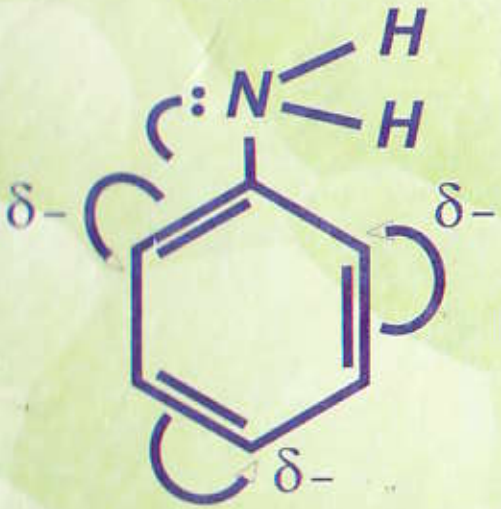
Z.SOBIROV

ORGANIK KIMYO



Z.SOBIROV ORGANIK KIMYO

94
C55

Z. SOBIROV

OR[illegible]ANIK KIMYO

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

~~1364.08~~
ARM: ~~1698~~, 07
№1637
~~68918~~
4/31

TOSHKENT - "ALOQACHI" - 2005

NAVOIY DAVLAT PEDAGOGIKA INSTITUTI
AXBOROT-RESURS MARKAZI
№ 68918
ZDB

Annotatsiya

Mazkur kitobda organik birikmalarning tuzilishi haqida asosiy ma'lumotlar va ularning tuzilishini kimyoviy xossalariga 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 использовании 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. ГИМБЕКОV
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. Abdukarimova; Toshkent kimyo texnologiya instituti «Organik kimyo» kafedrasi 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
© "ALOQAChI"

SO'Z BOSHI

O'zbekiston Respublikasi mustaqil bo'lgandan beri ta'lim sohasiga katta etibor berish boshlandi. «Kadrlar tayyorlash Milliy dasturi» va «Ta'lim to'g'risida»gi qonunlar qabul qilindi. Ushbu qonunlarni amalga oshirish maqsadida oliy talim tizmida 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'llanmalarning 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 molekulali 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» kafedrasi mudiri, professor H.Y.Yo'ldoshev ga 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, CO_2, CS_2, 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 fandir. 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'rganganlar. Lekin ajratib olingan organik moddalar aralashma holida bo'lgan. Organik moddalar faqat XVIII asrning oxiridagina sof holda, masalan, mochevina, vino, olma va limon kislotalari olingan.

Atoqli shved kimyogari I.Ya. Berselius (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 Berseliusning 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:

$$KCN+[O]\rightarrow KOCN$$

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

$$KOCN+(NH_4)_2SO_4\rightarrow 2NH_4OCN+K_2SO_4$$

ammoniy sianatni qizdirib mochevina olgan:

$$NH_4OCN \xrightarrow{t^\circ} \underset{\text{mochevina}}{NH_2—CO—NH_2}$$

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

Oksalat kislota

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.

Etan Etilen Atsetilen

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.

$$\underset{\text{etil spirti}}{CH_3-CH_2-OH} \text{ va } \underset{\text{dimetilefir}}{CH_3-O-CH_3}$$

4. Reaktsiyalarda 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 guruhlarining bo'lishiga, ayniqsa bir-biri bilan bevosita bog'langan atomlar tasiriga qarab o'zgaradi.

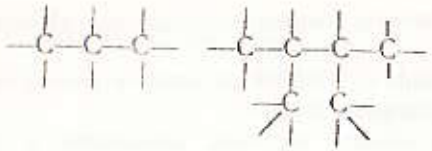
Bu nazariya shu sohadagi ilmiy tadqiqot ishlarining rivojlanishiga asos soldi. A.M. Butlerov organik birikmalar anorganik birikmalarga nisbatan beqaror ekanligini, uglerod atomi davriy sistemadagi boshqa elementlar bilan o'zaro bog'lanib, har xil birikmalar hosil qilishini, uglerod atomi bo'lgan ko'pchilik 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:

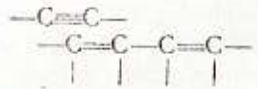
I. Atsiklik (alifatik) yoki ochiq zanjirli birikmalar. Bunda uglerod atomlari o'zaro bir-biri bilan bog'lanib ochiq - to'g'ri yoki tarmoqlangan zanjir hosil qiladi. Bular ham o'z navbatida quyidagi guruhlarga bo'linadi:

1) To'yingan ochiq zanjirli birikmalar. Masalan,



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

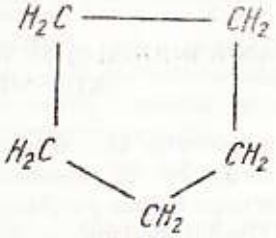
b) bitta uch bog'li
v) ikkita qo'sh bog'li



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

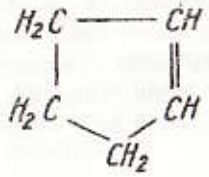
a) to'yingan karbosiklik birikmalar; bularga asosan sikloparafinlar kiradi:

siklobutan

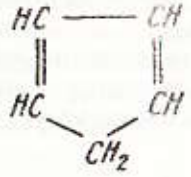


siklopentan

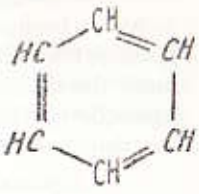
b) to'yinmagan alisiklik va aromatik birikmalar. Bular o'z navbatida bitta, ikkita va uchta qo'sh bog'li bo'lishi mumkin:



siklopenten



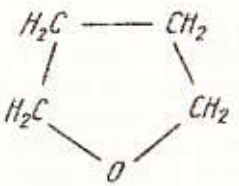
siklopentadien



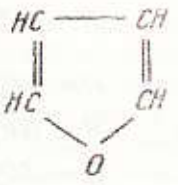
benzol

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

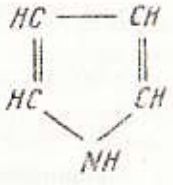
III. Geterosiklik birikmalar. Geterosiklik birikmalarning molekulasi ham yopiq zanjirlidir. Ularda yopiq zanjir (sikl) hosil qilishda uglerodlan boshqa atomlar – geteroatomlar ham qatnashadilar. Ko'pincha, geteroatom sifatida kislorod, azot, oltingugurt va boshqa atomlar qatnashadi. Bu xil birikmalar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



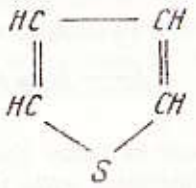
tetragidrofuran



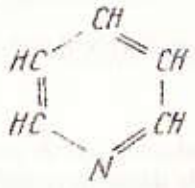
furan



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 almashsa, 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 $R-C(=O)-H$

Ketonlar $R-C(=O)-R$

Kislotalar $R-C(=O)-OH$

Oddiy efirlar $R-O-R$

Murakkab efirlar $R-C(=O)-O-R$

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, bularni 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:

a) o'rganilayotgan sinf birikmaning ifodasi va umumiy formulasi;

b) 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

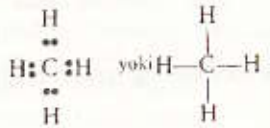
Organik kimyo fanini o'rganishni biz uglevodorodlardan boshlaymiz, chunki uglevodorodlar eng sodda birikmalar bo'lib, faqat uglerod va vodorod elementlaridan tashkil topgandir. Molekulalarda uglerod atomlarining vodorod atomlariga nisbati va uglerod-uglerod bog'lanishning tabiatiga va tuzilishiga qarab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

TO'YINGAN ASIKLIK UGLEVODORODLAR (PARAFINLAR YOKI ALKANLAR)

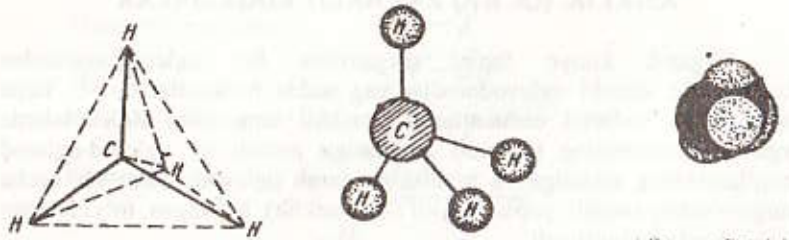
Uglerod atomlari o'zaro bir-biri bilan oddiy kovalent (σ-bog') bog' bilan bog'langan va qolgan valentliklari vodorod bilan to'yingan organik birikmalarga to'yingan uglevodorodlar – alkanlar deb aytiladi. To'yingan uglevodorodlarda uglerod atomlari birinchi valentlik holatda (sp^3 – gibridlangan holatda) 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:

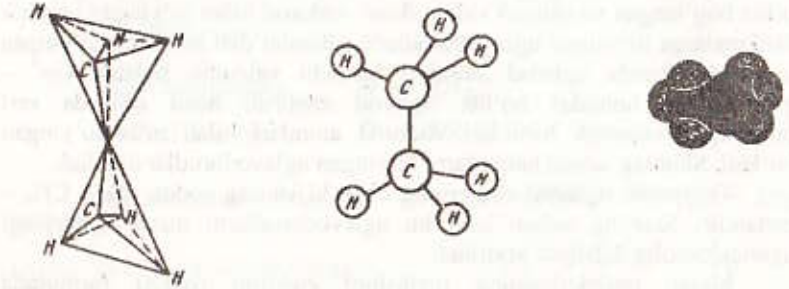


Oktet formulada molekula hosil qilishda ishtirok qiladigan atomlarning tashqi elektronlari ifodalangan. Bu juft elektronlar atomlar orasida kimyoviy bog'lanish hosil qiladi yoki bo'sh holatda qoladi. Uglerod atomining sp^3 – gibridlanishida uning to'rtta elektron orbitallari o'zaro $109^0 28^1$ burchak 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).



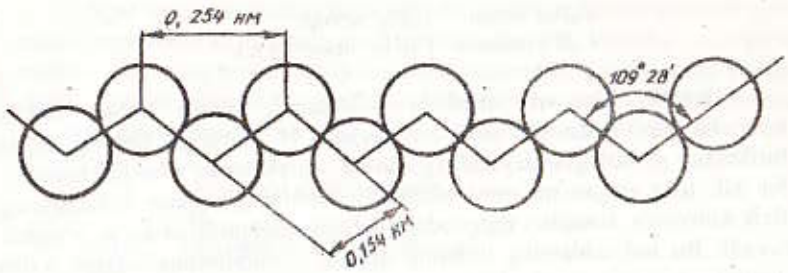
a) *tetraeder ko'rinishi* b) *shar-stergen ko'rinishi* v) *Styuart-Brigleb modeli bo'yicha*

1-rasm. Metan molekulasining fazoviy tuzilish modeli



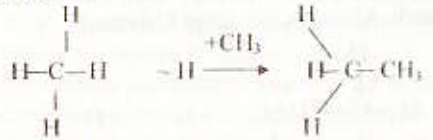
a) *tetraeder shaklida* b) *shar-sterjen ko'rinishi* v) *Styuart-Brigleb modeli bo'yicha*

2-rasm. Etan molekulasining fazoviy tuzilish modeli

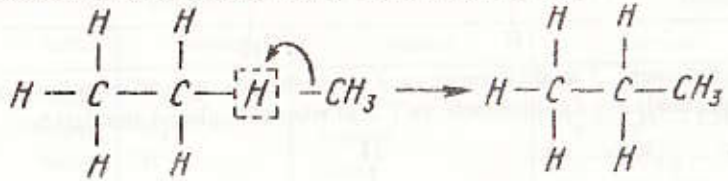


3-rasm. To'yingan uglevodorodlar zanjirining umumiy ko'rinishi

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:



yoki $CH_3-CH_2-CH_3$

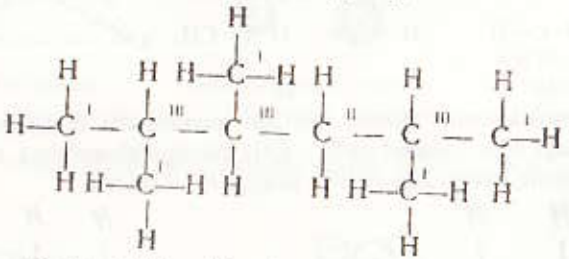
Shunday qilib, propan etandan, etan esa metandan CH_2 guruhga farqlanadi. Demak, har bir to'yingan uglevodorod vakiliga CH_2 guruh qo'shsak, keyingi vakil hosil bo'lar ekan. Bularni gomologlar va CH_2 – guruhni esa gomologik farq deyiladi. Ular o'z navbatida quyidagi gomologik qatorni hosil qiladilar.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

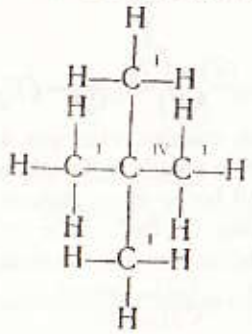
C_4H_{10} butan C_9H_{20} nonan
C_5H_{12} pentan $C_{10}H_{22}$ dekan va h.k.

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 radikali 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).

$-CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ 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

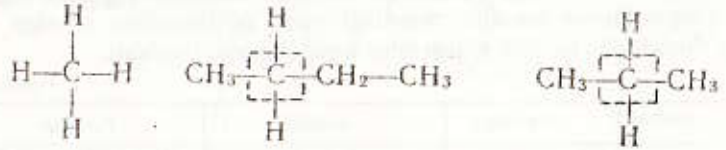
Radikal	Formula	Radikal	Formula
Metil	CH_3-	Propiliden	$CH_3-CH_2-CH<$
Metilen	$CH_2<$	Izopropil	$CH_3-CH(CH_3)-CH_3$
Metin	$CH\leftarrow$	n-butil	$CH_3-(CH_2)_2-CH_2-$
		Izobutil (birlamchi izobutil)	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-$
Etil	CH_3-CH_2-	Ikkilamchi butil	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-$
Etiliden	$CH_3-CH<$	Uchlamchi butil	$(CH_3)_3C-$
Etilidin	$CH_3-C\leftarrow$	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

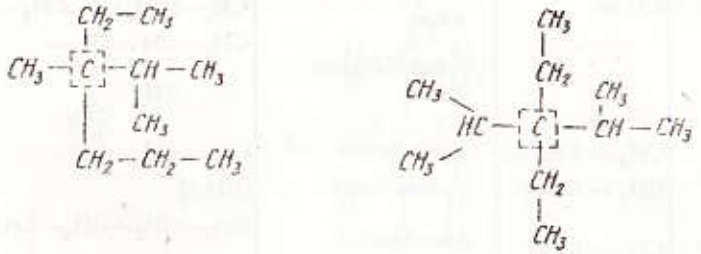
To'yingan uglevodorodlarning birinchi to'rtta vakili – metan, etan, propan va butan tasodifiy nom bilan atalgan bo'lib, qolgan gomologlari uglerod miqdorini grekcha son bilan raqamlanadi va «an» qo'shimchasi qo'shib o'qiladi. Masalan, beshta uglerodli uglevodorodni pentan, oltita uglerod atomli uglevodorodni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



Metan metiletilmetan dimetilmetan

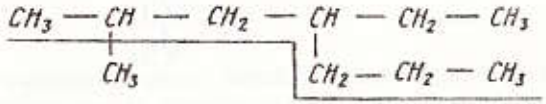


Metiletilizopropil-propilmetan

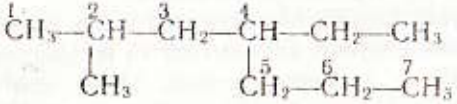
Dietildizopropilmetan

Tarmoqlangan yuqori molekulali 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:

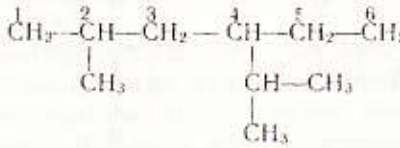


2. Asosiy zanjirdagi uglerod atomlari raqamlanadi. Raqamlash kam sonli uglerod atomiga ega bo'lgan radikal joylashgan tomondan boshlanadi:



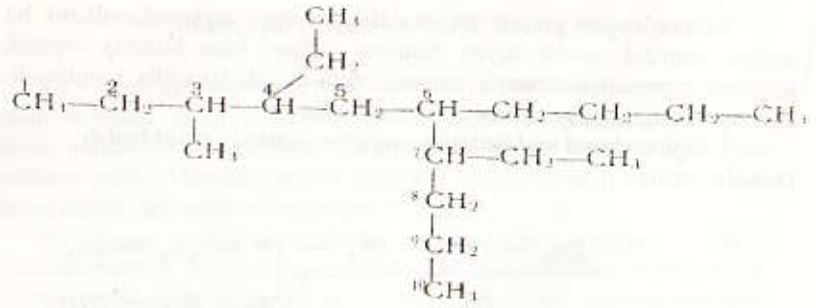
Agar uglevodorod zanjirining oxirgi uchidan teng uzoqlikda bir xil radikallar joylashgan bo'lsa, raqamlash tarmoqlanishlar soni ko'p bo'lgan tomondan boshlanadi.

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.

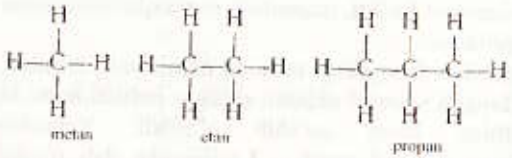
68978



3-metil – 4,7-dietil – 6-butildekan.

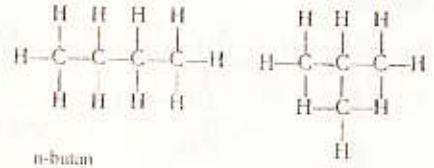
Shunday qilib, to'yingan uglevodorodlarni sistematik nomenklaturaga ko'ra nomlash ancha qulaydir.

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 propanning izomerlari yo'q.

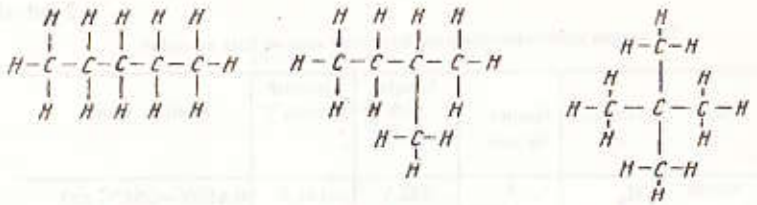


metan etan propan

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:



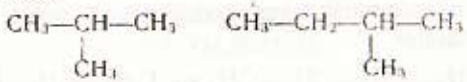
n-butan izobutan



n-neptan izopentan neyopentan

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 $109^0 28^1$ 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:



izobutan izopentan

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 bilangina 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

Nomi	Formulasi	Izomerlar soni	Suyqlanish harorati °C	Qaynash harorati °C	Zichligi, g/sm³
Metan	CH_4	1	—182,5	—161,5	0,4150(—164°C да)
Etan	C_2H_6	1	—182,8	—88,6	0,5610(—100°C)
Propan	C_3H_8	1	—187,7	—42	0,5853(—44,5°C да)
Butan	C_4H_{10}	2	—138,3	—0,5	0,60(0°C да)
Pentan	C_5H_{12}	3	—129,7	+36,1	0,626(20°C да)
Geksan	C_6H_{14}	5	—95,3	68,7	0,659
Geptan	C_7H_{16}	9	—90,6	98,4	0,684
Oktan	C_8H_{18}	18	—56,8	124,7	0,7025
Nonan	C_9H_{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:

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$ va $CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$

Har ikki holat ham *n*-pentanni ifodalaydi.

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

$H_3C—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$

n – geksan

$H_3C—CH(CH_3)—CH_2—CH_2—CH_3$

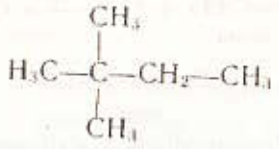
2 – metilpentan

$H_3C—CH_2—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$

3 – metilpentan

$H_3C—CH(CH_3)—CH(CH_3)—CH_3$

2,3 – dimetilbutan



2,2 – dimetilbutan

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

$CH_3—CH_2—CH_2—$ Propil

$(CH_3)_2CH—$ Izopropil

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 ($C_{20}H_{42}$) petrushka bargida, nonakazan ($C_{29}H_{60}$) 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 molekulali 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:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt} C_2H_6$$
Etilen — etan

$$CH{\equiv}CH + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt} C_2H_6$$
atsetilen — etilen — etan

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

$$C_2H_5J + H \xrightarrow{Zn+HCl} C_2H_6 + HJ$$

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

$$C_2H_5J + HJ \longrightarrow C_2H_6 + J_2$$

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:

$$CH_3{-}COONa + NaOH \xrightarrow{t^\circ} CH_4 + Na_2CO_3$$

4. Vyurs reaksiyasi (1870 y) bo'yicha galogenli uglevodorodlarga natriy metalini 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:

$$C_2H_5Br + 2Na + BrC_2H_5 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + 2NaBr$$

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

$$CH_3 - J + 2Na + C_2H_5J \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_3 + 2NaJ$$
$$CH_3 - J + 2Na + CH_3J \rightarrow CH_3 - CH_3 + 2NaJ$$
$$C_2H_5J + 2Na + C_2H_5J \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 + 2NaJ$$

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

Organik kislotalarning tuzlari eritmada elektroliz natijasida quyidagi ionlarga parchalanadilar:

$$R{-}C(=O){-}O{-}Me \rightleftharpoons R{-}C(=O){-}O^- + Me^+$$
tuz — Kislota anioni — Metal kationi

Metall ioni katodga borib, o'ziga elektron biriktiradi va neytral

atomga aylanadi:

$$Me^+ \xrightarrow{+e} Me$$

Kislota qoldig'i – anion anodga borib o'zidan elektron beradi va radikalga aylanadi, radikal esa o'z navbatida (beqaror bo'lganligi uchun) tezda CO_2 va uglevodorod radikaliga parchalanadi. Bu radikallarning ikkitasi birikib, to'yingan uglevodorod hosil qiladi:

$$R{-}C(=O){-}O^- \xrightarrow{-e} R{-}C(=O){-}O^{\bullet}$$

$$R{-}C(=O){-}O^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + CO_2$$

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow R{-}R$$

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 izomerlarnikidan 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 molekulali uglevodorodlar hidsiz, lekin suyuq alkanlar, kerosin va benzin hidiga o'xshash hidga egadir.

IQ-spektrda alkanlarning C – H bog'lanishining valentlik tebranishi 3000-2850 sm^{-1} oraliqda yotadi, ularning deformatsiyali to'lqinlanishi 1470-1380 sm^{-1} oralig'ida xos yutilish chiziqlari bo'ladi. Alkanlar UF nurlanishni $\lambda<200$ 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 molekulalarida 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 reasiyasiga 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 uzish uchun ketadigan energiyasi ancha kamdir. Shunga qaramasdan almashinish reaktsiyasi, 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 molekulasi neytral holatda bo'ladi. Lekin tashqaridan issiqlik yoki yorug'lik energiyasi ta`sir ettirilsa, neytral xlor molekulasi erkin atomlarga yoki erkin radikallarga parchalanadi:

$$Cl{-}Cl \xrightarrow[\text{issiqlik}]{h\nu} 2\ Cl^{\bullet}$$

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

$$CH_4 + Cl^{\bullet} \longrightarrow HCl + \dot{C}H_3$$

$$\dot{C}H_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl^{\bullet} \quad \text{va h.k.}$$

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

$$2\dot{C}H_3 \longrightarrow CH_3{-}CH_3$$

$$Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \longrightarrow Cl_2$$

$$\dot{C}H_3 + Cl^{\bullet} \longrightarrow CH_3{-}Cl$$

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:

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{metil xlorid}}{CH_3Cl} + HCl$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{metilen xlorid}}{CH_2Cl_2} + HCl$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{xloroform}}{CHCl_3} + HCl$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{Uglerod (IV) - xlorid}}{CCl_4} + HCl$$

Nitrolanish reaktsiyasi. Oddiy sharoitda to'yingan uglevodorodlar konsentrlangan nitrat kislota bilan reaksiyaga kirishmaydi. Yuqori haroratda nitrat kislota kuchli oksidlovchiga aylanadi va alkanlarni oksidlaydi. Birinchi marotaba M.I. Konovalov (1888 y.) harorat ta`sirida ($140^0$) va bosim ostida to'yingan uglevodorodlarga suyultirilgan nitrat kislota (12-14%) ta`sir ettirganda dastlab uchlamchi, keyin ikkilamchi va nihoyat, birlamchi ugleroddagi vodorodlar nitrat kislota qoldig'i (NO_2) ga almashinishini aniqlagan. Shuning uchun ham bu reaksiyani nitrolanish reaktsiyasi yoki Konovalov reaksiyasi deyiladi:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3 + HONO_2 \xrightarrow[140^0C]{P} \underset{\text{32\%}}{\underset{\text{2- nitropropan}}{CH_3{-}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3}} + \underset{\text{1-nitropropan 34\%}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}NO_2} + \underset{\text{nitroetan 26\%}}{CH_3{-}CH_2{-}NO_2} + \underset{\text{nitrometan 8 \%}}{CH_3{-}NO_2} + H_2O$$

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:

$$HNO_3 + HNO_3 \rightarrow N_2O_4 + H_2O$$

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\dot{N}O_2$$

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3 + \dot{N}O_2 \longrightarrow CH_3{-}\dot{C}H{-}CH_3 + HNO_2$$

$$CH_3{-}\dot{C}H{-}CH_3 + \dot{N}O_2 \longrightarrow CH_3CH(NO_2){-}CH_3$$

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

$$CH_3{-}\dot{C}H{-}CH_3 + \dot{N}O_2 \longrightarrow CH_3{-}CH(O{-}N{=}O){-}CH_3$$

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 kontsentrlangan sulfat kislota (d=1,84 g/sm^3) bilan reaksiyaga kirishmaydi. Lekin sulfat kislotani biroz qizdirilsa, parafinlar bilan reaksiyaga kirishadi va ularning sulfobirikmalarini hosil qiladi:

$$R{-}H + HOSO_2OH \longrightarrow R{-}SO_3H + H_2O$$

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:

$$R{-}H + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{alkilsulfoxlorid}}{R{-}SO_2Cl} + HCl$$

$$2R{-}H + 2SO_2 + O_2 \longrightarrow 2R{-}SO_3H$$

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 sirt-faol moddalar ishlab chiqarishda ishlatiladi. Alkanlarni sulfoxlorlash reaksiyasi 1939-1940 yillarda Germaniyada sovun o'rnini 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 molekulali to'yingan, to'yinmagan va aromatik uglevodorodlar hosil bo'ladi. Kreking jarayoni 450-500^{0}C da borsa, piroliz 550-650^{0}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:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{460^0\,C} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 + H^{\cdot}$$

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 \xrightarrow[\text{parchalanish}]{Cr_2O_3} CH_3{-}\dot{C}H_2 + CH_2{=}CH_2$$

$$2CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

disproporsiyalanish

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 + CH_3{-}\dot{C}H_2 \rightarrow C_6H_{14}$$

birikish

$$2C_4H_9^{\cdot} \rightarrow C_8H_{18}$$

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 ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$) 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 radikalli 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:

$$R{-}H \longrightarrow R^{\bullet} + H^{\bullet}$$

$$R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow R{-}O{-}O^{\bullet}$$

$$R{-}O{-}O^{\bullet} + R{-}H \longrightarrow R{-}O{-}O{-}H + R^{\bullet}$$

alkil gidroperoksid

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

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}\dot{C}H{-}CH_3 + H^{\bullet}$$

$$CH_3{-}\dot{C}H{-}CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_3{-}CH(CH_3){-}O{-}O^{\bullet}$$

$$CH_3{-}CH(CH_3){-}O{-}O^{\bullet} + CH_3{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3{-}CH(CH_3){-}O{-}O{-}H + CH_3{-}\dot{C}H{-}CH_3$$

$$CH_3{-}CH(CH_3){-}O{-}\dot{O} + CH_3{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow$$

$$\rightarrow CH_3{-}CH(CH_3){-}O{-}O{-}H + CH_3{-}CH{-}\dot{C}H_2$$

$$CH_3{-}CH(CH_3){-}O{-}OH \rightarrow CH_3{-}C(=O){-}H + CH_3{-}OH$$

$$CH_3{-}C(CH_3)(OH){-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}C(=O){-}CH_3 + H_2O$$

atseton

$$CH_3{-}C(=O){-}H \xrightarrow{[O]} CH_3{-}COOH$$

sirka kislota

$$CH_3OH \rightarrow H{-}C(=O){-}H \rightarrow CO_2 + H_2O + HCOOH$$

chumoli kislota

Xuddi mana shu usuldan foydalanib, sanoatda parafinlardan tarkibida C_1 dan C_{20} gacha va bundan ham ko'p C atomi bo'lgan aldegid, keton, spirt va sintetik yog' kislotalar olinadi.

To'yingan uglevodorodlarning ayrim vakillari. Metan (CH_4) tabiiy gazning asosini (96-98 %) tashkil qiladi. U neftni qayta ishlash natijasida hosil bo'ladigan qo'shimcha gazlar va toshko'mirni 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 hokazo. Laboratoriya sharoitida metan quyidagi reaksiyalar asosida olinadi.

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

$$CH_3{-}COONa + NaOH \xrightarrow{t^{\circ}} CH_4 + Na_2CO_3$$

2. Alumniy karbidga suv ta'sir ettirib olinadi:

$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 4CH_4 + 4Al(OH)_3$$

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

$$CO + H_2 \xrightarrow{t^{\circ}} CH_4 + H_2O$$

$$CO_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_4 + 2H_2O$$

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

$$2CH_4 \xrightarrow{1000^{\circ}C} CH_2{=}CH_2 + H_2$$

$$2CH_4 \xrightarrow{1500^{\circ}C} CH{\equiv}CH + 2H_2$$

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

Metan rangsiz, hidsiz gaz. Yonganda juda katta issiqlik (8560 kkal/m^3) chiqadi.

Etan (C_2H_6) tabiatda neft va neft bilan birga chiqadigan yo'ldosh gazlar tarkibida uchraydi. Laboratoriya sharoitida etan etil yodidni qaytarish yo'li bilan olinadi:

$$C_2H_5J + H_2 \xrightarrow{Ni} C_2H_6 + HJ$$

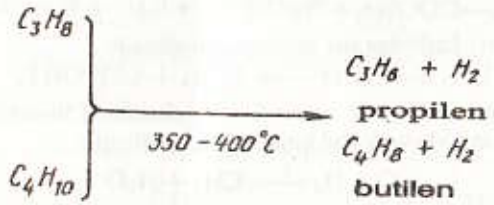
2. Natriy atsetat tuzini elektroliz qilib etan olish mumkin:

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

$$2CH_3-COO^- \rightarrow CH_3-CH_3 + 2CO_2$$

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 krekinglash va uni qayta ishlashda hosil bo'ladigan qo'shimcha gaz tarkibida uchraydi. Bosim ostida suyuqlanadi va oson yopiq sisterna 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 molekuläli birikmalar - qotishmalar, naftenlar va smolalarning kondensatsiya mahsuloti ham bo'ladi. Benzinning sifatli yoki sifatsiz 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 benzinga oz miqdorda antidetanatorlar-tetraetil qo'rg'oshin – $(C_2H_5)_4Pb$ yoki marganes organik birikma $C_5H_5Mn(CO)_5$lar qo'shiladi. Bular benzinning oktan sonini keskin oshiradi. Lekin ular o'z navbatida zaharli moddalardir.

Savol va masalalar

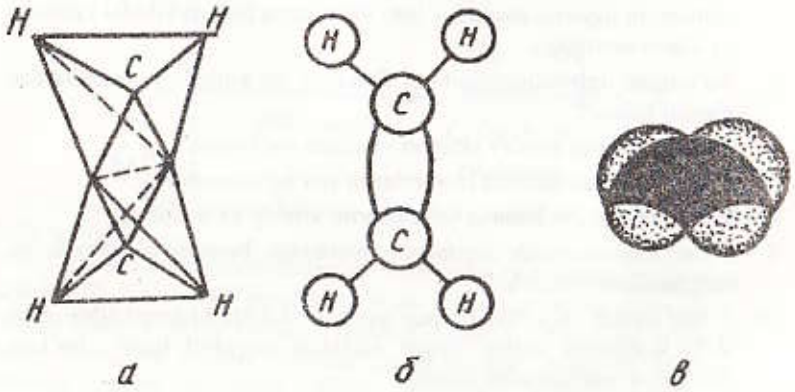
1. To'yingan uglevodorodlar deb qanday birikmalarga aytiladi?
2. A.M. Butlerov nazariyasining mohiyatini tushuntiring.
3. SP^3 gibridlanish nima?
4. Etanni tetraedrik ko'rinishini yozing. Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi uglerod atomi bo'lgan alkanlarga bittadan misol keltiring va ularni nomlang.
5. To'yingan uglevodorodlarning fizikaviy va kimyoviy xossalaridan nimani bilasiz?
6. Neftni krekingi 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. Reaktsiya 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 etilenning hosilasi deb qaraladi:

$CH_2{=}CH{-}CH_3$ metiletilen
$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$ simmetrik dimetiletilen

$$CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH_2$$ nosimmetrik dimetiletilen

$CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ 1,2-dietiletilen

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:

$CH_2{=}CH_2$ eten
$CH_3{-}CH{=}CH_2$ propen
$CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ buten-1
$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$ buten-2

$$CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}{-}CH_3$$ 2,3-dimetilbuten-1

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

$CH_2{=}CH$- etenil
$CH_2{=}CH-CH_2$ - propen-2-il-1

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

$CH_2{=}CH-$ vinil
$CH_2{=}CH-CH_2-$ allil.

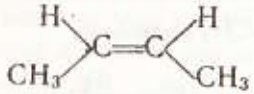
Izomeriyasi. Etilen qatori uglevodorodlarining izomerlari xuddi to'yingan uglevodorodlarnikiga o'xshashdir, ammo qo'sh bog'ning joylashishiga qarab izomerlar soni ko'proq bo'ladi. Eten va propenda izomer bo'lmaydi. Lekin buten va undan keyingi to'yinmagan uglevodorodlarda turli xil izomerlar bo'lishi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

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ бутен-1
$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$ бутен-2

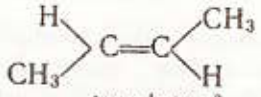
$$CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH_3$$ 2 - metilpropen

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 izomerni sis izomer, agarda o'rinbosarlar har tomonda bo'lsa, trans-izomer deyiladi. Masalan:



sis-buten-2



trans-buten-2

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 krekinglab olinadi.

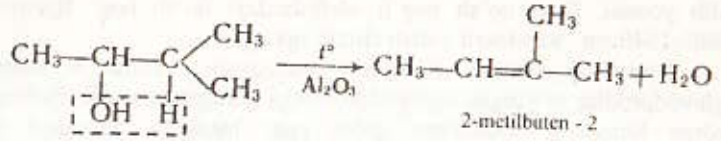
2. Spirtlarni o'ziga suv tortib oluvchilar (H_2SO_4, H_3PO_4, $CuSO_4$, $ZnCl_2$) ishtirokida qizdirib, etilen qatoridagi uglevodorodlarni olish mumkin. Sulfat kislota ishtirokida spirtlarni degidratlab, ya'ni aralashmani 140°C gacha qizdirilganda oldin etil sulfat murakkab efiri hosil bo'ladi. So'ngra reaksion aralashma 160-170°C gacha qizdirilganda, efir parchalanib yana sulfat kislota va to'yinmagan uglevodorod hosil bo'ladi:

$$CH_3—CH_2—OH + HOSO_3H \xrightarrow[-H_2O]{140^\circ C} \underset{\text{etil sulfat kislota}}{CH_3—CH_2—OSO_3H} \rightarrow$$

$$\xrightarrow{160—170^\circ C} \underset{\text{etilen}}{CH_2=CH_2} + H_2SO_4$$

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°C da qizdirilsa, to'yinmagan uglevodorod hosil bo'ladi:



2-metilbuten - 2

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:

$$CH_3—\underset{Cl}{CH_2}—CH_2 + KOH \xrightarrow[\text{spirtli eritma}]{} \underset{\text{propilen}}{CH_3—CH=CH_2} + KCl + H_2O$$

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

$$C_2H_5OH + KOH \rightarrow C_2H_5OK + H_2O$$

$$C_2H_5OK + C_3H_7Cl \rightarrow C_2H_5 - O - C_3H_7 + KCl$$

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:

$$R—\underset{Cl}{CH_2}—\underset{Cl}{CH}—CH_2 + Zn \xrightarrow{t^\circ} R—CH_2—CH=CH_2 + ZnCl_2$$

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

$$R—C\equiv C—H + H_2 \xrightarrow{Pt} R—CH=CH_2$$

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

$$C_3H_8 \xrightarrow[Cr_2O_3]{t^\circ} C_3H_6 + H_2; \quad \textbf{propilen}$$

$$C_4H_{10} \xrightarrow[Cr_2O_3]{t^\circ} C_4H_8 + H_2; \quad \textbf{butilen}$$

Fizik xossasi. Etilen, propilen va butilen oddiy sharoitda gaz. C_5H_{10} dan $C_{16}H_{32}$ 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 sm^{-1} xarakterli yutish chizig'iga ega.

Kimyoviy xossasi. Kimyoviy xususiyati jihatidan to'yinmagan uglevodorodlar to'yingan uglevodorodlarga 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 uglevodorodlar asosan elektrofil birikish, oksidlanish va polimerlanish reaksiyalariga kirishadilar.

Birikish reaksiyasi

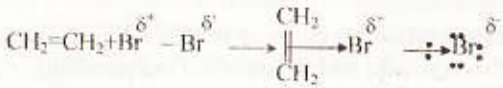
1. Alkenlar Ni metali katalizatorligida H_2ni biriktirib, to'yingan uglevodorodlarni hosil qiladi:

$$\underset{\text{etilen}}{CH_2{=}CH_2} + H_2 \xrightarrow{150-300^\circ C} \underset{\text{etan}}{CH_3{-}CH_3}$$

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:

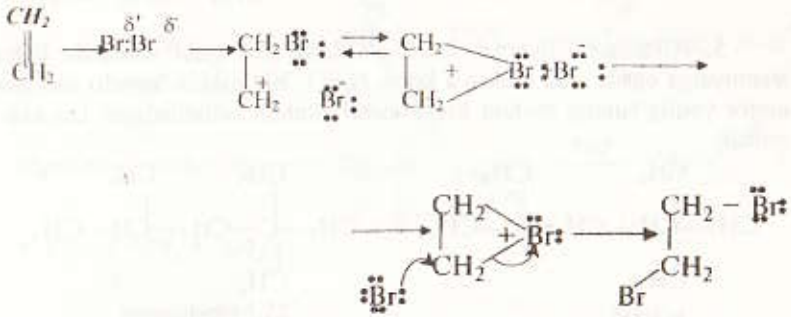
$$Br:Br \rightleftarrows \overset{\delta^+}{Br}-\overset{\delta^-}{Br}$$

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



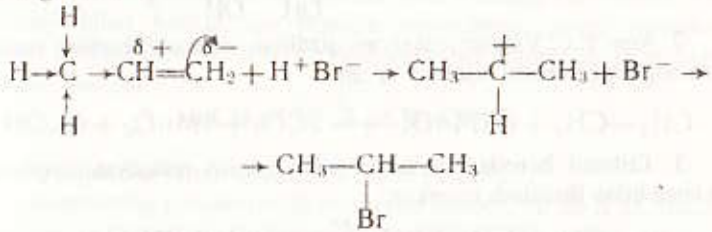
π-kompleks

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-dibrametan 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 uglevodorodlarga galogenvodorodlarni ta'sir ettirilsa, «H» vodorodi ko'p bo'lgan uglerodga, galogen esa vodorodi kam bo'lgan uglerodga birikadi:



2 – brompropan

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

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + HOH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_3$$

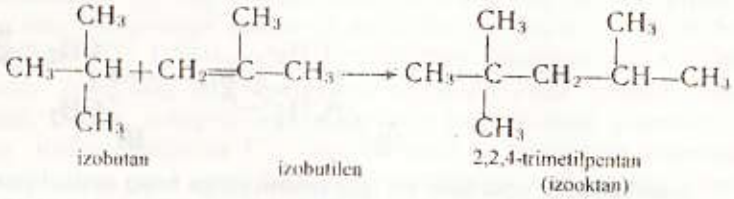
izopropil spirti

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

$$CH_2{=}CH_2 + HOH \xrightarrow[\text{kat}]{280-320^\circ C} CH_3{-}CH_2{-}OH$$

: bosim

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 kaliy permanganatning suyultirilgan eritmasi bilan oksidlanib, ikki atomli spirtni hosil qiladilar. Bu reaksiya E.E. Vagner reaksiyasi deyiladi:

$$3CH_2{=}CH_2 + 2KMnO_4 + H_2O \rightarrow 3\underset{OH}{CH_2}{-}\underset{OH}{CH_2} + 2MnO_2 + 2KOH$$

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

$$CH_2{=}CH_2 + 4KMnO_4 \xrightarrow{t^o} 2CO_2 + 4MnO_2 + 4KOH$$

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

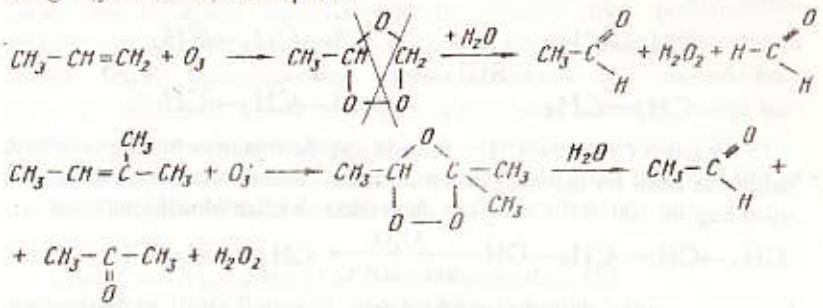
$$CH_2{=}CH_2 + 3O_2 \xrightarrow{t^o} 2CO_2 + 2H_2O$$

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

$$2CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{350^\circ C,\ Ag} 2CH_2 - CH_2 \quad (O)$$

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'ymasligi uchun reaksiya qaytaruvchi moddalar (CH_3 COOH 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 molekulali monomerlarni bog'lagichlar ishtirokida yoki ularning ishtirokisiz o'zaro bir-birlari bilan birikib, qo'shimcha mahsulotsiz yuqori molekulali (polimer birikmalarni) hosil qilish reaksiyalariga polimerlanish reaksiyasi deyiladi. Masalan:

$$n\ CH_2{=}CH_2 \rightarrow [-CH_2-CH_2-]_n$$

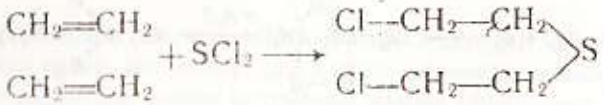
Bu haqda ma'lumot keyinroq batafsil keltiriladi.

Alkenlarning polimerlanish reaksiyasi birinchi bo'lib A.M. Butlerov tomonidan ochilgan. Bu reaksiyadan foydalanib, bir necha xil yuqori molekulali 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.

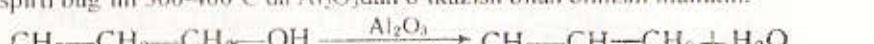
Ayrim vakillari

Etilen $CH_2{=}CH_2$ rangsiz va hidsiz gaz bo'lib, asosan neftni kreking qilish jarayonida ajralib chiqadigan gazdan olinadi. Etilen tibbiyotda, qisman, narkoz sifatida, qishloq xo'jaligida xom mevalarni yetishtirishda.

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



Propilen $CH_3-CH-CH_2$ – rangsiz gaz. Sanoatda neftni qayta ishlash natijasida hosil bo'ladigan gazdan olinadi. Laboratoriya sharoitida propil spirti bug'ini 300-400°C da Al_2O_3dan 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 C_nH_{2n-2} Masalan:

C_3H_4 $H_2C=C=CH_2$ propadiyen

C_4H_6 $H_2C=CH-CH=CH_2$ butadiyen-1,3

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, $CH_2=C=CH_2$ propadiyen yoki allen.

b) Qo'sh va oddiy bog'lar ketma-ket joylashgan diyen uglevodorodlar konyugirlangan qo'sh bog'li diyenlar deyiladi. Masalan, $CH_2=CH-CH=CH_2$ butadiyen 1,3.

v) Qo'sh bog'lari bitta yoki bir nechta – CH_2 guruh bilan ajralgan diyen uglevodorodlar izolatsiyalangan (ajralgan) diyenlar deyiladi. Masalan, $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ 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 «diyen» qo'shimchasi qo'shib o'qiladi, masalan, propan – propadien va hokazo. Shuningdek, diyen uglevodorodlar ratsional (R) va travial (T) nomlar bilan ham nomlanadi. Masalan:

$CH_2=C=CH_2$ allen (T); propadien (S)

$CH_2=CH-CH=CH_2$ divinil (R) butadien-1,3 (S)

$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ izopren (T); 2-metil-butadien-1,3 (S)

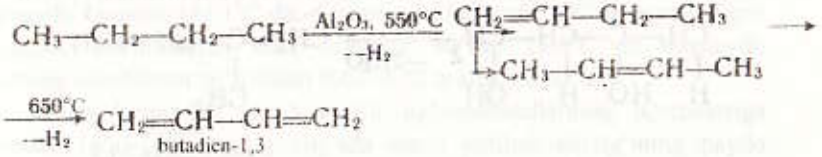
$CH_3-C(CH_3)=C=CH_2$ Dimetilallen (T); 3 – metil butadien -1,2 (S)

$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$ metilizopren (T); 2,3-dimetil-butadien 1,3 (S)

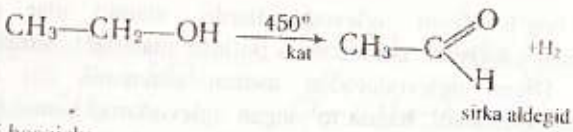
$CH_3-CH=CH-CH_2-CH=CH_2$ geksadien-1,4 (S)

Olinish usullari

1. To'yingan uglevodorodni – butanni 550-650°C da Al_2O_3 dan o'tkazib – degidrogenlab, butadiyen – 1,3 olish mumkin:

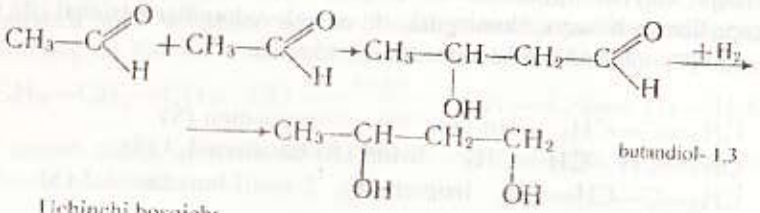


2. Akademik S.V. Lebedev (1927) usuli bo'yicha etil spirtini katalizatorlar (MgO, Al_2O_3, ZnO) ishtirokida 450°C da qizdirib – degidratlab, butadiyen-1,3 sanoat miqyosida birinchi marotaba olingan. Bu usulda divinilni olish uch bosqichda boradi. Birinchi bosqich:



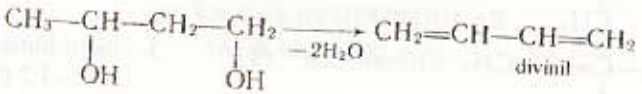
sirka aldegid

Ikkinchi bosqich:



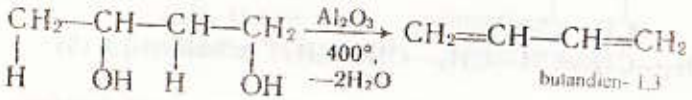
butandiol- 1,3

Uchinchi bosqich:

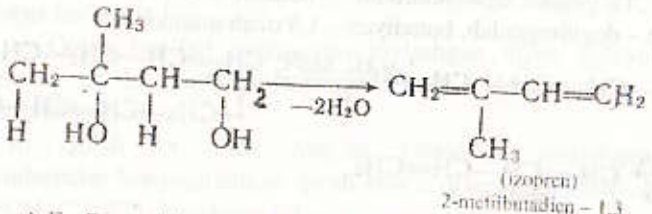


divinil

3. Glikollarni degidratlab, divinil va izopren olinadi:

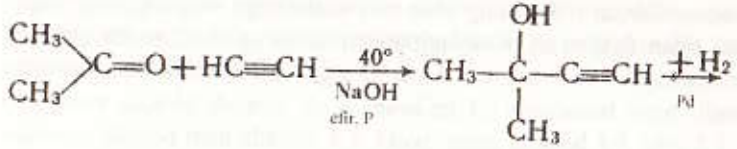


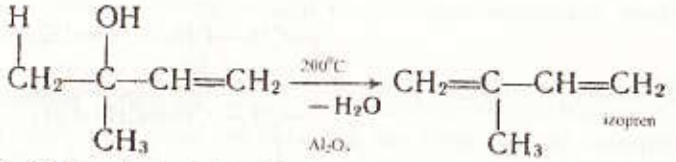
butandiol- 1,3 butandien- 1,3



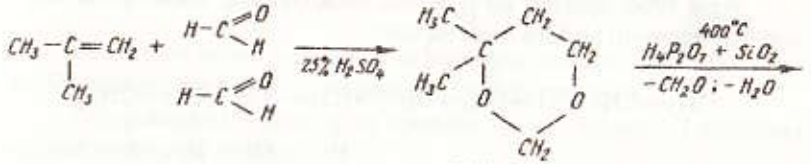
(izopren)
2-metilbutadien – 1,3

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

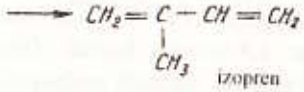




5. Prins reaksiyasi bo'yicha izopren sanoat miqyosida izobutilenni formaldegid bilan kondensatlab olinadi:



4,4-dimetil – 1,3-dioksan



izopren

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 oralig'ida bo'ladi.

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

Kimyoviy xossasi. Ikkita qo'sh bog'i 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:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow{80^\circ} \begin{cases} CH_2{-}CH{-}CH{=}CH_2 \\ \quad | \quad\quad | \\ \quad Br \quad\ Br \quad \text{1,2-dibrombuten-3} \quad 80^\circ \\ CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2 \\ \quad | \quad\quad\quad\quad | \\ \quad Br \quad\quad\quad\ Br \\ \text{1,4-dibrombuten-2} \quad 20^\circ \end{cases}$$

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

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2Br_2 \rightarrow \underset{Br}{CH_2}\underset{Br}{-CH}\underset{Br}{-CH}\underset{Br}{-CH_2}$$

1,2,3,4-tetrabrombutan

Agar butadiyen-1,3 ga atom holida chiqayotgan (Fe+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:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow \begin{cases} \xrightarrow{+2H} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 \\ \xrightarrow{+H_2} CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \\ \xrightarrow{2H_2} CH_3{-}(CH_2)_2{-}CH_3 \end{cases}$$

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

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow \underset{Br}{CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2}$$

1 – brombuten-2

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:

$$CH_2{=}CH_2$$

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:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow \underset{Br}{CH_2}{-}CH{=}CH\underset{Br}{-CH_2}$$

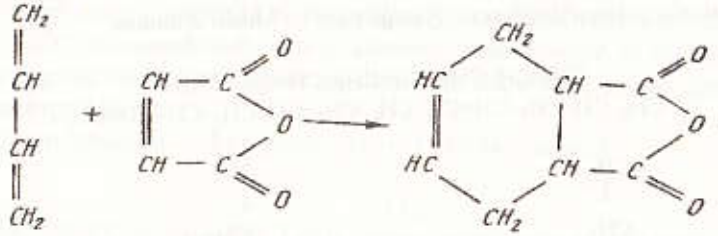
Shuni ham aytish kerakki, Tile nazariyasi umumiy xarakterga ega bo'lib, birikish reaksiyasi 1,2 holatda ham ketishi mumkin.

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

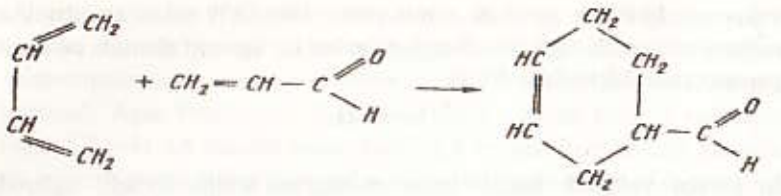
$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + HOBr \rightarrow \underset{Br}{CH_2}\underset{OH}{-CH}{-}CH{=}CH_2$$

1-brombuten-3-ol-2

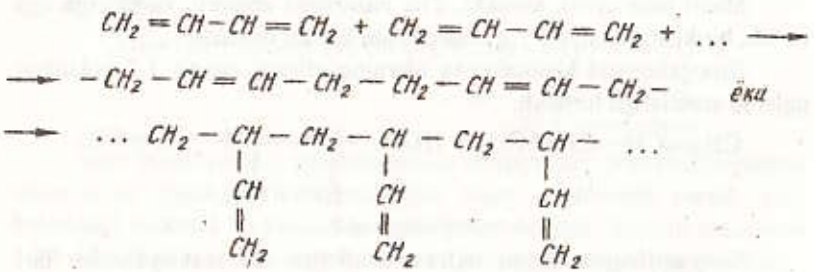
Konyugirlangan diyen uglevodorodlarga xos reaksiyalardan biri malein angidridi va akril aldegidi bilan boradigan kondensatsiya reaksiyalaridir:



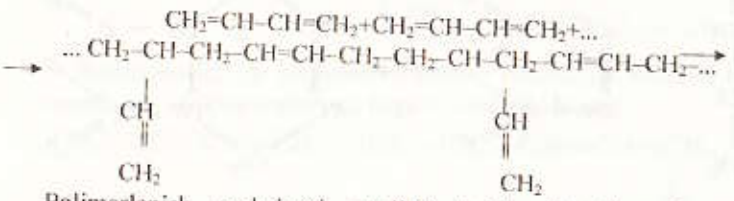
butadien-1,3 malein angidridi tetragidroftalat angidridi



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 molekulali kauchukka o'xshash makromolekular birikmalarni (polibutadiyen, poliizopren, polixloropren va h.k.) hosil qiladi. Polimerlanish reaksiyasi ham 1,4 va 1,2-holatda boradi:

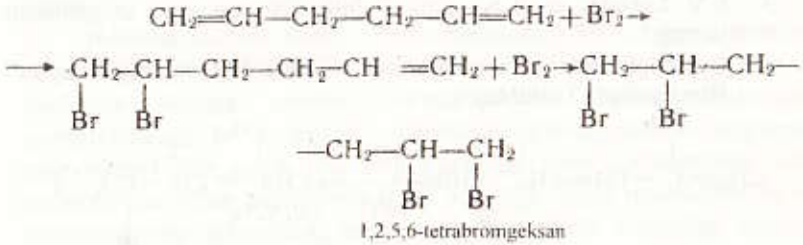


Bundan tashqari, yana bitta molekula 1,2 ikkinchisi esa 1,4-holatlarda polimerlanish reaksiyasiga ham kirishishi mumkin:



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

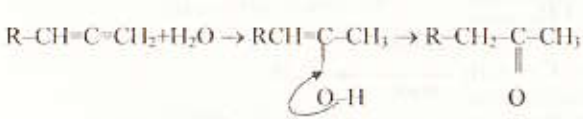
Yonma-yon (kumulatsiyalangan) va ajratilgan (izolatsiyalangan) diyenli uglevodorodlar kimyoviy reaksiyaga xuddi etilen qatoridagi uglevodorodlarga o'xshab kirishadi. Masalan, 1,5-geksadiyen oz miqdordagi brom bilan reaksiyaga kirishib, 1,2-dibrom geksin-5, ko'proq miqdordagi brom bilan reaksiyaga kirishganda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



1,2,5,6-tetrabromgeksan

Ayrim vakillari

Propadien (allen) $CH_2=C=CH_2$ – rangsiz gaz, - 34,3°C da suyuqlanadi, - 135°C da esa qaynaydi, har xil ketonlarni olishda ishlatiladi.

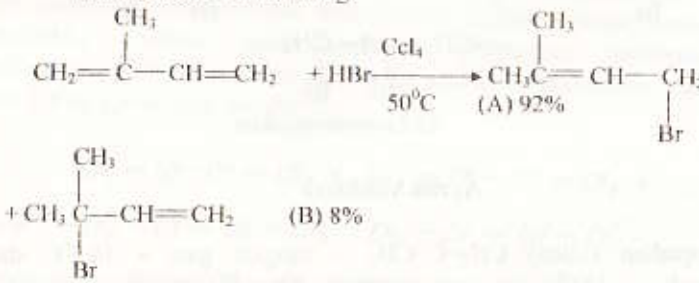


Butadiyen-1,3 (divinil) $CH_2=CH-CH=CH_2$ – rangsiz, yoqimsiz hidli gaz, - 4,5°C da suyuqlanadi. Sun'iy kauchuk, plastmassalar va boshqa xildagi organik birikmalarni sintez qilishda katta ahamiyatga ega bo'lgan monomer hisoblanadi:

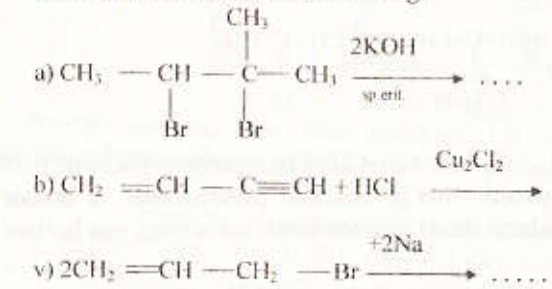
2-metilbutadiyen – 1,3 (izopren) $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ – rangsiz suyuqlik, +34,1°C da qaynaydi. Tabiiy kauchuk tarkibining asosini tashkil qiladi. Shuning uchun ham undan sintetik kauchuk (izoprenli kauchuk) olishda monomer sifatida foydalaniladi.

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. Lebedev 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.

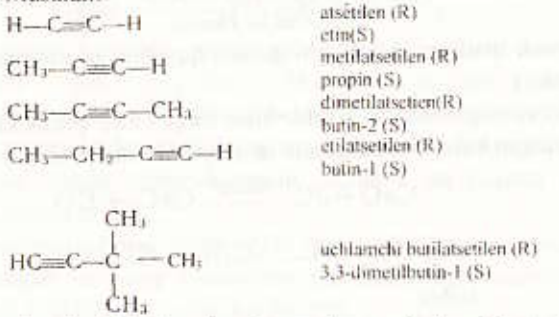


8. Pentadiyen 1, 4 ni ozonoliz reaksiya sxemasini yozing.
9. Izoprenni polimerlanish orqali sintetik kauchuk hosil qilish reaksiya tenglamasini yozing.
10. Butadiyen 1, 3 ni stirol $C_6H_5CH=CH_2$ bilan sopolimerlanish reaksiya tenglamasini yozing.

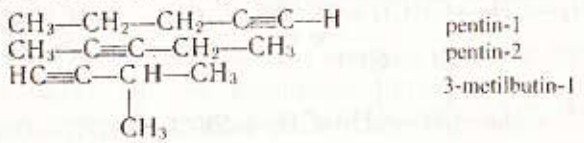
ATSETILEN QATORIDAGI UGLEVODORODLAR (ALKINLAR)

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

Nomenklaturasi. Ratsional nomenklaturaga ko'ra hamma atsetilen qatoridagi uglevodorodlarni asetilenning 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:

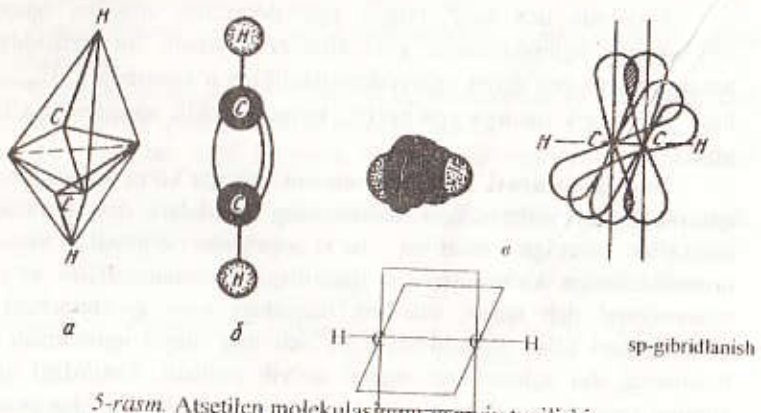


Izomeriyasi. Alkinlarning izomerlar uch bog'ning joylashgan o'rniga va uglerod skeletining holatiga qarab har xil bo'ladi. Masalan:



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 orbitallari bir-birini perpendikular tekislikda qoplaydi (5-rasm).



5-rasm. Atsetilen molekulasining fazoviy 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:

$$CaO + 3C \xrightarrow{2500^\circ} CaC_2 + CO$$

$$\underset{\text{kalsiy-karbid}}{CaC_2} + 2HOH \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

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

$$CH_3—CH_2—CHCl_2 + 2KOH \xrightarrow[\text{sp. erit}]{t^\circ} CH_3—C\equiv CH + 2KCl + 2H_2O$$

yoki

$$CH_3—\underset{Cl}{\overset{|}{C}}H—\underset{Cl}{\overset{|}{C}}H—CH_3 + 2KOH \xrightarrow[\text{sp. erit}]{t^\circ} CH_3—C\equiv C—CH_3 + 2KCl + 2H_2O$$

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

$$CH_3—\underset{Br}{\overset{Br}{C}}—\underset{Br}{\overset{Br}{C}}—H + 2Zn \xrightarrow{t^\circ} CH_3—C\equiv C—H + 2ZnBr_2$$

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

$$HC\equiv C—Na + R—Br \rightarrow HC\equiv C—R + NaBr$$

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

$$2CH_4 \xrightarrow{1500^\circ C} HC\equiv CH + 3H_2$$

$$C_2H_6 \xrightarrow{1200^\circ C} HC\equiv CH + 2H_2$$

Fizik xossasi. Atsetilen, metilatsetilen, dimetil- va etil- atsetilenlar oddiy sharoitda – gaz, C_5H_8 dan $C_{15}H_{28}$ gacha bo'lgan gomologlari suyuqlik, undan yuqorilari esa qattiq moddalardir. Ularning suyuqlanish va qaynash temperaturalari 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, asetilendagi 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 ρ-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 $\sim10^{-40}$, 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) Gidrogenlash. Alkinlar Ni, Pt, Pd metallarni katalizatorligida vodorodni oson biriktirib oladi. Bunda oldin alkenlar, keyin alkanlar hosil bo'ladi:

$$\underset{\text{atsetilen}}{HC{\equiv}CH} + H_2 \xrightarrow[\text{kat}]{} \underset{\text{etilen}}{CH_2{=}CH_2} + H_2 \xrightarrow[\text{kat}]{} \underset{\text{etan}}{CH_3{-}CH_3}$$

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

$$HC{\equiv}CH + Br_2 \rightarrow \underset{Br}{CH}{=}\underset{Br}{CH} + Br_2 \rightarrow \underset{Br_2}{CH}{-}\underset{Br_2}{CH}$$

1,1,2,2-tetrabrometan

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

$$CH_3{-}C{\equiv}CH + HCl \rightarrow CH_3{-}\underset{Cl}{C}{=}CH_2 + HCl \rightarrow CH_3{-}\overset{Cl}{\underset{Cl}{C}}{-}CH_3$$

2-hlorpropen 2,2-dihlorpropan

g) Suvni biriktirish. Bu reaksiyani M.G. Kucherov (1881) reaksiyasi deyiladi. Atsetilen sulfat kislota 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:

$$HC{\equiv}C{-}H + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{HgSO_4} \underset{\text{vinil spirti}}{[H_2C{=}CH{-}OH]} \rightarrow \underset{\text{sirka aldegidi}}{CH_3{-}C\begin{matrix}{=}O\\{-}H\end{matrix}}$$

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

$$HC{\equiv}CH + HCN \rightarrow \underset{\text{akrilonitril}}{CH_2{=}CH{-}CN}$$

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

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

$$CH{\equiv}CH + CH_3{-}COOH \xrightarrow[H_3PO_4]{ZnO} CH_3{-}C\begin{matrix}{=}O\\{-}O{-}CH{=}CH_2\end{matrix}$$

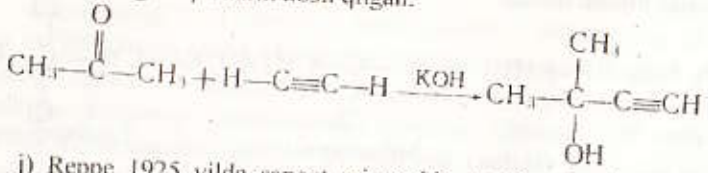
vinilasetat

$$CH{\equiv}CH + C_2H_5OH \xrightarrow[150-200^\circ C]{KOH} \underset{\text{viniletil efir}}{CH_2{=}CH{-}O{-}C_2H_5}$$

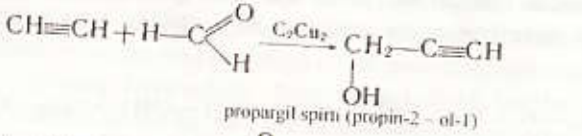
Vinilatsetat polivinilatsetat olish uchun monomer hisoblanadi.

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

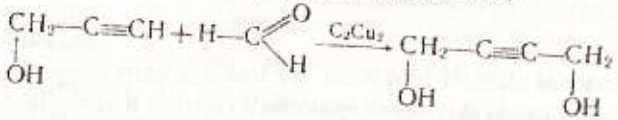
aldegid va ketonlarni o'zaro kaliy ishqori katalizatorligida reaksiyaga kiritib, to'yinmagan spirtlarni hosil qilgan:



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



propargil spirti (propin-2 – ol-1)



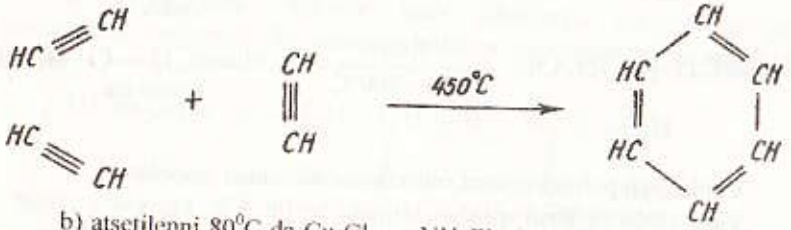
butin – 2-diol – 1,4 (1,4-butindiol)

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

Polimerlanish reaksiyasi

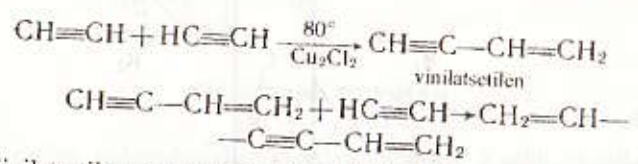
Atsetilen qatoridagi uglevodorodlar reaksiya sharoitlariga qarab polimerlanish reaksiyalariga kirishishlari mumkin.

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



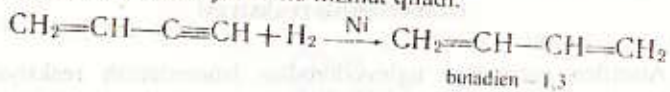
b) atsetilenni 80°C da Cu_2Cl_2 va NH_4Cl ning HCl dagi eritmasidan

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

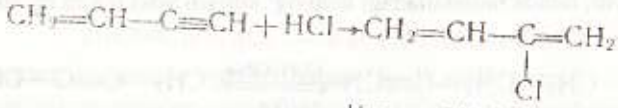


vinilatsetilen

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:

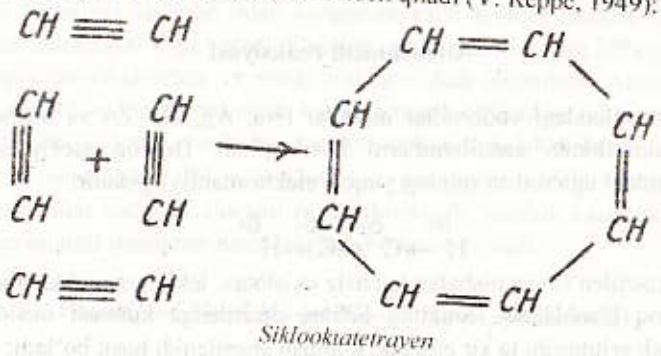


butadien – 1,3



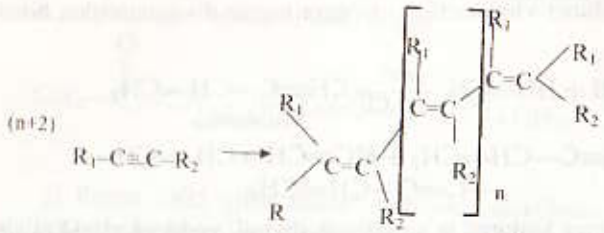
xloropren (2-xlorbutadien-1,3)

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):



Siklooktatetrayen

Atsetilen qatoridagi uglevodorodlar metallorganik katalizatorlar ishtirokida polimerlanadilar:



Izomerlanish reaksiyasi

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

$$CH_3—CH_2—C\equiv CH \underset{+Na}{\overset{C_2H_5ONa}{\rightleftharpoons}} CH_3—C\equiv C—CH_3$$

$$(CH_3)_2—CH—C\equiv CH \rightarrow (CH_3)_2—C=C=CH_2$$

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

Almashinish reaksiyasi

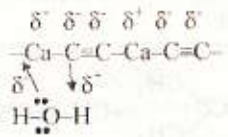
Atsetilendagi vodorodlar metallar (Na, Ag, Cu, Zn va boshqalar) bilan almashinib, atsetilenidlarni hosil qiladi. Buning asosiy sababi atsetilendagi uglerod atomining yuqori elektromanfiyligidadir:

$$\overset{\delta+}{H} \rightarrow \overset{\delta-}{C} \equiv \overset{\delta-}{C} \leftarrow \overset{\delta+}{H}$$

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:

$$H—C\equiv C—H + 2Ag[(NH_3)_2]OH \rightarrow Ag—C\equiv C—Ag + 4NH_3 + 2H_2O$$

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:

$$3HC\equiv CH + 8KMnO_4 \rightarrow 3\begin{vmatrix} COOK \\ | \\ COOK \end{vmatrix} + 8MnO_2 + 2KOH + 2H_2O$$

kaliy oksalat

$$2HC\equiv CH + 5O_2 \xrightarrow{t^\circ} 4CO_2 + 2H_2O$$

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°C da suyuqlanadi, bir oz hidli, havodagi kislorod bilan yonganda 1326 Kj/mol issiqlik beradi va temperatura 2800°C ga yetadi. Shuning uchun atsetilenning 30% ga yaqini avtogen payvandlashda va metallarni qirqishda ishlatiladi. Atsetilenning qolgan 70% ni kimyo sanoatida har xil sintetik birikmalar (akrilonitril, etil spirti, sirka kislotasi, vinil xlorid va hokazo) olishda ishlatiladi.

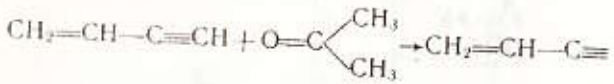
Vinilatsetilen $CH_2=CH-C\equiv CH$ – gaz bo‘lib, +5°C da qaynaydi. Vinilasetilen vodorod xloridni o‘ziga biriktirib, sintetik kauchuk sanoati uchun muhim monomer hisoblangan xloropren olinadi:

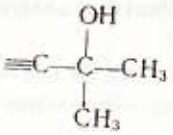
$$HC\equiv C—CH=CH_2 + HCl \xrightarrow{Cu} \underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2=C}—CH=CH_2$$

xloropren

Vinilatsetilen ketonlar bilan reaksiyaga kirishib, to‘yinmagan

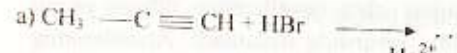
spirtlarni hosil qilishi mumkin. Ular o'z navbatida boshqa organik birikmalarni sintez qilishda ishlatiladi:

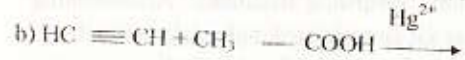


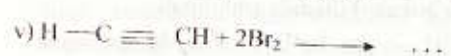


Savol va masalalar

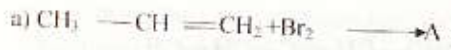
1. Atsetilendagi uglerod atomlarining uchlamchi valentli holatini tushuntiring.
2. Atsetilendagi σ va π bog'larni tuzilishini tushintiring?
3. Atsetilen uglevodorodlarini nomenklaturasi va izomeriyasi haqida nimalarni bilasiz?
4. Atsetilenni olinish usullariga ikkita misol keltiring.
5. Atsetilen va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

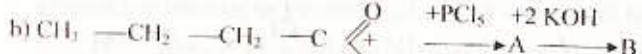


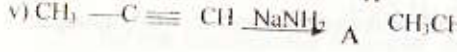




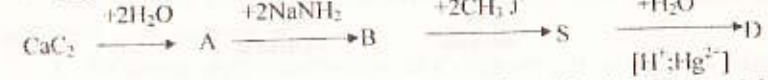
8. Quyidagi reaksiyalardan hosil bo'lgan alkinlarni nomlang.







9. Quyidagi ketma-ket reaksiyalarning to'la tenglamasini yozing

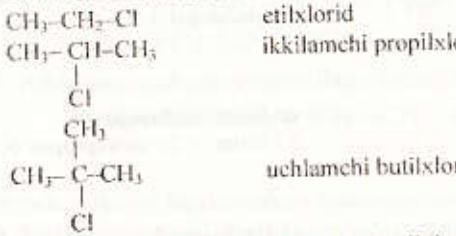


10. C_3H_8 ni tuzilish formulasini yozing, agarda u mis oksidini ammiakli eritmasi bilan qizil cho'kma bersa va kaliy permanganat bilan oksidlanganda izomoy kislotasini hosil qilsa.

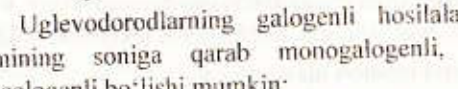
II BOB

ALIFATIK UGLEVODORODLARNING GALOGENLI HOSILALARI

Bitta galogenli to'yingan uglevodorodning hosilalari. Uglevodorod molekulasidagi bir yoki bir nechta vodorod atomlarining galogen (ftor, 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 RCH_2–X, ikkilamchi R_2CH–X va uchlamchi R_3C–X bo'ladi. Masalan:

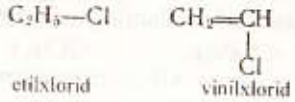


Uglevodorodlarning galogenli hosilalari molekuladagi galogen atomining soniga qarab monogalogenli, digalogenli va hokazo poligalogenli bo'lishi mumkin:



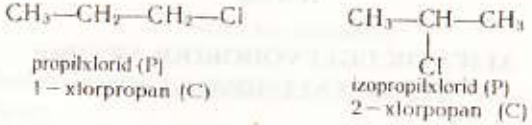
Radikallarning tuzilishiga qarab, galogenli uglevodorodlar to'yingan

va to'yinmagan bo'ladi:



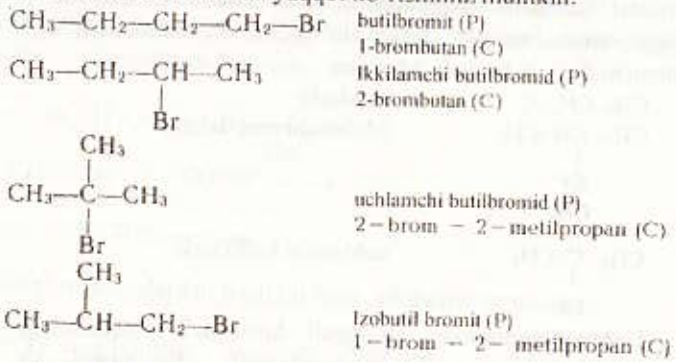
Nomenklaturasi va izomeriyasi

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'ladilar, 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, C_4H_9Br 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.

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3—Cl + HCl$$

Reaksiyani davom ettirsak, uglevodoroddagi hamma vodorodlarni galogenga almashtirish mumkin.

Natijada di-, tri- va hokazo galogen almashgan uglevodorodlar olinadi. Xuddi shu reaksiyadan foydalanib, sanoatda xloroform $CHCl_3$ va uglerod (IV)-xlorid CCl_4 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:

$$CS_2 + 3Cl_2 \xrightarrow{SbCl_5} CCl_4 + S_2Cl_2$$

Reaksiyaga kirishish qobiliyatiga ko'ra galogenlarni quyidagi tartibda joylashtirish mumkin: $F_2 > Cl_2 > Br_2 > J_2$.

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

$$R—OH + HBr \xrightarrow{H_2SO_4, t^\circ} R—Br + H_2O$$
$$3R—OH + PCl_3 \rightarrow 3R—Cl + P(OH)_3$$
$$R—OH + PCl_5 \rightarrow R—Cl + HCl + POCl_3$$
$$R—OH + SOCl_2 \rightarrow R—Cl + HCl + SO_2$$

3. Alkenlarga galogen vodorodlarni biriktirib olish mumkin:

$$CH_3—CH=CH_2 + HBr \rightarrow CH_3—\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}—CH_3$$

Bunda reaksiya Markovnikov qoidasiga muvofiq boradi.

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

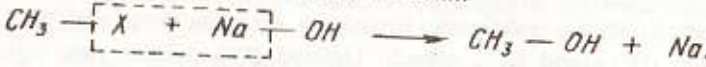
$$R—J + AgF \rightarrow R—F + AgJ$$

Fizik xossasi. Oddiy sharoitda metil, etil, propil va izopropil ftorid, metil va etilxlorid, shuningdek, metilbromid o'ziga xos hidli gazlardir, qolganlari esa suyuqlikdir. Yuqori molekulali 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'ning uzilish energiyasi kamroqdir.

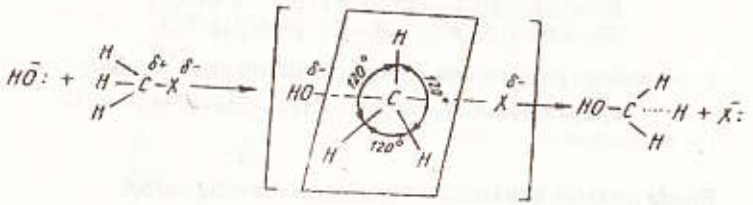
Nukleofil o'rin olish reaksiyasiga galogenalkanlardan ishqorning suvli eritmasini yoki suvning o'zini ko'proq miqdorda ta'sir ettirib, spirt olish reaksiyasini misol qilib keltirish mumkin:



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:



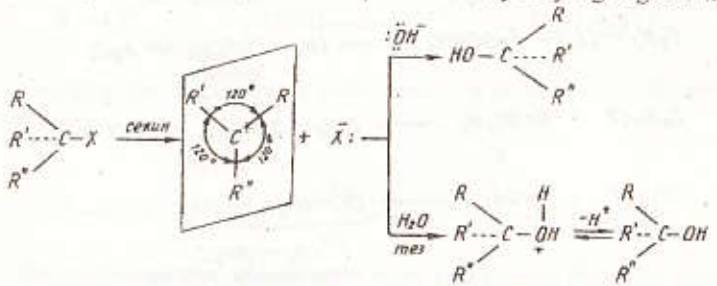
Oraliq holatda uglerod gidroksil bilan ham, galogen bilan ham qisman bog'langan bo'ladi, ya'ni C–OH to'la hosil bo'lmagan va C–X to'la uzilmagan bo'ladi. OH^- va X^- bir-biridan maksimal masofada joylashgan bo'ladi. Keyinchalik OH^- uglerod atomiga yaqinlashib, haqiqiy C–OH kovalent bog' hosil qiladi. 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 qarma-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 $\overset{\delta+}{C}–\overset{\delta-}{Br}$ bog' zaiflashadi va uglerod qisman musbat, brom esa qisman manfiy zaryadga ega bo'ladi:



Bunda reaksiya tezligi faqat uchlamchi galogenalkanning konsentrasiyasiga 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:

$$C_2H_5-Cl + NaOH \longrightarrow C_2H_5-OH + NaCl$$
etil spirt

$$C_2H_5-Cl + AgOH \longrightarrow C_2H_5-OH + AgCl$$

$$CH_3-Br + NaSH \longrightarrow CH_3-SH + NaBr$$
metil tiospirt
(metil merkaptan)

$$CH_3-Cl + KCN \longrightarrow CH_3-CN + KCl$$
metil sianid

$$C_2H_5-J + AgNO_2 \longrightarrow C_2H_5-NO_2 + AgJ$$
nitroetan

$$C_2H_5-Cl + AgOCOCH_3 \longrightarrow CH_3-COOC_2H_5 + AgCl$$
etilatsetat

$$C_2H_5Cl + NaOC_2H_5 \longrightarrow C_2H_5-O-C_2H_5 + NaCl$$
dietil efir

$$CH_3-I + HNH_2 \longrightarrow \underbrace{CH_3-NH_2 + HI}_{CH_3-NH_3I}$$
Metilammoniy yodid tuzi

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

$$R-Cl + NaJ \rightarrow R-J + NaCl$$

Bulardan tashqari, galogenalkanlar yana qaytarilish reaksiyasiga ham kirishadi:

$$C_nH_{2n+1}J + H_2 \xrightarrow{Pd} C_nH_{2n+2} + HJ$$

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

$$R-J + 2Na + J-R \rightarrow R-R + 2NaJ$$

$$C_nH_{2n+1}J + HJ \rightarrow C_nH_{2n+2} + J_2$$

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

$$R-J + Mg \rightarrow R-Mg-J$$

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

Masalan:

$$R-MgJ + C(=O)(=O) \rightarrow R-C(=O)-OMgJ$$

$$R-C(=O)-OMgJ + HOH \rightarrow R-C(=O)-OH + Mg(OH)J$$

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

$$R-Cl + Ag-O-C(=O)-R' \rightarrow R-O-C(=O)-R' + AgCl$$

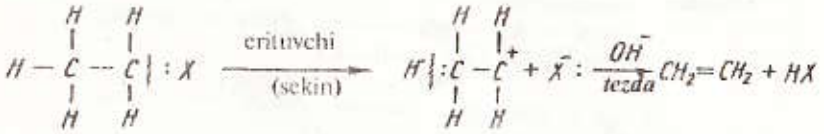
Galogenalkanlar nukleofil o'rin olish reaksiyalari bilan bir qatorda ko'pincha ajralib chiqish reaksiyalariga ham kirishadilar. Bunda bir molekula galogenalkandan birdaniga ikkita atom ajralib chiqadi. Masalan, galogenli hosilalariga o'yuvchi ishqorning spirtli eritmasini ta'sir ettirsak, alkilgalogenid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

$$R-CH_2-CH_2-X + NaOH \xrightarrow[\text{spirtli eritma}]{} R-CH=CH_2 + NaX + H_2O$$

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:

$$HO^- + H-C(H)(H)-C(H)(H)-X \longrightarrow CH_2=CH_2 + H_2O + X^-$$

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 E_2 bilan ifodalanadi. Reaksiya tezligi reagent bilan galogenalkanning konsentrasiyasiga 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 – CH_3Cl 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 kislota ta'sir ettirib olish mumkin:

$$(CH_3)_3N + 4HCl \rightarrow 3CH_3Cl + NH_4Cl$$

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

Metilbromid – CH_3Br gaz bo'lib, yog'ochni qayta ishlashda fumigant sifatida ishlatiladi.

Metilyodid – CH_3J 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 – C_2H_5Cl oson parlanadigan suyuqlik bo'lib, tetraetilqo'rg'oshinni olishda foydalaniladi. Benzinning oktan sonini oshirish uchun ishlatiladi. Tetraetilqo'rg'oshin quyidagicha olinadi:

$$4C_2H_5—Cl + 4Na + Pb \rightarrow Pb(C_2H_5)_4 + 4NaCl$$

Etilxlorid tibbiyotda mahalliy narkoz sifatida ishlatiladi.

Etilbromid – C_2H_5Br 38°C da qaynaydigan suyuqlik, uni oddiy sharoitda etilsulfat kislotaga kaliy yoki natriy bromid ta'sir ettirib olish mumkin:

$$C_2H_5—OSO_3H + KBr \rightarrow C_2H_5Br + KHSO_4$$

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 – C_2H_5J 72°C da qaynaydigan o'ziga xos hidli og'ir suyuqlik. Uni etil spirtiga yod bilan fosfor ta'sir ettirib olinadi:

$$2P + 3J_2 \rightarrow 2PJ_3$$

$$3C_2H_5OH + PJ_3 \rightarrow 3C_2H_5J + P(OH)_3$$

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 galogenga o'rin almashsa, **geminal** digalogenli birikma, ikkita yonma-yon uglerod atomidagi ikkita vodorod galogenga olinganida esa **vitsinal** digalogenli birikma deyiladi. Masalan:

$CH_3—CHCl_2$, $CH_2(Cl)—CH_2(Cl)$

etilidenxlorid — etilenxlorid

Di- va poligalogenli birikmalarni nomlashda, asosan radikallar nomiga to'g'ri keladigan galogen nomi qo'shib o'qiladi. Radikallar CH_2 < metilen: $-CH_2-CH_2-$ etilen; $CH_3-CH<$ etiliden deb nomlanadi. Masalan:

CH_2Cl_2	dixlormetan (C), metilenxlorid (T)
CH_2Br_2	dibrommetan (C), metilenbromid (T)
CH_2J_2	diyodmetan (C), metilenyodid (T)
$CHCl_3$	trixlormetan (C), xloroform (T)
CCl_4	tetraxlormetan (C), uglerod (IV)-xlorid (T)
CH_3-CHCl_2	1,1-dixloretan (C), etilidenxlorid (T)

$CH_2Cl–CH_2–Cl$	1,2-dixloretan (C), etilenxlorid (T)
$CH_2Br–CH_2–CH_2Br$	1,3-dibrompropan (C), trimetilen –bromid (T)
	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:

$$CH_4 + 2Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + 2HCl$$
$$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_2Cl_2 + HCl$$

2. To'yinmagan uglevodorodlarga galogenni biriktirib olish mumkin:

$$R–CH=CH_2 + Br_2 \rightarrow R–\underset{Br}{CH}–\underset{Br}{CH_2}$$

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

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

$$CH_3–\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}} + PCl_5 \rightarrow CH_3–CHCl_2 + POCl_3$$

$$CH_3–\overset{O}{\overset{\|}{C}}–CH_3 + PCl_5 \rightarrow CH_3–CCl_2–CH_3 + POCl_3$$

$$\underset{OH}{\overset{|}{CH_2}}–\underset{OH}{\overset{|}{CH_2}} + 2PCl_5 \rightarrow ClCH_2–CH_2Cl + 2HCl + 2POCl_3$$

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

$$CH_3–CH_2–OH + NaOCl \rightarrow CH_3–\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}} + NaCl + H_2O$$

$$CH_3–\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}} + 3NaOCl \rightarrow CCl_3–\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}} + 3NaOH$$

$$CCl_3–\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}} + NaOH \rightarrow CHCl_3 + HCOONa$$

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

$$CH_3–CH_2–OH + Cl_2 \xrightarrow{-2HCl} CH_3–\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}$$

$$CH_3–\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}} + Cl_2 \xrightarrow{-3HCl} \underset{\text{xloral}}{CCl_3–\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}}$$

$$2CCl_3–\underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}} + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CHCl_3 + \underset{\text{kal'siy formiat}}{(H–COO)_2Ca}$$

$$2CH_3–\overset{O}{\overset{\|}{C}}–CH_3 + 6Cl_2 \xrightarrow{-6HCl} 2CH_3–\overset{O}{\overset{\|}{C}}–CCl_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CHCl_3 + \left(\underset{\text{kal'siy atsetat}}{CH_3–\overset{O}{\overset{\|}{C}}–O}\right)_2Ca$$

5. Di- va triftor hosilalarni olish uchun aldegid, keton va kislotalarga tetraftor oltingugurt ta'sir ettirish kerak:

$$\underset{R}{\overset{R}{>}}C=O + SF_4 \xrightarrow{-SOF_2} \underset{R}{\overset{R}{>}}CF_2$$

$$R–\underset{OH}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}} + SF_4 \rightarrow R–\underset{O–S–F}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}} \xrightarrow{-SOF_2} R–COF \xrightarrow[-SOF_2]{SF_4} R–CF_3$$

Fizik xossasi. Di- va poligalogenli hosilalar moysimon suyuqlik yoki qattiq moddalardir. Ular suvda erimaydilar, lekin spirtda, 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:

$$CH_2Br—CH_2—CH_2—Br + HOH \rightarrow CH_2Br—CH_2—CH_2OH + HBr$$

yoki

$$CH_2Br—CH_2—CH_2Br + 2HOH \rightarrow CH_2OH—CH_2—CH_2OH + 2HBr$$

$$CH_2J—CH_2J + NH_3 \rightarrow CH_2J—CH_2—NH_2 + HJ$$

$$CH_2J—CH_2J + 2NH_3 \rightarrow CH_2NH_2—CH_2NH_2 + 2HJ$$

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:

$$CH_3—CH_2—CHCl_2 + 2HOH \xrightarrow{-2HCl} \left[CH_3—CH_2—CH(OH)_2\right] + 2HCl$$

$$\left[CH_3—CH_2—CH(OH)_2\right] \xrightarrow{t^\circ} CH_3—CH_2—C(=O)H + H_2O$$

$$CH_3—CCl_2—CH_3 + 2HOH \rightarrow \left[CH_3—C(OH)_2—CH_3\right] + 2HCl$$

$$\left[CH_3—C(OH)_2—CH_3\right] \rightarrow CH_3—C(=O)—CH_3 + H_2O$$

$$CH_3—CCl_3 + 3HOH \rightarrow \left[CH_3—C(OH)_3\right] + 3HCl$$

$$\left[CH_3—C(OH)_3\right] \rightarrow CH_3—C(=O)—OH + H_2O$$

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

$$2CHCl_3 + O_2 \xrightarrow{\text{yorug'lik}} 2COCl_2 + 2HCl$$

$$COCl_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow CO_2 + Cl_2$$

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

$$CHCl_3 + 4NaOH \rightarrow HCOONa + 3NaCl + 2H_2O$$

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

$$CHCl_3 + NH_3 + 4KOH \rightarrow KCN + 3KCl + 3H_2O$$

Ayrim vakillari

Etilenxlorid (1,2-dixloretan) $CH_2Cl–CH_2Cl$ rangsiz zaharli suyuqlik bo'lib, 83,8°C da qaynaydi, solishtirma og'irligi 1,26g/sm³. 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 dixloretan 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.

Diftordixlormetan (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°C da qaynaydi, zichligi 1,498 g/sm^3 suvda erimaydi, spirt va efirda yaxshi eriydi. Xloroform smola, kauchuk, yog', alkaloid, sellulozaning ba'zi efirlari va boshqa organik moddalar uchun erituvchi sifatida ishlatiladi.

Yodoform (triyodmetan) CHJ_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°C da qaynaydi. Solishtirma og'irligi 1,58g/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:

$$CCl_4 + 2HF \rightarrow CF_2Cl_2 + 2HCl$$

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

$$6CCl_4 + 2Al \xrightarrow{t^\circ} 3CCl_3—CCl_3 + 2AlCl_3$$

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

$$CCl_3—CCl_3 \xrightarrow{t^\circ} CCl_2=CCl_2 + Cl_2$$

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:

$CH_2=CHCl$	vinilxlorid (P), xloreten (C)
$CH_2=CCl_2$	vinilidenxlorid (P), 1,1 – dixloreten(C)
$CHCl=CHCl$	1,2- dixloreten (C)
$CH_3—CH=CHCl$	1-xlorpropen-1 (C)
$CH_2=CH—CH_2Cl$	allilxlorid (P), 3 – xlorpropen – 1 (C)
$CH_3—CH=CH—CHBr—CH_3$	4-brompenten-2 (C)
$CCl_2=CCl_2$	tetraxloretilen (P) perxloretilen, tetraxloreten (C)
$CH\equiv C—J$	monoyodatsetilen(P), yodetin (C)

Etilenning galogenli hosilalarini bir valentli to'yinmagan radikal – vinil ($CH_2=CH–$) bilan galogen birikishidan hosil bo'lgan deb qarash mumkin, ya'ni $CH_2=CH–X$, bu yerda X – galogen. To'yinmagan galogenli uglevodorodlarning ikkinchi vakili propilen galogenli hosilasini uch xil izomeriyasi bo'lishi mumkin.

$CH_3–CH=CHCl$	$CH_3–CCl=CH_2$	$CH_2Cl–CH=CH_2$
propilenxlorid	izopropilenxlorid	allilxlorid
(1- xlorpropen -1)	(2- xlorpropen -1)	(3- xlorpropen -1)

Olinish usullari

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

$$CH_3—CH_2—CHBr_2 + KOH \rightarrow CH_3—CH=CHBr + KBr + H_2O$$

spirtli eritma, 1-brompropen-1

$$CH\equiv CH + HCl \xrightarrow{Cu^+} CH_2=CHCl$$

$$2CHClF_2 \xrightarrow[1\ сек]{700^\circ C} CF_2=CF_2 + 2HCl$$

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

$$\underset{\text{I}}{CH_2{=}CH{-}X},\quad \underset{\text{II}}{CH_2{=}CH{-}CH_2{-}X};$$

$$\underset{\text{III}}{CH_2{=}CH{-}(CH_2)_n{-}CH_2{-}X}$$

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:

$$\overset{\delta+}{CH_2}{=}\overset{\delta-}{CH}\rightarrow Cl$$

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:

$$\overset{\delta-}{CH_2}{=}CH\rightarrow\overset{\delta+}{Cl}:$$

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 $CH_2{=}CH{-}Cl{+}OH\ \rightarrow$, galogen atomini reaksiyaga kirishish qobiliyatini pasaytiradi va nukleofil almashinish reaksiyasi bormaydi. Lekin, birikish reaksiyasi Markovnikov qoidasiga binoan boradi:

$$CH_2{=}CH{-}Cl{+}HCl\rightarrow CH_3{-}CHCl_2$$

Buni quyidagicha tushuntirish mumkin. Ya'ni hosil bo'lishi mumkin bo'lgan karbokationlardan $CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}\ddot{C}l:$ yoki $\overset{+}{C}H_2{-}CH_2{-}\ddot{C}l:$ birinchisi ko'proq barqaror, chunki uning musbat zaryad qiymati galogen atomining juft elektronlari hisobiga kompensatsiyalanadi $CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}\ddot{C}l:$

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

$$\underset{\text{allil yodid}}{CH_2{=}CH{-}CH_2{-}J}+NH_3\rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}NH_2+HJ$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}J+Na{-}OC_2H_5\rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}O{-}C_2H_5+NaJ$$

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 molekulali birikma hosil qiladilar. Masalan, polixlorvinilning hosil qilish reaksiya tenglamasi:

$$n CH_2{=}CHCl \rightarrow (-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-)_n$$

Ayrim vakillari

Vinilxlorid $CH_2{=}CHCl$ – rangsiz gaz, oson polimerlanadi. Bu polimer izolatsiya materiallarini ishlab chiqarishda, patefon plastinkalar, suv o'tmaydigan plash va boshqa buyumlar tayyorlashda ishlatiladi.

Allilxlorid $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}Cl$ rangsiz suyuqlik, 45°C da qaynaydi. Yuqori haroratda propilenni xlorlab olish mumkin:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3+Cl_2 \xrightarrow{500°C} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}Cl+HCl$$

Asosan allil spirt va sintetik glitserin olishda ishlatiladi.

Xloropren $CH_2{=}CH{-}CCl{=}CH_2$ 59°C da qaynaydigan suyuqlik bo'lib, sanoatda atsetilendan olinadi. Buning uchun oldin vinilatsetilen olinib, so'ngra unga vodorod xlorid biriktiriladi:

$$HC{\equiv}CH+H{-}C{\equiv}CH\xrightarrow{Cu^{+}}\underset{\text{vinilatsetilen}}{CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH}$$

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH+HCl\xrightarrow{Cu^{+}}CH_2{=}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2$$

Xloropren oson polimerlanib, xloroprenli kauchuk hosil qiladi.

Trixloretilen $CHCl=CCl_2$ – 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) $CCl_2=CCl_2$ – zaharsiz suyuqlik, 120°C da qaynaydi, $d_4^{20} = 1{,}625$. Bu modda ham trixloretilenga o'xshash polimerlanish reaksiyasiga qiyin kirishadi.

Triftorxloretilen $CF_2=CFCl$ – rangsiz gaz, –27°C da suyuqlanadi. Polimerlanishi natijasida politriftorxloretilen (ftorplast –3) hosil qiladi:

$$nCF_2=CFCl \rightarrow (-CF_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CF}}-)_n$$

Politriftorxloretilenning viniliden ftorid bilan sopolimeri elastik bo'lib, ftorkauchuk guruhiga kiradi. Sanoatda politriftoretilendan konstruktorlik materiallarini zanglashdan saqlash maqsadida foydalaniladi.

Viniliden ftorid $CH_2=CF_2$ – rangsiz gaz. Polimerlanish natijasida polivinilidenftorid hosil qiladi:

$$nCH_2=CF_2 \rightarrow (-CH_2-CF_2-)_n$$

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

Tetraftoretilen $CF_2=CF_2$ – rangsiz gaz, minus 76,3°C da suyuqlanadi. Tetraftoretilen 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 asboblar, 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 ikkitadan misol keltiring.
3. To'yingan va to'yinmagan galogenli hosilalar deb qanday birikmalarga aytiladi?
4. Tarkibi $C_5H_{11}Cl$ 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 C_3H_5Br 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 prapanni, 2,4 dixlor geksanni, propilendan olinish reaksiyalarini yozing.

III BOB

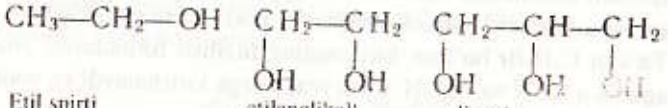
TARKIBIDA KISLOROD ATOMI BO'LGAN ALIFATIK BIRIKMALAR

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:

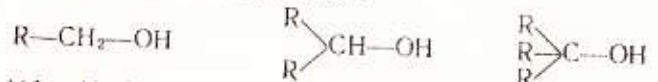


Etil spirti — etilenglikol' — gliserin

mannit

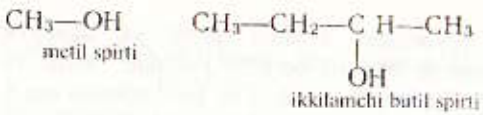
a) BIR ATOMLI TO'YINGAN SPIRTLAR

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

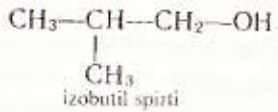


birlamchi spirt — ikkilamchi spirt — uchlamchi spirt

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



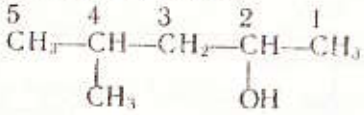
metil spirti — ikkilamchi butil spirti



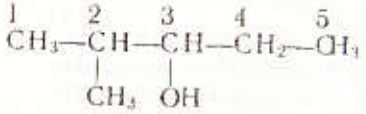
izobutil spirti

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:

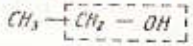


4-metilpentanol-2

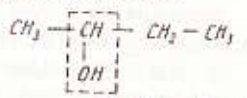


2- metilpentanol -3

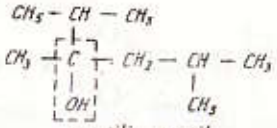
Ratsional nomenklatura bo'yicha to'yingan bir atomli spirtlarni metil spirtining hosilasi deb qaralib, karbinol deb nomlanadi:



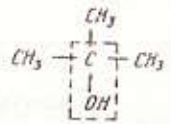
metilkarbinol



metiletilkarbinol



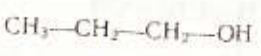
metilizopropil-izobutilkarbinol



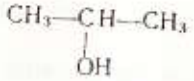
trimetilkarbinol

Izomeriyasi. To'yingan bir atomli spirtlarning izomeriyasi gidroksil

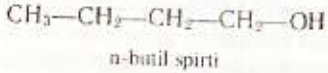
guruhning joylashgan o'rniga qarab va uglevodorod radikalining tuzilishiga qarab har xil bo'lishi mumkin. Metil va etil spirtlarining izomerlari yo'q. Propil spirtida 2 ta, butil spirtida esa 4 ta izomer bo'lishi mumkin:



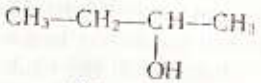
n-propil spirti



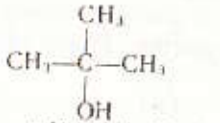
izopropil spirti



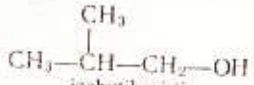
n-butil spirti



ikkilamchi butil spirti



uchlamchi butil spirti



izobutil spirti

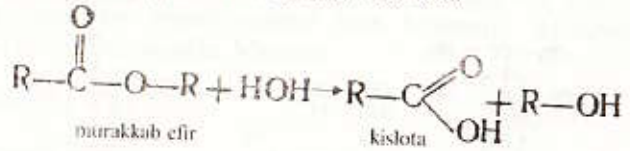
Spirtlarning molekular massasi ortib borishi bilan ularning izomerlar soni ham ortib boradi:

$C_5H_{11}OH$ da 8 ta izomer bo'lishi mumkin
$C_6H_{13}OH$ da 17 ta izomer bo'lishi mumkin
$C_7H_{15}OH$ da 39 ta izomer bo'lishi mumkin
$C_{10}H_{21}OH$ da 507 ta izomer bo'lishi mumkin va hokazo.

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

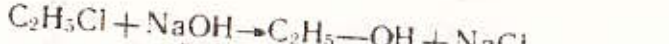
Sanoatda va kimyo laboratoriyalarda bir atomli to'yingan spirtlar asosan quyidagi usullardan foydalanib olinadi.

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



murakkab efir — kislota — spirt

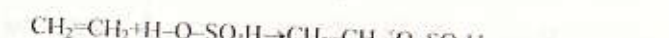
2. To'yingan uglevodorodlarning monogalogenli hosilalarini ishqorning suvli eritmasi bilan gidroliz qilib olinadi:



suvli eritma

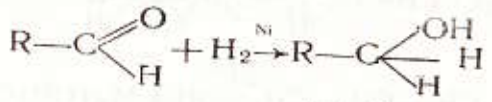
Xuddi shu usuldan foydalanib, istalgan birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirtlarni olish mumkin.

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

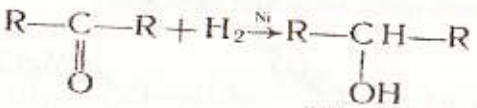


Hosil bo'lgan etilsulfat murakkab efiri suv bilan gidrolizlanib, yana sulfat kislota va spirt hosil bo'ladi:

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



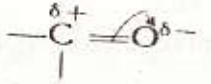
birlamchi spirt



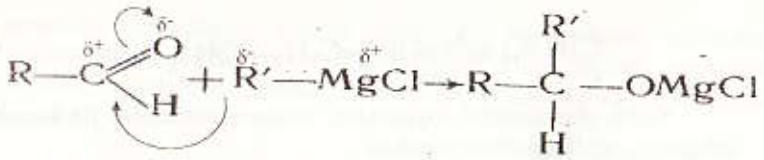
ikkilamchi spirt

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

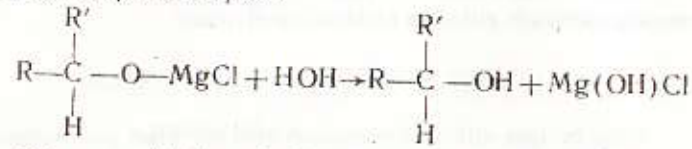
Aldegid, keton va murakkab efirlardagi karbonil guruhidagi elektron bulutlarning zichligi kislorod tomon siljigan bo'ladi, uni quyidagicha ifodalash mumkin:



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:

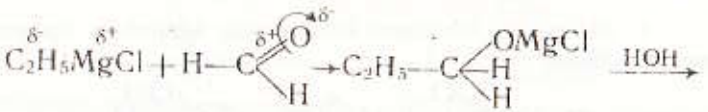


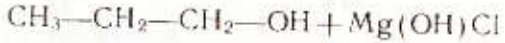
Hosil bo'lgan birikma – spirtni alkogolati tezda suv bilan gidrolizlanib, spirt hosil qiladi.



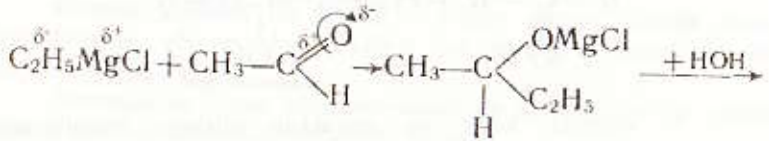
Grinyar reaktivi yordamida ayrim spirtlarning olinishini ko'rib chiqamiz.

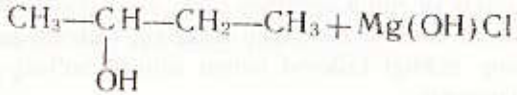
a) birlamchi spirtni faqat chumoli aldegiddan sintez qilish mumkin:



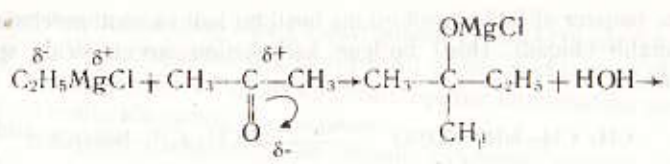


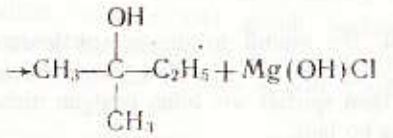
b) ikkilamchi spirtni aldegiddan sintez qilish:



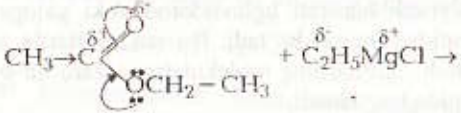


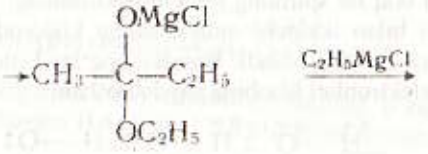
v) uchlamchi spirtni ketondan sintez qilish:

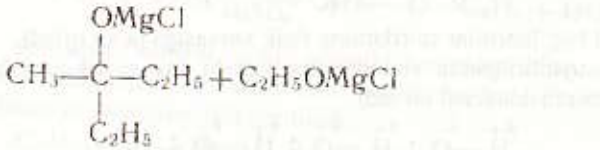


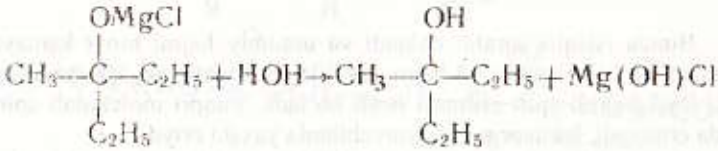


g) Murakkab efirlarga magniy organik birikmalarni ta`sir ettirib, keyin gidrolizlab uchlamchi spirtlarni hosil qilish mumkin:









6. Alifatik birlamchi aminobirikmalarga nitrit kislota ta`sir

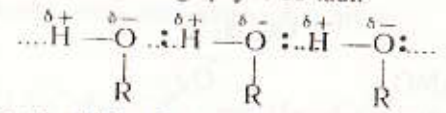
ettirilsa, beqaror alifatik diazobirikma hosil bo'ladi va oson parchalanadi, azot ajralib chiqadi. Hosil bo'lgan karbokation suv ta'sirida spirtga aylanadi.

$$CH_3-CH_2-NH_2+HONO \xrightarrow{(NaNO_2+HCl)} [CH_3-CH_2-\overset{+}{N}\equiv N]\overset{-}{Cl} \xrightarrow{+H_2O} CH_3-CH_2-OH+N_2+HCl$$

Fizik xossasi. Bir atomli to'yingan spirtlardan C_1dan C_{16}gacha oddiy sharoitda suyuqlik bo'lib, C_{17} dan yuqorilari qattiq moddalardir. C_1dan C_3gacha bo'lgan spirtlar suv bilan istalgan nisbatda aralashadi va o'ziga xos hidga ega bo'ladi.

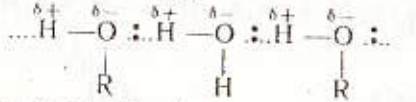
Spirtlarning qaynash harorati molekular massasi ortishi bilan ortib boradi. Normal spirtlar tarmoqlangan tuzilishdagi spirtlarga qaraganda yuqori haroratda qaynaydi. Bir xil uglerod atom soniga ega bo'lgan spirtlarning qaynash harorati uglevodorod yoki galogenli hosilalarning qaynash haroratidan yuqori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

Vodorod boq'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 molekulasi bilan spirt molekulasi orasida hosil bo'ladi:



Bunda issiqlik ajralib chiqadi va umumiy hajmi biroz kamayadi. Masalan, 52 hajm spirtni 48 hajm suv bilan aralashtirsak, 100 hajm emas balki 96,3 hajmli spirt eritmasi hosil bo'ladi. Yuqori molekulali 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 spirtda 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:

$$2C_2H_5-OH+2Na \rightarrow 2C_2H_5ONa+H_2$$

natriy etilat

Alkogolatlar oq qattiq moddalar bo'lib, oson gidrolizlanadi:

$$C_2H_5O\,Na^{+}+HOH \rightarrow C_2H_5OH+NaOH$$

Alkogolatlar galogenalkanlar bilan reaksiyaga kirishib, oddiy efirlarni hosil qiladi:

$$C_2H_5-ONa+J-C_2H_5 \rightarrow C_2H_5-O-C_2H_5+NaJ$$

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

$$2C_2H_5\,OH \xrightarrow[H_2SO_4]{t^\circ} C_2H_5-O-C_2H_5+HOH$$

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

$$C_2H_5-OH+HOSO_3H \rightarrow C_2H_5-OSO_3H+H_2O$$

etilsulfat

$$C_2H_5-OH+HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3+H_2O$$

sirka etil efiri (yoki etilasetat)

Murakkab efirga spirtning gidroksil guruhi vodorodining kislota 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:

$$3C_2H_5—OH + P_{Br_3} \rightarrow 3C_2H_5—Br + P(OH)_3$$

$$C_2H_5—OH + PCl_5 \rightarrow C_2H_5—Cl + HCl + POCl_3$$

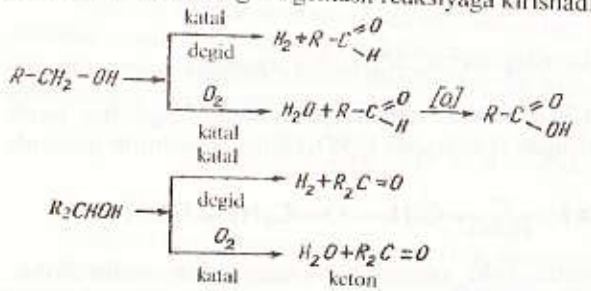
$$C_2H_5—OH + HCl \xrightarrow{H^+} C_2H_5—Cl + H_2O$$

Reaksiya ikkilamchi va uchlamchi spirtlar bilan osonroq ketadi.

$$(CH_3)_3C—OH + HCl \rightleftarrows (CH_3)_3CCl + H_2O$$

$$CH_3CHOH—CH_2CH_3 + HCl \rightleftarrows CH_3CHClCH_2CH_3 + H_2O$$

Spirtlar mis katalizatorligida havodagi kislorod bilan yoki $K_2Cr_2O_7$ va $KMnO_4$ bilan katalizatorlar ishtirokida 300-500°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°C da qizdirilsa, degidrogenlash reaksiyaga kirishadi:



$$3CH_3-CH_2-OH + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow 3CH_3-C(=O)-H + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

$$CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2-CH_3 + 2KMnO_4 \rightarrow CH_3-\underset{O}{C}-CH_2-CH_3 + 2MnO_2 + 2KOH + 2H_2O$$

metiletilketon

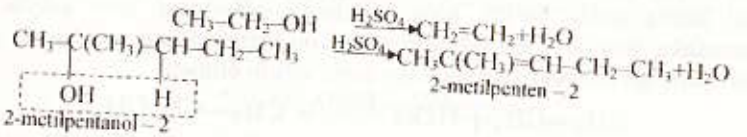
$$5CH_3-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3-COOH +$$

sirka kislota

$$5CH_3-\underset{O}{C}-CH_3 + 3K_2SO_4 + 14H_2O + 6MnSO_4$$

Spirtlar sulfat kislota bilan aralashtirib qizdirilganda

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



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

$$R_3COH > R_2CHOH > ROH$$

Spirtlar metilmagniyyodid bilan quyidagicha reaksiyaga kirishadi:

$$R-OH + CH_3MgJ \rightarrow CH_4 + ROMgJ$$

Ajralib chiqqan CH_4ning va spirtning miqdori aniqlanadi.

Ayrim vakillari

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

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[ZnO,\ Cr_2O_3\ \text{ёки}\ Cu]{400^0C} CH_3OH$$

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°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 bijg'itish olinadi:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{bijg'itish}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

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:

$$CH_2{=}CH_2 + HOH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3{-}CH_2OH$$

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) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH$. 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:

$$CH_2{=}CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow[Co]{100-200^\circ C;\ 200-250\ atm} CH_3{-}CH_2{-}C(=O){-}H$$

$$CH_3{-}CH_2{-}C(=O){-}H + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

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

Izopropil spirti – (propanol-2) $CH_3{-}CHOH{-}CH_3$ 82,4°C da qaynaydigan suyuqlik. Suv bilan yaxshi aralashadi. Sanoatda asosan propilenni gidratatsiya qilib olinadi. Undan atseton olishda va erituvchi sifatida foydalaniladi:

$$CH_3{-}CHOH{-}CH_3 \xrightarrow[[O]]{450^\circ C} CH_3{-}C(=O){-}CH_3 + H_2O$$

Butil spirti C_4H_9OH. Uning to'rtta izomeri bo'lib, ularning hammasi olingan va tuzilish formulalari aniqlangan.

Normal butil spirti yoki butanol-1. $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$. 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:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow[Co]{100-200^\circ C;\ 150-200\ atm.} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}C(=O){-}H +$$

$$+\ CH_3{-}CH(-O{-}C(=O){-}H){-}CH_3$$

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

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}C(=O){-}H + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

n-butil spirti

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

Ikkilamchi butil spirti yoki butanol-2

$$CH_3{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_3$$

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

$$CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + HOH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_3$$

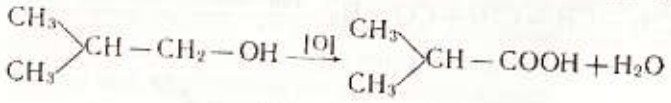
Bu spirt asosan metiletilketon olishda ishlatiladi:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_3 + [O] \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}C(=O){-}CH_3 + H_2O$$

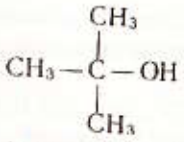
Izobutil spirti yoki 2-metilpropanol-1,

$$CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}OH$$

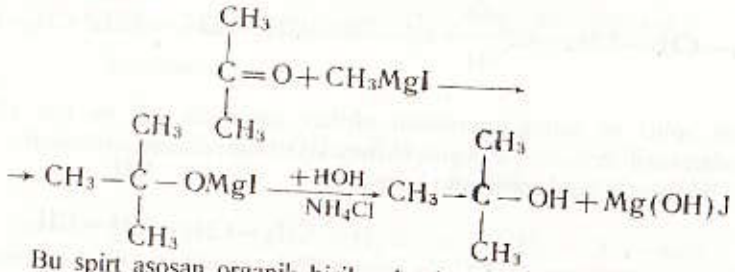
suvda kam eriydigan moysimon suyuqlik bo'lib, 109,1°Cda qaynaydi, svush moyi tarkibida uchraydi va uni qayta haydash bilan olinadi. Bu spirt asosan izobutilen, izomoy aldegidi va izomoy kislotasini olishda ishlatiladi:



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



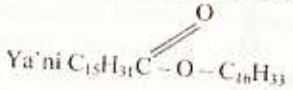
mog'or hidli qattiq modda bo'lib, 25,5°C da suyuqlanadi, 83°C da qaynaydi. Suvda yaxshi eriydi. Sanoatda atsetonga Grinar reaktivini ta'sir ettirib, gidrolizlab olinadi:



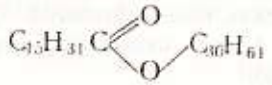
Bu spirt asosan organik birikmalarning molekulalariga uchlamchi butil guruhini kiritishda ishlatiladi.

Yuqori molekulali spirtlar

Alifatik qatordagi yuqori molekulali 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 ($C_{16}H_{33}OH$) bilan palmitin kislotasidan ($C_{15}H_{31}COOH$) tashkil topgan murakkab efirdir.

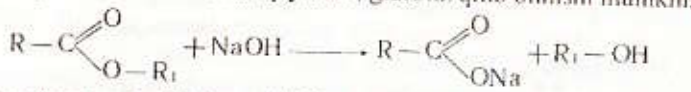


Asalari mumi esa palmitin kislotasi bilan meritsil spirti ($C_{30}H_{61}OH$) dan tashkil topgan murakkab efirdir:

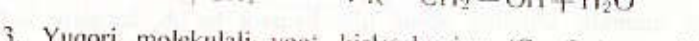


Olinish usullari:

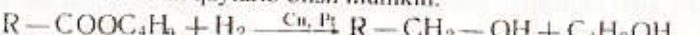
1). Yuqori molekulali spirtlar murakkab efirlar – mumlarni ishqorning suvli eritmasi bilan qaynatib, gidroliz qilib olinishi mumkin:



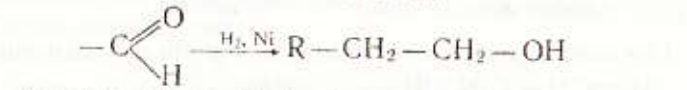
2. Yuqori molekulali yog' kislotalarni katalizatorlar (Cu yoki Cr, Pt, Ni) ishtirokida vodorod bilan bosim va temperatura ta'sirida qaytarib spirtlarni olish mumkin:



3. Yuqori molekulali yog' kislotalarning (C_{10}-C_{20}) murakkab efirlarini vodorod bilan qaytarib olish mumkin:



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



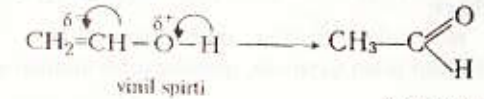
5. To'q'ridan-to'g'ri alkanlarni (C_8-C_{25}) oksidlab spirtlar olish mumkin. Bu usul ancha arzon bo'lib, har xil spirtlarning aralashmasi hosil bo'ladi, so'ng ular qaynash temperaturasiga qarab alohida-alohida ajratib olinadi.

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

TO'YINMAGAN BIR ATOMLI SPIRTLAR

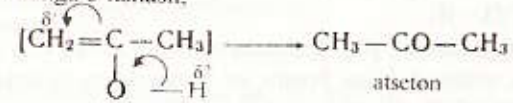
Tarkibida qo'sh boq', uch boq' va gidroksil guruhi bo'lgan organik birikmalarga *to'yinmagan spirtlar* deyiladi. To'yinmagan spirtlarda «OH guruh to'q'ridan-to'q'ri qo'sh boq' tutgan uglerod atomida yoki qo'sh

bog'dan uzoqroq turgan uglerod atomida bo'lishi mumkin. To'yinmagan bir atomli spirtlarning birinchi vakili-vinil spirti $CH_2=CH-OH$ yoki etenoldir. Lekin etenol erkin holda uchramaydi. U beqaror bo'lib, tezda A.P. Eltikov qoidasiga binoan izomerizatsiyalanib, barqaror organik birikma–aldegidga aylanadi:



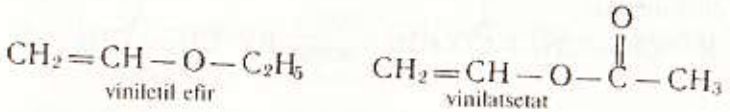
vinil spirti — sirka aldegid

Xuddi shunga o'xshash,



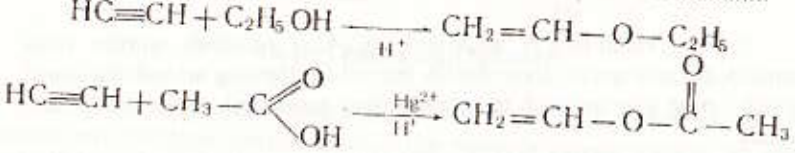
izopropenil spirti — atseton

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 almashtirsak, unda hosil bo'lgan oddiy yoki murakkab efir anchagina barqaror birikmalar hisoblanadi:

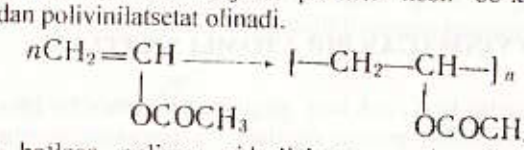


vinileti efir — vinilatsetat

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



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

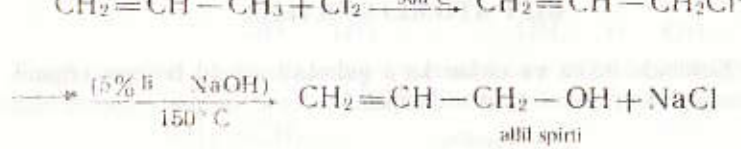


Hosil bo'lgan polimer gidrolizlansa, suvda eriydigan polimer

polivinil spirt (PVS) hosil bo'ladi:

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

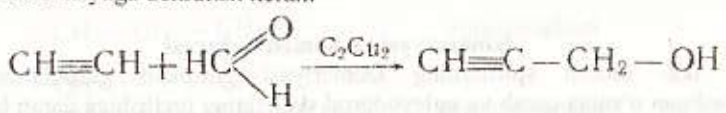
Ikkinchi tur spirtlar barqaror bo'lib, ma'lum temperaturada qaynaydilar. Bularga misol tariqasida allil spirtini $CH_2=CH-CH_2-OH$ keltirish mumkin. U o'tkir hidli suyuqlik bo'lib, 97,5°Cda qaynaydi. Allil spirtini propilendan allil xlorid yordamida olish mumkin:



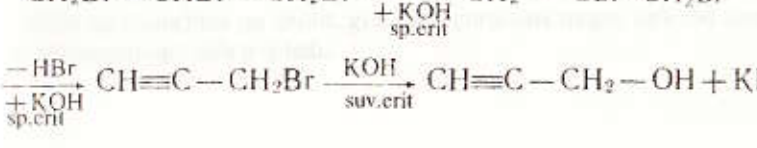
allil spirti

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

Uch bog'li to'yinmagan spirtga propargil spirti $CH\equiv C-CH_2-OH$ misol bo'la oladi. Uni olish uchun atsetilenni chumoli aldegidi bilan kondensatsiyaga uchratish kerak:



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



Propargil spirt 114°Cda 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.

$$2HC{\equiv}C{-}CH_2{-}OH+Ag_2O \xrightarrow{-H_2O} 2AgC{\equiv}C{-}CH_2{-}OH+NH_3$$

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

$$3HC{\equiv}C{-}CH_2{-}OH+PBr_3 \rightarrow 3HC{\equiv}C{-}CH_2{-}Br+P(OH)_3$$

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

KO'P ATOMLI SPIRTLAR

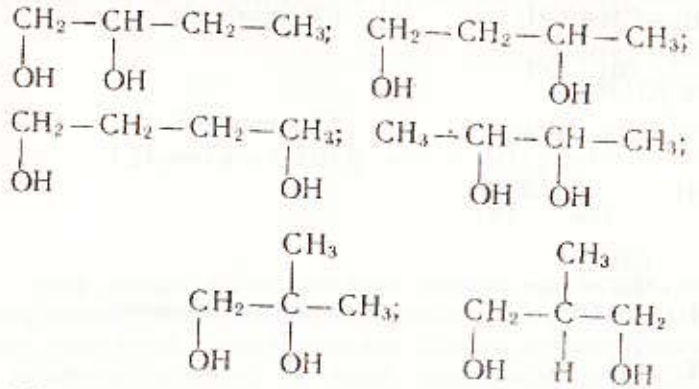
Tarkibida ikkita va undan ko'p gidroksil guruhi bo'lgan organik birikmalarga ko'p atomli spirtlar deyiladi.

IKKI ATOMLI SPIRTLAR (GLIKOLLAR)

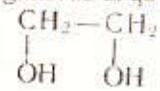
Tarkibidagi ikkita gidroksil guruhi bor spirtlarga diollar yoki glikollar deyiladi. Ularning umumiy formulasi $C_nH_{2n}(OH)_2$. Ikkita gidroksil guruh odatda bitta uglerod atomida joylasha olmaydi, ya'ni tezda bir molekula suv ajralishi hisobiga aldegid yoki keton hosil qiladilar. Lekin ularning efirlari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

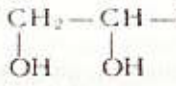
Izomeriyasi va nomenklaturasi

Ikki atomli spirtlarning izomeriyasi gidroksil guruhlarning joylashgan o'rniga qarab va uglevodorod skeletining tuzilishiga qarab har xil bo'lishi mumkin. $C_4H_8(OH)_2$ning quyidagi izomerlari bo'lishi mumkin:

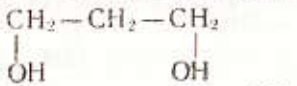


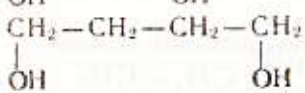
Ikki atomli spirtlarni ratsional nomenklatura bo'yicha nomlaganda alken nomiga glikol so'zi qo'shib o'qiladi:


etilenglikol

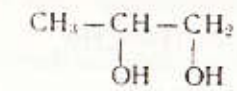

propilenglikol – 1,2

Agar gidroksil guruhlar 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:

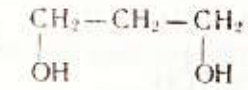

trimetilenglikol


tetrametilenglikol

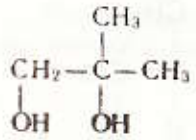
Sistematik nomenklaturaga ko'ra to'yingan uglevodorodlar nomiga «diol» qo'shimchasi qo'shilib, gidroksil guruhlari turgan uglerod atomini tartib raqami qo'shib o'qiladi.



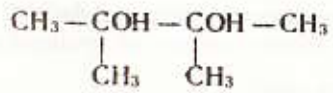
1,2 - propandiol



1,3 - propandiol



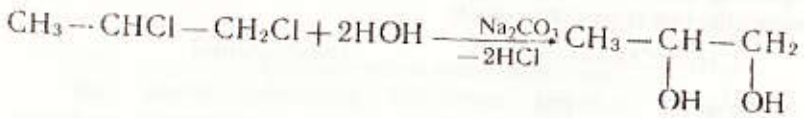
2-metil - 1,2- propandiol



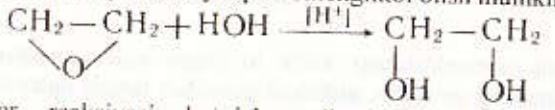
2,3-dimetil – 2,3-butandiol
pinakon

Olinish usullari

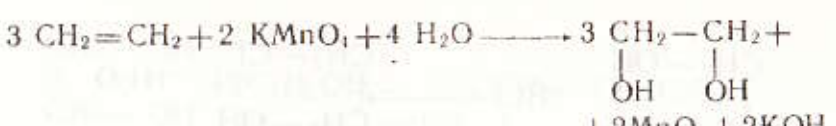
Glikollarni olishda ham bir atomli spirtlarni olish usullaridan foydalanish mumkin. Masalan, ikkita galogenli uglevodorodlar gidroliz qilinsa, glikollar hosil bo'ladi:

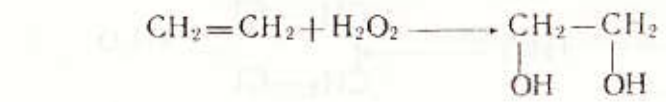


Etilen oksidini gidratatsiya qilib etilenglikol olish mumkin:



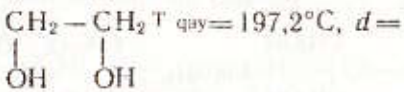
Vagner reaksiyasi bo'yicha alkenlarga suyultirilgan kaliy permanganat (margansovka) eritmasini yoki vodorod peroksid ta`sir ettirib ham glikol olish mumkin:



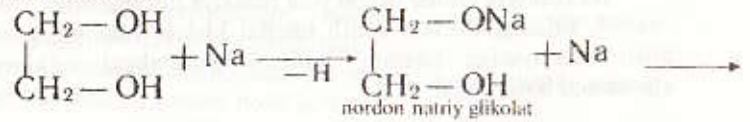


Fizik xossasi. Kichik molekular massaga ega bo'lgan glikollar quyuq suyuqlik, yuqori molekulalilari esa kristall moddalardir. Glikollar suvda yaxshi eriydi, shirin mazaga ega. Ularning qaynash temperaturasi va solishtirma oq'irliklari bir atomli spirtlarnikiga qaraganda ancha yuqoridir. Masalan:

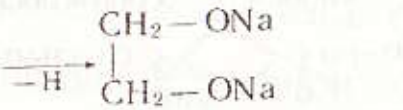
etil spirti C_2H_5OH $T_{qay}=78°C$, $d=0,79$

etilenglikol  $T_{qay}=197,2°C$, $d=1,80$

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

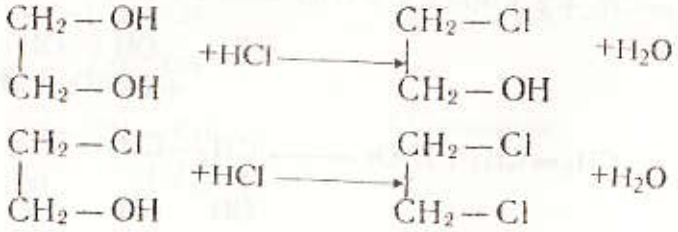
1. 

nordon natriy glikolat

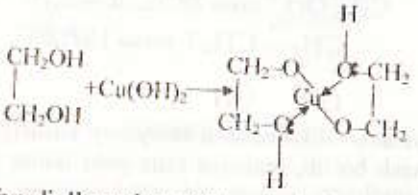


O'rta natriy glikolat

2. Ikki atomli spirtlardagi gidroksil guruhlarni galogenga almashtirish mumkin:

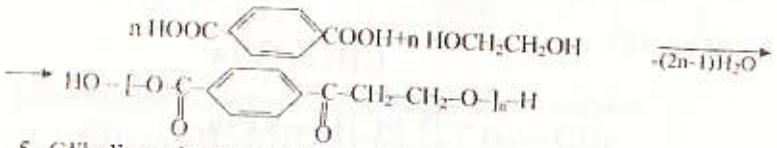


3. Ikki atomli spirtlar metallarning gidroksidlari bilan ham reaksiyaga kirishadilar. Masalan, etilenglikol mis gidroksidi bilan reaksiyaga kirishib, dastlab cho'kma beradi. U ikkinchi etilenglikol molekulasi bilan ta'sirlanib, ko'k rangli eritma hosil qiladi. Reaksiyani quyidagicha yozish mumkin:

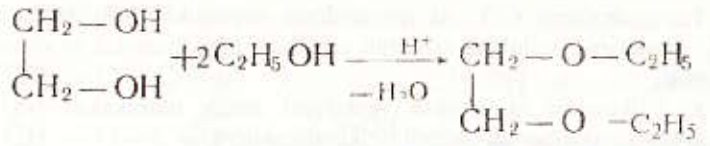


Bu reaksiya diollar uchun sifat reaksiya hisoblanadi.

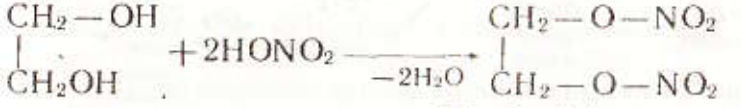
4. Etilenglikol ikki asosli tereftal kislota yoki uning dimetil efiri bilan reaksiyasiga kirishib, polietoksi-tereftalatni - kimyoviy tola «lavsan»ni hosil qiladi:



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

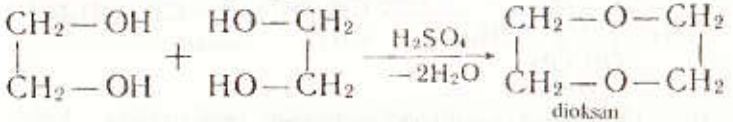


etilenglikolni o'rtadietil efiri



dinitroetilenglikol

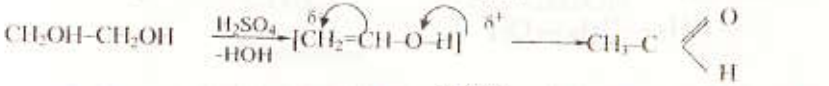
6. Etilenglikol sulfat kislota ishtirokida qizdirilsa, degidratlanib siklik oddiy efir dioksan hosil bo'ladi. Bu reaksiya A.YE. Favorskiy (1906 y.) tomonidan o'rganilgan:



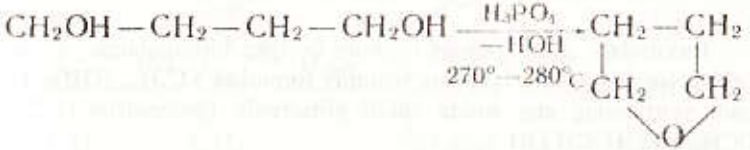
dioksan

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:



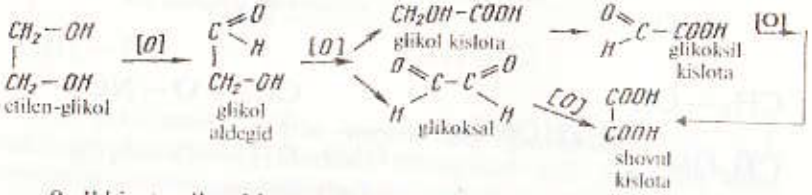
allil spirt



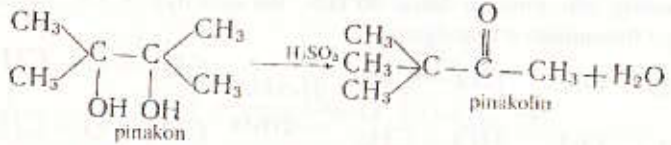
tetrigidrofuran

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

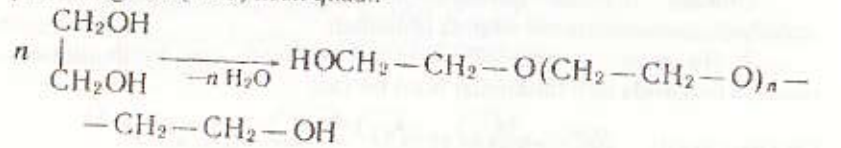
8. Glikollarni oksidlanish reaksiyasi ancha murakkab bo'lib, bosqichma-bosqich boradi va turli birikmalarni beradi:



9. Ikki atomli uchlamchi spirt-pinakon (2,3-dimetil-butandiol-2,3) sulfat kislota 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.

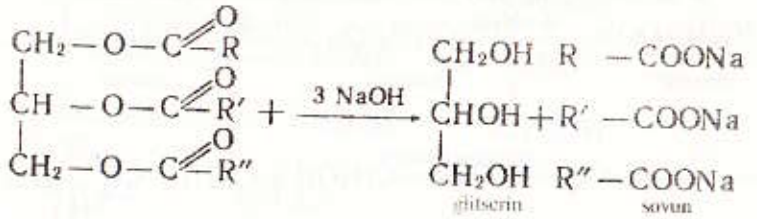
UCH ATOMLI SPIRTLAR (ALKANTRIOLLAR)

Tarkibidagi uchta gidroksil guruhi bo'lgan birikmalarga *uch atomli spirtlar* deyiladi. Ularning umumiy formulasi $C_nH_{2n-1}(OH)_3$. Uch atomli spirtlarning eng sodda vakili glitserindir (propantriol-1, 2, 3) $HOCH_2-CHOH-CH_2OH$

Olinish usullari:

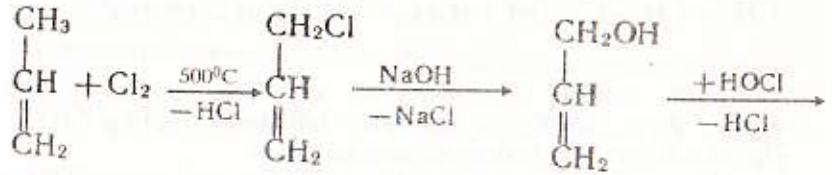
1. Sanoatda glitserin o'simlik va hayvon moylarini ishqoriy muhitda

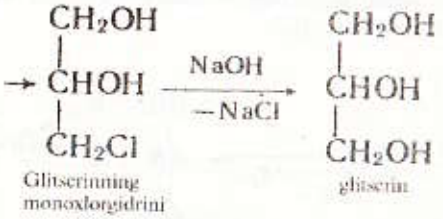
gidrolizlab olinadi:



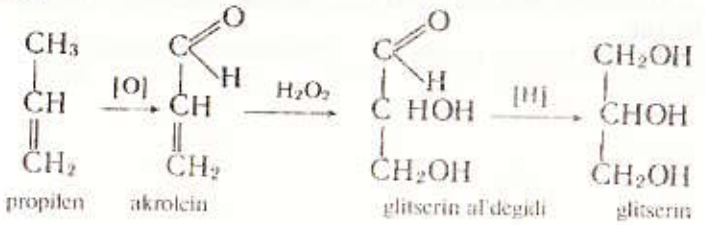
Bu yerda R,R',R'' $C_{17}H_{35}$, $C_{17}H_{33}$, $C_{17}H_{29}$ bo'lishi mumkin.

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





3. Propilenni mis (I)-oksidi katalizatorligida yuqori temperaturada oksidlab hosil bo'lgan akrolein H_2O_2 bilan reaksiyaga kiritib, uni qaytarib olinadi:



4. Kraxmalni bijg'itish yo'li bilan ham glitserin olish mumkin:

$$(C_6H_{10}O_5)n \xrightarrow{+nH_2O} C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{+nH_2O} C_6H_{12}O_6 \longrightarrow$$

kraxmal — maltoza — glukoza

$$\longrightarrow n\,CH_2OH-CHOH-CH_2OH + n\,CH_3-C(=O)-H + n\,CO_2$$

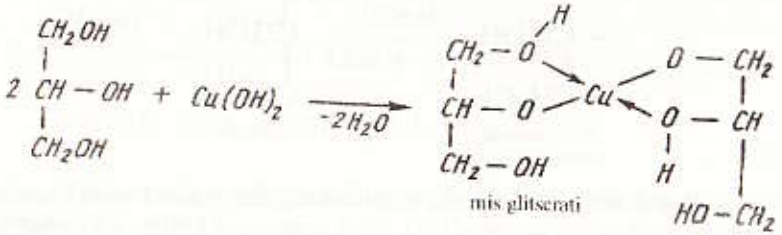
5. Allil spirtini vodorod peroksid bilan 60-70°Cda qizdirilsa, glitserin hosil bo'ladi:

$$CH_2=CH-CH_2OH + H_2O_2 \xrightarrow{60\text{-}70^\circ C} CH_2OH-CHOH-CH_2OH$$

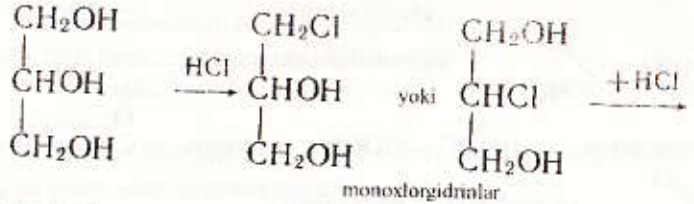
Fizik xossasi. Glitserin-neytral, moysimon, rangsiz suyuqlik, mazasi shirin, 290°C da qaynaydi, solishtirma og'irligi – 1,26 gigroskopik, suv bilan istalgan nisbatda aralashadi.

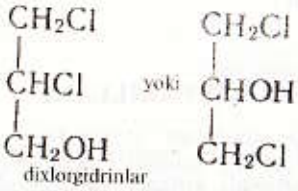
Kimyoviy xossasi. Glitserin kimyoviy xossasi jihatidan glikollarga va bir atomli spirtlarga o'xshashdir.

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:



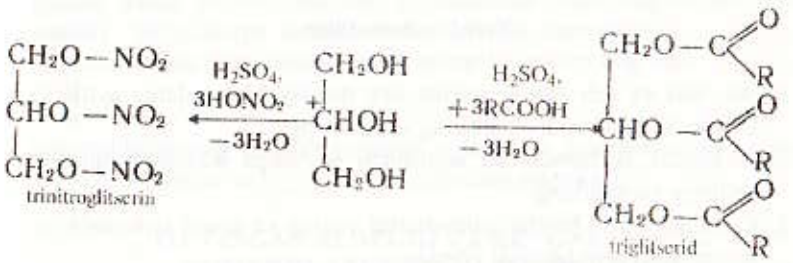


Agar dixlorgidringa o'yuvchi kaliy ta'sir ettirsak, epixlorgidrin hosil bo'ladi:

$$CH_2OH-CHCl-CH_2Cl + KOH \longrightarrow CH_2-CH-CH_2Cl + KCl + H_2O$$

(O – epoksi kislorod)

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



4. Glitserin oksidlovchilar ishtirokida oksidlanib, har xil birikmalarni:

glitserin aldegidini — $-CH_2OH-$

$-CHOH-C(=O)-H$; digidroksiatseton $-HOCH_2-C(=O)-CH_2OH$;

oksalat kislota $HOOC-COOH$; akrolein $-CH_2=CH-$

$-C(=O)-H$ va boshqalarni hosil qiladi

KO'P ATOMLI SPIRTLARNING AYRIM VAKILLARI

Etilenglikol – etandiol–1,2 CH_2OH-CH_2OH rangsiz moysimon suyuqlik bo'lib, etil spirtiga qaraganda kislotali xossasi kuchliroqdir. Uning suvli eritmasi antifriz sifatida ishlatiladi. Antifriz radiatorni yaxlatmaslik uchun 50%li suvli etilenglikol ishlatiladi. U -34^0Cda yaxlaydi.

Glitserin – (propantriol-1, 2, 3) $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$ gigroskopik, moysimon suyuqlik. Asosan portlovchi moddalarni, antifriz va gliftal smolalar tayyorlashda, parfumeriya, 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. C_4H_9OH spirtni 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 CH_3COOH, PCl_5, Na, H_2SO_4 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 $CH\equiv C-CH_2OH$ ni H_2, HCl, izomoy kislota, PCl_5 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 guruh 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 aldegidi 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'langan radikallarning tuzilishiga qarab aldegid va ketonlar ochiq va yopiq zanjirli, to'yingan va to'yinmagan bo'lishlari mumkin.

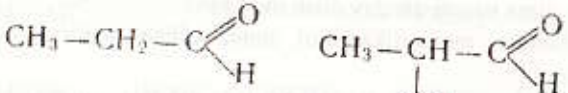
TO'YINGAN ALDEGID VA KETONLARNING NOMENKLATURASI VA IZOMERIYASI

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:

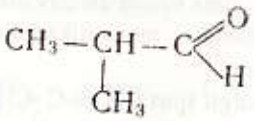
$CH_3-C(=O)-H + [O] \longrightarrow CH_3-C(=O)-OH$

sirka aldegidi — sirka kislota

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

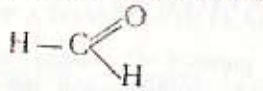


metilsirka aldegidi

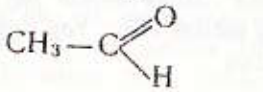


dimetilsirka aldegidi

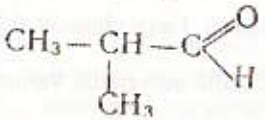
Sistematik nomenklatura bo'yicha nomlash uchun alkanlarning nomiga «al» qo'shimchasi qo'shib aytiladi. Masalan:



metanal

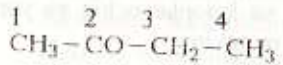


etanal

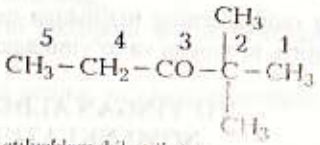


2-metilpropanal

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

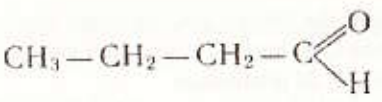


metiletilketon,
butanon-2

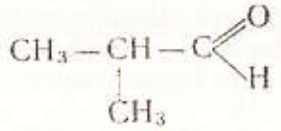


etilizobutilketon,
2,2-dimetilpentanon-3

Ba'zi ketonlar nomi tarixiy nom bilan ham yuritiladi, masalan, CH_3–CO–CH_3 atseton, dimetilketon, propanon. Aldegid va ketonlarning izomerlari karbonil guruhiga boq'langan radikallarning tuzilishiga va ketonlarda keton guruhining joylashgan o'rniga qarab har xil bo'lishi mumkin. Masalan:

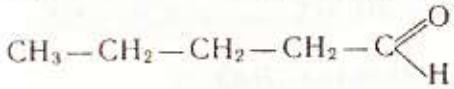


moy aldegidi
n-butanal

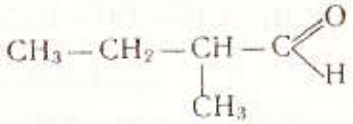


izomoy aldegidi
2-metilpropanal

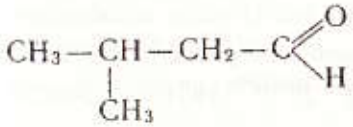
Valerian aldegidida to'rtta izomer bo'lib, ularning bittasi normal va qolgan uchtasi tarmoqlangan zanjirga egadir:



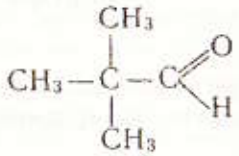
n- valerian aldegidi
pentanal



2-metilbutanal,
metiletilsirka aldegidi

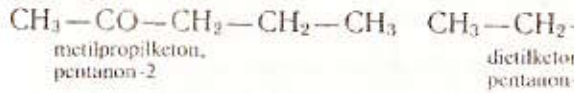


izovalerian aldegidi,
3-metilbutanal



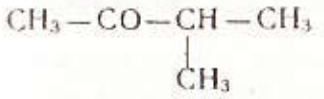
trimetilsirka aldegidi,
2,2-dimetilpropanal

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:

$$R-CH_2-OH+O_2 \xrightarrow[300-600^\circ C]{Cu} R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + H_2$$

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

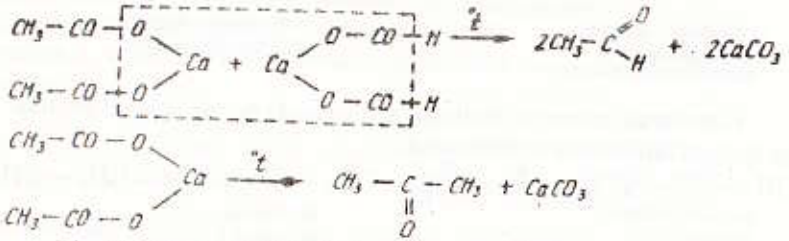
$$3CH_3-CH_2-OH+K_2Cr_2O_7+4H_2SO_4 \longrightarrow 3CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$$

$$+K_2SO_4+Cr_2(SO_4)_3+7H_2O$$

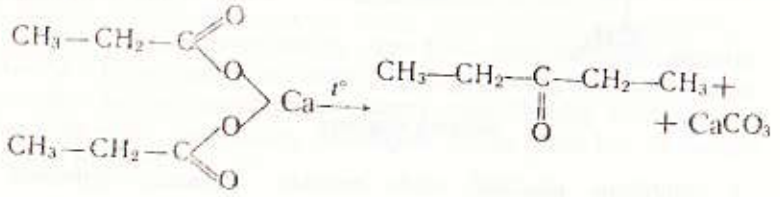
$$3CH_3-CHOH-CH_3+2KMnO_4 \longrightarrow 3CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3+$$

$$+2MnO_2+2KOH+2H_2O$$

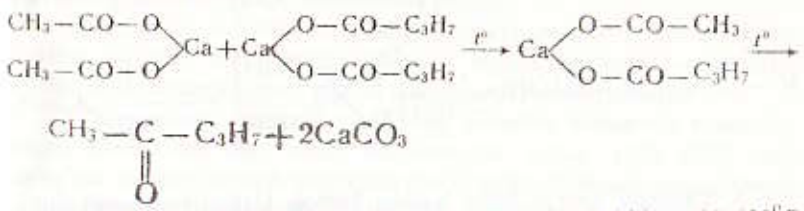
2. Aldegid va ketonlarni organik kislotalarning kalsiyli, bariyli yoki marganesli tuzlarini yuqori temperaturada qizdirib, piroliz qilib olish mumkin:



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



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



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

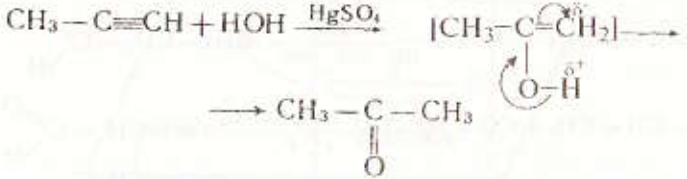
$$CH_3COOH+HCOOH \xrightarrow{t^0} CH_3-CHO+CO_2+H_2O$$

Bir xil kislotalar qizdirilsa, keton hosil bo'ladi:

$$2CH_3COOH \xrightarrow{t^0} CH_3-CO-CH_3+CO_2+H_2O$$

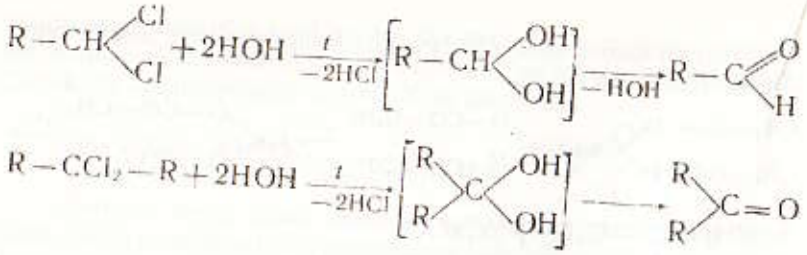
3. M.G. Kucherov reaksiyasi bo'yicha atsetilen va uning gomologlariga sulfat kislota ishtirokida suv ta'sir ettirib, aldegid va ketonlarni olish mumkin:

vinil spirti — sirka aldegidi

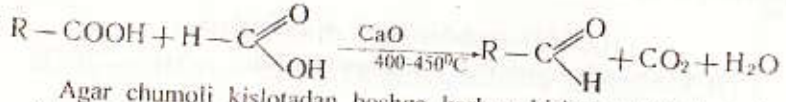


Bu reaksiyada hamma vaqt oraliq mahsulot to'yinmagan beqaror spirt hosil bo'ladi.

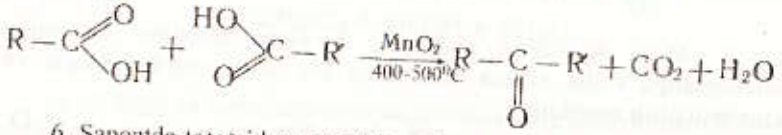
4. Ikkita galogenli uglevodorodlarni gidrolizlab ham aldegid va keton olish mumkin. Agarda geminal digalogen oxirgi uglerod atomida bo'lsa aldegid, agarda o'rtadagi uglerod atomida bo'lsa, keton hosil bo'ladi:



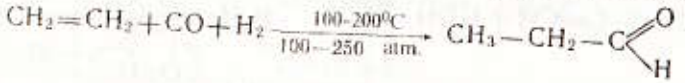
5. Chumoli kislota bilan boshqa karbon kislota bug'larini 400–450°C da CaO yoki MnO_2 katalizatorligida qizdirilsa, aldegidlar hosil bo'ladi:

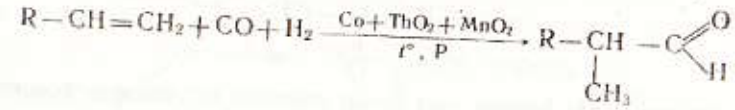


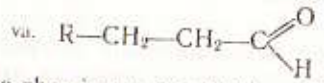
Agar chumoli kislotadan boshqa karbon kislota olinsa, ketonlar hosil bo'ladi:



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 molekulali spirtlarni olishda foydalanish mumkin, chunki shu usulda olingan aldegidlardan spirt olish mumkin:

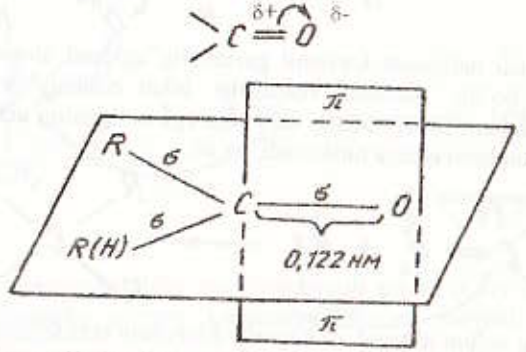
Fizik xossalari. Chumoli aldegid – o'tkir hidli gaz, suvda yaxshi eriydi, uning 40% li eritmasi formalin deyiladi. To'yingan aldegid va ketonlar rangsiz suyuqlik bo'lib, o'ziga xos hidga ega. Aldegid va

ketonlarning yuqori molekulali 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.

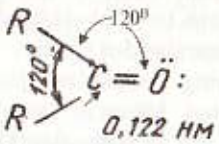
I+ – spektrda karbonil guruhning valentlik tebranishi aldegidlar uchun 1740–1720 sm^{-1} oralig'ida, ketonlar uchun 1720–1705 sm^{-1} oralig'ida intensiv yutilish chiziqlari (yo'l) bilan xarakterlanadi. Aldegid va ketonlarning UB-spektrida yutilish chizig'i 280 nm oralig'ida yotadi.

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:



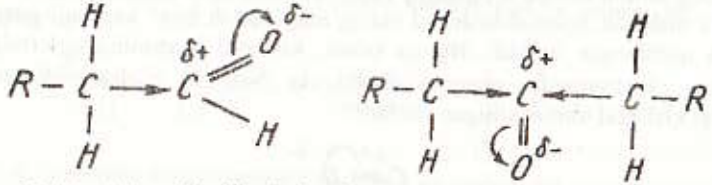
6-rasm. Karbonil guruhi tuzilishining sxematik ifodasi

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:

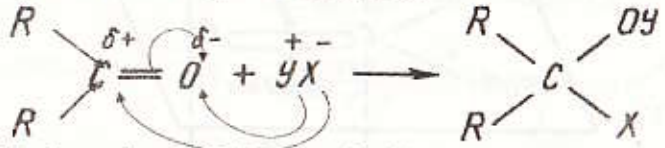


>C=O bog' spirtlardagi C–O bog'ga nisbatan kuchli qutblanishiga sabab C=O bog'i C=C bog'i singari oson qutblanadi, chunki u harakatchan π-elektronlarga ega. Bundan tashqari aldegid va ketonlarda elektromanfiy kislorod atomining mavjudligi elektronlarni C–O bog'ining qutblanishga kuchli ta`sir qiladi.

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 reaktsiyaga kirishadi. Kislorod atomi ham elektromanfiy zaryadga ega bo'lganligi uchun musbat qutblangan atomlarni o'ziga biriktiradi, ya`ni:



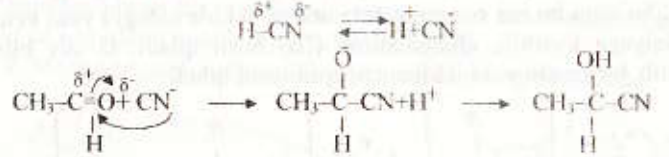
Shuning uchun aldegid va ketonlar kimyoviy reaksiyaga ancha faol kirishadilar, ular uchun nukleofil birikish, almashinish, polimerlanish, polikondensatsiyalanish reaksiyalari xarakterlidir.

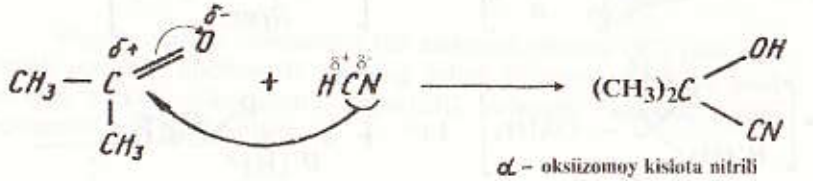
Birikish reaksiyasi

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

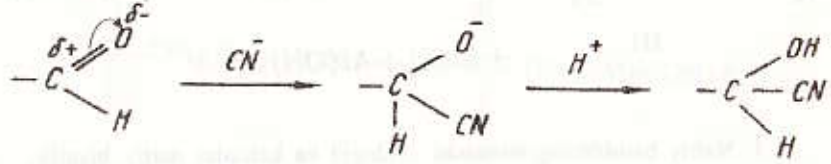
uglerodidagi musbat zaryadni qiymatini kamaytiradi. Shuning uchun chumoli aldegidiga qaraganda sirka aldegidi va atseton birikish reaksiyasiga nisbatan sekin kirishadi. Lekin trixlorsirka aldegid ham ancha faolroqdir. Chunki – CCl_3 guruh karbonil uglerodidagi elektronlar bulutini o'ziga tortib, undagi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

1. Aldegid va ketonlarga sianid kislota 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.

$$R-\underset{\underset{R'}{|}}{C}=N-NH_2 \xrightarrow[NaOH]{t^0} R-CH_2-R'+N_2$$

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

$$R-\underset{\underset{R'(H)}{|}}{C}=O+H_2N-NHC_6H_5 \longrightarrow R-\underset{\underset{R'(H)}{|}}{C}=N-NHC_6H_5+H_2O$$

fenilgidrazon

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:

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C=O+PCl_5 \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C\!\!<\!\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + POCl_3$$

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

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3+Br_2 \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$$

α- bromdietilketon

$$-CH_2-CH_3+HBr$$

$$CH_3-CH_2-C\!\!<\!\begin{matrix} O \\ H \end{matrix} + Cl_2 \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-C\!\!<\!\begin{matrix} O \\ H \end{matrix} + HCl$$

α-xlorpropion aldegidi

Oksidlanish reaksiyasi

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

$$R-C\!\!<\!\begin{matrix} O \\ H \end{matrix} + [O] \rightarrow R-C\!\!<\!\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}$$

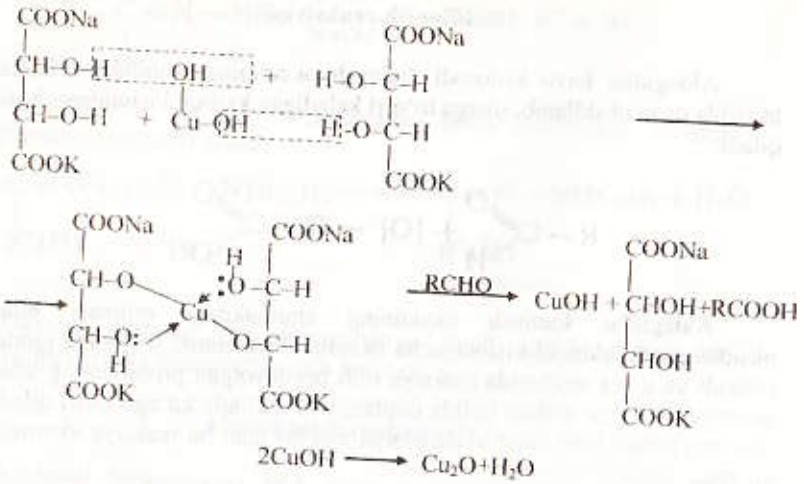
Aldegidlar kumush oksidining ammiakdagi eritmasi bilan oksidlanganda aldegid kislotagacha oksidlanib, kumush sof holda ajralib chiqadi va u o'z navbatida reaksiya olib borilayotgan probirkaning ichki devorlarini yupqa qatlam holida qoplaydi va natijada ko'zgu hosil qiladi. Shuning uchun ham faqat aldegidlarga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

$$R-C\!\!<\!\begin{matrix} O \\ H \end{matrix} + 2\left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + OH^- \xrightarrow{t^0} R-COONH_4 + 2Ag + 3NH_3 + H_2O$$

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 kaliy (segnet) tuziga yangi tayyorlangan $Cu(OH)_2$ qo'shilsa, kompleks hosil bo'ladi:

$$CuSO_4+2NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2+Na_2SO_4$$



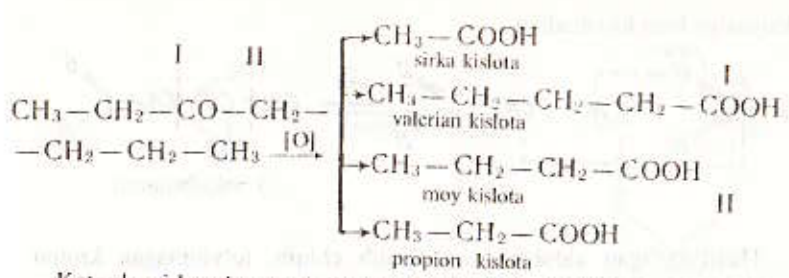
Unga aldegid qo'shilsa, qizil rangli Cu_2O cho'kadi.

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:

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{[O]}$$

$$CH_3-CH_2-COOH + CH_3-COOH$$

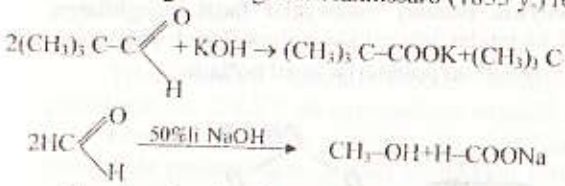
Agar keton guruhining ikki tomonidagi radikallar har xil bo'lsa, bunda to'rtta kislotaning aralashmasi hosil bo'ladi:



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

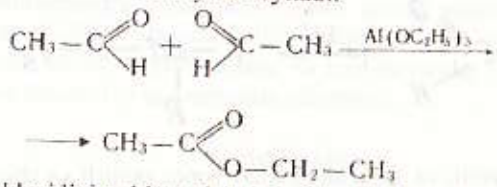
Aldegidlarning oksidlanishi-qaytarilish reaksiyasi. Kannissaro reaksiyasi.

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



Demak, bunda chumoli aldegidining bitta molekulasi spirtgacha qaytariladi, ikkinchi molekulasi 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:

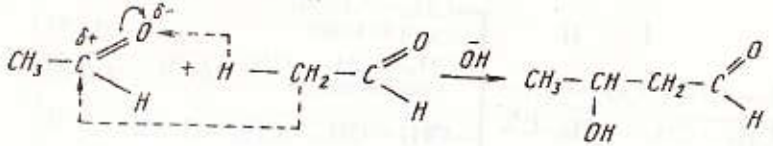


Bunda sirka aldegidining bir molekulasi sirka kislotasigacha oksidlanadi, ikkinchisi esa etil spirtigacha qaytariladi. Natijada, sirka etil efiri hosil bo'ladi.

Ketonlar bunday reaksiyaga kirishmaydi.

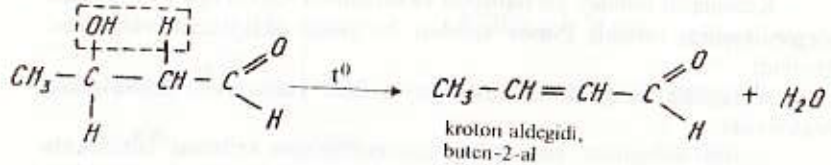
Bundan tashqari, aldegidlar aldol va kroton kondensatsiya

reaksiyasiga ham kirishadilar:



3–oksibutanal

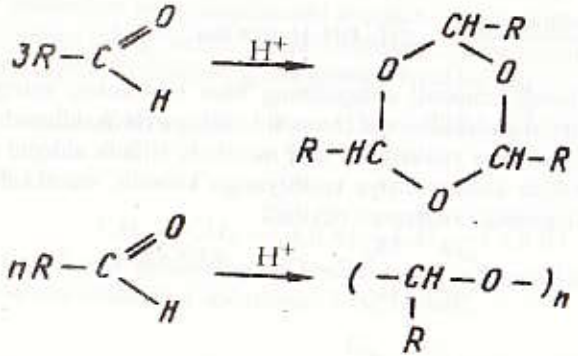
Hosil bo'lgan aldoldan suv ajralib chiqib, to'yinmagan kroton aldegidi hosil bo'ladi:



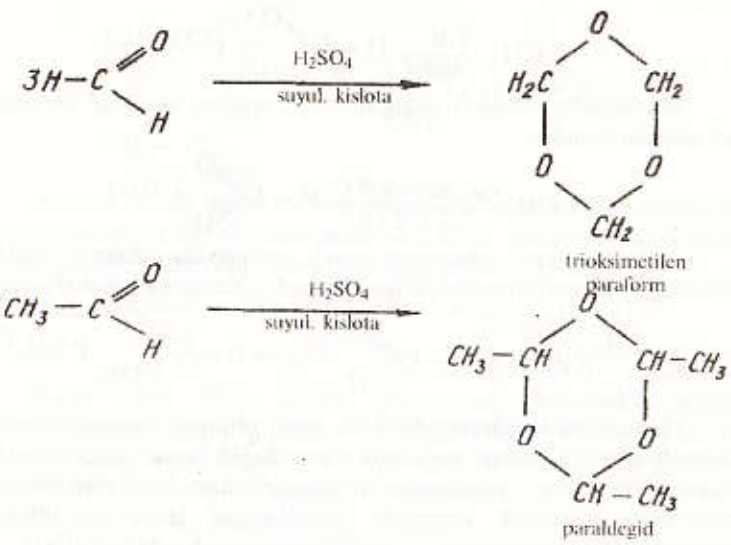
kroton aldegidi, buten-2-al

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:

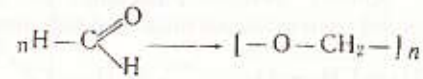


trioksimetilen paraform

paraldegid

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

Chumoli aldegidi o'ziga xos katalizatorlar (temir karbonil) ishtirokida polimerlanib, yuqori molekulali 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 aldegidi (formaldegid) o'ziga xos hidli, zaharli gaz, –21°C da qaynaydi, suvda yaxshi eriydi. Sanoatda chumoli aldegidi metanni havo kislorodi bilan chala oksidlab olinadi:

$$CH_4 \xrightarrow[600^\circ C]{[O]} H-C(=O)-H + H_2O$$

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

$$CH_3OH \xrightarrow[+1/2\ O_2]{Cu,\ 550-600^\circ C} H-C(=O)-H + H_2O$$

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

$$H-C(=O)-H + KOH + H-C(=O)-H \longrightarrow H-C(=O)-OK + CH_3OH$$

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'nchilik sanoatida ishlatiladigan laklar va tibbiyotda foydalaniladigan dezinfeksiyalovchi birikmalarni olishda ishlatiladi.

Sirka aldegidi (atsetaldegid yoki etanal)

$$CH_3-C(=O)-H$$

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:

$$2CH_2=CH_2 + O_2 \xrightarrow{kat.} 2CH_3-C(=O)-H$$

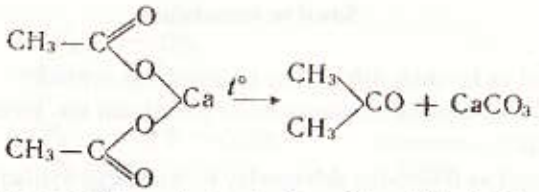
Sirka aldegidi sanoatda juda katta ahamiyatga ega bo'lib, sirka kislotasi, etil spirti, etilatsetat, butil spirti va boshqa ko'plab mahsulotlar olishda ishlatiladi.

Atseton (dimetil keton yoki propanon) $CH_3-CO-CH_3$

O'ziga xos hidli, 56,5°C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik. Suv bilan istalgan nisbatda aralashadi. U sanoatda izopropil spirtini oksidlab, yoki degidrogenlab olinadi:

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + \xrightarrow[250^\circ-400^\circ C]{Cu} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=O + H_2$$

Shuningdek, kalsiy atsetatni quruq haydab ham olinishi mumkin.

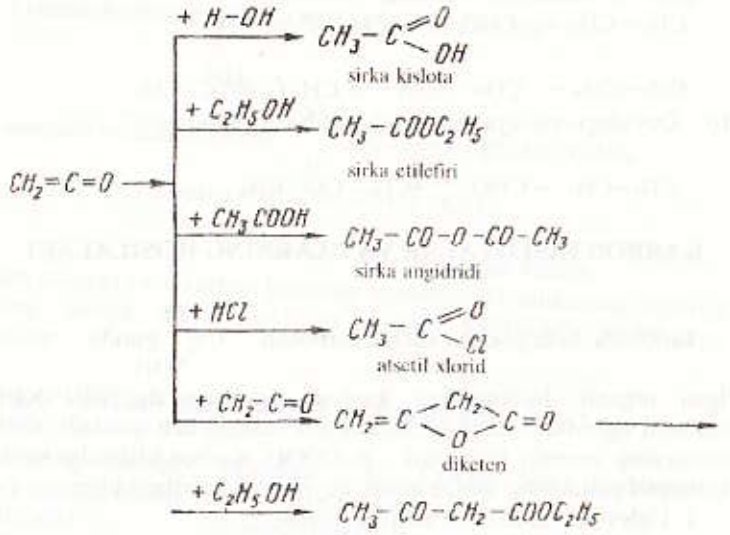


Atseton asosan lak va bo'yoqlarning erituvchisi sifatida, atsetat ipak va kinoplyonkalar ishlab chiqarishda va hokazo maqsadlarda ishlatiladi. Sanoatda atseton 600–700°C da piroliz qilinsa, keten hosil bo'ladi:

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{700^\circ C} CH_4 + CH_2=C=O$$

keten

Keten o'tkir hidli, zaharli gaz, yuqori reaksiyaga kirishish qobiliyatiga ega, lekin ketonlarga xos ko'pgina reaksiyalarga (NH_2OH va $NH_2-NH-C_6H_5$ bilan) kirishmaydi. U suv, spirt, vodorod xlorid, karbon kislotalar bilan birikish reaksiyalariga juda aktiv kirishadi:



$$CH_4 \xrightarrow[600^\circ C]{[O]} H-C(=O)-H + H_2O$$

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

$$CH_3OH \xrightarrow[+1/2\ O_2]{Cu,\ 550-600^\circ C} H-C(=O)-H + H_2O$$

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

$$H-C(=O)-H + KOH + H-C(=O)-H \longrightarrow H-C(=O)-OK + CH_3OH$$

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'nchilik sanoatida ishlatiladigan laklar va tibbiyotda foydalaniladigan dezinfeksiyalovchi birikmalarni olishda ishlatiladi.

Sirka aldegidi (atsetaldegid yoki etanal)

$$CH_3-C(=O)-H$$

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:

$$2CH_2=CH_2 + O_2 \xrightarrow{kat.} 2CH_3-C(=O)-H$$

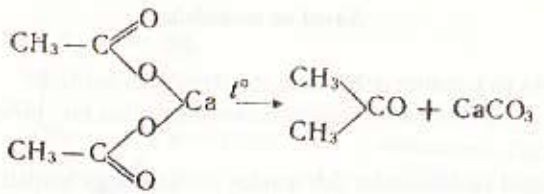
Sirka aldegidi sanoatda juda katta ahamiyatga ega bo'lib, sirka kislotasi, etil spirti, etilatsetat, butil spirti va boshqa ko'plab mahsulotlar olishda ishlatiladi.

Atseton (dimetil keton yoki propanon) $CH_3-CO-CH_3$

O'ziga xos hidli, 56,5°C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik. Suv bilan istalgan nisbatda aralashadi. U sanoatda izopropil spirtini oksidlab, yoki degidrogenlab olinadi:

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + \xrightarrow[250^\circ-400^\circ C]{Cu} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=O + H_2$$

Shuningdek, kalsiy atsetatni quruq haydab ham olinishi mumkin.

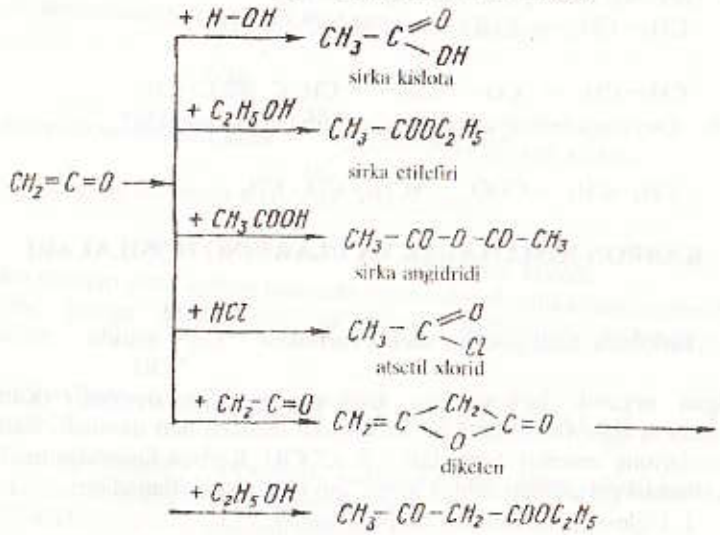


Atseton asosan lak va bo'yoqlarning erituvchisi sifatida, atsetat ipak va kinoplyonkalar ishlab chiqarishda va hokazo maqsadlarda ishlatiladi. Sanoatda atseton 600–700°C da piroliz qilinsa, keten hosil bo'ladi:

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{700^\circ C} CH_4 + CH_2=C=O$$

keten

Keten o'tkir hidli, zaharli gaz, yuqori reaksiyaga kirishish qobiliyatiga ega, lekin ketonlarga xos ko'pgina reaksiyalarga (NH_2OH va $NH_2-NH-C_6H_5$ 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_3H_6O ga to'g'ri keladigan aldegid va ketonlarni tuzilish formulasini yozing va ularni nomlang.
7. Quyidagi reaksiya tenglamalarini va reaksiya sharoitini yozing:
   metan ⟶ metanol ⟶ formaldegid
8. Molekular formulasi $C_6H_{12}O$ bo'lgan ketonlarning hamma izomerlarini yozing va nomlang.
9. Quyidagi reaksiyalarni amalga oshiring:

$$CH_3-CH_2-CHO \longrightarrow CH_3-C\equiv CH$$

$$CH_3-CH_2-CO-CH_3 \longrightarrow CH_3C\equiv C-CH_3$$

10. Quyidagi reaksiyalarni qanday olib borish mumkin?

$$CH_3-CH_2-CHO \longrightarrow CH_3-CO-CH_3$$

KARBON KISLOTALAR VA ULARNING HOSILALARI

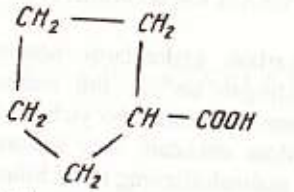
Tarkibida bitta yoki bir nechta karboksil $-C(=O)OH$ guruhi bo'lgan organik birikmalarga *karbon kislotalar* deyiladi. Karbon kislotalarni uglevodorodlarning karboksilli hosilasi deb qaraladi. Karbon kislotalarning umumiy formulasi – R–COOH. Karbon kislotalar tuzilishi va karboksil guruhining soniga 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 $\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}$ oksalat kislota

3. Radikaldagi vodorodlarni har xil funksional guruhlarga almashinishiga qarab kislotalar quyidagicha bo'ladi:

a) oksi- yoki gidroksikislotalar $\begin{matrix}CH_2-COOH\\|\\OH\end{matrix}$ glikol kislota

b) aminokislotalar $\begin{matrix}CH_2-COOH\\|\\NH_2\end{matrix}$ aminosirka kislota

v) aldegido va ketokislotalar $\begin{matrix}O\\\diagdown\\H\end{matrix}\!\!>C-COOH$ glioksil kislota

g) galogenli kislotalar $\begin{matrix}CH_3-CH_2-CH-COOH\\|\\Cl\end{matrix}$ α- xlormoy kislota

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

TO'YINGAN BIR ASOSLI KARBON KISLOTALAR

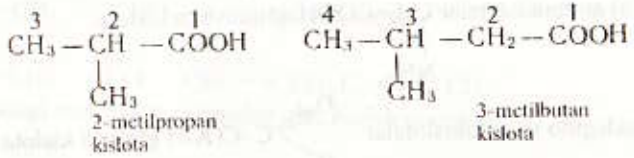
Ularning umumiy formulasi $C_nH_{2n+1}COOH$ bilan ifodalanadi. Karbon kislotalar ham gomologik qatorga ega:

$HCOOH$	chumoli kislota
CH_3-COOH	sirka kislota
CH_3-CH_2COOH	propion kislota
$CH_3-(CH_2)_2COOH$	moy kislota
$CH_3-(CH_2)_3-COOH$	kapron kislota
$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$	palmetin kislota
$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	stearin kislota va h.k.

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.

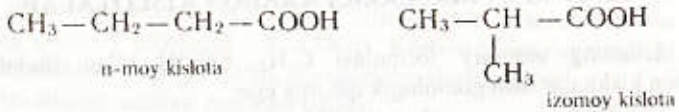
Bir asosli karbon kislotalarni ratsional nomenklaturaga ko'ra nomlashda barcha kislotalarni sirka kislotaning hosilasi deb qaraladi. Masalan $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$ α,α– dimetilsirka kislota.

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:

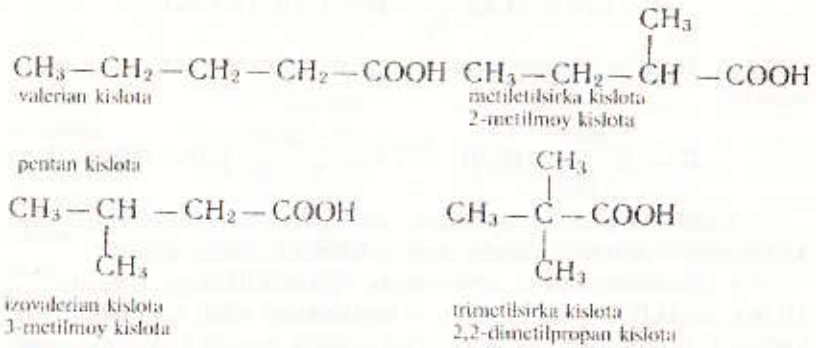


Karbon kislotalarning izomeriyalari xuddi aldegid va ketonlar kabi karboksil guruhi bog'langan uglevodorod radikalining tuzilishiga bog'liqdir.

Organik kislotalarning birinchi uch vakili chumoli HCOOH, sirka CH_3-COOH va propion CH_3-CH_2-COOH kislotalarining izomerlari yo'q. Moy kislotadan boshlab izomerlar mavjud.



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

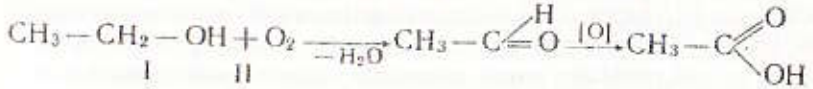


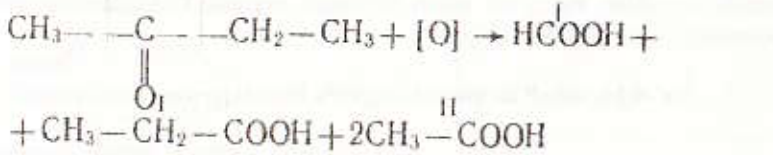
Olinish usullari

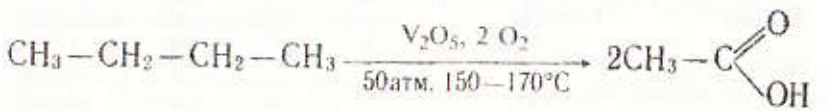
Karbon kislotalar tabiatda sof holda va murakkab efirlar ko'rinishida uchraydilar. Masalan, sof holda chumoli kislotasi qichitqi o'tda va chumolida, sirka kislotasi sirkada uchraydi. Yog' va mumlar tarkibida murakkab efir holida bo'ladilar.

Kimyoviy usullar yordamida quyidagicha olinishi mumkin.

1. Spirt, aldegid, keton va parafinlarni oksidlab olinadi:



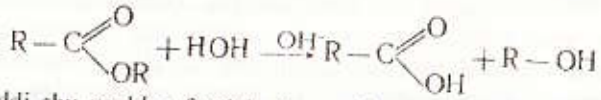




2. Kislotali yoki ishqoriy muhitda kislota nitrillarini gidroliz qilib olish mumkin:

$$R-CN+H_2O \xrightarrow{H^+} R-COOH+NH_3$$

3. Tabiatda uchraydigan murakkab efirlarni gidrolizlab olish mumkin:



Xuddi shu usuldan foydalanib, yog'lardan yuqori molekulali 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:

$$R-CH=CH_2+CO+H_2O \longrightarrow R-CH_2-CH_2-COOH +$$

$$+ R-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-COOH$$

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

$$R-CCl_3+3NaOH \longrightarrow R-COOH+3NaCl+3H_2O$$

Fizik xossalari. Chumoli, sirka va propion kislotalar o'tkir hidli rangsiz suyuqlik bo'lib, suv bilan istalgan nisbatda aralashadilar. Moy kislotadan (C_4) kaprin (C_9) kislotagacha 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.

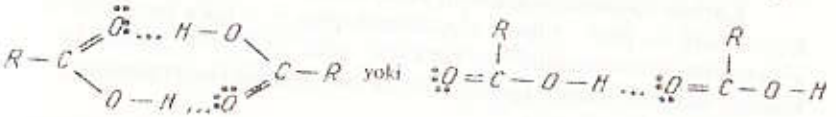
3-jadval

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

Kislotalar	Formulalar	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Solishtirma og'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	$CH_3-(CH_2)_2-COOH$	-7,9	163,5	0,9590	4,81

Izomoy	$CH_3-CH(CH_3)-COOH$	-47	154,5	0,9490	4,84
Valerian	$CH_3(CH_2)_3COOH$	-34,5	187	0,9420	4,82
Izovalerian	$(CH_3)_2CH-CH_2-COOH$	-37,6	176,7	0,9370	4,77
Metiletil sirka	$C_2H_5CH(CH_3)COOH$	0	177	0,930	-
Trimetil- sirka	$(CH_3)_3CHCOOH$	35,5	163	0,9050	5,05
Kapron	$CH_3(CH_2)_4COOH$	-1,5	205,3	0,9290	4,88
Enant	$CH_3(CH_2)_5COOH$	-10	223,5	0,910	4,9
Kapril	$CH_3(CH_2)_6COOH$	16	237,5	0,9100	4,9
Pilargon	$CH_3(CH_2)_7COOH$	12,5	254	0,9060	4,96
Kaprin	$CH_3(CH_2)_8COOH$	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 $CH_3-(CH_2)_3COOH$ 187°C da qaynaydi, izovalerian kislota $(CH_3)_2CH-CH_2-COOH$ 176,7°C da qaynaydi. Karbon kislotalarning suyuqlanish va qaynash temperaturalari uglerod atomlarining soni bir xil bo'lgan spirtlarga qaraganda ancha yuqoriroqdir. Bunga asosiy sabab kislota molekulalarining o'zaro assotsiyalanganligi, ya'ni spirtlarga qaraganda kislotalarda kuchli vodorod boq'lanishning hosil bo'lganligidadir. Natijada, halqasimon yoki chiziqli tuzilishga ega bo'ladi:



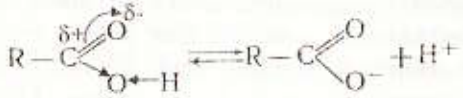
Kislotalarda vodorod bog'lanishning energiyasi 29,3 Kj/mol bo'lsa, spirtlarda bu energiya 12,5–21 kJ/mol ga tengdir.

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

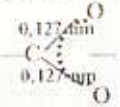
Infraqizil (IQ) spektrda karboksil guruhning dimeri uchun 1720–1700 sm^{-1} oralig'ida keng va intensiv tebranish chiziqlar holida ko'rinadi. Molekulalar orasidagi kuchli vodorod bog'lanish hisobiga keng chiziqli

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

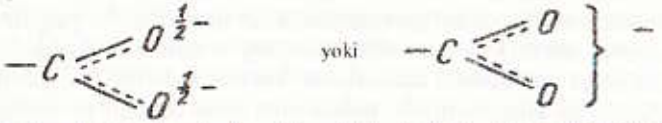
Kimyoviy xossalari. Karbon kislotalarning kimyoviy xossasi karboksil guruh atomlari elektron bulut zichligining siljishiga bog'liq bo'lib, uni quyidagicha tushuntirish mumkin. Karboksil guruhida elektron bulut zichligi elektromanfiy atomga, ya'ni karbonildagi kislorodga siljigan bo'ladi. Natijada vodorod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



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

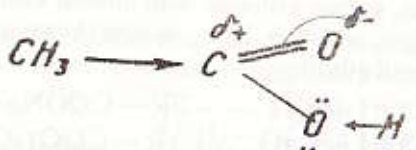


Shunga ko'ra elektron zichligini bir xilda taqsimlanishini quyidagicha ifodalash mumkin:



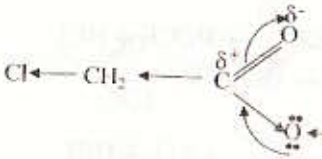
Karbon kislotalarning kuchli yoki kuchsiz kislota ekanligi konstanta ko'rsatkichi — pKa bilan ifodalanadi. pKa = —lgKa bu yerda Ka— kislotaning dissotsialanish ko'rsatkichi. pKa qanchalik kichik bo'lsa, kislota shuncha kuchli bo'ladi. Ba'zi bir organik kislotalarning pKa qiymati quyida berilgan.

Karbon kislotalarning kuchi karboksil guruhi bilan bog'langan atom yoki atomlar guruhiga bog'liqdir. Alkil radikallar +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 radikaldagi vodorod elektromanfiy zaryadga ega bo'lgan galogenga o'rin almashsa, bu holda galogenning soniga va joylashgan o'rniga qarab kislotaning kuchi har xil bo'ladi:

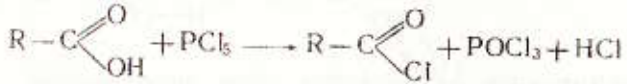


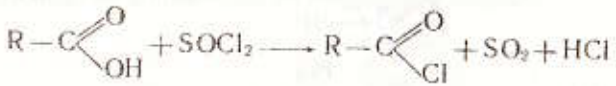
	Pka
H – COOH	3,75
CH_3 – COOH	4,75
CH_2 – COOH | Cl	2,86
Cl_2CH – COOH	1,20
Cl_3C – COOH	0,65
CH_3–CH_2–CH_2–COOH	4,82
CH_3–CH_2–CH–COOH | Cl	2,84
CH_3–CH–CH_2–COOH | Cl	4,06
CH_2–CH_2–CH_2–COOH | Cl	4,52

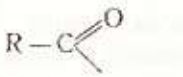
Shunday qilib, karbon kislotalar ham mineral kislotalarga o'xshash metallar va ularning oksidlari bilan, asoslar bilan o'zaro reaksiyaga kirishib, tuzlarni hosil qiladilar:

$$2\ R-COOH + 2Na \longrightarrow 2R-COONa + H_2$$
$$2\ R-COOH + CaO \longrightarrow (R-COO)_2Ca + H_2O$$
$$R-COOH + NaOH \longrightarrow R-COONa + H_2O$$
$$R-COOH + NH_3 \longrightarrow R-COONH_4.$$

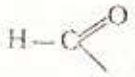
Organik kislotalarga fosforning galogenli birikmalarini yoki tionil xlorid ta'sir qilinsa, kislotadagi gidroksil — OH guruh galogenga o'rin almashib, kislota galogenangidridlarni hosil qiladi:



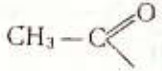




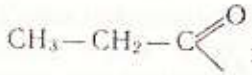
kislota qoldig'i - atsil deb yuritiladi:



formil

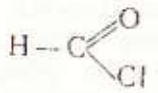


atsetil

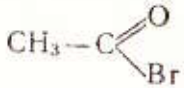


propionil va hokazo.

Galogenangedridlar quyidagicha nomlanadi:



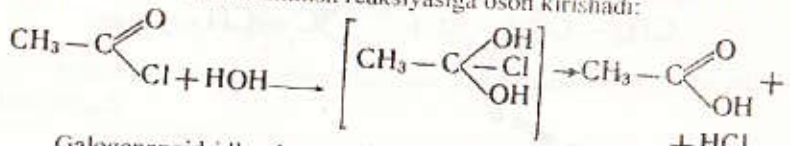
formil xlorid



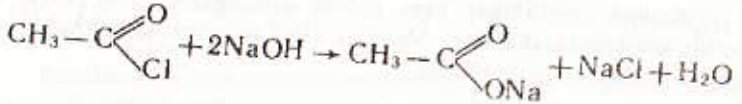
atsetil bromid

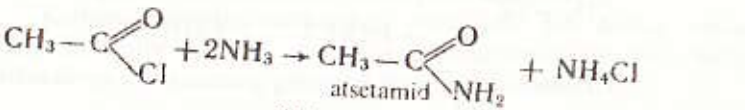
Karbon kislotalarning galogenangidridlari havoda tutaydigan

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

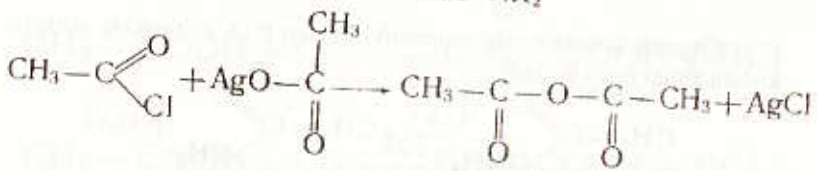


Galogenangidridlarning faolligidan foydalanib, organik birikmalarga atsil guruhi kiritishda foydalaniladi. Kislota qoldig'ining bironta birikmaning tarkibiga kiritilishi «atsillash» reaksiyasi deyiladi. Bu reaksiyalarning hammasi nukleofil almashinish mexanizmi bo'yicha boradi:



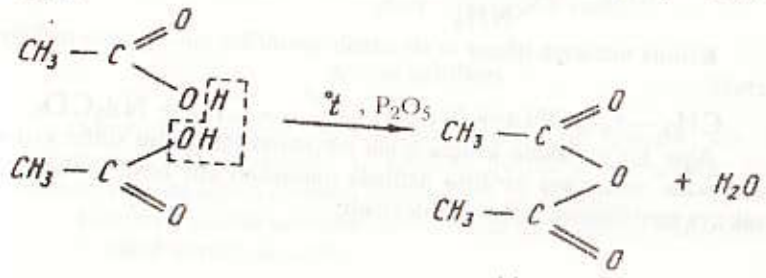


atsetamid



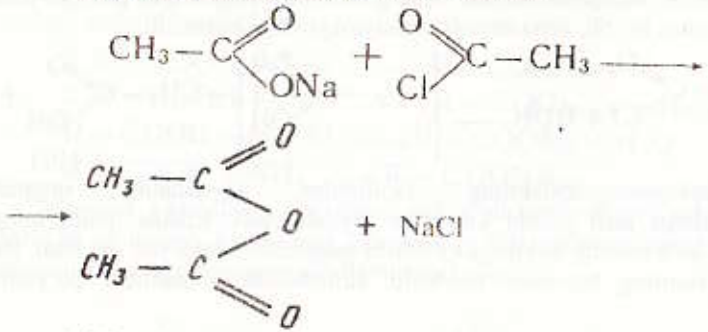
sirka angidrid

Agar ikki molekula kislotadan suv tortib oluvchilar (P_2O_5) ishtirokida bir molekula suv tortib olinsa, shu kislotaning angidridi hosil bo'ladi:

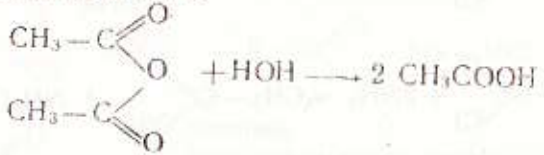


sirka angidrid

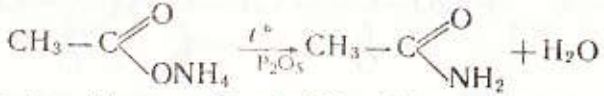
Angidridni yana quyidagicha olish mumkin:



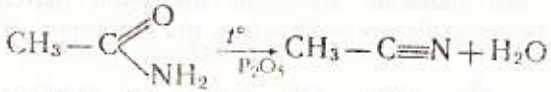
Kislota angidridlari ham kislota xlorangidridiga o'xshash faol bo'lib, atsillashda ishlatiladi. Masalan, sirka angidridi sellulozadan asetat ipagini olishda keng ishlatiladi:



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

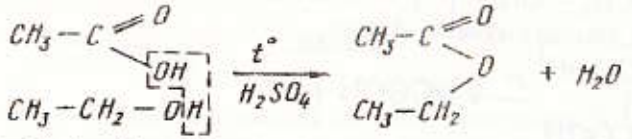


Kislota amidi suv tortib oluvchilar ishtirokida qizdirilsa, kislota nitrili hosil bo'ladi:

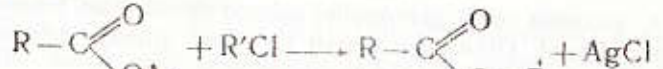


Kislota tuzlariga ishqor ta'sir ettirib, qizdirilsa quyidagicha reaksiya ketadi:

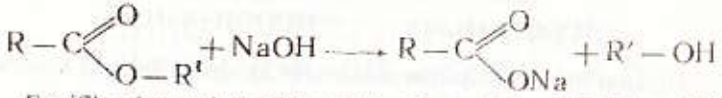
Agar bir molekula kislota bilan bir molekula spirtni sulfat kislota ishtirokida reaksiyaga kiritilsa natijada murakkab efir hosil bo'ladi. Bu reaksiya eterifikasiya reaksiyasi deyiladi:



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

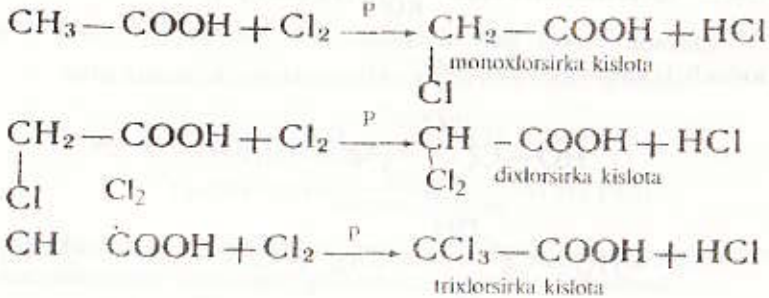


Eterifikatsiya reaksiyasiga teskari boradigan reaksiyaga gidroliz yoki sovunlanish reaksiyasi deyiladi.



Eterifikatsiya reaksiyasida spirtlarning reaksiya kirishish qobiliyati birlamchi spirtdan 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 kislotasi deb yuritiladi.

Kimyoviy usulda laboratoriya sharoitida quyidagicha olish mumkin:

1. Metil spirtini oksidlab:

$$CH_3-OH+[O]\longrightarrow HCOOH+H_2O$$

2. Oksalat kislotasini qizdirib

$$\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}\xrightarrow{t^\circ} HCOOH+CO_2$$

3. Sianid kislotani gidrolizlab:

$$HCN+H_2O\rightarrow HCOOH+NN_3$$

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:

$$CO+NaOH\xrightarrow[0,5\text{-}1,0\ МПа]{100\text{-}105^0C} HCOONa$$

$$HCOONa+H_2SO_4\longrightarrow HCOOH+NaHSO_4$$

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

$$CO+ROH\xrightarrow[3,0\ МПа]{RO^-Na^+,\ 80^0C} HCOOR$$

5. Xloroformni gidrolizlab olish mumkin:

$$HCCl_3+HOH\xrightarrow[KOH]{} HCOOH+3HCl$$

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

$$HO-C(=O)-H+[Ag(NH_3)_2]OH\longrightarrow$$

$$\longrightarrow HO-C(=O)-OH+2Ag+CO_2+H_2O+2NH_3$$

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

$$HCOOH\xrightarrow[H_2SO_4]{t^\circ} CO+H_2O$$

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

$$2HCOONa\xrightarrow{400^0C}\begin{matrix}COONa\\|\\COONa\end{matrix}+H_2$$

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:

$$C_6H_{12}O_6\xrightarrow{achitish}2C_2H_5OH+2CO_2$$

$$C_2H_5OH+[O]\rightarrow CH_3-COOH+H_2O$$

Atsetilendan Kucherov reaksiyasidan foydalanib ham olinadi:

$$HC\equiv CH+HOH\xrightarrow{Hg^{2+}}CH_3-C(=O)-H$$

$$CH_3-C(=O)-H+2[Ag(NH_3)_2]OH\longrightarrow CH_3-COOH+2Ag+3H_2O+NH_3$$

Sirka kislota oksosintez usuli bo'yicha ham sintez qilinadi:

$$CH_2=CH_2+CO+H_2O\xrightarrow[t,P]{Ni(CO)_4}CH_3-CH_2-COOH$$

$$CH_3OH+CO\xrightarrow[200\ atm.\ (2*10^7Pa)]{Ni(CO)_4}CH_3COOH$$

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

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3\xrightarrow[145^\circ C,490\cdot10^4Па]{O_2}2CH_3-COOH$$

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, xlorsirka 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°C va 69,4°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:

$$2C_{17}H_{35}COONa + CaCl_2 \longrightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2Ca + 2NaCl$$

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:

$CH_2=CH-COOH$ akril kislota

$CH_2=C(CH_3)-COOH$ metakril kislota

$CH_3-CH=CH-COOH$ kroton kislota

$CH_3-(CH_2)_7CH=CH-(CH_2)_7COOH$ olein kislota

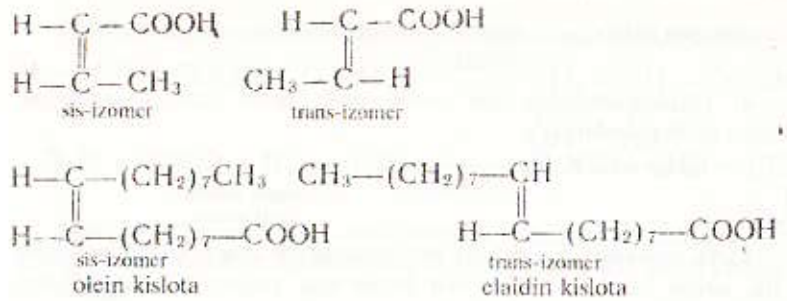
Izomeriyasi. Bir asosli to'yinmagan kislotalarning izomeri xuddi to'yinmagan etilen qatoridagi uglevodorodlarnikiga o'xshash bo'lib, akril $CH_2=CH-COOH$ kislotada izomer yo'q. Lekin, to'rtta uglerodli to'yinmagan kislotada uchta izomeri bor.

$CH_2=CH-CH_2-COOH$ vinilsirka kislota

$CH_3-CH=CH-COOH$ kroton kislota

$CH_2=C(CH_3)-COOH$ metakril kislota

Kroton kislota va unga o'xshash qo'sh bog'i 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:

$CH_3-CH=CH-COOH$ buten-2 kislota, kroton kislota

$CH_2=CH-CH_2-COOH$ buten-3 kislota, vinilsirka kislota

Olinish usullari

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

Masalan:

1. To'yinmagan spirt va aldegidlarni oksidlab olinadi:

$$CH_2=CH-CH_2-OH + [O] \xrightarrow[-HOH]{} CH_2=CH-C(=O)H +$$

$$+ [O] \rightarrow CH_2=CH-C(=O)OH$$

2. To'yinmagan nitrillarni gidrolizlab olish mumkin:

$$CH_2=CH-CH_2-C\equiv N + HOH \rightarrow$$

vinilsirka kislota nitrili

$$\rightarrow CH_2=CH-CH_2-COOH + NH_3$$

vinilsirka kislota

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

$$CH_3-CHBr-COOH + KOH \rightarrow CH_2=CH-COOH + KBr + H_2O$$

2-brompropan kislota — spirtli eritma — akril kislota

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

$$CH_2(OH)-CH_2-COOH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2=CH-COOH + H_2O$$

propen kislota
akril kislota

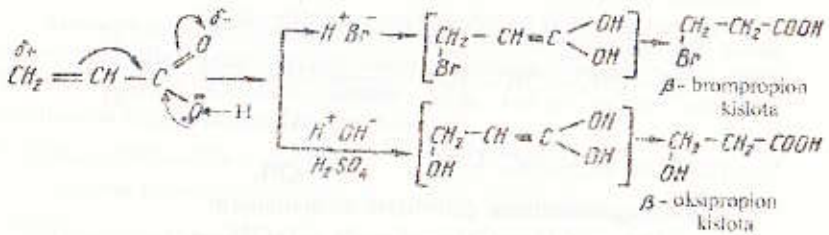
Fizik xossalari. Ko'pchilik to'yinmagan bir asosli kislotalar suyuq bo'lib, suvda yaxshi eriydi, o'tkir hidga ega, yuqori molekulalari esa moysimon va kristall holda bo'ladi.

Kimyoviy xossalari. To'yinmagan kislotalar to'yingan kislotalarga o'xshash kimyoviy reaksiyaga kirishadi, ya'ni ular tuzlar, angidridlar, 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:

$$CH_2=CH-COOH + H_2 \xrightarrow[Pt\ (platina)]{Ni} CH_3-CH_2-COOH$$

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:

$$CH_2=CH-COOH + Br_2 \rightarrow CH_2Br-CHBr-COOH$$

α,β - dibrompropan kislota

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

$$CH_2=CH-COOH + O + H_2O \xrightarrow{KMnO_4} CH_2(OH)-CH(OH)-COOH$$

α,β dioksipropan kislota

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

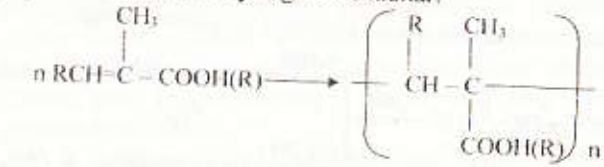
$$CH_3-CH=CH-COOH + [O] \rightarrow$$

kroton kislota

$$CH_3-COOH + HOOC-COOH$$

sirka kislota — oksalat kislota

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



Ayrim vakillari

$CH_2=CH-COOH$ 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:

а) $CH_2-CH_2 + HCN \longrightarrow HOCH_2-CH_2-CN + H_2O \xrightarrow{-NH_3} CH_2-CH_2-COOH \xrightarrow[-H_2O]{t^\circ}$

β-oksipropion kislota nitrili

OH

$\longrightarrow CH_2=CH-COOH \xrightarrow{CH_3OH} CH_2=CH-COOCH_3$

akril kislota — metilakrilat

б) $CH\equiv CH + HCN \longrightarrow CH_2=CH-CH \xrightarrow[-NH_3]{+H_2O} CH_2=CH-COOH \xrightarrow{+CH_3OH}$

$\longrightarrow CH_2=CH-COOCH_3$

v) oksosintez

$$CH\equiv CH + CO + H_2O \xrightarrow[p,\,^0t]{Ni(CO)_4} CH_2=CH-COOH$$

$$CH\equiv CH + CO + CH_3OH \xrightarrow[p,\,^0t]{Ni(CO)_4} CH_2=CH-COOCH_3$$

Metakril kislota $CH_2=C(CH_3)-COOH$ o'tkir hidli suyuqlik.

160^0C da qaynaydi, atsetonga sianid kislota ta'sir ettirib olinadi:

$$CH_3-C(CH_3)=O + HCN \rightarrow CH_3-C(CH_3)(OH)-CN \xrightarrow{H_2SO_4} \begin{cases} \xrightarrow{+HOH} CH_2=C(CH_3)-COOH + (NH_4)_2SO_4 \\ \xrightarrow{CH_3OH} CH_2=C(CH_3)-COOCH_3 + (NH_4)_2SO_4 \end{cases}$$

metilmetakrilat

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

$$n\,CH_2=C(CH_3)-COOCH_3 \longrightarrow \left[-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-\right]_n$$

Kroton kislota — $CH_3-CH=CH-COOH$—kristall modda bo'lib, uni ikki xili mavjuddir: kroton kislota (trans-shakli $T_{suyuq}=72^0C$) va izokroton kislota (sis-shakli $T_{suyuq}=172^0C$). Sis shakli beqaror bo'lib, osonlikcha trans holatga o'tadi (pKa=4,70). Ikkalasini ham gidrogenlasak, moy kislotasi hosil bo'ladi:

$$CH_3-CH=CH-COOH + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3-CH_2-CH_2-COOH$$

moy kislota

Olein kislota $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ ikki xil fazoviy ko'rinishda bo'ladi, sis-izomeri $+14^0C$ da suyuqlanadi, trans-izomeri elaidin kislota deyilib, $+52^0C$ da suyuqlanadi. Olein kislota tabiatda asosan o'simlik moylari—zaytun moyida 75—85%, bodom moyida 77%, paxta moyida 30—35% bo'ladi. Olein kislotani vodorod bilan to'yintirsak, yuqori molekulali yog' kislota — stearin kislota hosil bo'ladi:

$$C_{17}H_{33}COOH + H_2 \xrightarrow{Ni} C_{17}H_{35}COOH$$

olein kislota — stearin kislota

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

Linol kislota $CH_3-(CH_2)_4CH=CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_7-COOH$ 5^0C da suyuqlanadi, 230^0C 15 mm c.u.da qaynaydi. Glitserin bilan murakkab efirlar holida o'simlik moylari tarkibida uchraydi. Linol kislotaning 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 kislota)

$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$

rangsiz moysimon suyuqlik, 11^0C da suyuqlanadi.

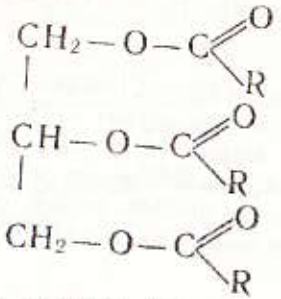
Glitserin bilan hosil qilgan murakkab efirlari zig'ir moyida uchraydi. Ular ham lak va bo'yoq olishda ishlatiladi.

Eleostearin kislota

$CH_3-(CH_2)_3CH=CH-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$—sis-shaklining suyuqlanish harorati 48-49°C, trans-shakliniki esa 71^0C dir. Asosan tabiatda tung yog'i tarkibida 80—85% miqdorida triglitserid ko'rinishida uchraydi.

YOG'LAR, MOYLAR, MUMLAR

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



Yog' va moylar tarkibida asosan yuqori molekulali yog' kislotalardan palmetin — $C_{15}H_{31}COOH$, stearin — $C_{17}H_{35}COOH$, araxin — $C_{19}H_{39}$—COOH, olein – $C_{17}H_{33}COOH$, linol — $C_{17}H_{31}COOH$, linolen $C_{17}H_{29}COOH$ 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 kislotadan tashkil topgan triglitserid 30—35% ni, linol kislotadan 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.

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

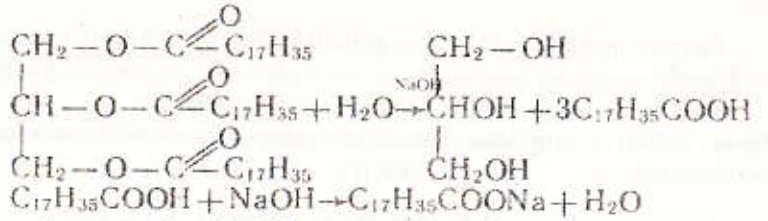
yog'— 39,71 kJ

oqsil (go'sht)—20,9 kJ

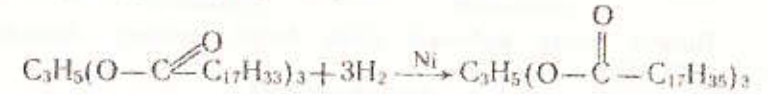
uglevodlar — 16,72 kJ.

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

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 «yog' soni» keltirilgan:

Sariq' moyda «J_2 soni»—26 dan 38 gachu

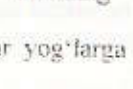
Mol yog'ida «J_2 soni»—38 dan 46 gacha

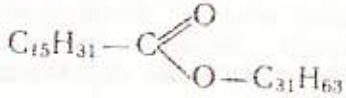
Paxta moyida «J_2 soni» — 100,5 dan 120 gacha

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 molekulali karbon kislotalar bilan yuqori molekulali bir atomli spirtlarning eterifikatsiyasidan hosil bo'lgan murakkab efirdir, ularning umumiy formulasi  . Ular yog'larga o'xshash, ammo tuzilishi jihatidan farq qiladilar. Mumlar tarkibida «C» atomlari soni 16 dan 30 gacha bo'lishi mumkin. Masalan, asalari mumi — palmitin kislotaning miritsil efiri bo'lib, quyidagi tuzilishga ega:



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

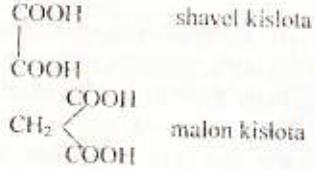
$R_1–CH_2–O–CO–R_2+NaOH \rightarrow R_1–CH_2–OH+R_2COONa$

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 $C_nH_{2n}(COOH)_2$

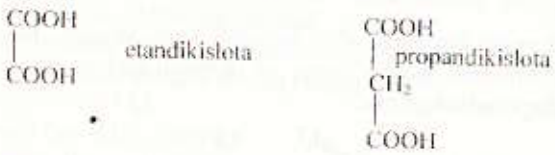
Masalan:



$HOOC–(CH_2)_2–COOH$	qahrabo kislota
$HOOC–(CH_2)_3–COOH$	glutar kislota
$HOOC–(CH_2)_4–COOH$	adipin kislota
$HOOC–(CH_2)_5–COOH$	pimelin kislota
$HOOC–(CH_2)_6–COOH$	po'kak kislota
$HOOC–(CH_2)_7–COOH$	azelain kislota
$HOOC–(CH_2)_8–COOH$	sebatsin kislota

Bu kislotalar trivial nomenklatura bo'yicha nomlanadi.

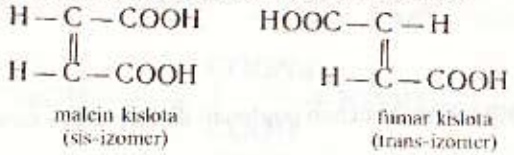
Sistematik nomenklaturaga ko'ra to'yingan uglevodorodlar nomiga «dikislota» so'zi qo'shib o'qiladi. Masalan:



HOOC—CH=CH—COOH etilen - 1,2-dikarbon kislota yoki buten – 2-dikislota.

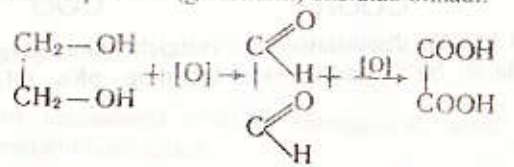
To'yingan dikarbon kislotalarning izomerlari karboksil guruhi bog'langan uglevodorod zanjirining tuzilishiga qarab, to'yinmagan

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

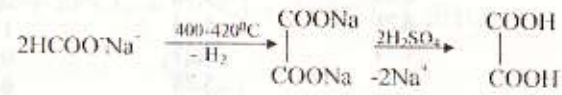


Olinish usullari

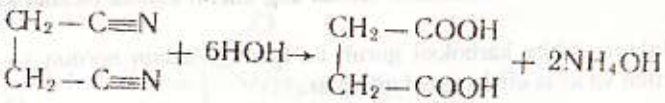
1. Ikki atomli spirtlarni (glikollarni) oksidlab olinadi:



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

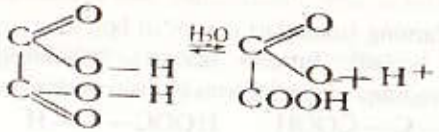


3. Dinitrillarni gidrolizlab, dikarbon kislotalarni olish mumkin. Buning uchun oldin galogenli birikmadan dinitril olinadi:

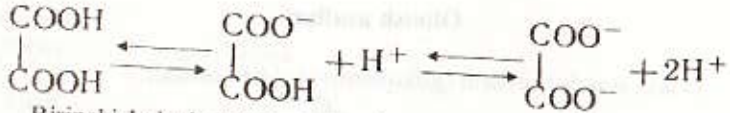


Fizik xossasi. Ikki asosli kislotalarning hammasi qattiq kristall modda bo'lib, suvda yaxshi eriydi. Molekular massasi ortishi bilan ularning suvdagi eruvchanligi kamayadi. Ularning suyuqlanish temperaturasi 100°C dan yuqori, faqat glutar kislota 97,5°C da suyuqlanadi.

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:



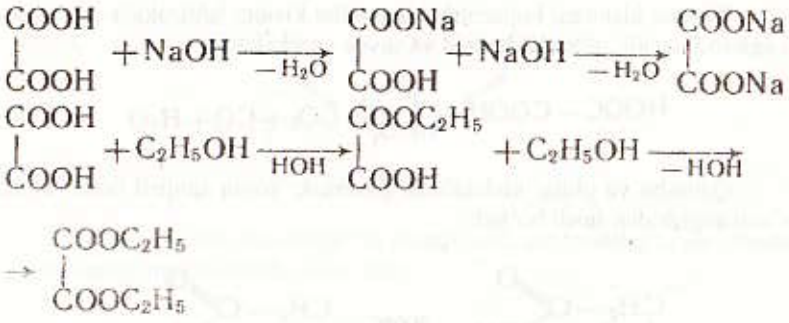
Birinchi holatda dissotsiatsiya ko'rsatgichi ikkinchisiga qaraganda yuqoriroq. Ba'zi bir dikarbon kislotalarning pKa (H_2O) qiymati quyidagicha:

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

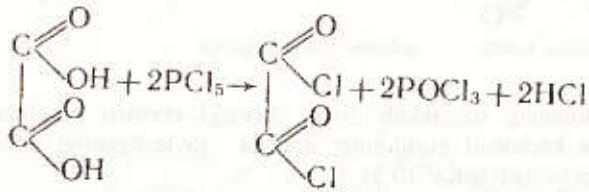
Demak, dikarbon kislotalar ichida eng kuchli kislota oksalat kislota ekan.

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

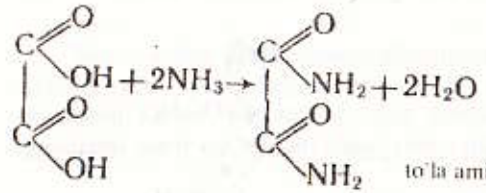
nordon tuz — o'rta tuz — nordon efir — o'rta efir



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:

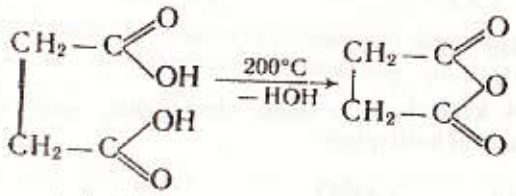
$$HOOC-COOH \xrightarrow{200^\circ C} HCOOH + CO_2$$

$$HOOC-CH_2-COOH \xrightarrow{150^\circ C} CH_3-COOH + CO_2$$

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

$$HOOC-COOH \xrightarrow[H_2SO_4]{t^\circ} CO_2 + CO + H_2O$$

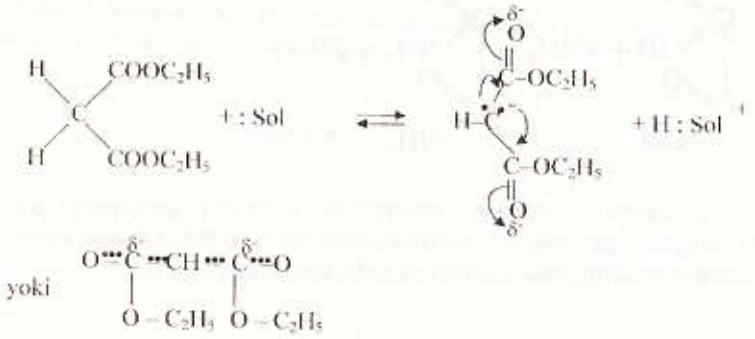
Qahrabo va glutar kislotalarni qizdirsak, yopiq zanjirli besh va olti a'zoli angidridlar hosil bo'ladi:

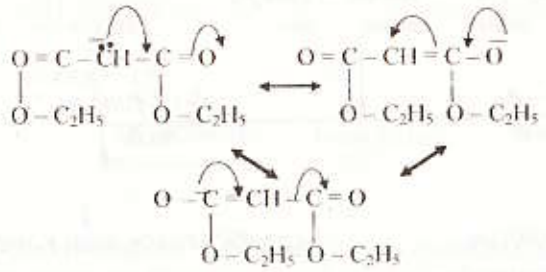


qahrabo kislota qahrabo kislota angidridi

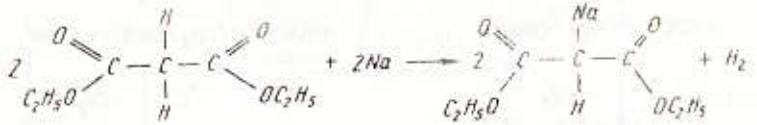
Malon kislotaning murakkab dietil efiridagi metilen guruhdagi vodorodlar ikkita karboksil guruhining orasida joylashganligi uchun ancha harakatchan bo'ladi (pKa=13,5):

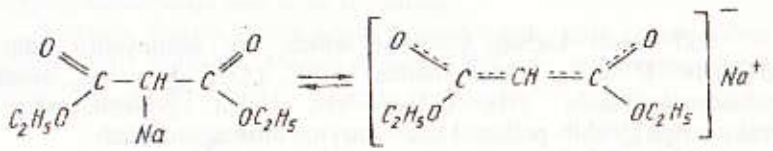
Uning molekulasi faol metilen guruhiga ega bo'lganligi sababli C–H kislota xossasini namoyon etadi va erituvchi ta'sirida barqaror karbanion hosil qiladi:



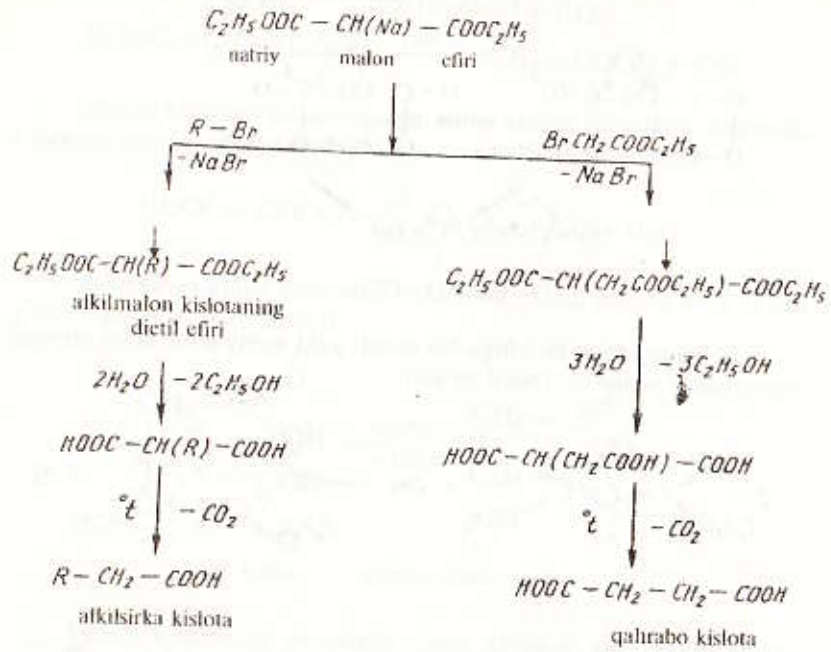


Shuning uchun bu efirga Na metali yoki natriy etilat ta'sir ettirsak, uning natriy malon efiri hosil bo'ladi:





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 kislotadir. U qattiq kristall modda bo'lib, 153°C da eriydi, asosan geksametilendiamin $NH_2-(CH_2)_6-NH_2$ bilan polikondensatsiya reaksiyasiga kirishib, poliamid tola — neylon olishda ishlatiladi:

$$n\,HOOC-(CH_2)_4-COOH + n\,H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \xrightarrow[2nH_2O]{} (-CO-(CH_2)_4-CONH-(CH_2)_6-NH-)_n$$

neylon - 6,6

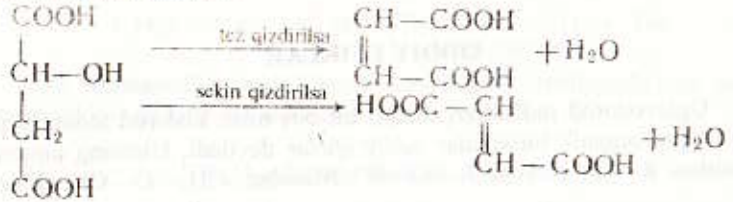
To'yinmagan ikki asosli karbon kislotalar ichida eng ahamiyatlisi butendikislota bo'lib, uning 3 ta izomeri bor:

1) $CH_2=C(COOH)-COOH$ metilen malon kislota

2) $CH(COOH)=CH(COOH)$ malein kislota
sis-izomer

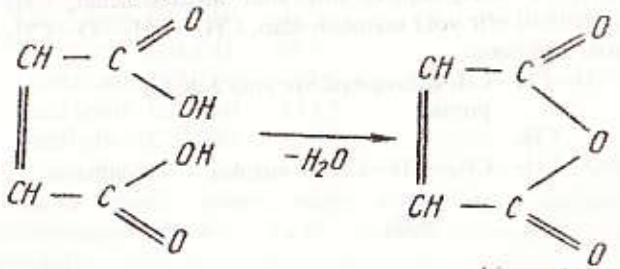
3) $HOOC-CH=CH-COOH$ fumar kislota
trans-izomer

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 kislotani olma kislotadan olish mumkin:



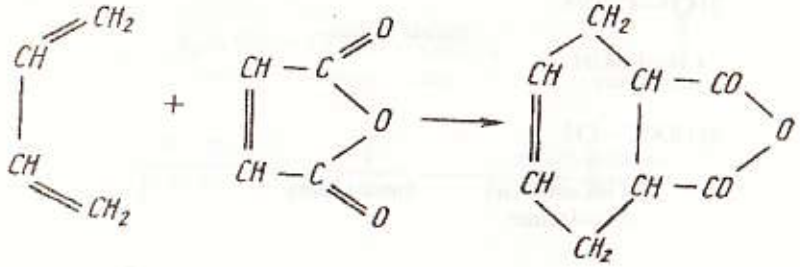
Sis- va trans-izomerlar butendikislotalar uchun xos bo'lib, uning kimyoviy xususiyatiga ham ta`sir ko'rsatadi.

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



malein angidridi

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



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

ODDIY EFIRLAR

Uglevodorod radikallari 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'. Macalan, $CH_3—O—CH_3$ dimetil efir.

Nomenklaturasi va izomeriyasi. Ratsional nomenklaturaga ko'ra oddiy efirlar uglevodorod radikallari 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, $CH_3—O—CH_3$ dimetil efir yoki metoksimetan; $CH_3—O—CH_2—CH_3$ metiletil efir yoki metoksi- etan, $CH_3—CH_2—O—CH_2—CH_3$ dietil efir yoki etoksietan.

$C_2H_5—O—CH(CH_3)—CH_3$ etilizopropil efir yoki 2-etoksi-propan

$CH_3—O—CH_2—CH_2—CH(CH_3)—CH_3$ 1- metoksi — 3-metilbutan

Agar oddiy efirdagi radikallar bir xil bo'lsa, unda «di» qo'shimchasi tushirib qoldiriladi. Masalan, $C_2H_5—O—C_2H_5$ etil efir.

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

$CH_3—O—CH_2—CH_2—CH_3$ metilpropil efir
$CH_3—CH_2—O—CH_2—CH_3$ dietil efir
$CH_3—O—CH(CH_3)_2$ metilizopropil efir

Olinish usullari

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

1. Spirtlarni konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida degidrotasiyalab olinadi:

$$C_2H_5—OH + HO—C_2H_5 \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} C_2H_5—O—C_2H_5$$

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

$$CH_3J + Na—OC_2H_5 \rightarrow \underset{\text{metilyetil yefir}}{CH_3—O—C_2H_5} + NaJ$$

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

$$2C_nH_{2n+1}X + Ag_2O \rightarrow (C_nH_{2n+1})_2O + 2AgX$$

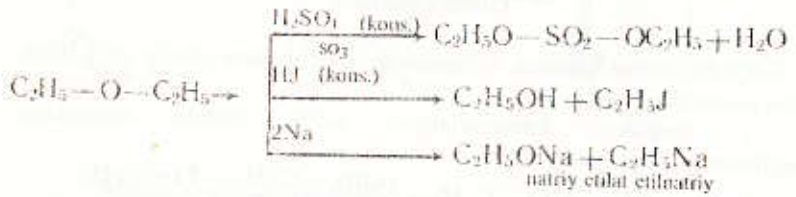
Fizik xossasi. Dimetil va metiletil efirlar oddiy sharoitda gaz bo'lib, qolganlari rangsiz suyuqlikdir. Ularning qaynash temperaturasi molekular massasi teng bo'lgan spirtlarnikidan past bo'ladi:

Masalan.	qaynash temperaturasi, °C
Metil spirti CH_3OH	64,3
Etil spirti C_2H_5OH	78,3
Dimetil efir $(CH_3)_2O$	-24
Butil spirti C_4H_9OH	117,7
Dietil efir $(C_2H_5)_2O$	35,6

Bunga asosiy sabab, oddiy efirlarning molekulalari o'zaro assotsilanmaganligidadir. Ya'ni ularda vodorod bog'larining yo'qligidadir.

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 metali, PCl_5 va suyultirilgan mineral kislotalar bilan reaksiyaga kirishmaydi. Lekin konsentrlangan kislotalar (H_2SO_4, HJ) bilan

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



Ayrim vakillari

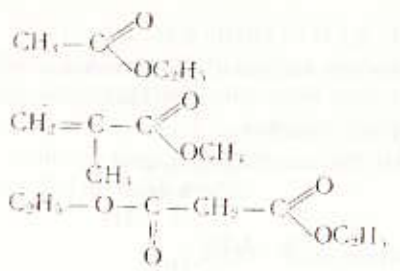
Oddiy efirlar ichida eng ahamiyatlisi dietil efir $C_2H_5—O—C_2H_5$ bo'lib, uni etil efir, oltingugurt efiri, tibbiyot efiri yoki oddiygina qilib, «efir» deb yuritiladi. Bu efir o'ta qo'zg'aluvchan, oson alangalanuvchan suyuqlik bo'lib, o'ziga xos o'tkir hidga ega. 35,6°C da qaynaydi. Uning bug'i havodan 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 $(CH_3)_2CH—O—CH(CH_3)_2$ suyuqlik bo'lib, 67,5°C da qaynaydi. Asosan avtomobil yoqilg'isiga antidetanator modda sifatida qo'shiladi.

MURAKKAB EFIRLAR

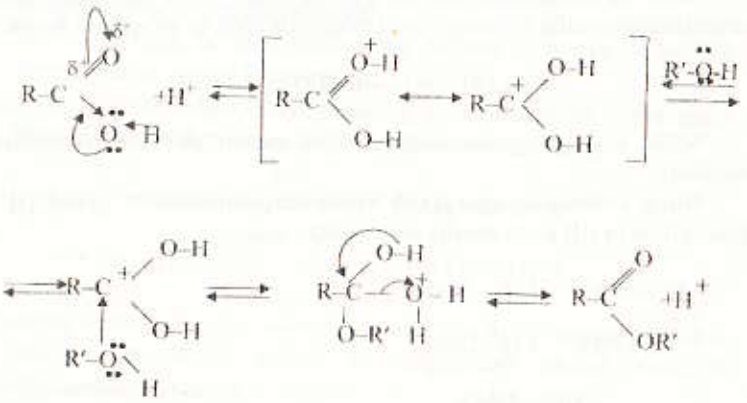
Murakkab efirlarni kislotalardagi bitta vodorod o'rniga uglevodorod radikali almashgan deb qarash mumkin. Yoki murakkab efirlar deb spirtlar bilan kislotalarning o'zaro eterifikatsiya reaksiyasidan hosil bo'lgan organik birikmalarga aytiladi. Murakkab efirlar quyi va yuqori molekulali, to'yingan va to'yinmagan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



$CH_3—ONO$ metilnitrit
$C_2H_5—O—NO_2$ etilnitrat

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 kislotaning tuzilishiga bog'liqdir.

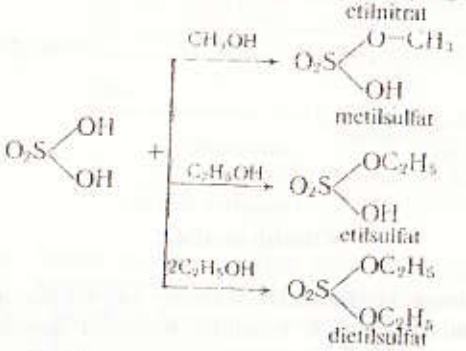
Bir xil kislotani birlamchi spirt bilan eterifikatsiya reaksiyasi tezligi ikkilamchi spirt bilan boradigan reaksiya tezligidan ikki marta va uchlamchi spirt bilan boradigan reaksiya tezligidan bir necha marotaba yuqoridir. Bir xil spirt bilan kislotalarning eterifikatsiya reaksiyasi tezligi quyidagichadir:

$$R{-}CH_2{-}COOH > R_2CH{-}COOH > R_3C{-}COOH$$

Spirtlar faqat organik karbon kislotalar bilan murakkab efir hosil qilmasdan, balki mineral kislotalar bilan ham eterifikatsiya reaksiyasiga kirishib, murakkab efir hosil qilishi mumkin:

$$C_2H_5OH + HONO_2 \rightarrow C_2H_5ONO_2 + H_2O$$

etilnitrat

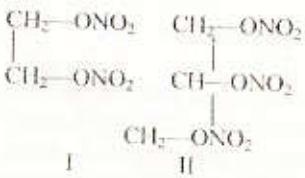


Metil va etilsulfatlar nordon efir deyiladi. O'rta efir olish uchun konsentrlangan sulfat kislotaga mo'l miqdorda spirt ta'sir ettirish kerak:

$$2C_2H_5OH + SO_3 \rightarrow (C_2H_5O)_2SO_2 + H_2O$$

Sulfat kislotaning murakkab efirlari asosan alkillash reaksiyasida ishlatiladi.

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



I II

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:

$$8C_3H_5(ONO_2)_3 \xrightarrow{t^\circ} 12N_2 + 24CO_2 + 2O_2 + 20H_2O$$

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 keltirng.
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 $C_5H_{10}O_2$ bo'lgan kislotaning hamma izomerlarini tuzilish formulalarini yozing va nomlang.
7. Quyidagi qator reaksiyalarni bajaring, amalga oshirish uchun zarur bo'lgan reagentlarni va reaksiya tenglamalarini yozing.

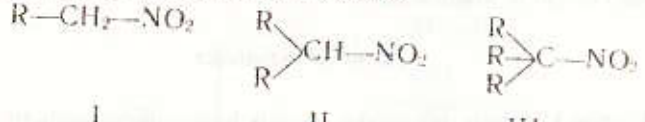
$$CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2OH \longrightarrow CH_3{-}CH_2Br \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3 - CH_2 - CN \longrightarrow CH_3 - CH_2 - COOH$$

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

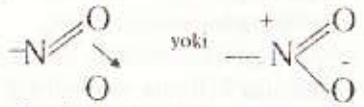
NITROBIRIKMALAR

Uglevodorodlardagi bitta yoki bir nechta vodorod o'rniga nitro guruh — NO_2 ning almashinishidan hosil bo'lgan birikmalarga nitrobirikmalar deyiladi. Ular ham birlamchi /I/, ikkilamchi /II/ va uchlamchi /III/ bo'lishlari mumkin. Masalan:

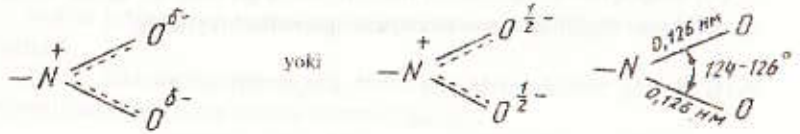


I II III

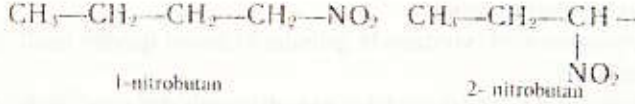
Guruhi azot bilan birikkan kislorod atomining biri qo'sh bog' bilan ikkinchisi esa yarim qutblangan (semipolyar) bog' bilan bog'langandir, ya'ni:



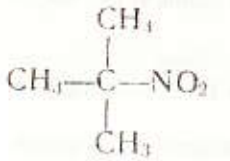
Tekshirishlar shuni ko'rsatdiki, ikkala kislorod azot atomiga nisbatan bir xil masofada joylashgan va manfiy zaryadlar ikkala kislorod atomiga teng taqsimlangan ekan. Demak, nitroguruhning tuzilishini quyidagicha ifodalash mumkin:



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



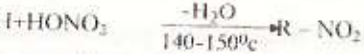
1-nitrobutan 2- nitrobutan



uchlamchi nitrobutan yoki
2-metil – 2 - nitropropan

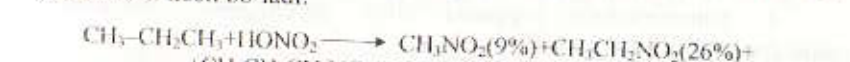
Olinish usullari

1. 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:

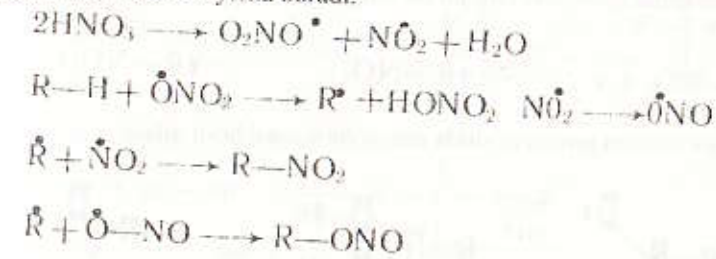


To'yingan uglevodorodlarni gaz fazada nitrallash X.Gess (1930) tomonidan amalga oshirilgan. Alkan bilan azot kislotaning pari maxsus reaktorlarda 420-480°C da 0,2-2 sek. atrofida olib boriladi va reaksiya aralashmasi sovutiladi. Metan nitrolansa, nitrometan hosil bo'ladi.

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



Reaksiya natijasida nitrobirikma bilan bir qatorda alkil nitrit RO—NO ham hosil bo'lali. 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):

$$CH_3—CH_2—Br+AgNO_2 \rightarrow CH_3—CH_2—NO_2+CH_3—CH_2—ONO+AgBr$$

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

$$CH_3—CH_2—\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}—COOH + KNO_2 \xrightarrow[-KCl]{} CH_3—CH_2\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}—$$

$$—COOH \xrightarrow[-CO_2]{t} CH_3—CH_2—CH_2—NO_2$$

1-nitropropan

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 IQ-spektr to'lqinidan foydalanish mumkin. IQ - spektrida NO_2 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.

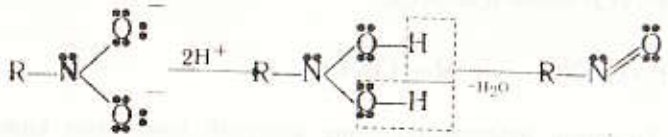
1. Nitrobirikmalar vodorod bilan qaytarilganda, birlamchi aminobirikmalar hosil bo'ladi:

$$R—NO_2 + 3H_2 \xrightarrow{Ni} R—NH_2 + 2H_2O$$

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:

$$R—NO_2 + \bar{e} \longrightarrow (R—NO_2)^- \xrightarrow{+e^-} (R—NO_2)^{2-}$$

Bu dianion proton ta'sirida nitrozobirikmani hosil qiladi.



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

$$R—CH_2—N=O \longrightarrow R—CH=N—OH$$

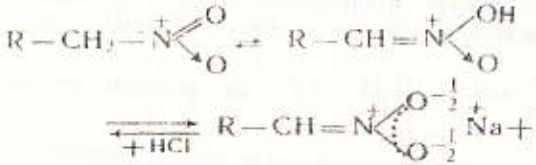
Nitrozobirikma qaytarilish jarayonida oldin gidroksil amin, so'ngra alkilamin hosil qiladi:

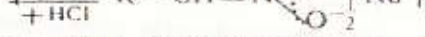
$$R—N=O \xrightarrow[2H^+]{2e^-} R—\underset{\underset{H}{|}}{N}—OH \xrightarrow[2H^+]{2e^-} R—NH_2 + H_2O$$

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

$$R—O—N=O+H_2 \longrightarrow R—OH+NH_2OH$$

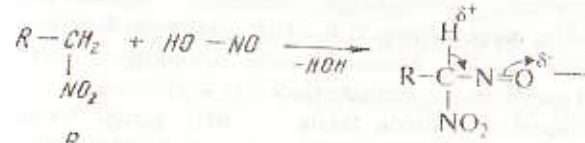
2. Birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalardagi α-holatdagi vodorodlar ishqorlar bilan tuzlar hosil qiladi:



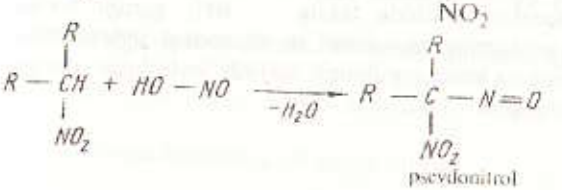


Shuning uchun nitrobirikmalarni psevdokislotalar deyiladi. pKa=4—5 ga teng.

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



nitrol kislota



psevdonitrol

Uchlamchi nitrobirikmalar nitrit kislota bilan reaksiyaga

kirishmaydi.

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

$$CH_3—CH_2—NO_2 + Br_2 \xrightarrow{KOH} \underset{\underset{Br}{|}}{CH_3—CH—NO_2} + KBr + H_2O$$

α-bromnitroetan

Ayrim vakillari

Nitrometan $CH_3—NO_2$ rangsiz suyuqlik, 101,2°C da qaynaydi. Erituvchi sifatida ishlatiladi. Ketenga konsentrlangan nitrat kislota ta'sir ettirib olinadi.

$$CH_2=C=O + HNO_3 \longrightarrow \underset{\underset{NO_2}{|}}{CH_2—C}\overset{O}{\underset{OH}{<}} \xrightarrow{t^0}$$

$$\longrightarrow CH_3—NO_2 + CO_2$$

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

Nitroetan $C_2H_5—NO_2$ suyuqlik 114°C da qaynaydi, erituvchi sifatida ishlatiladn.

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— $>NH_2$ guruhini *amino*, >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:

$CH_3—NH_2$ metilamin

$CH_3—NH—C_2H_5$ metil etil amin

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2$ butilamin 1-aminobutan

$CH_3—CH_2—\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}—CH_3$ 2-aminobutan (ikkilamchi butilamin)

$H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$ 1,2-diaminoetan (etilendiamin)

$CH_3—\underset{\underset{CH_3—CH—CH_3}{|}}{N}—CH_2—CH_3$ metiletilizopropilamin

Olinish usullari

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

$$R—NO_2 + 3H_2 \xrightarrow{Ni} R—NH_2 + 2H_2O$$

$$CH_3—CN + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3—CH_2—NH_2$$

$$CH_3—NC + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3—NH—CH_3$$

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

$$\overset{\delta^+}{CH_3}—\overset{\delta^-}{J} + :NH_3 \longrightarrow [CH_3—\overset{+}{N}H_3]J \xrightleftharpoons{NH_3} CH_3—\ddot{N}H_2 + \overset{+}{N}H_4J^-$$

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

$$CH_3—NH_2 + CH_3J \longrightarrow [(CH_3)_2\overset{+}{N}H_2]J \xrightleftharpoons{NH_3} (CH_3)_2\ddot{N}H + \overset{+}{N}H_4J^-$$

Reaksiyani davom ettirsak, uchlamchi aminobirikma olish mumkin:

$$(CH_3)_2NH + CH_3J \longrightarrow [(CH_3)_3\overset{+}{N}H]J \xrightarrow{:NH_3} (CH_3)_3N: + \overset{+}{N}H_4J^-$$

3. Spirtlarga ammiak ta'sir ettirib olinadi:

$$C_2H_5—OH + NH_3 \xrightarrow{300^0C,\ Al_2O_3} C_2H_5NH_2 + H_2O$$

$$C_2H_5—NH_2+C_2H_5OH \longrightarrow (C_2H_5)_2NH+H_2O$$

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

$$CH_3—C(=O)—NH_2 + NaOBr + 2NaOH \longrightarrow CH_3—NH_2 + Na_2CO_3 + NaBr + H_2O$$

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

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

$$NH_3+HCl \longrightarrow NH_4^+Cl^-$$

$$CH_3—NH_2+HCl \longrightarrow [CH_3—\overset{+}{N}H_3]\overset{-}{Cl}$$

$$(CH_3)_2NH+HJ \longrightarrow [(CH_3)_2\overset{+}{N}H_2]J^-$$

$$(CH_3)_3N+HJ \longrightarrow [(CH_3)_3\overset{+}{N}H]J^-$$

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

$$CH_3—NH_2+H_2SO_4 \longrightarrow CH_3—\overset{+}{N}H_3\ HSO_4^- \text{ nordon tuz}$$

$$2CH_3NH_2+H_2SO_4 \longrightarrow (CH_3—\overset{+}{N}H_3)_2SO_4^{2-} \text{ o'rta tuz}$$

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

$$CH_3—NH_2+HONO \longrightarrow \underset{\text{metil spirti}}{CH_3—OH}+N_2+H_2O$$

$$(CH_3)_2NH+HONO \longrightarrow \underset{\substack{\text{nitrozobirikma}\\ \text{(dimetilnitrozoamin)}}}{(CH_3)_2N—NO}+H_2O$$

$$(CH_3)_3N+HONO \longrightarrow \underset{\substack{\text{nitrit kislotaning}\\ \text{trimetilammoniyli tuzi}}}{(CH_3)_3NHNO_2}$$

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

$$CH_3—NH_2+R—C(=O)—Cl \longrightarrow R—C(=O)—NH—CH_3 + HCl$$

$$(CH_3)_2NH+R—C(=O)—Cl \longrightarrow R—C(=O)—N(—CH_3)—CH_3 + HCl$$

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

$H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$ etilen diamin (dimetilendiamin)
$H_2N—(CH_2)_3—NH_2$ trimetilendiamin
$H_2N—(CH_2)_4—NH_2$ tetrametilendiamin
$H_2N—(CH_2)_6—NH_2$ geksametilendiamin

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

$$Br—CH_2—CH_2—Br+2NH_3 \longrightarrow H_2N—CH_2—CH_2—NH_2+2HBr$$

Dinitrillarni vodorod bilan to'yintirib olinadi:

$$NC—(CH_2)_4—CN+2H_2 \xrightarrow{Ni} H_2N—(CH_2)_6—NH_2$$

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

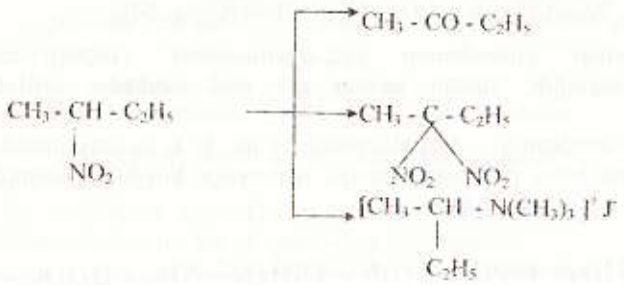
Geksametilendiamin — kristall modda bo'lib, 42°C da suyuqlanadi. U adipin kislota bilan polikondensatsiya reaksiyasiga kirishib, poliamid tolani—naylon-6,6 ni hosil qiladi:

$$HOOC—(CH_2)_4—COOH + H_2N—(CH_2)_6—NH_2 + HOOC—(CH_2)_4—COOH + \ldots \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left(—C(=O)—(CH_2)_4—C(=O)—N(H)—(CH_2)_6—N(H)—C(=O)—(CH_2)_4—C(=O)—\right)_n + nH_2O$$

Savol va masalalar

1. Oddiy va murakkab efirlar deb qanday birikmalarga aytiladi, ularning farqini tushintiring.
2. Dietil efirni 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

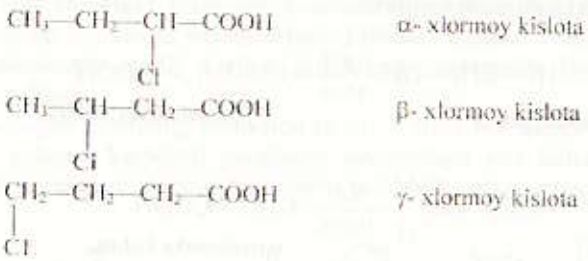
Tarkibida ikkita va undan ko'p funksional guruhi bo'lgan organik birikmalarga *aralash funksiyali birikmalar* deyiladi. Bunday birikmalarga galogenli kislotalar, oksikislotalar, aminokislotalar, aldegido- va ketokislotalar, uglevodlar kiradilar.

GALOGENLI KARBON KISLOTALAR

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

$CH_3—COOH$	sirka kislota
$ClCH_2—COOH$	monoxlorsirka kislota
$Cl_2CH—COOH$	dixlorsirka kislota
$Cl_3C—COOH$	trixlorsirka kislota

Organik kislotalarda galogenlarni karboksil (—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:

$$CH_3—COOH + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{P} \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{CH_2}}—COOH + Cl_2 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[-HCl]{} CHCl_2—COOH + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{} Cl_3C—COOH$$

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

$$CH_2=CH—COOH + HBr \longrightarrow \underset{\displaystyle Br}{\overset{\displaystyle |}{CH_2}}—CH_2—COOH$$

β-brompropion kislota

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

$$CH_3—CH(OH)—COOH + PCl_5 \longrightarrow CH_3—\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—COOH + POCl_3 + HCl$$

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

$$ClCH_2—CH_2—OH \xrightarrow[H_2O_2]{[O]} Cl—CH_2—COOH$$

etilenxlorgidrin — monoxlorsirka kislota

$$CH_3C(=O)H \xrightarrow[HNO_3]{[O]} Cl_3C—COOH$$

xloral — trixlorsirka kislota

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:

$$\dot{R} + CCl_4 \longrightarrow R—Cl + \dot{C}Cl_3$$

$$CH_2=CH_2 + \dot{C}Cl_3 \longrightarrow \dot{C}H_2—CH_2—CCl_3$$

$$\dot{C}H_2—CH_2—CCl_3 + CCl_4 \longrightarrow Cl—CH_2—CH_2—CCl_3 + \dot{C}Cl_3$$

yoki

$$\dot{C}H_2—CH_2—CH_2—CH_2—CCl_3 + CCl_4 \longrightarrow Cl—CH_2—CH_2—$$
$$—CH_2—CH_2—CCl_3 + \dot{C}Cl_3$$

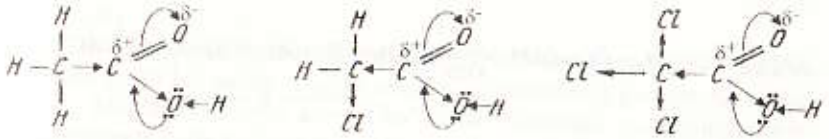
Hosil bo'lgan birikmalarni suv bilan gidrolizga uchratsak, galogenli kislota hosil bo'ladi:

$$Cl—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CCl_3 + 3HOH \longrightarrow \left[\begin{array}{l} CH_2— \\ | \\ Cl \end{array}\right.$$
$$—CH_2—CH_2—CH_2—C(OH)_3\Big] \xrightarrow[-HOH]{} CH_2Cl—CH_2—CH_2—$$
$$—CH_2—COOH$$

δ - xlorvalerian kislota

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 J<Br<Cl<F qatorida kuchayib boradi, galogen karboksil guruhidan uzoqlashgai sari induksion ta'sir kamayib borar ekan. Ammo, bu qatorda kislotalik xossasi ortadi:

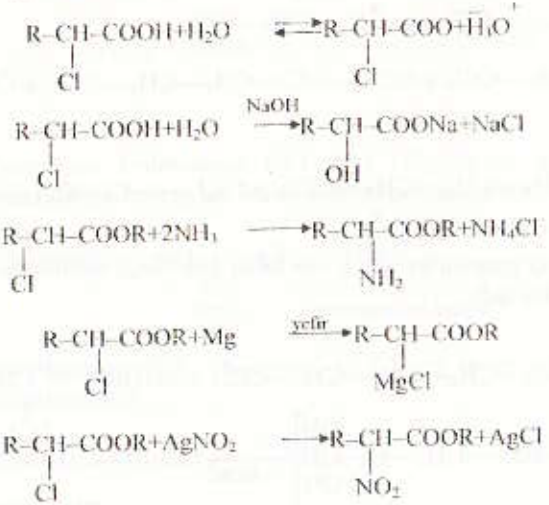


Kimyoviy xossalar.

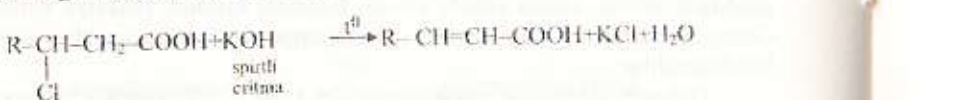
Galogenli kislotalar karboksil guruhi hisobiga xuddi karbon kislotalarga o'xshash hamma reaksiyalarga kirishadi.

α-galogenkislotalardagi galogen almashinish reaksiyasiga oson

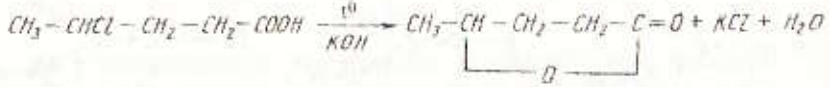
kirishadi, chunki bu kislotalarda karboksil guruh ta'sir etadi va uni harakatchanligini oshiradi:



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:



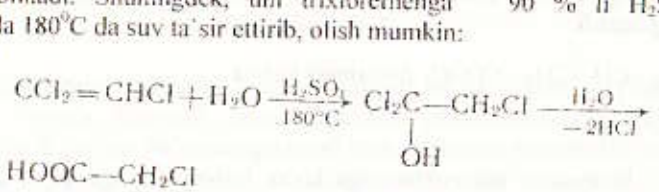
Laktonlar ancha beqaror bo'lib, suv ta'sirida oksikislotaga aylanadi.

Ayrim vakillari

Monoxlorsirka kislota —$ClCH_2$—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.

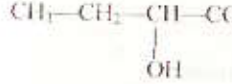
Dixlorsirka kislota $CHCl_2$—COOH 194°C da qaynaydigan suyuqlik.

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

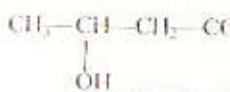
OKSIKISLOTALAR

Tarkibida gidroksil — OH va karboksil — COOH guruhlari bo'lgan organik birikmalarga *oksikislotalar* deyiladi. Bularni yana spirtokislotalar deb ham yuritiladi. Masalan, $HOCH_2$—COOH—oksisirka kislota yoki glikol kislota.

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

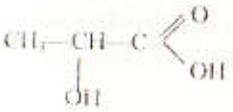


α-oksimoy kislota



β-oksimoy kislota

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:



sut kislota, bir asosli ikki atomli kislota

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:

$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-COOH$ β-oksimoy kislota

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

$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ butan kislota

$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-COOH$ butanol — 3 kislota

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

$CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-COOH$ α-oksimoy kislota, butanol-2 kislota

$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-COOH$ β-oksimoy kislota, butanol-3 kislota

$\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}-CH_2-CH_2-COOH$ γ-oksimoy kislota, butanol-4 kislota

$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-COOH$ α-oksiizomoy kislota, 2-metilpropanol-2 kislota

$\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOH$ ß-oksiizomoy kislota, 2-metilpropanol-3 kislota

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:

$$CH_3-CHOH-CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{[O]} \underset{\text{sut kislota}}{CH_3-CHOH-COOH}$$

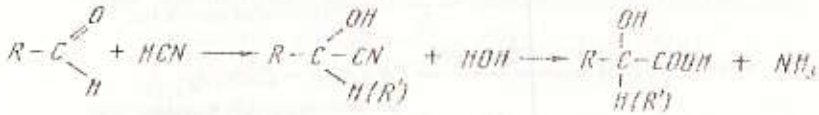
2. α-galogenkislotalarni gidrolizlab, galogenni OH guruhga almashtirib olinadi:

$$HO-H + ClCH_2-COOH \xrightarrow[-HCl]{^{0}t} \underset{\text{glikol kislota}}{HO-CH_2-COOH}$$

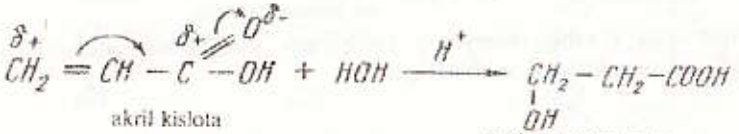
3. α-aminokislotalarga nitrit kislota ta'sir ettirilsa, α-oksikislota hosil bo'ladi:

$$CH_2NH_2-COOH+HONO \longrightarrow CH_2OH-COOH+N_2+H_2O$$

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



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

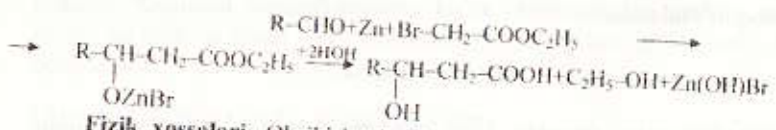


akril kislota

β-oksipropion kislota

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

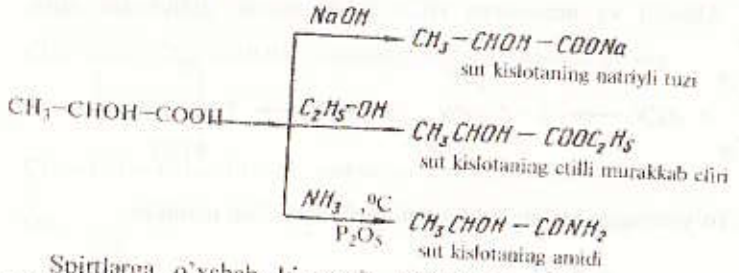
oksikislotalar olish mumkin:



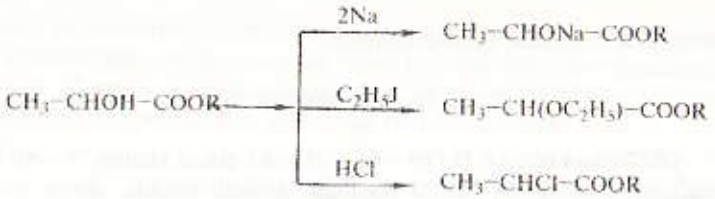
Fizik xossalari. Oksikislotalarning birinchi vakillari siropsimon yoki kristall moddalardir, suvda yaxsi eriydilar. Ikki asosli oksikislotalar kristall modda bo'lib, suvdagi eruvchanligi unga to'g'ri keladigan bir asosli kislotanikidan yuqoridir. Oksikislotalarning kislotali xususiyati o'ziga mos keladigan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

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:



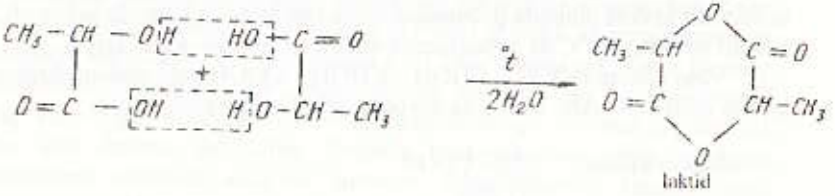
Spirtlarga o'xshab kimyoviy reaksiyaga kirishganda alkogolat, oddiy efir, galogenkislotalarni hosil qiladi:



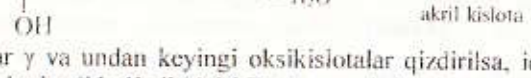
Agar sut kislotaga PCl_5 ta'sir qilsak, ikkita gidroksil guruh galogenga o'rin almashadi:

$CH_3-CHOH-COOH+2RCl_5 \rightarrow$
$\rightarrow CH_3-CHCl-COCH+2ROCl_3+2HSl$
α-xloppropan kislotaning xlorangidridi

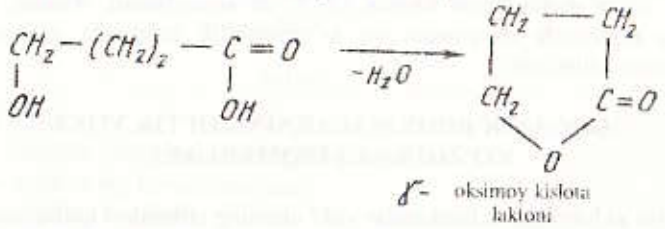
Agar α-oksikislotani suyultirilgan H_2SO_4 ishtirokida qizdirsak, reaksiya natijasida yopiq zanjirli murakkab efir laktidlar hosil bo'ladi:



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-oksikislotalarni ajratish mumkin.

Ayrim vakillari

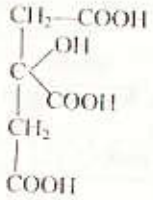
Oksisirka kislota $CH_2OH—COOH$ yoki glikol kislota 79—80°C da suyuqlanadigan, suvda yaxshi eriydigan kristall modda, shirin mazaga ega. G'o'ra mevalar tarkibida uchraydi. Kimyo sanoatida sintezda ishlatiladi.

Sut kislota $CH_3—CHOH—COOH$ yoki α-oksipropion kislota. Birinchi marotaba nemis olimi K. Sheyele tomonidan (1780) ajratib olingan, kristall modda, 25—26°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 $HOOC—CH_2—CHOH—COOH$. yoki α-oksiqahrabo kislota Bu kislota tabiatda pishmagan olma tarkibida va uzumda uchraydi, kristall modda, 100°C da suyuqlanadi, suvda va spirtda yaxshi eriydi.

Vino kislota $HOOC—CHOH—CHOH—COOH$ yoki dioksiqahrabo kislota kristall modda, 170°C da suyuqlanadi. Suvda yaxshi eriydi.

Limon kislota



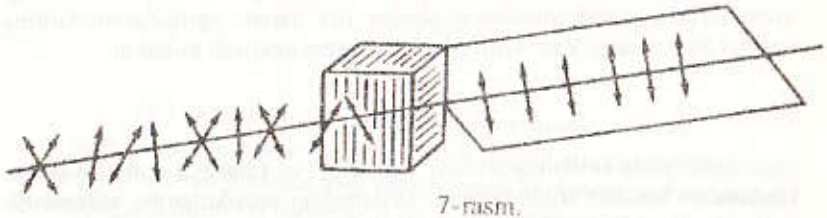
4 atomli 3 asosli kislota bo'lib, suv bilan bergan kristallogidrati 100°C da eriydi. Toza quruq limon kislota 153°C da suyuqlanadi. Asosan limon kislota tibbiyotda oziq-ovqat va to'qimachilik sanoatida gazmollarni bo'yashda ishlatiladi.

ORGANIK BIRIKMALARNING OPTIK YOKI KO'ZGUDAGI IZOMERLARI

Ba'zi bir organik birikmalar yoki ularning eritmalari 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'ladilar, 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'ladilar. 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 konsentrasiyasiga, 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 konsentrasiyasi,

l— nayning uzunligi.

Moddalarning optik faolligi molekulani asimmetrik tuzilishiga bog'liqdir, ya'ni ulardagi asimmetrik markazga bog'liqdir. Moddalarning

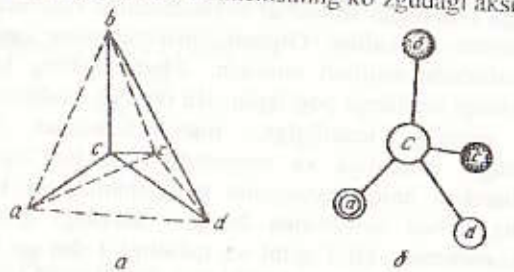
optik xususiyatlarini o'rganib turib, ularning tuzilishini o'rganish mumkin.

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).

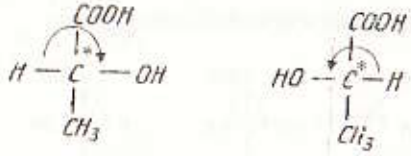
Tarkibida bitta asimmetrik uglerod atomi bo'lgan istalgan organik birikma ikki fazoviy ko'rinishda bo'ladi, ulardagi atom yoki atomlar guruhi bir xil bo'lsa ham, asimmetrik uglerod atomiga nisbatan joylashishi har xil bo'ladi, ya'ni bir-birini qoplay olmaydi. Ikkinchi so'z bilan aytganda birinchi izomer ikkinchisining ko'zgudagi aksidir.



a *б*

8-rasm. Asimmetrik uglerod atomining modeli: a-tetraedrik shaklida,b-shar-sterjenli ko'rinishi.

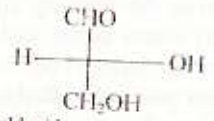
Optik faol moddalarni ifodalashda odatda E. Fisher tomonidan taklif qilingan proyeksion formuladan foydalaniladi:



d (-) sut kislota ko'zgu *l* (+)sut kislota

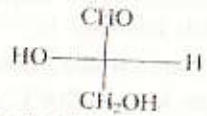
Sut kislotaning fazoviy tuzilishi bilan qolgan moddalarni taqqoslab, ularning proyeksion formulalarini yozish mumkin. Ammo, sut kislotalari *l* va *d* qatorga mansub bo'lsa ham, *d* sut kislota chapga (-) va *l* sut kislota o'ngga (+) buradi.

1906 yilda Razanov va Vol degan olimlar standart sifatida glitserin aldegidlarini qabul qilishgan. Quyidagi ko'rinishdagi glitserin aldegidiga *d*(+) glitserin aldegidi



d(+) gliserin aldegid

Buning qarshisiga esa l(-) glitserin aldegid deb qabul qilingan.

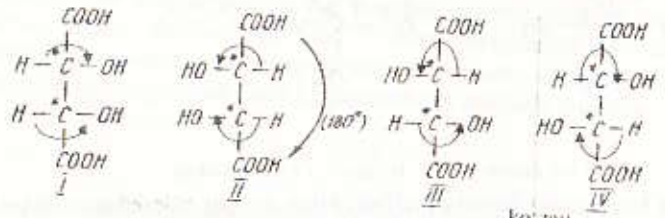


l-(-) glitserin aldegid

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 ratsemik birikmalar yoki qisqacha *rasematlar* 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:



mezavino kislota ko'zgu

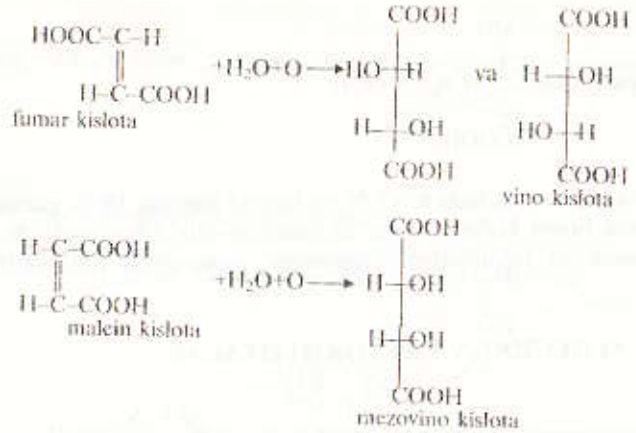
l-vino kislota *d*- vino kislota

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 tuziljshdagi *d* va *l* izomerlar bir-birining ko'zgudagi aksidir, ya'ni ular o'zaro optik antipodlardir, ularni uzum kislota deyiladi. Shunday qilib, vino kislotaning 4 ta emas, 3 ta izomeri bo'lishi mumkin.

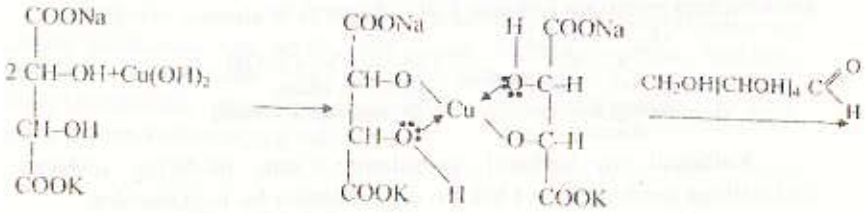
I bilan II izomer bitta rasemat aralashmani bermaydi lekin III bilan IV izomer bitta rasematni beradi.

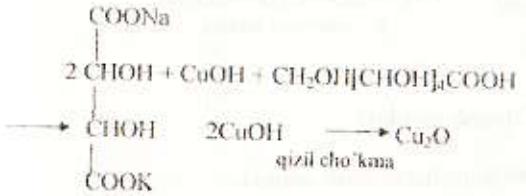
Mezoizomerlardagi asimmetrik markazlar qutblangan nurni qarama-qarshi tomonga burib, ular o'zaro bu nurni to'g'ri o'tkazib yuboradi. Odatda mezoizomerlarni optik faol izomerlarga ajratib bo'lmaydi. Rasematik aralashmani optik faol izomerlarga ajratish mumkin. Optik faol izomerlar ba'zi bir fizik xossalari bilan farqlanadilar. *d* – vino kislota 170°C da suyuqlanadi, burish burchagi $[\alpha]_t^{20} = +12^\circ C$ ga teng. *l* – vino kislota ham 170°C da suyuqlanadi, ammo burish burchagi $[\alpha]_t^{20} = -12^\circ C$ ga teng. *d,l* – vino kislota (uzum kislota) 206°C da suyuqlanadi $[\alpha]_t^{20} = 0^\circ C$. 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:



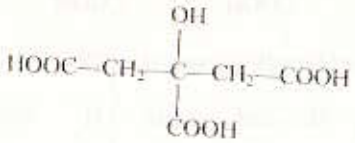
Vino kislotaning K va Na li tuzi segnet tuzi deyiladi. Shu tuzga ishqoriy muhitda $CuSO_4$ eritmasi ta'sir ettirilsa. Feling suyuqligi hosil bo'ladi va u organik birikmalarda aldegid guruhni aniqlashda ishlatiladi:





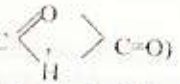
Mis oksidining miqdoriga qarab tekshirilayotgan birikmada qancha miqdorda glukoza borligini aniqlash mumkin.

Limon kislota — uch asosli, to'rt atomli oksikislota bo'lib, 153°C da suyuqlanadi:

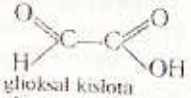


Bu kislota limon tarkibida 6—7 % va tamaki bargida 10 % gacha bo'ladi. Sanoatda limon kislota, limon va tamakini bijg'itib olinadi. Bu kislota oziq-ovqat va to'qimachilik sanoatida, shuningdek tibbiyotda ishlatiladi.

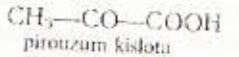
ALDEGIDO- VA KETOKISLOTALAR

Tarkibida karboksil (—COOH) va karbonil () guruhlari bo'lgan birikmalarga aldegido- va ketokislotalar deyiladi.

Eng sodda vakil sifatida aldegidokislotaga glioksal kislotani va ketokislotaga pirouzum kislotani keltirish mumkin:

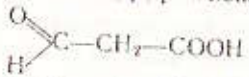


glioksal kislota
(2-oksoetan kislota)

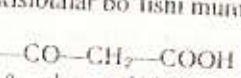


pirouzum kislota
(2-oksopropion kislota)

Karboksil va karbonil guruhlarni o'zaro bir-biriga nisbatan joylanishiga qarab α, β, γ va hokazo oksokislotalar bo'lishi mumkin:



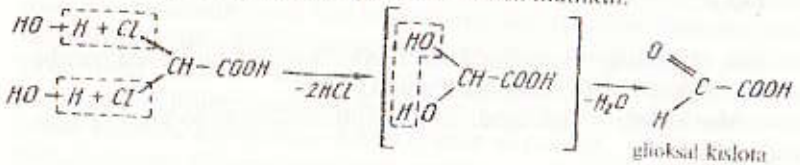
β- oksopropion kislota



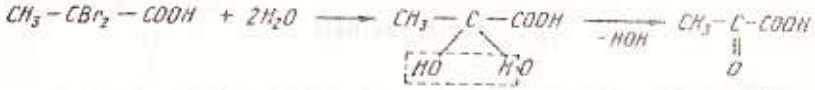
β- oksomoy kislota

Olinish usullari

1. Ikkita galoidli kislotani gidrolizlab olish mumkin:

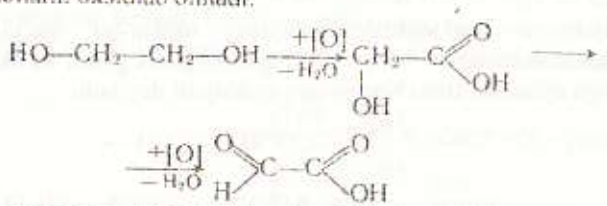


glioksal kislota



pirouzum kislota

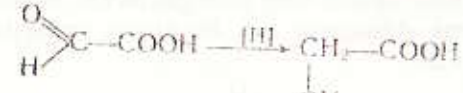
2. Glikollarni oksidlab olinadi:



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 ($K_a=3{,}2\cdot10^{-3}$).

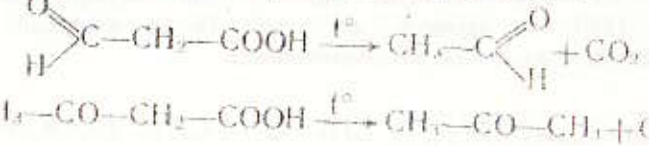
Kimyoviy xossalari. Aldegido- va ketokislotalar aldegid, keton va kislota xossalariga ega bo'lib, ular tuzlar, murakkab efirlar, amidlar, oksimlar, siangidrinlar va boshqa birikmalarni hosil qiladilar. Aldegidokislotalar qaytarilganda spirtokislotalarga, oksidlanganda ikki asosli karbon kislotalarga o'tadilar:

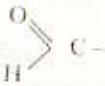
oksalat kislota

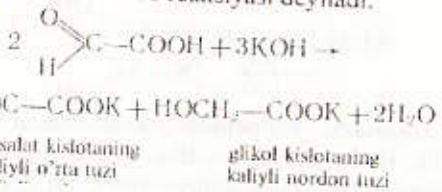


glikol kislota

Agar β-oksokislotalarni qizdirsak, CO_2 ajralib chiqadi:

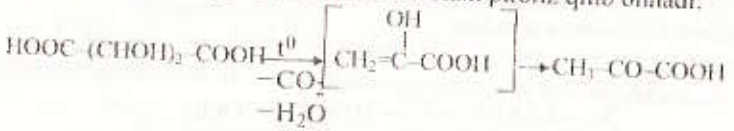


Glioksal kislota  — quyuq suyuqlik, 197°C da qaynaydi, u α-aldegidokislotalarning birdan-bir vakilidir, g'o'ra mevalarda uchraydi. U ishqor bilan qizdirilganda glikol va oksalat kislota tuzlariga aylanadi. Buni Kannissaro reaksiyasi deyiladi:



oksalat kislotaning kaliyli o'rta tuzi — glikol kislotaning kaliyli nordon tuzi

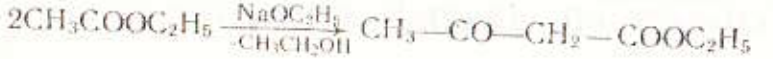
Pirouzum kislota $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-COOH$ – ketokislotaning birinchi vakili. Suyuqlik, 165°C da qaynaydi, suv bilan yaxshi aralashadi, sirka hidiga o'xshash hidga ega. U uzum kislotani piroliz qilib olinadi:



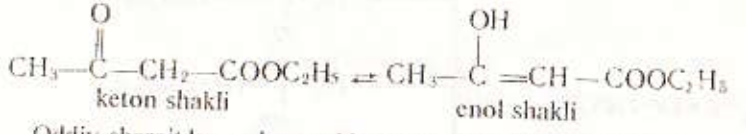
Pirouzum kislota tabiatda keng tarqalgan bo'lib, organizmda modda almashinishida katta ahamiyatga ega. Bu kislota ancha kuchli kislota hisoblanadi: pKa–0,25.

Atsetosirka kislota $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-COOH$ quyuq suyuqlik suvda yaxshi eriydi, biroz qizdirilsa, atseton va CO_2 ga parchalanadi. Uning etil efiri — atsetosirka efir deb yuritiladi.

$CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5$—xushbo'y hidli suyuqlik, suvda erimaydi, 181°C da qaynaydi, uni yana Klayzen murakkab efir kondensatsiyasi reaksiyasidan foydalanib olinadi:

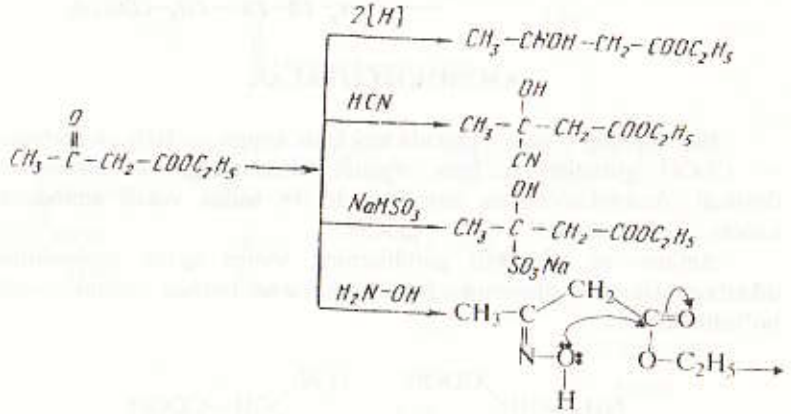


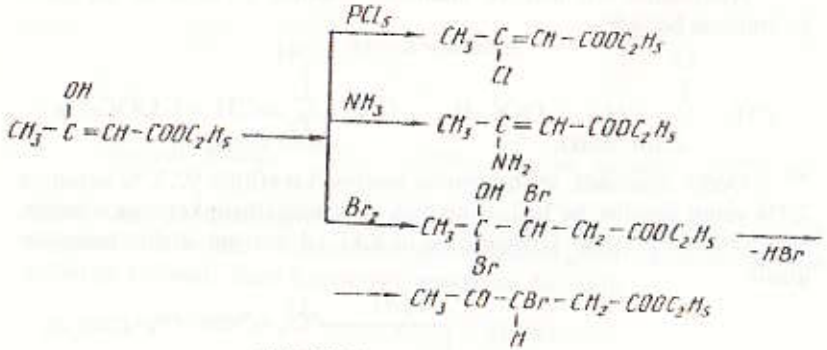
Atsetosirka efir ikki xil tautometr shaklda, ya'ni keton va yenol ko'rinishda bo'ladi:



keton shakli — enol shakli

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.

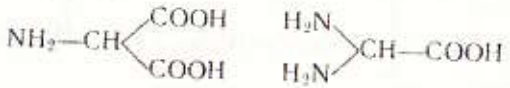




AMINOKISLOTALAR

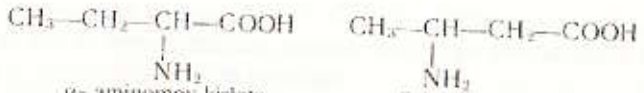
Bir vaqtning o'zida molekula tarkibida amino — NH_2 va karboksil — COOH guruhlari bo'lgan organik birikmalarga *aminokislotalar* deyiladi. Aminokislotaning eng birinchi va sodda vakili aminosirka kislota — glisindir NH_2-CH_2-COOH.

Amino- va karboksil guruhlarning soniga qarab monoamino-dikarbon kislotalar, diaminokarbon kislotalar va boshqa aminokislotalar bo'lishi mumkin:



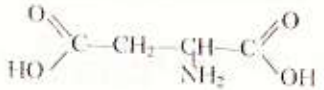
Aminokislota molekulalarida bulardan tashqari gidroksil OH va tiol — SH guruhlari ham bo'ladi.

Amino guruhni karboksil guruhiga nisbatan joylashgan o'rniga qarab α, β, γ va hokazo izomerlar bo'lishi mumkin:

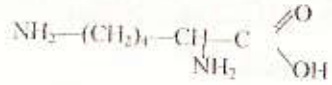


α- aminomoy kislota — β- aminomoy kislota

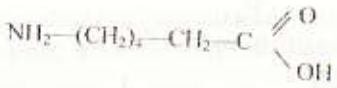
Quyida oqsillar tarkibida uchraydigan 23 ta aminokislotaning ba'zilarini keltiramiz:



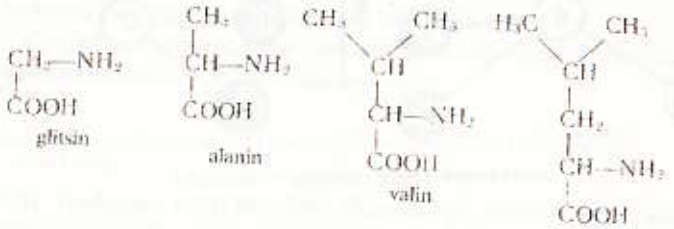
Aminoyantar kislota



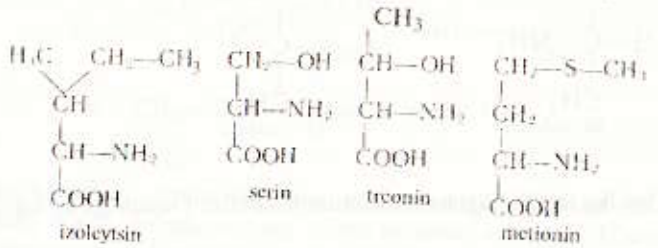
Lizin



ω - amino kapron kislota

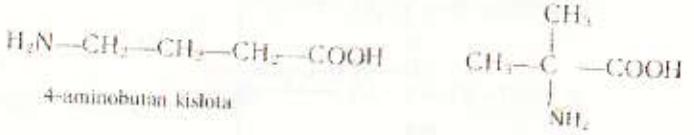


glitsin — alanin — valin — leytsin



izoleytsin — serin — treonin — metionin

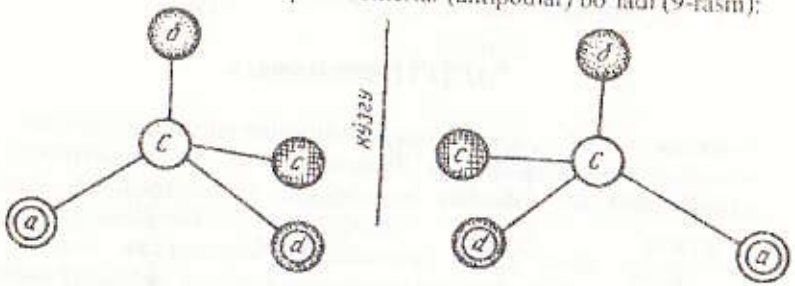
Aminokislotalar trivial — tasodifiy nomlar bilan ataladi. Masalan, aminosirka kislotani glikol yoki glitsin, α-aminopropion kislotani alanin va hokazo deb nomlanadi. Sistematik nomenklaturaga ko'ra, amino guruhi turgan uglerod raqamidan so'ng «amino» so'ziga kislota nomi qo'shib o'qiladi. Masalan:



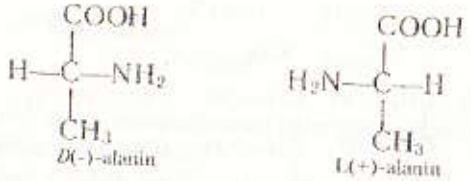
4-aminobutan kislota

2-amino - 2-metilpropan kislota

Tabiiy aminokislotalarning tarkibida asimmetrik uglerod atomlari bo'lganligi uchun ularda optik izomerlar (antipodlar) bo'ladi (9-rasm):



9-rasm. Optik izomerlar — antipodlar.



D(-)-alanin

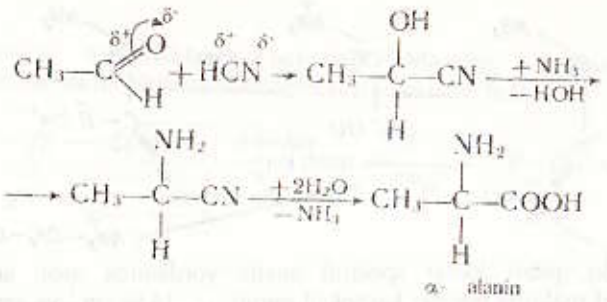
L(+)-alanin

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:



α- alanin

3. Galogenli kislotalarning tuziga ammiak ta'sir ettirib olinadi:

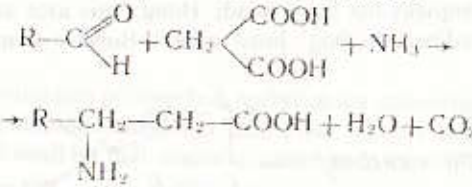
$$2H_2NH{+}Cl{-}CH_2{-}COONH_4 \rightarrow H_2N{-}CH_2{-}COONH_4{+}NH_4Cl$$

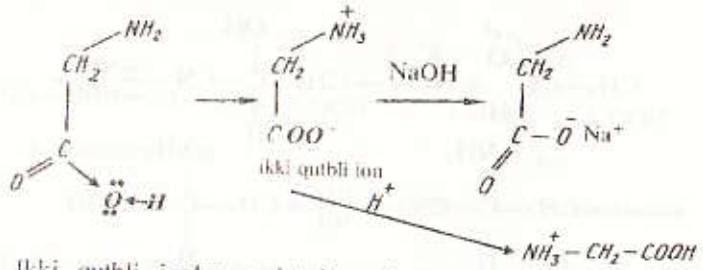
Bu reaksiya ko'p miqdordagi ammiak bilan olib boriladi.

4. To'yinmagan kislotalarga ammiakni ta'sir qilinsa, reaksiya Markovnikov qoidasiga teskari ravishda boradi:

$$\underset{\text{akril kislota}}{CH_2{=}CH{-}COOH} + NH_3 \rightarrow \underset{\beta\text{- aminopropion kislota}}{H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH}$$

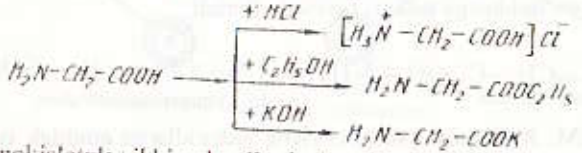
5. V.M. Rodionov usuli bo'yicha aldegidlarga ammiak ishtirokida malon kislota ta'sir ettirib, β-aminokislotalar olinadi:



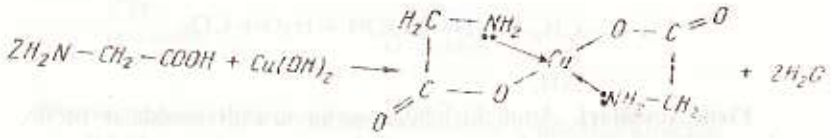


Ikki qutbli ionlar spektral analiz yordamida oson aniqlanadi. Infraqizil spektrda bunday karboksil guruh 1650 sm^{-1} va aminoguruh 3320—3360 sm^{-1} xarakterli yutilish chiziqlariga ega bo'ladi. Ikki xil ionga ega bo'lgan aminokislotalarda karboksil guruhi 1745 sm^{-1} va aminoguruhi 3200-3440 sm^{-1} yutilish chiziqlariga ega bo'ladi.

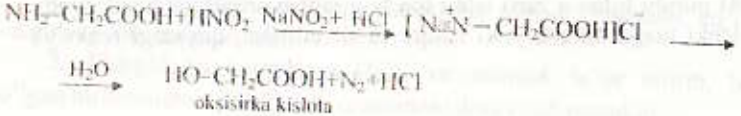
Kimyoviy xossalari. Aminokislotalar ham kislotalarga, ham aminlarga o'xshash xossalarni o'zida namoyon qiladi. Spirtlar bilan murakkab efir, kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi:



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:

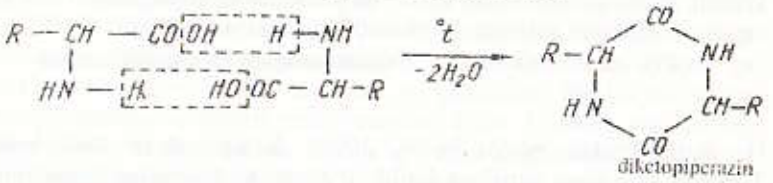


Aminokislotalar nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishib, oksikislotalarni hosil qiladi:

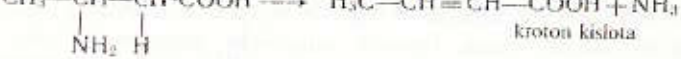


α, β, γ va boshqa aminokislotalar qizdirish ta'sirida har xil

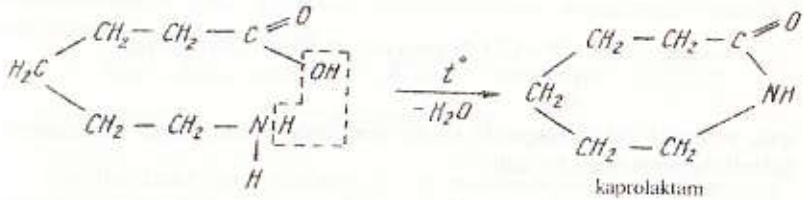
kimyoviy o'zgarishlarga uchraydi. Masalan, α-aminokislotalarni qizdirilsa, siklik birikma diketopiperazin hosil bo'ladi:



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 molekulali birikma — poliamid-6 hosil bo'ladi, undan o'z navbatida kapron tolasi olinadi:

$$[-NH-(CH_2)_5-CO-NH-(CH_2)_5-CO-]_n$$

Shunday reaksiyadan foydalanib, ω — amino-enant kislotasidan enant tolasi olinadi:

$$\ldots -HNH-(CH_2)_6-COOH + HNH-(CH_2)_6COOH + -\ldots$$
$$\xrightarrow[-H_2O]{} \ldots -NH-(CH_2)_6-CO-NH-(CH_2)_6-CO-\ldots$$

Bu polimerlarda ham xuddi tabiiy polimerlardagiga o'xshash —CO—NH— peptid bog'lar orqali bog'langan bo'ladi.

Ayrim vakillari

1. $NH_2—CH_2—COOH$—aminosirka kislota — glisin shirin mazali kristall, suvda yaxshi eriydi, 240°C da parchalanib, suyuqlanadi. Uni ipak oqsili — seritsinni gidrolizlab, 36—40 % unum bilan olinadi.

2. $CH_3—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—COOH$ **α-aminopropion kislota** yoki **alanin**

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.

3. Aminoqahrabo kislota $HOOC—CH_2—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—COOH$

kristall modda bo'lib, asosan oqsillarni gidrolizlaganda hosil bo'ladi.

4. $HO—CH_2—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—COOH$ serin kislota serisin deb ataluvchi

ipak yelimini gidrolizlaganda va oz miqdorda boshqa oqsil moddalarni gidrolizlaganda hosil bo'ladi.

OQSILLAR

Asosan α-aminokislota qoldig'idan tashkil topgan, yuqori molekulali 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

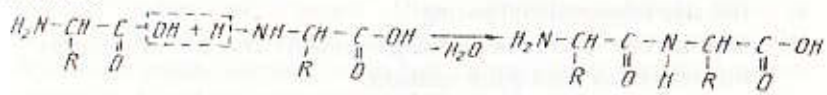
tuzilishi juda murakkab bo'ladi. Ularning molekulyar massalari ham juda katta farq qiladi. 5000 dan bir necha milliongacha bo'lishi mumkin.

Tuxum oqidagi oqsilning molekulyar massasi 45000; qondagi albuminning molekulyar massasi 61500, γ-globulinniki 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:

Oqsil $\xrightarrow{gidr.}$ pentanonlar $\xrightarrow{gidr.}$ tetrapeptidlar $\xrightarrow{gidr.}$ dipeptidlar $\xrightarrow{gidr.}$ α- aminokislotalar

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 aminokislotaning o'zaro kondensatlanish reaksiyasi natijasida hosil bo'ladi, deb qarash mumkin:



Ikki aminokislotaning 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 molekulali 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: tolali yoki fibrillyar oqsillar va globulyar oqsillarga bo'linadi.

Fibrillyar oqsillarning molekulalari uzun, ipsimon shaklda bo'ladi. Bunga jundagi kerotin misol bo'la oladi.

Globulyar oqsillarning molekulalari sharsimon shaklda bo'ladi. Albuminlar, globulinlar va proteidlar globulyar oqsillardir. Oqsillarning tuzilishi va xossalarini olimlardan A.M.Danilevskiy, N.D.Zelinskiy, N.I.Gavrilov, chet el olimlaridan E. Fisher, M. Bergman va boshqalar o'rganganlar.

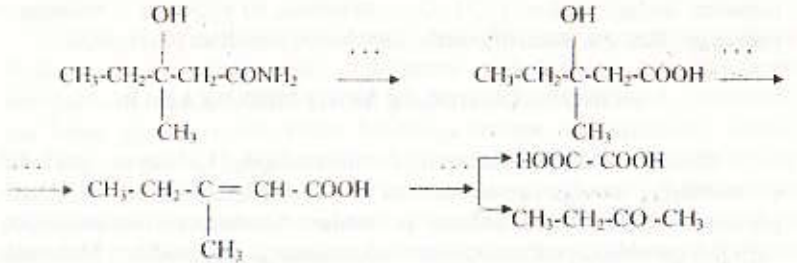
Oqsillar asosan oziq-ovqat sanoatida, tibbiyotda, to'qimachilik va yengil sanoatda keng ishlatiladi. Sanoat mahsulotlaridan jun, tabiiy ipak, charm, duradgorlik va poyafzallar yelimi, jelatinalar oqsil moddalar hisoblanadilar.

Savol va masalalar

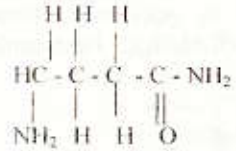
1. Galogen, oksi- va aminokislotalar deb qanday birikmalarga aytiladi?
2. α, β, γ galogen, oksi- va aminokislotalarga misol keltiring va ularni qizdirganda qanday organik birikmalar hosil bo'lishini tushuntiring?
3. Aldegidokislotaga ikkita misol keltiring va ularni O_2 va H_2 bilan reaksiya tenglamalarini yozing.
4. Ketokislotaga ikkita misol keltiring va ularni NaOH va PCl_5 bilan reaksiya tenglamalarini yozing.
5. Oqsillar deb qanday birikmalarga aytiladi? Di-, tri- va polipeptidlarni qanday hosil qilish mumkin?
6. Quyidagi reaksiyalarni bajaring:

$$CH_3\text{-}CHCl\text{-}COOH \xrightarrow{+KCN} A \xrightarrow{+H_2O} B \xrightarrow{t^0} V \xrightarrow{+PCl_5} D \xrightarrow{+NH_3} C$$

7. 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 aldegido- 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_2ning bir-biriga nisbati suvdagi H_2 bilan O_2 ni nisbatiga o'xshashdir. Masalan:

$$\underset{\text{glukoza}}{C_6H_{12}O_6} \longrightarrow 6C + 6H_2O \quad \text{yoki} \quad C_6(H_2O)_6$$

Shunga asosan uglevodlarning umumiy formulasini $C_n(H_2O)_m$ bilan ifodalash mumkin.

Uglevodlar quyidagicha sinflanadilar:

1. Oddiy uglevodlar yoki monosaxaridlar—monozalar. Masalan: $C_6H_{12}O_6$— glyukoza.

2. Murakkab uglevodlar yoki polisaxaridlar—poliozalar. Bular o'z navbatida yana ikkiga bo'linadi: a) shakarga o'xshash polisaxaridlar,

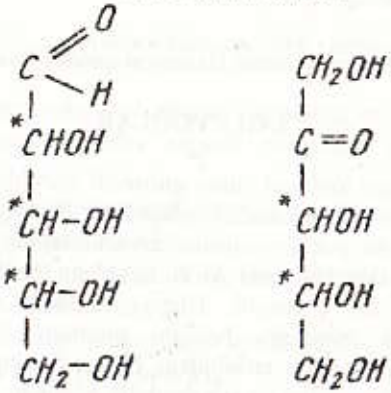
masalan, lavlagi shakari $C_{12}H_{22}O_{11}$—saxaroza; b) shakarga o'xshamagan polisaxaridlar, masalan, kraxmal, kletchatka, selluloza $(C_6H_{10}O_5)_n$.

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:

$$(C_5H_8O_4)_n + nH_2O \longrightarrow mC_5H_{10}O_5$$

Pentozalar ikki xil shaklda bo'lishi mumkin:

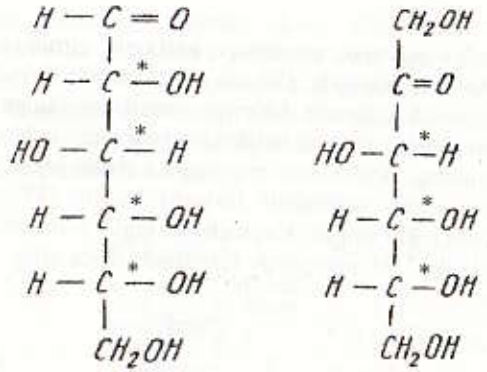


Aldegid shakli — Keton shakli

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, shafoli, 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

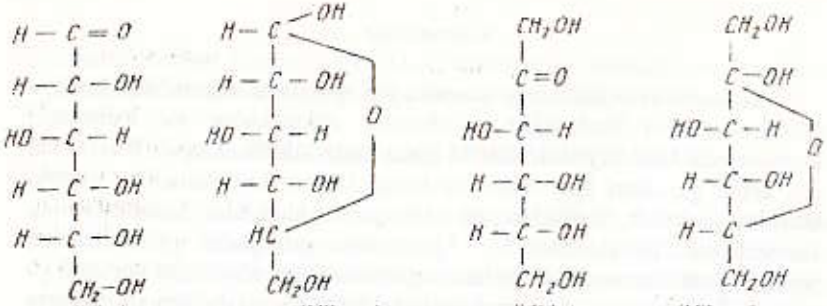
Geksozalar ichida eng ahamiyatlisi glyukoza (uzum shakari) va fruktoza (meva shakari)dir. Glukozani aldogeksoza va fruktozani ketogeksoza ham deyiladi, chunki glukoza tarkibida aldegid, fruktozada esa keton guruhlari bor. Bular bir-biriga izomer hisoblanadilar, chunki ularning emperik formulasi bir xil, ya'ni $C_6H_{12}O_6$. Monozalarning izomerlarini ifodalashda E. Fisherning proyeksion formulasidan foydalaniladi. Bu usul monozalarda uglerod zanjiriga nisbatan vodorod va gidroksil guruhlarning fazoviy holatlarini ko'rsatadi. Glukoza va fruktoza molekulalari quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:



D(+) glukoza — D(–) fruktoza

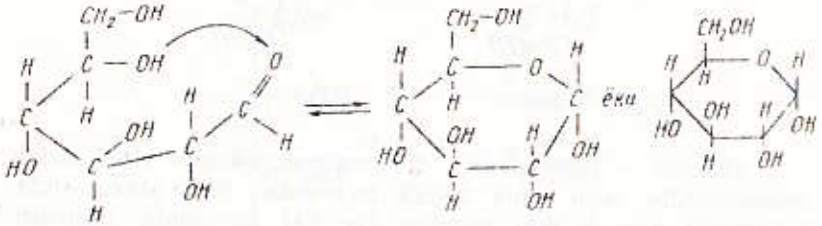
Glukoza — aldegidospirt, fruktoza esa ketospirt ekan. Lekin monosaxaridlar faqat ochiq zanjirli bo'lmasdan, balki yopiq—siklik ko'rinishda ham bo'lishi mumkin. Bu ikki ko'rinishlar tautometr izomerlar bo'lib, suvli eritmada o'z-o'zidan bir-biriga o'tib turadi. Birinchi shaklni aldegid yoki keton guruhlari 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 guruhdagi, vodorodning birinchi (glukozada) va

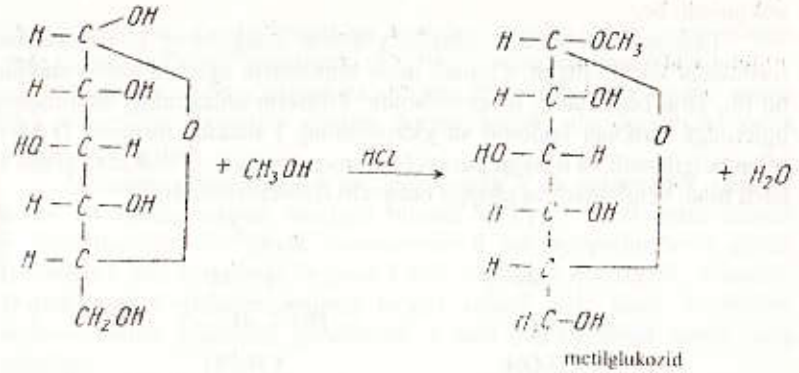


zanjirli aldegid ko'rinishi | siklik yarim atsetal ko'rinishi | zanjirli keton ko'rinishi | siklik yarim atsetal ko'rinish

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 ugleroddagi 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. Xeuros glukozani quyidagi olti a`zoli perspektiv formulada ifoda qildi:

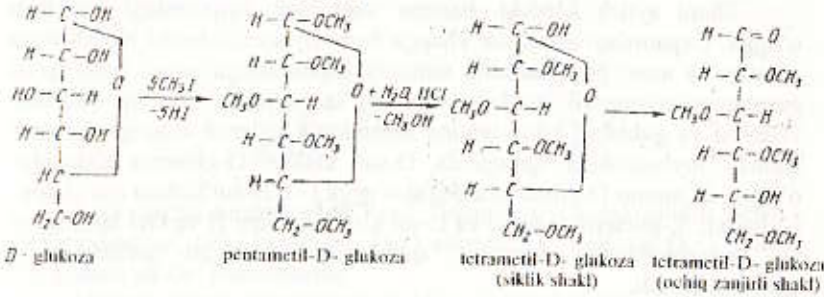


Halqalanish natijasida birinchi uglerodda (C_1) hosil bo'lgan gidroksil guruhini yarim atsetalli yoki glukozid gidroksili deyiladi. Fruktozada glukozid gidroksili ikkinchi uglerod (C_2) atomida bo'ladi. Glukozid gidroksili guruh boshqa gidroksil guruhlarga qaraganda ancha faol bo'lib, reaksiyaga tezroq kirishadi. Metil spirti bilan reaksiyaga kirishib, metilglukozidni hosil qiladi.



metilglukozid

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 eritmada ikki xil tautomer shaklda bo'ladi:



D - glukoza | pentametil-D- glukoza | tetrametil-D- glukoza (siklik shakl) | tetrametil-D- glukoza (ochiq zanjirli shakl)

Shunday qilib, tetrametil –*D*-glukoza aldegid guruhiga oson o'ta oladigan glukozid gidroksili guruhi bo'lganligi uchun u aldegidlarga xos reaksiyaga kirisha oladi.

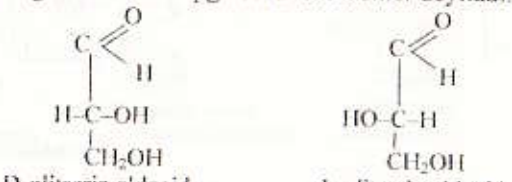
MONOSAXARIDLARNING STEREOIZOMERIYASI

Monosaxaridlar molekulasida bir nechta asimmetrik uglerod atomi bo'lganligi uchun ularda bir nechta stereoizomer bo'lishi mumkin.

Ularning proyeksion 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 aldegiddagi 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:

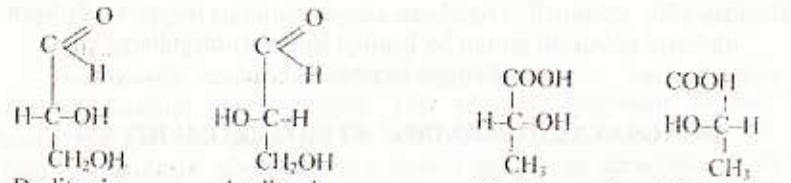


D-glitserin aldegid — I

L-glitserin aldegid — II

Boshqa moddalar (uglevodlar, α-gidroksilkarbon kislotalar, α-aminokarbon kislotalar) glitserin aldegid bilan taqqoslanganda D yoki L ga o'xshash qatorni tashkil etadi. Bu qator ba'zan sterik qator ham deyiladi.

Shuni aytish kerakki, hamma vaqt ham D-qatordagi moddalar o'ngga, L-qatordagi 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 kislotada ham H va OH larning bir xil joylashganligiga qaramay, qutblanish tekisligini qarama-qarshi tomonga buradi.



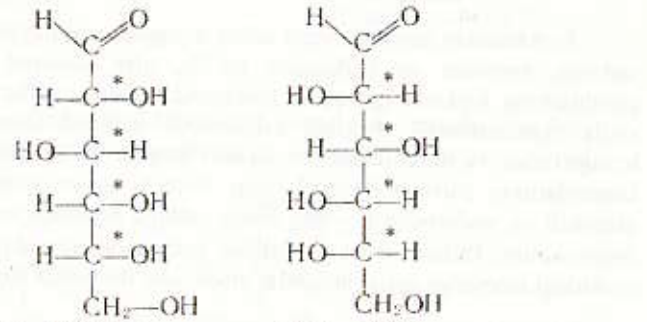
D-glitserin aldegid — L-glitserin aldegid — D-sut kislota — L-sut kislota (go'sht-sut kislota)

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 aytib o'tilganidek, ko'zgu izomerlar o'zaro teng, ammo biri o'ngga va ikkinchisi chapga burganligidan, ular ko'pincha optik antipodlar deyiladi.

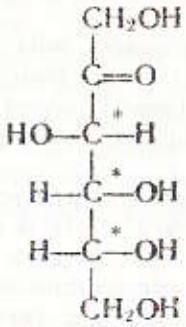
Masalan, ochiq zanjirli aldogeksozada 4 ta asimmetrik uglerod atomi bo'lganligi uchun, qoidaga binoan $N=2^n=2^4=16$ ta optik izomer bo'lishi mumkin. Bu 16 ta stereoizomer 8 juft antipodni hosil qiladi. Bulardan 8 tasi *D*-qatorga va yana 8 tasi *L*-qatorga mansubdir. Masalan, *D*-glukozaga *L*-glukoza antipod to'g'ri keladi, ular faqat bir-biridan vodorod bilan gidroksil guruhlarini o'zaro joylashishiga qarab farq qiladilar:



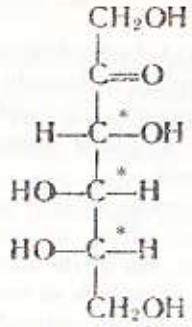
D (+)glukoza — *L* (−) glukoza

Glukozadan boshqa yana 7 xil aldogeksozalar mavjuddir, bular – *D*(+) galaktoza, *D*(+) mannoza, *D*(+) altroza, *D*(+) alloza, *D*(+) guloza, *D*(+) idoza va *D*(+) talozalardir.

Hozirgi vaqtda aldogeksozani 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:

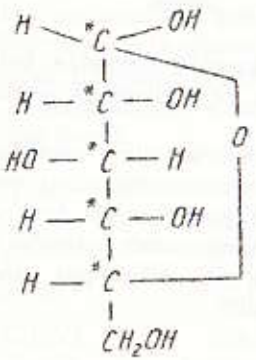


D(+) fruktoza

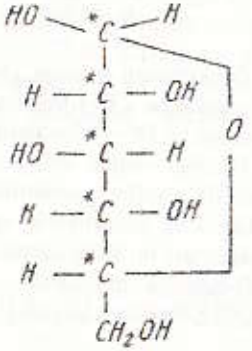


L (—) fruktoza

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 stereoizomerlar 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:

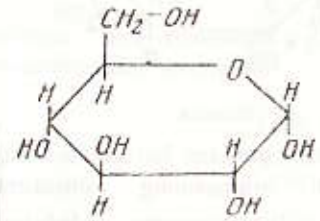


α -D-glukoza
(α-D-glukonopiranoza)

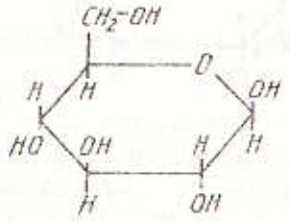


β -D-glukoza
(β-D-glukonopiranoza)

D-glukoza α- va β- shaklning perspektiv formulasi quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

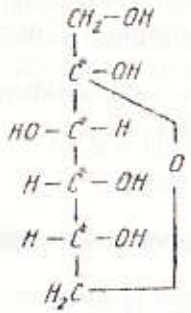


α -D-glukoza
(α-D-glukonopiranza)

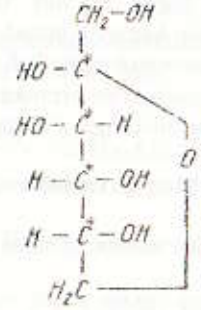


β -D-glukoza
(β-D-glukonopiranza)

Xuddi shunga o'xshash *D*-fruktozada ham 16 ta stereoizomer bor. Shuni aytish kerakki, fruktozada glukozid gidroksidi ikkinchi uglerod atomida hosil bo'ladi:

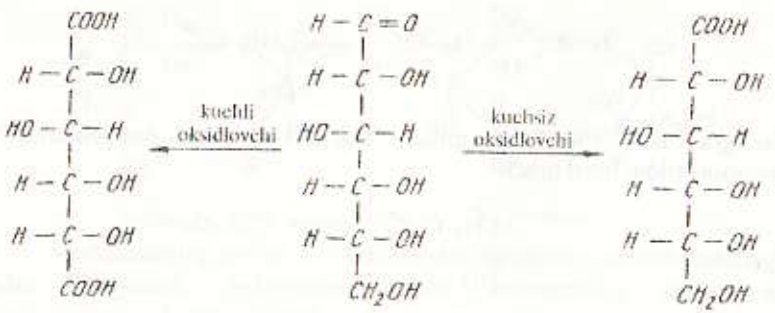


α -D-fruktoza
(piranoz ko'rinishi)



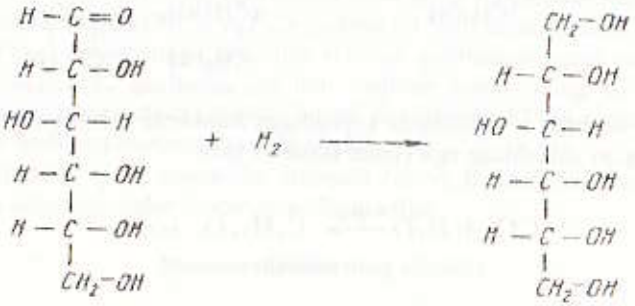
β -D-fruktoza
(piranoz ko'rinishi)

D-fruktoza α- va β- shaklining perspektiv formulalari quyidagi ko'rinishga ega:



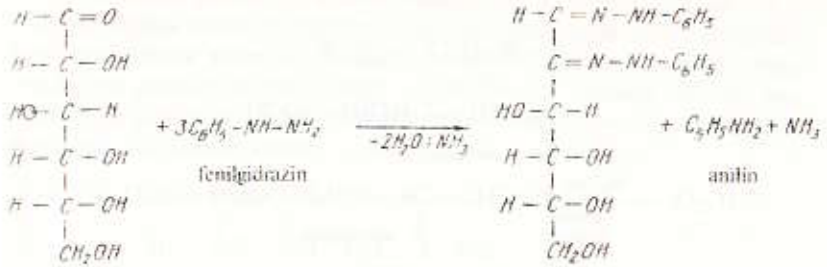
D - qand kislota *D* - glukoza *D* - glukon kislota

2. *D*-glukoza vodorod bilan qaytarilsa, olti atomli spirt *D*- sorbit hosil bo'ladi:



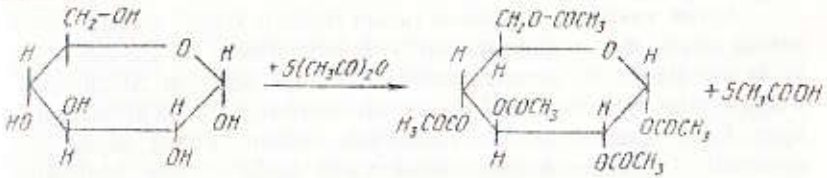
D - glukoza *D* - sorbit

3. *D*-glukozani ko'p miqdordagi fenilgidrazin bilan qizdirilsa, *D*-glukozaning ozazoni hosil bo'ladi:



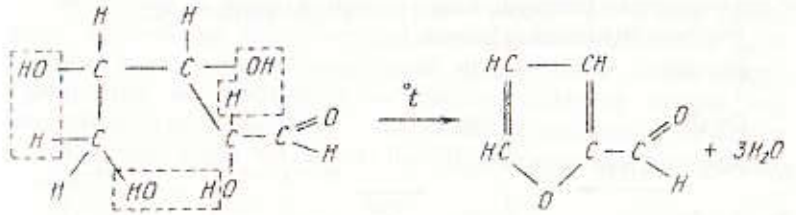
D - glyukoza ozazoni

4. Xalqali shakldagi monosaxaridlarga sirka kislota angidridini ta'sir ettirib qizdirilsa, asillash reaksiyasi boradi, natijada pentaasetil geksoza hosil bo'ladi:



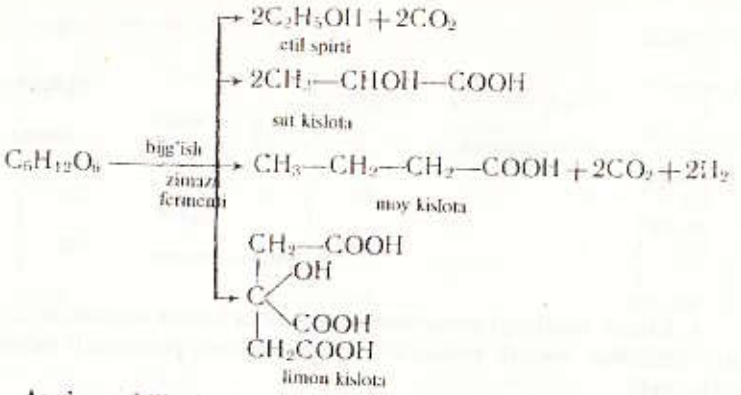
α - *D* - glyukoza pentaasetil-α -D- glyukoza

5. Pentozalar suyultirilgan kislota ta'sirida qizdirilsa 3 molekula suv ajratib chiqarib, furfurolga aylanadi:



furfurol

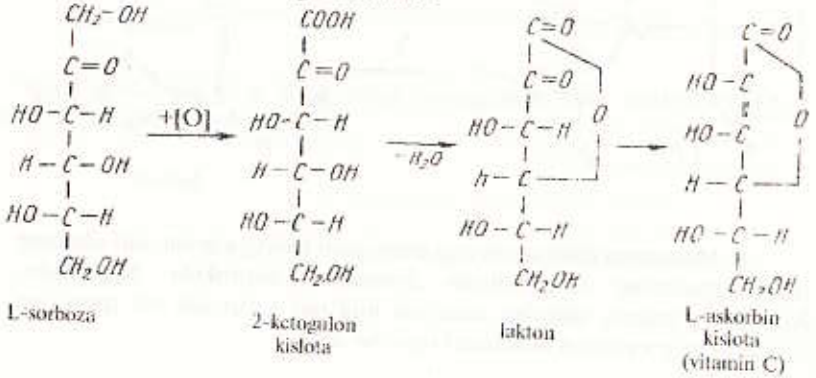
6. Monosaxaridlarga xos eng ahamiyatli reaksiyalardan biri ularning mikroorganizmlar chiqaradigan fermentlar ishtirokida bijg'ishidir. Masalan, glyukoza shunday sharoitda bijg'ishi natijasida etil spirti, sut kislotasi, moy va limon kislotalari hosil bo'ladi:



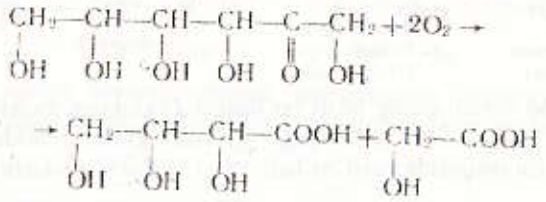
Ayrim vakillari. *D*-glukoza (uzum shakari) kristall modda, suvda yaxshi eriydi, suvsiz glukoza 146°C da suyuqlanadi. *D*-glukoza erkin holda mevalarda, di- va polisaxaridlar tarkibida uchraydi. Shuningdek, fruktoza bilan birga asal tarkibida bo'ladi. Shirinligi qandga nisbatan ikki hissa kam. Kumush ko'zgu reaksiyasini beradi, Feling suyuqligini qaytaradi. Glukoza sanoatda suyultirilgan sulfat kislota 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 kislota — kristall modda, 192°C da suyuqlanadi. *L* - askorbin kislota inson va hayvon organizmi uchun juda zarur moddadir. Agar organizmda askorbin kislota (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 kislota va glikol kislota 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.

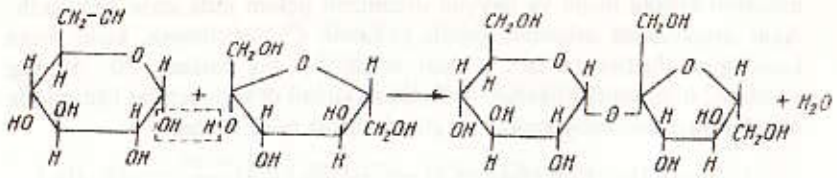
D-galaktoza. Shirin mazali kristall modda, 165°C da suyuqlanadi, nisbatan suvda yaxshi eriydi. Tabiatda di- va polisaxarid ko'rinishda uchraydi. Laktozani gidroliz qilib, *D*-galaktoza olish mumkin.

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:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$$

Masalan, saxaroza *D*-glukoza bilan *D*-fruktozadan, maltoza 2 molekula *D*-glukozadan, laktoza glukoza bilan galaktozadan tashkil topgandir:



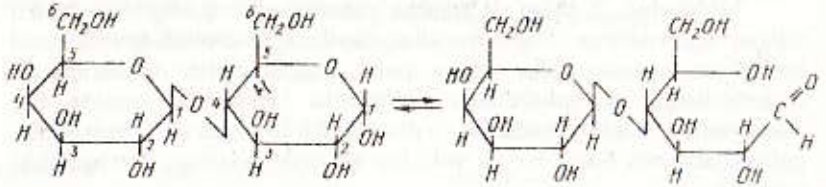
α - glukopiranoza (D-glukoza) β - fruktofuranoza (D-fruktoza) saxaroza

Demak, saxarozaning hosil bo'lishida *D*-glukoza molekulasi bilan *D*-fruktoza molekulalari 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 [α] — 65,5° 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:

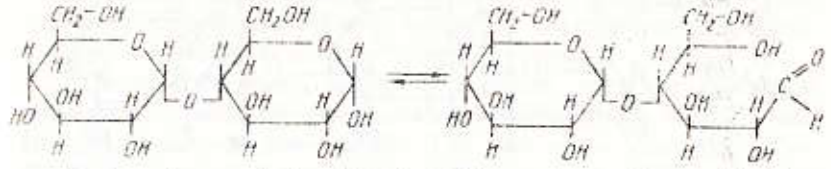


β-galaktopiranoza qoldig'i α - glukopiranoza qoldig'i laktozaning aldegidli shakli

Shunday qilib, laktoza qaytariladigan disaxarid bo'lib, β (1,4)-glikozid-glikozid 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:



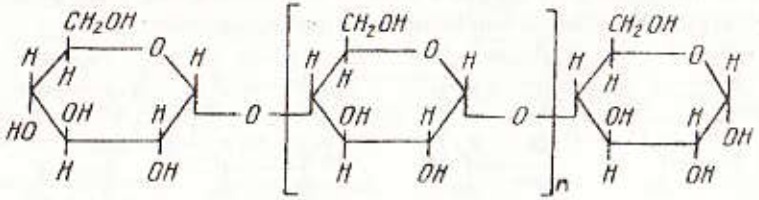
Maltozaning suvdagi eritmasi qutblanganda nurning qutblanish tekisligini o'ngga buradi. Uning shirasi shakarga nisbatan ancha kam.

SHAKARGA O'XSHAMAGAN POLISAXARIDLAR YOKI YUQORI MOLEKULALI UGLEVODLAR

Shakarga o'xshamagan polisaxaridlar tabiiy yuqori molekulali 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 sellyuloza (kletchatka) polisaxaridlarga yaqqol misoldir.

Polisaxaridlarning gidrolizi natijasida α-glyukoza hosil bo'ladi. Demak, polisaxaridlar glukoza molekulalarining 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, boshoqli 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* glukoza qoldig'ining o'zaro 1,4—giikozid - glikozid bog'lanishidan hosil bo'lgan yuqori molekulali birikmalardir.

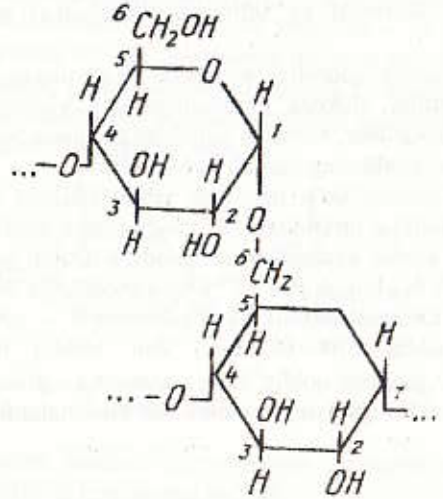


kraxmal

Bu polisaxaridlar kimyoviy tuzilishi jihatidan bir-biriga o'xshash bo'lsa ham, lekin molekular massasi har xildir. Amilozaning molekular massasi 32000 dan 162000 gacha, amilopektinniki esa 100000 dan 1000000 gacha bo'lishi mumkin.

Amilopektin suvda bo'kishi natijasida, kolloid eritma—kleyster hosil qiladi.

Amilopektin—shoxchalangan 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:

$$\underset{\text{kraxmal}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \rightarrow \underset{\text{dekstrin}}{(C_6H_{10}O_5)_m} \rightarrow \underset{\text{maltoza}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \rightarrow \underset{\text{glukoza}}{C_6H_{12}O_6}$$

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.

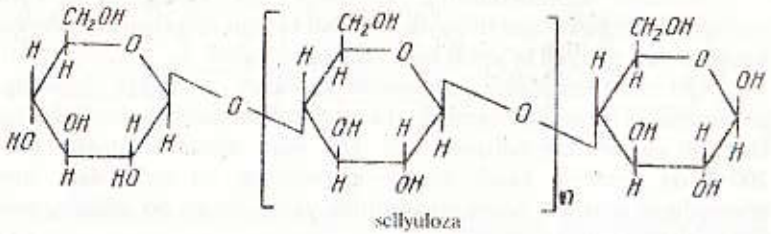
Kraxmal bebaho oziq-ovqat mahsulotidir. Sanoatda uni gidrolizlab, glyukoza olinadi. Kraxmal to'qimachilik sanoatida paxta tolasidan olingan iplarni shlixtalashda, ya'ni ipni pishiq va silliq qilish uchun shimdirilgan ohoriy modda sifatida ishlatiladi. Kraxmal etil spirti, atseton, n- butil spirti va boshqa organik birikmalarni olishda asosiy xom ashyo hisoblanadi. Undan tashqari, kraxmaldan dekstrin va kley mahsulotini olishda ham foydalaniladi.

Selluloza $(C_6H_{10}O_5)_n$ 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 tashqarn yana boshqa moddalar — lignin, gemiselluloza, pentozanlar, pektin moddalar, smolalar va yog'lar ham bo'ladi. Eng toza selluloza paxtadan olinadi. Buning uchun paxta tolasi 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 $Ca(HSO_3)_2$ 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*-glukoza qoldig'idan tashkil topgan polisaxarid bo'lib, β-(1,4)-glyukozid-glukozid 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 qodig'ining soni 600—6000.

Sellulozani makromolekular zanjiri, chiziqli tuzilishga ega:



sellyuloza

Selluloza kimyoviy xossasiga ko'ra inert, mazasiz, hidsiz, tolasimon modda bo'lib, suvda, spirtda, efirda, atsetonda, suyultirilgan kislotada erimaydi, lekin Shveytser reaktivida — mis oksidining ammiakli eritmasi $[Cu(NH_3)_4]^{2+}(OH)^-_2$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:

$$\underset{\text{selluloza}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \rightarrow \underset{\text{amiloza}}{(C_6H_{10}O_5)_x} \rightarrow n\,\underset{\text{sellobioza}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \rightarrow n\,\underset{\text{glukoza}}{C_6H_{12}O_6}$$

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:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$$

Selluloza konsentrlangan ishqor eritmasi bilan qayta ishlansa, alkogolat selluloza hosil bo'ladi:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + n\,NaOH \xrightarrow{-nH_2O} [C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_n$$

Bu birikma ksantogenat sellyuloza olishda oraliq mahsulot bo'lib hisoblanadi. Ya'ni unga uglerod sulfid ta'sir ettirilganda sellyuloza ksantogenati hosil bo'ladi:

$$[C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_n + nCS_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow [C_6H_7O_2(OH)_2-O-\underset{\displaystyle S}{\overset{\displaystyle \|}{C}}-SNa]_n$$

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:

$$\underset{\text{ksantogenat}}{[C_6H_7O_2(OH)_2-O-\overset{\displaystyle S}{\overset{\displaystyle \|}{C}}-SNa]_n} \xrightarrow{H_2SO_4}$$

$$\rightarrow \underset{\text{viskoza}}{[C_6H_7O_2(OH)_3]_n} + NaHSO_4 + nCS_2$$

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:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{-CH_3COOH}$$

$$\rightarrow \underset{\text{monoatsetilsellyuloza}}{[C_6H_7O_2(OH)_2OCOCH_3]_n}$$

Bularning ichida di- va triatsetilselluloza sun'iy ipak — atsetat ipagi olish uchun ishlatiladi:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n(CH_3CO)_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{triatsetilselluloza}}{[C_6H_7O_2(-O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle \|}{C}}-CH_3)_3]_n} + 3nCH_3COOH$$

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.

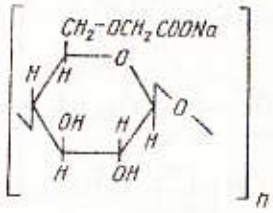
Sellulozaga nitrat kislota bilan sulfat kislota aralashmasi ta'sir ettirilsa, mono, di- va trinitrosellyuloza hosil bo'ladi:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3nHONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4}$$

$$\rightarrow [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n + 3nH_2O$$

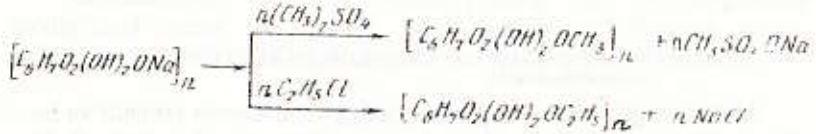
To'la nitrolangan selluloza—kletchatka piroksilin deyiladi va u portlovchi modda hisoblanadi. Chala nitrolangan kletchatkani kolloksilin deyiladi, u nitrolak olishda ishlatiladi. Kolloksilinni spirt bilan kamfora aralashmasida eritilsa (spirtni uchirib yuborgandan so'ng), elastik massa — selluloid hosil bo'ladi. Selluloid kinolentalar, fotoplyonkalar va tez quriydigan emal ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Ishqoriy sellulozani monoxlorsirka kislota 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 BOB

KARBOSIKLIK BIRIKMALAR

Organik birikmalar faqat ochiq zanjirli bo'lmay, balki yopiq zanjirli - siklik ham bo'ladilar. 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.

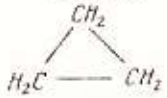
ALISIKLIK BIRIKMALAR

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.

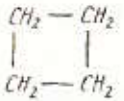
Nomenklaturasi va izomeriyasi. Ratsional nomenklaturaga ko'ra alisiklik birikma nechta (—CH_2—) metilen guruhidan tashkil topgan bo'lsa, shuni soni bilan nomlanadi.

Alisiklik uglevodorodlar sistematik nomenklaturaga ko'ra tegishli to'yingan uglevodorodlar nomi oldiga «siklo» so'zini qo'shib o'qishdan hosil bo'ladi.

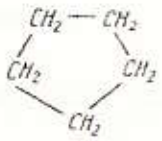
Masalan:



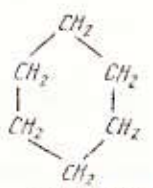
trimetilen (P)
siklopropan (C)



tetrametilen (P)
siklobutan (C)



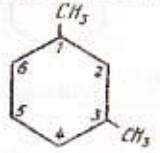
pentametilen (P)
siklopantan (C)



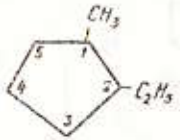
geksametilen (P)
siklogeksan (C)

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:



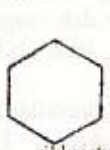
1,3-dimetil-
siklogeksan



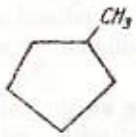
1-metil-2-etil
siklopentan

Alisiklik uglevodorodlar quyidagi izomeriya xillariga ega.

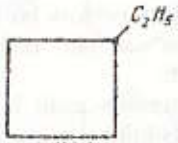
1) halqani katta-kichikligiga qarab: C_6H_{12} uchun quyidagi izomerlar bo'lishi mumkin:



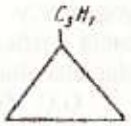
siklogeksan



metilsiklopentan

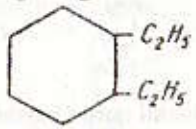


etilsiklobutan

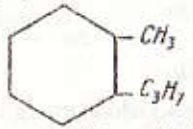


propilsiklopropan

2) Yon zanjirning katta-kichikligiga qarab:

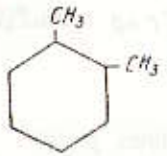


1,2dietilsiklogeksan

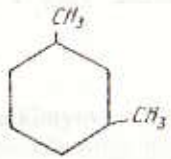


1-metil-2-propilsiklogeksan

3) Halqada yon zanjir guruhlarning bir-biriga nisbatan joylashishiga qarab:



1,2-dimetilsiklogeksan

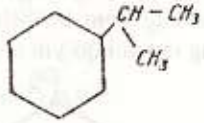


1,3 dimetilsiklogeksan

1,4 dimetilsiklogeksan

4) Yondagi guruhning tuzilishiga qarab:

propilsiklogeksan



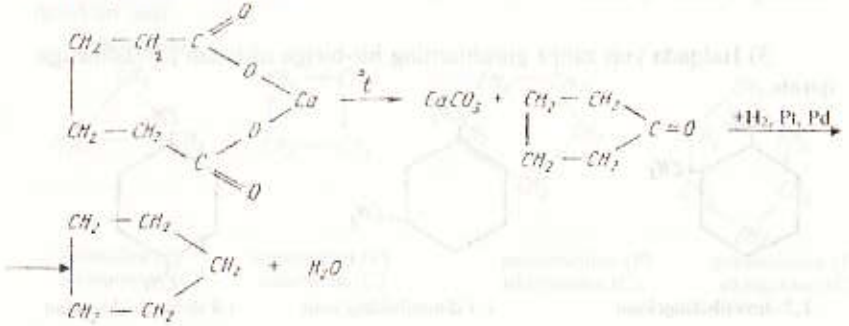
izopropilsiklogeksan

SIKLOPARAFINLARNING TABIATDA UCHRASHI VA OLINISHI

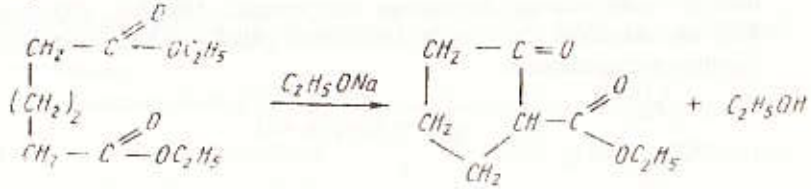
Ba'zi sikloalkanlar — siklopentan, siklogeksan va ularning gomologlari tabiatda asosan neft tarkibida uchraydi. Ayniqsa, bu uglevodorodlar Boku nefti tarkibida juda ko'pdir. Shuning uchun rus kimyogari V.V. Markovnikov bu uglevodorodlarni naftenlar deb atagan. Sanoatda naftenlar asosan neftdan olinadi. 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:

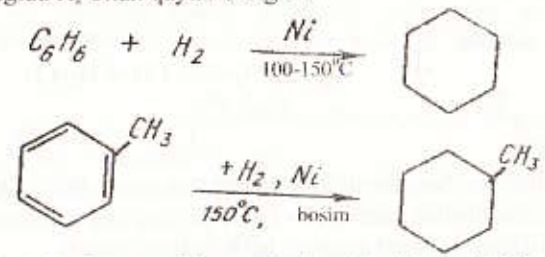
2. Ikki asosli kislotalarning kalsiyli tuzini quruq haydab va vodorod bilan to'yintirib olish mumkin:



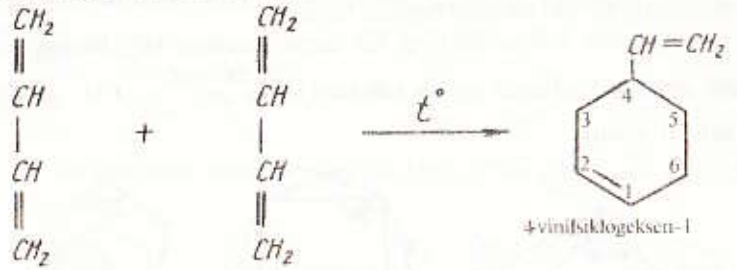
3. Adipin kislotaning murakkab efiriga Na alkogolat ta'sir ettirib, siklik birikmalarning har xil hosilalari olingan. Bu usul Dikman usuli deyiladi:



4. N.D. Zelinskiy benzol va uning gomologlarini maydalangan Ni katalizatorligida H_2 bilan qaytarib olgan:



5. S.V. Lebedev yuqori haroratda butadiendan ba'zi bir to'yinmagan siklik uglevodorodlarni olgan:



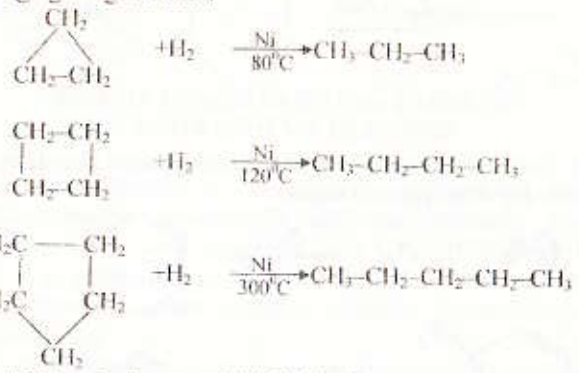
4-vinilsiklogeksen-1

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

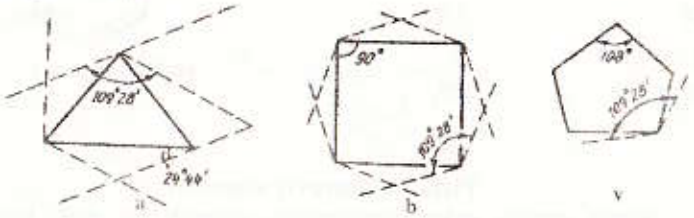
a'zoli siklik uglevodorodlar beqaror. 5—6 a'zolari esa ancha barqarordir. Siklopropan va siklobutan to'yinmagan alifatik uglevodorodlar kabi birikish reaksiyalariga kirishishga moyilroqdir. Masalan, siklopropan 80°C da, siklobutan 120°C da Ni katalizatorligida C—C bog'ining uzilishi hisobiga gidrogenlanadi:



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 $109^0\,28'$ 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 60^0. Demak, uch a'zoli sikl hosil qilishda og'ish burchagi $\frac{109^0\,28' - 60^0}{2} = 24^0\,44'$ ga teng bo'ladi (10-rasm).



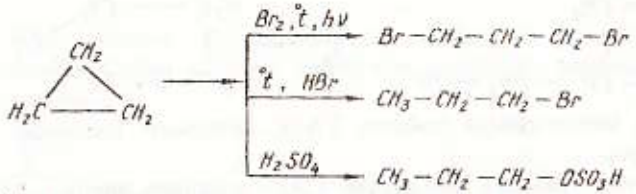
10-rasm. Bayer gipotezasiga ko'ra turli uglevodorodlarning fazoviy modellari:
a — siklopropan, b — siklobutan, v — siklopentan

To'g'ri to'rt burchakning har qaysi burchagi 90^0. Demak, to'rt a'zoli halqa hosil bo'lganda, og'ish burchagi $\frac{109^0\,28' - 90^0}{2} = 9^0\,44'$ ga teng bo'ladi (10, b-rasm).

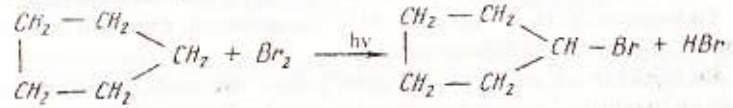
Muntazam besh a'zoli burchakning burchaklari 108^0 ga teng. Besh a'zoli sikllarda og'ish burchagi $\frac{109^0\,28' - 108^0}{2} = 0^0\,44'$ ga teng bo'ladi (10,v-rasm).

Demak, Bayer nazariyasiga ko'ra besh a'zoli sikl eng barqaror hisoblanar ekan.

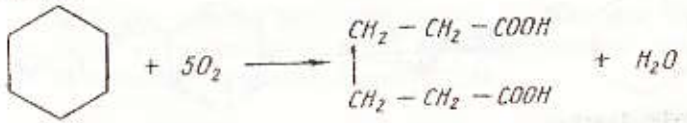
Agar bu sikllarga kuchli kislotalar, galogenlar va galogenvodorodlar ta'sir ettirsak, zanjir uzilishi hisobiga birikish reaksiyasi ketadi:



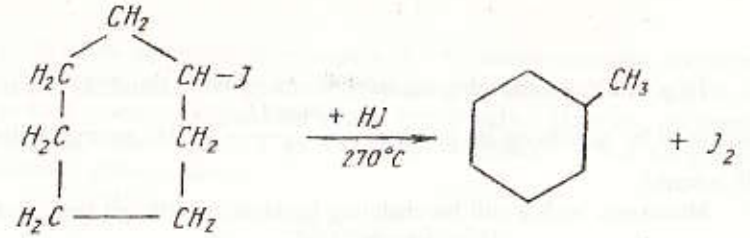
Siklopentan va undan yuqori molekular og'irlikdagi yopiq zanjirli uglevodorodlarga brom ta'sir ettirsak, natijada almashinish reaksiyasi ketadi:



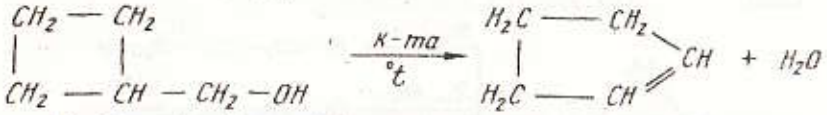
Sikloalkanlar nisbatan oson oksidlanadi va ikki asosli kislotalarni hosil qiladi:



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 hosilalarini kislotali muhitda qizdirsak, 5— 6 a'zoli siklik birikma hosil bo'ladi.



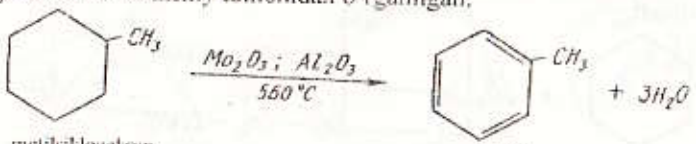
Bu izomerizatsiya reaksiya YA.N. Demyanov tomonidan to'liq o'rganilgan.

Ayrim vakillari. Siklopropan C_3H_6—gazsimon modda,—34°C da qaynaydi, tibbiyotda og'riqni qoldiruvchi dori sifatida ishlatiladi.

Siklobutan C_4H_8—gaz,—13°C da qaynaydi, siklopentan C_5H_{10}—rangsiz suyuqlik 49° C da qaynaydi, asosan erituvchi sifatida ishlatiladi.

Siklogeksan C_6H_{12}—suyuqlik, 81°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:

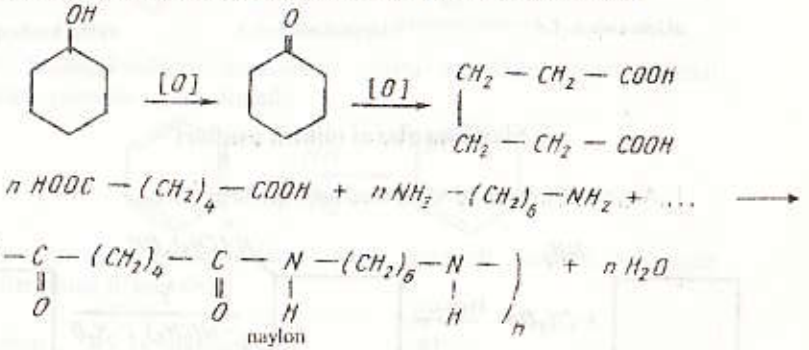


metilsiklogeksan — toluol

Katalizator sifatida maydalangan platina va palladiyni ham ishlatish mumkin. Bu usul kataliitik degidrogenlash deyiladi.

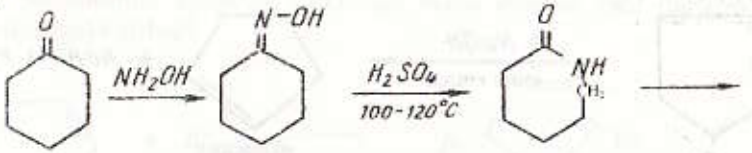
Siklogeksanol $C_6H_{11}OH$— gigroskopik kristall bo'lib, 25,1°C da, suyuqlanadi va 161°C da qaynaydi. Oksidlanish natijasida oldin

siklogeksanon, so'ng adipin kislota hosil bo'ladi. Uni o'z navbatida geksametilendiamin bilan reaksiyasidan naylon tola olish mumkin:

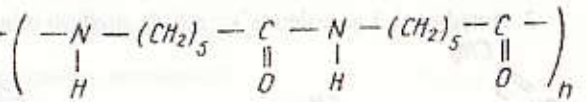


naylon

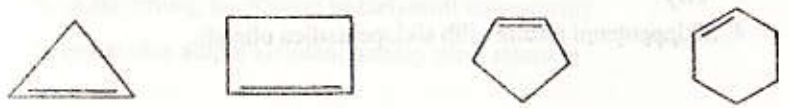
Siklogeksanon $C_6H_{10}O$—kristall modda bo'lib, 155°C da suyuqlanadi. Undan quyidagi reaksiyalar yordamida poliamid tola — kapron olinadi:



siklogeksanon — siklogeksanon oksimi — kaprolaktam



Siklik uglevodrodlar 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}



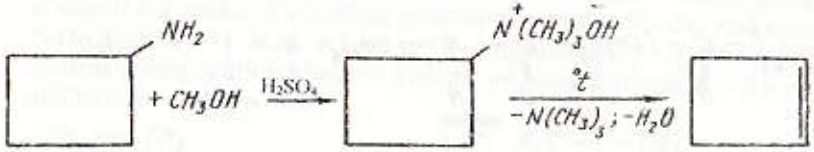
siklopropen — siklobuten — siklopenten — siklogeksen

Ikkita qo'sh bog'li siklik birikmalarning umumiy formulasi C_nH_{2n-4}.

siklobutadien-1,3 siklopentadien-1,3 siklogeksadien-1,4

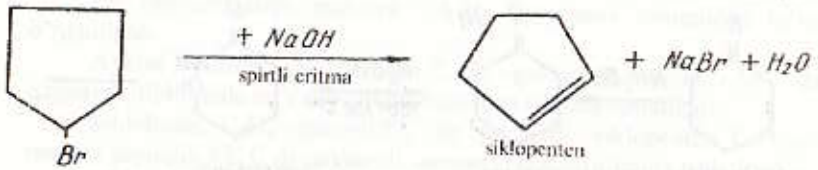
Sikloalkenlarni olinish usullari

1. Aminosiklobutanni to'la metillab, qizdirib olinadi:



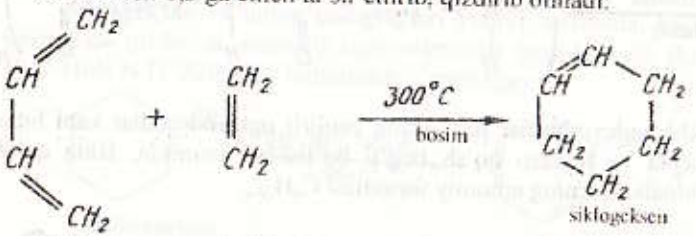
siklobuten

2. Monobromsiklopentanga ishqorning spirtli eritmasini ta'sir ettirib olish mumkin:



siklopenten

3. Butadien-1,3 ga etilen ta'sir ettirib, qizdirib olinadi:

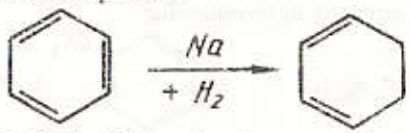


siklogeksen

4. Siklopentenni piroliz qilib siklopentadien olinadi:

siklopentadien-1,3

5. Siklogeksadiyen benzolning suyuq ammiakda natriy metali ishtirokida qaytarib sintez qilinadi:



To'yinmagan siklik birikmalarning qaynash harorati to'yingan birikmalarnikiga o'xshashdir:

	T_q °C		T_q °C
siklopentan	49,2	siklogeksan	81
siklopenten	44,0	siklogeksen	83
siklopentadiyen	42,5	siklogeksadiyen-1,3.	83—84
		siklogeksadiyen-1,4.	81—82

Sikloalkenlar kimyoviy reaksiyaga ochiq alkenlar kabi (birikish reaksiyasiga) kirishadi:

1,4-dibromsiklopenten-2

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?

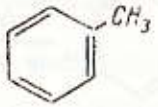
VI BOB

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:

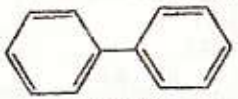
yoki C_6H_6 ;



yoki $C_6H_5-CH_3$

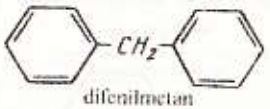
benzol — toluol

2. Ikki, uch va hokazo ko'p yadroli aromatik uglevodorodlar:



yoki $C_6H_5-C_6H_5$

difenil

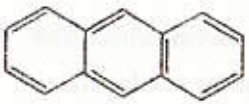


yoki $C_6H_5-CH_2-C_6H_5$

difenilmetan

3. Kondensirlangan yadroli aromatik uglevodorodlar:

naftalin



antrasen

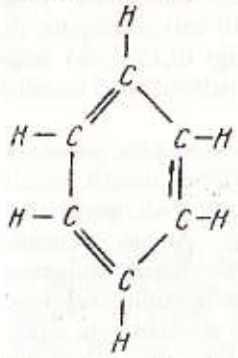
fenantren

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.

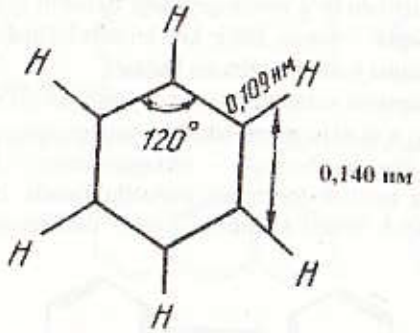
Kekulening fikricha, benzol — siklogeksatrien - 1,3,5 ko'rinishda bo'lib, unga ikkita tuzilish formulasi muvofiq keladi. Bu strukturalarda bir-biriga o'tib turish holati kuzatiladi, ya'ni ossillatsiya sodir bo'ladi, deydi:

Kekule formulasiga binoan benzolda quyidagi ikkita *0*-izomer bo'lishi kerak:

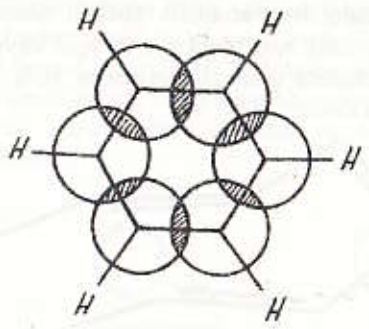
Lekin hozirda faqat bitta *0*-izomer ma'lum. Shunday qilib, Kekule benzol molekulasining tuzilish formulasini to'g'ri ifodalashiga qaramay, uning birikish, oksidlanish reaksiyalariga juda qiyinlik bilan kirishishini va uglerod atomlari orasidagi masofani bir xil bo'lishini tushuntira olmadi.

Hozirgi zamon tushunchasiga ko'ra benzol molekulasi 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 120x3=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:



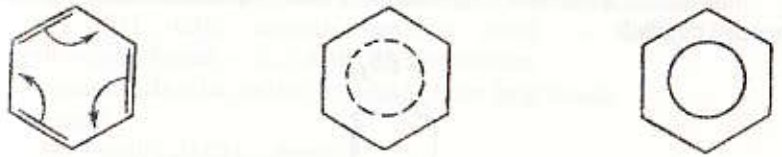
Benzol molekulasidagi barcha uglerod atomlari sp^2 gibridlanish holatida bo'ladi. Demak, uglerod atomlari bir-biri bilan sp^2 gibrid orbitallar orqali bog'langan:



11-расм.

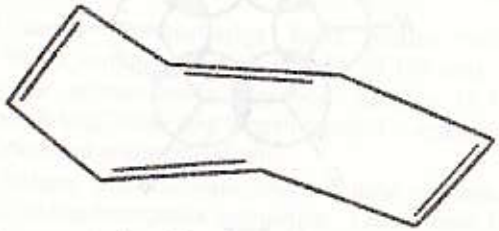
Benzoldagi uglerod atomlari ikkinchi valentlik sp^2 holatda bo'ladilar. Natijada gibridlangan orbitallar oddiy σ-bog' (ikkita C—C va bitta C—H bog'i) hosil qiladilar, to'rtinchi gibridlanmagan $2p$ orbital ikkita qo'shni uglerod atomidagi $2p$ orbitallarni qoplaydi. Bu esa molekulada 6π-elektronlarni delokallashishiga 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 delokallashishi 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 geterosiklik 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.

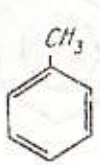


U to'yinmagan uglevodorodlarga o'xshab birikish va oksidlanish reaksiyalariga kirishadi. Chunki, siklooktatetraendagi uglerod atomlari benzol uglerodlariga o'xshab bir tekislikda yotmaydi. Shuning uchun unda aromatik xususiyat yo'q.

BIR HALQALI AROMATIK UGLEVODORODLARNING NOMENKLATURASI VA IZOMERIYASI

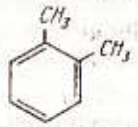
Benzol gomologlarining umumiy formulasi C_nH_{2n-6} bilan ifodalanadi. Benzol molekulasidagi oltita vodorod bir xil qiymatga ega bo'lganligi uchun xohlagan bitta vodorodni biron-bir atom yoki guruh atomlariga almashtirsak, faqat bitta birikma hosil bo'ladi. Shuning uchun bitta vodorod almashgan benzolda bitta izomer bo'ladi.

Masalan, monometil almashgan benzol hosilasini toluol (metil benzol) deyiladi:

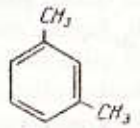


Benzol molekulasida ikkita vodorod almashinishidan uch xil (orto-, meta-, para-) izomerlar hosil bo'ladi. Agarda benzol halqasidagi 1 va 2 ugleroddagi vodorodlar, ya'ni yonma-yon turgan vodorodlar biron atom yoki atomlar guruhiga o'rin almashgan bo'lsa, *orto* izomer deyiladi va

«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)

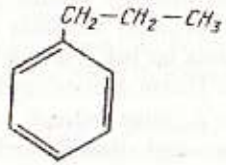


m-dimetilbenzol
(m-ksilol)

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

izopropilbenzol

Benzol gomologlarining ba'zilarini tasodifiy tarixiy nom bilan ham nomlanadi. Masalan, vinilbenzolni stirol — $C_6H_5CH{=}CH_2$, metilbenzolni toluol — $C_6H_5{-}CH_3$, dimetil- benzolni 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,

$CH_3{-}C_6H_4$ — tolil; $C_6H_5{-}CH=$ benziliden;

$C_6H_4=$ fenilen va hokazo.

AROMATIK UGLEVODORODLARNING 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.

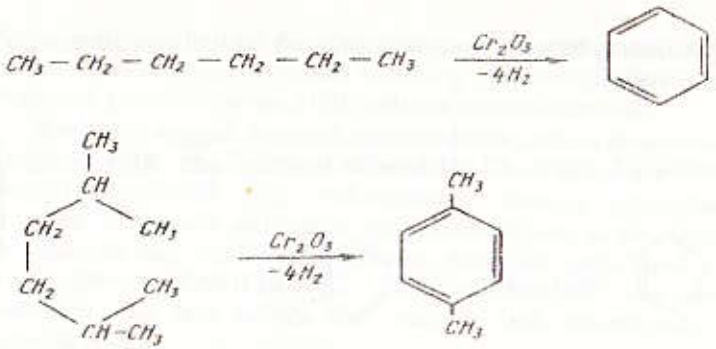
Koks gazi — gazga o'xshash mahsulotlar aralashmasi bo'lib, undan smola, ammiak va yengil moylar olinadi. Bu moylarni 60% ini benzol, toluol va boshqa uglevodorodlar tashkil qiladi. Hozirgi davrda benzolning 90% i yengil moylardan olinadi. Toshko'mir smolasi toshko'mirning atigi 3% ni tashkil etadi, undan 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 haydab olinadi. 170—230°C gacha qizdirilsa og'ir moy—krezol, ksilenol, naftalin, xinolinlar haydaladi. 270—340°C gacha qizdirsak, antrasen moylar ajratib olinadi. Undan antratsen, fenantren va boshqa ko'p halqali uglevodorodlar olinadi. Eng oxirida qolgan qattiq qoldig'ini pek deyiladi.

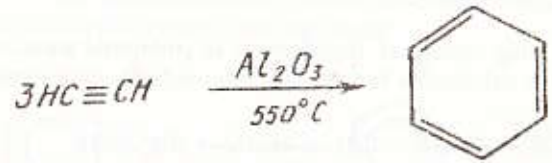
Pek asosan yog'och materiallarni — shpallar va boshqalapra shimdirishda ishlatiladi, chunki u yog'ochni chirishdan saqlaydi.

Aromatik uglevodorodlarning ikkinchi manbagi neftdir. Neftning o'rta va yuqori haroratda hosil qilingan fraksiyalari tarkibida aromatik uglevodorodlar 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 uglevodorodlarni yana quyidagi sintetik usullar orqali olish mumkin:

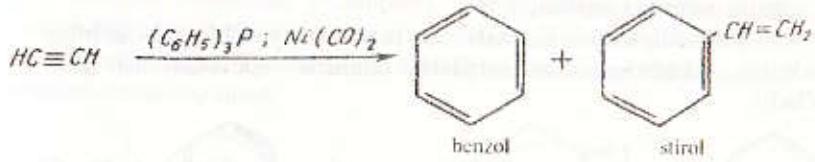
1. Neftning yengil fraksiyalarini yuqori haroratda aromatizatsiya qilib olinadi:



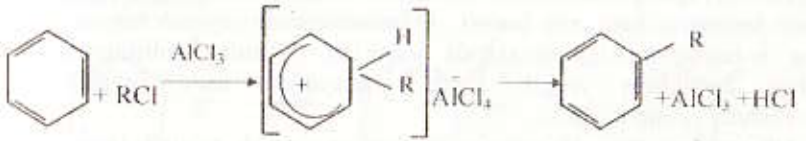
2. Atsetilen qatoridagi uglevodorodlarni aromatizatsiya qilib olinadi. 1876 yili M. Bertlo atsetilenni qizdirilgan naychadan o'tkazib benzol olgan:



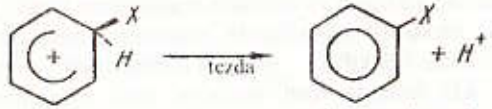
1927 yilga kelib N.D. Zelinskiy shu usul bilan ko'proq miqdorda benzol olishga muvaffaq bo'lgan. 1948 yili V. Reppe katalizator sifatida karbonil nikelni $Ni(CO)_2$ ishlatib benzol va uning gomologlarini olgan:



3. SH.Fridel—J.Krafts (1877y) reaksiyasi bo'yicha katalizatorlar ishtirokida benzolga galoidbirikmalarni ta'sir ettirib, uning gomologlarini olish mumkin. Katalizator sifatida $AlCl_3$, $AlBr_3$, $SbCl_5$, $ZnCl_2$ lar ishlatiladi:



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 perpendikulyar tekislikda joylashgan bo'ladi. σ-kompleks tezda o'zidan protonni ajratib chiqarib yana aromatik tuzilish holatiga o'tadi:



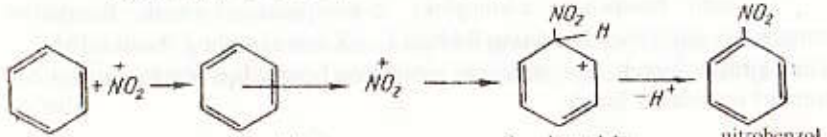
σ- kompleks almashgan benzol

Bunda uglerod sp^3 gibridlangan holatdan sp^2 holatga o'tadi. Bu elektrofil almashinish reaksiyasida uchinchi bosqich hisoblanadi. Ajralib chiqayotgan proton reaksion aralashmadagi Y^- anion bilan bog'lanadi:

$$H^+ + Y^- \longrightarrow HY$$

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 mexanizmda boradi:

$$HONO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + H_3\overset{+}{O} + 2HSO_4^-$$

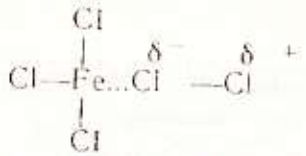


$$H^+ + HSO_4^- \longrightarrow H_2SO_4$$

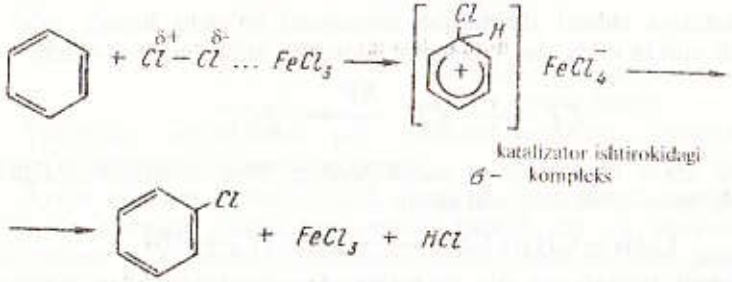
Benzol va uning gomologlariga katalizatorlar ($AlCl_3$, $FeCl_3$, $AlBr_3$) ishtirokida galogen ta'sir ettirilsa, dastlab bitta, keyin ikkita va hokazo hamma vodorodlar galogenga o'rin almashinishi mumkin. Bunda oldin katalizator galogen bilan o'zaro ta'siri natijasida ion juftini hosil qiladi:

$$FeCl_3 + Cl{-}Cl \longrightarrow [FeCl_4]^- Cl^+$$

Ammo bunda erkin Cl^+ ioni hosil bo'lmaydi, ya'ni faqat katalizator xlorni qutblaydi. Natijada xlor molekulasidagi ikkinchi xlor atomi musbat zaryadga ega bo'ladi, uning elektrofilligi ortadi:

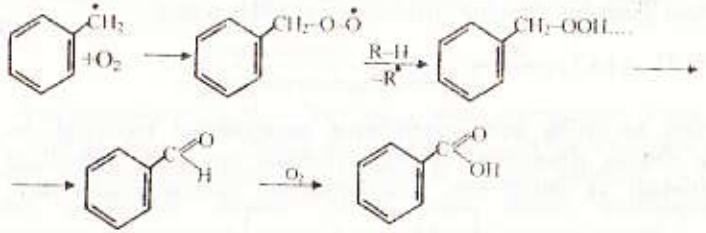


Elektrofil zarracha aromatik yadro bilan ta'sirlashadi.



Benzil gomologlari yon zanjiri hisobiga boradigan reaksiyalar radikal mexanizmda boradi. Nur yoki harorat ta'sirida faol radikallar hosil bo'ladi. Radikal esa yon zanjirdagi alkil guruh vodorodi o'rnini oladi. Galogenlash, suyultirilgan kislota bilan nitrolash oksidlash reaksiyalari radikal mexanizmda 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 radikaldagi vodorod hisobiga almashinish reaksiyasi boradi:

$$C_6H_5CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{} \underset{\text{benzilxlorid}}{C_6H_5CH_2Cl} \xrightarrow[-HCl]{+Cl} \underset{\text{benzilidenxlorid}}{C_6H_5CHCl_2} + Cl_2 \xrightarrow{-HCl}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{benzotrixlorid}}{C_6H_5CCl_3}$$

Reaksiya radikal almashinish mexanizmi bo'yicha boradi, ya'ni yorug'lik nuri ta'sirida xlor molekulasi ikkita xlor radikalini hosil qiladi:

$$Cl : Cl \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\bullet}$$

Bu erkin radikal toluol molekulasidagi bitta vodorodni o'ziga biriktirib, benzil radikalini hosil qiladi:

$$C_6H_5 - CH_3 + Cl^{\bullet} \longrightarrow C_6H_5CH^{\bullet}{}_2 + HCl$$

Benzil radikali esa o'z navbatida xlor molekulasi bilan o'zaro ta'sirlashib, benzilxlorid va xlor radikalini hosil qiladi:

$$C_6H_5\dot{C}H_2 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2Cl + Cl^{\bullet}$$

Bu reaksiya davom etib, radikaldagi barcha vodorod atomlari galogenga almashinishi mumkin.

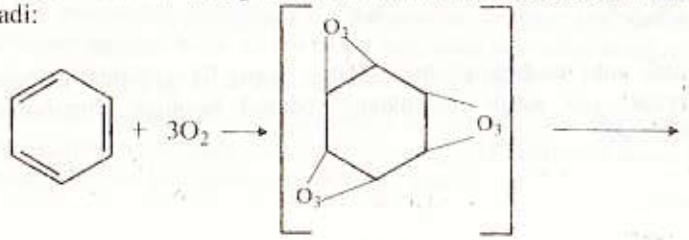
Aromatik uglevodorodlar birikish reaksiyasiga ancha qiyin kirishadilar. Masalan, vodorod bilan gidrogenlash reaksiyasi:

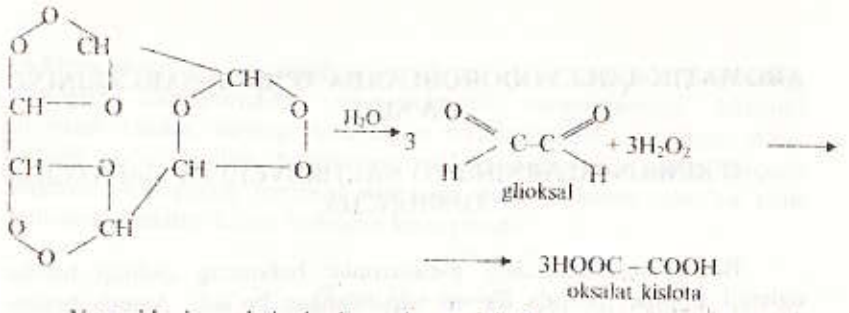
$$C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow[150^\circ C]{Pt} \underset{\text{siklogeksan}}{C_6H_{12}}$$

Benzol xalqasiga xlorning birikishi nur ta'sirida boradi:

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{geksaxlorsiklogeksan (geksaxloran)}}{C_6H_6Cl_6}$$

Benzol va uning gomologlari ozon molekulasini biriktiradi va portlovchi modda triozonidni beradi. Triozonid suv bilan gidrolizga uchrab glioksal va uning ham oksidlanishidan oksalat kislota hosil bo'ladi:





oksalat kislota

Yuqoridagi reaksiyalarda uch molekula reagentni biriktirishi benzolni to'yinmaganligidan dalolat beradi.

Ayrim vakillari. Benzol — C_6H_6 o'ziga xos hidli, rangsiz suyuqlik 80,1°C da qaynaydi, suvda kam eriydi. Benzol har xil kimyoviy mahsulotlarni — nitrobenzol, xlorbenzol, anilin, fenol va stirol ishlab chiqarishda asosiy xom ashyo hisoblanadi. Asosan erituvchi sifatida ishlatiladi.

Toluol (metilbenzol) $C_6H_5 - CH_3$ — 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) — $C_6H_4(CH_3)_2$. o,m va p izomerlari 138,4-144,4°C qaynaydi. Texnik ksilol ularning aralashmasidan iboratdir. *o*-kislol ftal angidridni va *p*- ksilol tereftal kislotani olishda ishlatiladi. Bu moddalardan esa sintetik tola — lavsan tayyorlanadi.

Etilbenzol $C_6H_5 - C_2H_5$ rangsiz suyuqlik, asosan stirol olishda ishlatiladi:

$$C_6H_5 - C_2H_5 \xrightarrow[Cr_2O_3]{400-600^\circ C} C_6H_5 - CH = CH_2 + H_2$$

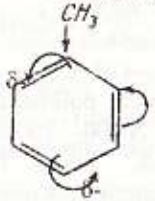
Vinilbenzol-stirol $C_6H_5 - CH = CH_2$ —suvda erimaydigan o'ziga xos hidli, rangsiz suyuqlik, yaxshi polimerlanadi. Uni polimerizatsiyaga uchratib, molekular massasi 20000—200000 bo'lgan polistirol — tiniq polimer plastmassa olinadi. Stirol bilan divinil aralashmasini polimerizatsiyaga uchratib, sintetik kauchuk-butadienstirol olinadi.

AROMATIK UGLEVODORODLARDA O'RINBOSARLARINING TA'SIRI

O'RINBOSARLARNING 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.

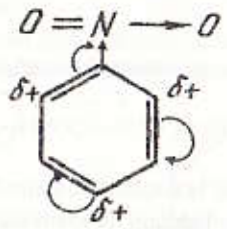
1. Birinchi tur o'rinbosarlar (oriyentatorlar)ga OH, OR, OCOR, SH, NH_2, NHR, NR_2, R va galogenlar kiradi. Bu o'rinbosarlar benzol halqasi elektron bulut zichligini halqa tomon siljitadilar, ya'ni ular elektronodonor xossasiga egadir. Ular benzol halqasiga elektrofil reagentlarning hujumini kirishini 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 NO_2, SO_3H, $C{\equiv}N$, $-C(=O)H$, COR, COOH, COORlar kiradi. Bu o'rinbosarlar benzol halqasi elektron buluti zichligini o'z tomoniga tortadilar, ya'ni ular

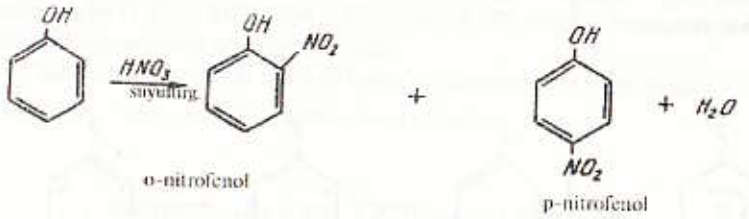
elektronoakseptor xususiyatiga egadirlar. Ular benzol halqasining faolligini kamaytiradilar va elektrofil reagentlarning kirishini qiyinlashtiradilar, keyingi kirayotgan o'rinbosarlarni esa faqat meta-holatga yo'naltiradilar. Nitrobenzol molekulasidagi nitroguruh halqada elektron zichligining tortilishi 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.

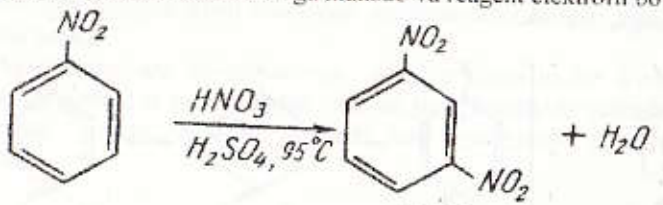
a) o'rinbosarlar birinchi turga mansub va reagent elektrofil bo'lsa:



o-nitrofenol

p-nitrofenol

b) o'rinbosarlar ikkinchi turga mansub va reagent elektrofil bo'lsa:



m-dinitrbenzol

O'rinbosarlarni yo'naltirish (oriyentatsiya) xususiyatiga qarab

quyidagi qatorda joylashtirish mumkin:

I. tur o'rinbosarlarning faollashtirish qatorini kamayish qatori:

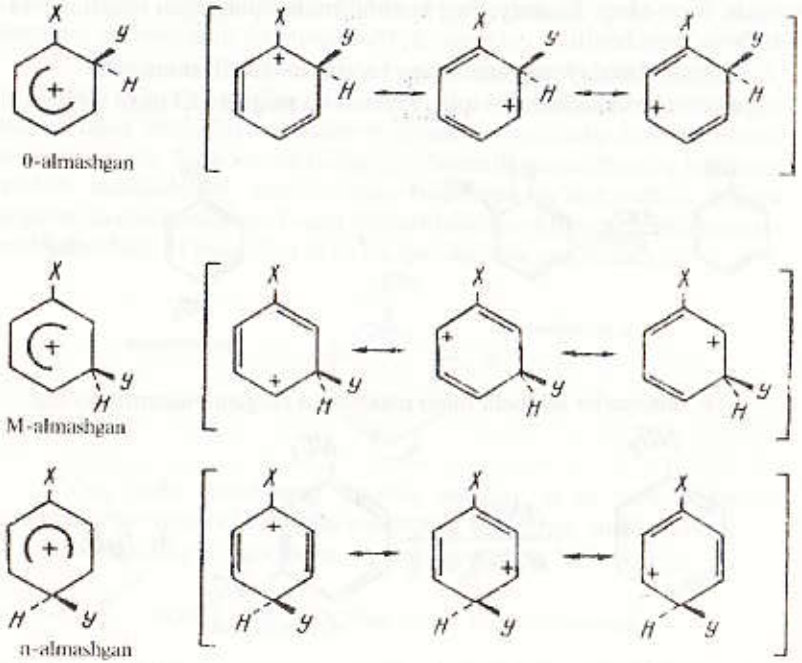
$$NH_2>OH>OR>NHCOCH_3>OCOCH_3>F>Cl>Br>J$$

II. tur o'rinbosarlarning *m*-holatga yo'naltiruvchi faolligi quyidagi qatorda kamayadi:

$$-N(CH_3)_3>-NO_2>-C{\equiv}N>-SO_3H>-CCl_3>-C(=O)H>-C(=O)R>-C{=}O>$$

$$>-COOH>-COOR>-CONH_2$$

Bitta vodorod almashgan benzolning elektrofil reagent bilan o'zaro ta'siri natijasida quyidagi tuzilishdagi σ-komplekslarni hosil qilishi va ularning rezonans formulalari:



0-almashgan

M-almashgan

n-almashgan

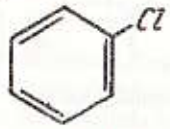
Agarda benzol halqasidagi X — birinchi guruh o'rinbosarlari bo'lsa, unda yangi hujum qilayotgan elektrofilning orto- va para holatlarda almashinishi qulaydir. Chunki bunda σ-kompleks ancha turg'un bo'ladi.

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.

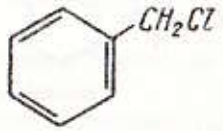
AROMATIK UGLEVODORODLARNING GALOGENLI, SULFO- VA NITRO HOSILALARI

a) Galogenli hosilalar

Aromatik yadroda yoki yon zanjirda bitta yoki bir nechta galogen bo'lgan organik birikmalarga *aromatik uglevodorodlarning galogenli hosilalari* deyiladi:



xlorbenzol



benzilxlorib

Olinish usullari

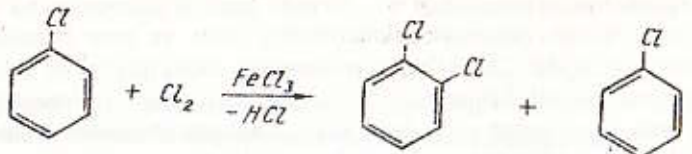
Reaksiya sharoitiga qarab, galogen yadrodagi vodorodga yoki yon zanjirdagi vodorodga almashinishi mumkin. Agarda reaksiyani katalizatorlar ($FeCl_3$, $AlCl_3$, $SbCl_3$) ishtirokida olib borilsa, bunda yadroda elektrofil almashinish reaksiyasi boradi.

Reaksiya jarayonida oldin galogenlar katalizatorlar bilan o'zaro ta'sirlashib, $FeCl_4^-$ va Cl^+ ionlarini hosil qiladilar:

$$FeCl_3+Cl_2\rightarrow Cl^{\delta+}\cdots Cl^{\delta-}\cdots FeCl_3 \text{ yoki } Cl^+[FeCl_4]^-$$

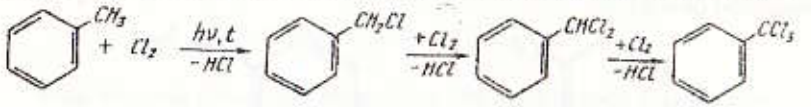
So'ngra galogenlanish reaksiyasi yuqorida ko'rsatilgan mexanizm bo'yicha boradi.

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:



$$C_6H_6 + 6Cl_2 \xrightarrow[-6HCl]{FeCl_3} C_6Cl_6$$ geksaxlorbenzol

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:



toluol benzilxlorid benzilidenxlorid benzotrixlorid

Aromatik bromli va ftorli birikmalarini diazobirikmalardan olish mumkin:

$$[C_6H_5N_2]^+BF_4^- \xrightarrow{t^\circ} C_6H_5F + N_2 + BF_3$$

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, C_6H_5F—85°C da, C_6H_5Cl—132°C; C_6H_5Br—156°C va C_6H_5J—189°C da qaynaydi.

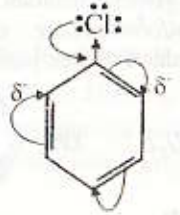
Kimyoviy xossalari. Aromatik galogenli birikmalar kimyoviy reaksiyalarga alifatik galogenli hosilalariga nisbatan ancha passiv bo'lib, faqat qizdirish, bosim natijasida va katalizator ishtirokida almashinish reaksiyasiga kirishishi mumkin:

$$C_6H_5Cl + NaOH \xrightarrow[315\ atm]{300-350^\circ C} \underset{\text{fenol}}{C_6H_5OH} + NaCl$$

$$C_6H_5Cl + 2NH_3 \xrightarrow[Cu]{180-200^\circ C} NH_4Cl + \underset{\text{anilin}}{C_6H_5NH_2}$$

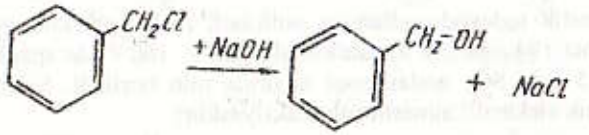
Galogen benzol halqasida joylashgan bo'lsa, uning faol emasligini

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.

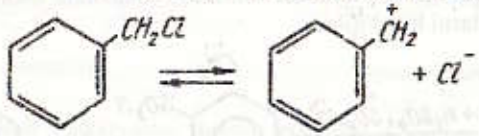


Shuning natijasida C–Cl orasidagi masofa qisqaradi va u nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga qiyin kirishadi.

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:

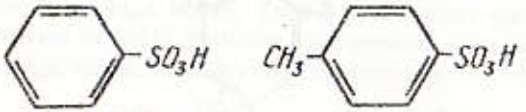
$$C_6H_5Bg + Mg \xrightarrow{efir} C_6H_5MgBr$$

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 (—SO_3H) almashinishidan hosil bo'lgan organik birikmalarga *aromatik sulfobirikmalar* deb aytiladi. Shuningdek, sulfobirikmalarni sulfokislotalar deb ham yuritiladi. Masalan:



Benzolsul fokislota — n- toluolsul fokislota

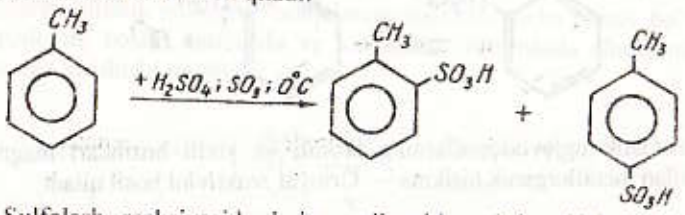
Aromatik sulfobirikmalarda sulfoguruhdagi oltingugurt atomi halqadagi uglerod atomi bilan bevosita bog'langan bo'ladi.

Olinishi

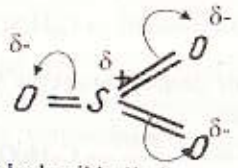
Aromatik uglevodorodlarning sulfolash reaksiyasi konsentrlangan sulfat kislota (94—96 % li) ishtirokida 120 — 160°C da qizdirib yoki oleum va 5 foiz SO_3 aralashmasi ta'sirida olib boriladi. Sulfolash reaksiyasi tipik elektrofil almashinish reaksiyasidir:

$$C_6H_6+HOSO_3H \rightleftharpoons C_6H_5-SO_3H+H_2O$$

Benzolga qaraganda toluolni sulfolash nisbatan oson boradi va toluolsulfokislotalarni hosil qiladi:



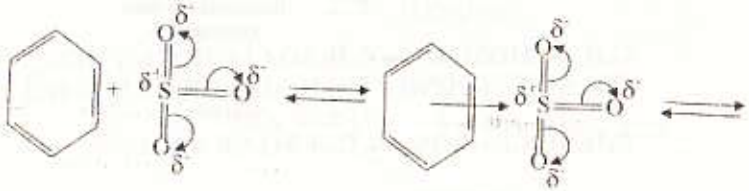
Sulfolash reaksiyasida hujum qiluvchi, ya'ni sulfolovchi agent oltingugurt angidridi SO_3 dir. Bu molekulada oltingugurt atomi nisbatan musbat zaryadlangan bo'ladi:



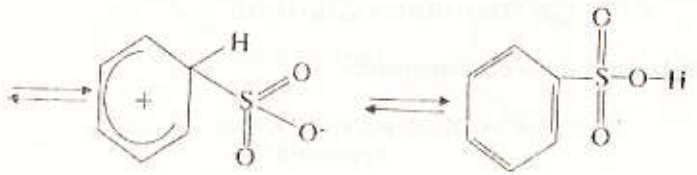
SO_3 guruh quyidagicha hosil bo'ladi:

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^- + SO_3$$

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:



π-kompleks



σ - kompleks — Benzolsulfokislota

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. pKa≈0,4. Ular ishqorlar bilan reaksiyaga kirishib, tuz hosil qiladilar:

$$C_6H_5SO_3H+NaOH \rightarrow C_6H_5SO_3Na+H_2O$$

Hosil bo'lgan tuzni ishqor ishtirokida yuqori haroratda qizdirilsa, natriy fenolat hosil bo'ladi:

$$\underset{80-85\%}{C_6H_5SO_3Na+2NaOH} \xrightarrow{320^{\circ}C} \underset{\text{natriy fenolat}}{C_6H_5ONa} + Na_2SO_3 + H_2O$$

Aromatik sulfokislotalardan karbon kislotalar kabi to'g'ridan-to'g'ri amidlar, efirlar na boshqa hosilalar olib bo'lmaydi. Shuning uchun oldin aromatik sulfokislotaning xlorangidridi olinadi. So'ngra undan quyidagi reaksiyalardan foydalanib, amidlar va efirlar olinadi:

$$C_6H_5SO_2OH+PCl_5 \rightarrow \underset{\text{Benzolsul fokislota xlorangidridi}}{C_6H_5SO_2Cl} + POCl_3 + HCl$$

$$C_6H_6+2HOSO_2Cl \rightarrow C_6H_5SO_2Cl+H_2SO_4+HCl$$

$$C_6H_5SO_2Cl+2RNH_2 \rightarrow \underset{\text{amid}}{C_6H_5SO_2NHR} + RNH_2 \cdot HCl$$

$$C_6H_5SO_2Cl+RONa \rightarrow C_6H_5SO_2OR+NaCl$$

Aromatik sulfokislotalar gidrolizlanish reaksiyasiga kirishadilar:

$$C_6H_5SO_3H+HOH \rightarrow C_6H_6+H_2SO_4$$

Sulfokislotalardan nitrillar olish mumkin:

$$\underset{\text{benzonitril}}{C_6H_5SO_3K+KCN \rightarrow C_6H_5CN} + K_2SO_4$$

Sulfoguruh bromga o'rin almashinishi mumkin:

$$C_6H_5SO_3+H_2O+Br_2 \rightarrow C_6H_5Br+HBr+HOSO_2O^-$$

Benzolsulfokislota – $C_6H_5SO_3H$ kristall modda, suvda yaxshi eriydi, benzolda esa yomon eriydi. Suvsiz benzolsulfokislota 171—172°C da suyuqlanadi. Asosan fenol olishda ishlatiladi.

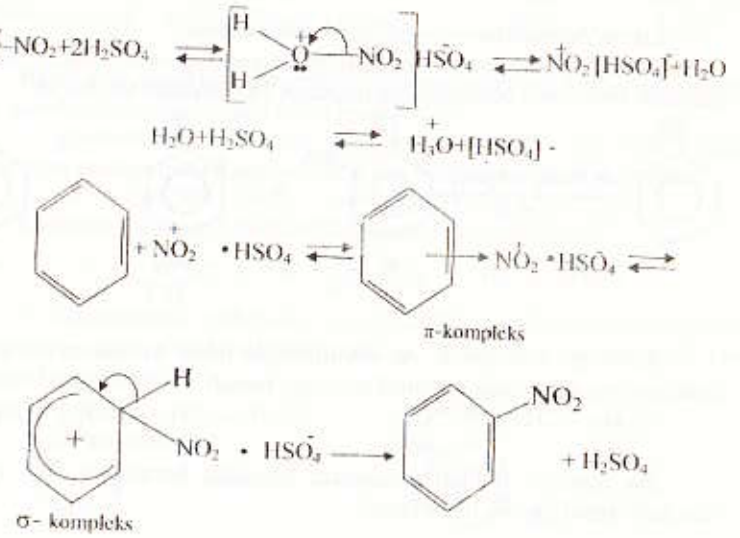
v) aromatik qatordagi nitrobirikmalar

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

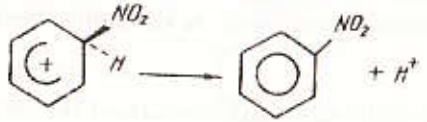
(NO_2^+):

$$HONO_2+2H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+$$

Nitrolash elektrofil almashinish reaksiyasidir. Nitroniy kationining aromatik yadroga hujumi natijasida oldin π-kompleks hosil bo'ladi, so'ngra u σ-kompleksga o'tadi:



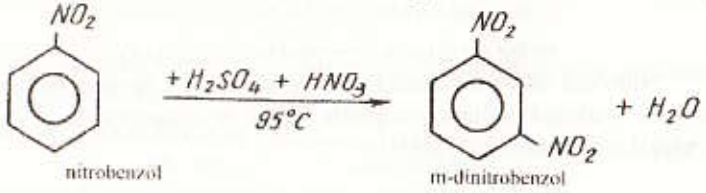
σ-kompleksda nitroguruh bitta uglerod atomi bilan kovalent bog' orqali bog'langan bo'ladi. Keyin undan tezda proton ajralib chiqib, barqaror reaksiya hosiloti – nitrobenzol hosil bo'ladi:



$$H^+ + HSO_4^- \longrightarrow H_2SO_4$$

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

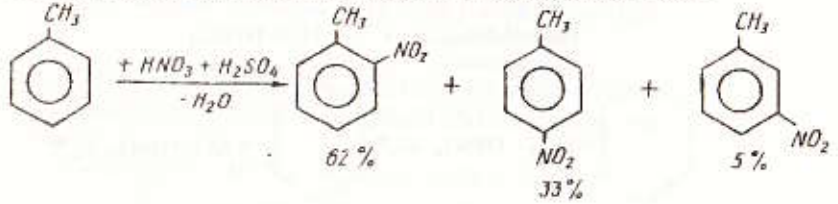
nitroguruhni kiritish ancha qiyin sharoitda amalga oshadi (tutovchi HNO_3 va konts. H_2SO_4) va nitro guruh meta holatga borib o'rin almashinadi:



nitrobenzol — m-dinitrobenzol

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 kislota ta'sir ettirilsa, reaksiya yon zanjirdagi vodorod hisobiga boradi:

$$C_6H_5-CH_3 + HONO_2 \xrightarrow{\text{suyult.}} C_6H_5-CH_2-NO_2 + H_2O$$

fenilnitrometan

Bu reaksiya radikal mexanizm bo'yicha boradi va NO_2 radikali nitrolash agenti bo'lib hisoblanadi:

$$HO-NO_2 \rightleftharpoons \dot{O}H + N\dot{O}_2$$

$$C_6H_5-CH_3 + OH^{\bullet} \longrightarrow C_6H_5\dot{C}H_2 + H_2O$$

$$C_6H_5-CH_3 + N\dot{O}_2 \longrightarrow C_6H_5-\dot{C}H_2 + HNO_2$$

$$C_6H_5-\dot{C}H_2 + N\dot{O}_2 \longrightarrow C_6H_5-CH_2-NO_2$$

Benzilxloridga natriy nitrit ta'sir ettirib, fenilnitrometan olish mumkin:

$$C_6H_5-CH_2-Cl + NaNO_2 \longrightarrow C_6H_5-CH_2-NO_2 + NaCl$$

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.

4-jadval

Aromatik nitrobirikmalarning fizik xossalari

Nomi	Formulasi	Harorati, °C		Zichligi, D_4^{20}
		Suyuqlanish	qaynash	
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	5,7	210,9	1,203
o-Dinitrobenzol	$C_6H_4(NO_2)_2$	118	319	1,565 17°C
m- Dinitrobenzol	$C_6H_4(NO_2)_2$	89,6	302,8	1,566 30°C
p- Dinitrobenzol	$C_6H_4(NO_2)_2$	173-174	299	1,625

Kimyoviy xossalari. Aromatik nitrobrikmalariing kimyoviy xossasi NO_2 guruhi va benzol halqasi bilan ifodalanadi.

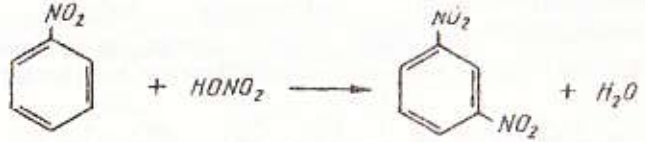
1. *Qaytarilish reaksiyasi.* Bu reaksiya 1842 yili N.N. Zinin tomonidan amalga oshirilgani uchun u shu olim nomi bilan yuritiladi:

$$C_6H_5NO_2 + 3H_2S \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O + 3S$$

Sanoatda nitrobenzolni katalik qaytarish bilan olinadi:

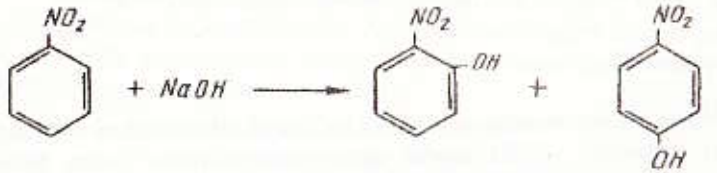
$$C_6H_5-NO_2 + 3H_2 \xrightarrow[HCl]{Fe} C_6H_5-NH_2 + 2H_2O$$

2. *Almashinish reaksiyasi:* a) elektrofil almashinish reaksiyasida nitroguruh yangi o'rinbosarning yadroga kelishini qiyinlashtiradi (*m*-holatga yo'naltiradi):



m-dinitrobenzol

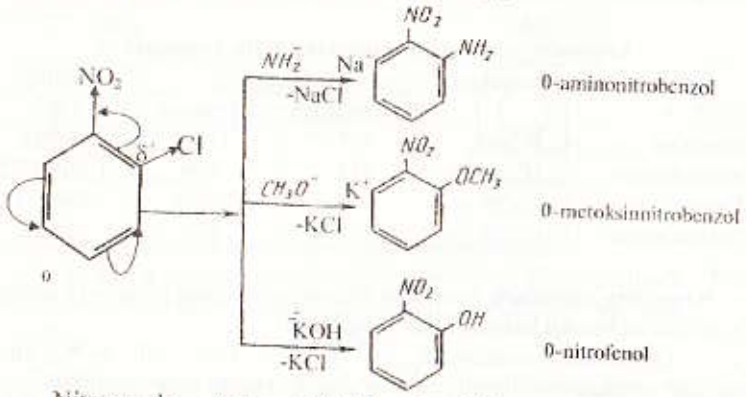
b) nukliofil almashinish reaksiyasida nitroguruh yangi o'rinbosarni orto- va para holatga kelishini osonlashtiradi:



o-nitrofenol — n-nitrofenol

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:

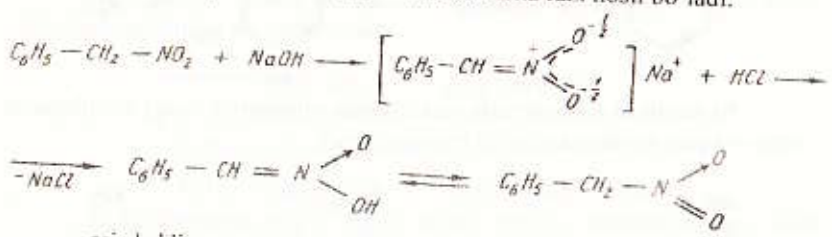


Nitroguruh yon zanjirida joylashgan aromatik alifatik nitrobirikmalar vodorod bilan qaytarilganida amino-birikmalar hosil bo'ladi:

$$C_6H_5-CH_2-NO_2+[H]\longrightarrow C_6H_5-CH_2-NH_2+2H_2O$$

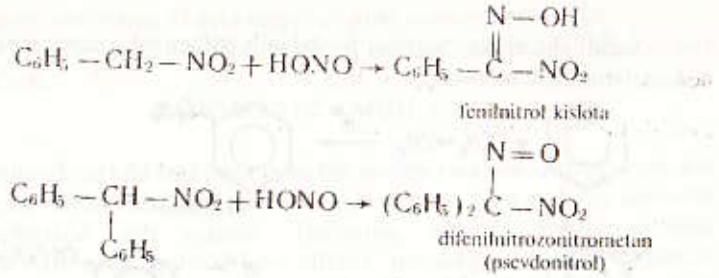
benzilamin

Nitroguruh kuchli elektromanfiy bo'lgani uchun fenilnitrometandagi α-holatdagi vodorod ancha qo'zg'aluvchandir. Shuning uchun ishqor ta'sirida *asi* — nitrobirikma tuzi hosil bo'ladi:



asi-shakli

Nitrobenzoida bunday *asi*—shakli bo'lmaydi. Harakatchan vodorodi bo'lgan birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalar nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishib, nitroza nitrobirikmalar hosil qiladi:

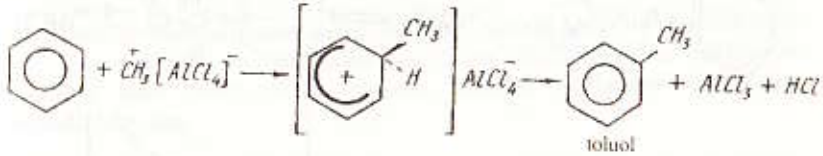


AROMATIK UGLEVODORODLARNI ALKILLASH VA ATSILLASH

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 $AlSl_3$ katalizatorligida ta'sir ettirib olinadi. Reaksiyaning birinchi bosqichida katalizator galogenalkan bilan reaksiyaga kirishib, musbat zaryadli kompleks hosil qiladi:

$$CH_3Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons \overset{+}{C}H_3 - Cl^- \ldots AlCl_3 \rightleftharpoons \overset{+}{C}H_3\ [AlCl_4]^-$$

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:

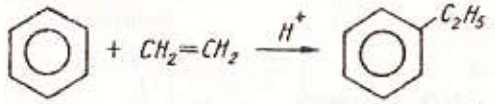


Katalizator sifatida $AlCl_3$ dan tashqari $FeCl_3$, BF_3, $AlBr_3$, $SbCl_5$, $ZnCl_2$ larni ham ishlatish mumkin. Agar alkillovchi agent sifatida galogen alkil o'rnida alkenlar yoki spirtlar ishlatilsa, yuqorida ko'rsatilgandek musbat zaryadli kationlar hosil bo'ladi:

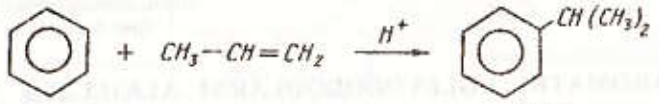
$$CH_2=CH_2+H^+ \rightleftharpoons CH_3-\overset{+}{C}H_2$$

$$CH_3-OH+H^+ \rightleftharpoons CH_3-\overset{+}{O}H_2 \rightleftharpoons \overset{+}{C}H_3+H_2O$$

Xuddi shu reaksiyalardan foydalanib etilbenzol, izopropilbenzol va hokazolarni olish mumkin:

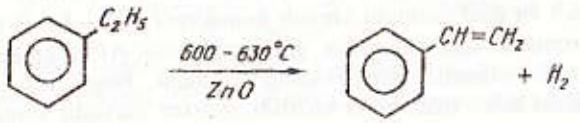


etilbenzol



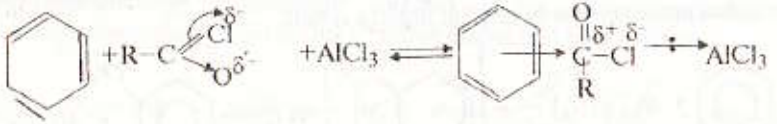
kumol

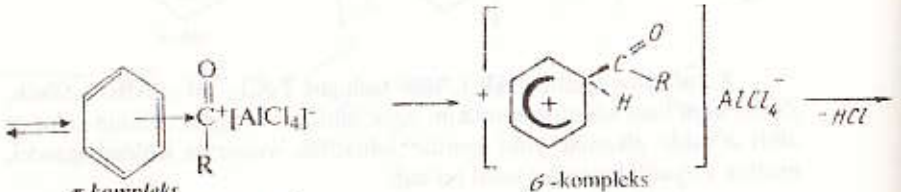
Etilbenzol stirol olishda asosiy xomashyo hisoblanadi:

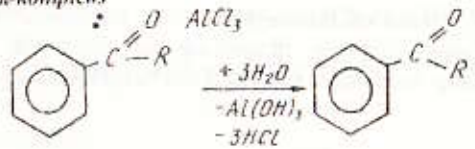


stirol

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.







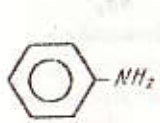
Katalizator ishtirokida kislota angidridi yoki xlorangidridi oldin $[R—CO]^+AlCl_4^-$ — π-kompleks hosil bo'ladi, so'ng u benzol bilan o'zaro ta`sirlashadi.

AROMATIK AMINLAR

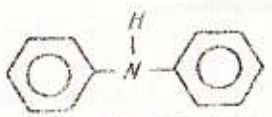
Ammiak tarkibidagi bitta yoki bir nechta vodorod o'rniga aromatik radikalning almashinishidan hosil bo'lgan organik birikmalarga aromatik aminobirikmalar deb aytiladi. Bularning birinchi vakili anilindir $C_6H_5NH_2$. Aromatik aminlar ham alifatik aminlarga o'xshash birlamchi (I), ikkilamchi (II) va uchlamchi (III) aminobirikmalar hosil qilishi mumkin:

$$\underset{\text{I}}{Ar—NH_2} \qquad \underset{\text{II}}{(Ar)_2NH} \qquad \underset{\text{III}}{(Ar)_3N}$$

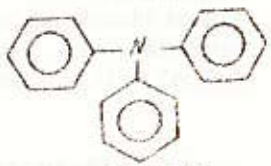
Bu birikmalardagi azot atomi benzol halqasi bilan to'g'ridan-to'g'ri bog'langan bo'ladi:



anilin



difenilamin



trifenilamin

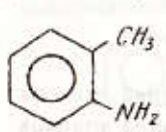
Bundan tashqari, azot atomi aromatik radikal bilan bir qatorda bitta yoki ikkita alifatik radikal bilan bog'lanib, ikkilamchi va uchlamchi aminlarni ham hosil qilishi mumkin, bularni alkilaromatik aminlar deyiladi. Masalan:

$C_6H_5—NH—CH_3$ — N-metilfenilamin

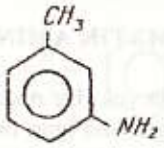
$C_6H_5—N(CH_3)_2$ — N-dimetilanilin

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-metilanilin). 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:



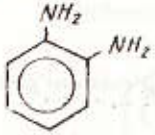
o-toluidin



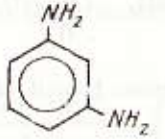
m-toluidin

p-toluidin

Ikkita aminoguruhi bo'lgan aromatik aminlarni fenilendiaminlar deyiladi:



o- fenilendiamin



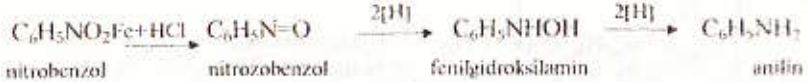
m- fenilendiamin

p- fenilendiamin

Olinish usullari

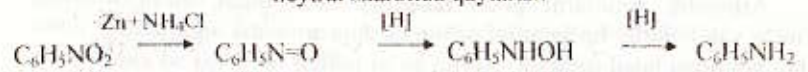
1. Aromatik nitrobirikmalarni vodorod bilan qaytarib, aminobirikmalar olinadi. Qaytar reaksiya neytral, ishqoriy va kislotali muhitda olib boriladi. Bu reaksiyaning qanday sharoitda olib borilishiga qarab har xil oraliq mahsulotlar olish mumkin:

kislotali muhitda qaytarish

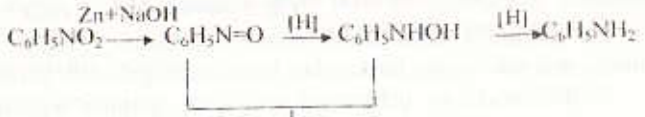


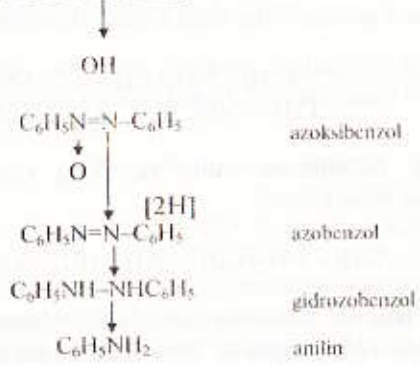
nitrobenzol — nitrozobenzol — fenilgidroksilamin — anilin

neytral sharoitda qaytarish



ishqoriy muhitda qaytarish





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:

$$C_6H_5{-}NO_2+Fe+2HCl\rightarrow C_6H_5{-}NH_2+2H_2O+FeCl_2$$

Bu yerda temir kukuni xlorid kislota bilan reaksiyaga kirishib, $FeCl_2$ va 2H hosil qiladi. Ajralib chiqayotgan vodorod — NO_2 guruhni — NH_2 gacha qaytaradi.

2. Aminlar ko'pincha nitrobirikmalarni vodorod ishtirokida kataliktik qaytarish yo'li bilan olinadi:

$$C_6H_5-NO_2 \xrightarrow{Ni,\ H_2} C_6H_5-NH_2+2H_2O$$

3. Nitrobenzolni N.N. Zinin usuli bo'yicha vodorod sulfid bilan qaytarib olinadi:

$$C_6H_5NO_2+3H_2S\rightarrow C_6H_5NH_2+2H_2O+3S$$

4. Galogenli aromatik birikmalarga ammiak ta'sir ettirib olinadi:

$$C_6H_5-Cl+NH_3 \xrightarrow[Cu]{P,\ t^\circ} C_6H_5-NH_2+HCl$$

Bu nukleofil almashinish reaksiyasi bo'lib, yuqori harorat va bosimda, mis yoki uning birikmalari katalizatorligida olib boriladi.

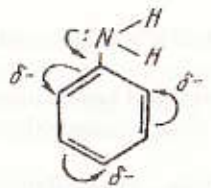
5. Ikkilamchi va uchlamchi arilalifatik aminlar tegishli aromatik aminlarni galoidalkillar bilan aralashtirib olinadi:

$$C_6H_5—NH_2+CH_3J \rightarrow C_6H_5NHCH_3+HJ$$
$$C_6H_5—NHCH_3+CH_3J \rightarrow C_6H_5N(CH_3)_2+HJ$$

6. Difenilamin anilin va uning xlorgidratini yuqori haroratda qizdirish bilan olinadi:

$$C_6H_5—NH_2+C_6H_5—NH_2 \cdot HCl \xrightarrow{t^\circ} (C_6H_5)_2NH+NH_4Cl$$

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. Aromat 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:

$$Alk•R-NH_2 > C_6H_5—N(R)_2 > C_6H_5NHR >$$
$$C_6H_5—NH_2 > (C_6H_5)_2NH > (C_6H_5)_3N$$

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:

$$C_6H_5NH_2+HCl \rightarrow [C_6H_5—NH_3]^+Cl^-$$

Aromatik aminlar alifatik aminlarga o'xshash alkillash va atsillash reaksiyasiga kirishadilar va natijada alkilli va atsilli hosilalar hosil bo'ladi:

$$C_6H_5-NH_2+CH_3I \rightarrow \underset{\text{Metilanilining vodorod yodli tuzi}}{C_6H_5-NH-CH_3 \cdot HI}$$

$$C_6H_5-NH_2+(CH_3CO)_2O \rightarrow \underset{\text{atsetanilid}}{C_6H_5-NHCOCH_3}+CH_3COOH$$

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:

$$C_6H_5NH_2+HONO \xrightarrow{NaNO_2+HCl} \underset{\text{diazobirikma}}{[C_6H_5N_2Cl]}+H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_6H_5OH+N_2+HCl$$

Ikkilamchi aminlar alifatik aminlarga o'xshab nitrozobirikma hosil qiladilar:

$$C_6H_5—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}—H+HO—NO \rightarrow C_6H_5—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}—N=O+H_2O$$

Uchlamchi aminlar nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishib *p*-nitrozobirikma hosil qiladi. Bunda nitrozo (—N=O) guruhi benzol halqasi bilan bog'lanadi:

$$C_6H_5-N(CH_3)_2 + HONO \xrightarrow{-H_2O} (CH_3)_2N-C_6H_4-N=O$$

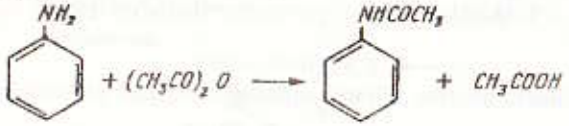
Alifatik uchlamchi aminobirikmalar nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishmaydilar. Aromatik aminlar alifatik aminlarga qaraganda oson

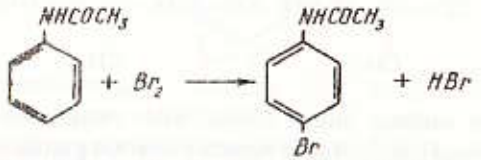
oksidlanadilar. Kuchli oksidlovchilar— NaOCl, CrO_3 va boshqalar bilan anilin oksidlanganda azotdagi umumlashmagan elektron juftining bittasi uzilib, kation radikal hosil qiladi. So'ngra anilin «qora anilinga», ya'ni qora rangli bo'yoqqa aylanadi. Polimerlar va gazmollarni bo'yashda ishlatiladigan qora bo'yoq «qora anilin bo'yog'i»dir.

Birlamchi aromat aminlarning tuziga natriy nitrit ta'sir ettirilsa, diazoniy tuzlari hosil bo'ladi:

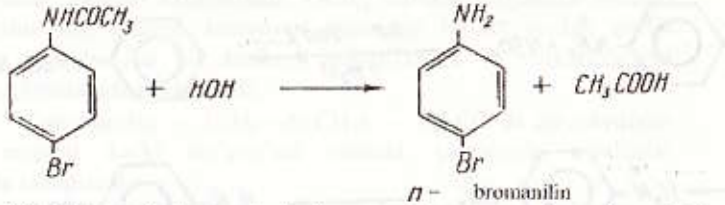
$$C_6H_5\overset{+}{N}H_3Cl + HONO \xrightarrow{NaNO_2+HCl} [C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^- + 2H_2O$$

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 atsillash yo'li bilan muhofaza qilinadi, so'ngra galogenlanadi:



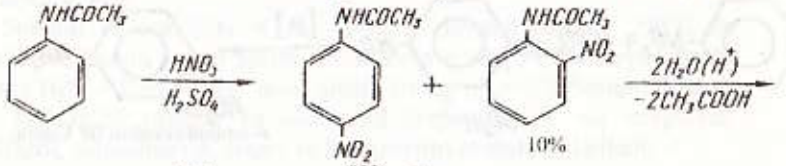


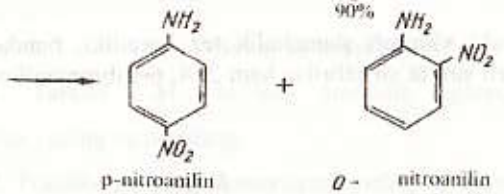
Atsetanilid biomolekulasida atsetil guruhining hajmi katta bo'lganligi uchun bromlash fazoviy jihatdan qulay bo'lgan p-holatga hujum qiladi va p-bromatsetanilid hosil bo'ladi. So'ngra, hosil bo'lgan mahsulotni gidroliz qilib, p-bromanilin olinadi:



n – bromanilin

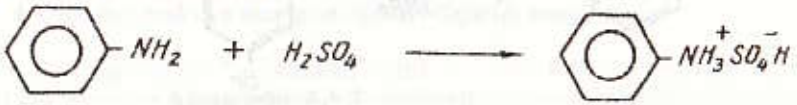
Aromatik aminlarni nitrolash mumkin emas, ular nitrat kislota ta'sirida oksidlanadilar va tuz beradilar. Bu tuz nitrolansa, p-nitroaminobirikma hosil bo'ladi. 0- va n-nitroaminobirikma olish uchun, yuqoridagi kabi aminoguruh asillash bilan himoya qilinadi va atsetoaminoguruhga aylantiriladi. Hosil bo'lgan birikma nitrolansa, quyidagi reaksiya boradi va uni gidroliz qilib nitroaminobirikma olinadi:



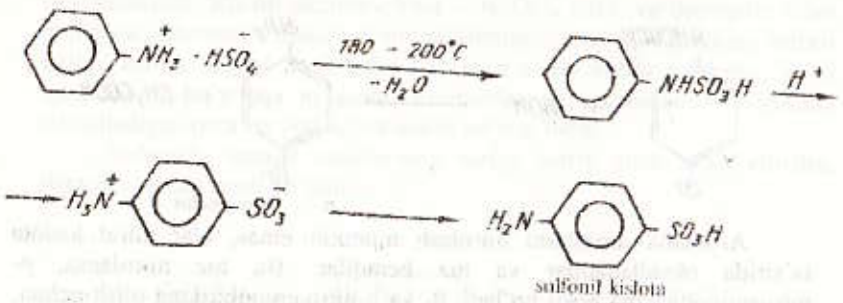


p-nitroanilin *0* – nitroanilin

Anilinga sulfat kislota ta'sir ettirilsa, dastlab anilinning sulfat kislotali tuzi hosil bo'ladi:

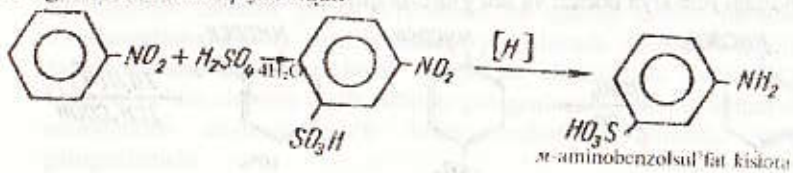


Hosil bo'lgan tuz yuqori haroratda qizdirilganda sulfoguruhi benzol yadrosi bilan bog'lanadi, natijada *p*- aminobenzolsulfokislota (sulfanil kislota) hosil bo'ladi:



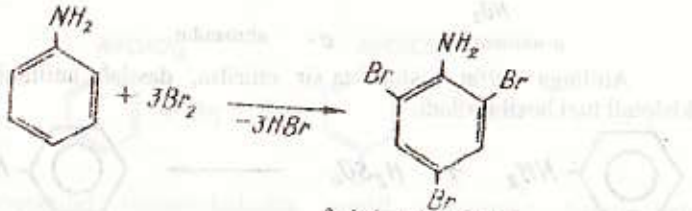
sulfonil kislota

m- aminobenzolsulfokislota olish uchun oldin nitrobenzol sulfolanadi, so'ng vodorod bilan qaytariladi:



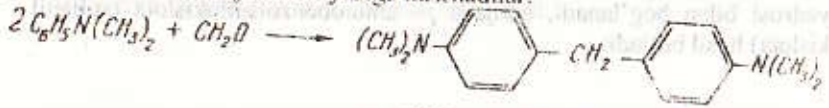
m-aminobenzolsul'fat kislota

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:



2, 4, 6 -tribromanilin

Ikkilamchi va uchlamchi aromatik aminlar chumoli aldegidi bilan juda oson kondensatsiya reaksiyasiga kirishadilar:



p,p'-(N,N'-tetrametil) diaminodifenilmetan

Ayrim vakillari: Anilin (fenilamin) $C_6H_5-NH_2$ — 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'-dimetilanilin — $C_6H_5-N(CH_3)_2$ — 194°C da qaynaydigan suyuqlik, malahit ko'ki bo'yog'ini olishda, portlovchi moddalar tayyorlashda ishlatiladi.

Toluidinlar $C_6H_4(CH_3)NH_2$ — *o, m, p*- izomerlar. *p*- Toluidin — kristall modda bo'lib, 45°C da suyuqlanadi, qolgan izomerlari suyuqlik. Ulardan asosan bo'yoqlar olishda foydalaniladi.

Difenilamin $(C_6H_5)_2NH$ — 53,5°C da suyuqlanadigan kristall modda, suvda erimaydi, spirtda, efirda, benzolda yaxshi eriydi. Bo'yoq ishlab chiqarishda va o'q-dorilarning turg'unligini oshiruvchi modda sifatida ishlatiladi.

Sulfanil kislota $NH_2-C_6H_4-SO_3H$ — kristall modda, 290°C da suyuqlanadi, bunda amino guruh sulfokislota qoldig'i bilan neytrallanib, ichki tuz $H_3N^+-C_6H_4-SO_3^-$ hosil qiladi. Uning pKa=3,2. Sulfonil kislota anilin bo'yog'ini olishda va sulfoamid preparatlar — oq streptosid, norsulfazol, sulfodimezin, etazol va hokazolarni olishda ishlatiladi.

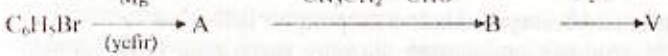
Savol va masalalar

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, CH_3Cl, HNO_2 larni alohida-alohida ta`sir reaksiya tenglamalarini yozing.

9. *o* – nitrotoluol va p – etilnitrobenzollarni tuzilish formulasini yozing.

10. Benzoldan atsetanilid, p – nitroanilinni 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 diazoniy tuzlaridir. Masalan, fenildiazoniy xlorid tuzi: $[C_6H_5N_2]^+Cl^-$

Diazoniy tuzlari quyidagi ikki xil ko'rinishda bo'lishi mumkin:

$$Ar-N=N-X \rightleftarrows [Ar-\overset{+}{N}\equiv N]X^-$$

Diazobirikmaning tuz ko'rinishidagi diazokationining tuzilishi quyidagicha bo'ladi:

$$\left[Ar-\overset{\delta+}{N}\equiv\overset{\delta+}{N}\right]^+ X^-$$

Musbat zaryad ikkala azot atomiga tegishli bo'lib, aromatik radikal bilan bog'langan azotda zaryad miqdori ko'proq bo'ladi: $\delta^+ > \delta^{+}$.

Birlamchi aromatik aminlardan diazoniy tuzlarining hosil bo'lishi reaksiyasiga *diazotirlash* deyiladi.

Diazoniy tuzini olish uchun aromatik birlamchi aminlarning mineral kislota bilan hosil qilgan tuzlariga nitrit kislota yoki uning tuzlari ta`sir ettiriladi:

$$C_6H_5—NH_2+NaNO_2+2HCl \rightarrow$$
$$\rightarrow [C_6H_5—N_2]^+Cl^-+NaCl+2H_2O.$$

Bu reaksiyani 1858 yilda P. Griss ochgan. Diazotirlash reaksiyasi 0—5°C da olib boriladi, chunki diazoniy tuzi xona haroratida va undan yuqorida parchalanadi.

Diazotirlash reaksiyasining mexanizmini quyidagicha tushuntirish mumkin. Nitrit kislotaning suvdagi eritmasi xlorid kislota ishtirokida quyidagi diazotirlovchi agentlar ($H_2NO_2^+$, N_2O_3, ^+NO, NOCl) ni hosil qiladi:

$$HNO_2+H^+ \rightleftarrows H_2NO_2^+$$
$$HNO_2+H^+ \rightleftarrows \overset{+}{N}O+H_2O$$
$$HNO_2+H^++Cl^- \rightleftarrows NOCl+H_2O$$
$$HNO_2+HNO_2 \rightleftarrows N_2O_3+H_2O$$

By agentlarning qaysi biri diazotirlash reaksiyasida ishtirok etishi kislota konsentratsiyasiga va aminlarning asosli xossasiga bog'liq. N_2O_3 va NOCl ishtirokida sodir bo'ladigan diazotirlash reaksiyasi quyidagicha boradi:

$$C_6H_5NH_2+N_2O_3 \rightarrow C_6H_5NH-N=O+HNO_2$$
$$C_6H_5NH_2+NOCl+H_2O \rightarrow C_6H_5-NH-N=O+\overset{+}{H_3}O+Cl^-$$
$$C_6H_5-NH-N=O \rightleftarrows C_6H_5-N=N-OH \xrightleftharpoons{HCl}$$
$$\xrightleftharpoons{} \underset{\text{fenildiazoniy tuzi}}{[C_6H_5N_2]^+Cl^-}+H_2O$$

Diazoniy tuzlariga ishqor ta`sir qilinsa, diazogidrat hosil bo'ladi:

$$[C_6H_5N_2]Cl \rightarrow [C_6H_5N=N]^+-O\overline{H} \rightarrow C_6H_5-N=N-OH+NaOH \rightarrow$$
$$\rightarrow \underset{\text{natriy diazotat}}{[C_6H_5-N=N-O]^-Na^+}+H_2O$$

Diazotatlar ikki xil stereoizomer shaklida bo'ladilar. Avval diazoniy asosining diazotatidan beqarorroq sin-diazotatlar hosil bo'ladi, so'ng ular konsentrlangan ishqor ta`sirida ancha barqaror anti-diazotatlarga aylanadi:

$$\underset{\text{sin-diazotat}}{\begin{matrix}Ar-N\\ \|\\ NaO-N\end{matrix}} \qquad \underset{\text{anti-diazotat}}{\begin{matrix}Ar-N\\ \|\\ N-ONa\end{matrix}}$$

Diazoniy 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:

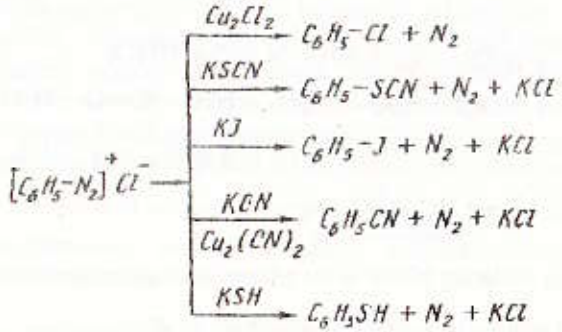
1. Azot ajralib chiqishi bilan boradigan reaksiyalar.
2. Azot ajralib chiqmaydigan reaksiyalar.

I. Azot ajralib chiqishi bilan boradigan reaksiyalar

1) Diazoniy tuzlarini suv ishtirokida qizdirilsa, fenollar hosil bo'ladi:

$$[C_6H_5N_2]^+Cl^- + H_2O \xrightarrow{100^\circ C} C_6H_5-OH + N_2 + HCl$$

2) Gatterman Zandmeyer reaksiyasi bo'yicha mis kukuni katalizatorligida diazoguruhini galogenlarga, CN, SCN, NO_2 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:

$$[C_6H_5N_2]Cl \cdot HgCl_2 + 2Cu \xrightarrow[-N_2]{} C_6H_5-HgCl + CuCl_2$$

$$\{[C_6H_5N_2]Cl\}_2 \cdot SnCl_4 + 2Sn \xrightarrow[-N_2]{} (C_6H_5)_2SnCl_2 + 2SnCl_2$$

4) Diazoniy tuzlari qaytaruvchilar ta'sirida diazogurihi vodorodga almashtirishi mumkin:

$$[C_6H_5N_2]Cl + CH_3-CH_2-OH \longrightarrow \begin{cases} C_6H_5-O-C_2H_5 + N_2 + HCl \\ C_6H_6 + N_2 + HCl + CH_3-C\overset{O}{\underset{H}{}} \end{cases}$$

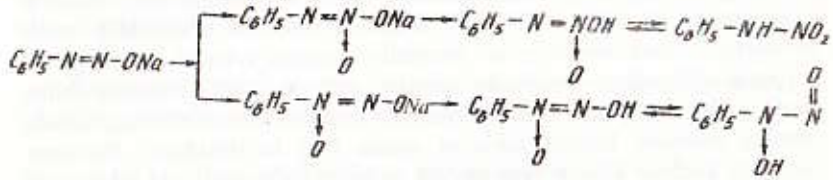
II. Azot ajralmasdan boradigan reaksiyalar

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:

$$[C_6H_5N_2]Cl + 4H \xrightarrow[HCl]{SnCl_2} C_6H_5-NH-NH_2 + HCl$$

Ishlab chiqarishda fenilgidrazin shu reaksiya asosida olinadi.

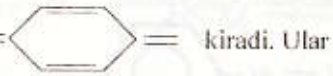
2. **Oksidlanish reaksiyasi.** Ishqoriy diazotatlar vodorod peroksid yordamida oksidlantirilsa, N— nitroaminlar va nitrozogidroksilaminlar hosil bo'ladi:



3. Azobirikish reaksiyasi. Diazoniy tuzlariga kuchsiz ishqoriy muhitda fenollar yoki kuchsiz kislotali muhitda uchlamchi aromatik aminlar ta`sir ettirilsa, Ar—N_2 qoldiq aromatik amin yoki fenolning aromatik halqasiga birikadi va oksiazobirikma yoki aminoazobirikma hosil bo'ladi. Bu reaksiyani azobirikish reaksiyasi deyiladi:

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.

Xromofor guruhlarga —N=N—, >C=O, —N=O, $-\overset{\overset{O}{\|}}{N}\!<_{O}$ va

>C=C<,  kiradi. Ular bo'yoqning rangini keltirib

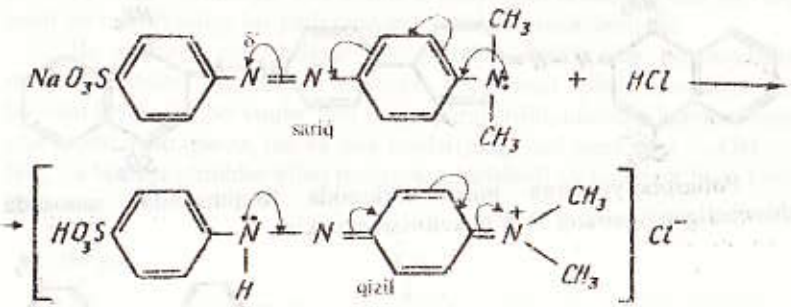
chiqaruvchi, ya'ni rang tashuvchi hisoblanadilar. Bularning orasida azoguruh (—N=N—) eng kuchli hisoblanadi.

Xromofor guruhga konyugirlangan qo'sh bog'li atsiklik 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.

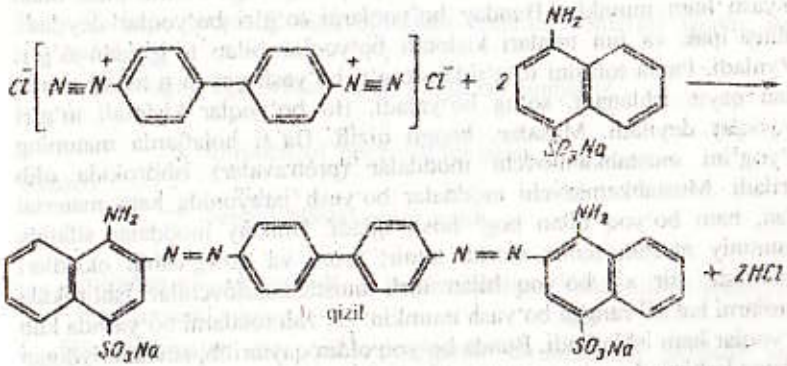
Azobo'yoqlarni rangi muhitning kislotali yoki ishqoriy bo'lishiga qarab o'zgarib turadi. Masalan, metiloranj ishqoriy va neytral muhitda sariq rang bersa, kislotali muhitda pushti-qizil rangga kiradi. Shuning uchun u indikator sifatida ishlatiladi. Metiloranj rangining o'zgarishiga kislotali muhitda 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:



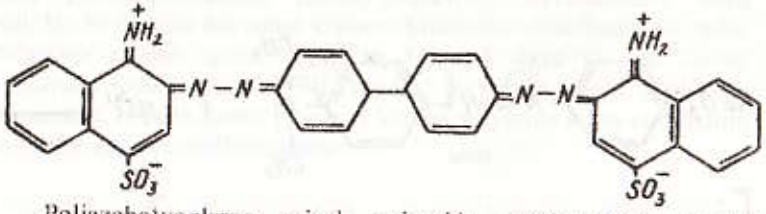
Bunda pH=3,1–4,4 oraliqda bo'ladi.

Shunday qilib, rang o'zgarganda 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.

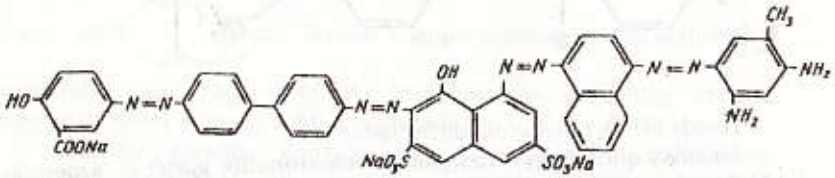
Monoazobo'yoqlarga aminoazobenzol C_6H_5—N=N—C_6H_4—NH_2 metil qizili HOOC—C_6H_4—N=N—C_6H_4—$N(CH_3)_2$ misol bo'la oladi. Bis-azobo'yoqlarga kongo qizili misol bo'la oladi, bu ham indikatordir. Bu bo'yoqni olish uchun diazotirlangan benzidinga naftion kislota ta'sir ettiriladi:



Bu bo'yoq kislotali muhitda xinoid tuzilishga o'tib ko'karadi:



Poliazobo'yoqlarga misol tariqasida to'qimachilik sanoatida ishlatiladigan jigarrang 3CX ni keltirish mumkin:

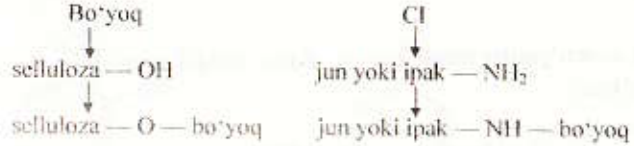


Azobo'yoqlarni to'g'ridan-to'g'ri tolalarning o'zida sintez qilish mumkin. Bunda hosil bo'ladigan bo'yoq tola bilan juda mustahkam bog'langan bo'ladi. Diazotirlash va azobiriktirish jarayonlari sovitish bilan olib boriladi, shuning uchun bunday bo'yashni muzli bo'yash deyiladi.

Azobo'yoqlar ipli gazlamalarni, jun, ipak, polimerlarni, sun'iy va sintetik tolalarni bo'yashda, boshqa bo'yoqlarga pigment sifatida qo'shishda ishlatiladi. Ba'zan bo'yoq tola bilan kimyoviy bog' hosil qiladi. Materialni to'g'ridan-to'g'ri bo'yoq eritmasiga botirib olish bilan bo'yash ham mumkin. Bunday bo'yoqlarni to'g'ri bo'yoqlar deyiladi. Tabiiy ipak va jun tolalari kislotali bo'yoqlar bilan to'g'ridan-to'g'ri bo'yaladi. Paxta tolasini to'g'ridan-to'g'ri bo'yash uchun u avval tannin bilan qayta ishlanadi, so'ng bo'yaladi. Bu bo'yoqlar kislotali to'g'ri bo'yoqlar deyiladi. Masalan, kongo qizili. Ba'zi holatlarda matoning bo'yog'ini mustahkamlovchi moddalar (protravalar) ishtirokida olib boriladi. Mustahkamlovchi moddalar bo'yash jarayonida ham material bilan, ham bo'yoq bilan bog' hosil qiladi. Bunday moddalar sifatida alyuminiy atsetat, temir xlorid, temir, xrom va qo'rg'oshin oksidlari ishlatiladi. Bir xil bo'yoq bilan turli mustahkamlovchilar ishtirokida matolarni har xil rangga bo'yash mumkin. Ba'zan tolalarni bo'yashda kub bo'yoqlar ham ishlatiladi. Bunda bo'yoq oldin qaytarilib, suvda eriydigan holatga keltiriladi, so'ng matoga shimdiriladi, keyin tola eritmadan olinib, ochiq havoda quritiladi. Natijada tolaga shimdirilgan bo'yoq havodagi

kislorod bilan oksidlanib, tola sirtida erimaydigan holatga o'tadi va rang hosil bo'ladi. Bunday bo'yash jarayoniga kub bo'yash deyiladi.

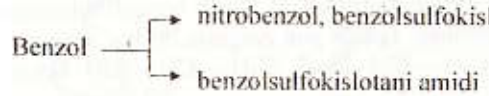
Bo'yoqlarga qo'yiladigan asosiy talab shuki, ular bo'yaladigan materiallar bilan mustahkam kovalent bog' hosil qilish xossasiga ega bo'lishi kerak. Bu bo'yoqlar faol bo'yoqlar deyilib, ulardagi harakatchang xlor atomi mato (paxta, jun va ipak tolalari)dagi faol markazlar — OH, — NH_2 va boshqa guruhlar bilan reaksiyaga kirishadi va kovalent bog' hosil bo'ladi.



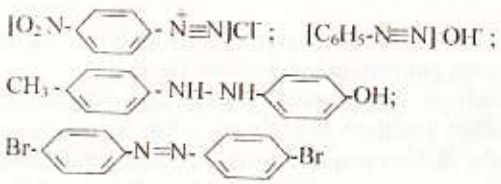
Faol bo'yoqlar bilan bo'yalgan materiallarning rangi ancha mustahkam bo'lib, yorug'likka, yuvishga va boshqa ta'sirlarga ancha chidamli bo'ladilar.

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 oriyentatsiyasi qoidasini tushuntiring.
4. C_8H_{10} – aromatik uglevodorodni hamma izomerini yozing va nomlang.
5. Quyidagi o'zgartirishni qanday bajarish mumkin?

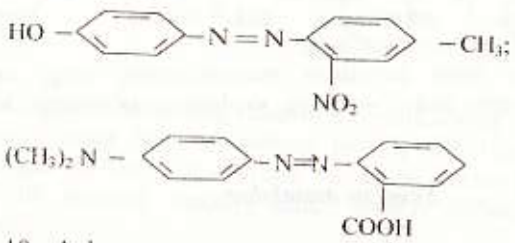


6. Anilindan n – amino – N, N' – dietilanilinni sintez qilish reaksiya tenglamasini yozing.
7. Diazobirikmalar deb qanday organik birikmalarga aytiladi va quyidagi birikmalarni nomlang:



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:



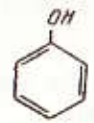
10. Auksoxrom va xromofor guruhlari deb qanday guruhlarga aytiladi? Misollar yozing. Benzoldan metiloranjni sintez qilish reaksiya tenglamasini yozing.

TARKIBIDA KISLOROD ATOMI BO'LGAN AROMATIK QATOR BIRIKMALARI

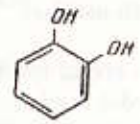
Tarkibida gidroksil guruhi bo'lgan aromatik oksibirikmalarga fenollar va aromatik spirtlar kiradilar. Gidroksil guruh benzol halqasiga bevosita bog'langan bo'lsa fenollar, agarda yon zanjirda bo'lsa, aromatik spirtlar deyiladi. Masalan, C_6H_5—OH fenol, C_6H_5—CH_2—OH benzil spirti.

BIR ATOMLI FENOLLAR.

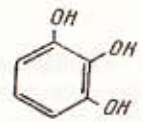
Gidroksil guruh soniga qarab, fenollar bir atomli, ikki atomli, uch atomli va hokazo bo'ladilar:



fenol
(oksibenzol)

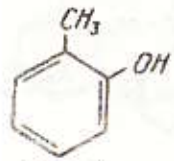


pirokatexin
(1,2-dioksibenzol)

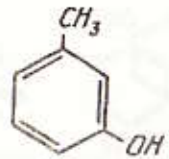


pirogallol
(1,2,3-trioksibenzol)

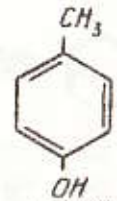
Fenollar asosan empirik nom bilan nomlanadi. Masalan: C_6H_5—OH fenol (yoki oksibenzol), CH_3—C_6H_4—OH krezol. Krezolning uchta izomeri bor:



o-krezol

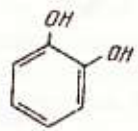


м- krezol

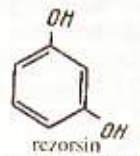


p- krezol

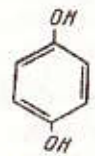
Ikki va uch atomli fenollarda ham uchta izomer bo'lishi mumkin.



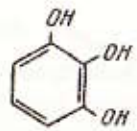
pirokatexin
(1,2-dioksibenzol)



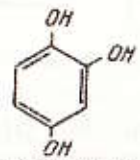
rezorsin
(1,3-dioksibenzol)



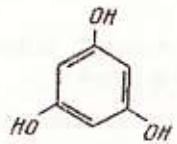
gidroxinon
(1,4-dioksibenzol)



pirogallol
(1,2,3-trioksibenzol)



oksigidroxinon
(1,2,4-trioksibenzol)

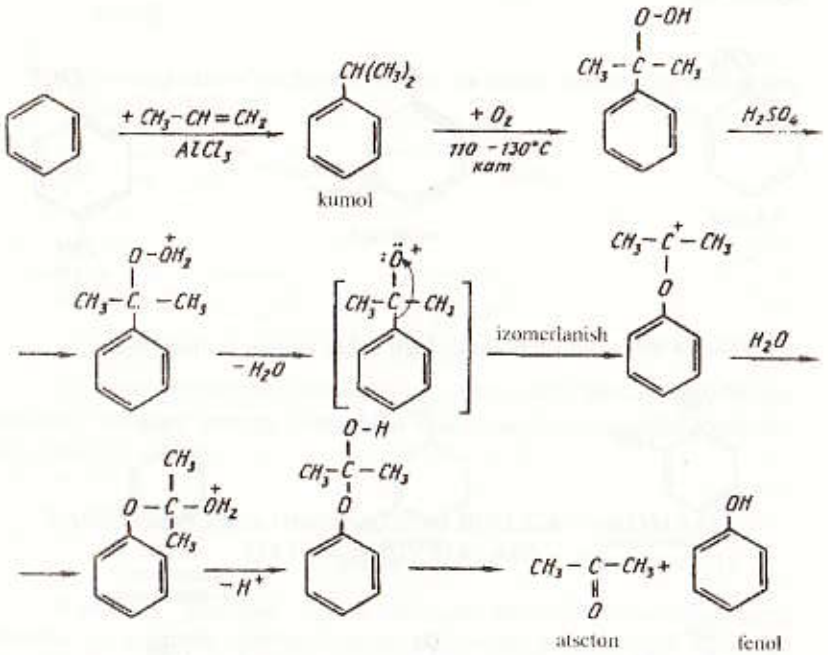


floroglyusin
(1,3,5-trioksibenzol)

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:

$$C_6H_5SO_3Na + NaOH \xrightarrow{t^\circ} C_6H_5OH + Na_2SO_3$$

3. Xlorbenzolni gidrolizlab fenol olish mumkin:

$$C_6H_5Cl \xrightarrow[315\ atm.]{NaOH,\ 360^\circ C} C_6H_5ONa \xrightarrow{HCl} C_6H_5OH + NaCl$$

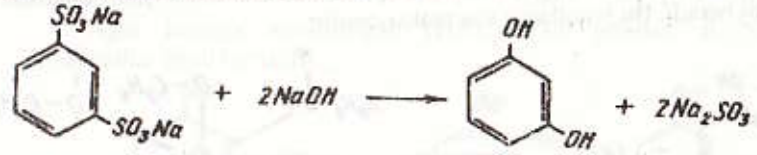
4. Birlamchi aromatik aminobirikmalarni diazotirlab, so'ng

gidrolizlansa, fenol hosil bo'ladi:

$$C_6H_5NH_2 + NaNO_2 \xrightarrow[HCl]{} C_6H_5N_2Cl + H_2O \xrightarrow{t^\circ}$$

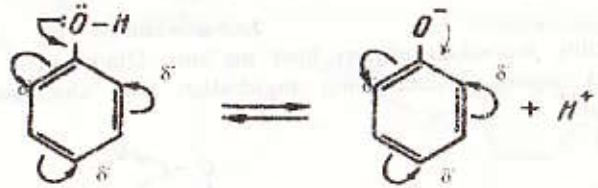
$$\rightarrow C_6H_5OH + HCl + N_2$$

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 gidroksildagi 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:

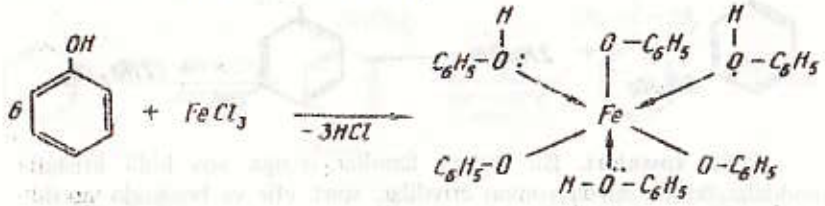
$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

natriy fenolyat

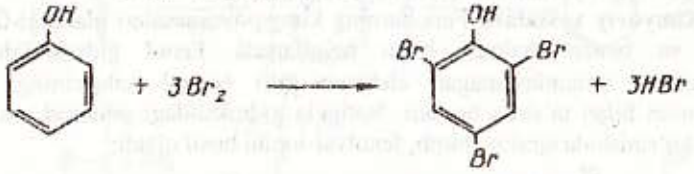
Fenol kislota xossasiga ega bo'lgani bilan natriy karbonatdan CO_2 siqib chiqara olmaydi:

$$C_6H_5OH + Na_2CO_3 \not\longrightarrow$$

Fenollar temir xlorid bilan kompleks birikma hosil qilib, binafsha rangni beradi. Bu fenollarga xos reaksiyasidir:

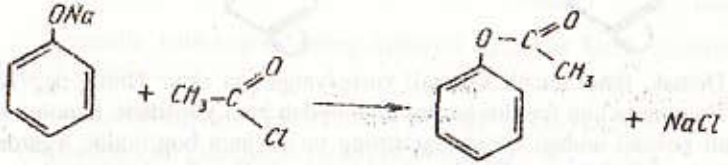


Fenolda I guruh o'rinbosari OH bo'lgani uchun benzolga nisbatan ancha faol reaksiyaga kirishadi:



2,4,6-tribromfenol

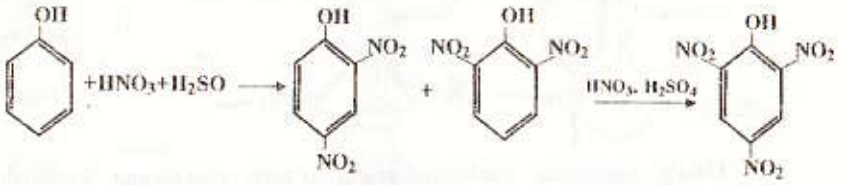
Fenolning murakkab efirlari ham ma'lum. Ularni olish uchun fenolyatlarga organik kislotalarning angidridlari yoki xlorangidridlari ta'sir ettiriladi:



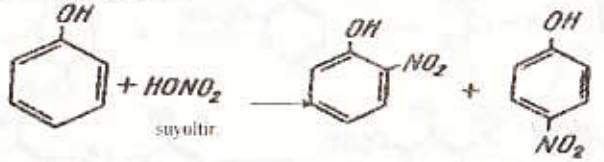
fenilatsetat

Agar fenolga konsentrlangan nitrat kislotani sulfat kislota

ishtirokida ta'sir ettirilsa, 2,4,6-trinitrofenol — pikrin kislota hosil bo'ladi:

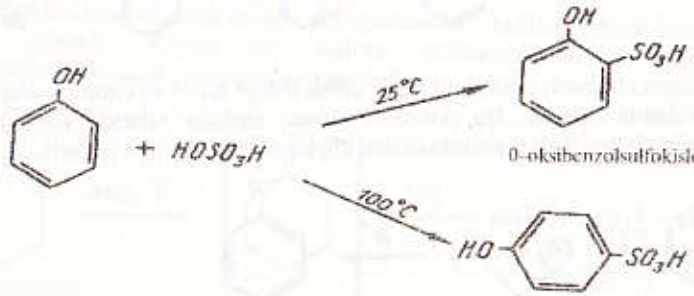


Agar fenolga suyultirilgan HNO_3 ta'sir ettirilsa, 0- va n-nitrofenollar hosil bo'ladi:



2,4,6-trinitrofenol kristall modda bo'lib, 120°C da suyuqlanadi, asosan mudofaa maqsadlarida ishlatiladi.

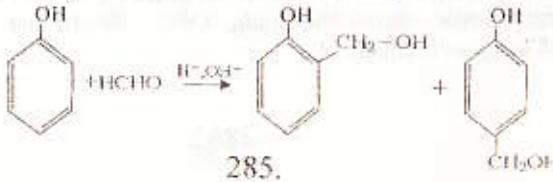
Fenolga sulfat kislota ta'sir ettirsak, temperaturaga qarab 0- yoki n-oksibenzolsulfokislota hosil bo'ladi:

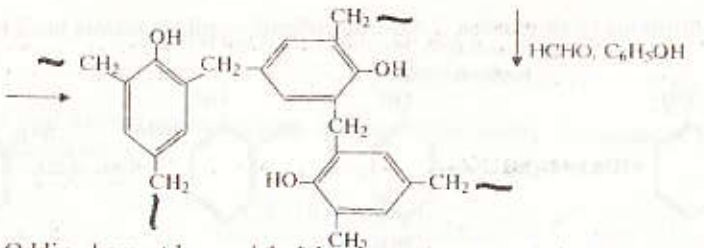


0-oksibenzolsulfokislota

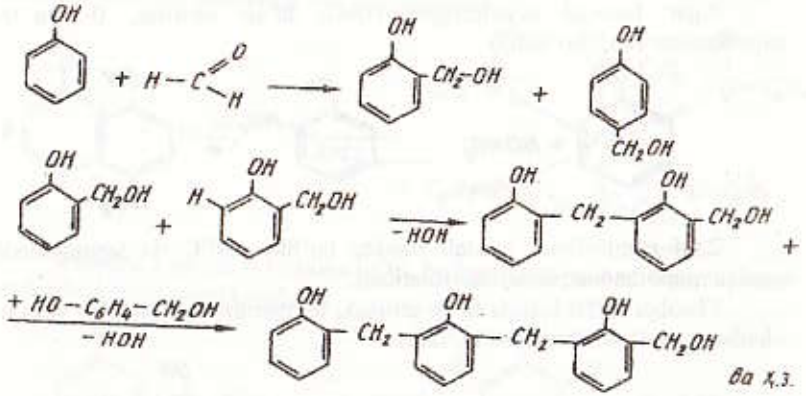
n-oksibenzolsulfokislota

Fenolga xos reaksiyalardan biri polifenolformaldegid — bakelit smolasining olinishi reaksiyasidir. Fenol va formaldegid ishqoriy yoki kislotali sharoitda yuqori molekular moddani hosil qiladi:



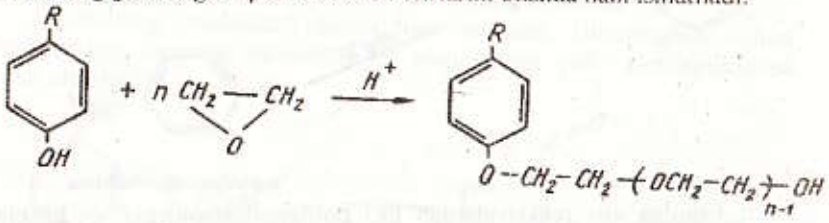


Oddiy haroratda molekulalarning o'zaro reaksiyaga kirishishi chiziqli yo'nalishda bo'ladi:



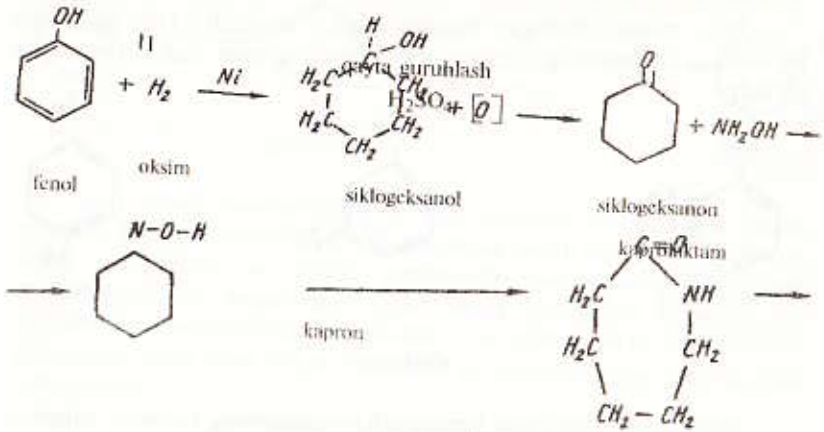
Ba X.3.

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:

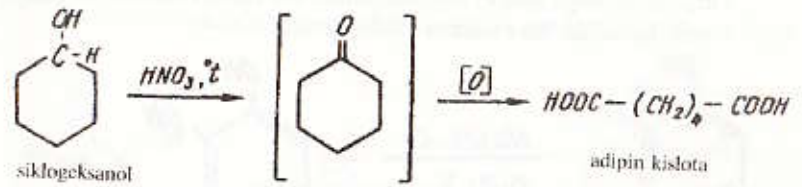


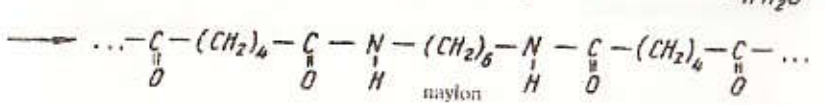
Bu efirlar sirt-faol modda xossalariga ega bo'lib, asosan OP-4, OP-7, OP-10, OP-20 ko'rinishlari ma'lumdir. Bu yerda 4, 7, 10 raqamlari etilen oksidining mollar sonini bildiradi. OP-7, OP-10 lar to'qimachilik sanoatida keng qo'llaniladi.

Fenol kimyo sanoatida sun'iy tola — kapron olishda ham ishlatiladi:



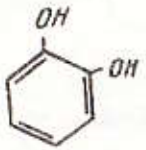
Naylon tolasini olish uchun siklogeksanolni oksidlab, adipin kislota hosil qilinadi. Keyin bu kislota geksametilendiamin bilan polikondensatsiyalash reaksiyasiga kiritiladi:



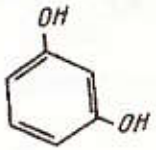


IKKI ATOMLI FENOLLAR

Ikki atomli fenollar dioksibenzollar deyiladi. Ular gidroksil guruhining joylashishiga qarab orto, meta va para izomerlariga ega bo'ladi:



pirokatexin

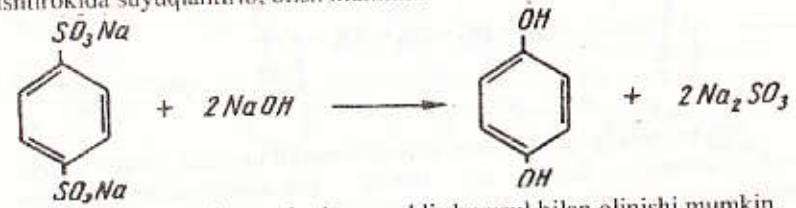


rezorsin

gidroxinon

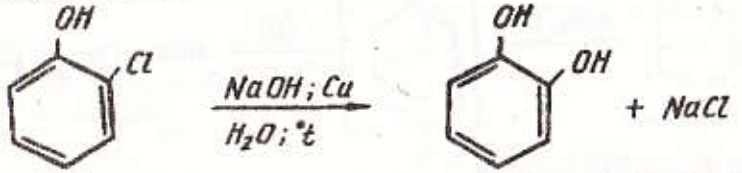
Olinishi

Ikki atomli fenollarni benzolsulfokislotalarning tuzlarini ishqorlar ishtirokida suyuqlantirib, olish mumkin:

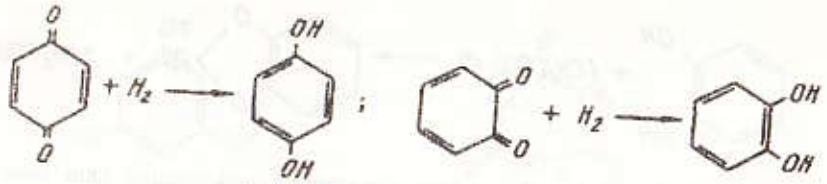


Orto va meta izomerlar ham xuddi shu usul bilan olinishi mumkin.

Orto xlorfenolga yuqori temperaturada mis tuzlari ishtirokida ishqor ta'sir ettirib, ham ikki atomli fenol olish mumkin:

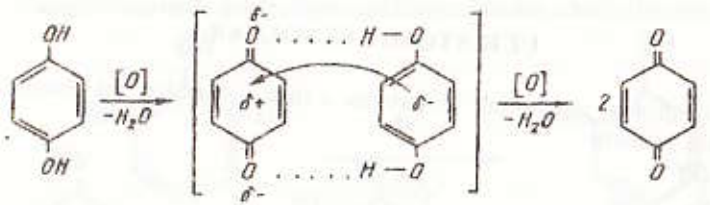


Shuningdek, ular benzoxinonlarni vodorod bilan qisman qaytarib ham olinishi mumkin:



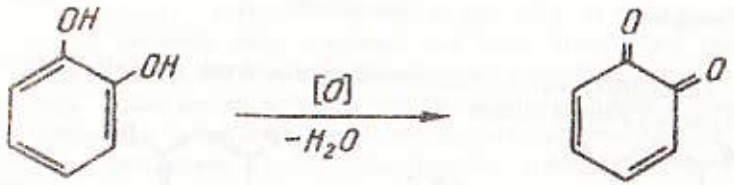
gidroxinon pirokatexin

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 aylanadn. Bu oksidlanish reaksiyasi oraliq mahsulot — xingidron, ya'ni benzoxinonni gidroxinon bilan hosil qilgan kompleks (π-kompleks)ning hosil bo'lishi bilan boradi:



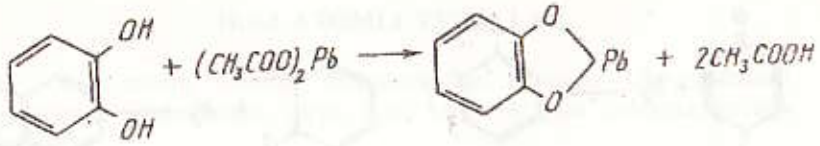
gidroxinon xingidron *n*-benzoxinon

Pirokatexin oksidlanganda *o*-benzoxinon hosil bo'ladi:

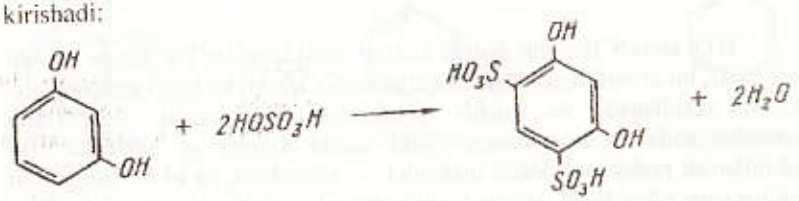


o-benzoxinon

Ular kuchli kislotali xossaga ega:



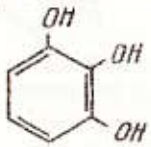
Rezorsin vodorodi hisobiga almashinish reaksiyasiga ham oson kirishadi:



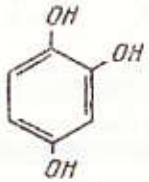
1,3-dioksi-4-6-disulfobenzol

UCH ATOMLI FENOLLAR

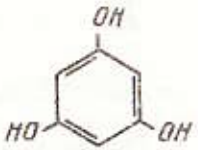
Gidroksil guruhining joylashgan o'rniga qarab har xil izomerlari bo'lishi mumkin:



priagallol

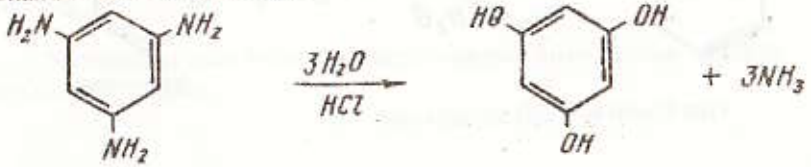


oksigidroxinon

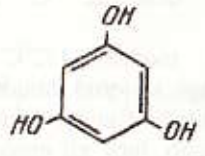


floroglyutsin

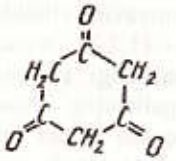
Floroglutsin sim — triaminobenzolni kislotali muhitda qizdirish bilan suv ta'sir ettirib olinadi:



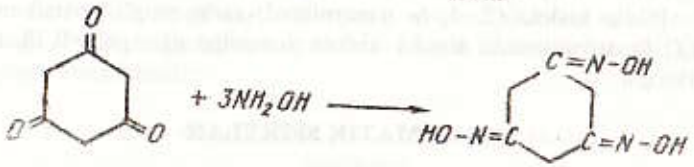
Floroglutsin ikki xil tautomer ko'rinishda bo'lishi mumkin:



enol

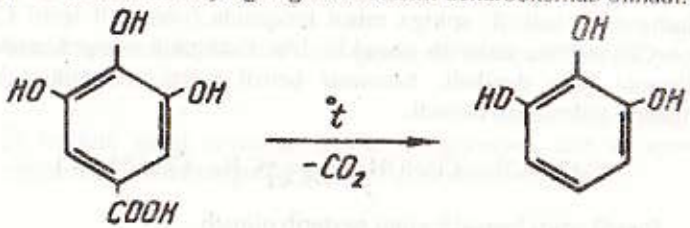


keton



siklogeksantrioksim

Piragallol tabiatda uchraydigan gal kislotasini dekarboksillab olinadi:



Ayrim vakillari

Fenol — C_6H_5—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- dioksibenzol) 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.

Pirogallol—(1,2,3- trioksibenzol) kristall modda, 132°C da suyuqlanadi. Havodagi va gazlar aralashmasidagi kislorod miqdorini aniqlashda piragallolning ishqoriy eritmasi ishlatiladi. Bunday ishqoriy eritma havoda ochiq turgan vaqtida kislorodni yutib, turli xil moddalar hosil qiladi, natijada tezda qorayib qoladi. Undan tashqari, piragallol 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: $C_6H_5—CH_2—OH$. Bu spirt α-spirt ham deyiladi, chunki OH guruh benzol halqasiga nisbatan α- holatda joylashgan bo'ladi. β- spirtga misol tariqasida β-feniletil spirti $C_6H_5—CH_2—CH_2—OH$ni keltirish mumkin. Uni sistematik nomenklaturada 2-feniletanol ham deyiladi. Sanoatda benzil spirti aromatik galogenli hosilalarni gidrolizlab olinadi:

$$C_6H_5—CH_2—Cl+HOH \xrightarrow[Na_2CO_3]{} C_6H_5—CH_2OH+HCl$$

Benzil spirti benzaldegidni qaytarib olinadi:

$$C_6H_5—C(=O)H + H_2 \xrightarrow{Pt,\ Ni} C_6H_5—CH_2—OH$$

Grinar reaktivining formaldegid bilan reaksiyasi natijasida hosil bo'lgan mahsulotni gidrolizlab, aromatik spirt olish mumkin:

$$C_6H_5—MgBr + CH_2O \rightarrow C_6H_5—CH_2—O—MgBr \xrightarrow{HOH}$$

$$\rightarrow C_6H_5—CH_2—OH + Mg(OH)Br$$

Sanoatda benzol va etilenoksididan katalizator yordamida β-feniletil spirti olinadi:

$$C_6H_6 + CH_2—CH_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5—CH_2—CH_2—OH$$

(O)

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:

$$C_6H_5—CH_2OH+HCl \longrightarrow \underset{\text{benzilxlorid}}{C_6H_5CH_2Cl} + H_2O$$

β- aromatik spirtlar qizdirish natijasida o'zidan bir molekula suvni yo'qotib, feniletilen (stirol) ga aylanadi:

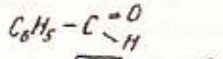
$$C_6H_5—CH_2—CH_2—OH \xrightarrow{t^\circ} \underset{\text{stirol}}{C_6H_5—CH=CH_2} + H_2O$$

Benzil spirti suyuqlik, 206°C da qaynaydi, uning efirlari atir va upa-efik tayyorlashda ishlatiladi.

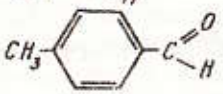
β- feniletil spirti suyuqlik, 219°C da qaynaydi, atir va upa-efik ishlab chiqarishda hidlarning turg'unligini oshirishda ishlatiladi.

AROMATIK ALDEGID VA KETONLAR

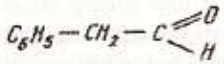
Benzol halqasida yoki yon zanjirida aldegid $—C(=O)H$ guruhi bo'lgan organik birikmalar aromatik aldegidlar deyiladi. Masalan:



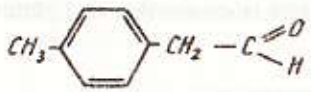
benzoy aldegidi,



p-toluil aldegidi,



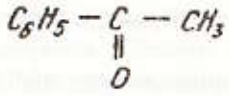
fenilsirka aldegidi



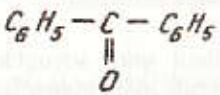
p-tollilsirka aldegidi

Karbonil guruhi aromatik radikal va alifatik radikal yoki ikkita aromatik radikal bilan bog'langan organik birikmalarga aromatik ketonlar deyiladi.

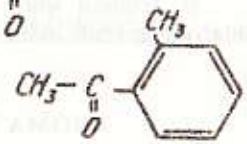
metilfenilketon yoki atsetofenon



difenilketon yoki benzofenon



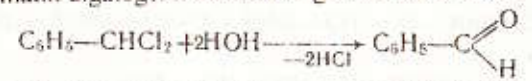
metilortotolilketon

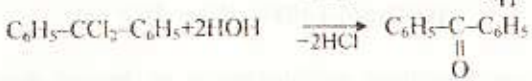


Olinish usullari

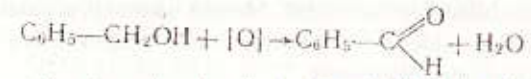
Aromatik aldegid va ketonlarni quyidagi reaksiyalardan foydalanib olish mumkin:

1. Aromatik digalogenli hosilalarni gidrolizlab olinadi:

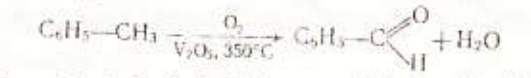




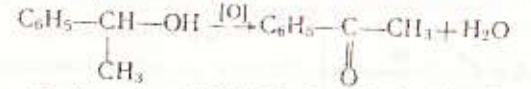
2. Aromatik spirtlarii oksidlab olinadi:



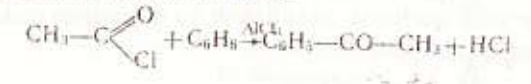
3. Aromatik uglevodorodlarni selektiv oksidlab olinadi:

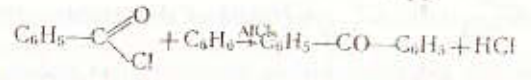


4. Ikkilamchi spirtlarni oksidlab aromatik keton olinadi:

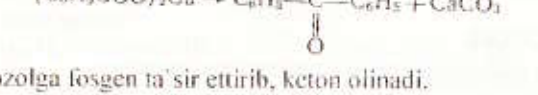


5. Aromatik ketonlarni Fridel-Krafs reaksiyasidan foydalanib yoki karbon kislotalarni xlorangidridi bilan aromatik birikmalarni $AlCl_3$ ishtirokida kondensatlab, olish mumkin:

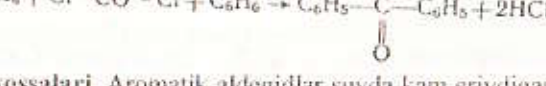




6. Aromatik kislotalarning ikki valentli tuzlarini piroliz qilib keton olish mumkin:



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

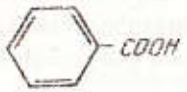
Dolchin aldegidi $C_6H_5-CH=CH-C(=O)H$ suyuqlik, 152°C da qaynaydi, atir va upa-elik tayyorlashda ishlatiladi.

Atsetofenon — $C_6H_5-COCH_3$, 20°C da suyuqlanadi, 202°C da qaynaydi, suvda erimaydi, ko'zni achishtiradi, atir va upa-elik tayyorlashda ishlatiladi.

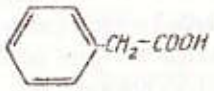
Benzofenon $C_6H_5-CO-C_6H_5$ kristall modda bo'lib, atir va upa-elik tayyorlashda ishlatiladi.

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.

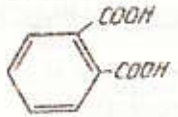


benzoy kislota

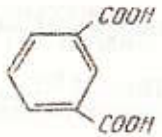


fenilsirka kislota

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.

$$C_6H_5-CH_3 \xrightarrow[140^\circ C]{KMnO_4+H_2O} C_6H_5-COOH$$

2. Benzotrixloridni gidrolizlab olinadi:

$$C_6H_5CCl_3 + 3HOH \xrightarrow{-3HCl} \left[C_6H_5-C(OH)_3 \right] \xrightarrow{-HOH} C_6H_5COOH$$

3. Magniyorganik birikmalarga karbonat angidridini ta'sir ettirib, gidrolizlab olish mumkin:

$$C_6H_5-MgBr + CO_2 \rightarrow C_6H_5-C(=O)-OMgBr \xrightarrow{HOH}$$

$$\rightarrow C_6H_5-C(=O)-OH + Mg(Br)(OH)$$

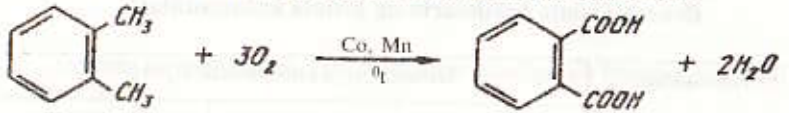
4. Aromatik nitrillarni gidrolizlab olinadi:

$$C_6H_5CN + 2HOH \rightarrow C_6H_5-COONH_4 \rightarrow$$

$$\xrightarrow{HCl} C_6H_5COOH + NH_4Cl$$

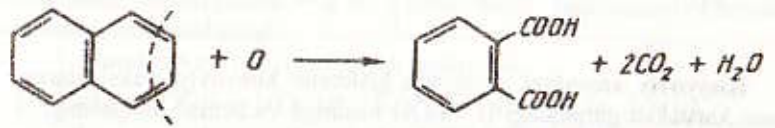
$$\xrightarrow{NaOH} C_6H_5COONa + NH_4OH$$

5. Ikki asosli kislota olish uchun ksilollarni oksidlash kerak:



ftal kislota

6. Naftalinni oksidlab ham ftal kislota olish mumkin:

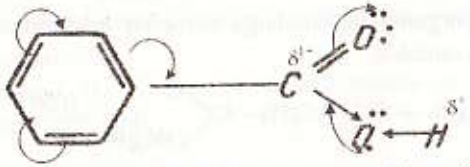


ftal kislota

Fizik xossalari. Aromatik karbon kislotalar kristall modda bo'lib, sovuq suvda yomon eriydi, lekin issiq suvda, efirda, spirtda yaxshi eriydi. Ularning suyuqlanish va qaynash temperaturalari alifatik kislotalarnikidan

yuqori. Benzoy kislota suv bug'i 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 guruhdagi H atomi oson dissotsilanadi va hosil bo'lgan aromatik kislota anioni 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 kislota kuchi kamayadi, orto holatda almashgan bo'lsa, kuchi ortadi. Agarda benzol halqasida ikkinchi tur o'rinbosarlar bo'lsa, kislota kuchi meta va orto holatda ortadi, para holatda esa kamayadi, $K_a=6.10^{-5}$.

5-jadval

Benzoy kislota hosilalarining kislota konstantalari

O'rinbosarlar	Dissotsiasiya konstantasi, $K_a=10^{-5}$		
	o- izomer	*m*- izomer	*p*- 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, angidridlar, xlorangidridlar, amidlar va boshqa hosilalarni hosil qiladilar.

1. Tuz hosil qilish reaksiyasi. Aromatik kislotalar ishqor yoki asoslar bilan reaksiyaga kirishib, tuzlar hosil qiladilar:

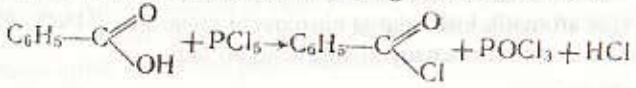
$$C_6H_5—COOH + NaOH \rightarrow C_6H_5—COONa + H_2O$$

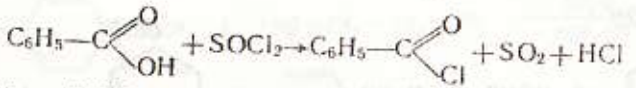
natriy benzoati

Hosil bo'lgan tuzni natriy ishqori bilan qizdirsak, benzol hosil bo'ladi:

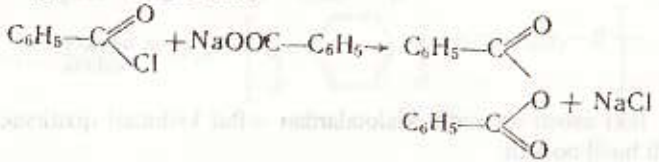
$$C_6H_5—COONa + NaOH \xrightarrow{t^\circ} C_6H_6 + Na_2CO_3$$

2. Xlorangidrid va angidridning hosil bo'lishi. Aromatik kislotalarga PCl_5 yoki $SOCl_2$ ta'sir qilsak, kislota xlorangidridi hosil bo'ladi:

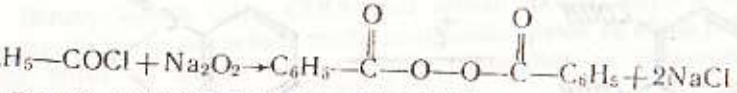




Xlorangidridlar aromatik kislota tuzlari bilan o'zaro ta'sir ettirilsa, kislota angidridi hosil bo'ladi:



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.

$$C_6H_5—COOH + HOC_2H_5 \overset{H^+}{\rightleftarrows} C_6H_5—COOC_2H_5 + H_2O$$

benzoy kislotani etil efiri

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.

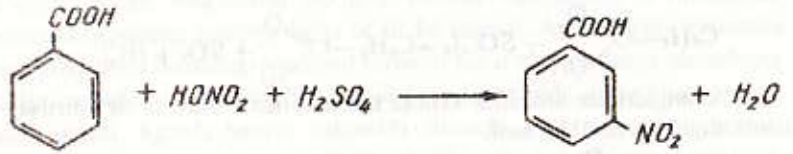
4. Amidlarni hosil qilish.

Amidlarni olish uchun aromatik kislotalarga yoki xlorangidridlarga aminobirikmalar ta'sir ettiriladi:

$$C_6H_5—COCl + 2C_6H_5NH_2 \rightarrow$$

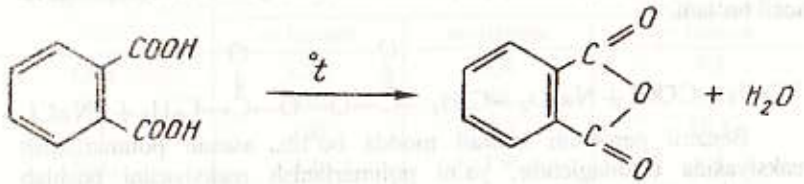
$$\rightarrow C_6H_5—C(=O)—NH—C_6H_5 + C_6H_5—NH_2 \cdot HCl$$

5. Agar aromatik kislotalarga nitrolovchi aralashma ($HNO_3+H_2SO_4$) ta'sir ettirilsa, meta-nitrobenzoy kislota hosil bo'ladi:

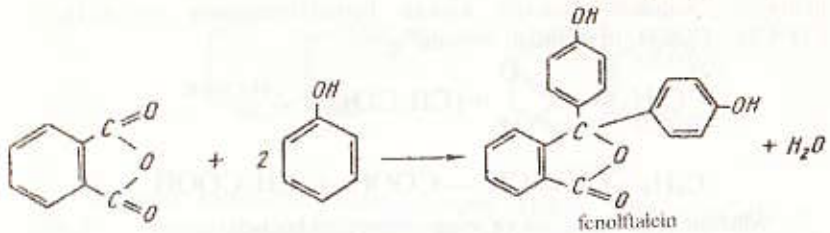


m-nitrobenzoy kislota

6. Ikki asosli aromatik kislotalardan *o*-ftal kislotani qizdirsak, ftal angidridi hosil bo'ladi:

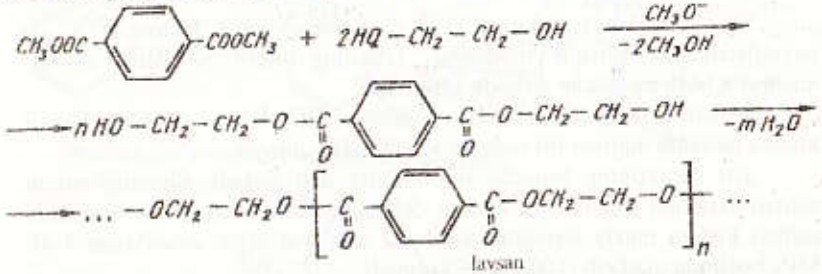


Ftal angidridi ignasimon kristall bo'lib, 132°C da suyuqlanadi. Izoftal va tereftal kislotalar bunday angidrid hosil qilmaydi. Ftal angidrid fenol bilan kondensatsiyalanish reaksiyasiga kirishib, fenolftalein hosil qiladi:



fenolftalein

Tereftal kislota etilenglikol bilan reaksiyasi natijasida poliefir sun'iy tola — lavsan hosil qiladi. Buning uchun dimetiltereftalatni qayta eterifikatsiya qilish yo'li bilan polietiltereftalat— lavsan olinadi:



lavsan

Ayrim vakillari

Benzoy kislota C_6H_5—COOH—oq kristall modda, 121,5°C da suyuqlanadi. Sovuq suvda kam eriydi, issiq suvda, spirtda va efirda juda yaxshi eriydi. U asosan bo'yoq ishlab chiqarishda va oziq-ovqat mahsulotlarini konservalashda ishlatiladi.

Fenilsirka kislota C_6H_5—CH_2—COOH. U quyidagicha olinadi:

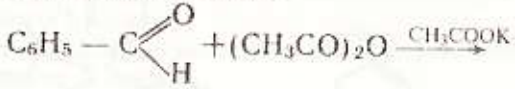
$$C_6H_5—CH_2Cl + KCN \rightarrow C_6H_5—CH_2CN \xrightarrow[-NH_3]{+HOH}$$

$$\rightarrow C_6H_5—CH_2—COOH$$

Fenilsirka kislota kristall modda bo'lib, 78°C da suyuqlanadi, benzoy kislotaga nisbatan kuchsizroq. Bu kislota va uning efirlari atir-upa tayyorlash sanoatida ishlatiladi.

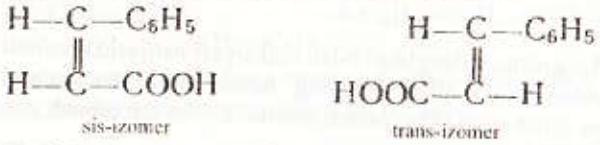
Dolchin kislota C_6H_5—CH=CH—COOH to'yinmagan bir asosli kislota bo'lib, efir holida efir moylari, smolalar va balzam tarkibida

uchraydi. Sanoatda dolchin kislota benzilidenatseton — C_6H_5—CH=CH—$COCH_3$ ni oksidlab olinadi:



$$C_6H_5-CH=CH-COOH + CH_3COOH$$

Mazkur kislotaning *sis* va *trans*-izomerlari bo'ladi: u



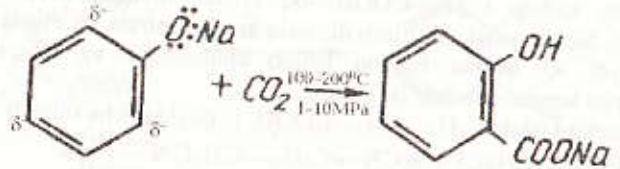
sis-izomer trans-izomer

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.

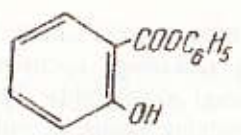
Salitsil kislota *o*- oksibenzoy kislota —HO—C_6H_4—COOH. Salisil kislota tabiatda majnun tol bargida va ildizida uchraydi.

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:

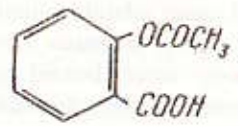
Hosil bo'lgan tuzga xlorid kislota ta'sir ettirilsa, salitsil kislota hosil bo'ladi. Salitsil kislota — *o*-oksibenzoy kislota kristall modda bo'lib, 159°C da suyuqlanadi.



U benzoy kislotadan ancha kuchli, uning kislota konstantasi K_a=1,05.10^{-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:



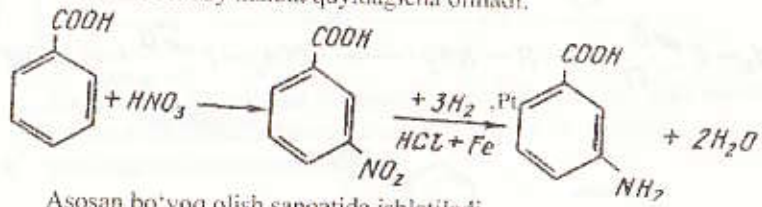
salol



aspirin

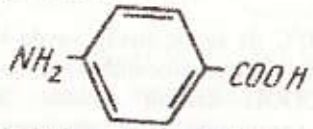
Antranil kislota — *o*-aminobenzoy kislota NH_2 — C_6H_4 — COOH— kristall modda, 145°C da suyuqlanadi. Asosan har xil bo'yoqlarni olishda va organik sintezda ishlatiladi. Undan indigo bo'yog'i olinadi.

m- aminobenzoy kislota quyidagicha olinadi:

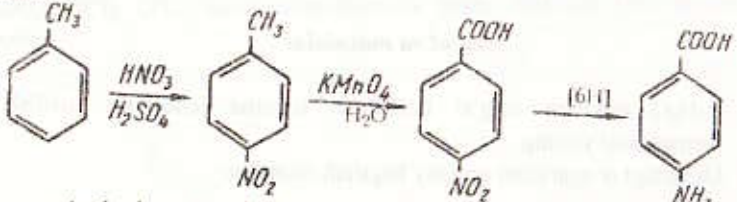


Asosan bo'yoq olish sanoatida ishlatiladi.

p-Aminobenzoy kislota



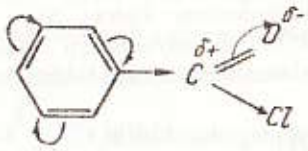
rangsiz kristall modda. Uni quyidagi reaksiya yordamida toluoldan sintez qilinadi:

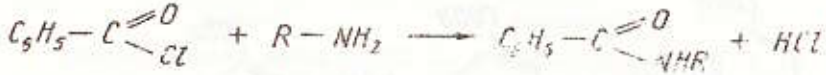


p-Aminobenzoy kislota asosida tibbiyotda foydalaniladigan anestezin H_2N—C_6H_4—$COOC_2H_5$ (*p*-aminobenzoy kislotaning etil efiri), novokain NH_2—C_6H_4—$COOCH_2$—CH_2—$N(C_2H_5)_2$ HCl (*p*-aminobenzoy kislotaning dietilaminoetil efirining xlorid kislotali tuzi) larni sintez qilishda ishlatiladi.

Benzoilxlorid C_6H_5—C(=O)—Cl suyuqlik, 197°C da qaynaydi.

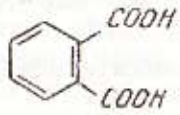
Atsillovchi agent sifatida ishlatiladi. Benzoilxlorid alifatik kislotalarning xlorangidridlariga nisbatan kimyoviy reaksiyaga kuchsizroq kirishadi. Bunga asosiy sabab benzol halqasidagi π-elektronlar bulut zichligini uglerod tomon siljishi natijasida uglerodning musbat zaryadlanishi bo'lsa kerak:





benzoilamid

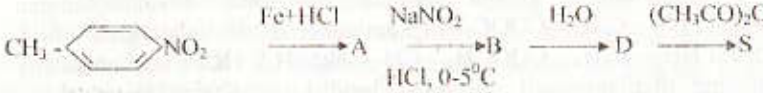
ftal kislota



rangsiz kristall modda, 220°C da suyuqlanadi, suvda kam eriydi. Uning angidridi va murakkab efirlari kimyo sanoatida keng qo'llaniladi. Tereftal kislota HOOC—C_6H_4—COOH—kristall modda, 300°C da quruq haydaladi. Kavsharlangan kapiliyarda 300°C da suyuqlanadi. Suvda va organik erituvchilarda kam eriydi.

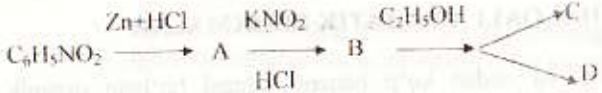
Savol va masalalar

1. C_7H_8O tarkibga to'g'ri keladigan hamma fenollarni tuzilish formulasini yozing.
2. Quyidagi o'zgarishni qanday bajarish mumkin:

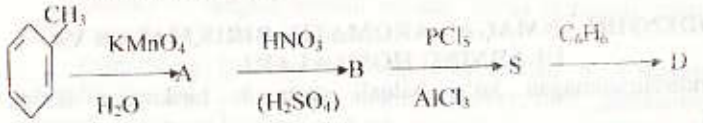


3. Aromatik spirtlarni fenollardan qanday farqi bor? Ularni NaOH bilan reaksiyasini yozing.
4. Quyidagi o'zgarishni amalga oshiring va oraliq mahsulotlarni

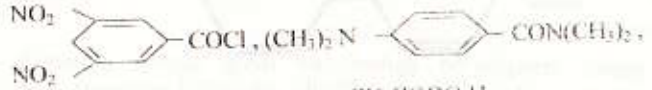
nomlang:



5. C_8H_8O 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 $C_8H_8O_2$ bo'lgan bir asosli va $C_4H_6O_4$ bo'lgan ikki asosli aromatik kislotalarni hamma izomerini yozing va nomlang.
8. Quyidagi birikmalarni nomlang.



9. Ftal angidridini quyidagi birikmalar: fenol, C_2H_5OH, NH_3, NaOH bilan reaksiya tenglamasini yozing.
10. Antranil kislotani ketma-ket oldin NaOH, HCl, C_2H_5OH, $NaNO_2$(HCl) 0°C, keyin dimetilanilin bilan reaksiya tenglamalarini yozing.

VIII BOB

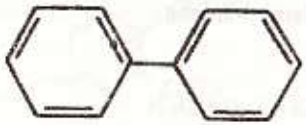
KO'P HALQALI AROMATIK BIRIKMALAR

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

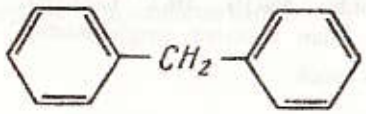
Kondensirlanmagan ko'p halqali aromatik birikmalar ikkiga bo'linadi:

1. Benzol halqalari bir-biri bilan to'g'ridan-to'g'ri bog'langan bo'ladi. Masalan:

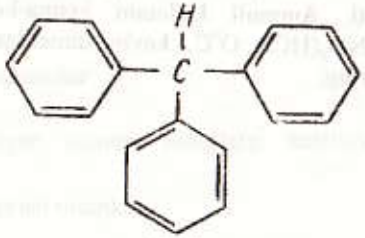


difenil

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:

$$2C_6H_6 \xrightarrow{700^0C} C_6H_5{-}C_6H_5 + H_2$$

Palladiy tuzlari ishtirokida benzol dimerizatsiyaga uchratiladi.

$$2C_6H_6+PdX_2 \longrightarrow C_6H_5{-}C_6H_5+Pd+2HX$$

A. Vyurs — R. Fittig (1863 y.) reaksiyasiga binoan galogenli aromatik uglevodorodlarga Na ta'sir ettirib olish mumkin:

$$C_6H_5Br+2Na+Br{-}C_6H_5 \rightarrow C_6H_5{-}C_6H_5+2NaBr$$

Ayniqsa, Ulman reaksiyasi bo'yicha olish yaxshi natija beradi:

$$2C_6H_5J+2Cu \xrightarrow[200\text{-}250^0C]{} C_6H_5{-}C_6H_5+2CuJ$$

Difenil — rangsiz kristall modda, suvda erimaydi, spirt va efirda yaxshi eriydi, 70°C da suyuqlanadi.

Difenilning hosilalaridan eng ahamiyatlisi n, n^1-diaminodifenil-benzidin bo'lib, uni olish uchun nitrobenzolni gidrazobenzolgacha 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:

$$C_6H_5{-}CH_2{-}Cl+C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5{-}CH_2{-}C_6H_5+HCl$$

Shuningdek, dixlormetanga benzol ta'sir ettirib ham olish mumkin:

$$CH_2Cl_2+2C_6H_6 \xrightarrow[H^+]{AlCl_3} C_6H_5{-}CH_2{-}C_6H_5+2HCl$$

$$CH_2O+2C_6H_6 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5{-}CH_2{-}C_6H_5+H_2O$$

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:

$$C_6H_5—CH_2—C_6H_5 \xrightarrow{2[O]} C_6H_5—CO—C_6H_5 + H_2O$$

benzofenon

Benzofenon 49°C da suyuqlanadigan rombik prizma shaklidagi kristall modda. Difenilmetan bromlanganda difenilbrommetan $C_6H_5—\underset{\underset{Br}{|}}{CH}—C_6H_5$, uni gidrolizlash natijasida $C_6H_5—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—C_6H_5$ difenilkarbinol hosil bo'ladi.

Difenilmetanning hosilalaridan Mixler ketoni katta ahamiyatga ega. Uni olish uchun chumoli aldegidiga ikki molekula dimetilanilin ta'sir ettirib hosil bo'lgan p, p', N, N' - tetrametildiaminodifenilmetanni oksidlash kerak:

$$H—C(=O)—H + 2C_6H_5N(CH_3)_2 \xrightarrow{-H_2O} (CH_3)_2N—C_6H_4—CH_2—C_6H_4—N(CH_3)_2 +$$

$$+ [O] \longrightarrow (CH_3)_2N—C_6H_4—C(=O)—C_6H_4—N(CH_3)_2$$

(Mixler ketoni) p,p; N,N'-tetrametildiaminobenzofenon

(Mixler ketoni) p, p', N, N' — tetrametildiaminobenzofenon dimetilanilinni fosgenga ta'sir ettirib ham olinishi mumkin:

$$Cl_2C=O + 2C_6H_5N(CH_3)_2 \xrightarrow{ZnCl_2} (CH_3)_2N—C_6H_4—C(=O)—C_6H_4—N(CH_3)_2 + 2HCl$$

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:

$$(CH_3)_2N—C_6H_4—C(=O)—C_6H_4—N(CH_3) \xrightarrow[-H_2O]{NH_4Cl,\ ZnCl_2}$$

$$\longrightarrow (CH_3)_2N—C_6H_4—C(=\overset{+}{N}H_2)—C_6H_4—N(CH_3) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (CH_3)_2N—C_6H_4—C(NH_2)=C_6H_4=\overset{+}{N}(CH_3)_2 \longleftrightarrow$$

$$\longleftrightarrow [(CH_3)_2\overset{+}{N}=C_6H_4—C(NH_2)=C_6H_4=N(CH_3)_2]\ Cl$$

auramin

Trifenilmetan quyidagi reaksiyalar asosida olinishi mumkin.

Benzolga $AlCl_3$ ishtirokida xloroform ta'sir ettirilganda trifenilmetan hosil bo'ladi:

$$3C_6H_6 + CHCl_3 \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_5)_3CH + 3HCl$$

Agar unga uglerod (IV)-xlorid ta'sir ettirsak, trifenilxlormetan hosil bo'ladi: $3C_6H_6 + CCl_4 \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_5)_3CCl + 3HCl$

Trifenilxlormetanni benzofenon va fenilmagniybromiddan Grinyar reaksiyasi yordamida trifenilkarbinoldan olish mumkin:

$$C_6H_5—C(=O)—C_6H_5 + C_6H_5MgBr \rightarrow$$

$$\rightarrow (C_6H_5)_3C—OMgBr \xrightarrow{HOH} (C_6H_5)_3C—OH + Mg(OH)Br$$

Trifenilkarbinolga HCl ta'sir ettirilsa, uning gidroksil guruhi xlorga almashinadi:

$$(C_6H_5)_3C—OH + HCl \rightarrow (C_6H_5)_3C—Cl + H_2O$$

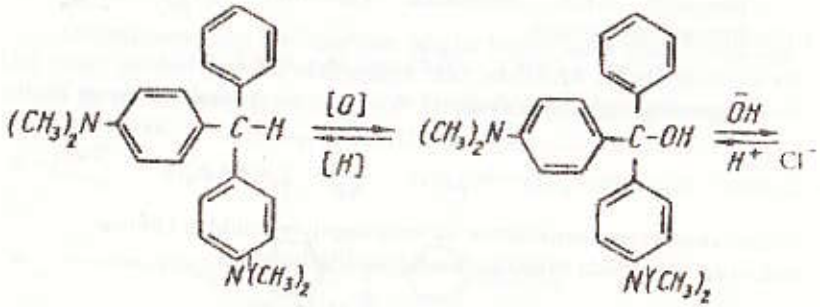
Trifenilmetan 92°C da suyuqlanadigan kristall modda. Suvda erimaydi, organik erituvchilarda oson eriydi.

Trifenilmetan, trifenilxlormetan va trifenilkarbinolning bir-biriga osongina aylanishidan trifenilmetan bo'yoqlar sintez qilishda foydalaniladi.

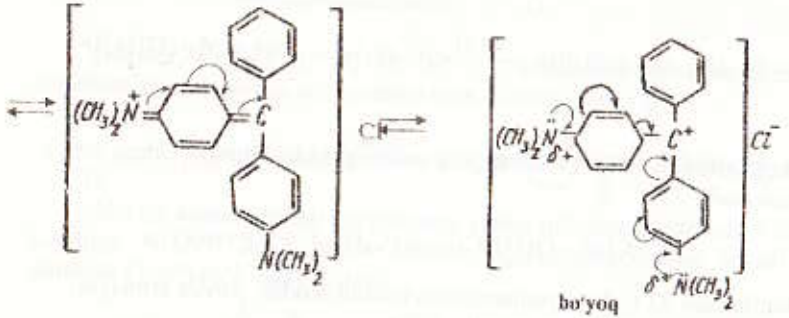
TRIFENILMETAN QATORIDAGI BO'YOQLAR

Bu bo'yoqlar benzol halqasida amino- va oksi guruhlari bo'lgan trifenilmetan hosilalaridan olinadi.

Amino- va oksitrifenilmetanlar rangsiz moddalar bo'lib, ularni bo'yoqlarning leykobirikmalari deyiladi. N, N'-dimetil-diaminotrifenilmetan oksidlanganda rangsiz karbinol olinadi. U kislota bilan rangli tuz (Malaxit yashili) hosil qiladi:

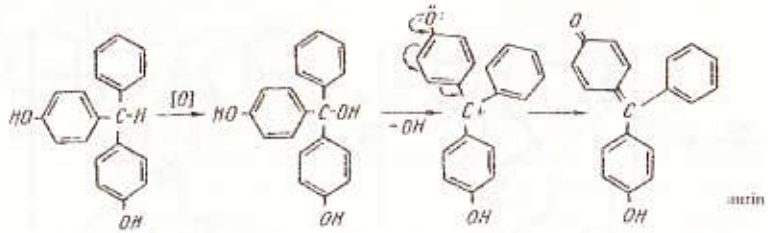


leykobirikma karbinol asosi



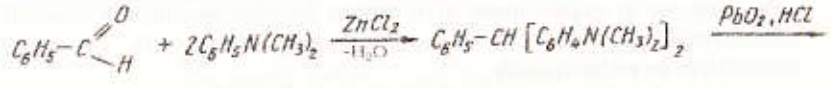
bo'yoq

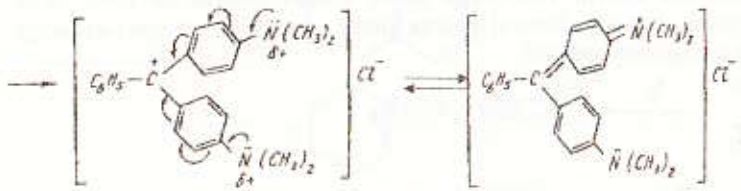
Bu reaksiyada yonma-yon joylashgan musbat zaryadli ionlar bo'yoq tashuvchilar bo'lib hisoblanadi. Agarda aminoguruh olib tashlansa, rang yo'qoladi. Xuddi shunga o'xshash, dioksitrifenilmetan oksidlansa, bo'yoq bo'la oladigan karbinol hosil bo'ladi. U xinon shakliga o'tadi va aurin bo'yog'i hosil bo'ladi.



aurin

Bu guruhdagi bo'yoqlar ichida eng ahamiyatlisi va soddarog'i malaxit yashilidir. U quyidagi sxema bo'yicha olinadi:

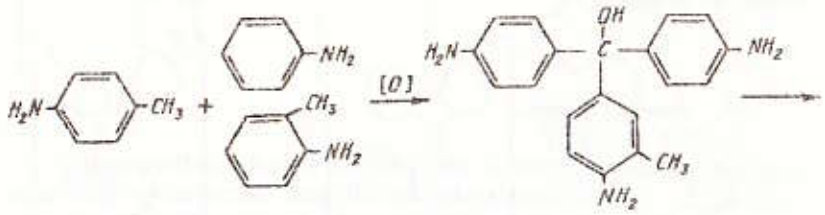


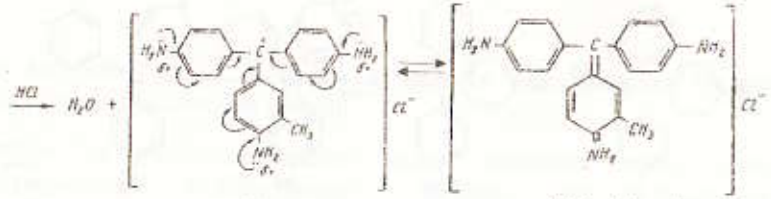


malaxit yashili

Malaxit yashili paxta (protrava sifatida tannin ishlatiladi), ipak va junni yashil rangga bo'yaydi.

Trifenilmetan qatoridagi sanoat bo'yoqlaridan hisoblangan bo'yoq fuksindir:

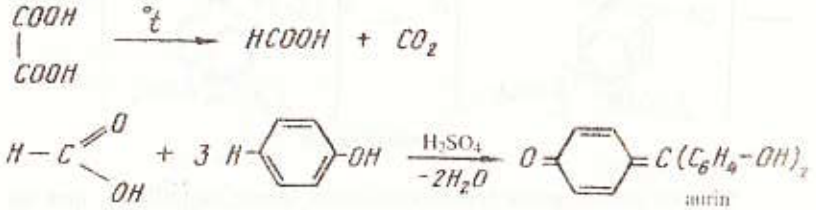




fuksin *fuksin bo'yog'i*

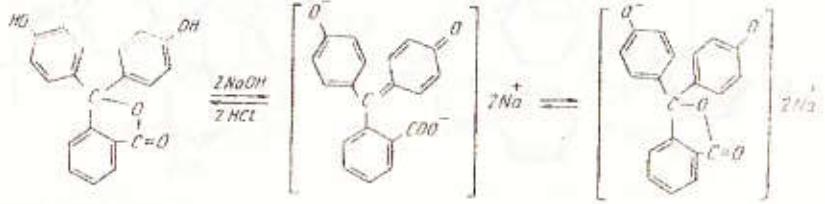
Fuksin qizil kristall modda, suvda va spirtda yaxshi eriydi. U bilan shoyi, jun va ip gazlamalarni qizil rangga bo'yash mumkin. Kislorodli trifenilmetan qatoridagi bo'yoqlar ichida eng ahamiyatlisi — aurin, fenolftalein va rodaminlardir.

Aurinni shovul kislotasiga sulfat kislota ishtirokida fenol ta'sir ettirib olish mumkin. Shovul kislota sintez jarayonida chumoli kislotaga va CO_2ga parchalanadi.

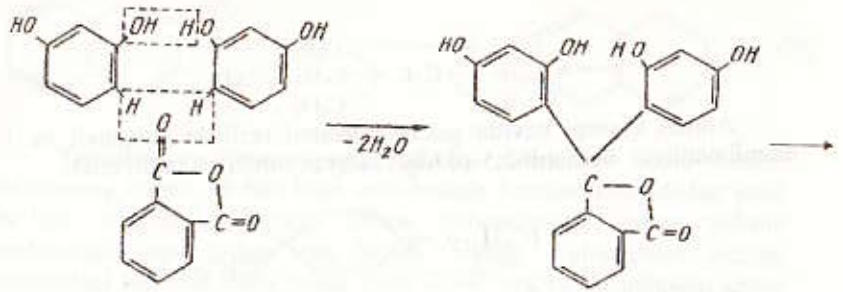


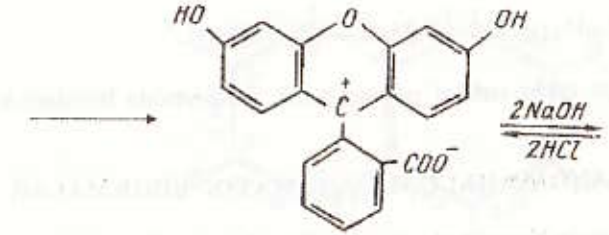
aurin

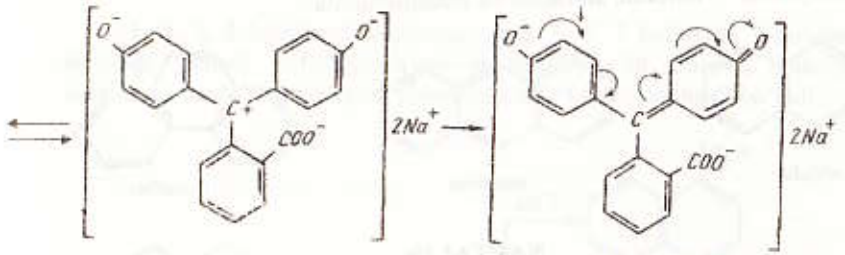
Fenolftalein kislotali muhitda rangsiz, lekin ishqoriy muhitda pushti rangga bo'yaladi:



Fluoressein — rezorsin bilan ftal angidridining kondensatsiyasidan hosil bo'ladi:



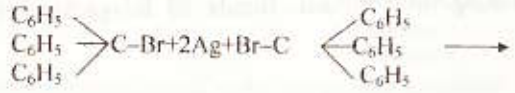


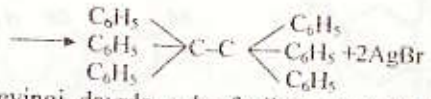


qizilga bo'yalgan tuz

Uning suvdagi ishqoriy eritmasi juda suyultirilganda ($1:4\,10^7$) ham sariq-yashil tovlanuvchan rang (fluoressensiyalanadi) beradi.

Agar trifenilmetanning galogenli birikmalariga Zn yoki Ag kukuni 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:

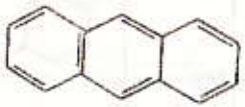
$$(C_6H_5)_3C{-}C(C_6H_5)_3 \rightleftharpoons 2(C_6H_5)_3C^{\bullet}$$

Hosil bo'lgai erkin radikal polimerlanish reaksiyasida boshlagich sifatida ishlatiladi.

KONDENSIRLANGAN HALQALI AROMATIK BIRIKMALAR

Kondensirlangan benzol halqali aromatik uglevodorodlar ichida eng ahamiyatlisi — naftalin, antratsen va fenantrenlardir:

naftalin



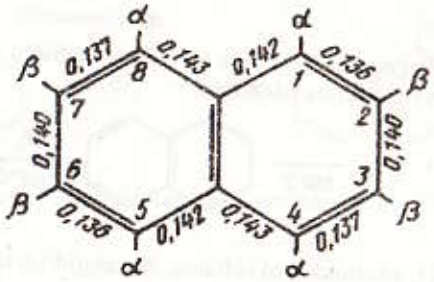
antratsen

fenantren

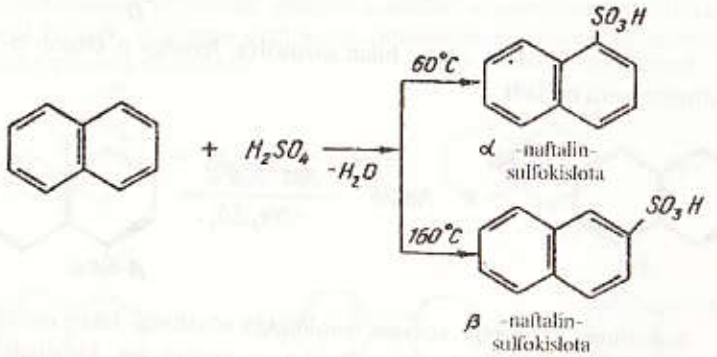
NAFTALIN

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:

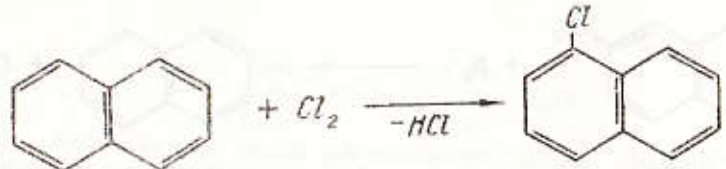
Tuzilishi va izomeriyasi. Naftalin molekulasi ikkita benzol halqasining o'zaro bir-biri bilan orto holatda kondensirlashishidan hosil bo'lgan birikmadir. Hozirgi zamon tushunchasiga asosan naftalin molekulasi yassi sathga ega bo'lib, undagi π-elektronlar zichligi benzoldagi kabi bir xilda emas. Buni C—C bog'lar uzunligidan (nona mikronda—nm) ko'rishimiz mumkin.



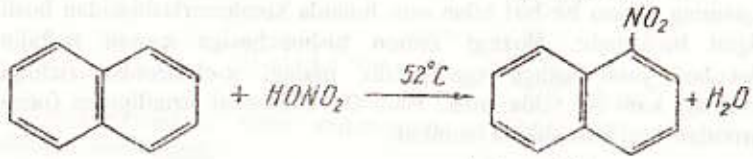
1, 4, 5, 8 holatlarni α-holatlar va 2, 3, 6, 7 holatlarni β-holatlar deyiladi. Demak, naftalinga biron-bir modda ta'sir ettirilsa, reaksiya sharoitiga qarab bitta vodorodi almashgan ikki xil izomer hosil bo'ladi:



Naftalin elektrofil almashinish reaksiyasiga ham kirishadi:

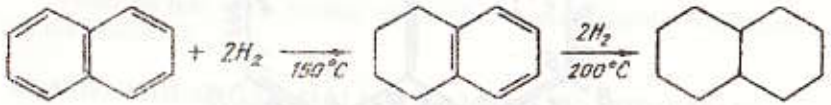


α -xlornaftalin

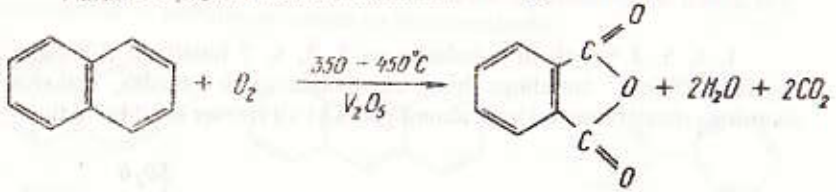


α -nitronaftalin

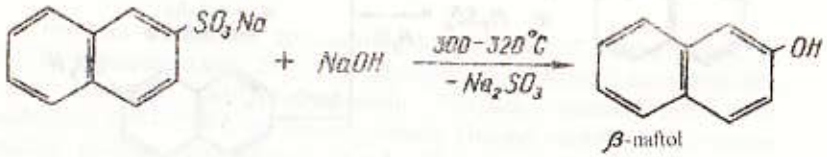
Katalitik gidrogenlash natijasida naftalindan tetralin va dekalin hosil bo'ladi. Ular erituvchi sifatida ishlatiladi:



Naftalin V_2O_5 ishtirokida oksidlansa, ftal angidridi hosil bo'ladi:



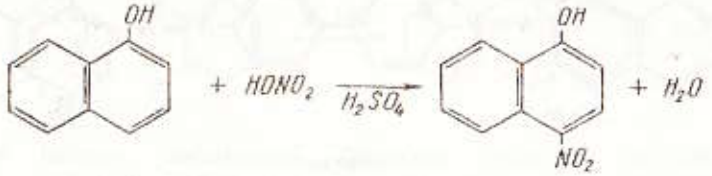
Naftalinsulfokislota ishqor bilan qizdirilsa, fenolga o'xshash α- va β-naftollar hosil bo'ladi:



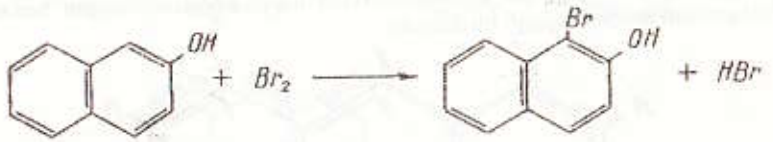
β-naftol

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

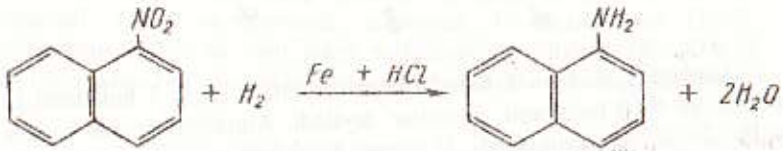
reagent 4-holatga borib almashadi:



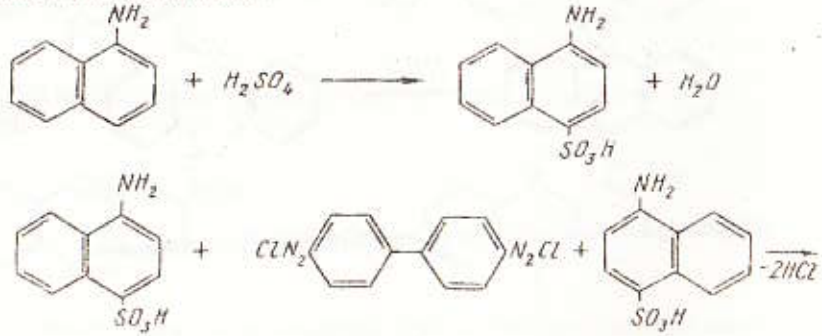
Agar β-naftol brom bilan elektrofil almashinish reaksiyasi qo'yilsa, u faqat α-holatga borib almashadi:

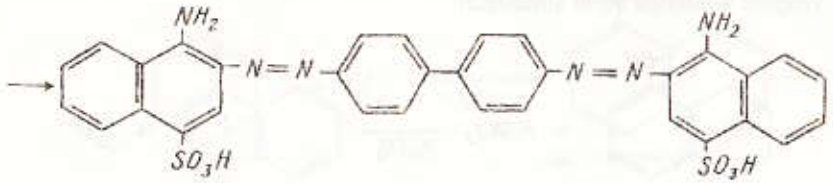


α-Nitronaftalinni H bilan qaytarsak, α-aminonaftalin (α-naftilamin) hosil bo'ladi:



α-Naftilaminni sulfolasak (naftion kislotasi) 4-aminonaftalinsulfokislota) hosil bo'ladi. U asosan qizil kongo indikatori va boshqa azobo'yoqlarni sintez qilishda ishlatiladi:

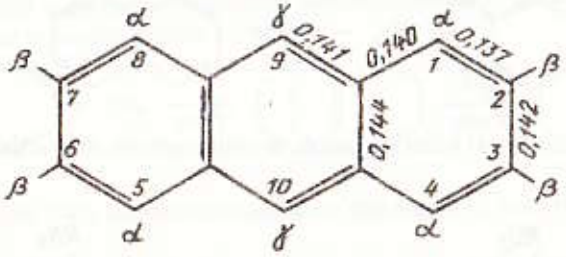




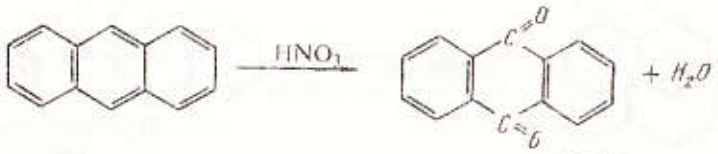
kongo qizil

ANTRATSEN VA UNING HOSILALARI

Antratsen — bitta sathda yotuvchi uchta kondensirlangan benzol halqasidan tashkil topgan birikmadir.

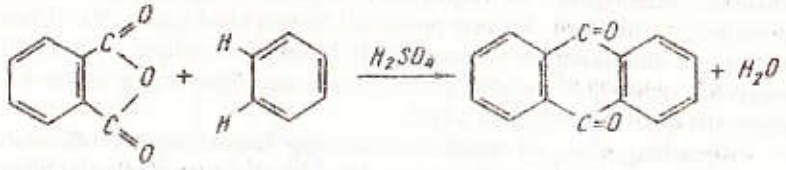


Undagi 1, 4, 5 va 8 holatlarni α-holatlar, 2, 3, 6, 7 holatlarni β-holatlar va 9,10 holatlarni γ-holatlar deyiladi. Antratsen kristall modda bo'lib, 213°C da suyuqlanadi. U asosan toshko'mir smolasidan olinadi. Antratsen va uning birikmalari kimyo sanoatida ishlatiladi. Oksidlovchilar ta'sirida antratsenni oksidlasak, antraxinon hosil bo'ladi:

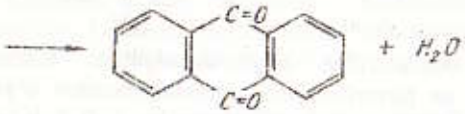


antraxinon

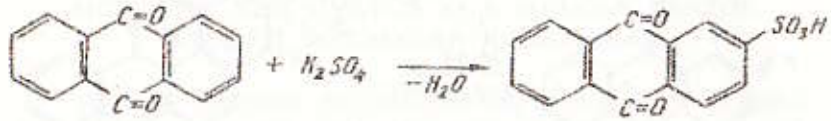
Benzolga ftal angidridni ta'sir ettirib ham antraxinon olinadi:



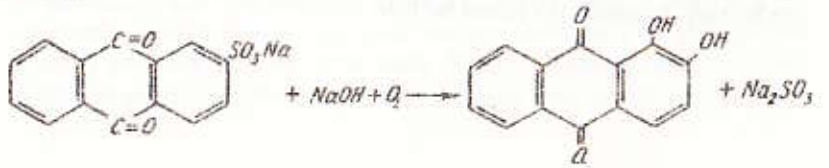
Bundan tashqari, antraxinonni Dils-Alder reaksiyasi bo'yicha naftaxinonga butadiyen ta'sir ettirib, so'ngra oksidlab olish mumkin:



Antraxinon hidsiz sariq kristall modda bo'lib, 277°C da suyuqlanadi, 382°C da qaynaydi, uchmaydi. U suyultirilgan 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:



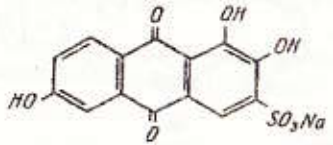
Bu kislotaning natriyli tuziga ishqor ta'sir ettirib oksidlansa, alizarin olinadi:



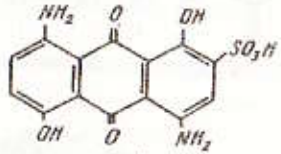
Alizarin— eng ko'p tarqalgan dioksiantraxinon bo'yoqlaridan

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 sulfokislotala-ri *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:

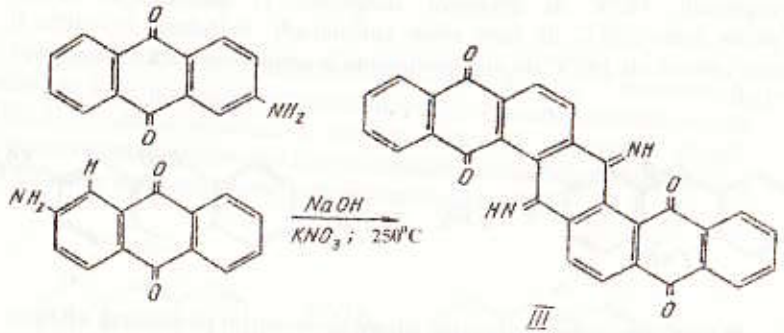


I



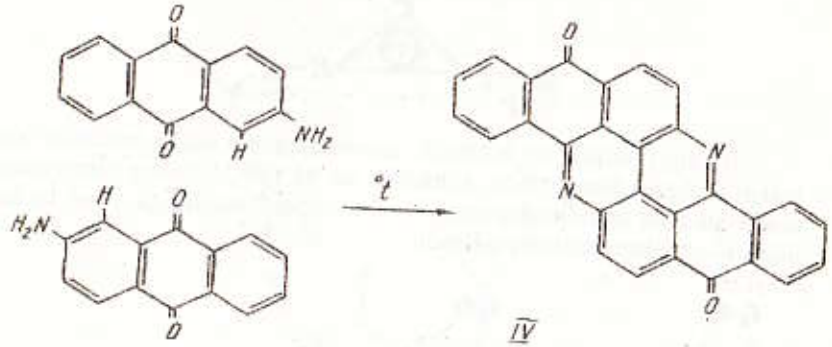
II

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:



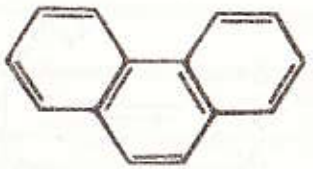
III

Agar bu aralashma yana ham yuqori temperaturada suyuqlantirilsa, sariq kub bo'yoq flavantren (IV) hosil bo'ladi:



IV

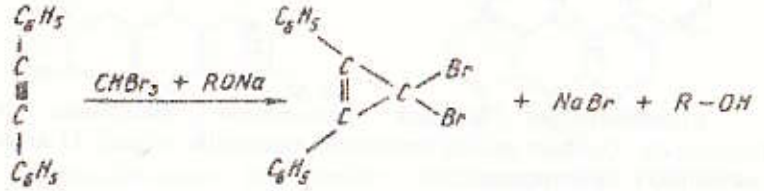
Kondensirlangan aromatik uglevodorod vakillaridan biri fenantrendir. Uni ham asosan toshko'mir smolasidan olinadi. U kristall modda 100°C da suyuqlanadi:

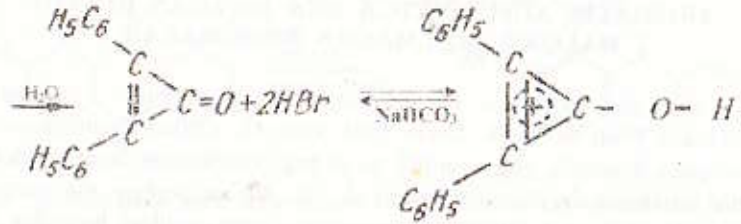


AROMATIK XUSUSIYATGA EGA BO'LGAN BENZOL HALQASI BO'LMAGAN BIRIKMALAR

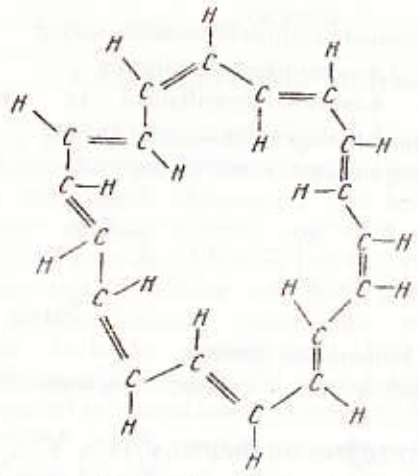
Biz shu vaqtgacha 6π-elektronli turg'un tuzilish — aromatik birikmalar bilan tanishdik. Lekin 1931 yilda G. Xukkel kvantomexanik hisoblarga asoslanib, yopiq zanjirli qo'sh bog'li birikmalar faqat 6π-elektronli birikmada bo'lmasdan, balki 2, 10, 14 va boshqa π-elektronli birikmalarda ham bo'lishligini 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 2π-elektroni bo'lgan uch a`zoli siklopropenil kationidir:

H'ozirgi vaqtda by aromatik 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 siklooktadekanonen ($4p+2$; bu yerda $p=4$) ni misol qilib ko'rsatish mumkin:

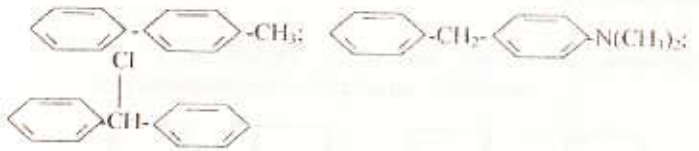


Bu birikma annulen deyilib, yassi tuzilishga ega. Qizdirishga ancha turg'un (230°C gacha qarorli).

Bu xususiyat geterosiklik birikmalarda ayniqsa yaqqol ko'rinadi.

Savol va masalalar

1. Quyidagi birikmalarni tuzilish formulasini yozing: bifenil, sinnm–difeniletan, trifenilmetan, geksafenil-etan.
2. Quyidagi birikmalarni nomlang.



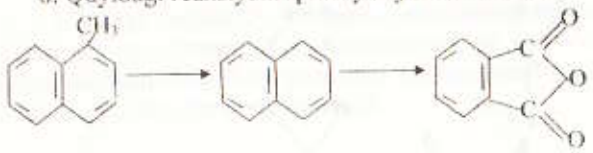
3. Quyidagi birikmalarni nomlang:
   $(C_6H_5)_3COH$; $(C_6H_5)_3CCl$
4. Naftalinda α- va β- holatdagi vodorodlarini ko'rsating va izohlang.
5. Difenilmetan va difeniletanni quyidagi reagentlar – HNO_3 (H_2SO_4); Br_2 (CCl_4, yorug'lik) va $KMnO_4$ (suv) bilan reaksiya tenglamalarini yozing.

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 sulfokislotani quyidagi reagentlar bilan reaksiya tenglamalarini yozing.

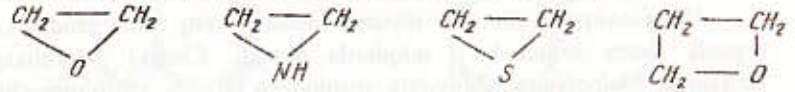
a) NaOH(H_2O); b) 2NaOH(qizdirib); v) PCl_5, ^0t

10. Antrasendan qanday qilib antroxinon ko'kini sintez qilish mumkin?

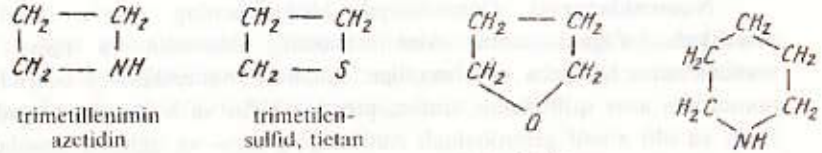
IX BOB

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:

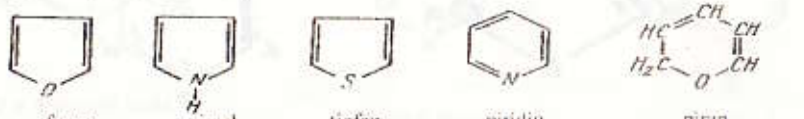


etilenoksid oksiran | etilenimin aziridin | etilensulfid tiran | oksatrimetilen, oksetan

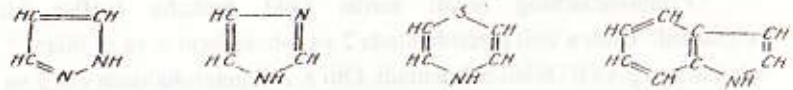


trimetillenimin azetidin | trimetilen-sulfid, tietan | tetragidrofuran | piperidin

Geterohalqali birikmalar ichida eng ahamiyatlisi 5, 6 a'zoli to'yinmagan geterohalqalardir. Masalan:

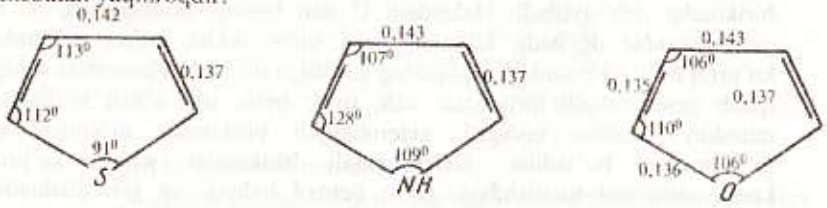


furan | pirrol | tiofen | piridin | piran



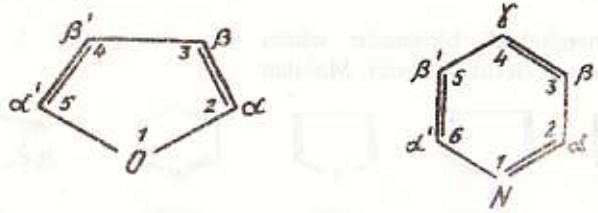
pirazol | imidazol | tiazin | indol

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 burchagidan juda oz farq qiladi. Bundan tashqari, C bilan C orasidagi masofa C bilan X geteroatom orasidagi masofaga nisbatan yaqinroqdir:



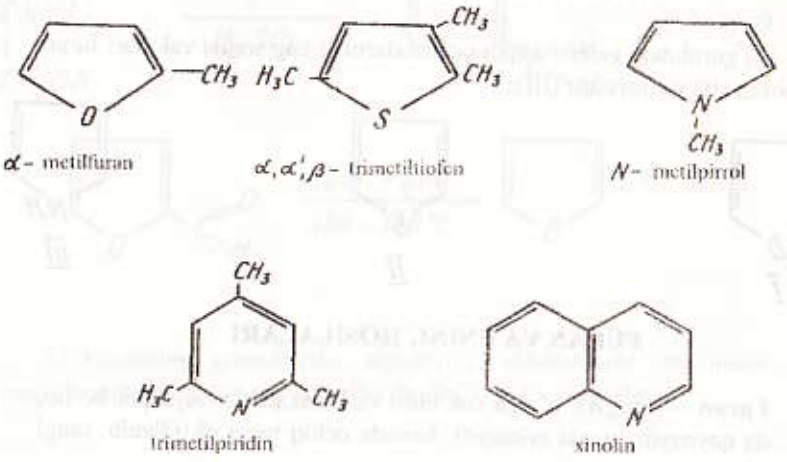
Geterohalqali birikmalar tabiatda nisbatan keng tarqalgandir. Ular organik sintez orqali ko'p miqdorda olinadi. Chunki geterohalqali birikmalar biologiyada, tibbiyotda, qishloq xo'jaligida va to'qimachilik sanoatida katta ahamiyatga egadir. Shuning bilan birga ular vitaminlar, antibiotiklar, pigmentlar, 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:

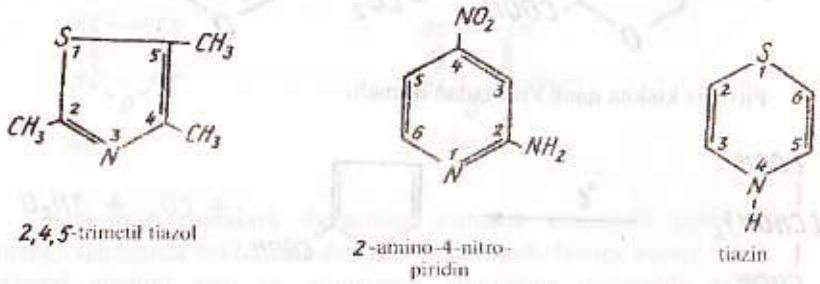


O'rinbosarlarning holati sonlar yoki grekcha harflar bilan belgilanadi. Besh a`zoli geterohalqada 2 va 5-holatlarni α va α' bilan, 3 va 4-holatlarni β va β' bilan belgilanadi. Olti a`zoli geterohalqada esa 2 va 6-holatlar α, α' bilan, 3 va 5-holatlar β, β' bilan, 4-holat esa γ bilan

belgilanadi. Masalan:

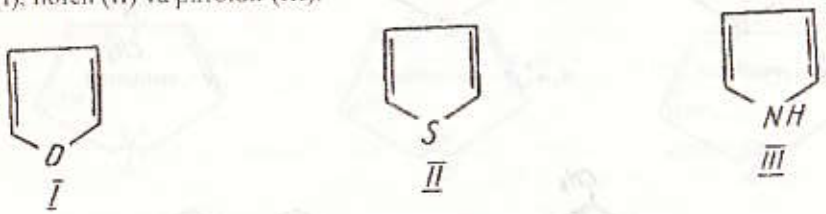


Agar geterohalqada geteroatomlar ko'p bo'lsa, unda nomerlash kislorod atomidan boshlanib, oltingugurt va azot atomlari bilan tamomlanadi, ya'ni O, S, NH, N tartibida raqamlanadi:



BESH A'ZOLI BITTA GETEROATOMLI TO'YINMAGAN GETEROHALQALI BIRIKMALAR

Bu guruhdagi geterohalqali birikmalarning eng sodda vakillari furan (I), tiofen (II) va pirroldir (III):



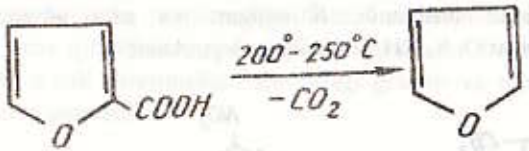
I II III

FURAN VA UNING HOSILALARI

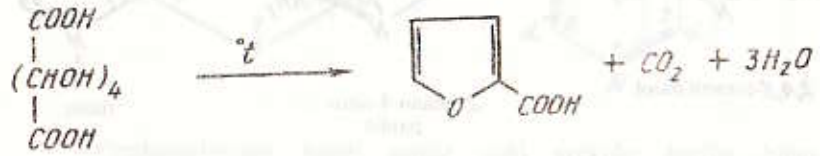
Furan — rangsiz, o'ziga xos hidli va harakatchan suyuqlik bo'lib, 32°C da qaynaydi, suvda erimaydi, havoda ochiq tursa oksidlanib, rangi qorayadi.

Uni quyidagi usullardan foydalanib olinadi.

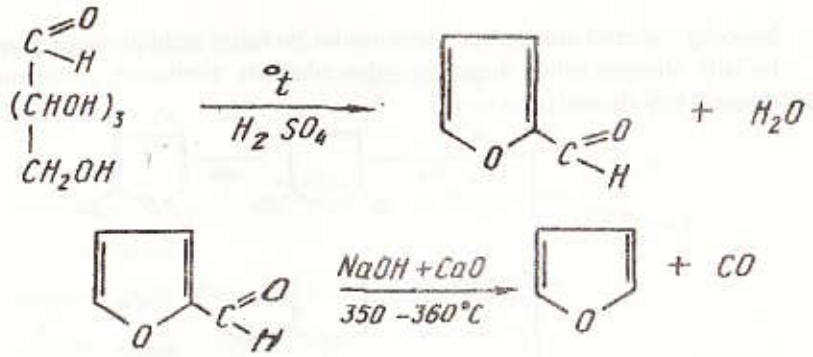
1. Pirotsliz kislotani quruq haydab olinadi:



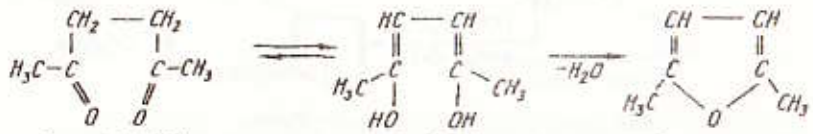
Pirosliz kislota qand kislotadan olinadi:



2. Pentazanlardan dastlab furfurol olinib, natron ohak ustidan o'tkaziladi, 350—360°C da qizdirilsa, furan hosil bo'ladi:



3. Furanning gomologlari tegishli 1,4-diketonlarni degidratlab olinadi. Bunda suv tortib oluvchi sifatida $ZnCl_2$, P_2O_5 ishlatiladi:

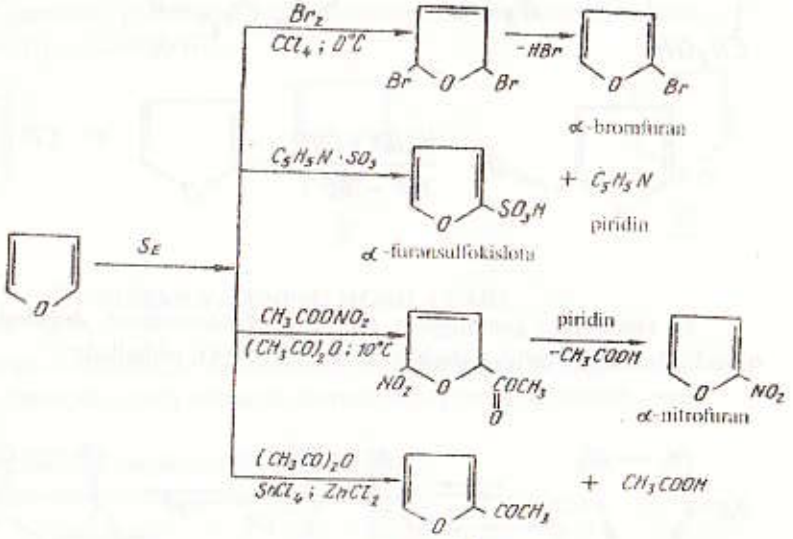


keton ko'rinishi enol ko'rinishi α,α'-dimetilfuran

furil furfuril

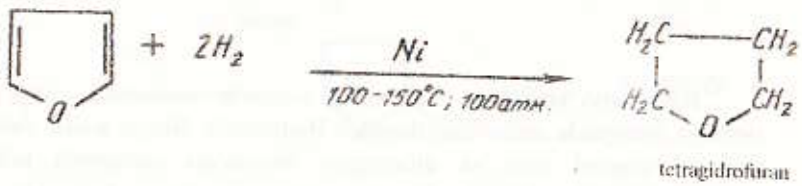
Kimyoviy xossalari. Furanning aromatik xususiyati pirrol va tiofenga qaraganda ancha sust darajada ifodalanadi. Bunga asosiy sabab, kislorod atomini azot va oltingugurt atomlariga qaraganda kuchli elektromanfiyligida bo'lib, bu o'z navbatida furan halqasida π-elektronlarning bir xilda taqsimlanishiga 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, nitrolanish, sulfolanish, atsillash reaksiyalari oson boradi.



Nukleofil reagentlar bilan furan reaksiyaga kirishmaydi.

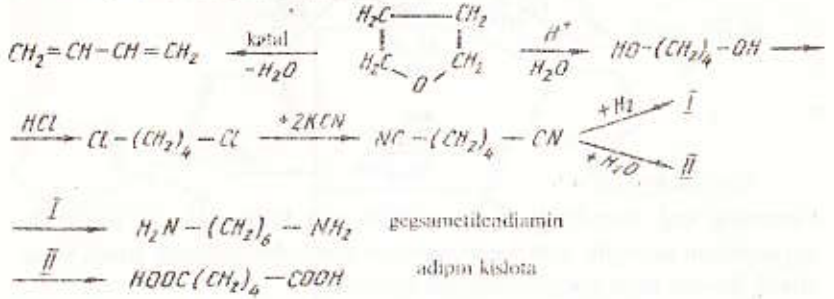
Furan qo'sh bog' hisobiga nisbatan ancha qulay gidrogenlanish reaksiyasiga kirishadi va natijada tetragidrofuran hosil bo'ladi:



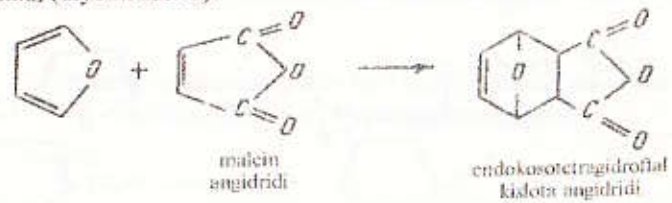
Tetragidrofuran ochiq zanjirli alifatik oddiy efir xossalariga ega bo'lib, inert erituvchi sifatida ishlatiladi. U aromatik xossaga ega emas.

Tetragidrofuran divinil va tetrametilenglikol olishda ishlatiladi. Tetrametilenglikoldan adipin kislota va geksametilendiamin olinib,

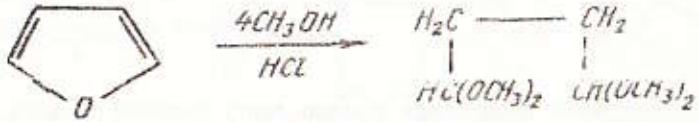
ulardan naylon tolasi sintez qilinadi.



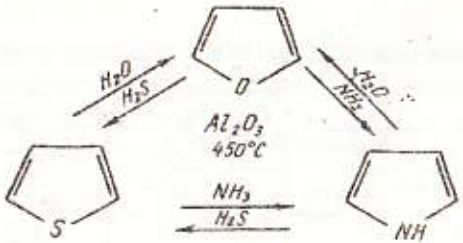
Furan butadiyenga o'xshab malein angidridi bilan 1,4-holatda yengil birikadi (diyenli sintez):



Furan vodorod xloridga to'yintirilgan metil spirti bilan reaksiyaga kirishganida halqasi ochilib, qahrabo aldegidining to'la atsetali hosil bo'ladi:

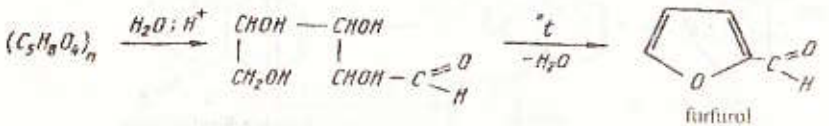


Furan bug'i vodorod sulfid yoki ammiak bilan aralashtirilib, 450°C da alyuminiy oksid ishtirokida qizdirilsa furan, tiofen va pirrol bir-biriga aylanib turadi. Buni Yu.K. Yuryev reaksiyasi deyiladi:



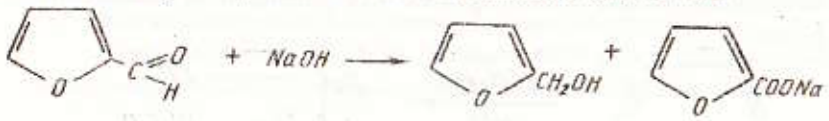
Furanning eng ahamiyatli birikmalaridan biri furfuroldir. U 162°C da qaynaydigan suyuqlik, hidi yangi yopilgan non hidini eslatadi, suvda biroz eriydi, havoda tursa qorayib smolaga aylanadi.

Sanoatda 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:

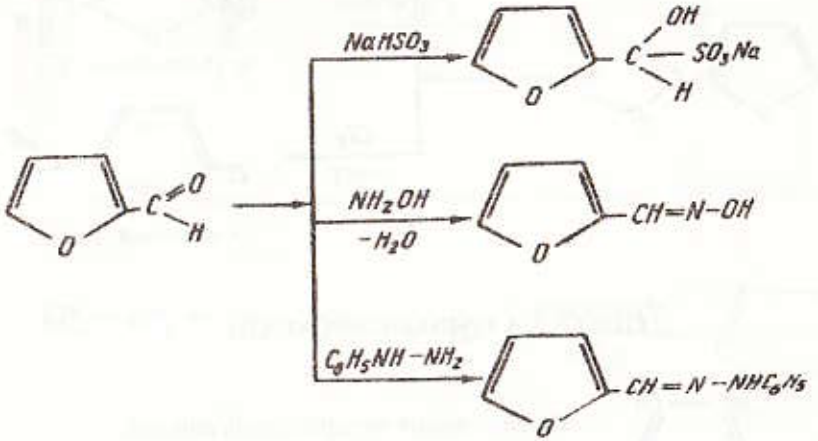


furfurol

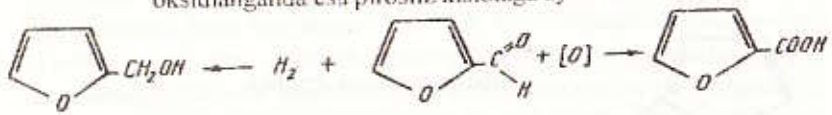
Furfurol konsentrlangan ishqorlar ta'sirida Kannissaro reaksiyasiga kirishib, furol spirti va pirosliz kislota tuzi aralashmasi hosil bo'ladi:



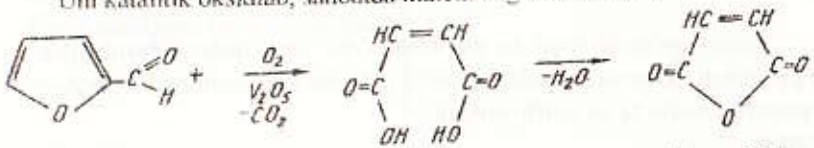
Furfurol oddiy aldegidlarga o'xshab natriy bisulfitni biriktiradi, shuningdek, oksim, gidrazon va fenilgidrazonni hosil qiladi:



Furfurol aromatik aldegidlar kabi qaytarilganda furil spirtga, oksidlanganda esa pirosliz kislotaga aylanadi:



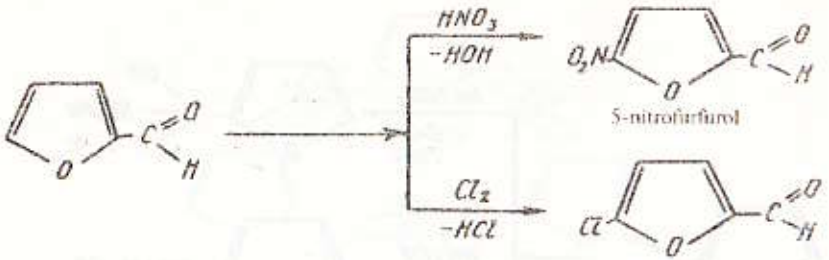
Uni katalitik oksidlab, sanoatda malein angidridi olinadi:



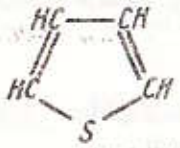
malein kislota

malein angidridi

Furfurol benzolga o'xshash nitrolash, xlorlash va boshqa elektrofil o'rin olish reaksiyalariga kirishadi:



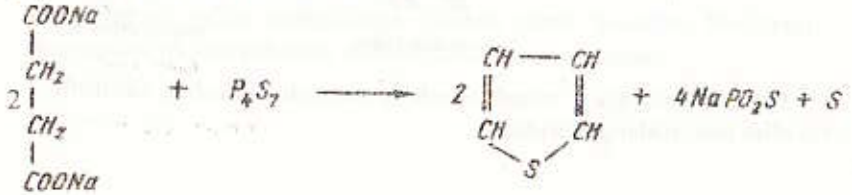
TIOFEN VA UNING HOSILALARI



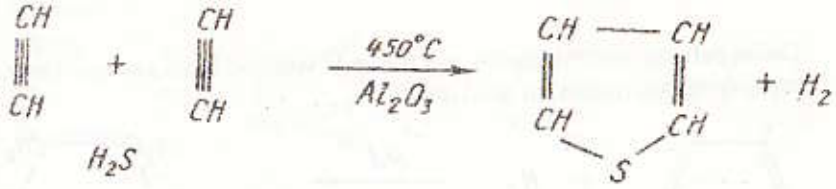
Tiofen – rangsiz suyuqlik, suvda erimaydi, 84°C da qaynaydi.

radikalga *tionil* deyiladi.

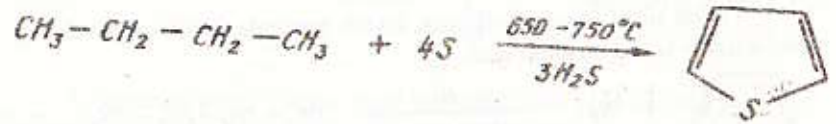
Tiofen qo'lansa hidli bo'lib, toshko'mir smolasidan benzol bilan birga olinadi. Kimyoviy usulda tiofenni qahrabo kislotasining orto tuziga geptasulfid fosfor ta'sir ettirib olinadi:



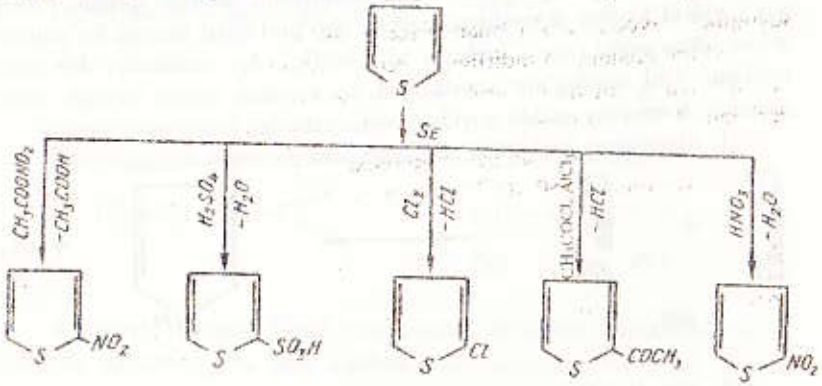
Sanoatda atsetilen bilan vodorod sulfid 400–450°C da alumin oksidini ishtirokida qizdirib olinadi:



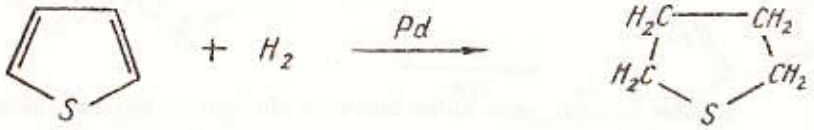
Bundan tashqari, yana tiofen butan va oltiingugurt bug'idan ham olinadi:



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 kislota ishtirokida parchalanmaydi, oson nitrolanadi, sulfolanadi va galogenlanadi. Tiofen $SnCl_4$, $AlCl_3$ yoki BF_3 katalizatorligida kislota angidridlari va xlorangidridlari bilan Fridel-Krafs reaksiyasi bo'yicha atsillanadi:

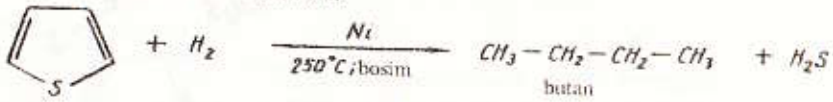


Tiofen palladiy ishtirokida 2-4 atm bosimda vodorod bilan gidrogenlanib, tetragidrotiofen (tiofan) ni hosil qiladi:



tiofan

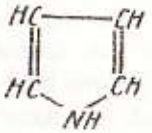
Tiofen nikel katalizatorligida, kichik bosimda 250°C da qizdirilsa, zanjir uzilib butan hosil bo'ladi:



butan

Xuddi shu usuldan foydalanib, neft oltingugurtdan tozalanadi.

PIRROL VA UNING HOSILALARI

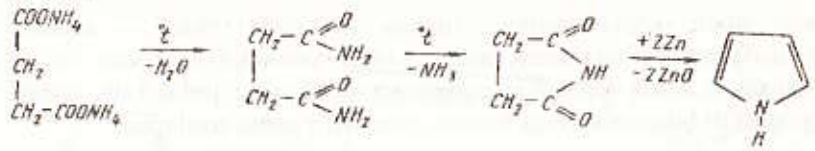


Pirrol — rangsiz, suvda erimaydigangan, 130°C da qaynaydigan suyuqlik. Havoda turishi bilan tezda oksidlanib, qorayib qoladi. Pirrol bug'i xlorid kislota shimdirilgan archa cho'pini qizil rangga bo'yagani uchun unga pirrol (*pir* – grekcha so'z bo'lib, *olov* demakdir) deb nom berilgan. Uni toshko'mir smolasidan va suyakni quruq haydab olish mumkin. Kimyoviy usulda quyidagi reaksiyalardan foydalanib olinadi:

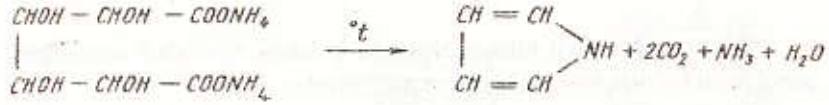
1. Atsetilenga 350-400°C da ammiak ta'sir ettirib olinadi:

2. Pirrol qahrabo kislotaning ammoniyli tuzini qizdirib olinishi

mumkin:

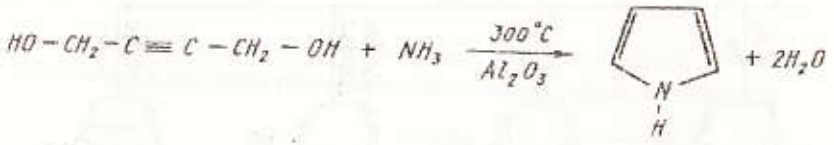


3. Sliz kislotaning ammoniyli tuzi glitserin ishtirokida 200°C da qizdirilsa, pirrol hosil bo'ladi:

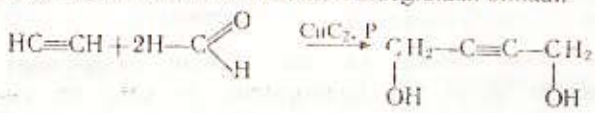


4. Sanoatda pirrol Yuryev usuli bo'yicha furan va tiofenga 450°C da ammiak bug'i ishtirokida hamda aluminiy oksidi katalizatorligida qizdirib olinadi:

5. Butindiol-1,4 ga aluminiy oksidi katalizatorligida ammiak ta'sir ettirib, qizdirib olinadi:



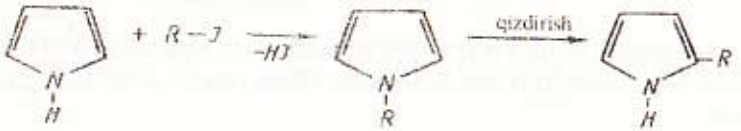
Butindiol-1,4 asetilen bilan chumoli aldegididan olinadi:



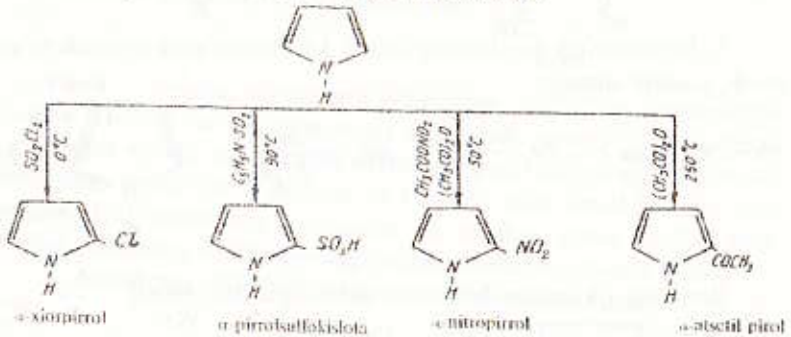
Kimyoviy xossasi. Pirrol tuzilishidan ikkilamchi aminobirikmaga o'xshash bo'lsada, juda ham kuchsiz asos xossasini namoyon qiiadi. Bunga sabab, halqadagi π-elektronlarning umumiy tartibini hosil qilishda

azot atomi π-elektronlarining ishtirok etishidadir. 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:

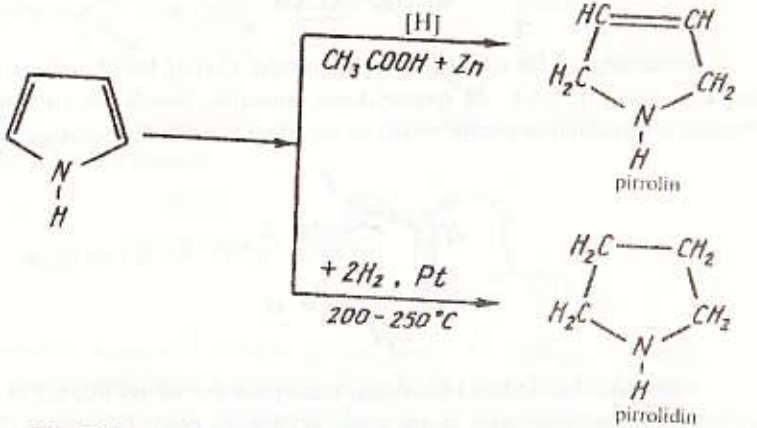


Pirrol reaksiyaga kirishishi bo'yicha furan bilan tiofenning orasidadir. Lekin elektrofil almashinish reaksiyasiga benzolga qaraganda ancha engilroq kirishadi va α, α'-holatlarda birikadi:



α-xlorpirrol α-pirrolsulfokislota α-nitropirrol α-atsetil pirol

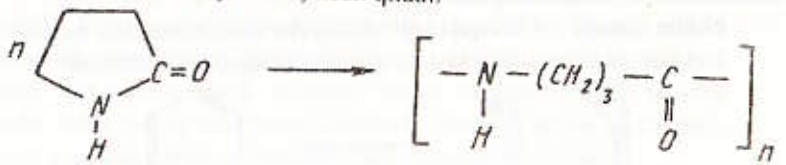
Pirrol sirka kislota va rux kukuni aralashmasi bilan gidrogenlanganda pirrol (2,5-digidropirrol). Pt yoki Ni katalizator ishtirokida vodorod bilan gidrogenlanganda to'yingan geterosiklik birikma — pirrolidin hosil bo'ladi:



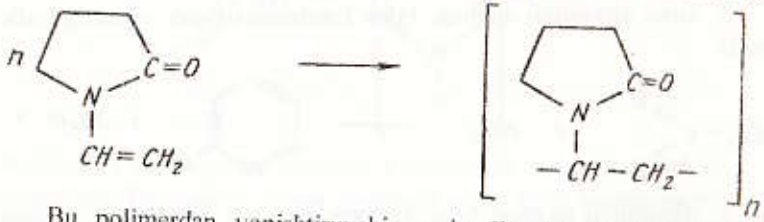
pirrolin

pirrolidin

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 («naylon»-4) hosil qiladi:



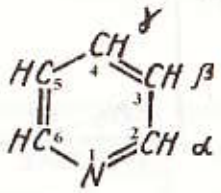
Pirrolidinning muhim hosilalaridan biri N-vinilpirrolidon bo'lib, polimerlanish natijasida polivinilpirrolidon, degan polimer hosil bo'ladi:



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 eriituvchi 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°C da qaynaydigan suyuqlik. Suvda va ko'pchilik organik erituvchilarda yaxshi eriydi va quyidagi tuzilish formulasiga ega:

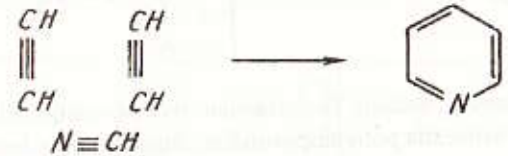


Uglerod bilan uglerod orasidagi masofalar bir xil bo'lib, 0,139 nm ga teng. Uglerod bilan azot atomi orasidagi masofa esa 0,137 nm ga teng. Valentlik burchagi bir xil — 120° ga teng.

Piridin va uning gomologlari asosan toshko'mir smolasidan va suyak moyidan olinadi. Toshko'mir smolasida piridinning miqdori taxminan 0,1 % ni tashkil qiladi.

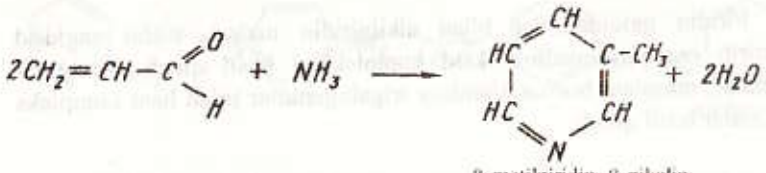
Piridin sintetik usulda quyidagi reaksiyalar asosida olinishi mumkin:

1. Atsetilen bilan sianid kislota qizdirilgan naydan o'tkaziladi:



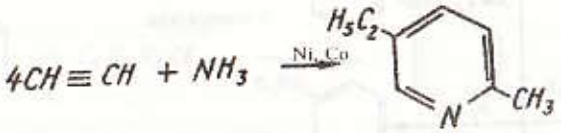
2. Sirka aldegidini ammiak bilan kondensatsiyalab, α-metilpiridin olinadi:

3. Akroleinni ammiak bilan kondensatsiyalab, piridinning hosilasi olinadi:



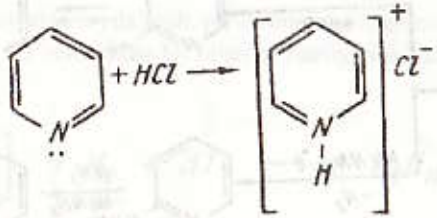
β-metilpiridin, β-pikolin

4. Atsetilendan olinadi:



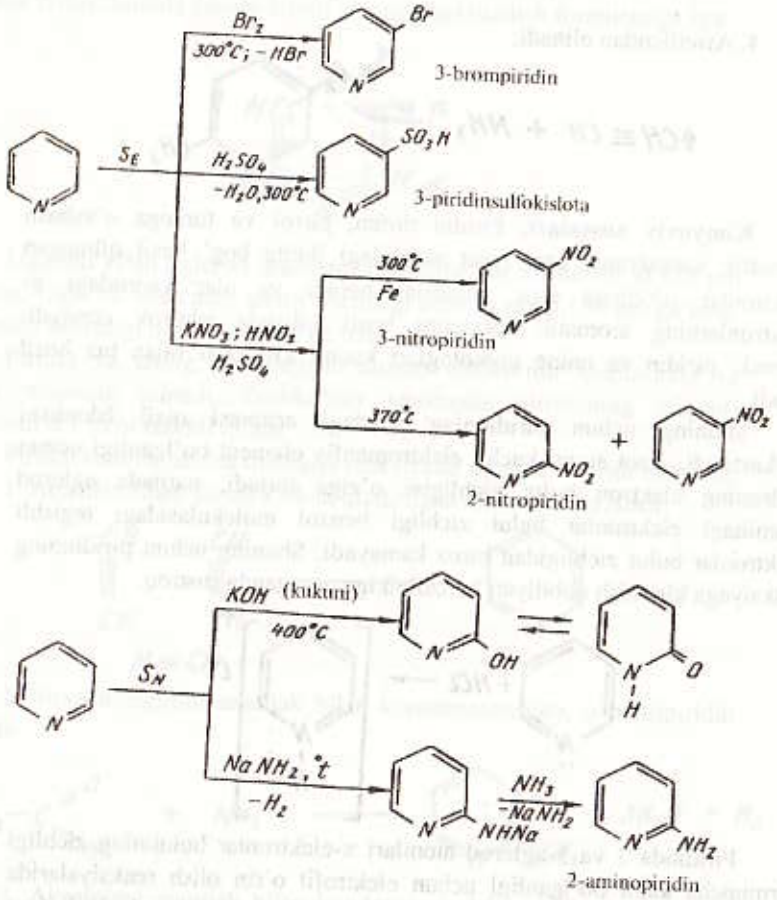
Kimyoviy xossalari. Piridin tiofen, pirrol va furanga o'xshash aromatik xususiyatga ega. Azot atomidagi ikkita bog' hosil qilmagan elektronlar piridinga asos xossasini beradi va ular yadrodagi π-elektronlarning aromatik sekstetini hosil qilishda ishtirok etmaydi. Demak, piridin va uning gomologlari kuchli 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.

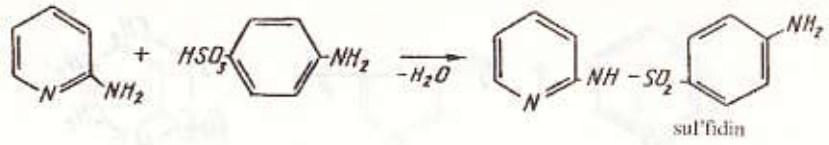


Piridinda 3 va 5-uglerod atomlari π-elektronlar bulutining zichligi birmuncha katta bo'lganligi uchun elektrofil o'rin olish reaksiyalarida reagentlar shu atomlardagi vodorod atomlari bilan o'rin almashadi. 2, 4 va 6-uglerod atomlarida esa elektronlar bulut zichligi eng kichik bo'lganligi uchun nukleofil o'rin olish reaksiyasiga oson kirishadi.

Piridin galoidalkillar bilan alkilpiridin tuzlari, sulfat angidrid biriktirib esa piridinsulfotrioksid kompleksini hosil qiladi. Aprotonli 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 kislota bilan reaksiyaga kirishib, sulfidinni hosil qiladi:

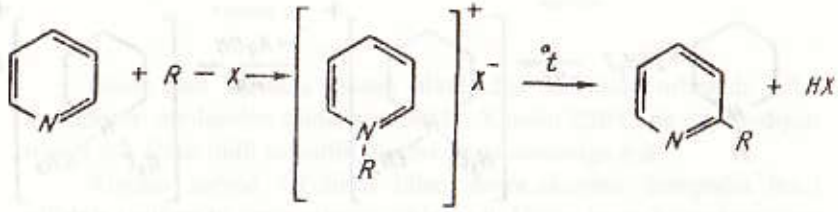


sul'fidin

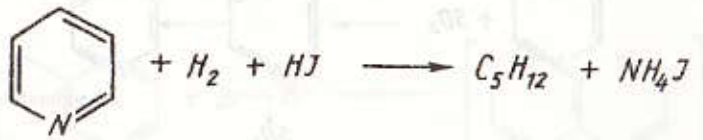
Piridin diazobirikmalar bilan quyidagicha reaksiyaga kirishadi:

α-fenilpiridin

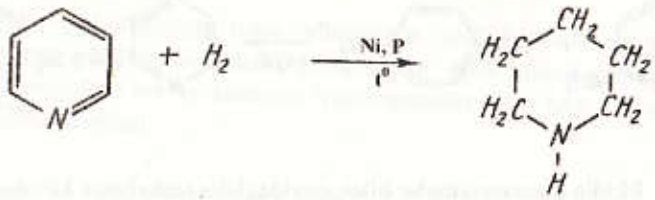
Piridin halqasiga azot atomi bo'lgani uchun uchlamchi aminobirikmalarga o'xshab reaksiyaga kirishadi:



Bu reaksiyadan foydalanib, piridinning turli gomologlari olinadi.
Piridinni HJ ishtirokida H_2 bilan qaytarilganda oson parchalanadi:

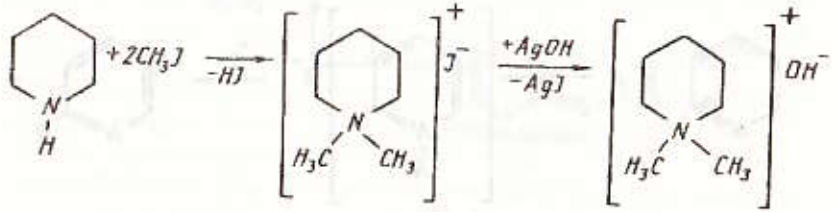


Piridin benzolga qaraganda oson gidrogenlanadi. Uni spirtda natriy bilan qaytarsak, piperidin hosil bo'ladi:

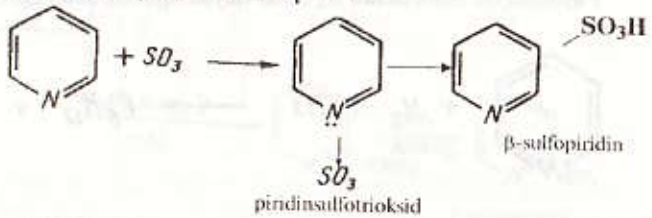


piperidin

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:



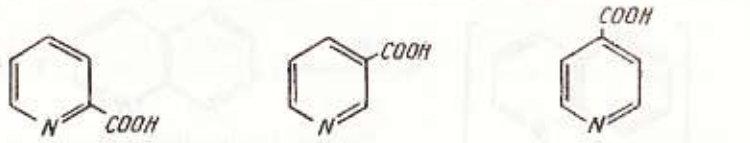
Piridin o'ziga sulfat angidridni osongina biriktirib, piridinsulfotrioksid kompleksini hosil qiladi:



piridinsulfotrioksid

β-sulfopiridin

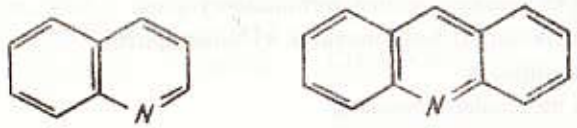
Piridin gomologlari kaliy permanganat yoki xromli aralashma bilan oksidlanganda tegishli piridin kislotalar hosil bo'ladi:



α -piridinkarbon kislota β -piridinkarbon kislota γ -piridinkarbon kislota

Bu kislotalar amfoter xossaga ega bo'lib, aromatik kislotalarga o'xshash efirlar, amidlar, galogenangidridlar hosil qiladilar.

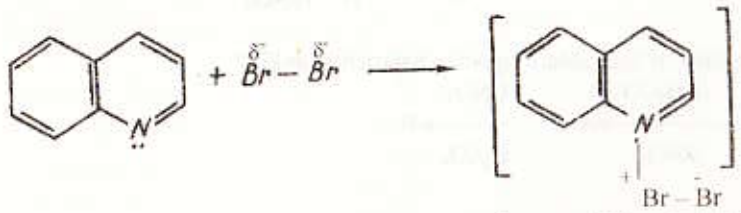
Piridin bilan benzolni kondensirlanishi natijasida hosil bo'lgan birikma xinolin va akridindir:



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.

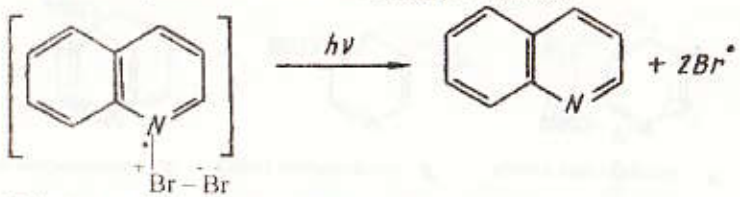
Xinolin zaryad ko'chishi bilan donor-akseptor kompleks hosil qilishda uchlamchi amin sifatida ishlatiladi. Uning brom bilan kompleks hosil qilishni yozish mumkin. Ya'ni bunda azot atomidagi erkin juft elektronlar donor vazifasini o'taydi va akseptor hisoblangan bromga berib, kompleks hosil qiladi:



Br – Br

Xinolin-brom kompleksi monoxromatik yorug'lik ta'sirida (λ-

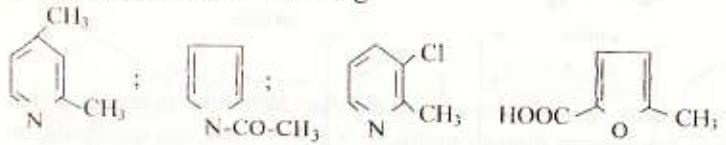
300—410 nm) xinolinga va ozod brom radikaliga parchalanadi:



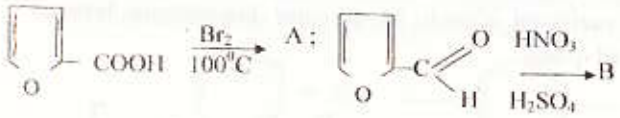
Hosil bo'lgan brom radikali polimerlanish reaksiyasida boshlagich vazifasini bajaradi.

Savol va masalalar

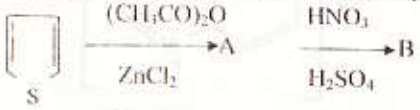
1. Qanday birikmalarni geterosiklik birikmalar deyiladi?
2. Quyidagi birikmalarni tuzilish formulasini yozing:
   a) α-metilfuran; b) 5-nitrofurfurol; v) N-metilpirrol;
   g) α- atsetiltiofen
3. Quyidagi birikmalarni nomlang:



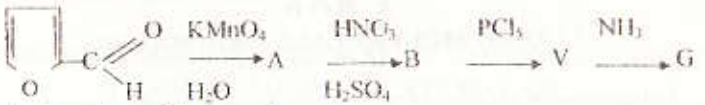
4. Tarkibi C_6H_8S bo'lgan tiofen gomologlarini hamma izomerini yozing.
5. Quyidagi reaksiyalarni bajaring:



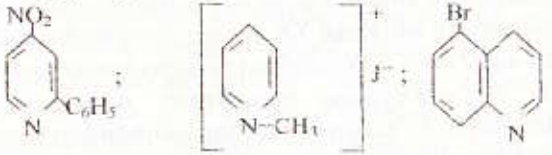
6. Quyidagi o'zgarishlarni qanday bajarish mumkin?



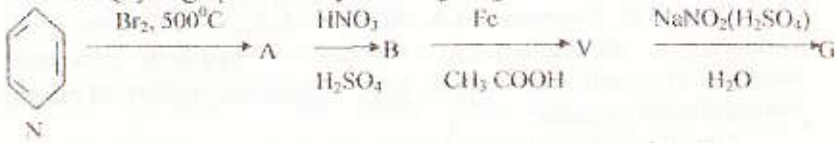
7. Quyidagi reaksiyalarni amalga oshiring:



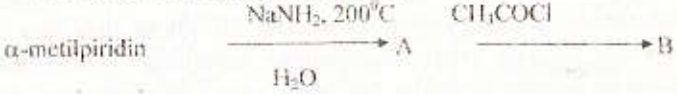
8. Quyidagi birikmalarni nomlang.



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. Xinshelvud 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'lchiboyev, O'.N. Musayev, A. Aloviddinov, I.I. Ismoilov va boshqalar polimerlar kimyosini rivojlantirishda ko'plab ilmiy tadqiqotlar qildilar va o'nlab monografiyalar yaratdilar.

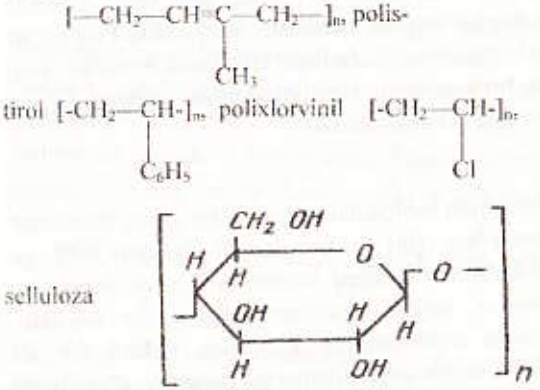
Yuqori molekular birikmalar kimyosi ancha murakkab bo'lib, o'z ichiga ko'pchilik sohalar — organik sintez, fizik-kimyoviy va biologik tadqiqotlar, texnologik va muhandislik jarayonlari va boshqalarni mujassamlantiradi. Shuning uchun kimyoning bu sohasi juda ham tez rivojlanib ketdi. Natijada yangi-yangi 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 xossalarini belgilaydi. Selluloza turli kimyoviy reagentlar ta'sirida sun'iy tolalar va tutunsiz poroxga aylanishi mumkin.

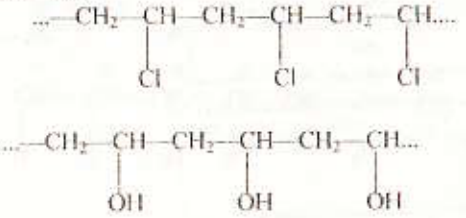
Polimer materiallar uch asosiy guruh: plastik massalar, kauchuklar va kimyoviy tolalarga bo'linadi.

YUQORI MOLEKULAR BIRIKMALAR KIMYOSIDA ASOSIY TUSHUNCHALAR VA ATAMALAR

Ulkan molekulalari 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 — $CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-$ va $-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-$

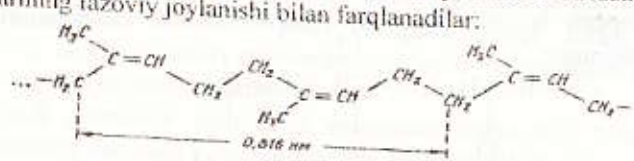
dan tuzilgandir. Lekin polimerlarni formulasini ko'pincha yig'iq

holda, ya'ni $[-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-]_n$ va $[-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-]_n$ bilan ifodalanadi.

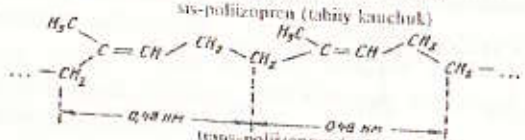
Yuqori molekular birikmalarni ko'pincha *polimerlar* deb yuritiladi (poly grekcha so'z bo'lib,—ko'p, meros—bo'lak degan ma'noni anglatadi). Shuning uchun polimerlarning molekular massasi 5000 u.b. dan bir necha milliongacha bo'lishi mumkin. Polimerlarni sintez qilishda ishlatiladigan quyi molekular birikmalar *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 $M=P\,.m$, 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:



sis-poliizopren (tabiiy kauchuk)

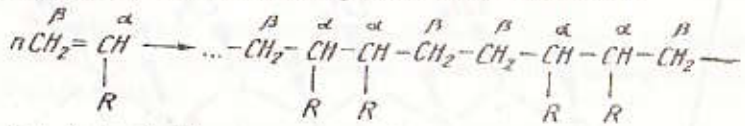


trans-poliizopren (gutta-percha)

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 holidagi 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 im 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.

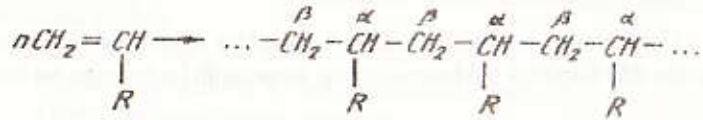
Polimer holdagi ikki etilenning makromolekulasi bir tekislikdagi siniq chiziqsimon uglevodorod zanjiridan iborat bo'lib, uning identik davri 0,253 nm ga teng.

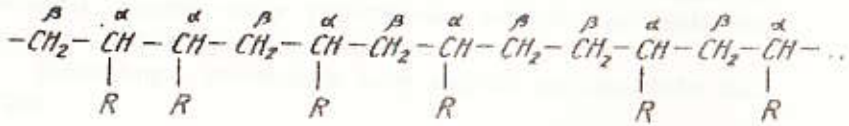
Tarkibida vinil radikali bo'lgan monomerlar α-o'rin almashgan hosilalarining polimer zanjirlarida o'rinbosar — radikal R har xil fazoviy holatda joylashgan bo'lishi mumkin. Polimerlanish jarayonida monomerlararo bog' hosil bo'lishi o'rinbosar joylashgan birinchi uglerodlar orasida α, α-bog'lanish (bosh-boshga) yoki ikkinchi uglerodlar orasida β, β-bog'lanish (dum-dumga) tarzida bo'lishi mumkin:



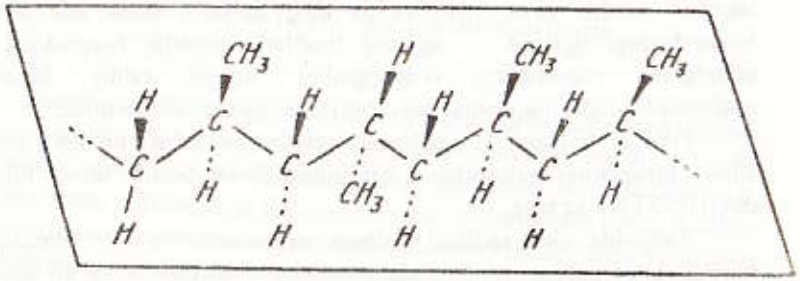
zanjirdagi bog'lanish muntazam α, β — bog'lanishda bo'lishi ham mumkin (bosh-dumga»).

Bulardan tashqari» makromolekulada monomer zvenolar aralash, ya'ni α, α va β, β — bog'lanishlar tarzida uchrashi mumkin:

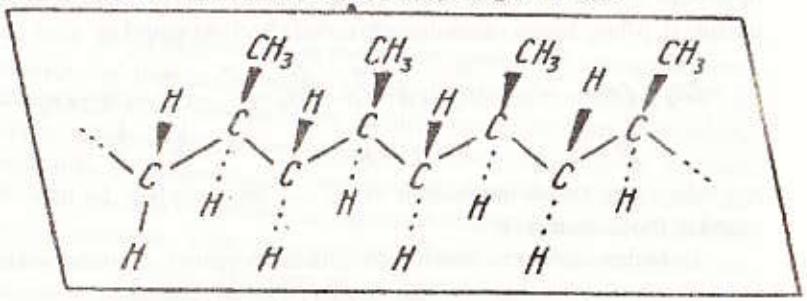




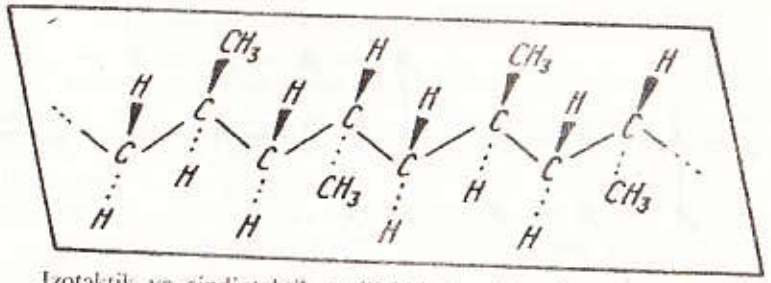
Makromolekula zanjirida R ning fazoviy joylanishiga qarab har xil sterioizomerlar bo'lishi mumkin. Masalan, polipropilenda CH_3— guruhning fazoviy holatiga qarab polimerlar molekulasi uch xil sterioizomer konfiguratsiyada bo'ladi. Ya'ni: a) ataktik polimerlarda CH_3 guruhlar betartib joylashgan bo'ladi:



b) izotaktik polimerlarda hamma CH_3 — guruhlar asosiy makromolekula zanjiridan bir tomonda joylashgan bo'ladi:



v) sindiotaktik polimerlarda CH_3 — 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 molekulalar 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:

...A—B—B—A—C—B—A—A—B—A—C—B—...

yoki elementar zvenolar qat'iyan ketma-ket bo'lishi mumkin:

...—A—B—C—A—B—C—A—B—C—...

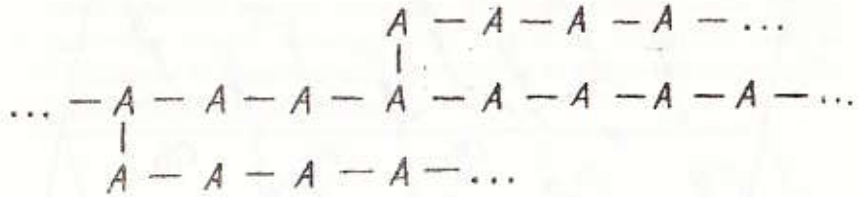
Bularga *sopolimerlar* deyiladi. Ba'zi sopolimerlar makromolekulasida elementar zvenolar yaxlit uzunlikdagi blok holida joylashgan bo'ladi:

...—A—A—A—A—B—B—B—B—C—C—C—C—...

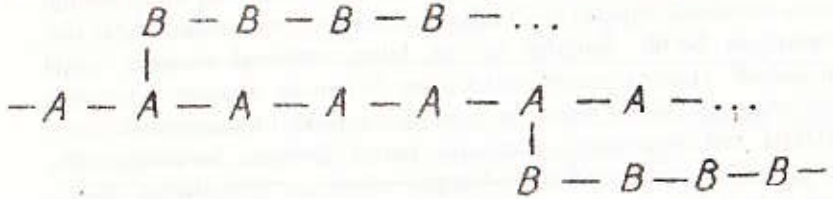
Bunday sopolimerlar *bo'lak sopolimerlar* deyiladi.

Tabiiy polimerlardan selluloza, amiloza, tabiiy kauchuk va shuningdek, sintetik sun'iy polimerlardan polietilen, polivinilxlorid, kapron va boshqalar chiziqli tuzilishga ega.

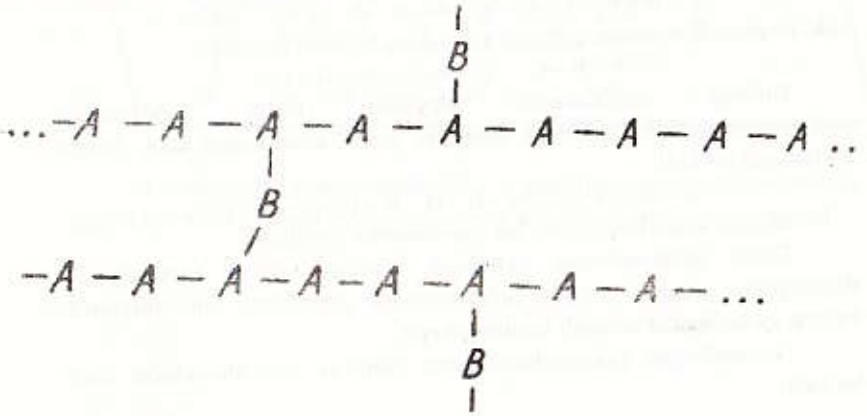
Tarmoqlangan polimerlarda uzun zanjirda yon shoxchalar ham bo'ladi:



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 oltingugurt atomi bilan «tikilgan» rezinalar.

YUQORI MOLEKULALI BIRIKMALARNING KLASSIFIKATSIYASI VA NOMENKLATURASI

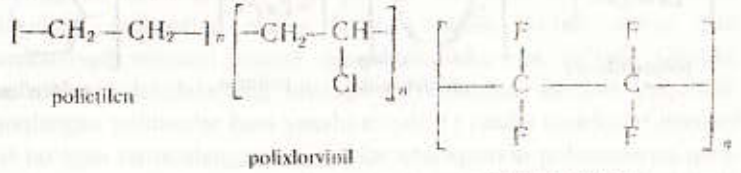
Olinish usullariga qarab polimerlarni uchta turkumga bo'lish mumkin: tabiiy (masalan, oqsillar, nuklein kislotalar, sellyuloza, tabiiy kauchuk), sintetik (masalan, polietilen, polivinilxlorid, polistirol va boshqalar) va sun'iy polimerlar (ular tabiiy polimerlarni kimyoviy modifikatsiya qilinib olinadi, masalan, sellyuloza efirlari).

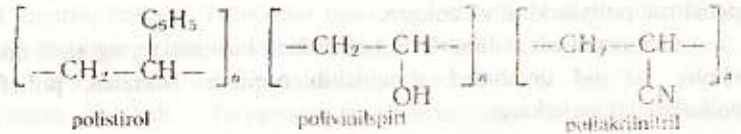
Yuqori molekular birikmalar asosiy zanjirning tuzilishiga qapab ikki sinfga bo'linadi:

a) karbozanjirli polimerlar;

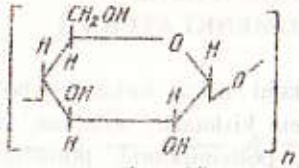
b) geterozanjirli polimerlar.

Karbozanjirli polimerlarning asosiy zanjiri faqat uglerod atomidan tashkil topgan bo'ladi. Masalan:

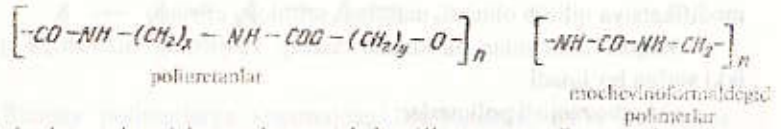




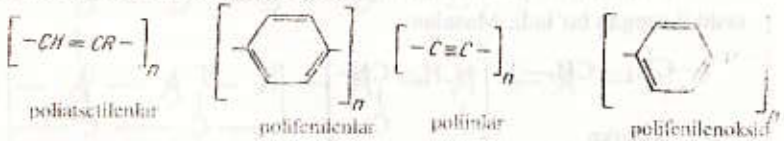
Geterozanjirli polimerlar molekulasining asosiy zanjirida uglerod atomidan tashqari kislorod, azot, oltingugurt, fosfor va boshqa elementlarning atomlari bo'ladi. Masalan:



poliuretanlar



Bulardan tashqari ketma-ket qo'sh bog'li va aromatik yuqori molekular birikmalar katta ahamiyatga egadir.



poliatsetilenlar polifenilenlar polifirlar polifenilenoksid

Polimerlarni nomlashda karbozanjirli polimerlar monomerlar 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, poliefirlar, 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

nolga 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'ladilar. 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 YUMBlarning 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, poliizobutilen, fenolformaldegid polimerlar).

2. Qattiq holatdagi polimerlar. Bunday polimerlarning shaklini ozgina o'zgatirish 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 xossalariga 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, nitrosellyuloza, 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.

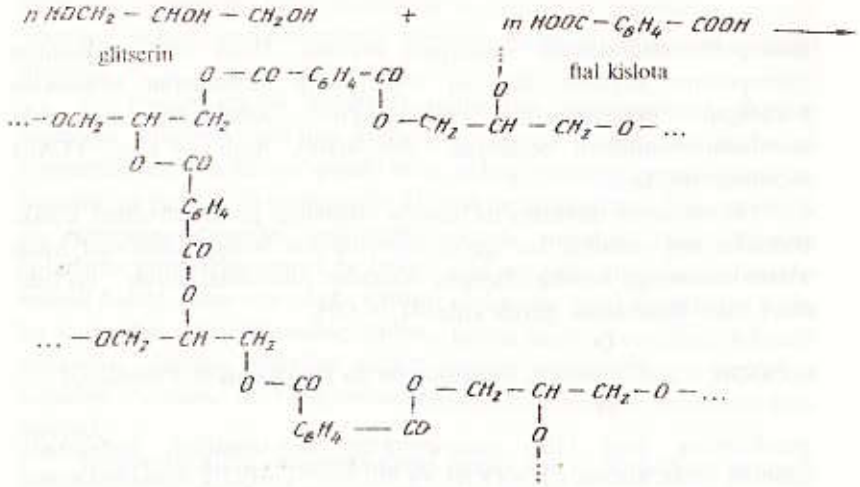
Monomerlar quyidagi bir nechta talablarga javob berishlari kerak. Bulardan eng muhimi, har qaysi monomerdan boshqa monomer bilan o'zaro reaksiyaga kirisha oladigan ikkitadan funksional guruh bo'lishi shart. Bu funksional guruh sifatida $-OH$, $-COOH$, $-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$, $-NH_2$ va boshqalar bo'lishi mumkin. Funksional guruhlarning soni bilan monomerning funksionalligi ifodalanadi, masalan, sirka kislota CH_3COOH va etil spirt C_2H_5OH 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.

$$HO-CH_2-CH_2-OH + HOOC-CH_2-COOH \xrightarrow{-H_2O} HO-CH_2-CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-COOH$$

Bu murakkab efir navbatdagi monomer bilan kondensatsiya reaksiyasiga kirishishi mumkin:

$$HO-CH_2-CH_2-O-CO-CH_2-COOH + HO-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{-H_2O} HO-CH_2-CH_2-O-CO-CH_2-CO-O-CH_2-CH_2-OH$$ yoki $$HO-CH_2-CH_2-O-CO-CH_2-COOH + HOOC-CH_2-COOH \xrightarrow{-H_2O} HOOC-CH_2-CO-O-CH_2-CH_2-O-CO-CH_2-COOH$$ va hakazo

Bifunksional monomerlardan olingan polimerlar chiziqli tuzilishga ega bo'ladilar. 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:

$$n\,CH_2{=}CHX \longrightarrow \ldots{-}CH_2{-}\underset{X}{CH}{-}CH_2{-}\underset{X}{CH}{-}\ldots$$

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:

$$n\,CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow \ldots$$
$$(-CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}\ldots)_n$$

To'yinmagan uglevodorodlar va ularning hosilalaridan asosan karbozanjirli polimerlar olinadi. Bu polimerlar orasidan sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan polietilen, polipropilen, polivinilxlorid, polivinilidenxlorid, polistirol, poliakrilatlar, poliakrilnitril, polivinilatsetat, polibutadien, polixloropren, poliizopren va ularning o'zaro qo'shpolimerlanib 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 radikalli polimerlanish reaksiyalari deyiladi. Demak, radikalli 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 radikalli polimerlanish reaksiyasi asosan issiqlik, yorug'lik, ultrabinafsha, rentgen va radiatsion nurlar, peroksid moddalar hamda azo- va diazobirikmalar ishtirokida boradi. Shuningdek, radikalli 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, $Al(C_2H_5)_3$ va LiC_4H_9 lar ishtirokida boradi. Radikalli 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:

$$R^{\cdot} + CH_2{=}CHR \rightarrow R{-}CH_2{-}\dot{C}HR$$

Reaksion zanjirni boshlab beruvchi erkin radikallarning hosil bo'lish usullariga qarab polimerlanish reaksiyalari termik, fotokimyoviy, radiatsion va initsirlovchi bo'lishi mumkin.

Termik polimerlanish reaksiyasida issiqlik ta'sirida faol markaz quyidagicha hosil bo'ladi:

$$CH_2=CHR \xrightarrow{700-1000^\circ C} \dot{C}H_2-\dot{C}HR$$

Natijada monomer molekulasi biradikalga aylanib, o'sish reaksiyasi biradikalning ikki tomonida davom etadi:

$$\dot{C}H_2-\dot{C}HR + CH_2=CHR \longrightarrow \dot{C}H_2-CHR-CH_2-\dot{C}HR$$

Bu reaksiyaning tezligi katta bo'lmaganligi uchun amalda kam qo'llaniladi. Fotokimyoviy polimerlanishda monomer molekulalariga nur kvant energiyasining yutilishi natijasida erkin radikal hosil bo'ladi. Oldin monomer molekulasi bir kvant energiyasini yutish bilan qo'zg'algan holatga o'tadi:

$$CH_2=CHR + h\nu \rightarrow CH_2=\dot{C}HR$$

Bunday qo'zg'algan monomer molekulasining ikkitasi o'zaro to'qnashib, biradikalni hosil qiladi:

$$CH_2=\dot{C}HR + CH_2=\dot{C}HR \longrightarrow R-\dot{C}H-CH_2-CH_2-\dot{C}HR$$

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°C da) parchalanib, erkin radikallar hosil qilishidadir. Initsiatorlar polimer molekulalari tarkibidagi kimyoviy bog'lar orqali birikadi. Ular o'z molekulasida beqaror kimyoviy bog' tutgan birikmalar (O—O, N—N, S—S, —O—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 initsiatordan monomer og'irligiga nisbatan 0,1—1 foiz miqdorida olinadi. Masalan, benzoil peroksid 50—100°C da ikkita benzoat radikalini hosil qiladi:

$$C_6H_5-C(=O)-O-O-C(=O)-C_6H_5 \xrightarrow{50-100^\circ C} 2C_6H_5COO^\cdot$$

$$\xrightarrow[-2CO_2]{} 2C_6H_5^\cdot$$

Hosil bo'lgan ikkala benzoat va fenil radikallari monomer molekulasi bilan birikib, polimerlanishning faol markazini hosil qiladilar:

$$C_6H_5-COO^\cdot + CH_2=\underset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5-COO-CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{\dot{C}}}}}$$

$$C_6H_5^\cdot + CH_2=\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} \rightarrow C_6H_5-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{\dot{C}H}}$$

DAK – azodiizobutironitril ham 50—80°C da parchalanib, o'zidan bir molekula azot ajratib ikkita erkin radikal hosil qiladi va vinil monomerlari polimerlanish reaksiyasini boshlab beradi:

$$NC-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-N=N-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CN \xrightarrow{50-80^\circ C} 2\,NC-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{\dot{C}}}}} + N_2$$

$$NC-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{\dot{C}}}}} + CH_2=\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow NC-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{\dot{C}H}}-CN$$

2. Zanjirning o'sishi. Bu reaksiyada monomer molekulalari 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:

$$R' - CH_2 - \dot{C}HR + CH_2 = CHR \rightarrow$$
$$\rightarrow R'CH_2 - CHR - CH_2 - \dot{C}HR \rightarrow$$
$$\xrightarrow{+nCH_2=CHR} R'[CH_2 - CHR]_{n+1} CH_2 - \dot{C}HR \quad \text{va h.k.}$$

Bunday hayajonlangan monomer molekulasining ikkitasi 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:

$$\ldots - CH_2 - \underset{R}{\dot{C}H} + \underset{R}{\dot{C}H} - CH_2 - \ldots \rightarrow$$

$$\rightarrow \ldots - CH_2 - \underset{R}{CH} - \underset{R}{CH} - CH_2 - \ldots$$

Ba'zida zanjirning uzilishi to'yingan va to'yinmagan makromolekulalarning hosil bo'lishi bilan boradi. Bu holatga disproporsiyalanish deyiladi:

$$\ldots - CH_2 - \underset{R}{\dot{C}H} + \underset{R}{\dot{C}H} - CH_2 - \ldots \rightarrow$$

$$\rightarrow \ldots - \underset{R}{CH} = \underset{R}{CH} + CH_2 - CH_2 - \ldots$$

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:

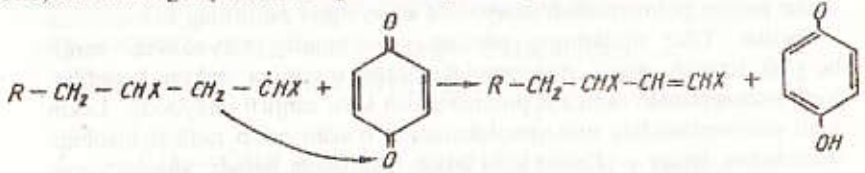
$$\ldots - CH_2 - \underset{R}{\dot{C}H} + CCl_4 \rightarrow \ldots - CH_2 - \underset{R}{\overset{Cl}{CH}} + \dot{C}Cl_3$$

$$CH_2 = \underset{R}{CH} + \dot{C}Cl_3 \rightarrow CCl_3 - CH_2 - \underset{R}{\dot{C}H}$$

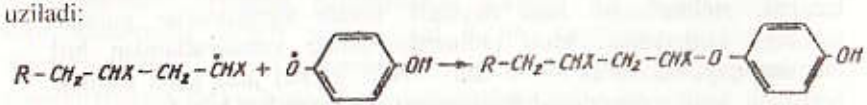
Bunday reaksiya *zanjirni uzatish reaksiyasi* deyiladi. Bunday jarayonda vinilli monomer va erituvchi karbon (IV)- xloridning o'zaro miqdoriy nisbatlarini o'zgartirish bilan har xil molekular massali polimerlarni olish mumkin. Shuning uchun bunday moddalarni *boshqaruvchilar* deyiladi. Hozirgi davrda polimerlar ishlab chiqarish sanoatida *boshqaruvchilar* ko'plab ishlatilmoqda.

Polimerlanish reaksiyasini to'xtatishda va monomerlarni saqlashda stabillash, 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 — oltingugurt, yod, mis, temir, xrom oksidlari, atsetat- 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 — Krafs 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:

$$AlCl_3+HCl \longrightarrow H^+[AlCl_4]^-$$

Proton monomer molekulasi bilan birikib, kationli polimerlanishning faol markazini, ya'ni karboniy ionini hosil qiladi:

$$[AlCl_4]^-H^+ + CH_2=CHR \longrightarrow CH_3-\overset{+}{C}HR + AlCl_4$$

Zanjirning uzayishi jarayoni quyidagicha boradi:

$$CH_3-\overset{+}{C}H(R) + CH_2=CHR \rightarrow CH_3-CH(R)-CH_2-\overset{+}{C}H(R) \xrightarrow{n\,CH_2=CHR}$$

$$\longrightarrow CH_3-CHR-(CH_2-CHR)_n-CH_2-\overset{+}{C}HR$$

Zanjirning uzilishi o'sib borayotgan makromolekuladan katalizatorni yoki kislotani ajralib chiqishi bilan boradi:

$$CH_3-CHR-(CH_2-CHR)_n-CH_2-\overset{+}{C}HR + AlCl_4^- \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-CHR-(CH_2-CHR)_n-CH_2-CHCl(R) + AlCl_3 \quad \text{yoki}$$

$$\rightarrow CH_3-CHR-(CH_2-CHR)_n-CH=CH(R) + HCl$$

Bu reaksiyada polimerlanish tezligi katalizator konsentrasiyasiga 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, trietilaluminiy, metallarning amidlari ($NaNH_2$) va yuqori valentli metall oksidlari ishlatiladi. Faol markaz hosil bo'lishida katalizator va monomer molekulalari o'zaro reaksiyaga kirishib, anion kompleksini hosil qiladi:

$$KNH_2 \rightarrow K^+ + NH_2^-$$

$$R \rightarrow \overset{\delta+}{C}H - \overset{\delta-}{C}H_2 + K^+ + NH_2^- \longrightarrow \left[R - CH(NH_2) - CH_2^- \right] K^+$$

Bu kompleks yangi monomer bilan birikib, o'zining manfiy zaryadini shu monomer molekulasiga uzatadi:

$$NH_2-CH(R)-CH_2^- + CH(R)=CH_2 \rightarrow NH_2-CH(R)-CH_2-CH(R)-CH_2....$$

$$NH_2-CH(R)-CH_2^- + nCH(R)=CH_2 \rightarrow NH_2-CH(R)-CH_2-\left[CH(R)-CH_2\right]_{n+1}-CH(R)-CH_2^-$$

Zanjirning uzilishi ammiak ishtirokida borishi mumkin:

$$NH_2\left[CH(R)-CH_2\right]_{n+1}-CH(R)-CH_2^- + NH_3 \longrightarrow NH_2-\left[CH(R)-CH_2\right]_{n-1}-CH(R)-CH_3 + NH_2^-$$

$$K^+ + NH_2^- \longrightarrow KNH_2$$

Anionli polimerlanish reaksiya tezligi monomer konsentratsiyasining kvadratiga va ildiz ostidagi katalizatorning konsentratsiyasiga to'g'ri proporsionalligi isbotlangan:

$$v = k[M^2]\sqrt{[K]}$$

SOPOLIMERLANISH REAKSIYASI

Ikki va undan ko'p xil monomerlarning birgalikda polimerlanishi reaksiyasini -*sopolimerlanish reaksiyasi* deyiladi va hosil bo'lgan yuqori molekulali birikmani *sopolimer* deb ataladi. Bu usulda olingan polimerlarning fizik-kimyoviy xossalarini juda keng doirada o'zgartirish

mumkin. Masalan, butadiyen bilan akrilnitrilni polimerlanishidan hosil bo'lgan sopolimer—butadiyennitrilli kauchuk moylarga va benzinga chidamlidir. Shuning uchun undan moy va erituvchilarni uzatadigan temir, hamda shisha naylarni bir-biriga ulashda zichlagich sifatida foydalaniladi:

$$n\,CH_2=CH-CH=CH_2 + m\,CH_2=CH-CN \rightarrow$$
$$\rightarrow -[CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH(CN)]_{n+m}-$$

Sopolimerlanish reaksiyasi talablarga javob beruvchi polimerlarni sintez qilishning asosiy usullaridan biri hisoblanadi, chunki bunda monomerlarning soni va turlarini hamda ularnint o'zaro miqdoriy nisbatlarini o'zgartirib, turli fizik-kimyoviy xossalarga ega bo'lgan sopolimerlarni sintez qilish mumkin.

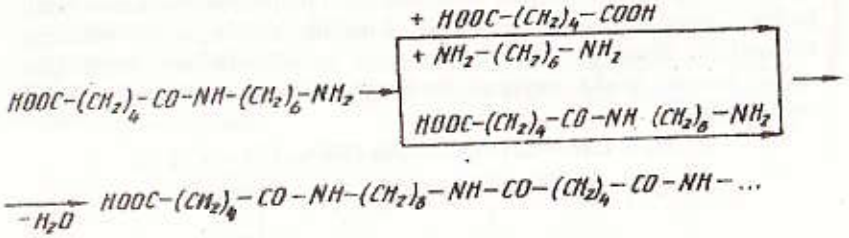
POLIKONDENSATLANISH REAKSIYALARI

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 (—OH, —COOH, $—NH_2$), galogenlar va harakatchan vodorod o'zaro bir-biri bilan birikadilar.

Reaksiyaga kirishuvchi monomer albatta ikkita funksional (bifunksional) guruhli bo'lishi kerak. Masalan:

$$HOOC-(CH_2)_4-COOH + NH_2-(CH_2)_6-NH_2 \xrightarrow{-H_2O}$$
$$\longrightarrow HOOC-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH_2$$

Hosil bo'lgan ikki xil funksional guruhli oraliq modda barqaror bo'lib, uni reaksiya muhitidan ajratib olish mumkin. Polikondensat molekulasining o'sishi yangi monomer molekulalarining birikish reaksiyasi hisobigagina emas, balki trimer, tetramer va polimer molekulalarining 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:

$$n\,HO-(R)-OH + n\,HOOC-R'-COOH \rightleftarrows$$

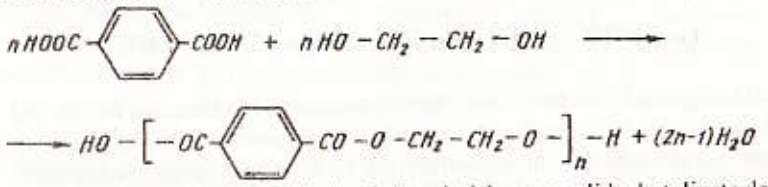
$$\rightleftarrows H[-O-R-O-OC-R'-CO]_n\,OH + (2n-1)\,H_2O$$

Poliefirlarni sintez qilishda dikarbon kislotalarning xlorangidridlaridan foydalanilsa, reaksiya tezroq ketadi:

$$n\,HO-R-OH + n\,ClOC-R'-COCl \rightarrow$$

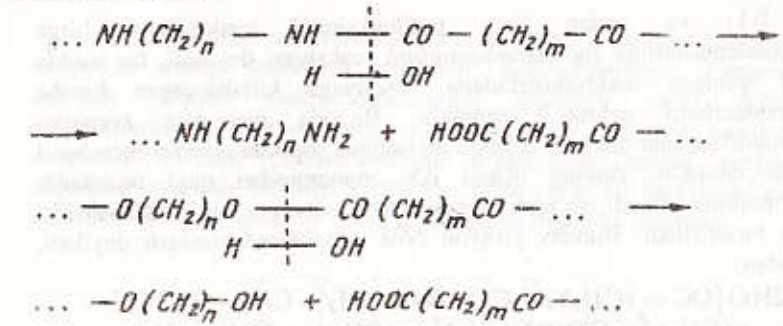
$$[-O-R-O-OC-R'-CO-]_n + 2n\,HCl$$

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:

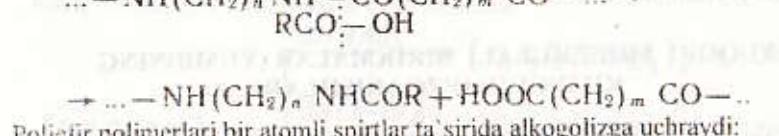


Polikondensatlanish reaksiyasini tezlatish maqsadida katalizatorlar — organik va mineral kislotalar (sirka, sut, benzoy, xlorid va sulfat kislotalar) ishlatiladi. Bunday sharoitda monomer, polikondensat, oraliq moddalar va katalizatorlar molekulalari faol holatda bo'ladi. Shuning uchun polikondensatlanish jarayonida reaksiya natijasida ajralib chiqadigan suv, ammiak, spirt, kislotalar ishtirokida destruksiya jarayoni

ham ketishi mumkin:

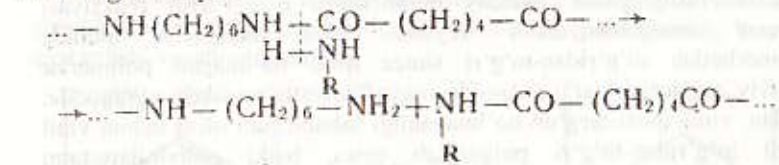


Agarda bifunksional monomer sistemasida monofunksional moddalar mavjud bo'lsa, buzilish yanada kuchayadi. Poliamid va poliefirlar bir asosli karbon kislotalar ta'sirida asidoliz reaksiyasiga uchraydi:



Poliefir polimerlari bir atomli spirtlar ta'sirida alkogolizga uchraydi:

Poliamid makromolekulalari 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:

$$2HO[OC-(CH_2)_4-CO-O-CH_2-CH_2-O]_m OC-$$
$$-(CH_2)_4-COOH + H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \rightleftarrows HO-$$
$$-[OC-(CH_2)_4COO-CH_2-CH_2-O]_m-OC-(CH_2)_4-$$
$$-CO-NH(CH_2)_6NH-CO-(CH_2)_4-CO[O-CH_2-$$
$$-CH_2-OCO-(CH_2)_4-CO]-OH + 2H_2O$$

Hosil bo'lgan makromolekulalarda poliamid va poliefir bloklari ma'lum tartibda joylashgan bo'ladi.

YUQORI MOLEKULALI BIRIKMALAR (YUMB)NING KIMYOVIY O'ZGARISHLARI

Yuqori molekular birikmalar ham organik kimyodagi quyi molekular moddalar kabi har xil kimyoviy reaksiyalarga — alkillash, atsillash, nitrolash, sulfolash, xlorlash va boshqa reaksiyalarga kirisha oladi. Natijada bu polimerlarning fizik-kimyoviy xossalari tubdan o'zgaradi, bu esa ishlab chiqarish talablariga 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:

$$\text{---}\cdots -CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2-\underset{OH}{CH}- \cdots +$$

$$\cdots + n\,CH_3COONa$$

Polimerlarning makromolekulalar 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:

$$\left|-R-\underset{X}{|}\right|_n \xrightarrow{y^-} \left|-R-\underset{y}{|}\right|_n + X^-$$

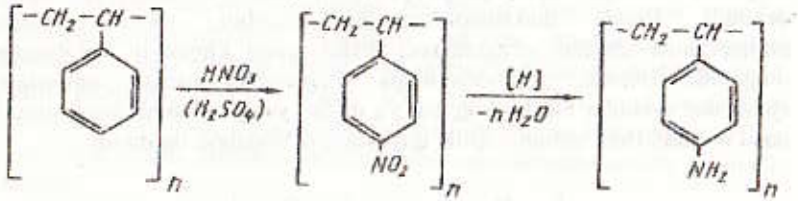
Tabiiy polimerlardan sellulozani kimyoviy o'zgartirish yaxshi o'rganilgan. Sellulozaga ba'zi reagentlarni ta'sir ettirib, uning har xil oddiy va murakkab efirlarini, plastmassalarni sun'iy tolalarni, plyonka, loklar va boshqa mahsulotlarni olish mumkin:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \xrightarrow{3n\,HNO_3} [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n + 3n\,H_2O$$
$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \xrightarrow{3n\,(R\text{-}CO)_2O} [C_6H_7O_2(OCOR)_3]_n + 3nR\text{-}COOH$$
$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \xrightarrow{3n\,CH_3OH} [C_6H_7O_2(OCH_3)_3]_n + 3n\,H_2O$$

Polimeranologik o'zgarish faqat tabiiy polimerlargagina emas, balki sintetik polimerlarga ham taalluqlidir. Masalan, polistirolning katalitik qaytarilishi yaxshi o'rganilgan:

$$\left[-CH_2-CH-\right]_n \xrightarrow[200^\circ C,\ bosim]{n\,H_2\,(Ni)} \left[-CH_2-CH-\right]_n$$

Polistirolni poli *p*- aminostirolga aylanishiga asoslanib, anionalmashgan smola olish mumkin:

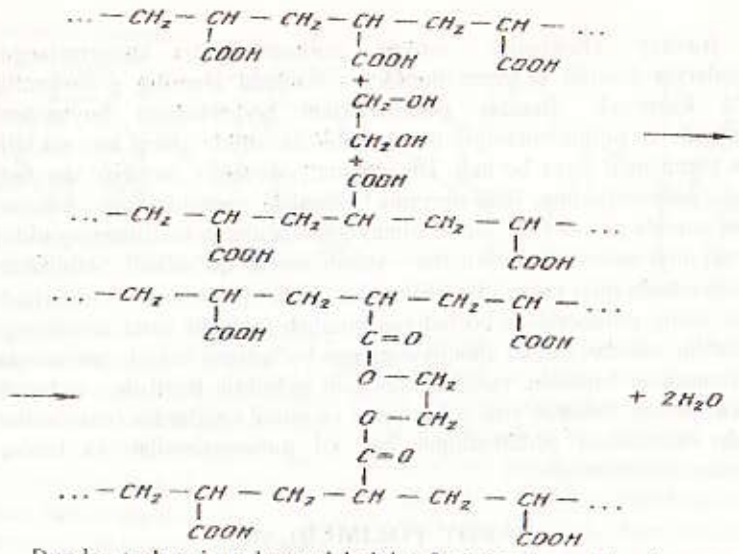


Shuni aytish kerakki, to'yinmagan guruhi bor bo'lgan polimerlar polimeranalogik o'zgarishga osonroq kirishadilar.

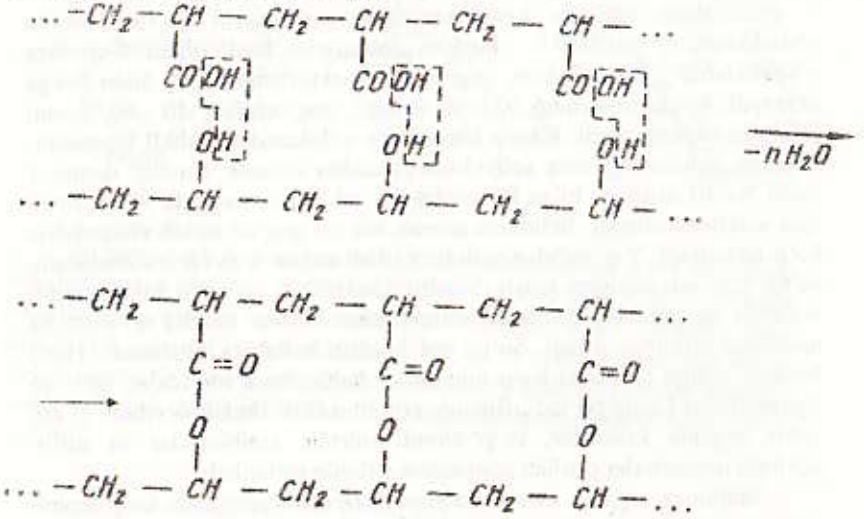
Shunday qilib, polimeranalogik o'zgarishlar polimerlarni kimyoviy modifikatsiya qilishga keng yo'l ochib berdi va natijada ko'plab yangi polimer materiallarni olishga sazovor bo'lindi.

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. Choklangai makromolekulalar polimerlar erimaydigan va suyuqlanmaydigan holatga o'tib, unda yangi fizik-mexanik xossalar paydo bo'ladi. Bu usulda modifikatsiyalangan polimerlar asosan kauchuklar, lok va bo'yoq ishlab chiqarish sanoatida keng ishlatilmoqda. Masalan, poliakril kislota glikollar bilan reaksiyaga kirishib, to'rsimon polimer hosil qiladi:



Bundan tashqari, makromolekulalar funksional guruhlarning o'zaro ta'siri natijasida ham choklanishi mumkin. Masalan, poliakril kislota 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, furfurol, yog'och, somon va poxol kabilardan (chiqindilar) ishlab chiqarishda ishlatiladigan har xil monosaxaridlar va boshqa mahsulotlar olinmoqda.

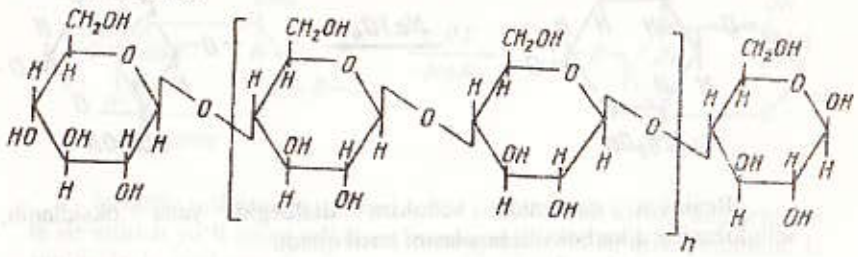
TABIIY POLIMERLAR

Tabiatda ko'plab miqdorda uchraydigan makromolekular birikmalarga *tabiiy polimerlar* deyiladi. Tabiiy organik polimerlarga selluloza, kraxmal, ipak, jun va boshqalar kiradi.

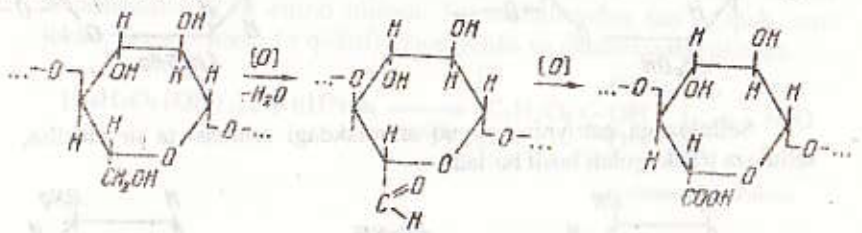
Selluloza tabiatda keng tarqalgan polisaxarid bo'lib, barcha o'simliklarning tarkibini — hujayra qobiqlarini hosil qiladi. Selluloza o'siruliklarda gemiselluloza, lignin va pektin modlalar bilan birga uchraydi. Paxta tolasining 92– 96 foizini, yog'ochning 40—60 foizini selluloza tashkil qiladi. Kanop tolasi ham sellulozadan tashkil topgandir. Shuning uchun eng toza sellyuloza 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 qipiqlar kalsiy bisulfit $Ca(HSO_3)_2$ 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

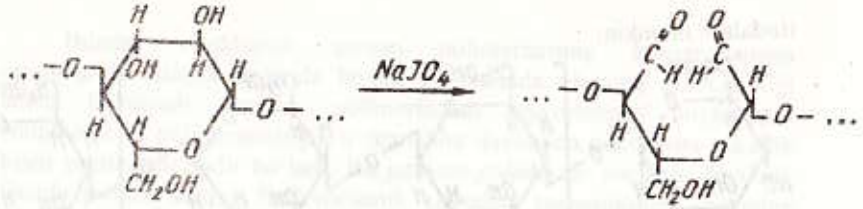
ifodalash mumkin:



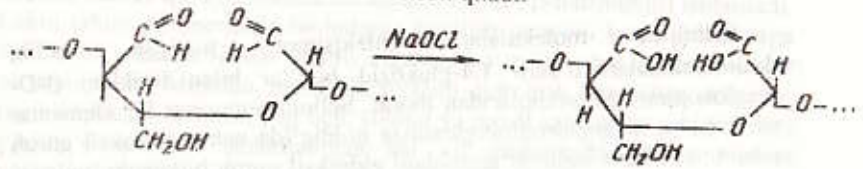
Selluloza molekulalari chiziqsimon tuzilgan bo'lib, makromolekulalari o'zaro 1,4-glukozid bog'lar bilan birikkan β-D-gidroglukopiranoza qoldiqlaridan iborat. Sellulozaning har bir elementar zvenosida, ya'ni angidroglukopiranoza qoldig'ida uchta gidroksil guruh bor bo'lib, olinchi uglerod atomidagi gidroksil guruh birlamchi, qolgani ikkilamchi gidroksil guruhlardir. Shuning uchun sellulozaning formulasini qulay holda quyidagicha yozish mumkin $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$. 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:



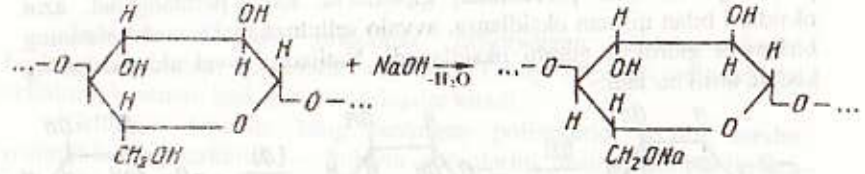
Bu monokarboksil selluloza har xil metallar bilan o'rin almashish reaksiyasiga kirishib, tibbiyotda qon to'xtatuvchi dori sifatida ishlatiladigan metall ioni bor bo'lgan selluloza hosil bo'ladi. Agar oksidlanish jarayoni kuchli oksidlovchilar, ya'ni yodat kislota yoki uning tuzlari bilan olib borilsa, oksidlanish ikkilamchi gidroksil guruhi hisobiga borib, selluloza dialdegid hosil bo'ladi va natijada angidroglukoza zvenosi ochiladi:



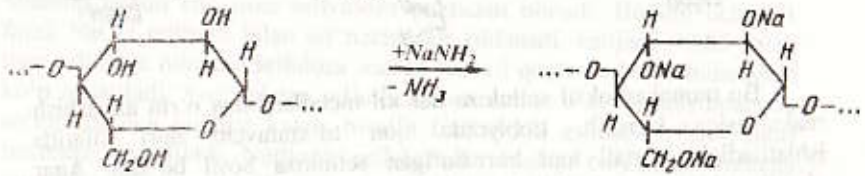
Reaksiya davomida selluloza dialdegid yana oksidlanib, sellulozaning dikarboksilli hosilasini hosil qiladi.



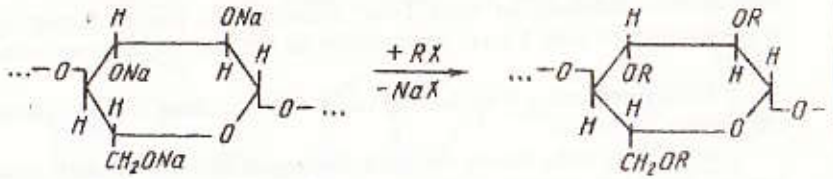
Agar sellulozaga ishqor eritmasi ta'sir ettirilsa, natijada selluloza alkogolati hosil bo'ladi:



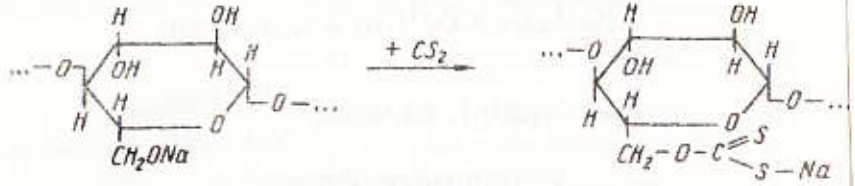
Sellulozaga natriyning suyuq ammiakdagi eritmasi ta'sir ettirilsa, selluloza trialkogolati hosil bo'ladi:



Agar mana shu trialkogolatga istalgan alkilgalogen ta'sir ettirilsa, sellulozaning oddiy efirlari hosil bo'ladi:



Ishqoriy sellulozaga uglerod sulfid (ditiokarbon kislota angidridi) 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 efirlaridan biri uning nitroefirlaridir. Ular sellulozaga nitrat va sulfat kislota aralashmasini ta'sir ettirib olinadi. Nitrosellulozadan sun'iy ipak, turli loklar, tutunsiz porox (o'q-dori) kinoplyonka va plastmassalar olinadi:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + nHNO_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{} \left[C_6H_7O_2\begin{matrix}ONO_2\\OH\\OH\end{matrix}\right]_n + nH_2O$$

mononitrosellyuloza

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 2nHNO_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{} \left[C_6H_7O_2\begin{matrix}ONO_2\\ONO_2\\OH\end{matrix}\right]_n + 2nH_2O$$

dinitrosellyuloza

$$[C_6H_7O_2(OH)_3] + 3nHNO_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{} \left[C_6H_7O_2\begin{matrix}ONO_2\\ONO_2\\ONO_2\end{matrix}\right]_n + 3nH_2O$$

trinitrosellyuloza

Xuddi shunga o'xshash selluloza boshqa mineral kislotalar bilan ham murakkab efirlar hosil qilishi mumkin.

Mono- va di- nitrosellulozalar aralashmasini kolloksilin deyiladi.

Kolloksilinni kamfora va spirt bilan aralashtirilsa, plastik massa — selluloid hosil bo'ladi. Undan kinolentalar va tez quriydigan arzon emal olinadi.

Trinitrosellulozа 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:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3_n(CH_3CO)_2O \xrightarrow[HClO_4]{}$$

$$\longrightarrow [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3] + 3_nCH_3COOH$$

yoki

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3_nCH_3-C(=O)-Cl \xrightarrow[-3HCl]{\text{piridin.}}$$

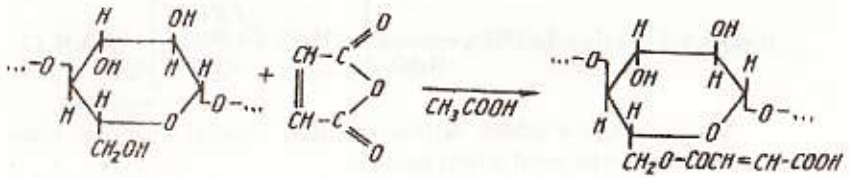
$$\longrightarrow [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n$$

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 benzoy kislotaning xlorangidridi ta'sir ettirilsa, sellulozaning benzoat efiri hosil bo'ladi:

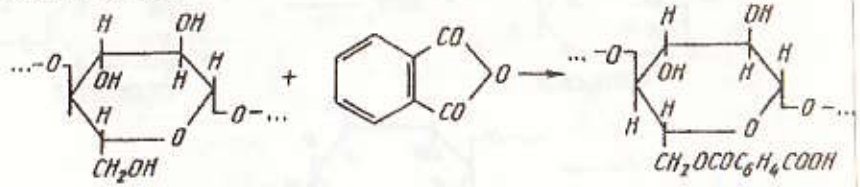
$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + nClCOC_6H_5 \xrightarrow[-3HCl]{\text{piridin.}}$$

$$\rightarrow [C_6H_7O_2(OCOC_6H_5)_3]_n$$

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 trietilsellulozа to'qimachilik va bo'yoqchilik sanoatida ko'p ishlatiladi. U quyidagicha olinadi:

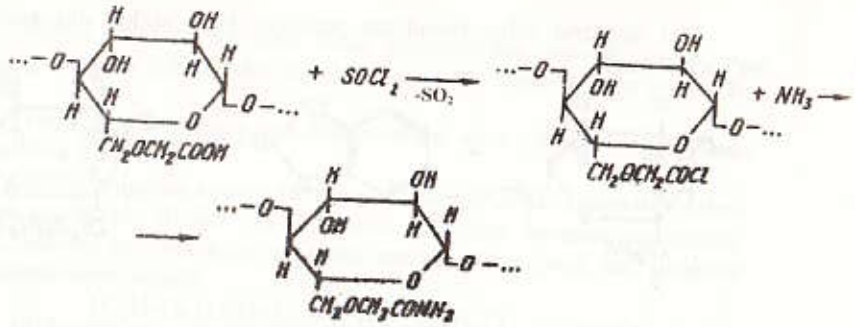
$$[C_6H_7O_2(ONa)_3]_n + 3nBrC_2H_5 \longrightarrow [C_6H_7O_2(OC_2H_5)_3]_n + 3nNaBr$$

Sellulozaning eng ahamiyatli oddiy efirlaridan biri karboksimetilsellulozadir (KMS). Uni olish uchun alkogolat sellulozaga monoxlor sirka kislotaning natriyli tuzi ta'sir ettiriladi:

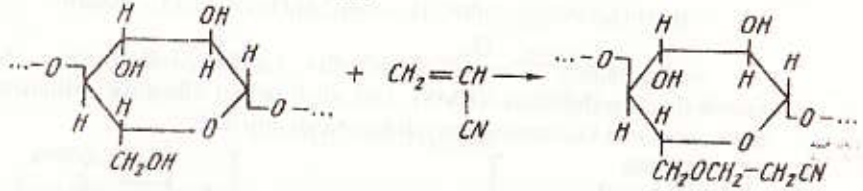
KMS — sirtfaol modda bo'lib, detergentlarning yuvish xususiyatini oshirish maqsadida qo'shiladi.

KMS suvda eriydigan polimer bo'lganligi uchun to'qimachilik sanoatida paxta tolasining zararlangan joyini tuzatishda boyituvchi vosita sifatida ishlatiladi.

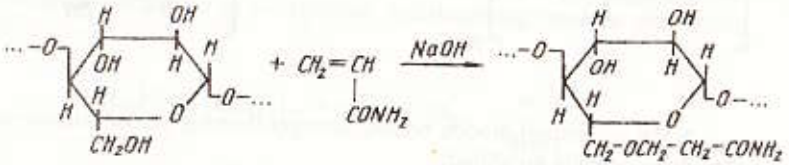
Karboksimetilselluloza va uning natriyli tuzidan to'qimachilik sanoatida (kraxmal o'rnida) ohorlovchi va konchilikda yerni parmalashda ishqalanish kuchini kamaytiruvchn vositalar sifatida foydalaniladi. Undan tashqari ular yelim, sintetik sovunlar, emulgator va dispergatorlar sifatida ham ishlatiladi. 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, karboksimetiisellulozaning amidi hosil bo'ladi:



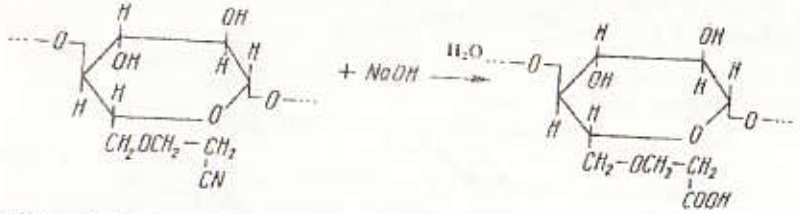
Agar sellulozaga ishqoriy muhitda akrilnitril ta'sir ettirilsa, sianoetoksisellu'oza hosil bo'ladi:



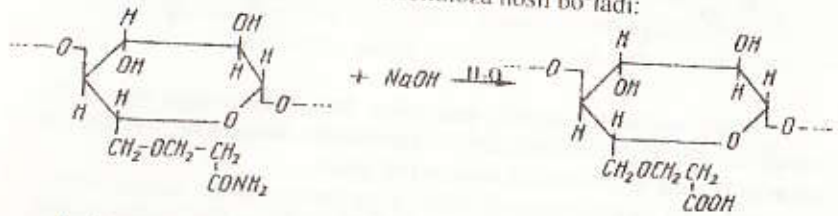
Agar sellulozaga akrilamid ta'sir ettirilsa, karbamidetoksisellu'oza hosil bo'ladi:



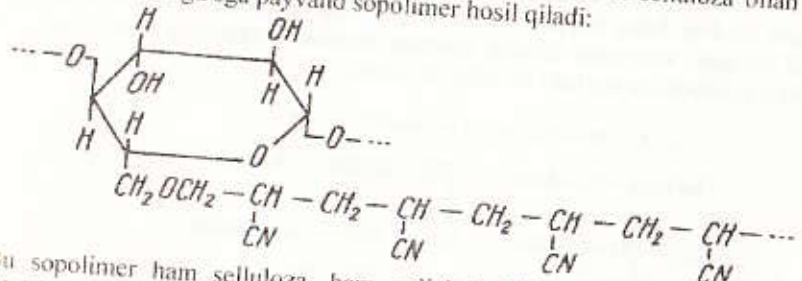
Sellulozaning oddiy efirlari o'z navbatida turli polimeranalogik o'zgarishlarga uchraydi. Masalan, sianoetoksisellu'oza suyultirilgan ishqor eritmasida isitilsa, sianoguruh gidrolizlanib, karboksil guruhga aylanadi va hosil bo'lgan



polimerni karboksietoksisellu'oza deyiladi. Etilsellulozaning amidi gidrolizlanganda ham karboksietoksisellu'oza hosil bo'ladi:

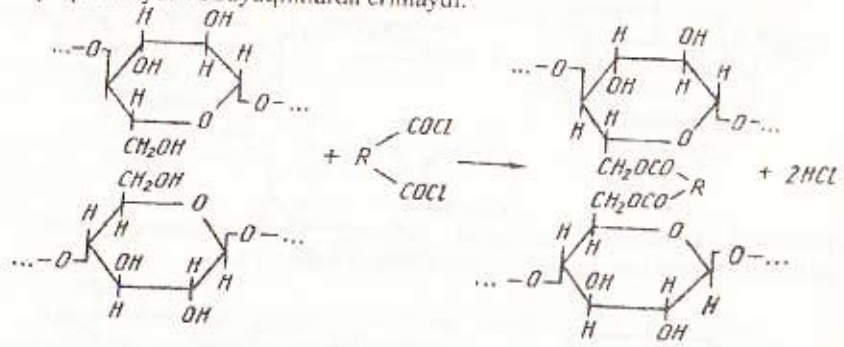


Hozirgi davrda sellulozaning oddiy va murakkab efirlaridan tashqari yangi-yangi hosilalari olinmoqda. Bular o'zlarining har xil xossalari bilan sellulozaga o'xshasa ham ionalmashish, yonmaslik, suv shimmaslik, g'ijimlanmaslik, chirimaslik va boshqa xossalarga ega bo'ladilar. Bunday xossalar sellulozaga har xil getero- va karbozanjirli monomerlarni 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 [illegible]bon kislotaning angidridi yoki xlorangidridi ta'sir qilinsa, makromolekulalar 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 — xonatlaslar, krepdishin, krepjoarjet, 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:

G – AG – AG |SG – (AG)n|$_8$-SG – A – A - GT

bu yerda: G-glitsin $CH_2(NH_2)-COOH$, A-alanin $CH_3-CH(NH_2)-COOH$, S-serin $CH_2(OH)-CH(NH_2)-COOH$, T-treonin $CH_3-CH(OH)-CH(NH_2)-COOH$

Tabiiy ipak tolasini yupqa qatlam bilan qoplaydigan oqsil serisinni 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:

$$C_{15}H_{25}N_5O_8.$$

Tabiiy tolalardan yana biri jun bo'lib, u qo'y, echki, tuya, quyon va boshqa hayvonlardan olinadi. To'qimachilik sanoatida asosan, qo'y juni ishlatiladi.

Jun kimyoviy tuzilishi jihatidan oqsilli birikmalarga kiradi. Jun oqsili kerotin deb ataladi va u sistein — α-amino- β-tiopropion kislota — $CH_2SH-CHNH_2-COOH$, sintin — β,β -ditiodi — α-aminopropion kislota

$$HOOC-CH(NH_2)-CH_2-S-S-CH_2-CH(NH_2)-COOH$$ va boshqa amino-kislotalardan tashkil topgan bo'ladi.

Savol va masalalar

1. Polimerlanish reaksiyasi deb nimaga aytiladi?
2. Sopolimerlanish reaksiyasi deb nimaga aytiladi?
3. Tabiiy polimerlarga nimalar kiradi? Ulardan krahmal va sellyuloʻzani 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'rg 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, farzand 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'zgarishidadir. 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, korxonalardagi 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, ftorid 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 –nafloxinon; sirka kislotasi va uning angidridi; benzol va atsetofenon; sulfat va sulfit 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 hidli, 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: stirol, akrilnitril, akril kislotasi, vodorod xlorid, atseton, benzol, benzin, toluol, sirka kislota, azot va ko'mir oksidi, ammiak va sulfat angidridi.

To'qimachilik kombinatida oxor tayyorlashda sulfat kislota, xlorid va sirka kislotalari, o'yuvchi natriy va matolarni bo'yashda ishlatiladigan

oltingugurt birikmalari (Na_2S), xlorli birikmalar (NasI), 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, kiymini 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, kanalarga 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 hayvonlarga, 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.

Pestisidlarni, masalan, xlororganik va fosfororganik moddalarni tuproq ham to'la o'zlashtiraolmaydi, natijada ular tuproqda to'planib, uning tabiy 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 falokatlarning 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 choraralarning asoslanganligi va yetarliligini aniqlash kiradi.

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, triftorxloretilen, politriftorxlor-etilen, vinilden- ftorid, 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, polivinilspirt (PVS), etilenglikol, glitserin, tetragidrofuran, gigroskopik, triglitserid, metanal, etanal, aldof va kroton kondensatsiya reaksiyalari, urotropin, yarimatsetal, atsetal, gidrazon, fenilgidrazon, aldoksim, ketoksim, glikol, 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, yog' va moylar, tuzlar, oksalat, malon, qahrabo, glutar, adipin kislotalar, sis- va trans- 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-mezovinokislotalar, oksalat kislota, glioksal, glitsin, serin, alanin, valin, leytsin, diketopiperazin, kaprolaktam, peptid bog', dipeptid, polipeptid, monoza, polioza, disaxarid, polisaxarid, pentoza, geksoza, glukoza, fruktoza, glukozidli gidroksil, galaktoza, laktoza, kraxmal, sellyuloza, karboksi-metilsellyuloza (KMS), alisiklik birikmalar, siklogeksan, siklogeksanol, siklogeksanon, siklogeksanon oksimi, siklogeksen, siklogeksatrien, fenilatsetat, siklogeksantrioksam, xinolin boshlagich, kauchuk, polistirol

birikmalar benzol, toluol, ksilol, stirol, π-kompleks, σ-kompleks, nitrobenzol, benzolsulfo kislota, elektrofil va nukleofil almashinish reaksiya-lari, fenilamin, benzilamin, fenil, benzil, tolil, stirol, 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, nafioloranj, kongo qizil, fenol, benzil spirti, pirokatexin, 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, furfurol, malein kislota, pirrolin, pirrolidin, pirrolidon, amino moy kislota laktami, naylon-4, N-vinil-pirrolidon, plazma, gemoglobin, sulfidin, piperidin, xinolin, akridin, kaprolaktam, kapron, benzoxinon, polixlorvinil, monomer, polimer, polisaxarid, polipeptid, poliuretanlar, mochevinoformaldegid polimerlar, poliatsetilenlar, poliinlar, polifenilenlar, polifenilenoksid, polikondensatlanish, sopolikondensatlanish reaksiyasi, atsetilselluloza, oqsil, amino kislota, scritsin, 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. «Prosveheniye», 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'shlennost», 1985.

T.P. Veselovskaya, P.V. Machinskaya, N.M. Prjiyamovskaya, V.P. Gorbunova, YU.P. Smushkevich, Voproso' 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. «Mir», 1987.

N.A. Plate, A.D. Litmanovich, O.V. Noa.. Makromolekulyarno'ye reaktsii. 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. «TTESI», 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 kislorod 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 galogenli sulfo- va nitro-hosilalari 249
Aromatik ugledorodlarni alkillash 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 molekulali birikmalar 350
Yuqori molekulali birikmalar kimyosida asosiy tushunchalar va atamalar 351
Yuqori molekulali birikmalarning klassifikatsiyasi va nomenklaturasi 357
Yuqori molekulali birikmalarning ayrim xususiyatlari 358
Yuqori molekulali birikmalarni sintez qilish usullari 360
Radikalli polimerlanish reaksiyalari 363
Ionli yoki katalitik polimerlanish reaksiyalari 368
Sopolimerlanish reaktsiyasi 370
Yuqori molekulali 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 ацетилена (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 алканолы 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
Галогенокислоты 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
Небензоидные 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 350
Классификация и номенклатура ВМС 351
Отличительные особенности ВМС 357
Радикальные полимеризация 358
Ионные и каталетические полимеризация 360
Реакция сополимеризации 363
Химические превращения ВМС 368
Природные полимеры 370
Заключение. Органическая химия и экологические проблемы 374
Ключевые слова 388
Литература 393

Content.

Preface 3
The subject of organic chemistry and it's 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 alyphatic 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 alyphatic 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 isomerigm 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 isomeridm 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
Biatamic phenol..... 288
Aromatic alcohol..... 290
Aromatic aldehyde and ketone..... 292
Aromatic carbon acid..... 293
Chapter VIII Multynuclear aromatic compound..... 298
Compound with uncondensed bensene nuclear and their derivatives..... 308
Triphenyl methane dye..... 308
Compound with uncondensed bensene series..... 312
Unbensened aromatic system..... 316
Chapter IX. Heterocylic compound..... 323
Fife member heterocycle with single heteronuclear..... 327
Six member heterocycle with single heteroniclear..... 330
Chapter X. high molecular compound..... 350
Terminology and majer 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 copolymerigation..... 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.

Matnni 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 texnolodiyalari universiteti. "ALOQAChI"
nashriyot-matbaa markazida chop etildi.
Toshkent sh., Amir Temur ko'chasi, 108-uy.