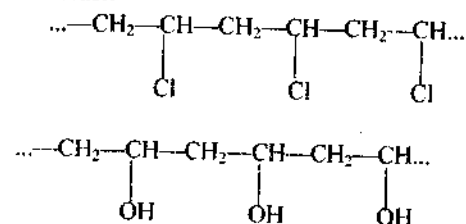
Polimer materiallar uch asosiy guruh: plastik massalar, kauchuklar va kimyoviy tolalarga bo'linadi.

YUQORI MOLEKULAR BIRIKMALAR KIMYOSIDA ASOSIY TUSHUNCHALAR VA ATAMALAR

Ulkun molekulari ko'plab davriy ravishda qaytariluvchi elementar zvenodan tashkil topgan organik birikmalarga yuqori molekular birikmalar (YUMB) deb aytiladi. Odatda ular makromolekula deb ham ataladi. Boshqacha qilib aytganda, molekulasi mingta va undan ko'p atomlarning o'zaro kovalent bog'lanishidan hosil bo'lgan organik birikmadir. Masalan, polietilen makromolekulasi $[-CH_2-CH_2-]_n$, tabiiy kauchuk



Ko'pchilik tabiiy va sun'iy polimerlarning makromolekulalari ko'p marta takrorlanadigan bir xil atomlar guruhi — elementar zvenolardan tashkil topgan bo'ladi. Masalan, polivinil xlorid va polivinil spirt makromolekulasi:



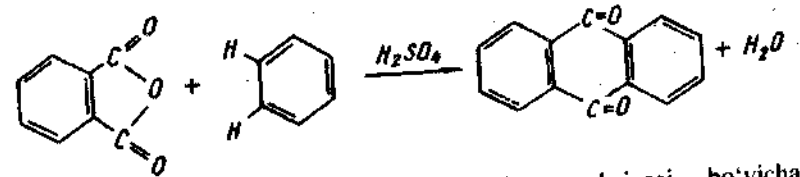
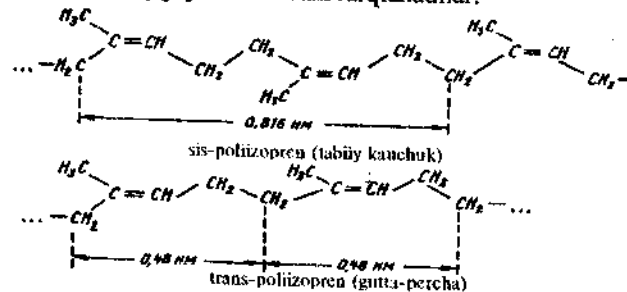
Elementar zveno — monomer qoldiq — $\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$ va $\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}$ dan tuzilgan. Lekin polimerlarni formulasini ko'pincha yig'iq

holda, ya'ni $[-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-]_n$ va $[-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-]_n$ bilan ifodalanadi.

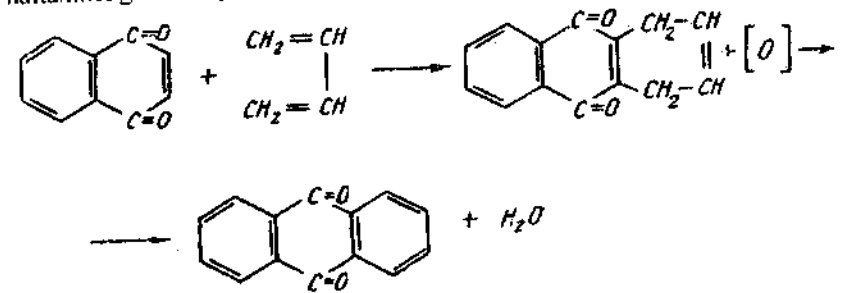
Yuqori molekular birikmalarni ko'pincha *polimerlar* deb yuritiladi (poly grekcha so'z bo'lib, ko'p, meros—bo'lak degan ma'noni anglatadi). Shuning uchun polimerlarning molekular massasi 5000 u.b. dan bir necha milliongacha bo'lishi mumkin. Polimerlarni sintez qilishda ishlatiladigan quyi molekular birikmalar *monomerlar* deyiladi. Polimerlar formulasidagi «p» indeksi makromolekula-dagi elementar zvenolar soni bo'lib, yuqori molekular birikmalarning polimerlanish darajasi (P) ni ifodalaydi va quyidagi formula bilan topiladi:

$$P = \frac{M}{m}$$

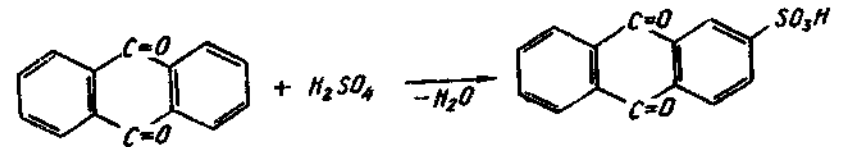
bunda $M=P \cdot m$, ya'ni polimerning molekular massasi (M) uning elementar zvenosi molekular massasining (m) polimerlanish darajasi (P) ga ko'paytmasiga teng. Polimerlanish darajasi yuqori bo'lgan birikmalarni yuqori molekulyar *polimerlar*, quyi bo'lganlarni *oligomerlar* deyiladi. Polimerlarda makromolekula zvenolarining kimyoviy tarkibi bir xil bo'lib, ular zanjirda bir necha marta qaytarilishlariga qaramay, o'zlarining fazoviy tuzilishlari bilan farqlanadilar. Bunday ketma-ket qaytarilish *identik davri* deyiladi. Masalan: tabiiy kauchuk va guttapercha bir xil elementar zvenolardan tashkil topishiga qaramay, ular bir-biridan izopren zvenolarining fazoviy joylanishi bilan farqlanadilar:



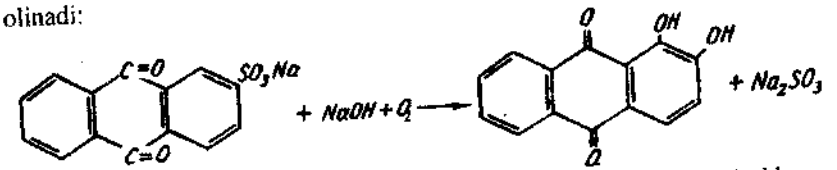
Bundan tashqari, antraxinonni Dils-Alder reaksiyasi bo'yicha naftaxinonga butadiyen ta'sir ettirib, so'ngra oksidlab olish mumkin:



Antraxinon hidsiz sariq kristall modda bo'lib, 277°C da suyuqlanadi, 382°C da qaynaydi, uchmaydi. U suyultirilgan H_2SO_4 ta'sirida hatto 250°C da ham sekin sulfolanadi. Sulfolash 35—40% li oleum ishtirokida 140°C da olib borilganda β -antraxinon sulfokislota hosil bo'ladi:



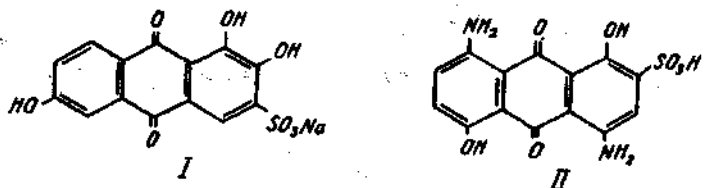
Bu kislotaning natriyli tuziga ishqor ta'sir ettirib oksidlangan alizarin olinadi:



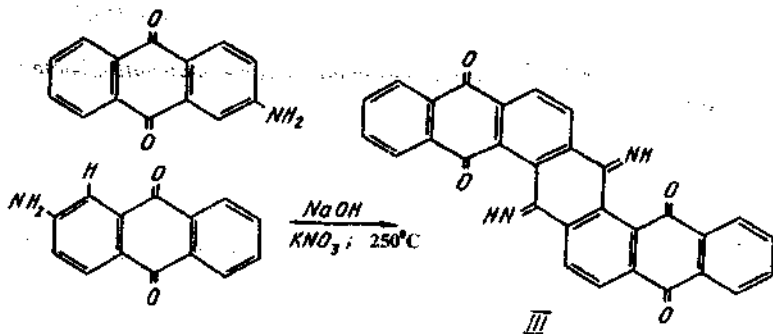
Alizarin— eng ko'p tarqalgan dioksantraxinon bo'yoqlaridan

biridir. U jun va paxta tolalarini bo'yashda, chit hamda surpga gul bosishda, shuningdek bo'yoqchilikda foydalaniladigan pigmentlarni tayyorlashda ishlatiladi. Alizarin protravali bo'yoq hisoblanadi. Ya'ni, har xil protrava ishtirokida har xil rang beradi. Masalan, matolarni alyuminiyli protravada ochiq-qizil rangga, xromli protravada jigarrangga va temirli protravada binafsha rangga bo'yaydi.

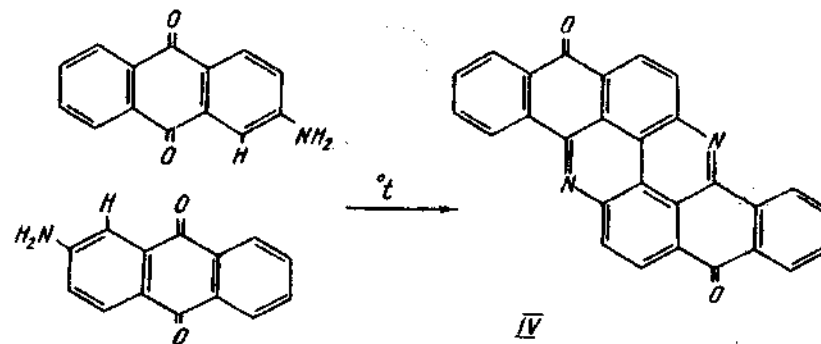
Alizarinni oksid- va aminohosilalarining sulfokislotalari *kislotali antraxinon bo'yoqlar* deyiladi, ular rangining to'qligi va barqarorligi bilan ba'zi bo'yoqlardan afzal turadi. Bularga kislotali alizarin qizili (I) va kislotali antraxinon ko'ki (II) yaqqol misol bo'la oladi:



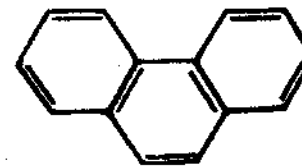
Aminoantraxinon hosilalaridan eng ahamiyatlisi antroxinon bo'yoqlari — indantren va flavantrendir. 2-aminoantraxinon o'yuvchi kaliy nitrat ishtirokida 250°C da qizdirib suyuqlantirilsa, ko'k kub bo'yoq — indantren (III) hosil bo'ladi:



Agar bu aralashma yana ham yuqori temperaturada suyuqlantirilsa, sariq kub bo'yoq flavantren (IV) hosil bo'ladi:



Kondensirlangan aromatik uglevodorod vakillaridan biri fenantrendir. Uni ham asosan toshko'mir smolasidan olinadi. U kristall modda 100°C da suyuqlanadi:

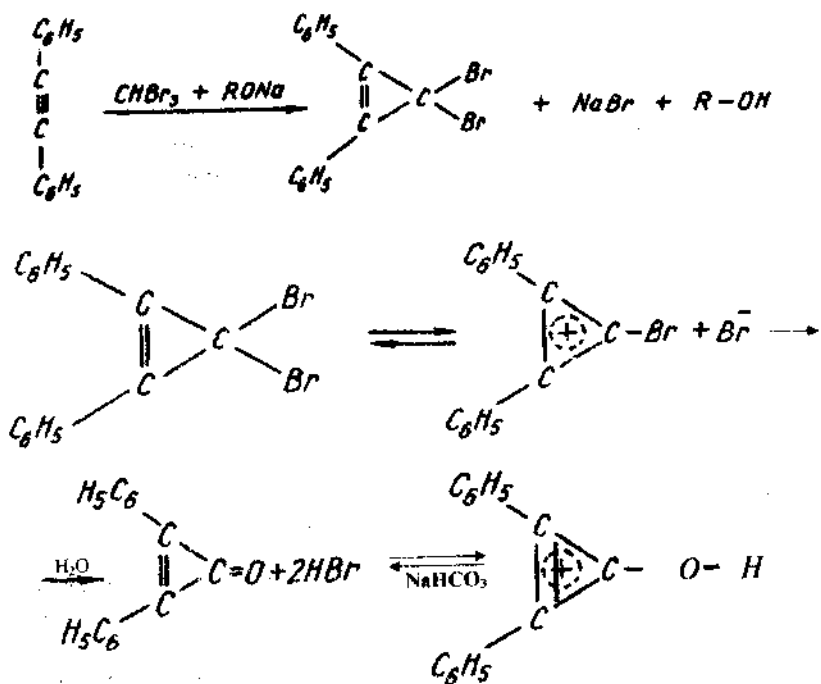


AROMATIK XUSUSIYATGA EGA BO'LGAN BENZOL HALQASI BO'LMAGAN BIRIKMALAR

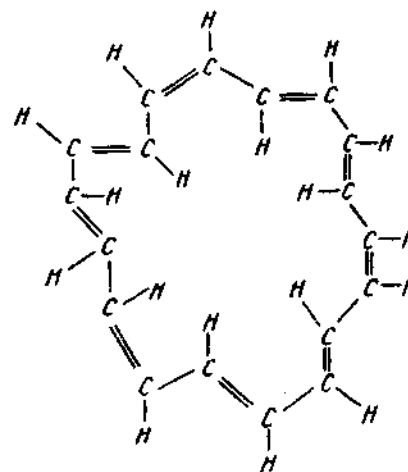
Biz shu vaqtgacha 6 π -elektronli turg'un tuzilish — aromatik birikmalar bilan tanishdik. Lekin 1931 yilda G. Xukkel kvantomexanik hisoblarga asoslanib, yopiq zanjirli qo'sh bog'li birikmalar faqat 6 π -elektronli birikmada bo'lmasdan, balki 2, 10, 14 va boshqa π -elektronli birikmalarda ham bo'lishini ko'rsatdi. Uning qoidasi bo'yicha π -elektronlar soni $4p+2$ (p — nol yoki istalgan butun son) bo'lgan hamma halqalar aromatik turg'un bo'la oladi. Xukkel qoidasiga asoslanib, eng soddada aromatik tuzilish 2 π -elektroni bo'lgan uch a'zoli siklopropenil kationidir:



H'ozirgi vaqtda by' aromatic sistemaning bir necha hosilalari va tuzlari olingan. Bunga D.N. Kursanov va M.YE. Volninlar tomonidan sintez qilingan difenilsiklopropenon siklopropenil tuzilishga misol bo'la oladi. U quyidagicha sintez qilinadi:



Aromatik tuzilishga yana 18π -elektron saqlagan siklookta-dekanonen ($4p+2$; bu yerda $p=4$) ni misol qilib ko'rsatish mumkin:

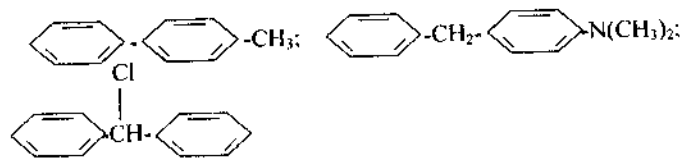


Bu birikma annulen deyilib, yassi tuzilishga ega. Qizdirishga ancha turg'un (230°C gacha qarorli).

Bu xususiyat geterosiklik birikmalarda ayniqsa yaqqol ko'rinadi.

Savol va masalalar

1. Quyidagi birikmalarni tuzilish formulasini yozing: bifenil, simm-difeniletan, trifenilmetan, geksafenil-etan.
2. Quyidagi birikmalarni nomlang.



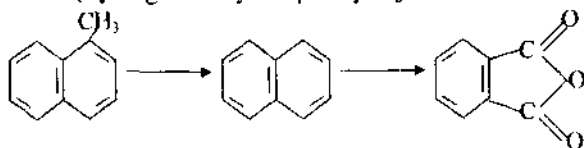
3. Quyidagi birikmalarni nomlang:
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$; $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$
4. Naftalinda α - va β - holatdagi vodorodlarini ko'rsating va izohlang.
5. Difenilmetan va difeniletanni quyidagi reagentlar – HNO_3 (H_2SO_4); Br_2 (CCl_4 , yorug'lik) va KMnO_4 (suv) bilan reaksiya tenglamalarini yozing.

6. Quyidagi birikmalarni tuzilish formulasini yozing:

β - naftalamin, 1,8 - dinitronaftalin, alizarin.

7. Naftalindan 4-brom-1-nitronaftalinni va 5-brom - 1-nitronaftalinni sintez qilish reaksiya tenglamasini yozing.

8. Quyidagi reaksiyani qanday bajarish mumkin?



Hosil bo'lgan birikmalarni nomlang.

9. 2-naftalin sulfokislotani quyidagi reagentlar bilan reaksiya tenglamalarini yozing.

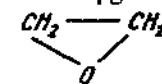
a) NaOH(H₂O); b) 2NaOH(qizdirib); v) PCl₅, t

10. Antrasendan qanday qilib antroxinon ko'kini sintez qilish mumkin?

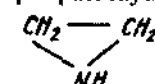
IX BOB

GETEROHALQALI BIRIKMALAR

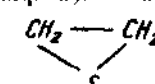
Yopiq zanjirli halqani hosil qilishda uglerod atomidan tashqari boshqa elementlar ham ishtirok etgan birikmalarga *geterohalqali* birikmalar deb aytiladi. Halqadagi C dan boshqa atomlar (O, N, S) *geteroatomlar* deyiladi. Ularning soni bitta, ikkita, uchta va undan ko'proq bo'lishi mumkin. Halqaning tarkibiga kiruvchi elementlar soniga qarab geterohalqali birikmalar uch, to'rt, besh, olti a'zoli bo'lishlari mumkin. Bundan tashqari, geterohalqali birikmalar to'yingan va to'yinmagan bo'ladilar. Geterohalqali birikmalar ichida ko'proq kondensirlangan tuzilishdagi, ya'ni benzol halqasi va geterohalqadan tashkil topganlari ko'proq uchraydi (bihalqalar). Masalan:



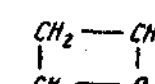
etilenoksid
oksiran



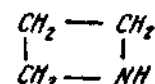
etilenimin
aziridin



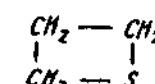
etilen sulfid
tiran



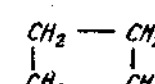
oksitrimiten,
oksetan



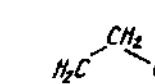
trimetillenimin
azetid



trimetilen-
sulfid, tietan



tetragidrofuran



piperidin

Geterohalqali birikmalar ichida eng ahamiyatlisi 5, 6 a'zoli to'yinmagan geterohalqalardir. Masalan:



furan



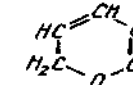
pirrol



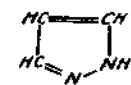
tiofen



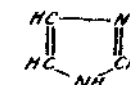
piridin



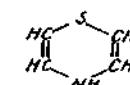
piran



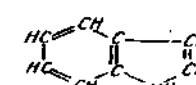
pirazol



imidazol

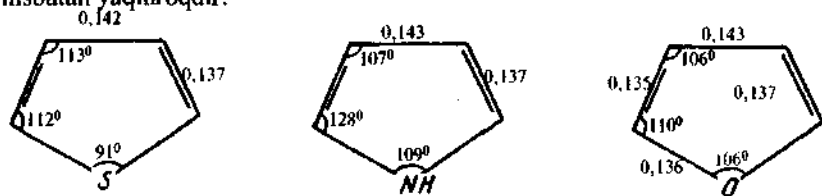


tiazin



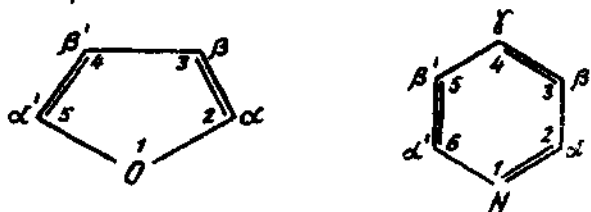
indol

Tarkibida O, N, S atomlari bo'lgan geterohalqali birikmalar katta ahamiyatga ega bo'lib, ular nisbatan oson hosil bo'ladi va ular ancha turg'undirlar. Bunga asosiy sabab, geteroatomdagi valentlik burchagi uglerodlardagi valentlik burchigidan juda oz farq qiladi. Bundan tashqari, C bilan C orasidagi masofa C bilan X geteroatom orasidagi masofaga nisbatan yaqinroqdir:



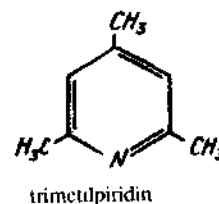
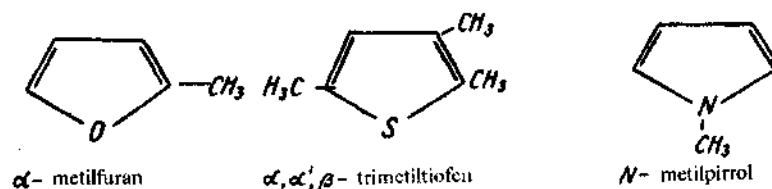
Geterohalqali birikmalar tabiatda nisbatan keng tarqalgandir. Ular organik sintez orqali ko'p miqdorda olinadi. Chunki geterohalqali birikmalar biologiyada, tibbiyotda, qishloq xo'jaligida va to'qimachilik sanoatida katta ahamiyatga egadir. Shuning bilan birga ular vitaminlar, antibiotiklar, pigmentlar, bo'yoqlar tarkibiga kiradilar.

Nomenklaturasi. Geterohalqali birikmalarning nomlari ancha murakkab bo'lgani uchun, ular ratsional, sistematik va tasodifiy nomenklatura bo'yicha nomlanadilar. Ratsional nomenklatura bo'yicha nomlashda asos qilib furan, tiofen, pirrol, piridin va hokazolar olinadi. Besh va olti a'zoli geterohalqali zanjirdagi getero- va uglerod atomlari quyidagicha raqamlanadi:

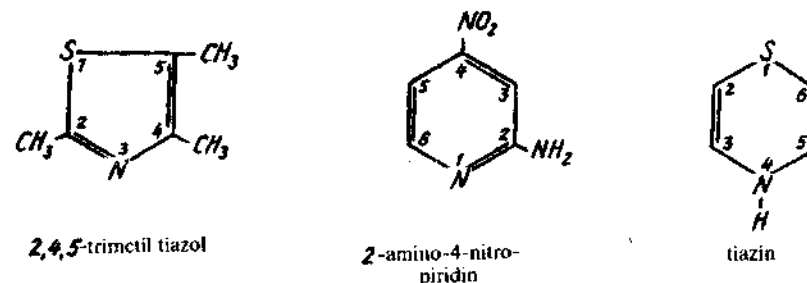


O'rinbosarlarning holati sonlar yoki grekcha harflar bilan belgilanadi. Besh a'zoli geterohalqada 2 va 5-holatlarni α va α' bilan, 3 va 4-holatlarni β va β' bilan belgilanadi. Olti a'zoli geterohalqada esa 2 va 6-holatlar α , α' bilan, 3 va 5-holatlar β , β' bilan, 4-holat esa γ bilan

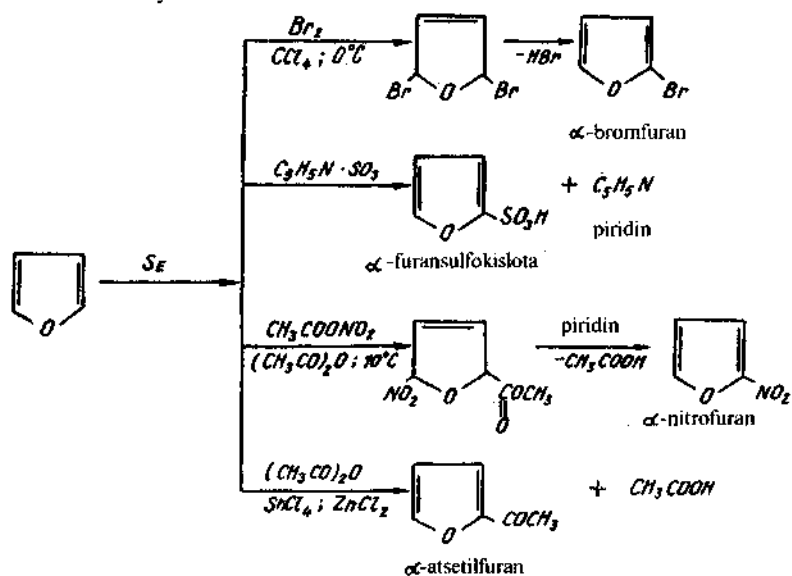
belgilanadi. Masalan:



Agar geterohalqada geteroatomlar ko'p bo'lsa, unda nomerlash kislorod atomidan boshlanib, oltingugurt va azot atomlari bilan tamomlanadi, ya'ni O, S, NH, N tartibida raqamlanadi:

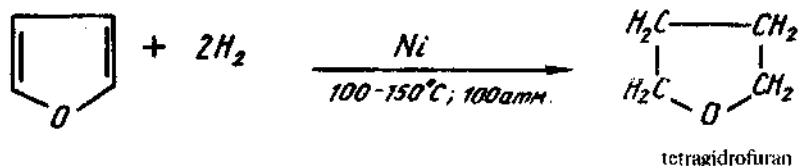


holatdagi uglerod atomlarida π -elektronlar bulutini zichligi ancha yuqori bo'ladi. Shuning uchun furanning galogenlanish, nitrolanish, sulfolanish, atsillash reaksiyalari oson boradi.



Nukleofil reagentlar bilan furan reaksiyaga kirishmaydi.

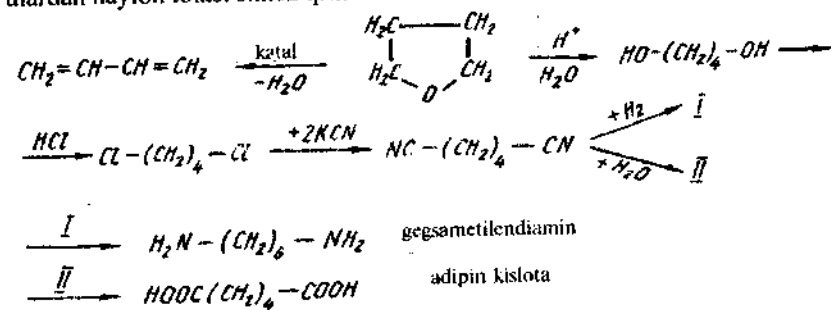
Furan qo'sh bog' hisobiga nisbatan ancha qulay gidrogenlanish reaksiyasiga kirishadi va natijada tetragidrofuran hosil bo'ladi:



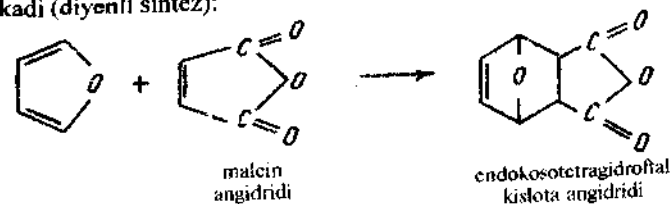
Tetragidrofuran ochiq zanjirli alifatik oddiy efir xossalariga ega bo'lib, inert erituvchi sifatida ishlatiladi. U aromatik xossaga ega emas.

Tetragidrofuran divinil va tetrametilenglikol olishda ishlatiladi. Tetrametilenglikoldan adipin kislota va geksametilendiamin olinib,

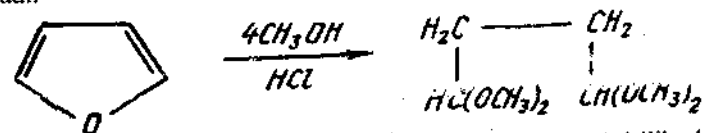
ulardan naylon tolasi sintez qilinadi.



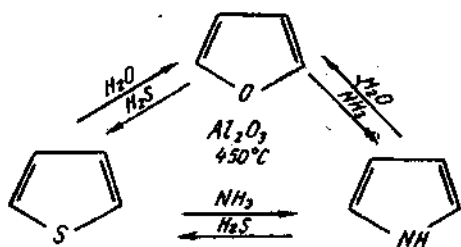
Furan butadiyenga o'xshab malcin anhidridi bilan 1,4-halqada yengil birikadi (diyennil sintez):



Furan vodorod xloridga to'yintirilgan metil spirti bilan reaksiyaga kirishganida halqasi ochilib, qahrabo aldegidining to'la atsetali hosil bo'ladi:

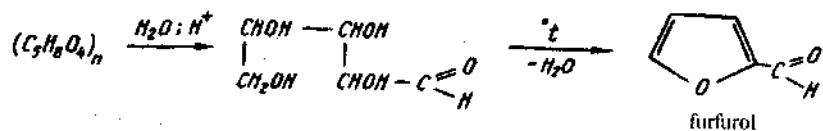


Furan bug'i vodorod sulfid yoki ammiak bilan aralashtirilib, $450^\circ C$ da alyuminiy oksid ishtirokida qizdirilsa furan, tiofen va pirrol bir-biriga aylanib turadi. Buni Yu.K. Yuryev reaksiyasi deyiladi:

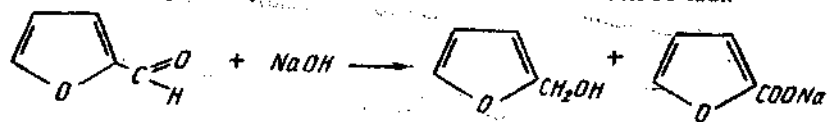


Furanning eng ahamiyatli birikmalaridan biri furfuroldir. U 162°C da qaynaydigan suyuqlik, hidi yangi yopilgan non hidini eslatadi, suvda biroz eriydi, havoda tursa qorayib smolaga aylanadi.

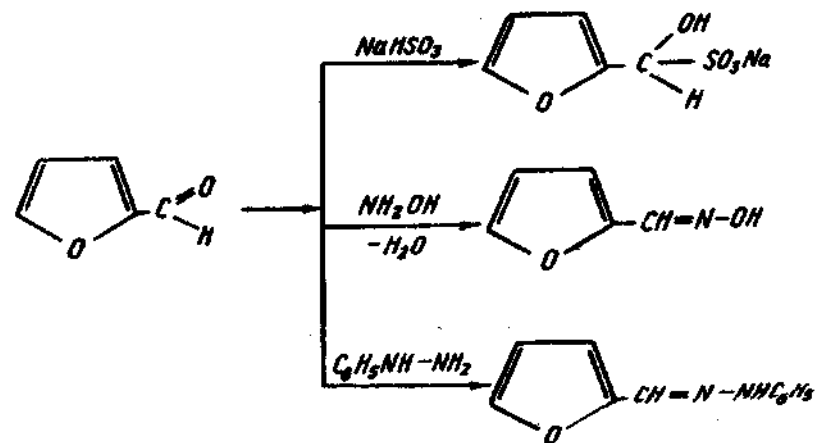
Sanoatda furfurool tarkibida pentozan bo'lgan chiqindilarni — makkajo'xori so'tasi, somon, yog'och, kepak, kungaboqar po'chog'i va boshqalarni mineral kislotalar ishtirokida gidrolizga uchratib olinadi:



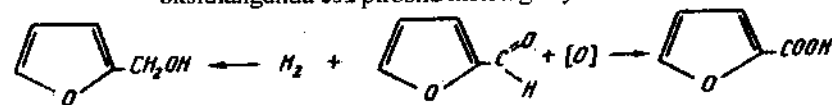
Furfurool konsentrlangan ishqorlar ta'sirida Kannissaro reaksiyasiga kirishib, furul spirti va pirosliz kislota tuzi aralashmasi hosil bo'ladi:



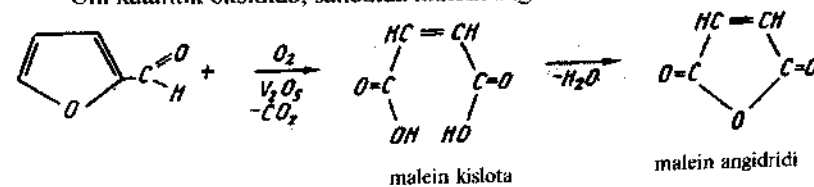
Furfurool oddiy aldegidlarga o'xshab natriy bisulfitni biriktiradi, shuningdek, oksim, gidrazon va fenilgidrazonni hosil qiladi:



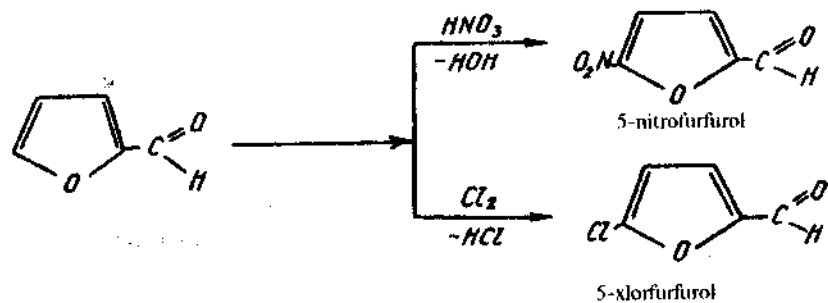
Furfurool aromatik aldegidlar kabi qaytarilganda furil spirtga, oksidlanganda esa pirosliz kislota tuzi aylanadi:



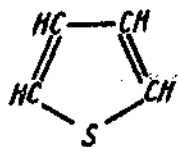
Uni katalitik oksidlab, sanoatda malein anhidridi olinadi:



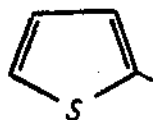
Furfurool benzolga o'xshash nitrolash, xlorlash va boshqa elektrofil o'rin olish reaksiyalariga kirishadi:



TIOFEN VA UNING HOSILALARI

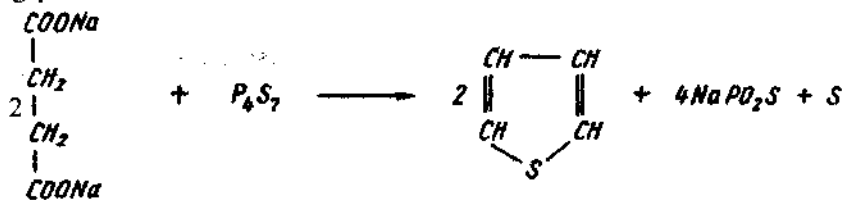


Tiofen -- rangsiz suyuqlik, suvda erimaydi, 84°C da qaynaydi.

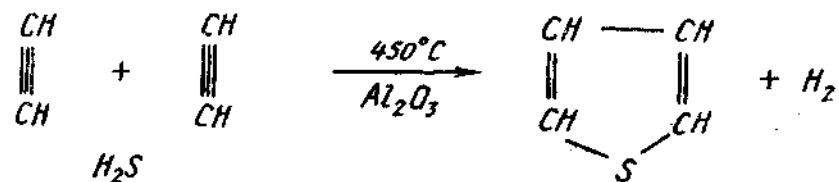


radikalga *tionil* deyiladi.

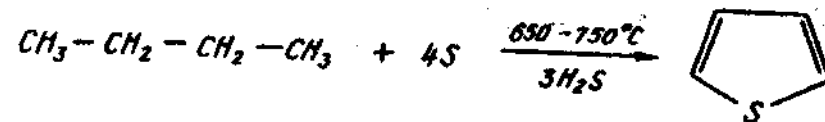
Tiofen qo'lansa hidli bo'lib, toshko'mir smolasidan benzol bilan birga olinadi. Kimyoviy usulda tiofenni qahrabo kislotasining orto tuziga heptasulfid fosfor ta'sir ettirib olinadi:



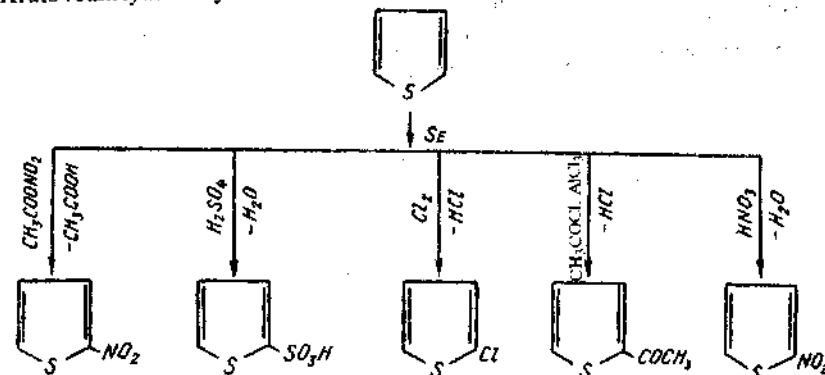
Sanoatda atsetilen bilan vodorod sulfid 400—450°C da aluminiy oksidini ishtirokida qizdirib olinadi:



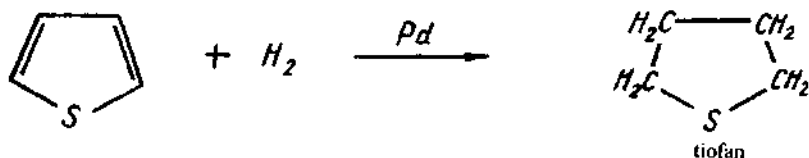
Bundan tashqari, yana tiofen butan va oltiingugurt bug'idan ham olinadi:



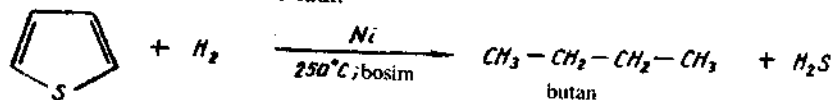
Kimyoviy xossasi. Tiofen elektrofil almashinish reaksiyasiga benzolga qaraganda bir necha marta tezroq, furanga nisbatan sekinroq kirishadi. Bunga asosiy sabab π -elektronlarni halqada notekis taqsimlanishi bilan bog'langan bo'lib, α va α' -holatda ko'proq bo'ladi. Tiofen o'ziga xos aromatik xususiyatga ega bo'lib, ancha turg'un geterohalqali birikma hisoblanadi. U kislotaga ishtirokida parchalanmaydi, oson nitrolanadi, sulfolanadi va galogenlanadi. Tiofen SnCl_4 , AlCl_3 yoki BF_3 katalizatorligida kislotaga anhidridlari va xloranidridlari bilan Fridel-Krafts reaksiyasi bo'yicha atsillanadi:



Tiofen palladiy ishtirokida 2-4 atm bosimda vodorod bilan gidrogenlanib, tetragidrotiofen (tiofan) ni hosil qiladi:

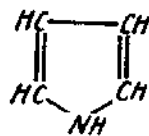


Tiofen nikel katalizatorligida, kichik bosimda 250°C da qizdirilsa, zanjir uzilib butan hosil bo'ladi:



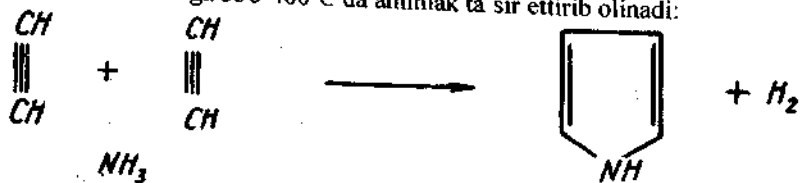
Xuddi shu usuldan foydalanib, neft oltingugurtdan tozalanadi.

PIRROL VA UNING HOSILALARI



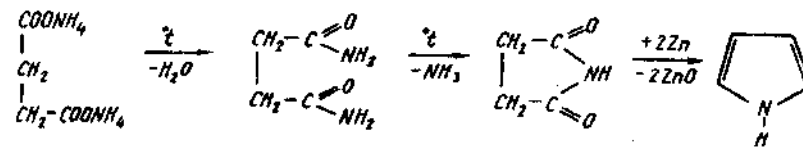
Pirrol – rangsiz, suvda erimaydigangan, 130°C da qaynaydigan suyuqlik. Havoda turishi bilan tezda oksidlanib, qorayib qoladi. Pirrol bug'i xlorid kislota shimdirilgan archa cho'pini qizil rangga bo'yagani uchun unga pirrol (*pir* – grekcha so'z bo'lib, *olov* demakdir) deb nom berilgan. Uni toshko'mir smolasidan va suyakni quruq haydab olish mumkin. Kimyoviy usulda quyidagi reaksiyalardan foydalanib olinadi:

1. Atsetilenga 350-400°C da ammiak ta'sir ettirib olinadi:

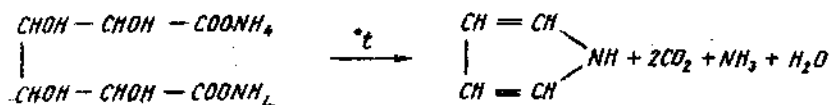


2. Pirrol qahrabo kislotaning ammoniyli tuzini qizdirib olinishi

mumkin:



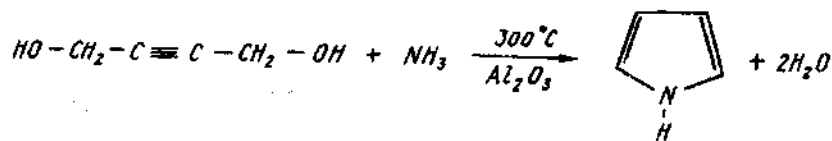
3. Sliz kislotaning ammoniyli tuzi glitserin ishtirokida 200°C da qizdirilsa, pirrol hosil bo'ladi:



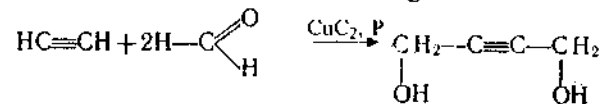
4. Sanoatda pirrol Yuryev usuli bo'yicha furan va tiofenga 450°C da ammiak bug'i ishtirokida hamda aluminiy oksidi katalizatorligida qizdirib olinadi:



5. Butindiol-1,4 ga aluminiy oksidi katalizatorligida ammiak ta'sir ettirib, qizdirib olinadi:



Butindiol-1,4 asetilen bilan chumoli aldegididan olinadi:

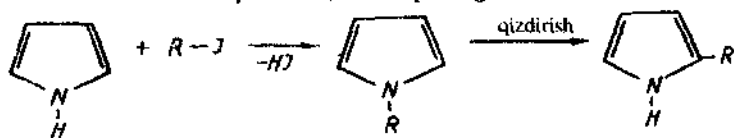


Kimyoviy xossasi. Pirrol tuzilishidan ikkilamchi aminobirikmaga o'xshash bo'lsada, juda ham kuchsiz asos xossasini namoyon qiladi. Bunga sabab, halqadagi π-elektronlarning umumiy tartibini hosil qilishda

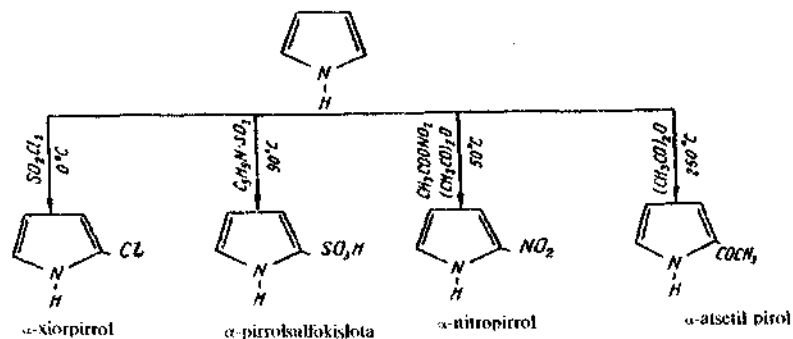
azot atomi r -elektronlarining ishtirok etishidir. Pirrol — amfoter birikma bo'lib, juda ham kuchsiz kislota xossasiga ega, lekin uning kislotalilik kuchi fenolnikidan kuchsizroq. Masalan, pirrol kaliy metali yoki KOH bilan reaksiyaga kirishib, pirrolkaliy tuzini hosil qiladi:



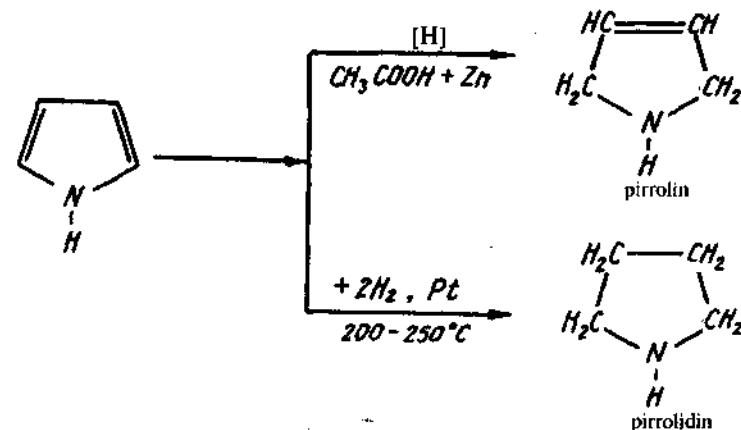
Bu tuz galoidalkil bilan reaksiyaga kirishib, N—alkil almashgan pirrol hosil bo'ladi. Uni qizdirilsa, α -alkilpirrolga o'tadi:



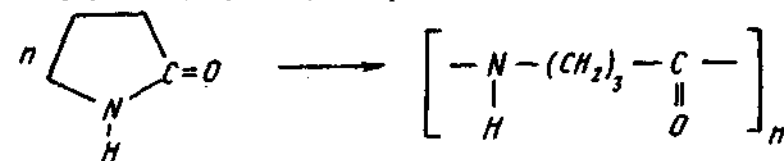
Pirrol reaksiyaga kirishishi bo'yicha furan bilan tiofenning orasidadir. Lekin elektrofil almashinish reaksiyasiga benzolga qaraganda ancha engilroq kirishadi va α, α' -holatlarda birikadi:



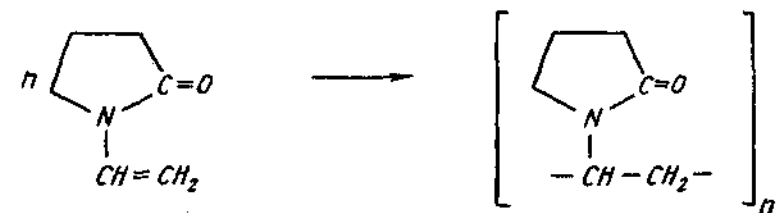
Pirrol sirka kislota va rux kukuni aralashmasi bilan gidrogenlanganda pirrol (2,5-digidropirrol), Pt yoki Ni katalizator ishtirokida vodorod bilan gidrogenlanganda to'yingan geterosiklik birikma — pirrolidin hosil bo'ladi:



Pirrolidin tabiatda ko'pgina alkaloidlar tarkibida uchraydi. Pirrolidinning karbonilli hosilasi pirrolidon (γ -aminomoy kislota laktami) katta ahamiyatga egadir. Ishqoriy katalizatorlar ishtirokida bu birikma chiziqli polimer («nylon»-4) hosil qiladi:



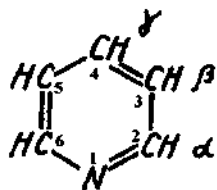
Pirrolidinning muhim hosilalaridan biri N-vinilpirrolidon bo'lib, polimerlanish natijasida polivinilpirrolidon, degan polimer hosil bo'ladi:



Bu polimerdan yopishtiruvchi va bog'lovchi mahsulot sifatida hamda qonni almashtiruvchi plazma sifatida foydalaniladi. N-metilpirrolidon tabiiy va sintetik polimerlarni, bo'yoq va laklar uchun erituvchi sifatida ishlatiladi. Pirrol tabiatdagi biologik ahamiyatga ega bo'lgan moddalar — gemoglobin va xlorofil tarkibiga kiradi.

BITTA GETEROATOMLI OLTI A'ZOLI GETEROHALQALI BIRIKMALAR

Bularning ichida eng ahamiyatlisi piridin C_5H_5N bo'lib, o'ziga xos qo'lansa hidli, $115,6^{\circ}C$ da qaynaydigan suyuqlik. Suvda va ko'pchilik organik erituvchilarda yaxshi eriydi va quyidagi tuzilish formulasiga ega:



Uglerod bilan uglerod orasidagi masofalar bir xil bo'lib, $0,139$ nm ga teng. Uglerod bilan azot atomi orasidagi masofa esa $0,137$ nm ga teng. Valentlik burchagi bir xil — 120° ga teng.

Piridin va uning gomologlari asosan toshko'mir smolasidan va suyak moyidan olinadi. Toshko'mir smolasida piridinning miqdori taxminan $0,1\%$ ni tashkil qiladi.

Piridin sintetik usulda quyidagi reaksiyalar asosida olinishi mumkin:

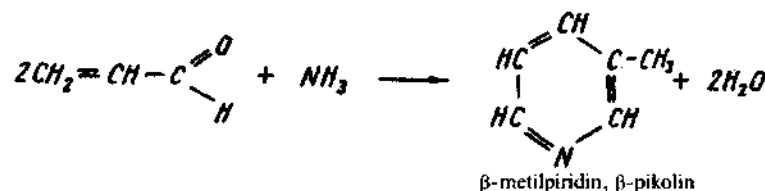
1. Atsetilen bilan sianid kislota qizdirilgan naydan o'tkaziladi:



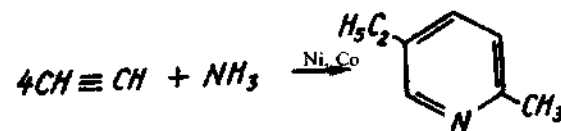
2. Sirka aldegidini ammiak bilan kondensatsiyalab, α -metilpiridin olinadi:



3. Akroleinni ammiak bilan kondensatsiyalab, piridinning hosilasi olinadi:

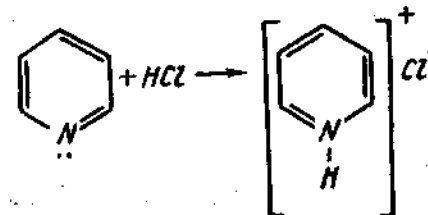


4. Atsetilendan olinadi:



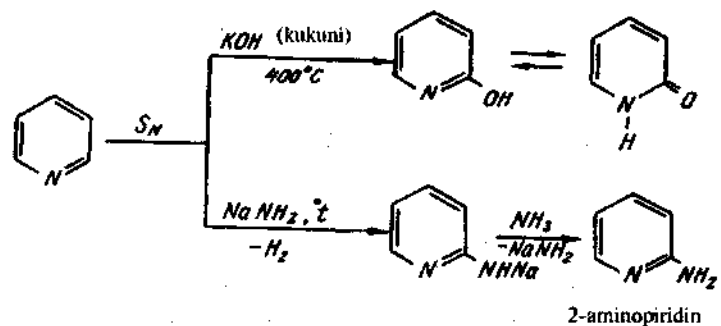
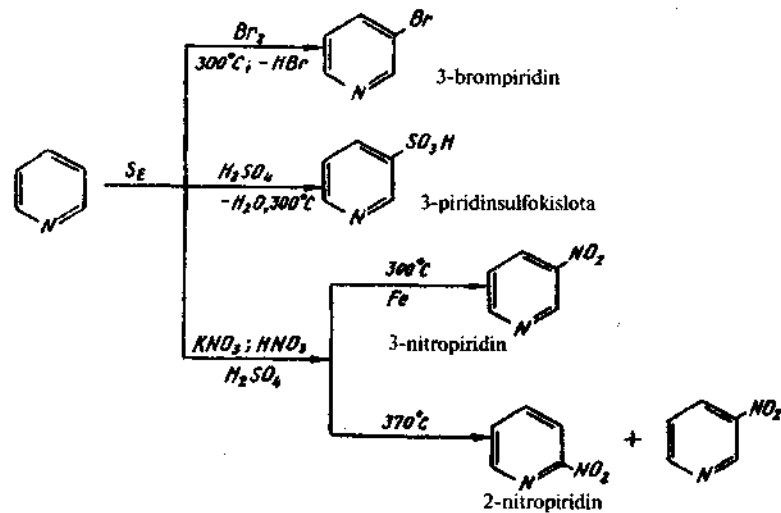
Kimyoviy xossalari. Piridin tiofen, pirrol va furanga o'xshash aromatik xususiyatga ega. Azot atomidagi ikkita bog' hosil qilmagan elektronlar piridinga asos xossasini beradi va ular yadrodagi π -elektronlarning aromatik sekstetini hosil qilishda ishtirok etmaydi. Demak, piridin va uning gomologlari kuchli kislotalar bilan tuz hosil qiladi.

Shuning uchun piridinning suvdagi eritmasi qizil lakmusni ko'kartiradi. Azot atomi kuchli elektromanfiy element bo'lganligi uchun yadroning elektron bulut zichligini o'ziga tortadi, natijada uglerod atomidagi elektronlar bulut zichligi benzol molekulasidagi tegishli elektronlar bulut zichligidan biroz kamayadi. Shuning uchun piridinning reaksiyaga kirishish qobiliyati benzolnikiga qaraganda sustroq.

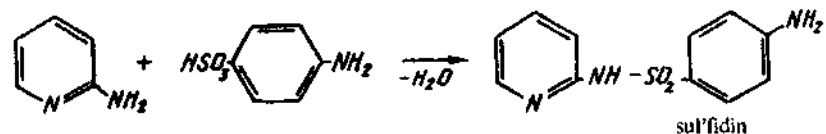


Piridinda 3 va 5-uglerod atomlari π -elektronlar bulutining zichligi birmuncha katta bo'lganligi uchun elektrofil o'rin olish reaksiyalarida reagentlar shu atomlardagi vodorod atomlari bilan o'rin almashadi. 2, 4 va 6-uglerod atomlarida esa elektronlar bulut zichligi eng kichik bo'lganligi uchun nukleofil o'rin olish reaksiyasiga oson kirishadi.

Piridin galoidalkillar bilan alkilpiridin tuzlari, sulfat anhidrid biriktirib esa piridinsulfotrioksid kompleksini hosil qiladi. Aprotionli kislotalar, masalan, bor va aluminiy trigalogenidlar bilan ham kompleks birikmalar hosil qiladi:



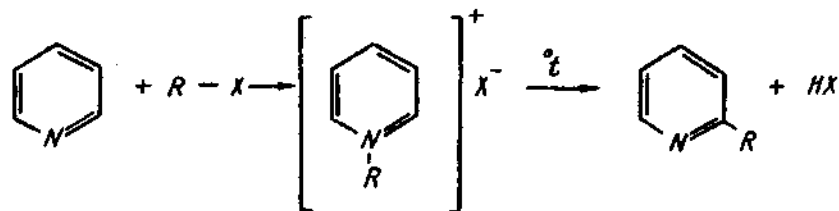
2-aminopiridin katta ahamiyatga ega bo'lib, farmatsevtika sanoatida har xil dorilarni olishda ishlatiladi. Bu sulfonil kislotalar bilan reaksiyaga kirishib, sulfidinni hosil qiladi:



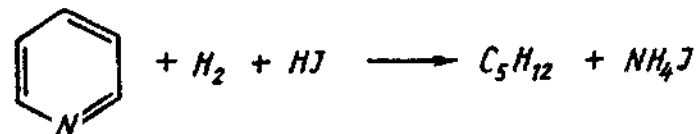
Piridin diazobirikmalar bilan quyidagicha reaksiyaga kirishadi:



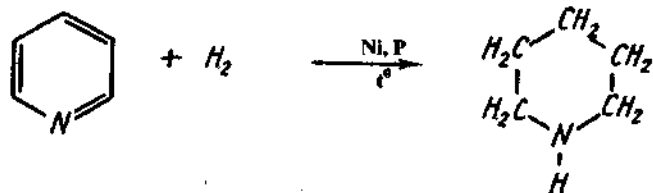
Piridin halqasiga azot atomi bo'lgani uchun uchlamchi aminobirikmalarga o'xshab reaksiyaga kirishadi:



Bu reaksiyadan foydalanib, piridinning turli gomologlari olinadi. Piridinni HJ ishtirokida H_2 bilan qaytarilganda oson parchalanadi:

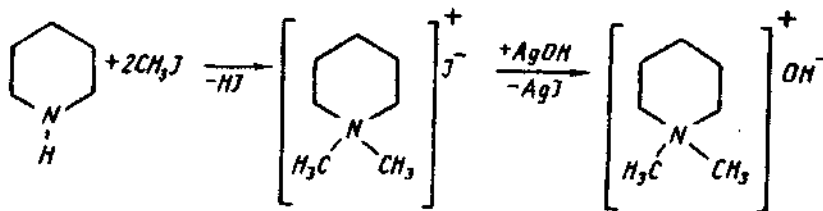


Piridin benzolga qaraganda oson gidrogenlanadi. Uni spirtda natriy bilan qaytarsak, piperidin hosil bo'ladi:

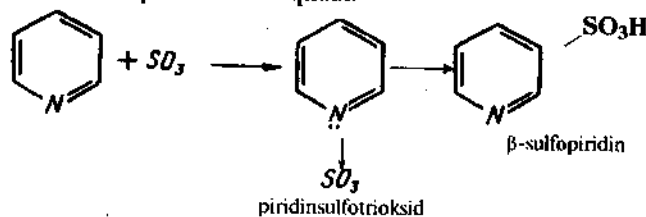


piperidin

Piperidin 106°C da qaynaydigan, kuchli asosli xususiyatga ega bo'lgan rangsiz suyuqlik. U ikkilamchi alifatik aminlar singari, imin guruhidagi vodorod atomini alkil, atsil, nitroguruh va boshqalarga almashtirishi mumkin. Piperidin sulfat kislota ishtirokida qizdirilganda Ni yoki Pt katalizatorlari ishtirokida degidridlanganda piridinga aylanadi. Piperidin ikkilamchi amin singari metillanib, to'rtlamchi ammoniy tuzlarini N, N - dimetilpiperidin yodidni hosil qiladi va unga kumush gidroksidi ta'sir ettirilsa, N, N - dimetilpiperidinammoniygidroksidiga aylanadi:

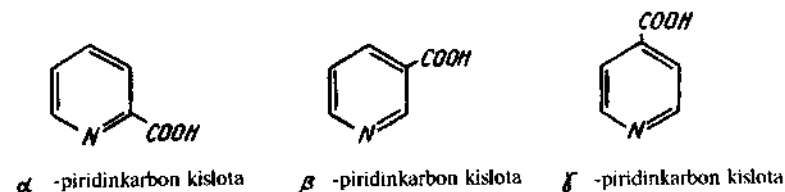


Piridin o'ziga sulfat angidridni osongina biriktirib, piridinsulfotriksid kompleksini hosil qiladi:



piridinsulfotriksid

Piridin gomologlari kaliy permanganat yoki xromli aralashma bilan oksidlanganda tegishli piridin kislotalar hosil bo'ladi:



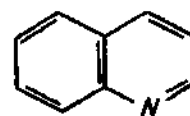
α -piridinkarbon kislota

β -piridinkarbon kislota

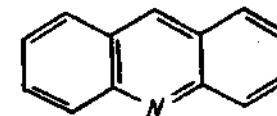
γ -piridinkarbon kislota

Bu kislotalar amfoter xossaga ega bo'lib, aromatik kislotalarga o'xshash efitlar, amidlar, galogenangidridlar hosil qiladilar.

Piridin bilan benzolni kondensirlanishi natijasida hosil bo'lgan birikma xinolin va akridindir:



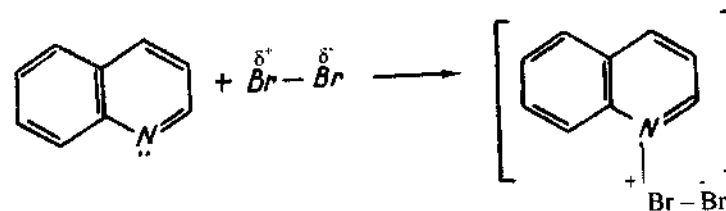
xinolin



akridin

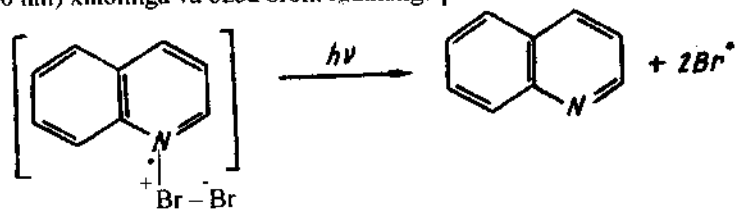
Bular ham tabiatda asosan alkaloidlar tarkibida uchraydi. Ular toshko'mir smolasidan olinishi mumkin. Xinolin 238°C da qaynaydigan o'ziga xos o'tkir hidli suyuqlik, kuchsiz asos xossasiga ega.

Xinolin zaryad ko'chishi bilan donor-akseptor kompleks hosil qilishda uchlamchi amin sifatida ishlatiladi. Uning brom bilan kompleks hosil qilishni yozish mumkin. Ya'ni bunda azot atomidagi erkin juft elektronlar donor vazifasini o'taydi va akseptor hisoblangan bromga berib, kompleks hosil qiladi:



Xinolin-brom kompleksi monoxromatik yorug'lik ta'sirida (λ-

300—410 nm) xinolinga va ozod brom radikaliga parchalanadi:

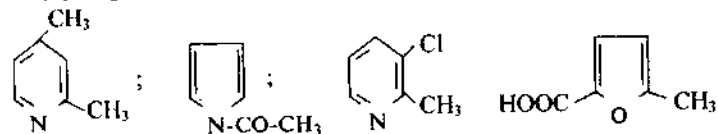


Hosil bo'lgan brom radikali polimerlanish reaksiyasida boshlagich vazifasini bajaradi.

Savol va masalalar

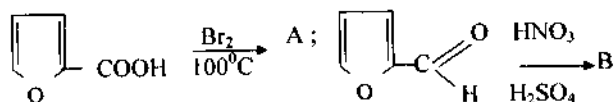
1. Qanday birikmalarni geterosiklik birikmalar deyiladi?
2. Quyidagi birikmalarni tuzilish formulasini yozing:
a) α -metilfuran; b) 5-nitrofurfuroil; v) N-metilpirrol;
g) α -atsetiltiofen

3. Quyidagi birikmalarni nomlang:

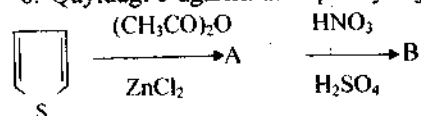


4. Tarkibi C_6H_8S bo'lgan tiofen gomologlarini hamma izomerini yozing.

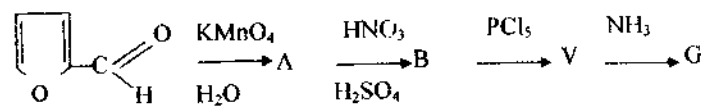
5. Quyidagi reaksiyalarni bajaring:



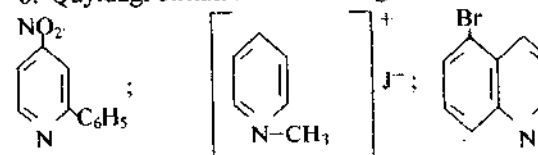
6. Quyidagi o'zgarishlarni qanday bajarish mumkin?



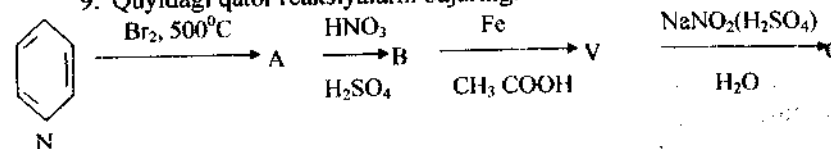
7. Quyidagi reaksiyalarni amalga oshiring:



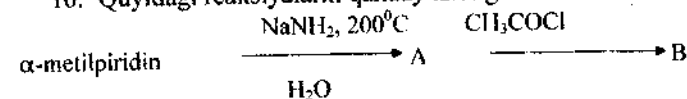
8. Quyidagi birikmalarni nomlang.



9. Quyidagi qator reaksiyalarni bajaring:



10. Quyidagi reaksiyalarni qanday amalga oshirish mumkin?



X BOB YUQORI MOLEKULALI BIRIKMALAR

Polimerlanish reaksiyasi XIX asrda ba'zi organik moddalar (stiro'l, formaldegid va boshqalar)ni ajratib olishda smola (katron) hosil bo'lish jarayoni sifatida ifodalangan edi. Faqat XX asrning 30-yillarida akademik N. N. Semyonov va ingliz olimi S. Xinselvud yaratgan zanjirli jarayonlar nazariyasi asosida bu reaksiyaning mexanizmini nazariy jihatdan tushuntirish mumkin bo'ldi. U. Karozers makromolekuladagi kimyoviy bog'lanishning tabiatini tasdiqlashda katta hissa qo'shdi. Keyinchalik polimerlar kimyosini rivojlantirishda chet el olimlari qatorida Rossiya kimyogartaridan V.A. Kargin, P.P. Shorigin, V.V. Korshak, o'zbek olimlaridan H.U. Usmonov, M.A. Asqarov, A.A. Yo'lbichiboyev, O'N. Musayev, A. Aloviddinov, I.I. Ismoilov va boshqalar polimerlar kimyosini rivojlantirishda ko'plab ilmiy tadqiqotlar qildilar va o'nlab monografiyalar yaratdilar.

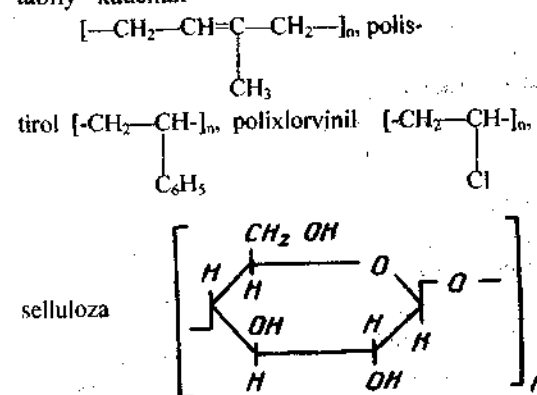
Yuqori molekular birikmalar kimyosi ancha murakkab bo'lib, o'z ichiga ko'pchilik sohalar — organik sintez, fizik-kimyoviy va biologik tadqiqotlar, texnologik va muhandislik jarayonlari va boshqalarni mujassamlantiradi. Shuning uchun kimyoning bu sohasi juda ham tez rivojlanib ketdi. Natijada yangi-yangi polimer materiallar: plastmassalar, sun'iy tolalar va kauchuklar, laklar, bo'yoqlar, charm va plyonkalar ishlab chiqarish paydo bo'ldi, ularning miqdori kundan-kunga ko'payib bordi. Hozir sintetik polimerlardan polietilen, polivinilxlorid, polistirol, stereoregular tuzilishli sintetik kauchuklar va sintetik tola (kapron, naylon, lavsan) lar katta ahamiyatga ega bo'lmoqda, chunki ularsiz hozirgi turmushimizni tasavvur qilish mumkin emas. Shuning uchun bizning asrimiz polimerlar asri deb qabul qilingan. Bunga sabab, xalq xo'jaligining barcha sohasida polimerlar va ulardan tayyorlangan sanoat mahsulotlari juda ko'plab ishlatilmoqda.

Sintetik polimerlar tabiiylariga qaraganda ancha ko'p tarqalgan. Shunga qaramay sanoatda va turmushda eng ko'p ishlatiladigan ommabop tabiiy polimer sellulozadir. Uning xossalari va makromolekulasi tuzilishining o'ziga xosligi ma'lum darajada qog'oz va ip gazlama xossalari belgilaydi. Selluloza turli kimyoviy reagentlar ta'sirida sun'iy tolalar va tutunsiz poroxga aylanishi mumkin.

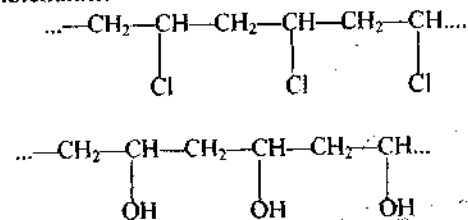
Polimer materiallar uch asosiy guruh: plastik massalar, kauchuklar va kimyoviy tolalarga bo'linadi.

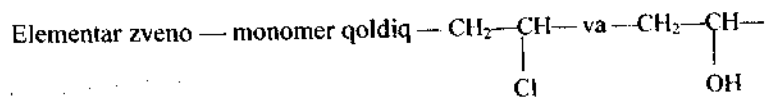
YUQORI MOLEKULAR BIRIKMALAR KIMYOSIDA ASOSIY TUSHUNCHALAR VA ATAMALAR

Ulkan molekularlari ko'plab davriy ravishda qaytariluvchi elementar zvenodan tashkil topgan organik birikmalarga yuqori molekular birikmalar (YUMB) deb aytiladi. Odatda ular makromolekula deb ham ataladi. Boshqacha qilib aytganda, molekulasi mingta va undan ko'p atomlarning o'zaro kovalent bog'lanishidan hosil bo'lgan organik birikmadir. Masalan, polietilen makromolekulasi $[-CH_2-CH_2-]_n$, tabiiy kauchuk



Ko'pchilik tabiiy va sun'iy polimerlarning makromolekulalari ko'p marta takrorlanadigan bir xil atomlar guruhi — elementar zvenolardan tashkil topgan bo'ladi. Masalan, polivinil xlorid va polivinil spirt makromolekulasi:





dan tuzilgandir. Lekin polimerlarni formulasini ko'pincha yig'iq

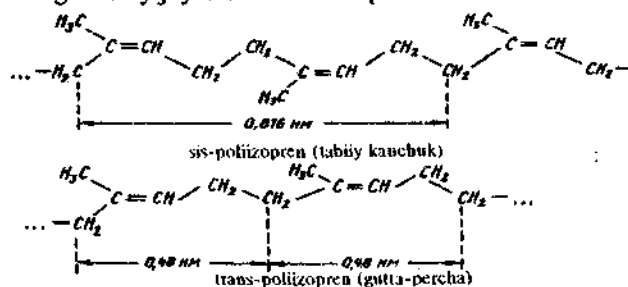
holda, ya'ni $[-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-]_n$ va $[-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-]_n$ bilan ifodalanadi.



Yuqori molekular birikmalarni ko'pincha *polimerlar* deb yuritiladi (poly grekcha so'z bo'lib, —ko'p, meros—bo'lak degan ma'noni anglatadi). Shuning uchun polimerlarning molekular massasi 5000 u.b. dan bir necha milliongacha bo'lishi mumkin. Polimerlarni sintez qilishda ishlatiladigan quyi molekular birikmalar *monomerlar* deyiladi. Polimerlar formulasidagi «p» indeksi makromolekula-dagi elementar zvenolar soni bo'lib, yuqori molekular birikmalarning polimerlanish darajasi (P) ni ifodalaydi va quyidagi formula bilan topiladi:

$$P = \frac{M}{m}$$

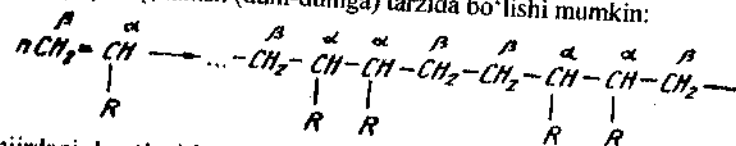
bunda $M=P \cdot m$, ya'ni polimerning molekular massasi (M) uning elementar zvenosi molekular massasining (m) polimerlanish darajasi (P) ga ko'paytmasiga teng. Polimerlanish darajasi yuqori bo'lgan birikmalarni yuqori molekulyar *polimerlar*, quyi bo'lganlarni *oligomerlar* deyiladi. Polimerlarda makromolekula zvenolarining kimyoviy tarkibi bir xil bo'lib, ular zanjirda bir necha marta qaytarilishlariga qaramay, o'zlarining fazoviy tuzilishlari bilan farqlanadilar. Bunday ketma-ket qaytarilish *identik davri* deyiladi. Masalan: tabiiy kauchuk va guttapercha bir xil elementar zvenolardan tashkil topishiga qaramay, ular bir-biridan izopren zvenolarining fazoviy joylanishi bilan farqlanadilar:



Tabiiy kauchukning identik davri ikki izopren zvenosidan tashkil topgan va o'lchami 0,816 nm ga teng. Guttaperchada esa identik davri bir izopren molekulasidan iborat va u 0,48 nm ga teng. Polimer holdagi trans-poliizopren tuzilishga ega bo'lgan guttaperchadan, sis-poliizopren tuzilishga ega tabiiy kauchukka o'tishda identik davri o'lchovi ikki barobar ortishi, ya'ni 0,96 nm ga teng bo'lishi kerak edi. Lekin, izomerlardagi uglerod — uglerod bog'lari valentlik burchaklari va atomlararo masofaning o'zgarganligi tufayli tabiiy kauchuk makromolekulasining identik davri 0,816 nm ga teng bo'lib qoldi.

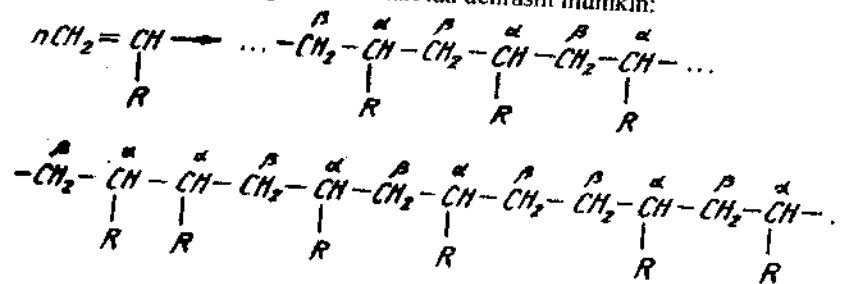
Polimer holdagi ikki etilenning makromolekulasi bir tekislikdagi siniq chiziqsimon uglevodorod zanjiridan iborat bo'lib, uning identik davri 0,253 nm ga teng.

Tarkibida vinil radikal bo'lgan monomerlar α -o'rin almashgan hosilalarining polimer zanjirlarida o'rinbosar — radikal R har xil fazoviy holatda joylashgan bo'lishi mumkin. Polimerlanish jarayonida monomerlararo bog' hosil bo'lishi o'rinbosar joylashgan birinchi uglerodlar orasida α , α -bog'lanish (bosh-boshga) yoki ikkinchi uglerodlar orasida β , β -bog'lanish (dum-dumga) tarzida bo'lishi mumkin:

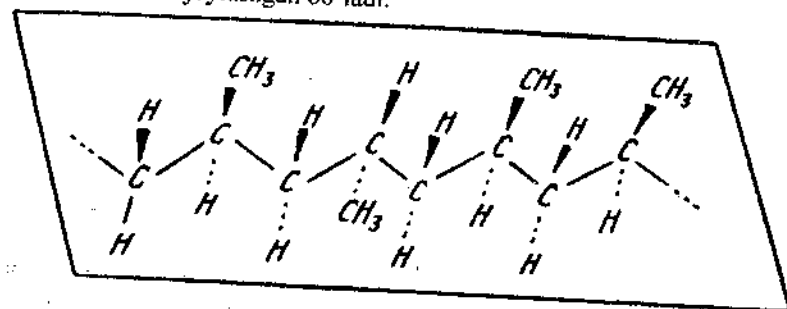


zanjirdagi bog'lanish muntazam α , β - bog'lanishda bo'lishi ham mumkin (bosh-dumga).

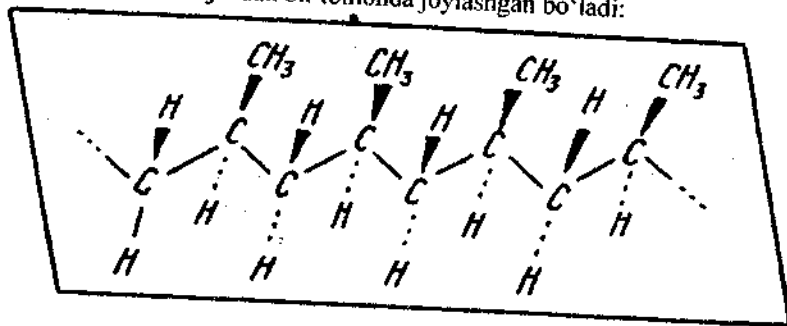
Bulardan tashqari makromolekulada monomer zvenolar aralash, ya'ni α , α va β , β — bog'lanishlar tarzida uchrashi mumkin:



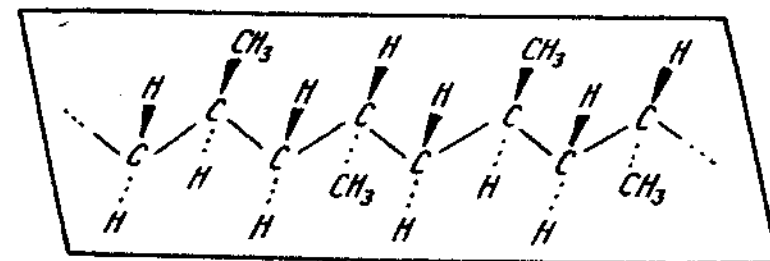
Makromolekula zanjirida R ning fazoviy joylanishiga qarab har xil stereoizomerlar bo'lishi mumkin. Masalan, polipropilenda CH₃—guruhning fazoviy holatiga qarab polimerlar molekulasida uch xil stereoizomer konfiguratsiyada bo'ladi. Ya'ni: a) ataktik polimerlarda CH₃ guruhlar betartib joylashgan bo'ladi:



b) izotaktik polimerlarda hamma CH₃ — guruhlar asosiy makromolekula zanjiridan bir tomonda joylashgan bo'ladi:

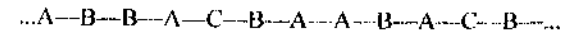


v) sindiotaktik polimerlarda CH₃ — guruhlar asosiy makromolekula zanjiridan ikki tomonga navbatma-navbat almashinib joylashgan bo'ladi:

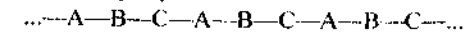


Izotaktik va sindiotaktik tuzilishidagi polimerlar umumiy—stereo tartibli polimerlar guruhini tashkil qiladi. Polimerlarning bu stereoizomerlari makromolekuladagi elementar zvenoning optik faolligi bilan aniqlanadi. Bunday tuzilishdagi polimerlarda makromolekulalar zich joylashgan bo'lib, zanjirlar bir-biri bilan maksimal darajada yaqin joylashadi. Hamma yuqori molekular birikmalar shunday muntazam takrorlanuvchi bir xil monomer zvenolardan tashkil topavermaydi, ba'zi YUMB makromolekulasi kimyoviy tartibi jihatidan bir-biridan farq qiladigan va turli tartibda joylashgan elementar zvenolardan tashkil topgan bo'ladi.

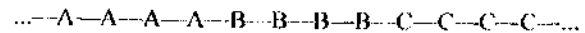
Masalan, tarkibi turlicha bo'lgan elementlar zvenolarni (monomer qoldiqlarini) A, B va S deb ifodalasak, bunday polimerlarning tuzilishi quyidagicha bo'ladi:



yoki elementar zvenolar qat'iy ketma-ket bo'lishi mumkin:



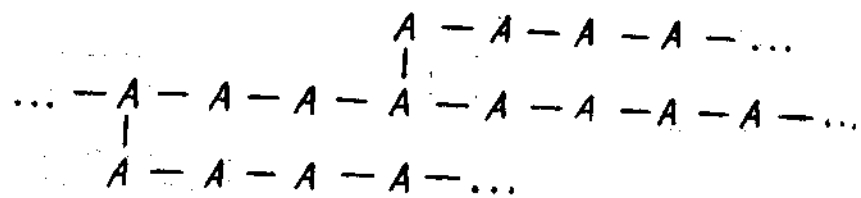
Bularga *sopolimerlar* deyiladi. Ba'zi sopolimerlar makromolekulasida elementar zvenolar yaxlit uzunlikdagi blok holida joylashgan bo'ladi:



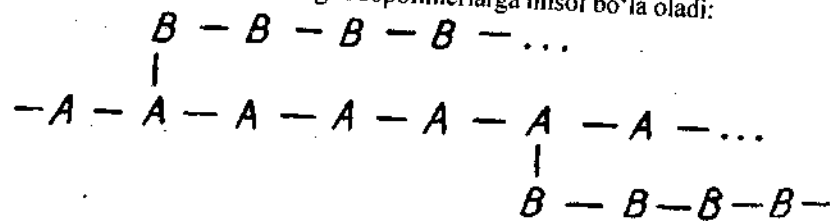
Bunday sopolimerlar *bo'lak sopolimerlar* deyiladi.

Tabiiy polimerlardan selluloza, amiloza, tabiiy kauchuk va shuningdek, sintetik sun'iy polimerlardan polietilen, polivinilxlorid, kapron va boshqalar chiziqli tuzilishga ega.

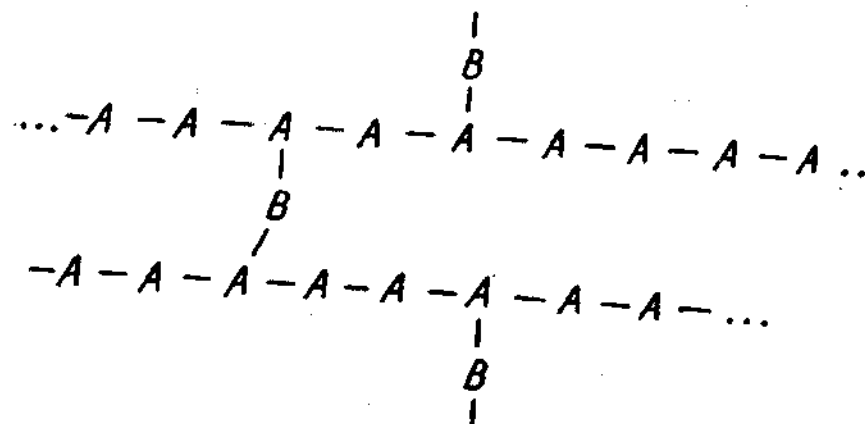
Tarmoqlangan polimerlarda uzun zanjirda yon shoxchalar ham bo'ladi:



Bunday polimerlarga kraxmaldagi amilopektin, ba'zi bir sun'iy polimerlarga va payvandlangan sopolimerlarga misol bo'la oladi:



Bulardan tashqari, to'rsimon polimerlar ham bo'lishi mumkin. Ularda ko'ndalang kimyoviy bog' alohida atomlar yoki atomlar guruhi hisobiga hosil bo'lishi mumkin:



Masalan: fenolformaldegid va mochevina formaldegid polimerlar va makromolekulalari oltinugurt atomi bilan «tikilgan» rezinalar.

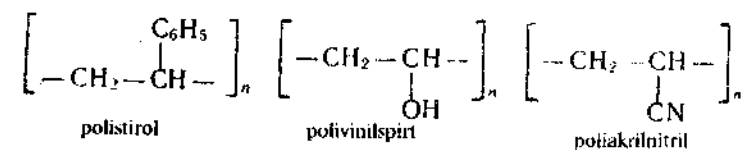
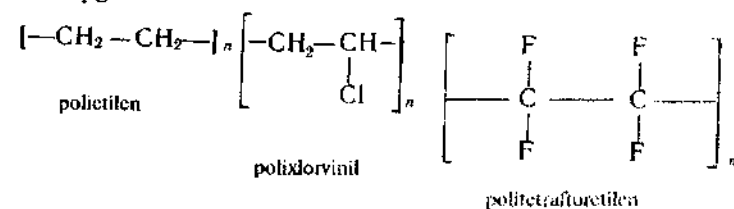
YUQORI MOLEKULALI BIRIKMALARNING KLASSIFIKATSIYASI VA NOMENKLATURASI

Olinish usullariga qarab polimerlarni uchta turkumga bo'lish mumkin: tabiiy (masalan, oqsillar, nuklein kislotalar, selluloza, tabiiy kauchuk), sintetik (masalan, polietilen, polivinilxlorid, polistrol va boshqalar) va sun'iy polimerlar (ular tabiiy polimerlarni kimyoviy modifikatsiya qilinib olinadi, masalan, selluloza efirlari).

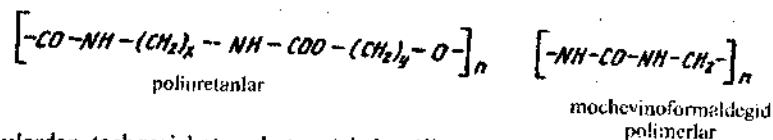
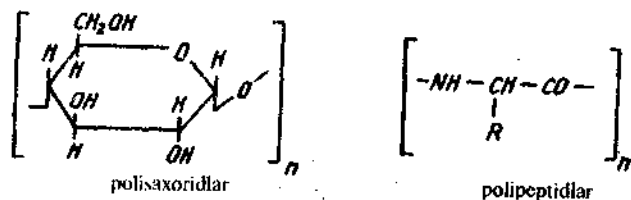
Yuqori molekular birikmalar asosiy zanjirining tuzilishiga qapab ikki sinfga bo'linadi:

- karbozanjirli polimerlar;
- geterozanjirli polimerlar.

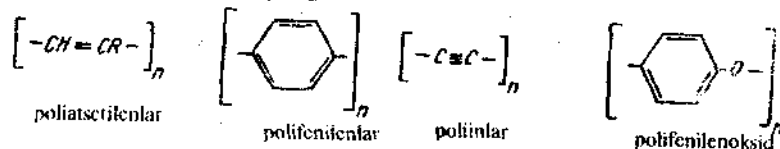
Karbozanjirli polimerlarning asosiy zanjiri faqat uglerod atomidan tashkil topgan bo'ladi. Masalan:



Geterozanjirli polimerlar molekulasining asosiy zanjirida uglerod atomidan tashqari kislorod, azot, oltinugurt, fosfor va boshqa elementlarning atomlari bo'ladi. Masalan:



Bulardan tashqari ketma-ket qo'sh bog'li va aromatik yuqori molekular birikmalar katta ahamiyatga egadir.



Polimerlarni nomlashda karbozanjirli polimerlar monomeri nomiga «poli» — old qo'shimchasi qo'shib o'qiladi. Masalan, polietilen, polistirol, polixlorvinil va hokazo.

Geterozanjirli polimerlarni nomlashda birikmalarning sinfi nomiga «poli» — old qo'shimchasi qo'shib o'qiladi. Masalan, polieffirlar, poliuretanlar va hokazo.

YUQORI MOLEKULAR BIRIKMALARNING AYRIM XUSUSIYATLARI

Yuqori molekular birikmalar (YUMB) ko'pgina xususiyatlari bilan quyi molekular birikmalardan butunlay farq qiladilar. Polimer birikmalar erituvchida oddiy moddalarga qaraganda juda sekin eriydi. Erituvchi sifatida ko'proq quyi molekular massali moddalar ishlatiladi.

Erish jarayonida avval polimer bo'kadi, natijada uning hajmi kattalashadi. YUMB lar eritmalarining qovushqoqligi oddiy moddalarning quyuq eritmasidan ancha yuqori bo'ladi. Polimerlarning bug' bosimi

no'lgacha teng, ya'ni harorat ko'tarilishi bilan ular bug' holatga o'tmaydi. Lekin harorat juda ko'tarilsa, YUMB kimyoviy bog'larning uzulishi hisobiga parchalanib, past molekular massali moddalarga aylanadi.

Polimerlar fraksiyalarga ajratilganda polidispers holatda bo'ladi. Ular uchun o'rtacha molekular massa tushunchasidan foydalaniladi. O'rtacha molekular massa polimerlarning olinishi va molekular massani aniqlash usullariga bog'liqdir. Polimerlarning kimyoviy xossalari elementar zvenoga bog'liq bo'lsa, ularning fizik-kimyoviy xossalari makromolekulalarning ma'lum bo'laklari yoki segmentlarining tabiatiga bog'liqdir. Makromolekuladagi segmentlar erish yoki deformatsiya jarayonlarida kinetik mustaqil holda harakat qiladi. Yuqorida aytilgandagidek YUMBning makromolekulalari asosan uch xil ko'rinishda bo'lishi mumkin: chiziqsimon, tarmoqlangan va to'rsimon. Chiziqsimon polimerlar ancha pishiq elastik bo'lib, uning past konsentratsiyali eritmasi yuqori qovushqoqlikka ega bo'ladi. Chunki, ularda makromolekulalarning chiziqli oriyentatsiya darajasi yuqoridir. Tarmoqlangan polimerlar ham yaxshi eriydi. O'rtacha molekular massasi bir xil bo'lgan tarmoqlangan polimerlar chiziqsimon polimerlarga qaraganda ko'proq eriydi va eritmaning qovushqoqligi kamroq bo'ladi. Chunki bularda makromolekulalar zich joylashmagan bo'lib, o'zaro ta'sir kuchi kamroq bo'ladi. To'rsimon makromolekulalar boshqalardan farqli o'laroq umuman erimaydi va harorat ko'tarilishi bilan suyuqlanmaydi, chunki ularda makromolekulalar o'zaro kimyoviy bog'lar orqali bog'langan bo'ladi. To'rsimon polimerlarning hamma xossalari makromolekulalar o'rtasidagi ko'ndalang kimyoviy bog'larning tabiatiga va qanday joylashganligiga bog'liqdir. Bu bog'lar miqdorining ko'payishi bilan to'rsimon polimerning qattiqligi va issiqlikka chidamliligi ortadi, deformatsiyaga uchrash qobiliyati pasayadi. Bulardan tashqari, polimerlar harorat, mexanik ta'sir etuvchi kuch va boshqalarga qarab quyidagi uch holatda bo'lishi mumkin:

1. Oquvchan holatdagi polimerlar. Bu holatda polimerlar ozgina kuch ta'sirida o'z shaklini tez o'zgartira oladi va keyinchalik oldingi shakliga qayta olmaydi (masalan, polizobutilen, fenolformaldegid polimerlar).

2. Qattiq holatdagi polimerlar. Bunday polimerlarning shaklini ozgina o'zgartirish uchun juda katta mexanik kuch sarf qilish kerak, bu

kuch olib tashlanishi bilan polimerlar boshlang'ich shakllariga qaytadi. Shuning uchun polimerlarning bunday holatini shishasimon holat deyiladi.

3. Yuqori elastik holatdagi polimerlar (elastomerlar). Bunday holatdagi polimerlar ma'lum kuch ta'sirida o'z shaklini bir necha xil o'zgartirib, kuch ta'siri yo'qolishi bilan oldingi holatiga qaytadi (masalan, kauchuk va rezina). Shunday qilib YUMB lar shishasimon, yuqori elastik va qovushoq-oquvchan holatlarda bo'lishi mumkin ekan. Hamma holatlarda polimerlar amorf bo'ladi. Lekin ma'lum sharoitda polimerlar kristall holatga ham o'ta oladi. Kristall polimerlar ba'zi xossalarga ko'ra bir tomondan, amorf holatdagi polimerlardan keskin farq qilsa, ikkinchi tomondan, ularning kristallari quyi molekular moddalarning kristallariga butunlay o'xshamaydi. Yana termoplastik va termoreaktiv polimerlar ham mavjud.

Polimerlar kelib chiqishiga qarab tabiiy, sun'iy, sintetik va biologik polimerlarga bo'linadi. Paxta, jun va ipak-tabiiy polimerlar hisoblanadi, sun'iy polimerlar tabiiy polimerlarni kimyoviy qayta ishlash bilan olinadi. Masalan, atsetilselluloza, nitroselluloza, viskoza ipagi va boshqalar. Kimyoviy polimerlar bular kimyoviy yo'l bilan olinadigan polimerlar — kapron, lavsan, naylon, sintetik kauchuk va boshqalar.

Biologik polimerlarga oqsillar eng yaxshi misol bo'la oladi.

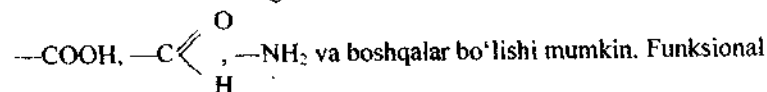
YUQORI MOLEKULAR BIRIKMALARNI SINTEZ QILISH USULLARI

Yuqori molekular birikmalarni sintez qilishda boshlang'ich modda sifatida quyi molekular massaga ega bo'lgan tabiiy va sintetik birikmalar — monoalkenlar, diyenlar, atsetilen va uning hosilalari, ba'zi halqali moddalar, polifunksional birikmalardan foydalaniladi. Bunday boshlang'ich moddalar *monomerlar* deyiladi.

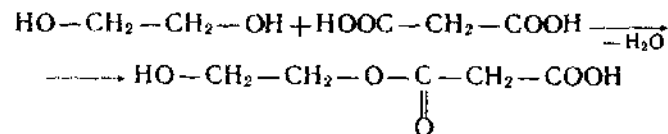
Monomerlar asosan neft, tabiiy va yo'ldosh gazlardan, toshko'mir va o'simliklardan, shuningdek, tarkibida pentozanlar bo'lgan qishloq xo'jalik chiqindilaridan ham olinadi. Monomerlarning polimerlanish va polikondensatlanish reaksiyasidan foydalanib, polimerlar olinadi. Agar bu ikki reaksiyaning har birida polimer hosil qilish uchun bir xil monomer ishlatilsa, u holda reaksiya gomopolimerlanish yoki

gomopolikondensatlanish reaksiyasi deyiladi. Hosil bo'lgan polimer gomopolimer deyiladi. Ikki va undan ko'p monomerlar ishtirokida boradigan polimerlanish reaksiyalarini sopolimerlanish yoki sopolikondensatlanish reaksiyasi deb atalib, hosil bo'lgan YUMB sopolimer deyiladi.

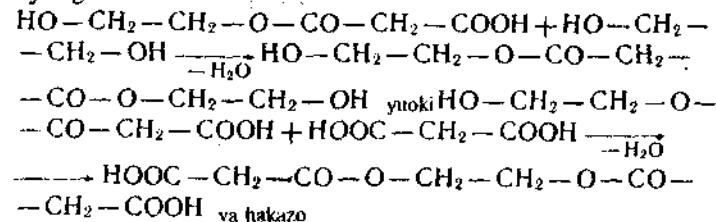
Monomerlar quyidagi bir nechta talablarga javob berishlari kerak. Bulardan eng muhimi, har qaysi monomerdan boshqa monomer bilan o'zaro reaksiyaga kirisha oladigan ikkitadan funksional guruh bo'lishi shart. Bu funksional guruh sifatida —OH,



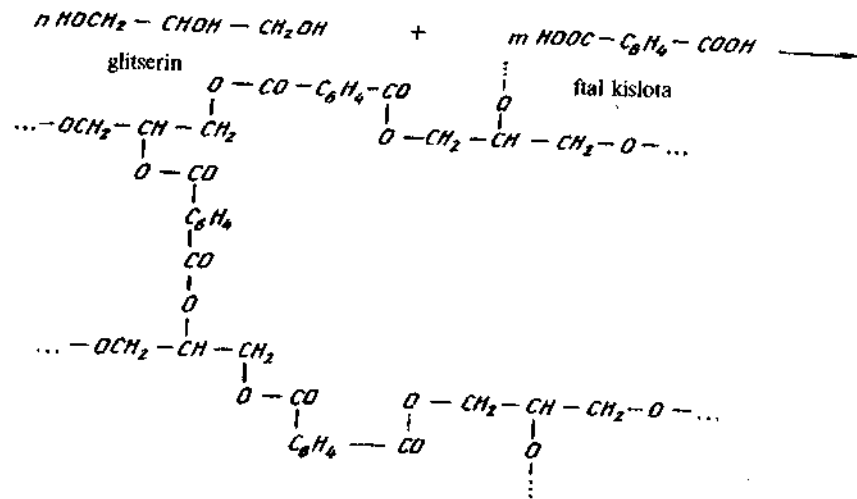
guruhlarining soni bilan monomerning funksionalligi ifodalanadi, masalan, sirka kislota CH_3COOH va etil spirt $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ monofunksional birikma hisoblanadi. Aminokislotalar, ikki atomli spirtlar bifunksional birikmalardir. Bifunksional birikmalardan ikki atomli spirtlar ikki asosli kislotalar bilan eterifikatsiya reaksiyasiga kirishib, yana ikkita funksional guruhi bo'lgan murakkab efirni hosil qiladi.



Bu murakkab efir navbatdagi monomer bilan kondensatsiya reaksiyasiga kirishishi mumkin:

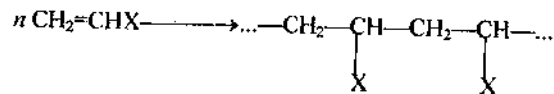


Bifunksional monomerlardan olingan polimerlar chiziqli tuzilishga ega bo'ladi. Agarda monomerda funksional guruhlar soni ikkitadan ko'p bo'lsa, polimerlanish reaksiyasi natijasida tarmoqlangan polimer hosil bo'ladi:

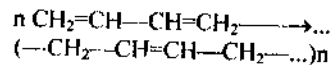


Shunday qilib, polimerlarning geometrik tuzilishi monomerdagi funksional guruhlarning soniga bog'liq bo'lar ekan.

Tarkibida qo'sh va uch bog' bo'lgan yoki halqali ko'rinishdagi ko'pchilik to'yinmagan moddalar ham polimerlanish reaksiyasiga kirishadilar. Masalan, etilen va uning hosilalari quyidagicha polimerlanadi:



Polimerlanish reaksiyasiga ikki va undan ko'p qo'sh bog'li polien birikmalar ham kirishadilar. Natijada, to'yinmagan bog'lar soni kamayadi, ya'ni σ -bog'ga aylanadi:



To'yinmagan uglevodorodlar va ularning hosilalaridan asosan karbozanjirli polimerlar olinadi. Bu polimerlar orasidan sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan polietilen, polipropilen, polivinilxlorid, polivinilidenxlorid, polistirof, poliakrilatlar, poliakrilnitril, polivinilatsetat, polibutadien, polixloropren, poliizopren va ularning o'zaro qo'shpolymerlanib hosil qilgan sopolimerlari ko'plab ishlab chiqariladi.

Sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan polimerlarning hammasi zanjirli polimerlanish reaksiyasi yordamida olinadi. Bunday reaksiya bilan olingan polimerlarning molekular massasi bir necha ming va ba'zida millionga teng bo'ladi. Makromolekulaning hosil bo'lishi daqiqaning juda kichik bir ulushiga teng vaqt ichida sodir bo'ladi.

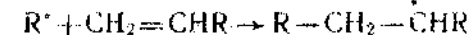
Boshqa kimyoviy reaksiyalar kabi polimerlanish reaksiyasi ham bitta kimyoviy bog'ning uzilishi va ikkinchi yangi bog'ning hosil bo'lishi bilan boradi. Bunda bog'ning uzilishi geterolitik yoki gomolitik mexanizm bo'yicha sodir bo'ladi. Birinchi holatda ionlar hosil bo'lsa, ikkinchi holatda erkin radikallar hosil bo'ladi. Ionlarning hosil bo'lishi bilan boradigan polimerlanish ionli polimerlanish reaksiyasi, erkin radikallar ishtirokida boradigan reaksiyalar radikal polimerlanish reaksiyalari deyiladi. Demak, radikal va ionli polimerlanish reaksiyalari asosan makromolekular zanjirning hosil bo'lishidagi faol markazning tabiatiga qarab farqlanadi.

RADIKALLI POLIMERLANISH REAKSIYALARI

Har qanday zanjirli polimerlanish reaksiyasi asosan uch bosqichda boradi:

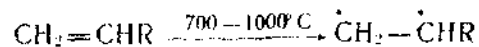
- 1) faol markazning paydo bo'lishi;
- 2) makromolekular zanjirning o'sishi;
- 3) o'sib borayotgan zanjirning uzilishi.

1. Faol markazning paydo bo'lishi. Erkin radikal polimerlanish reaksiyasi asosan issiqlik, yorug'lik, ultrabinafsha, rentgen va radiatsion nurlar, peroksid moddalar hamda azo- va diazobirikmalar ishtirokida boradi. Shuningdek, radikal polimerlanish uchlamchi amin bromid kompleksi ishtirokida va donor-akseptor mexanizm bo'yicha ham boradi. Ionli polimerlanish reaksiyasi esa tuzlar, ishqoriy metallar va ularning organik birikmalari, jumladan: AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 , Na , K , Li , $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ va LiC_4H_9 lar ishtirokida boradi. Radikal polimerlanish reaksiyasida faol markaz erkin radikal ta'sirida vujudga keladi. Erkin radikallarda erkin elektron borligi uchun ular har xil to'yinmagan birikmalar, monomerlar bilan shiddatli reaksiyaga kirishadi va natijada faol markaz hosil qiladi:

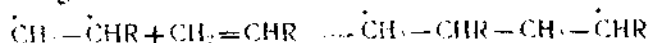


Reaksiya zanjirni boshlab beruvchi erkin radikallarning hosil bo'lish usullariga qarab polimerlanish reaksiyalari termik, fotokimyoviy, radiatsion va initsirolovchi bo'lishi mumkin.

Termik polimerlanish reaksiyasida issiqlik ta'sirida faol markaz quyidagicha hosil bo'ladi:



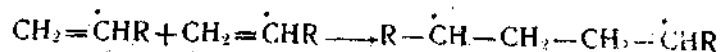
Natijada monomer molekulasida biradikalga aylanib, o'sish reaksiyasi biradikalning ikki tomonida davom etadi:



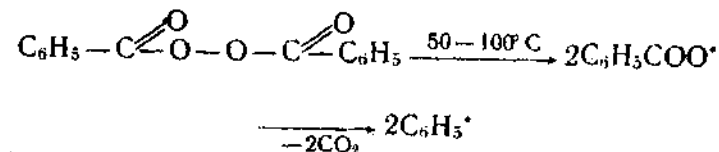
Bu reaksiyaning tezligi katta bo'lmaganligi uchun amalda kam qo'llaniladi. Fotokimyoviy polimerlanishda monomer molekulariga nur kvant energiyasining yutilishi natijasida erkin radikal hosil bo'ladi. Oldin monomer molekulasida bir kvant energiyasini yutish bilan qo'zg'algan holatga o'tadi:



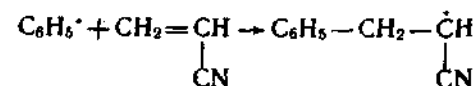
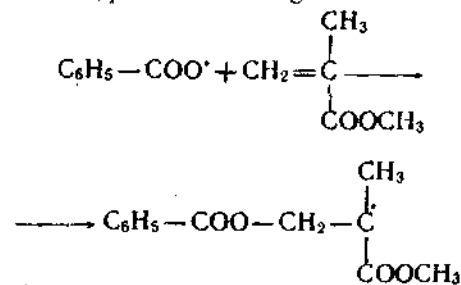
Bunday qo'zg'algan monomer molekulasining ikkitasi o'zaro to'qnashib, biradikalni hosil qiladi:



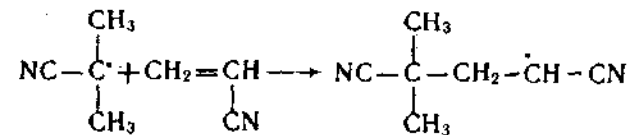
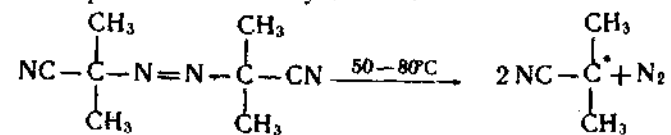
Radiatsion polimerlanish monomer molekulasiga α , β , γ , va rentgen nurlari ta'sirida hosil bo'ladigan erkin radikallar ishtirokida boradi. Bu jarayonda makromolekulalar hosil bo'libgina qolmay, balki bu polimerlarning parchalanishi ham sodir bo'ladi va natijada chiziqsimon polimer zanjirlari o'rniga tarmoqlangan hamda «tikilgan» makromolekulalar vujudga keladi. Hozirgi vaqtda ishlab chiqarishda va kimyo laboratoriyalarida ko'proq (initsiatorlar) boshlovchilar yordamida boradigan polimerlanish reaksiyalaridan foydalaniladi. Initsiatorlarning mohiyati ularni osonlik bilan ($60-100^\circ\text{C}$ da) parchalanib, erkin radikallar hosil qilishidir. Initsiatorlar polimer molekulari tarkibidagi kimyoviy bog'lar orqali birikadi. Ular o'z molekulasida beqaror kimyoviy bog' tutgan birikmalar ($\text{O}-\text{O}$, $\text{N}-\text{N}$, $\text{S}-\text{S}$, $-\text{O}-\text{N}$ va boshqalar) bo'lib, kichik energiya ta'sirida parchalanib, erkin radikalni hosil qiladilar. Initsiatorlar sifatida organik peroksidlar va gidroperoksidlar, ba'zi azo- va diazobirikmalar, anorganik birikmalardan natriy, kaliy va ammoniy persulfatlar ishlatiladi. Polimerlanish reaksiyasini boshlash uchun initsiatorlardan monomer og'irligiga nisbatan 0,1—1 foiz miqdorida olinadi. Masalan, benzoil peroksid $50-100^\circ\text{C}$ da ikkita benzoat radikalini hosil qiladi:



Hosil bo'lgan ikkala benzoat va fenil radikallari monomer molekulasida bilan birikib, polimerlanishning faol markazini hosil qiladilar:

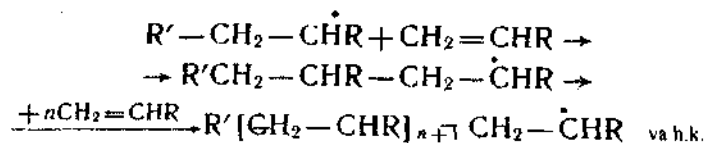


DAK – azodiizobutironitril ham $50-80^\circ\text{C}$ da parchalanib, o'zidan bir molekula azot ajratib ikkita erkin radikal hosil qiladi va vinil monomerlari polimerlanish reaksiyasini boshlab beradi:



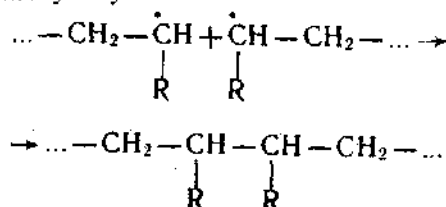
2. Zanjirning o'sishi. Bu reaksiyada monomer molekulari o'zaro bir-biri bilan bog'lanib, o'sib borayotgan makromolekulaning oxirgi

halqasida erkin elektron saqlanib qoladi. Ya'ni, makromolekula zanjirining o'sishi jarayonida erkin makroradikal ko'rinishida qoladi:

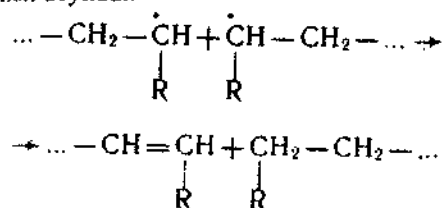


Bunday hayajonlangan monomer molekulasi ikkita o'zaro to'qnashib, biradikalni hosil qiladi:

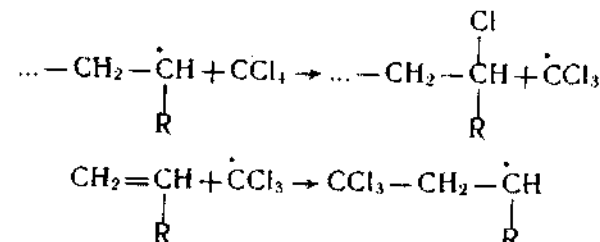
3. Zanjirning uzilishi. Bu jarayon asosan makromolekulaning oxirgi halqasidagi erkin elektronning yo'qolishi bilan bog'liqdir va bu reaksiya ikkita erkin radikalning o'zaro bog'lanishi bilan tugaydi. Bu holatga rekombinatsiya deyiladi:



Ba'zida zanjirning uzilishi to'yingan va to'yinmagan makromolekulalarning hosil bo'lishi bilan boradi. Bu holatga disproporsiyalanish deyiladi:



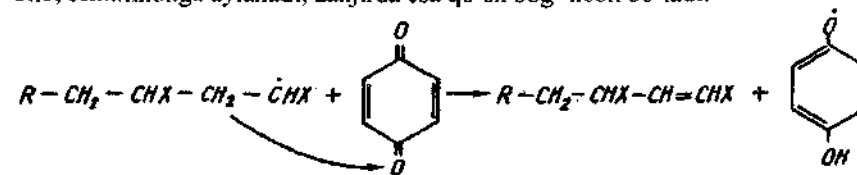
Bulardan tashqari, radikalli zanjirsimon polimerlanishning asosiy xususiyatlaridan biri faol markazlarning yoki o'sayotgan makromolekula radikallarining ba'zi birikmalar, masalan, erituvchilar bilan to'qnashib o'sish markazini uzatish natijasida zanjir uzilishi mumkin:



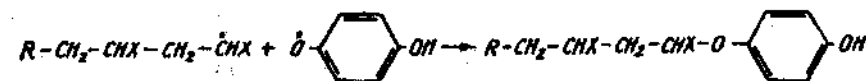
Bunday reaksiya *zanjirni uzatish reaksiyasi* deyiladi. Bunday jarayonda vinilli monomer va erituvchi karbon (IV)- xloridning o'zaro miqdoriy nisbatlarini o'zgartirish bilan har xil molekular massali polimerlarni olish mumkin. Shuning uchun bunday moddalarni *boshqaruvchilar* deyiladi. Hozirgi davrda polimerlar ishlab chiqarish sanoatida *boshqaruvchilar* ko'plab ishlatilmoqda.

Polimerlanish reaksiyasini to'xtatishda va monomerlarni saqlashda stabilash, ya'ni o'z-o'zidan polimerlanmasligi maqsadida ishlatiladigan moddalarni *ingibitorlar* — *to'xtatgichlar (stabilizatorlar)* deyiladi. Ingibitor sifatida xinonlar, pirogallol, aromatik aminlar, nitrobirikmalar, masalan, trinitrobenzol, pikrin, anorganik moddalardan — oltinugurt, yod, mis, temir, xrom oksidlari, arsetat- tuzlar va boshqalar ishlatiladi.

Ingibitor o'sib borayotgan polimer zanjiridan bitta vodorodni tortib olib, semixinonga aylanadi, zanjirda esa qo'sh bog' hosil bo'ladi:



Hosil bo'lgan semixinon guruh yana bitta makroradikal yoki faol markaz bilan birikadi, natijada ular o'sishdan to'xtaydi, ya'ni zanjir uziladi:



Tarkibida geteroatomi (N, O, S yoki Cl) bo'lgan monomerlar o'zlarining yuqori reaksiyaga kirish qobiliyatlari bilan amaliy ahamiyatga ega bo'lgan bir necha xil polimerlarni hosil qilishi mumkin. Kompleks hosil qiluvchilar — initsiatorlar ishtirokida bu monomerlar odatda radikalli

mexanizm bo'yicha polimerlanadilar. Bunda hosil bo'lgan kompleksning parchalanishi odatda elektronning ko'chishi bilan boradi va radikallar bilan bir qatorda kation radikallar ham hosil bo'ladi. Polimerlanish jarayoni o'z navbatida faollovchi energiyani kam talab qiladi va quyi temperaturada boradi.

Yetmishinchi yillarda M.A. Asqarov va u boshchilik qiladigan ilmiy xodimlar bu ishlarni umumlashtirib, yangi inisirlash va polimerlanish reaksiyalari mexanizmlarini taklif qildilar. O'sha yillarda V.A. Kabanov va u boshchilik qiladigan ilmiy xodimlar parallel holda radikalli polimerlanish reaksiyasiga anorganik kationlarni — kompleks hosil qiluvchilarni ta'sirini o'rgandilar.

Shunday qilib, yetmishinchi yillarning oxiri va saksoninchi yillarning boshlariga kelib, yangi ilmiy yo'nalishlar — polimerlanish reaksiyasini boshqarish bilan bog'langan kompleksli-radikalli polimerlanish hosil bo'ldi. Bu ishlarni rivojlantirish borasida saksoninchi yillarda I.I. Ismoilov kompleks hosil qilish mexanizmini har tomonlama o'rgandi.

IONLI YOKI KATALITIK POLIMERLANISH REAKSIYALARI

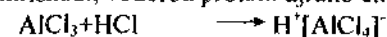
Monomerlarni bu turdagi polimerlanish reaksiyasi katalizatorlar ishtirokida borib, bunda ionlar faol markaz vazifasini o'taydi. Bunday ionlar asosan polimerlanish jarayonida o'sayotgan zanjirning uch qismida bo'ladilar. Ular o'zlarining musbat yoki manfiy zaryadlarini zanjir bo'ylab uzatish orqali makromolekulaning o'sishiga imkon beradilar. Ionli polimerlanish radikalli polimerlanish kabi zanjirli jarayondir. Lekin ionli polimerlanishda makromolekulaning o'sishi erkin radikal hisobiga bormasdan, ionlar — kation yoki anion ishtirokida boradi. Shunga qarab polimerlanish reaksiyasi kationli yoki anionli bo'ladi.

Ionli polimerlanish reaksiyasi ion hosil qiluvchi katalizatorlar ishtirokida boradi. Shuning uchun ionli polimerlanish reaksiyasini yana katalitik polimerlanish ham deyiladi, bunda katalizatorlar polimer tarkibiga kirmaydilar. Ionli polimerlanishning xususiyatlaridan biri ularning quyi haroratda (—50 dan —70°C gacha) juda katta tezlikda borishidir. Ionli polimerlanish ham asosan uch bosqichda boradi.

KATIONLI POLIMERLANISH

Kationli polimerlanish kationlarni hosil bo'lishi bilan boradi. Bunga

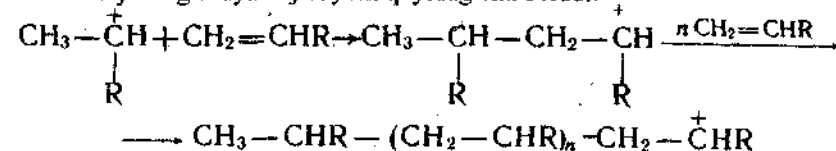
elektronoakseptor xossaga ega bo'lgan katalizatorlardan foydalaniladi. Ular o'zlariga monomer molekulasini biriktirib, karboniy ion — kation hosil qiladilar. Kationli polimerlanish kuchli kislotalar va Fridel — Krafz katalizatorlari ($AlCl_3, BF_3, TiCl_4$ va boshqalar) ishtirokida boradi. Kationli polimerlanish asosan quyi temperaturada olib boriladi. Buning uchun ba'zan monomerning faollanish energiyasini kamaytiruvchi moddalar — sokatalizatorlar ishlatiladi. Sokatalizatorlar sifatida suv va mineral kislotalardan foydalanish mumkin. Bunda katalizator bilan sokatalizator o'zaro reaksiyaga kirishadi, vodorod protoni ajralib chiqadi:



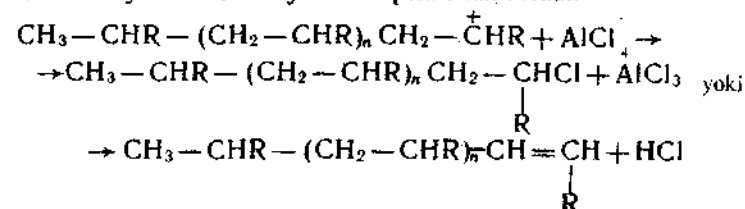
Proton monomer molekulasi bilan birikib, kationli polimerlanishning faol markazini, ya'ni karboniy ionini hosil qiladi:



Zanjirning uzayishi jarayoni quyidagicha boradi:



Zanjirning uzilishi o'sib borayotgan makromolekuladan katalizatorni yoki kislotani ajralib chiqishi bilan boradi:

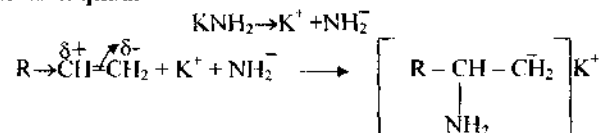


Bu reaksiyada polimerlanish tezligi katalizator konsentratsiyasiga to'g'ri proporsionaldir. O'rtacha polimerlanish darajasi esa monomerning konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional bo'lib, katalizator miqdoriga bog'liq emas: $v=k [K]$; $p=k[M]$, bu yerda $[K]$ — katalizator konsentratsiyasi, $[M]$ — monomer konsentratsiyasi.

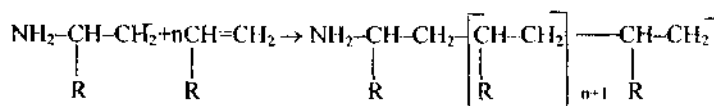
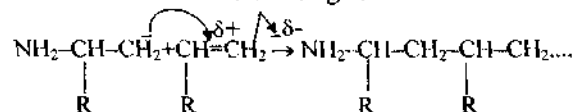
ANIONLI POLIMERLANISH

Anionli polimerlanish reaksiyasi karbanion hosil qilish bilan boradi. Katalizatorlar sifatida, elektrondonor moddalar — asoslar, ishqoriy

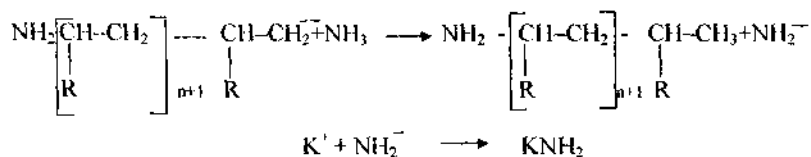
metallar, metallorganik birikmalar, butillitiy, butilnatriy, trifenilmetilnatriy, trietilaluminium, metallarning amidlari (NaNH_2) va yuqori valentli metall oksidlari ishlatiladi. Faol markaz hosil bo'lishida katalizator va monomer molekullari o'zaro reaksiyaga kirishib, anion kompleksini hosil qiladi:



Bu kompleks yangi monomer bilan birikib, o'zining manfiy zaryadini shu monomer molekulasiga uzatadi:



Zanjirning uzilishi ammiak ishtirokida borishi mumkin:



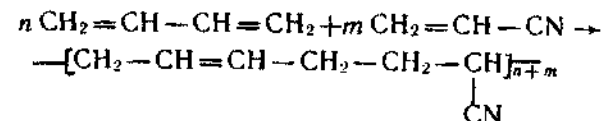
Anionli polimerlanish reaksiya tezligi monomer konsentratsiyasining kvadratiga va ildiz ostidagi katalizatorning konsentratsiyasiga to'g'ri proporsionalligi isbotlangan:

$$v = k [\text{M}]^2 \sqrt{[\text{K}]}$$

SOPOLIMERLANISH REAKSIYASI

Ikki va undan ko'p xil monomerlarning birgalikda polimerlanishi reaksiyasini *sopolimerlanish reaksiyasi* deyiladi va hosil bo'lgan yuqori molekuli birikmani *sopolimer* deb ataladi. Bu usulda olingan polimerlarning fizik-kimyoviy xossalari juda keng doirada o'zgartirish

mumkin. Masalan, butadiyen bilan akrilnitrilni polimerlanishidan hosil bo'lgan sopolimer—butadiyennitrilli kauchuk moylarga va benzina chidamlidir. Shuning uchun undan moy va erituvchilarni uzatadigan temir, hamda shisha naylarni bir-biriga ulashda zichlagich sifatida foydalaniladi:

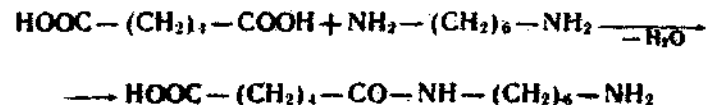


Sopolimerlanish reaksiyasi talablarga javob beruvchi polimerlarni sintez qilishning asosiy usullaridan biri hisoblanadi, chunki bunda monomerlarning soni va turlarini hamda ularning o'zaro miqdoriy nisbatlarini o'zgartirib, turli fizik-kimyoviy xossalarga ega bo'lgan sopolimerlarni sintez qilish mumkin.

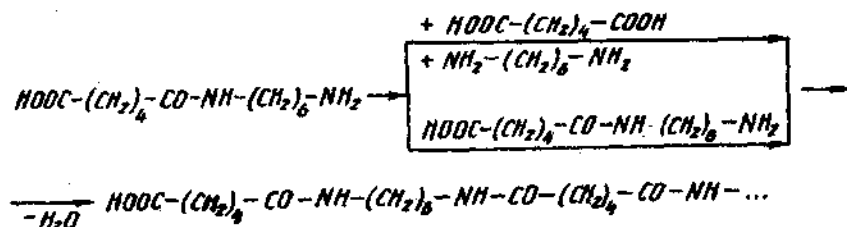
POLIKONDENSATLANISH REAKSIYALARI

Polikondensatlanish reaksiyalari deb, polimerlanish reaksiyasida suv, spirt, ammiak, xlorid kislota va shunga o'xshash quyi molekular moddalarning ajralib chiqishi bilan boradigan reaksiyalarga aytiladi. Polikondensatlanish jarayonida monomer molekulasidagi funksional guruhlar ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$), galogenlar va harakatchan vodorod o'zaro bir-biri bilan birikadilar.

Reaksiyaga kirishuvchi monomer albatta ikkita funksional (bifunksional) guruhli bo'lishi kerak. Masalan:



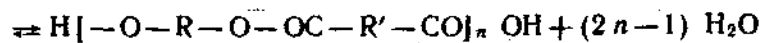
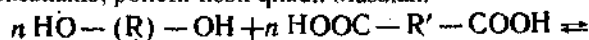
Hosil bo'lgan ikki xil funksional guruhli oraliq modda barqaror bo'lib, uni reaksiya muhitidan ajratib olish mumkin. Polikondensat molekulasining o'sishi yangi monomer molekularining birikish reaksiyasi hisobigagina emas, balki trimer, tetramer va polimer molekularining o'zaro reaksiya orqali ham borishi mumkin:



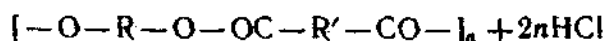
Reaksiya natijasida poliamid (poliamid—6,6) hosil bo'ladi.

Bifunksional birikmalarning polikondensatlanishi natijasida faqat chiziqsimon polikondensatlar hosil bo'ladi. Bunday jarayon *chiziqsimon polikondensatlanish* deyiladi.

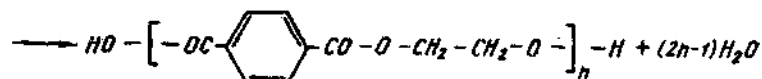
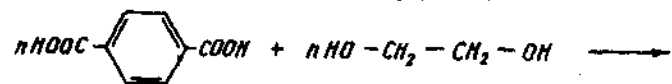
Ikki va ko'p atomli spirtlar ikki va ko'p asosli kislotalar bilan polikondensatlanib, poliefir hosil qiladi. Masalan:



Poliefirlarni sintez qilishda dikarbon kislotalarning xlorangidridlaridan foydalanilsa, reaksiya tezroq ketadi:

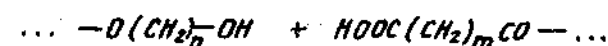
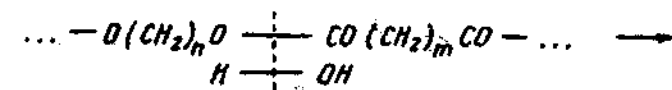
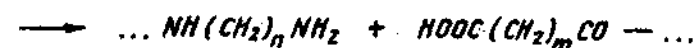
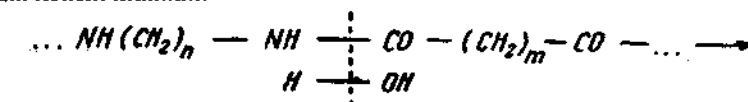


Chiziqli polikondensatlanish natijasida olinadigan poliefirlar to'qimachilik va yengil sanoatda juda ko'plab ishlatilmoqda. Tereftal kislotani etilen glikol bilan polikondensatlanishi natijasida polietilentereftalat — lavsan tolasi hosil bo'ladi:

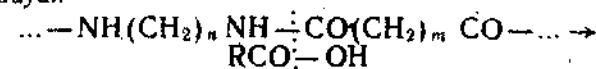


Polikondensatlanish reaksiyasini tezlatish maqsadida katalizatorlar — organik va mineral kislotalar (sirka, sut, benzoy, xlorid va sulfat kislotalar) ishlatiladi. Bunday sharoitda monomer, polikondensat, oraliq moddalar va katalizatorlar molekulari faol holatda bo'ladi. Shuning uchun polikondensatlanish jarayonida reaksiya natijasida ajralib chiqadigan suv, ammiak, spirt, kislotalar ishtirokida destruksiya jarayoni

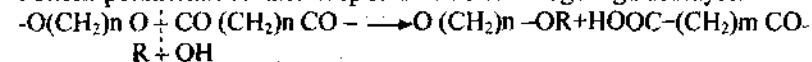
ham ketishi mumkin:



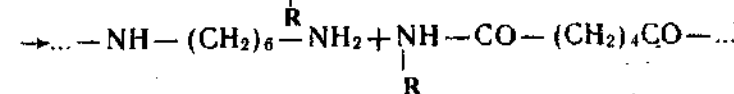
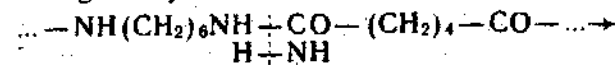
Agarda bifunksional monomer sistemasida monofunksional spirtlar mavjud bo'lsa, buzilish yanada kuchayadi. Poliamid va poliefirlar bir asosli karbon kislotalar ta'sirida asidoliz reaksiyasiga uchraydi:



Poliefir polimerlari bir atomli spirtlar ta'sirida alkogolizga uchraydi:



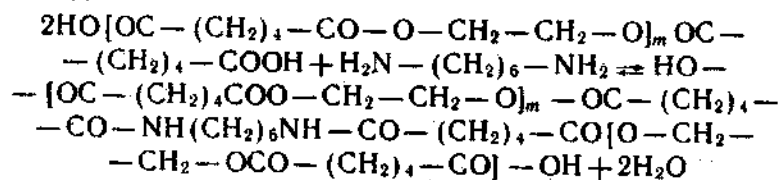
Poliamid makromolekularlari esa birlamchi amin ta'sirida aminolizga uchraydi:



Bunday destruksiya reaksiyalari natijasida polimerning molekular massasi kamayadi.

SOPOLIKONDENSATLANISH REAKSIYASI

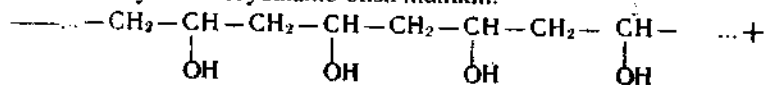
Ikki va undan ko'p polifunksional birikmalarni birga polikondensatlashga *sopolikondensatlash* reaksiyasi deyiladi. Bu usulda hosil qilingan makromolekulada reaksiyaga kirishayotgan barcha komponentlarni uchratish mumkin. Ba'zida monomer zvenolari makromolekulada ma'lum tartibda joylashgan sopolikondensat ham hosil qilishi mumkin. Buning uchun ikki monomerdan quyi molekular gomopolimer olinadi, so'ngra ular uchinchi monomer ishtirokida bir-biri bilan biriktiriladi. Bunday jarayon *blok sopolikondensatlash* deyiladi. Masalan:



Hosil bo'lgan makromolekulalarda poliamid va poliefir bloklari ma'lum tartibda joylashgan bo'ladi.

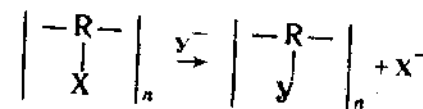
YUQORI MOLEKULALI BIRIKMALAR (YUMB)NING KIMYOVIIY O'ZGARISHLARI

Yuqori molekular birikmalar ham organik kimyodagi quyi molekular moddalar kabi har xil kimyoviy reaksiyalarga — alkilash, atsillash, nitrolash, sulfolash, xlrlash va boshqa reaksiyalarga kirisha oladi. Natijada bu polimerlarning fizik-kimyoviy xossalari tubdan o'zgaradi, bu esa ishlab chiqarish tatablariga javob beruvchi yangi tur polimerlar hosil qiladi. Bunday polimerlarni o'zgartirish reaksiyasi *polimerni modifikatsiyalash* deyiladi. Shu davrgacha alohida monomerlardan to'g'ridan-to'g'ri sintez qilib bo'lmagan polimerlar kimyoviy o'zgartirishlar yordamida muvaffaqiyatli ravishda olinmoqda. Masalan, vinil spirti turg'un bo'lmaganligi sababli, uni olish uchun vinil spirtini to'g'ridan-to'g'ri polimerlab emas, balki polivinilatsetatni sovunlanish reaksiyasidan foydalanib olish mumkin:

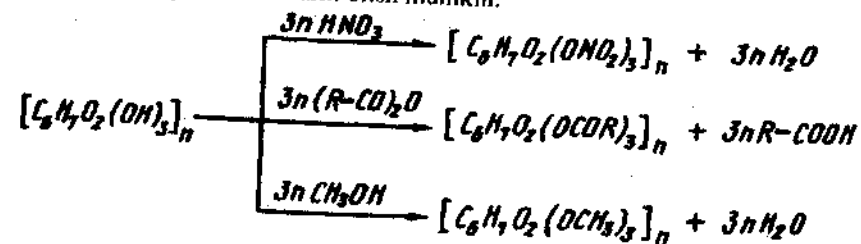


... +n CH₃COONa

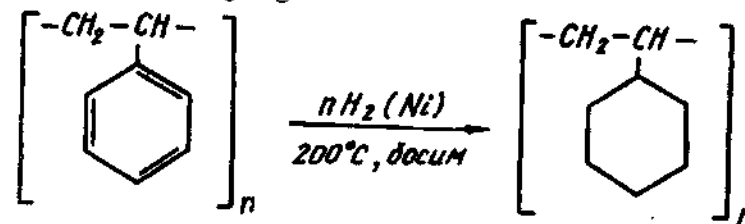
Polimerlarning makromolekular zanjirida boradigan reaksiyalar natijasida amalga oshirilish jarayonini polimeranologik o'zgarishlar deyiladi. Bunda makromolekulaning uzunligi, ya'ni o'rtacha polimerlanish darajasi o'zgarmaydi, balki uning kimyoviy tarkibigina o'zgaradi. Demak, polimeranologik o'zgarishlar asosan zanjirdagi elementar zvenolar hisobiga ketadi va undan yangi xil funksional guruh hosil bo'ladi. Buni umumiy qilib, quyidagicha ifodalash mumkin:



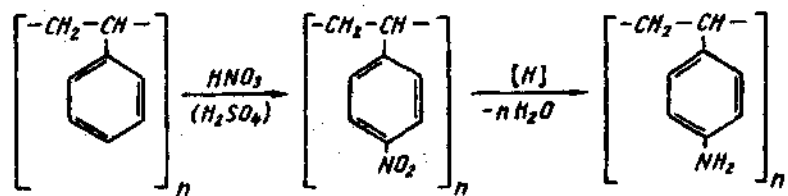
Tabiiy polimerlardan sellulozani kimyoviy o'zgartirish yaxshi o'rganilgan. Sellulozaga ba'zi reagentlarni ta'sir ettirib, uning har xil oddiy va murakkab efirlarini, plastmassalarni sun'iy tolalarni, plyonka, loklar va boshqa mahsulotlarni olish mumkin:



Polimeranologik o'zgarish faqat tabiiy polimerlargagina emas, balki sintetik polimerlarga ham taalluqlidir. Masalan, polistirolning katalitik qaytarilishi yaxshi o'rganilgan:



Polistirolni poli *p*- aminostiroлга aylanishiga asoslanib, anionalmashgan smola olish mumkin:

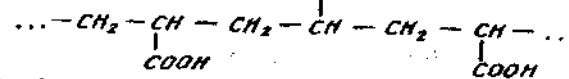
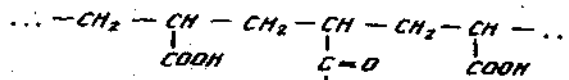
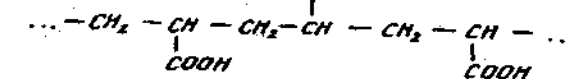
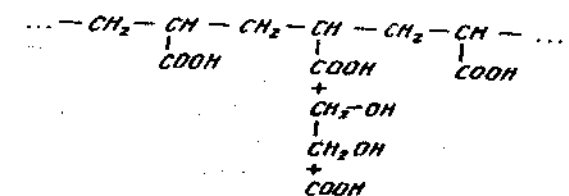


Shuni aytish kerakki, to'yinmagan guruhi bor bo'lgan polimerlar polimeranalogik o'zgarishga osonroq kirishadilar.

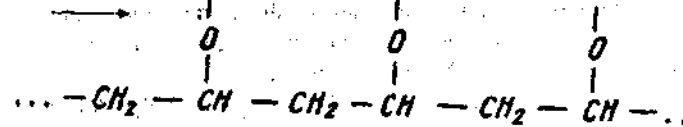
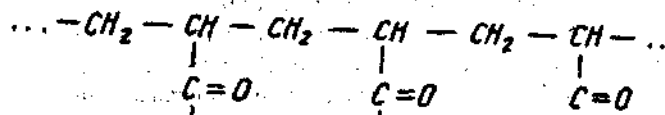
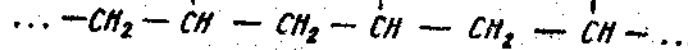
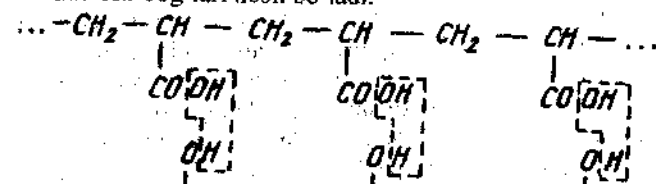
Shunday qilib, polimeranalogik o'zgarishlar polimerlarni kimyoviy modifikatsiya qilishga keng yo'l ochib berdi va natijada ko'plab yangi polimer materiallarni olishga sazovor bo'lindi.

Kimyoviy o'zgarishlar natijasida polimerlar molekular massasining ortishi yoki kamayishi bilan boradigan reaksiyalar *makromolekular reaksiyalar* deb yuritiladi.

Polimerlarning o'rtacha molekular massasini ortishi maqsadida makromolekulalar har xil bifunksional birikmalar orqali o'zaro choklanadi. Bunday reaksiyalarni makromolekulalararo reaksiyalar deyiladi. Choklangan makromolekulalar polimerlar erimaydigan va suyuqlanmaydigan holatga o'tib, unda yangi fizik-mexanik xossalari paydo bo'ladi. Bu usulda modifikatsiyalangan polimerlar asosan kauchuklar, lok va bo'yoq ishlab chiqarish sanoatida keng ishlatilmoqda. Masalan, poliakril kislotaga gliokollalar bilan reaksiyaga kirishib, to'rsimon polimer hosil qiladi:



Bundan tashqari, makromolekular funksional guruhlarining o'zaro ta'siri natijasida ham choklanishi mumkin. Masalan, poliakril kislotaga bilan polivinil spirt o'zaro reaksiyaga kirishganda makromolekulalar orasida murakkab efir bog'lari hosil bo'ladi.



Bunday choklanish asosan polimerlarning konsentrlangan eritmalarida issiqlik ta'sirida boradi va natijada ularning eruvchanligi ancha kamayadi. Bunday polimerlardan tayyorlangan buyumlarni ishlatishda va polimeranalogik o'zgarishlar davomida ularni asta-sekinlik bilan yemirilishi sodir bo'ladi. Bu jarayon *polimerlar buzilishi* deyiladi. Bunda polimerlarning fizik-mexanik xossalari yomonlashadi. Shuning uchun amalda polimer buyumlar olinayotganda ularga buzilishning oldini oluvchi quyi molekular birikmalar—stabilizatorlar qo'shiladi. Stabilizator sifatida odatda quyi molekular birikmalar (fenil-, β -naftilamin) ishlatiladi. Lekin tabiiy polimerlarda bo'ladigan buzilish jarayoni katta ahamiyatga ega bo'lib, ulardan sanoat ahamiyatiga ega bo'ladigan har xil mahsulotlar olish mumkin. Masalan, paxta sheluxasini gidrolitik buzilishga uchratib, har xil spirtlar, furfuro, yog'och, somon va poxol kabilardan (chiqindilar) ishlab chiqarishda ishlatiladigan har xil monosaxaridlar va boshqa mahsulotlar olinmoqda.

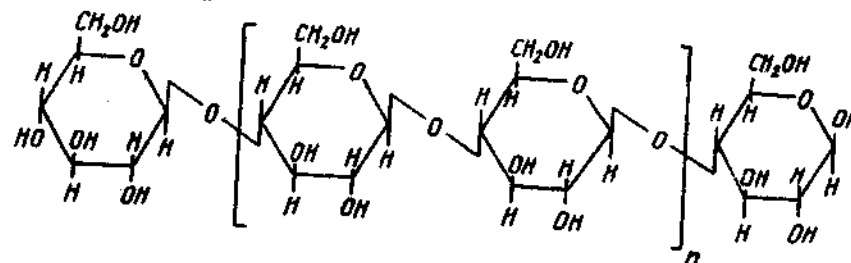
TABIY POLIMERLAR

Tabiatda ko'plab miqdorda uchraydigan makromolekular birikmalarga *tabiiy polimerlar* deyiladi. Tabiiy organik polimerlarga selluloza, kraxmal, ipak, jun va boshqalar kiradi.

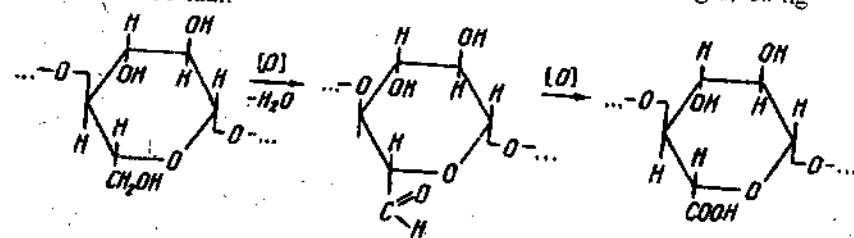
Selluloza tabiatda keng tarqalgan polisaxarid bo'lib, barcha o'simliklarning tarkibini — hujayra qobiqlarini hosil qiladi. Selluloza o'simliklarda gemiselluloza, lignin va pektin moddalar bilan birga uchraydi. Paxta tolasining 92—96 foizini, yog'ochning 40—60 foizini selluloza tashkil qiladi. Kanop tolasini ham sellulozadan tashkil topgandir. Shuning uchun eng toza selluloza paxtadan olinadi. Buning uchun 1 foizli NaOH eritmasi bilan bir necha bor ishlanadi, natijada 99,85 foizli toza selluloza olinadi. Selluloza asosan har xil qog'oz ishlab chiqarishda ko'p ishlatiladi. Yog'ochdan selluloza olish uchun u avval maydalanadi, so'ng yog'och qiqiqlar kalsiy bisulfit $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ eritmasi bilan yuqori bosimda qaynatiladi. Natijada, sellulozadan boshqa barcha qo'shimcha moddalar eritmaga o'tadi. So'ng sof holdagi selluloza filtrlanadi. Hosil bo'lgan eritma tarkibida ko'p miqdorda shakarsimon moddalar, spirt va lignosulfonat kalsiy bo'ladi. Bunday eritma sulfitli shelak deyiladi. U etil spirti, organik kislotalar, ko'p atomli spirtlar, antibiotiklar va sulfit-achitqili mahsulotlar olishda xom ashyo sifatida ishlatiladi.

Selluloza organik kimyo nuqtayi nazaridan qaraganda ko'p atomli spirt bo'lib, uning makromolekulasi tuzilish formulasini quyidagicha

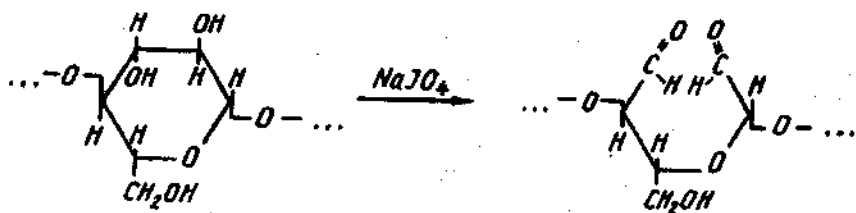
ifodalash mumkin:



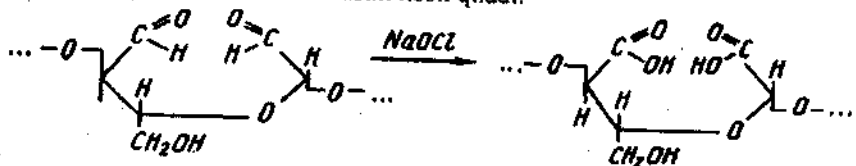
Selluloza molekulari chiziqsimon tuzilgan bo'lib, makromolekulalari o'zaro 1,4-glukozid bog'lar bilan birikkan β -D-gidroglyukopiranoza qoldiqlaridan iborat. Sellulozaning har bir elementar zvenosida, ya'ni angidroglyukopiranoza qoldig'ida uchta gidroksil guruh bo'lib, oltinchi uglerod atomidagi gidroksil guruh birlamchi, qolganii ikkilamchi gidroksil guruhlardir. Shuning uchun sellulozaning formulasini qulay holda quyidagicha yozish mumkin $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$. Agar selluloza yumshoq sharoitda, peroksidlar, gipoxlorid, kaliy permanganat, azot oksidlari bilan qisman oksidlansa, avvalo selluloza makromolekulasining birlamchi gidroksil guruhi oksidlanadi. Natijada, avval aldegid, so'ng kislota hosil bo'ladi:



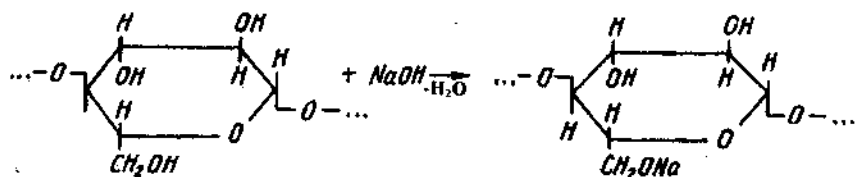
Bu monokarboksil selluloza har xil metallar bilan o'rin almashish reaksiyasiga kirishib, tibbiyotda qon to'xtatuvchi dori sifatida ishlatiladigan metall ioni bor bo'lgan selluloza hosil bo'ladi. Agar oksidlanish jarayoni kuchli oksidlovchilar, ya'ni yodat kislota yoki uning tuzlari bilan olib borilsa, oksidlanish ikkilamchi gidroksil guruhi hisobiga borib, selluloza dialdegid hosil bo'ladi va natijada angidroglyukoza zvenosi ochiladi:



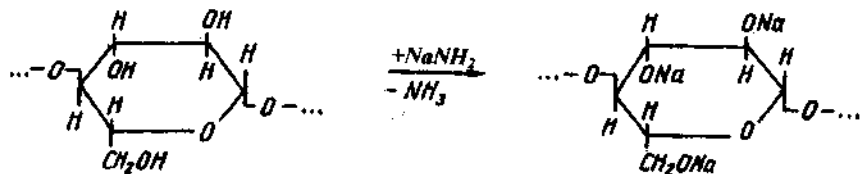
Reaksiya davomida selluloza dialdegid yana oksidlanib, sellulozaning dikarboksilli hosilasini hosil qiladi.



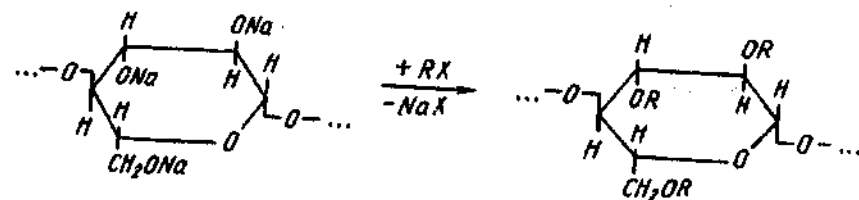
Agar sellulozaga ishqor eritmasi ta'sir ettirilsa, natijada selluloza alkogolati hosil bo'ladi:



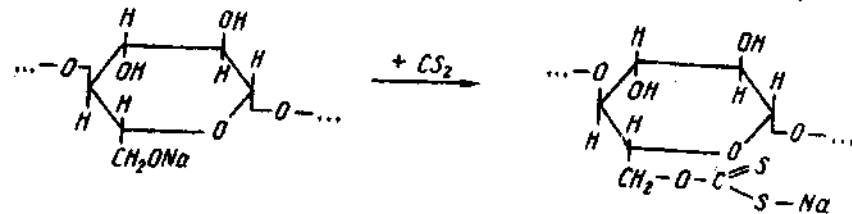
Sellulozaga natriyning suyuq ammiakdagi eritmasi ta'sir ettirilsa, selluloza trialkogolati hosil bo'ladi:



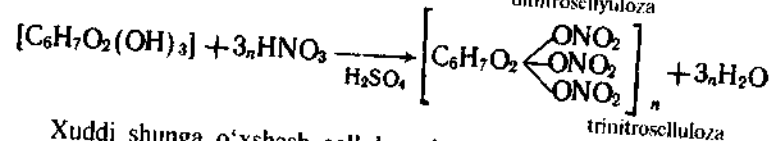
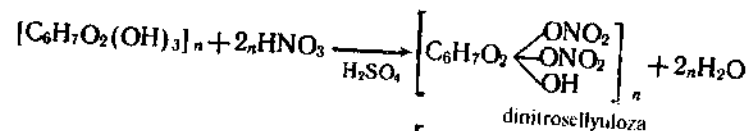
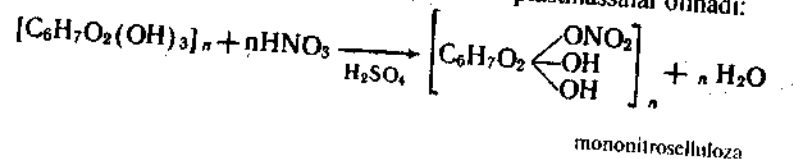
Agar mana shu trialkogolatga istalgan alkilgalogen ta'sir ettirilsa, sellulozaning oddiy efitrlari hosil bo'ladi:



Ishqoriy sellulozaga uglerod sulfid (ditiokarbon kislotasi anhidridi) ni ta'sir ettirish yo'li bilan selluloza ksantogenatini hosil qilish mumkin. U sun'iy ipak (viskoza ipagi) va yupqa parda (sellofan) olishda oraliq mahsulot hisoblanadi:



Sellulozaning sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan murakkab efitrlaridan biri uning nitroefirlaridir. Ular sellulozaga nitrat va sulfat kislotasi aralashmasini ta'sir ettirib olinadi. Nitrosellulozadan sun'iy ipak, turli loklar, tutunsiz porox (o'q-dori) kinoplyonka va plastmassalar olinadi:

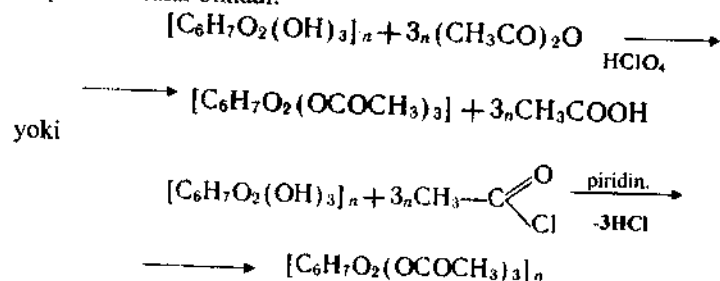


Xuddi shunga o'xshash selluloza boshqa mineral kislotalar bilan ham murakkab efitrlar hosil qilishi mumkin. Mono- va di-nitrosellulozalar aralashmasini kolloksiin deyiladi.

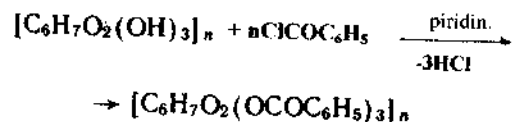
Kolloksilinni kamfora va spirt bilan aralashtirilsa, plastik massa — selluloid hosil bo'ladi. Undan kinolentalar va tez quriyidigan arzon emal olinadi.

Trinitroselluloza piroksilin deb yuritiladi va u tutunsiz porox ishlab chiqarishda ishlatiladi.

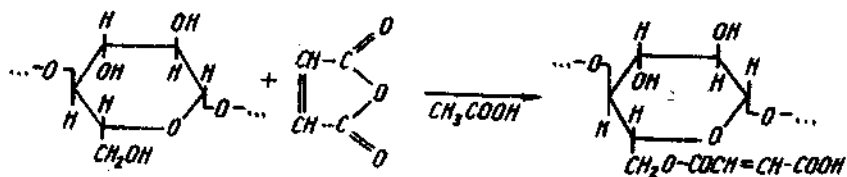
Sellulozani sirka kislota va uning xlorangidridi yoki angidridi bilan bergan murakkab efirlari, ya'ni atsetilsellulozalar barqaror polimerlar bo'lib, ulardan to'qimachilik sanoatida sun'iy atsetat ipagi, lok, plyonka va plastmassalar olinadi:



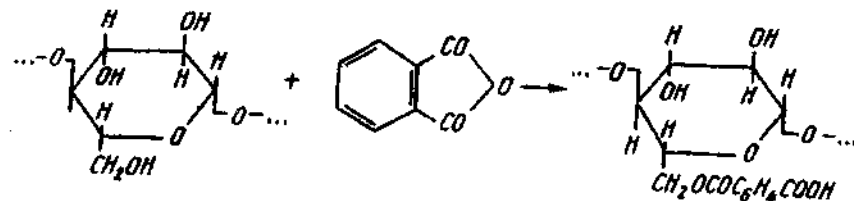
Agar reaksiya olib borishda sirka angidrid yoki atsetilxlorid o'rniga boshqa kislota angidridi yoki xlorangidridi ishlatilsa, sellulozaning o'sha kislota bilan murakkab efirlari hosil bo'ladi. Masalan, sellulozaga benzooy kislotaning xlorangidridi ta'sir ettirilsa, sellulozaning benzoat efiri hosil bo'ladi:



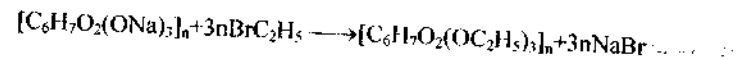
Selluloza ikki va uch asosli kislotalar bilan ham murakkab efirlar hosil qiladi:



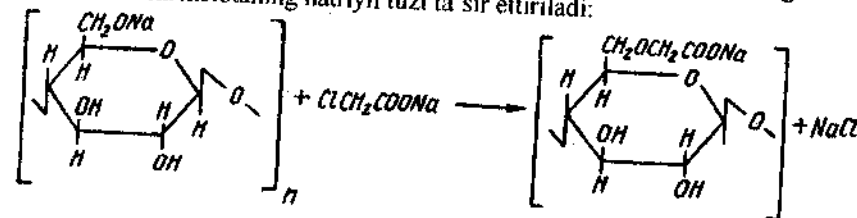
Ftal angidrid bilan boradigan reaksiya ham xuddi shu sxema bo'yicha boradi:



Sellulozaning oddiy efirlaridan trietilselluloza to'qimachilik va bo'yoqchilik sanoatida ko'p ishlatiladi. U quyidagicha olinadi:



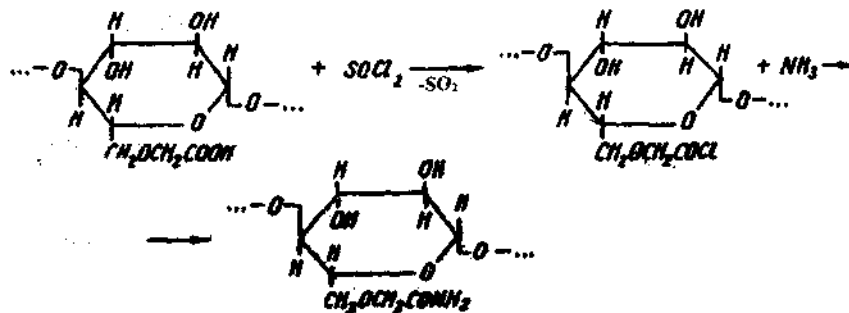
Sellulozaning eng ahamiyatli oddiy efirlaridan biri karboksimetilsellulozadir (KMS). Uni olish uchun alkogolat sellulozaga monoxlor sirka kislotaning natriyli tuzi ta'sir ettiriladi:



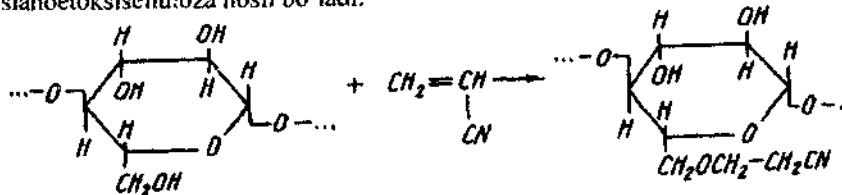
KMS — sirtfaol modda bo'lib, detergentlarning yuvish xususiyatini oshirish maqsadida qo'shiladi.

KMS suvda eriydigan polimer bo'lganligi uchun to'qimachilik sanoatida paxta tolasiining zararlangan joyini tuzatishda boyituvchi vosita sifatida ishlatiladi.

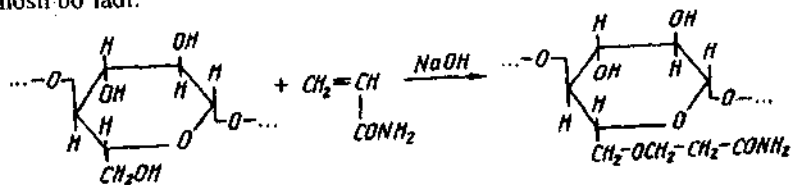
Karboksimetilselluloza va uning natriyli tuzidan to'qimachilik sanoatida (kraxmal o'rnida) ohorlovchi va konchilikda yerni parmalashda ishqalanish kuchini kamaytiruvchi vositalar sifatida foydalaniladi. Undan tashqari ular yelim, sintetik sovunlar, emulgator va dispergatorlar sifatida ham ishlatiladi. KMS da karboksil guruhi bo'lgani uchun unga tionil xlorid ta'sir ettirib, karboksimetilsellulozaning xlorangidridi hosil qilinadi. Unga o'z navbatida ammiak ta'sir ettirilsa, karboksimetilsellulozaning amidi hosil bo'ladi:



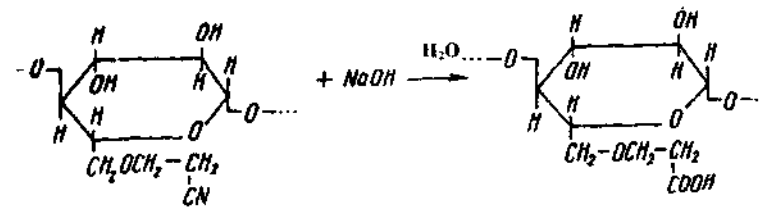
Agar sellulozaga ishqoriy muhitda akrilnitril ta'sir ettirilsa, sianoetoksiselluloza hosil bo'ladi:



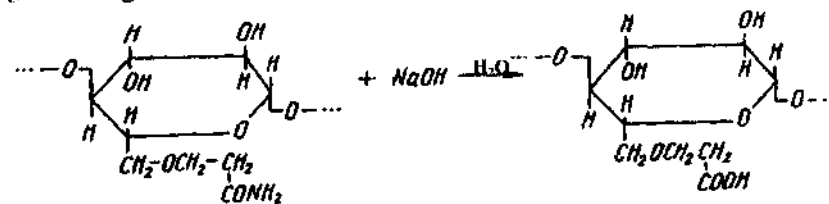
Agar sellulozaga akrilamid ta'sir ettirilsa, karbamidetoksiselluloza hosil bo'ladi:



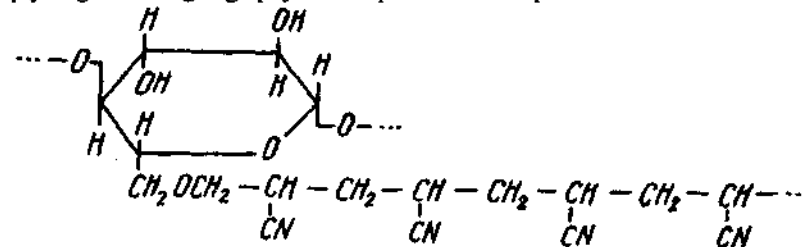
Sellulozaning oddiy efirlari o'z navbatida turli polimeranalogik o'zgarishlarga uchraydi. Masalan, sianoetoksiselluloza suyultirilgan ishqor eritmasida isitilsa, sianoguruh gidrolizlanib, karboksil guruhga aylanadi va hosil bo'lgan



polimerni karboksietoksiselluloza deyiladi. Etilsellulozaning amidi gidrolizlanganda ham karboksietoksiselluloza hosil bo'ladi:

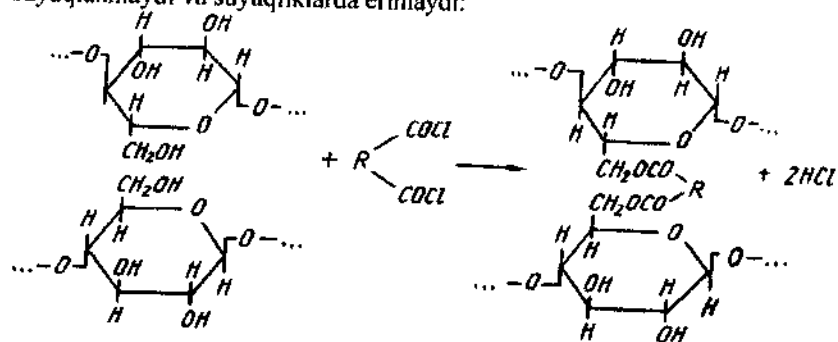


Hozirgi davrda sellulozaning oddiy va murakkab efirlaridan tashqari yangi-yangi hosilari olinmoqda. Bular o'zlarining har xil xossalari bilan sellulozaga o'xshasa ham ionalmashish, yonmaslik, suv shimmaslik, g'ijimlanmaslik, chirimaslik va boshqa xossalarga ega bo'ladi. Bunday xossalari sellulozaga har xil getero- va karbozanjirli monomer bilan payvandlash bilan amalga oshiriladi. Masalan, akrilnitril selluloza bilan quyidagi tuzilishga ega payvand sopolimer hosil qiladi:



Bu sopolimer ham selluloza, ham poliakrilnitril xossaga ega. U nur ta'siriga chidamli, chirimaydi va oson bo'yaladi. Agar sellulozaga ikkita funksional guruhli modda ta'sir ettirilsa, sellulozaning to'rsimon tuzilishdagi hosilasi vujudga keladi. Masalan, sellulozaning dikarbon kislotaning angidridi yoki xlorangidridi ta'sir qilinsa, makromolekular o'rtasida murakkab efir bog'lar hosil bo'lib, selluloza to'rsimon tuzilishga

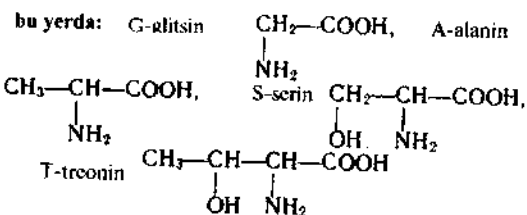
ega bo'lib qoladi. Bu polimerlar yuqori haroratga chidamli bo'lib, suyuqlanmaydi va suyuqliklarda erimaydi:



Tabiiy polimerlar ichida ipak tolasi katta ahamiyatga ega bo'lib, undan har xil ipakli materiallar — xonatlar, krepdishin, kreppoarjet, jujun va boshqa to'qimachilik matolari to'qiladi.

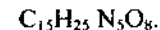
Ipakning tarkibi pillaning sifatiga va naviga qarab, asosan 66,5—73,5 foiz fibroindan va 26,5—33,5 foiz seritsin degan oqsillardan tashkil topgandir.

Fibroinning tarkibi quyidagicha C — 48, O — 49,1 %, H—6,4—6,5%, N—17,35—18,89% O—26,0—27,9% bo'ladi. U asosan quyidagi α -aminokislotalardan-glitsin 42,5%, alanin 34,37%, serin 15,98%, tirozin 11,29%, oz miqdorda valin—3,12%, asparagin kislota 2,34% va boshqa yana 11 aminokislotadan tashkil topgandir. Mana shu aminokislotalarni o'zaro bir-biri bilan peptid bog'lar orqali bog'lanishidan fibroin oqsili hosil bo'ladi. Fibroinni kristall qismida aminokislotalarning ketma-ket kelishi quyidagicha bo'lishi mumkin deyiladi:



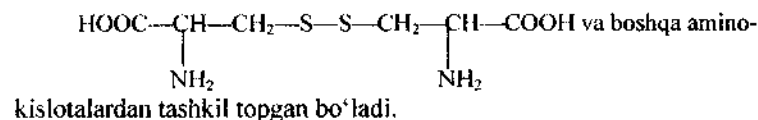
Tabiiy ipak tolasi yupqa qatlam bilan qoplaydigan oqsil seritsin sodda tarkibi quyidagicha: C — 44,32—46,29%, H—5,72—6,42%;

N — 16,44 — 18,30 %; O — 30,35—32 %; S 5—0,15 % bo'ladi. Seritsin asosan quyidagi α -aminokislotalardan: asparagin kislota— 15,35 %, glitsin — 13,73 %, treonin — 9,89 %, serin — 36,08 %, glutamin kislota— 3,65%, alanin—3,95% va yana boshqa 11 aminokislotalardan tashkil topgandir. Seritsinning mana shu elementar tarkibiga asoslanib, uning empirik formulasini quyidagicha ifodalash mumkin:



Tabiiy tolalardan yana biri jun bo'lib, u qo'y, echki, tuya, qayon va boshqa hayvonlardan olinadi. To'qimachilik sanoatida asosan, qo'y juni ishlatiladi.

Jun kimyoviy tuzilishi jihatidan oqsilli birikmalarga kiradi. Jun oqsili keratin deb ataladi va u sistein — α -amino- β -tiopropion kislota — $\text{CH}_2\text{SH}-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$, sintin — β,β -ditiodi — α -aminopropion kislota



Savol va masalalar

1. Polimerlanish reaksiyasi deb nimaga aytiladi?
2. Sopolimerlanish reaksiyasi deb nimaga aytiladi?
3. Tabiiy polimerlarga nimalar kiradi? Ulardan krahmal va sellyulo'zani tuzilish formulasini yozing.
4. Naylo'n va kapro'n tolalarini sintez qiling.
5. To'qimachilik sanoatida ishlatiladigan suvda eriydigan polimerlarni tuzilish formulasini yozing.

XOTIMA

Organik kimyo fanini mukammal o'zlashtirgandan so'ng talaba yuqori kurslarda o'qitiladigan fanlar: umumiy kimyoviy texnologiya asoslari, polimerlar fizikasi va kimyosi, bo'yovchi moddalar kimyosi, selluloza kimyosi, to'qimachilik rangshunosligi va boshqalarni o'rganishda katta yordam beradi. Bundan tashqari talabalar organik kimyo kursini o'rganib, o'zining kelgusidagi bajaradigan yakuniy malaka ishida, magistrlik diplom ishini bajarishida, o'quv-tadqiqot va ilmiy-tadqiqot ishlarini olib borishda foydalanishi mumkin.

Organik kimyo va ekologiya muammolar

«Ekologiya» tushunchasi ilk bor 1866 yilda nemis ekologi E.Gekkel iste'molga kiritgan bo'lsa-da, bobolarimiz bu tushunchani ancha ilgari anglab, uni o'z turmush va faoliyatlarining mohiyatiga aylantirgan edilar: suvga axlat tashlamaslik, fuzand tug'ilganda nihol o'tkazish, xazon yoqmaslik o'sha davrdagi keng tarqalgan udumlarimiz hisoblangan.

Ekologik ahvolni sog'lomlashtirish, atrof-muhitni muhofaza qilish iqtisodiy, ijtimoiy-siyosiy va boshqa omillarga bog'liq. Ular orasida ekologik talim va tarbiyaning ahamiyati kattadir. Yoshlarda ekologik ongni shakllantirishda qadimiy milliy tarbiyaviy vositalardan foydalanish zarur.

Ekologik vaziyatni sog'lomlashtirish uchun davlat mamuriy yo'l bilan juda ko'p vazifalarni belgilagan bo'lib, hamma gap jamiyat azolarining tabiatga bo'lgan munosabatini o'zgarishidir. Kishilarda ekologik ong, madaniyatni shakllantirish lozim.

Ishlab chiqarishning barcha sohalarida, barcha manbalarda O'zbekiston Konstitutsiyasidan kelib chiqqan holda tabiatni muhofaza qilish har bir fuqaroning burchi ekanligini kishilarning ongiga singdirish zarur.

Tabiatni muhofaza qilish Qonunining 4-moddasida (1993 yil 9 dekabrda O'zbekiston Oliy Majlisi tomonidan qabul qilingan «Tabiatni muhofaza qilish» to'g'risidagi qonun) qanday mutaxassis tayyorlanishidan qat'iy nazar, barcha o'rta va oliy o'quv yurtlarda fuqarolarning hayoti uchun qulay tabiiy muhitga ega bo'lish huquqini ta'minlash uchun ekologik o'quvning majburiyligi belgilab qo'yilgan. Bu borada har bir mutaxassislik bo'yicha o'qitiladigan maxsus kurslar, respublikamizning tabiiy resurslaridan unumli foydalanish jarayonida uni muhofaza qilish uchun oqilona tadbirlar ko'rishga o'rgatish va atrof muhitni muhofaza qilishning texnologik jarayonini e'tiborga olishlari taqozo qilinadi.

To'qimachilik, paxtani dastlabki ishlash va yengil sanoat korxonalarida atrof-muhitni muhofaza qilish muammosini hal qilishning eng istiqbolli yo'llaridan biri-mahalliy ventilyatsion so'rish trubalarini o'rnatish, atmosferaga va oqar suvlarga tushadigan zararli chiqindilarini iste'sno etishga va pasaytirishga imkon beradigan yuqori samarali chang tutish qurilmalarini va texnologik jarayonlarini joriy etish, shuningdek ishlab chiqarish chiqindilaridan maksimal foydalanishdir.

Kelajakda atrof muhitni muhofaza qilish muammosini eng avvalo tutash texnologik halqani chiqitsiz (ya'ni chiqindilarni ekologizatsiyalash) ishlab chiqarishlarni yaratish yo'li bilan hal qiladi.

O'zbekistonda atmosfera havosining, suv havzalari va tuproqning holati atrof-muhit ifloslanish darajasini kuzatish va nazorat qilish umumdavlat xizmati barpo etilgan. Davlat sanitariya nazorati xizmati, gaz tozalash va chang tutish qurilmalari ishini nazorat qilish bo'yicha Davlat inspeksiyasi, regional inspeksiyalar, idoralar, korxonalar, korxonalaridagi sanitariya laboratoriyalari va boshqa xizmatlar tomonidan nazorat qilinadi. Tashqi muhitni nazorat qilish va kuzatish Davlat xizmatiga O'zbekiston Respublikasi gidrometeorologiya va tabiiy muhitni nazorat qilish Davlat qo'mitasi boshchilik qiladi. Mazkur qo'mita qoshida

Atmosfera havosini ifloslanishidan muhofaza qilish bo'yicha Davlat inspeksiyasi yaratilgan.

Atmosfera havosini ifloslantirish sanitariya normalari bilan tartibga solib turiladi. U yoki bu aholi punktlari atmosfera havosidagi zararli moddalarning chegaraviy yo'l qo'yiladigan konsentratsiyasi (YQBK) ni belgilash shundan kelib chiqadiki, bu joylarda odamlar uzoq va doimiy bo'lganlarida ular uchun zararli bo'lmaydi.

Umumiy tasir samarasiga quyidagi zararli moddalarning birikmalari: atseton, atsetofenon va fenol, va vinilatsetat; valerian, kapron va yog' kislotasi, ozon, azot (II)-oksidi va formaldegid, sulfid gazi, vodorod sulfid, vodorod, florid va sulfid kislotaning aerozoli; izopropilbenzol va izopropilbenzolni gidroperoksidi, furfurol, metanol va etanol, siklogeksan va benzol; vodorod ioni bo'yicha konsentratsiyadagi kuchli mineral kislotalar (sulfid, xlorid, azot), etilen, propilen, butilen va amilen, 2,3-dixlor-1,4-naftoxinon; sirka kislotasi va uning angidridi; benzol va atsetofenon; sulfat va sulfid angidrid, ammiak, azot oksidlaridan tashkil topgandir.

Paxtachilik, to'qimachilik, yengil va kimyo sanoat korxonalaridagi ish jarayonidan ajralib chiqadigan zararli omillarga: chang, zaharli gazlar, yuqori harorat, havoning namligi, shovqin, tebranish va material iflosliklari kiradi.

Ishlab chiqarish xonalaridagi havoning tozaligi ishchilarning salomatligida katta ahamiyatga egadir. Ishchilar changli havodan nafas olganda yuqori nafas yo'llari qichiydi va kishi o'zi xohlamagan holda yuzaki nafas oladi, bu esa o'pka faoliyatiga salbiy ta'sir qiladi va turli kasalliklarni keltirib chiqaradi. Changli xonalarda ko'z shilliq pardalarini qichishtirib konyuktivit kasalligini keltirib chiqaradi va shu bilan birgalikda chang zarrachalari tuberkulyoz tayoqchalarini va zararli bakteriyalarni tashuvchi vosita hisoblanadi.

Ammiak (NH_3)-rangsiz, nafasni qaytaruvchi o'tkir hidti, portlash jihatidan havfli gaz.

Vodorod sulfid (H_2S)-rangsiz, qo'lansa hidli gaz bo'lib, kuchli zaharlar qatoriga kiradi.

Matbaachilik sanoatida ajralib chiqadigan zaharli gazlar, kislotalarga quyidagilar kiradi: stirok, akrilnitril, akril kislotasi, vodorod xlorid, atseton, benzol, benzin, toluol, sirka kislotasi, azot va ko'mir oksidi, ammiak va sulfat angidridi.

To'qimachilik kombinatida oxor tayyorlashda sulfat kislotasi, xlorid va sirka kislotalari, o'yuvchi natriy va matolarni bo'yashda ishlatiladigan

oltingugurt birikmalari (Na_2S), xlorli birikmalar (NaCl), o'yuvchi ishqor (NaOH) va boshqa kimyoviy moddalar qo'llaniladi.

Zaharli moddalar bilan kuchli zaharlanganda quyidagi tarzda dastlabki yordam ko'rsatish lozim.

- benzin, uayt-spirti bilan zaharlanganda uni toza havoga olib chiqish, tinch qo'yish, kiyimini yechish, valerian tomchisi ichirish, xushidan ketganda esa navshadil spirti hidlatish;

- ammiak bilan zaharlanganda uning oshqozonini limon yoki sirka kislotalarining 1 foiz eritmasi qo'shilgan suv bilan yaxshilab yuvib tozalash;

- azot oksidi bilan zaharlanganda unga kislorod berish, navshadil spirti hidlatish;

- xlor va uning birikmalari bilan zaharlanganda uni toza havoga olib chiqish, kislorod berish, iliq suv bug'i bilan navshadil spirti hidlatish, kofein, korvalol ichirish, batamom tinch qoldirish. Zaharli kimyoviy birikmalar paxtani, sholini, makkajo'xori, bug'doy va boshqa qishloq xo'jalik ekinlarining zararkunanda hashoratlariga qarshi kurashishda va urug'lik chigitni himoyalashda qo'llaniladi.

Butun dunyo bo'yicha har gektar qishloq xo'jalik maydoniga 1 kg pestitsid to'g'ri kelsa, G'arbiy Yevropada 3 kg, Yaponiyada 11 kg, Rossiyada 23 kg, O'zbekistonda 35 kg ni tashkil etadi. Respublikamiz xalq xo'jaligida zararli hasharotlarga qarshi kimyoviy moddalar, kanallarga qarshi-akarsidlar, zamburug'larga qarshi-fungitsidlar, yovvoyi o'tlarga qarshi-gerbitsidlar, bakteriyalarga qarshi-zootsidlar kabi zaharli kimyoviy preparatlar ishlatilmoqda.

Zaharli ximikatlar tuproq, suv, havo orqali o'simliklarga, ular orqali hayvontlarga, undan go'sht, suv mahsulotlar orqali odamlarga o'tib inson organizmida to'planib, har xil kasalliklarga sababchi bo'lmoqda, nasldan-naslga o'tib, naslga salbiy tasir ko'rsatmoqda.

Pestitsidlarni, masalan, xlororganik va fosfororganik moddalarni tuproq ham to'la o'zlashtira olmaydi, natijada ular tuproqda to'planib, uning tabiiy va kimyoviy tarkibini buzadi va tuproqdagi foydali mikroorganizmlarni o'ldirib, tuproq unimdorligini 20 foizgacha pasaytiradi.

Shuning uchun O'zbekistonda 1987 yildan boshlab biologik usulni qo'llash boshlandi. Har gektar paxta maydoniga 200 ming donagacha trixogramma hashoratini tarqatib, ko'sak qurti tuxumining 80-85 foizi yo'q qilinmoqda. Paxta zararkunandalariga qarshi biologik kurashda gabrabakon va trixogramma kabi 100 dan ortiq foydali hashoratlar bor.

O'zbekistonda 1 mln. ga paxtazor gabrabakon hashorati yordamida, 2,5 mln.ga trixogramma hashorati yordamida har xil kasalliklar tarqatuvchi zararli hashoratlardan tozalanmoqda.

Yer - odamzotning hayot manbaidir. U shunday bir sahovatli narsaki, o'z bag'rida inson uchun zarur bo'lgan jami nematlarni yaratishga qodir. Jamiki boyliklar, jumladan barcha oziq-ovqat, kiyim-kechak, foydali qazilmalar ham yerdan olinadi. Demak, yerning iqtisodiy, hayotiy va ekologik ahamiyati benihoya kattadir.

Dunyoda biror narsa yo'qki, uning yashash sharoiti, hayoti yoki holatini Yer resurslarisiz tasavvur etib bo'lmaydi. Albatta, barcha tabiat boyliklari qatori Yer resurslari ham ekologik holatini muqobillashtirib turish, turli ekologik falokatlarining oldini olishda hamisha insonning mehriga, yordamiga muhtoj.

Mustaqil O'zbekiston Respublikasining agrar imkoniyati juda katta. Respublikamizda yetishtirilayotgan oziq-ovqat mahsulotlarining 98 foizidan ko'pi sug'oriladigan yerlardan olinadi. Keyingi paytda respublikamizdagi demografik muhit sug'oriladigan yerlarni bir oz bo'lsada kamayishi hamda ekologik holatining buzilishiga sabab bo'lmoqda. Shu munosabat bilan Respublikada davlat ekologik ekspertiza o'tkazish joriy qilindi.

Uning maqsadi xo'jalik qarorini qabul qilishga olib keluvchi, atrof muhitni muhofaza qilishning majburiy mezonidir. DEEning maqsadlariga - xo'jalik yoki boshqa faoliyatda mo'ljallangan amalga oshirilayotgan ekologik xavf darajasini aniqlash, ularning tabiatni muhofaza qilish qonuniyatlari talablariga mos kelishini baholash, loyihalarda tabiatni muhofaza qilishga qaratilgan choralarining asoslanganligi va yetarliligini aniqlash kiradi.

Tayanch iboralar

Gamologik qator, radikal, tuzilish formula, nomenklatura, izomeriya, katalizator, elektron, reaksiya, oktan soni, sigma va pi bog'lar, sis va trans izomerlar, polimer- sopolimer, kumulativ va konyugirlangan qo'sh bog'li diyenlar, divinil, izopren, akrilnitril, vinilatsetat, elektromanfiylik, alifatik, aromatik, xloroform, elektrofil, nukleofil, Grinar reaktivi, geminal, vitsinal, vinilxlorid, allil- xlorid, perxlor- etilen, triflorxloretilen, politriflorxlor-etilen, viniliden- florid, aldegid, keton, spirt, karbon kislota, oddiy va murakkab efirlar, birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirtlar, metanol, etanol, metoksi-, etoksi guruhlar geterohalqali birikmalar, aromatik	guruhlar, gidroksilamin, polimerlanish va polikondensatlanish reaksiyalari, polivinilsirt (PVS), etilenglikol, glitserin, tetragidrofuran, gigroskopik, triglitsferid, metanal, etanal, aldol va kroton kondensatsiya reaksiyalari, urotropin, yarimatsetal, atsetal, gidrazon, fenilgidrazon, aldoksim, ketoksim, glukol, glioksil, keten, moy, valerian, kapron, kapril, kaprin, pilargon, palmitin, stearin, enant, begen, miristin kislotalar, kislota tuzi, amidi, angidridi, murakkab efiri, akril, metakril, kroton, olein, linol, linolen, eleostearin kislotalar, yug' va moylar, mumlar, oksalat, malon, qahrabo, glutar, adipin kislotalar. sis- va trans- fenilatsetat, siklogeksantrioksam,	izomerlar, natriy malon efiri, fumar kislota, aminobirikmalar, diaminlar, geksametilendiamin, neylon-poliamid tola, sut, olma, limon kislotalar, laktid, lakton, diketopiperazin, laktam, asimmetrik uglerod atomi, antipod, vino- mezovinkislotalar, oksalat kislota, glioksal, glitsin, serin, alanin, valin, leytsein, diketopiperazin, kaprolaktam, peptid bog', dipeptid, polipeptid, monoza, polioza, disaxarid, polisaxarid, pentoza, geksoza, glukoz, fruktoza, glukozidli gidroksil, galaktoza, laktoza, kraxmal, selluloza, karboksi- metilselluloza (KMS), alisiklik birikmalar, siklogeksan, siklogeksanol, siklogeksanon, siklogeksanon oksimi, siklogeksen, siklogeksatrien, xinolin boshlagich, kauchuk, polistirol,
--	--	--

birikmalar benzol, toluol, ksilol, stiroil, π -kompleks, σ -kompleks, nitrobenzol, benzolsulfo kislota, elektrofil va nukleofil almashinish reaksiya-lari, fenilamin, benzilamin, fenil, benzil, tollil, stiroil, kumol, anilin, toluidin, fenilendiamin, azobenzal, gidrozobenzol, asetanilid, diazoniy tuzi, tribromanilin, diazo- va azo-birikmalar, diazotirlovchi agentlar, sin-diazotat, anti-diazotat, azobo'yoqlar, xromofar guruhlar, auksoxrom guruhlar, metiloranj, naftoloranj, kongo qizil, fenol, benzil spirti, pirokateksin, piragallol, krezol, rezorsin, gidroxinon, oksiantraxinon, floroglutsin, kumol,

pikrin kislota, (2, 4, 6-trinitrofenol) atsetofenon, benzofenon, benzaldegid, dolchin aldegid, atsetilasetofenon, ftal kislota, fenolftalein, lavsan, salitsil kislota, kavsharlash, trifenilmetan, malaxit yashili, fuksin, aurin, fluoressin, naftalin, antratsen, fenantren, antraxinon, alizarin, indantren, flavantren, oktadekanonen, geteroatom, pirrol, tiofen, piridin, piran, pirazol, imidazol, tiazin, indol, furil, furfuroil, malein kislota, pirrolin, pirrolidin, pirrolidon, amino moy kislota laktami, naylon-4, N-vinil-pirrolidon, plazma, gemoglobin, sulfidin, piperidin, xinolin, akridin, kaprolaktam, kapron, benzoxinon,

polixiofvinil, monomer, polimer, polisaxarid, polipeptid, poliuretanlar, mochevinoformaldegid polimerlar, poliatsetilenlar, poliinlar, polifenilenlar, polifenilenoksid, polikondensatlanish, sopolikondensatlanish reaksiyasi, atsetilselluloza, oqsil, amino kislota, seritsin, fibroin, glitsin, alanin, serin, keratin, ekologiya, tabiat muhofazasi, tabiiy resurslar, atmosfera, konsenratsiya, matbaachilik sanoati, kafein, navshadin spirti, karvanol, yadoximikat, fungutsidlar, gerbetsidlar, zootsidlar, trixogramma hashorati, ko'sak qurti, ekologik ekspertiza.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

- O.S. Sodiqov, O.Y. Yo'ldoshev, V.S. Sultonov. Organik ximiya. «O'qituvchi» nashriyoti. T., 1971.
- V.V. Perekalin, S.D. Zonis, «Organicheskaya ximiya», M., Izd. «Prosveteniye», 1982.
- A.A. Petrov, X.V. Balyan, A.T. Troshenko. Organicheskaya ximiya. M., Izd. «Vo'sshaya shkola», 1987.
- S.P. Iskandarov, A.A. Abdusamatov, R.A. SHaymardonov, «Organik ximiya». «O'qituvchi» nashriyoti, T., 1979.
- A.I. Artemenko, Organicheskaya ximiya. M., Izd. «Vo'sshaya shkola», 1987.
- A. Terney, Sovremennaya organicheskaya ximiya, v-2 tomax. M., Izd. «Mir», 1981.
- P. Sayks, Mexanizmo' reaksiy v organicheskoy ximii, M., Izd. «Ximiya», 1977.
- Dj. Benks. Nazvaniye organicheskix soyedineniy. M., Izd «Ximiya», 1980.
- G.E. Krichevskiy, M.V. Korchagin, A.V. Senaxov, Ximicheskaya texnologiya tekstilno'x materialov, M., Izd. «Legkaya promo'shlyennost», 1985.
- T.P. Veselovskaya, P.V. Machinskaya, N.M. Prjyamovskaya, V.P. Gorbunova, YU.P. Smushkevich, Voprosy i zadachi po organicheskoy ximii, M., Izd. «Vo'sshaya shkola», 1988.
- G.P. Andrianova, I.S. SHestakova, D.A. Kutsidi, A.A. Kasyanova, Ximiya i fizika vo'sokomolekulyarno'x soyedineniy v proizvodstve isskustvennoy koji i mexa, M., Izd «Legprombo'tizdat», 1987.
- S.I. Iskandarov, B. Sodiqov, Organik kimiyo nazariy asoslari. T. «Mehnat» nashriyoti, 1987.
- P. Gordon, P. Gregori, Organicheskaya ximiya krasiteley. Per. s

ang. M., Izd. «Mip», 1987.

N.A. Plate, A.D. Litmanovich, O.V. Noa., Makromolekulyarno'ye reaktzii. M., 1977.

A.M. Shur, Vo'sokomolekulyarno'ye soyedineniy, M., izd. «Vo'sshaya shkola», 1987.

Z.A. Rogovin, Ximiya tsellyulozo', M., Izd. «Ximiya», 1972.

TSellyuloza i yeye proizvodno'ye, pod red. N. Bayklza i L. Segela, per. s ang. T, 1-2, M., Izd. «Mir», 1974.

M. Asqarov, B. Oyxo'jayev, D. Aloviddinov, Polimerlar ximiyasi. T. «O'qituvchi» nashriyoti, 1981.

L. Yunusov. Fiziko-ximicheskiye svoystva naturalnogo shelka v protsesse pererabotki kokonov. T., Izd. «Fan», 1978.

O.YA. Neyland. Organicheskaya ximiya. M., Izd. «Vo'sshaya shkola», 1990.

M.A. Asqarov, O.M. Yoriyev, N. Yodgorov. Polimerlar fizikasi va ximiyasi. T. «O'qituvchi» nashriyoti, 1993.

O. Qudratov. Sanoat ekologiyasi. T. «TTESb», 1999.

Z. Sobirov, Organik kimyo, I nashri, T. «O'zbekiston» nashriyoti, 1999.

WWW kom-kon. Web. Shoppen.ru

Korohenko A.S. Kontrol znaniy po organicheskoy ximii. 1999. M.Izd.Nauka.

WWW Books-5. Jober.ru.

Artemenko A.I. Organicheskaya ximiya. 2003. M.Izd. Vo'sshaya shkola.

WWW Books-5. Jober.ru.

Kim A.I. Organicheskaya ximiya. 2003. Novosibirsk. Izd.Sibirskiy Universitet.

MUNDARIJA

So'z boshi.....	3
ORGANIK KIMYO FANI VA UNING RIVOJLANISH TARIXI.....	5
Organik kimyoning xalq xo'jaligidagi ahamiyati.....	5
Organik birikmalarni sinflarga ajratilishi (klassifikatsiyasi).....	7
I bob. Atsiklik (ochiq zanjirli) birikmalar.....	11
To'yingan uglevodorodlar (alkanlar).....	11
To'yinmagan etilen qatori uglevodorodlar (alkenlar).....	31
Diyenli uglevodorodlar (alkadiyenlar)	40
Atsetilen qatoridagi uglevodorodlar (alkinlar)	49
II bob. Alifatik uglevodorodlarning galogenli hosilalari.....	59
Bitta galogenli to'yingan uglevodorodning hosilalari.....	59
Di- va poligalogenli to'yingan uglevodorodlarning hosilalari.....	67
To'yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalari.....	72
III bob. Tarkibida kistorod atomi bo'lgan alifatik birikmalar.....	78
Spirtlar yoki alkanollar.....	78
Aldegid va ketonlar.....	105
Karbon kislotalar va ularning hosilalari.....	126
To'yingan bir asosli karbon kislotalar.....	127
Bir asosli to'yinmagan kislotalar.....	140
Yog'lar, Moylar, Mumlar.....	145
Ikki asosli to'yingan va to'yinmagan karbon kislotalar.....	148
Oddiy efirlar.....	156
Murakkab efirlar.....	158
Nitrobirikmalar.....	162
Aminobirikmalar.....	166
IV bob. Aralash funksiyali birikmalar.....	171
Galogenli karbon kislotalar.....	171
Oksikislotalar.....	175
Organik birikmalarning optik izomerlari.....	180

Aldegido- va ketokislotalar.....	186
Aminokislotalar.....	190
Oqsillar.....	196
Uglevonlar.....	199
V bob. Karbotsiklik birikmalar.....	222
Alisiklik birikmalar.....	222
VI bob. Aromatik birikmalar (arenlar).....	232
Bir halqali aromatik uglevodorodlarning nomenklaturasi va izomeriyasi.....	236
Aromatik uglevodorodlarning olinishi.....	238
Aromatik uglevodorodlarda o'rinbosarlarning ta'siri.....	246
Aromatik uglevodorodlarning gatogenli sulfo- va nitro- hosilalari.....	249
Aromatik uglevodorodlarni alkilash va atsillash.....	259
Aromatik aminlar.....	261
VII bob. Diazo- va azobirikmalar.....	270
Aromatik diazobirikmalar.....	270
Azobirikmalar va azobo'yoqlar.....	275
Tarkibida kislorod atomi bo'lgan aromatik qator birikmalari.....	280
Bir atomli fenollar.....	280
Ikki atomli fenollar.....	288
Uch atomli fenollar.....	290
Aromatik spirtlar.....	292
Aromatik aldegid va ketonlar.....	293
Aromatik karbon kislotalar.....	298
VIII bob. Ko'p halqali aromatik birikmalar.....	308
Kondensirlanmagan aromatik birikmalar va ularning hosilalari.....	308
Trifenilmetan qatori bo'yoqlar.....	312
Kondensirlangan halqali aromatik birikmalar.....	316
Aromatik xususiyatga ega bo'lgan benzol halqasi bo'lmagan birikmalar....	323
IX bob. Geterohalqali birikmalar.....	327
Besh a'zoli bitta geteroatomli geterohalqali birikmalar.....	330

Bitta geteroatomli olti a'zoli geterohalqali birikmalar.....	342
X b o b. Yuqori molekulyar birikmalar.....	350
Yuqori molekulyar birikmalar kimyosida asosiy tushunchalar va atamalar.....	351
Yuqori molekulyar birikmalarning klassifikatsiyasi va nomen- klaturasi.....	357
Yuqori molekulyar birikmalarning ayrim xususiyatlari.....	358
Yuqori molekulyar birikmalarni sintez qilish usullari.....	360
Radikal polimerlanish reaksiyalari.....	363
Ionli yoki katalitik polimerlanish reaksiyalari.....	368
Sopolimerlanish reaksiyasi.....	370
Yuqori molekulyar birikmalar (YUMB)ning kimyoviy o'zgarishlari.....	374
Tabiiy polimerlar.....	378
Xotima. Organik kimyo va ekologiya muammolari.....	388
Tayanch iboralar.....	393
Foydalanilgan adabiyotlar.....	395

Оглавление

Предисловие.....	3
Предмет органической химии и ее истории развития.....	5
Роль органической химии в народном хозяйстве.....	5
Классификация органических соединений.....	7
Глава I. Ациклические соединения.....	11
Предельные углеводороды (парафины или алканы).....	11
Непредельные углеводороды ряда этилена (алкены).....	31
Диеновые углеводороды (алкадиены).....	40
Непредельные углеводороды ряда ацетиленов (алкины).....	49
Глава II. Галогенопроизводные алифатических углеводородов.....	59
Моногалогенопроизводные предельных углеводородов.....	59
Ди- и полигалогенопроизводные предельных углеводородов.....	67
Галогенопроизводные непредельных углеводородов.....	72
Глава III. Кислородсодержащие алифатические соединения.....	78
Спирты или алканолаы.....	78
Альдегиды и кетоны.....	105
Карбоновые кислоты и их производные.....	126
Одноосновные предельные кислоты.....	127
Одноосновные непредельные кислоты.....	140
Жиры. Масла. Воски.....	145
Двухосновные предельные и непредельные кислоты.....	148
Простые эфиры.....	156
Сложные эфиры.....	158
Нитросоединения.....	162
Аминосоединения.....	166
Глава IV. Соединения со смешанными функциями.....	171
Галогеносоединения.....	171
Оксикислоты.....	175
Оптическая или зеркальная изомерия органических соединений.....	180
Альдегидо- и кетокислоты.....	186
Аминокислоты.....	190
Белки.....	196
Углеводы.....	199
Глава V. Карбоциклические соединения.....	222
Алициклические соединения.....	222
Глава VI. Ароматические соединения (арены).....	232
Номенклатура и изомерия углеводородов с одной цикл.....	236
Получения ароматических углеводородов.....	238
Классификация заместителей ароматических углеводородов.....	246
Галоидо-, сульфо- и нитросоединения ароматических	

углеводородов.....	249
Алкилирование и ацилирование ароматических углеводородов ...	259
Ароматические амины.....	261
Глава VII. Диазо- и азосоединения.....	270
Ароматические диазосоединения.....	270
Азосоединения и азокрасители.....	275
Соединения ароматического ряда, содержащие кислород.....	280
Одноатомные фенолы.....	282
Двухатомные фенолы.....	288
Трехатомные фенолы.....	290
Ароматические спирты.....	292
Ароматические альдегиды и кетоны.....	293
Ароматические карбоновые кислоты.....	298
Глава VIII. Многоядерные ароматические соединения.....	308
Соединения с неконденсированными бензольными ядрами	
и их производные.....	308
Трифенилметановые красители.....	308
Соединения с конденсированными бензольными ядрами.....	312
Небензольные ароматические системы.....	316
Глава IX. Гетероциклические соединения.....	323
Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом.....	327
Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом.....	330
Глава X. Высокомолекулярные соединения.....	342
Терминология и основные понятия в химии высокомолекулярных соединений.....	351
Классификация и номенклатура ВМС.....	357
Отличительные особенности ВМС.....	358
Радикальная полимеризация.....	360
Ионные и каталитические полимеризация.....	363
Реакция сополимеризации.....	368
Химические превращения ВМС.....	370
Природные полимеры.....	374
Заключение. Органическая химия и экологические проблемы.....	388
Ключевые слова.....	393
Литература.....	395

Content.	
Preface	3
The subject of organic chemistry and its history of development ..	5
The role of organic chemistry in national economy	5
Classification of organic compound	7
Chapter 1. A cyclic compound	11
Saturated hydrocarbon (paraffin and unsaturated hydrocarbon of ethylene series	11
Dienes hydrocarbon (alkadienes)	31
Unsaturated hydrocarbon of acetylene series (alcyns)	40
Chapter 2. Halogen derivatives of aliphatic hydrocarbon	49
Monohalogen derivatives of saturated hydrocarbon	59
Di and polyhalogen derivatives of saturated hydrocarbon	59
Halogen derivatives of unsaturated hydrocarbon	67
Chapter III Oxygen containing aliphatic compounds	72
Alcohol and alkanols	78
Aldehydes and ketones	105
Carbon acids and their derivatives	126
Monobasic saturated acid	127
Monobasic unsaturated acid	140
Fat. Oil. Wax.	145
Double basic saturated unsaturated acid	148
Simple ether	156
Compound ether	158
Nitro compound	162
Chapter IV Compound with mixed function	166
Halogen acid	171
Oxyacid	171
Optical or mirror isomerism of organic compound	175
Aldehyde and keto acid	180
Amino acid	186
Proteine	190
Carbohydrate	196
Chapter V Carbo cyclic compound	199
Acyclic compound	222
Chapter VI Aromatic compound (aroma)	232

Nomenclature and isomerism of hydrocarbon with single cycle....	236
Obtaining aromatic hydrocarbon	238
Classification of substitutes of aromatic hydrocarbon	246
Haloid, sulphide and nitro compound of aromatic hydrocarbon....	249
Alkylation and acylation of aromatic compound	259
Aromatic amine	261
Chapter VII Diazo and azo compound	270
Aromatic diazo compound	275
Azo compound and azo dye	280
Compound of aromatic series, containing oxygen	282
Diatanic phenol	288
Aromatic alcohol	290
Aromatic aldehyde and ketone	292
Aromatic carbon acid	293
Chapter VIII Multinuclear aromatic compound	298
Compound with uncondensed benzene nuclear and their derivatives	308
Triphenyl methane dye	308
Compound with uncondensed benzene series	312
Unbenzened aromatic system	316
Chapter IX. Heterocyclic compound	323
Five member heterocycle with single heteronuclear	327
Six member heterocycle with single heteronuclear	330
Chapter X. high molecular compound	350
Terminology and major concept in chemistry of high molecular compound	351
Classification and nomenclature HMC	357
Distinctive features HMC	358
Radical polymerization	360
Ion and catalytic polymerization	363
Reaction of copolymerization	368
Chemical transformation of HMC	374
Natural polymers	378
Conclusion organic chemistry and ecological problems	388
Key words	393
Literature	395

ZOIR SOBIROV

ORGANIK KIMYO

Muharrir: Sobirxonova Yu.

Matni kompyuterda teruvchi: O'rmonov N.T

Badiiy muharrir: Mo'minov T.

"ALOQACHI"

Nashriyot shartnomasi 31-05

*Bosishga ruxsat etildi 16.12.2005 y. Bichimi 60x84 1/16
"Times New Roman" harfida terildi. Hajmi – 25,0 b.t.
Adadi 2000. Buyurtma № 345.
Toshkent axborot texnologiyalari universiteti, "ALOQACHI"
nashriyot-matbaa markazida chop etildi.
Toshkent sh., Amir Temur ko'chasi, 108-uy.*